

На правах рукописи



Александров Александр Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕРОДА,
ВАНАДИЯ, ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ В ЖЕЛЕЗНИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ
С ЦЕЛЬЮ МИНИМИЗАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА
В МЕТАЛЛЕ**

Специальность 05.16.02

Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Дашевский Вениамин Яковлевич

Официальные оппоненты: Аверин Вячеслав Васильевич
доктор технических наук, профессор
ИМЕТ РАН

Петелин Александр Львович
доктор физико-математических наук, профессор
НИТУ «МИСиС»

Ведущая организация: Московский Государственный Вечерний
Металлургический Институт (МГВМИ)

Защита состоится «23» мая 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.03 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан «___» апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



В.А. Брюквин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Железоникелевые сплавы широко используются в современной технике. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород, который находится в металле, как в растворенном виде, так и в виде оксидных неметаллических включений. Присутствие кислорода вызывает снижение служебных свойств этих сплавов. Изучение физико-химических свойств растворов кислорода в металлических расплавах является одной из важнейших задач современной теоретической металлургии, так как кислород является неизменным участником подавляющего большинства процессов производства сталей и сплавов. Особое значение при этом приобретает изучение влияния на растворимость кислорода тех элементов, которые обычно присутствуют или специально вводятся в жидкий металл для его раскисления, легирования и модифицирования. Введение элементов, характеризующихся большим сродством к кислороду, чем железо и никель, приводит к снижению растворимости кислорода в расплаве, что позволяет получать конечный металл с низким содержанием кислорода и неметаллических включений.

Наличие большого ряда работ, посвященных изучению растворимости кислорода в чистых железе, никеле и расплавах системы Fe-Ni, а также процессов раскисления этих расплавов различными элементами говорит о значимости для металлургии получения железоникелевых сплавов исследований подобного рода, имеющих как теоретическое, так и существенное практическое значение. Однако отсутствуют данные о термодинамике растворов кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих углерод, ванадий, титан и цирконий в широком диапазоне концентраций. Проведение подобных исследований явилось целью данной работы.

Настоящая работа направлена на дальнейшее развитие физико-химических основ раскисления железоникелевых сплавов с целью минимизации концентрации кислорода в них.

Цель работы

Изучение физико-химических свойств растворов кислорода в железоникелевых сплавах, содержащих элементы-раскислители: углерод, ванадий, титан и цирконий.

Исследование термодинамики растворов кислорода в расплавах Fe-Ni-C-O, Fe-Ni-V-O и Fe-Ni-Ti-O в широком диапазоне составов сплавов.

Определение термодинамических функций реакций взаимодействия элемента-раскислителя с кислородом (констант равновесия, коэффициентов активности элемента-раскислителя при бесконечном разбавлении, параметров взаимодействия) для расплавов систем Fe-Ni-C-O, Fe-Ni-V-O, Fe-Ni-Ti-O и Fe-Ni-Zr-O.

Экспериментальное определение растворимости кислорода в расплавах системы Fe-Ni, содержащих углерод, ванадий, титан и цирконий при 1873 К.

Методы исследования и достоверность полученных результатов

При выполнении работы использованы современные методы исследования: анализ проб металла на содержание кислорода проводили на газоанализаторах фирмы LECO моделей TC-436 и TC-600; на содержание углерода – на газоанализаторе фирмы LECO модели CS-400. Содержания никеля, ванадия, титана и циркония определяли на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой фирмы HORIBA JOBIN YVON модели ULTIMA 2. Обсчет экспериментальных результатов проводился с помощью математической программы Quattro Pro, а графические построения – с помощью программного обеспечения Microcal Origin 8. Применение современных методов исследования, использование современного программного обеспечения и расчетных методов, а также хорошее соответствие расчет-

ных и экспериментальных данных обеспечивает достоверность и обоснованность выводов и положений работы.

Научная новизна

В работе получены следующие новые научные результаты:

Впервые проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах систем Fe-Ni-C, Fe-Ni-V, Fe-Ni-Ti и Fe-Ni-Zr. Получены зависимости концентрации кислорода от содержания углерода, ванадия, титана и циркония в этих расплавах. Определены физико-химические параметры (константы равновесия, коэффициенты активности элемента-раскислителя при бесконечном разбавлении, параметры взаимодействия), характеризующие эти системы.

Впервые показано, что в расплавах Fe-Ni-V и Fe-Ni-Ti по мере повышения содержания никеля в расплаве раскислительная способность ванадия и титана снижается, и только после 20% Ni в случае ванадия и 40% Ni в случае титана она начинает возрастать.

Впервые экспериментально исследована растворимость кислорода в расплавах Fe-40%Ni-C, Fe-60%Ni-C, Fe-80%Ni-C, Fe-40%Ni-V, Fe-40%Ni-Ti и Fe-40%Ni-Zr. Полученные результаты подтверждают адекватность выбранной модели термодинамического анализа.

Показано, что равновесная концентрация кислорода в расплаве Fe-Ni-C определяется не составом газовой фазы над расплавом, а составом непромешиваемого газового слоя над металлом. При содержании углерода в расплаве более 1,5–2% равновесная концентрация кислорода при любом составе газовой фазы такая же, как и в случае, когда газовая фаза состоит только из оксида углерода при давлении 1 атм.

Практическая ценность работы

Результаты исследования послужат основой при создании более рациональных технологий раскисления железоникелевых расплавов с целью получения минимальных концентраций кислорода в металле и позволят оптимизировать количество вводимых в расплав раскислителей, легирующих и модифицирующих элементов. По заключению ОАО «Металлургический завод Электросталь» полученные результаты будут использованы при разработке оптимальных технологических схем производства качественных железоникелевых сплавов.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на:

- научных чтениях «Физикохимия металлических расплавов», посвященных 105-летию со дня рождения академика А.М. Самарина (Москва, 2007 г.);
- XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2008 г.);
- XIII международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2007 г.);
- X Китайско-Российском Симпозиуме «Новые материалы и технологии» (Дзясин, Китай, 2009 г.);
- II, III конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва, 2005, 2006 гг.);
- IV, V Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2007, 2008 гг.).

Публикации

Основные материалы диссертации опубликованы в 16 печатных работах.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка цитируемой литературы и 1 приложения, содержит 168 страниц печатного текста (кроме того 1 приложение на 2 страницах), 64 рисунка и 20 таблиц. Список литературы включает 185 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1.

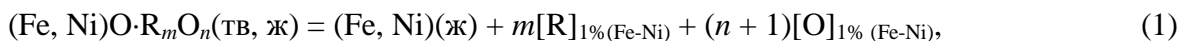
В первой главе проведен аналитический обзор литературных данных по растворимости кислорода в железе, никеле и расплавах системы Fe-Ni; по равновесию углерода и кислорода, ванадия и кислорода, титана и кислорода в жидких железе и никеле, равновесию циркония и кислорода в жидком железе. Также проведен аналитический обзор работ по раскислению железоникелевых расплавов марганцем, кремнием, совместно марганцем и кремнием, алюминием, совместно алюминием и кремнием, хромом, магнием, кальцием и гафнием. Наличие большого числа исследований по растворимости кислорода в чистых железе, никеле, расплавах системы Fe-Ni, а также о процессах раскисления этих расплавов различными элементами говорит о значимости для металлургии получения железоникелевых сплавов исследований подобного рода, имеющих как теоретическое, так и существенное практическое значение.

Проведенный анализ литературных данных показал отсутствие данных о термодинамике растворов кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих углерод, ванадий, титан и цирконий.

Глава 2.

Во второй главе рассмотрена методика исследования: термодинамический анализ в общем виде, методика эксперимента и методика анализа проб металла на содержание кислорода и элемента-раскислителя.

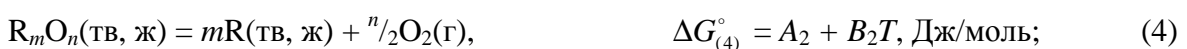
В зависимости от содержания элемента-раскислителя (R) в расплаве продуктами реакции раскисления могут являться оксиды (Fe, Ni)O·R_mO_n (при низком содержании элемента) и R_mO_n (при более высоком содержании элемента). Процесс раскисления расплавов системы Fe-Ni при низком содержании элемента-раскислителя (R) может быть описан реакцией



$$K_{(1)} = \frac{C_{(\text{Fe+Ni})} ([\%R] \cdot f_R)^m ([\%O] \cdot f_O)^{n+1}}{a_{(\text{Fe, Ni})O \cdot R_m O_n}}, \quad (1a)$$

где $C_{(\text{Fe+Ni})} = \frac{100 - [\%R] - [\%O]}{100}$ – концентрация железа и никеля в расплаве, поскольку концентрация кислорода в расплаве существенно ниже содержания элемента-раскислителя, можно принять, что $C_{(\text{Fe+Ni})} \approx \frac{100 - [\%R]}{100}$; f_i – коэффициент активности.

Реакция (1) может быть представлена как сумма реакций



$$\text{NiO(ТВ)} = \text{Ni(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}), \quad \Delta G_{(6)}^\circ = 253\,929 - 95,29T, \text{ Дж/моль}; \quad (6)$$

$$m\text{R(ТВ, ж)} = m[\text{R}]_{1\% (\text{Fe-Ni})}, \quad \Delta G_{(7)}^\circ = mRT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{R(Fe-Ni)}}^\circ \cdot M_{\text{Fe-Ni}}}{M_{\text{R}} \cdot 100} \right); \quad (7)$$

$$^{(n+1)}/_2\text{O}_2(\text{г}) = (n+1)[\text{O}]_{1\% (\text{Fe-Ni})}, \quad \Delta G_{(8)}^\circ = (n+1)RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O(Fe-Ni)}}^\circ \cdot M_{\text{Fe-Ni}}}{M_{\text{O}} \cdot 100} \right); \quad (8)$$

$$\text{Fe(ж)} = [\text{Fe}]_{(\text{Fe-Ni})}, \quad \Delta G_{(9)}^\circ = RT \ln(X_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}}); \quad (9)$$

$$\text{Ni(ж)} = [\text{Ni}]_{(\text{Fe-Ni})}, \quad \Delta G_{(10)}^\circ = RT \ln(X_{\text{Ni}} \gamma_{\text{Ni}}), \quad (10)$$

где γ_i° – коэффициент активности элемента i при бесконечном разбавлении; γ_i – коэффициент активности; M_i – молекулярная масса; X_i – мольная доля. В качестве стандартного состояния для элемента-раскислителя и кислорода, растворенных в железоникелевом расплаве, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1%-ный раствор. В качестве стандартного состояния для железа и никеля, образующих концентрированный раствор – железоникелевый расплав, выбраны чистые компоненты.

Для реакции (1) энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{(1)}^\circ = k \Delta G_{(2)}^\circ + k \Delta G_{(3)}^\circ + \Delta G_{(4)}^\circ + (1-k) \Delta G_{(5)}^\circ + (1-k) \Delta G_{(6)}^\circ + \Delta G_{(7)}^\circ + \Delta G_{(8)}^\circ + k \Delta G_{(9)}^\circ + (1-k) \Delta G_{(10)}^\circ, \quad (11)$$

где k – мольная доля FeO, а $(1-k)$ – мольная доля NiO в оксидной фазе над расплавами системы Fe-Ni. При раскислении железоникелевых расплавов содержание $\text{FeO} \cdot R_m \text{O}_n$ и $\text{NiO} \cdot R_m \text{O}_n$ в оксидной фазе, по всей видимости, пропорционально содержанию FeO и NiO в оксидной фазе над расплавами системы Fe-Ni. Значения величины k приведены ниже:

Ni, %	0	20	40	60	80	100
k	1,0	0,9992	0,9975	0,9924	0,9644	0

Константа равновесия реакции (1) может быть рассчитана по формуле

$$\ln K = -\Delta G_T^\circ / RT, \quad (12)$$

молекулярная масса расплавов системы Fe-Ni – по формуле

$$M_{\text{Fe-Ni}} = M_{\text{Fe}} X_{\text{Fe}} + M_{\text{Ni}} X_{\text{Ni}}, \quad (13)$$

а коэффициенты активности $\gamma_{\text{R(Fe-Ni)}}^\circ$ и $\gamma_{\text{O(Fe-Ni)}}^\circ$ – по уравнению

$$\ln \gamma_{i(\text{Fe-Ni})}^\circ = X_{\text{Fe}} \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ + X_{\text{Ni}} \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ + X_{\text{Fe}} X_{\text{Ni}} \left[X_{\text{Ni}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{\text{Fe}} \right) + X_{\text{Fe}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{\text{Ni}} \right) \right], \quad (14)$$

где ε_i^j – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в мольных долях. Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием элемента-раскислителя, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{n+1} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{(\text{Fe, Ni})\text{O} \cdot R_m \text{O}_n} - \lg C_{(\text{Fe+Ni})} - m \lg [\% \text{R}] - \left[m e_{\text{R(Fe-Ni)}}^{\text{R}} + (n+1) e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{R}} \right] [\% \text{R}] - \left[(n+1) e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{O}} + m 2 e_{\text{R(Fe-Ni)}}^{\text{O}} \right] [\% \text{O}] \right\}. \quad (15)$$

Величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (15) можно выразить через отношение $(K_{(1)} / C_{(\text{Fe+Ni})} [\% \text{R}]^m)^{1/(n+1)}$, если принять в уравнении (1а), что $f_{\text{R}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты в связи с малостью величины $[\% \text{O}]$. Тогда уравнение (15) примет вид

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{n+1} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{(\text{Fe,Ni})\text{O-R}_m\text{O}_n} - \lg C_{(\text{Fe+Ni})} - m \lg[\%R] - \right. \\ \left. - \left[m e_{\text{R}(\text{Fe-Ni})}^{\text{R}} + (n+1) e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{R}} \right] [\%R] - \left[(n+1) e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} + m 2 e_{\text{R}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} \right] \right\} \times \\ \times \left(K_{(1)} / C_{(\text{Fe+Ni})} [\%R]^m \right)^{1/(n+1)} \quad (16)$$

Реакция раскисления расплавов системы Fe-Ni при более высоких содержаниях элемента-раскислителя

$$\text{R}_m\text{O}_n(\text{ТВ, Ж}) = m[\text{R}]_{1\%(\text{Fe-Ni})} + n[\text{O}]_{1\%(\text{Fe-Ni})}, \quad K_{(17)} = \frac{([\%R] \cdot f_{\text{R}})^m ([\%O] \cdot f_{\text{O}})^n}{a_{\text{R}_m\text{O}_n}} \quad (17)$$

может быть представлена как сумма реакций (4), (7) и реакции

$$n/2 \text{O}_2(\text{Г}) = n[\text{O}]_{1\%(\text{Fe-Ni})}, \quad \Delta G_{(18)}^{\circ} = nRT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\circ} \cdot M_{\text{Fe-Ni}}}{M_{\text{O}} \cdot 100} \right). \quad (18)$$

Энергия Гиббса реакции (17) рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{(17)}^{\circ} = \Delta G_{(4)}^{\circ} + \Delta G_{(7)}^{\circ} + \Delta G_{(18)}^{\circ}. \quad (19)$$

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием элемента-раскислителя в случае более высоких его содержаний, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{n} \left\{ \lg K_{(17)} + \lg a_{\text{R}_m\text{O}_n} - m \lg[\%R] - \left[m e_{\text{R}(\text{Fe-Ni})}^{\text{R}} + n e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{R}} \right] [\%R] - \right. \\ \left. - \left[n e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} + m e_{\text{R}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} \right] \left(K_{(17)} / [\%R]^m \right)^{1/n} - n r_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{R}} [\%R]^2 - \right. \\ \left. - m r_{\text{Ti}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} \left(K_{(17)} / [\%R]^m \right)^{2/n} \right\}. \quad (20)$$

где $r_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{R}}$ и $r_{\text{R}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}}$ – параметры взаимодействия второго порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах.

Совместное решение уравнений (16) и (20) позволяет определить содержание элемента-раскислителя $[\%R]^*$ в точке равновесия $(\text{Fe, Ni})\text{O-R}_m\text{O}_n \leftrightarrow \text{R}_m\text{O}_n$. Пренебрегая параметрами взаимодействия по причине их малости, получим

$$\frac{1}{n+1} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{(\text{Fe,Ni})\text{O-R}_m\text{O}_n} - \lg C_{(\text{Fe+Ni})} - m \lg[\%R] \right\} = \frac{1}{n} \left\{ \lg K_{(17)} + \lg a_{\text{R}_m\text{O}_n} - m \lg[\%R] \right\} \quad (21)$$

или

$$\lg[\%R]^* = \frac{n+1}{m} \left\{ \lg K_{(17)} + \lg a_{\text{R}_m\text{O}_n} \right\} - \frac{n}{m} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{(\text{Fe,Ni})\text{O-R}_m\text{O}_n} - \lg C_{(\text{Fe+Ni})} \right\} \quad (21a)$$

Такой подход носит, естественно, формальный характер, так как смена механизма реакции раскисления происходит в некотором интервале концентраций раскислителя.

Равновесные концентрации кислорода в расплавах системы Fe-Ni при содержаниях элемента-раскислителя ниже $[\%R]^*$ рассчитываются по уравнению (16), а при содержаниях выше $[\%R]^*$ – по уравнению (20).

Расплавы системы Fe-Ni характеризуются незначительными отклонениями от идеального поведения, что позволяет, в первом приближении, для расчета величины параметров взаимодействия $e_{i(\text{Fe-Ni})}^i$ принять соотношение

$$\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^j = \varepsilon_{i(\text{Fe})}^j X_{\text{Fe}} + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^j X_{\text{Ni}}. \quad (22)$$

Кривые растворимости кислорода в расплавах Fe-Ni-R проходят через минимум. Содержания элементов, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению, предложенному Авериним (1977 г.)

$$[\%R]' = -\frac{1}{2,3} \cdot \frac{m}{(me_R^R + ne_O^R)}, \quad (23)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида R_mO_n .

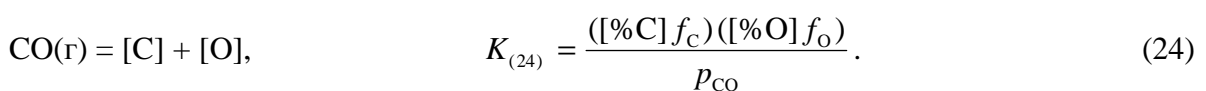
Процесс раскисления расплавов системы Fe-Ni углеродом, ванадием, титаном и цирконием исследован экспериментально. Эксперименты проводили в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора (400 кГц) мощностью 10 кВ·А. В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,99%), электролитический никель (99,99%), а в качестве добавок – чистый графит, алюминотермический ванадий (99,9%), иодидные титан (99,9%) и цирконий (99,9%). Масса шихты составляла ~200 г. Навеску металла, содержащую железо и никель в соотношении, отвечающем конкретному составу сплава, помещали в тигель из Al_2O_3 (или ZrO_2), который, в свою очередь, был установлен во внешний защитный тигель. Шихту загружали в плавильную камеру и расплавляли в атмосфере Ar- H_2 . Расход аргона составлял 150 мл/мин, а водорода – 50 мл/мин. После расплавления металла подачу водорода прекращали и плавку вели в атмосфере аргона (расход – 150 мл/мин) при температуре 1873 К. Добавки вводили в жидкий металл без нарушения герметичности печи, а затем расплав выдерживали при заданной температуре до равновесия в атмосфере Ar. Температуру измеряли термопарой Pt-6%Rh / Pt-30%Rh.

Время выдержки, необходимое для достижения состояния равновесия, определенное по результатам предварительных экспериментов, составляло не более 20 мин. После достижения состояния равновесия (время выдержки 30 мин) из расплава отбирали пробу, которую анализировали на содержание никеля, элемента-раскислителя и кислорода. Анализ проб металла на содержание кислорода проводили на газоанализаторах фирмы LECO моделей TC-436 и TC-600; на содержание углерода – на газоанализаторе фирмы LECO модели CS-400. Содержания никеля, ванадия, титана и циркония определяли на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой фирмы HORIBA JOBIN YVON модели ULTIMA 2.

Глава 3.

В третьей главе изложены термодинамический анализ системы Fe-Ni-C-O и экспериментальное исследование растворимости кислорода в расплавах Fe-40%Ni-C, Fe-60%Ni-C и Fe-80%Ni-C.

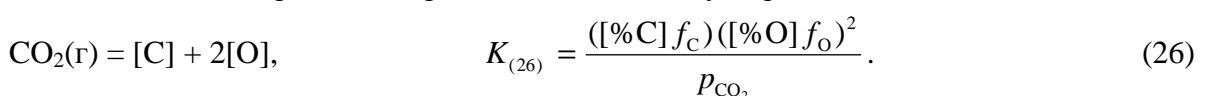
Взаимодействия углерода и кислорода в железоникелевых расплавах описывается реакцией



Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием углерода, для реакции (24) может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\%O]_{Fe-Ni} = \lg K_{(24)} + \lg P_{CO} - \lg[\%C] - [e_{C(Fe-Ni)}^C + e_{O(Fe-Ni)}^C][\%C] - [e_{O(Fe-Ni)}^O + e_{C(Fe-Ni)}^O](K_{(24)} P_{CO} / [\%C]). \quad (25)$$

При взаимодействии кислорода и углерода в расплаве наряду с образованием оксида углерода имеет место также реакция образования диоксида углерода



Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием углерода, для реакции (26) может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(26)} + \lg p_{\text{CO}_2} - \lg[\%C] - \left[e_{\text{C(Fe-Ni)}}^{\text{C}} + 2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{C}} \right] [\%C] - \right. \\ \left. - \left[2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{O}} + e_{\text{C(Fe-Ni)}}^{\text{O}} \right] \left(K_{(26)} p_{\text{CO}_2} / [\%C] \right)^{1/2} \right\}. \quad (27)$$

Результаты расчета констант равновесия реакций (24) и (26), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe-Ni-C-O при 1873 К приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения констант равновесия реакций (24) и (26), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe-Ni-C-O при 1873 К

Параметр	Ni, %					
	0	20	40	60	80	100
$\lg K_{(24)}$	-2,659	-2,880	-3,116	-3,415	-3,830	-4,419
$\lg K_{(26)}$	-2,589	-2,909	-3,376	-4,014	-4,848	-5,903
$\gamma_{\text{C}}^{\circ}$	0,538	0,703	0,703	0,634	0,623	0,82
$\gamma_{\text{O}}^{\circ}$	0,0105	0,0131	0,0221	0,0477	0,1235	0,357
e_{O}^{O}	-0,17	-0,137	-0,104	-0,070	-0,035	0
e_{C}^{C}	0,243	0,276	0,311	0,345	0,381	0,417
e_{O}^{C}	-0,421	-0,450	-0,479	-0,509	-0,539	-0,57
e_{C}^{O}	-0,32	-0,341	-0,363	-0,385	-0,407	-0,43

Совместное решение уравнений (25) и (27) с учетом того, что $P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$ позволяет рассчитать парциальные давления монооксида и диоксида углерода.

Равновесные концентрации кислорода в зависимости от содержания углерода для сплавов Fe-Ni при различных содержаниях никеля рассчитаны по уравнению (25). Рассчитанные зависимости при 1873 К описываются уравнениями:

$$\text{Fe:} \quad \lg[\%O]_{(\text{Fe})} = -2,659 + \lg p_{\text{CO}} - \lg[\%C] + 0,178[\%C] + 1,074 \cdot 10^{-3} p_{\text{CO}} / [\%C]; \quad (25a)$$

$$\text{Fe-20\% Ni:} \quad \lg[\%O]_{(\text{Fe-20\% Ni})} = -2,880 + \lg p_{\text{CO}} - \lg[\%C] + 0,173[\%C] + 0,631 \cdot 10^{-3} p_{\text{CO}} / [\%C]; \quad (25б)$$

$$\text{Fe-40\% Ni:} \quad \lg[\%O]_{(\text{Fe-40\% Ni})} = -3,116 + \lg p_{\text{CO}} - \lg[\%C] + 0,168[\%C] + 0,358 \cdot 10^{-3} p_{\text{CO}} / [\%C]; \quad (25в)$$

$$\text{Fe-60\% Ni:} \quad \lg[\%O]_{(\text{Fe-60\% Ni})} = -3,415 + \lg p_{\text{CO}} - \lg[\%C] + 0,163[\%C] + 0,175 \cdot 10^{-3} p_{\text{CO}} / [\%C]; \quad (25г)$$

$$\text{Fe-80\% Ni:} \quad \lg[\%O]_{(\text{Fe-80\% Ni})} = -3,830 + \lg p_{\text{CO}} - \lg[\%C] + 0,158[\%C] + 0,655 \cdot 10^{-4} p_{\text{CO}} / [\%C]; \quad (25д)$$

$$\text{Ni:} \quad \lg[\%O]_{(\text{Ni})} = -4,419 + \lg p_{\text{CO}} - \lg[\%C] + 0,153[\%C] + 0,164 \cdot 10^{-4} p_{\text{CO}} / [\%C]. \quad (25е)$$

Полученные зависимости концентрации кислорода от содержания углерода в расплавах системы Fe-Ni при 1873 К приведены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, концентрация кислорода в расплавах всех составов снижается по мере увеличения концентрации углерода. По мере увеличения содержания никеля в расплаве равновесные концентрации кислорода при одинаковых концентрациях углерода тем ниже, чем больше содержание никеля. Разница между концентрацией кислорода в железе и никеле при одной и той же концентрации углерода составляет почти два порядка. Это можно объяснить, прежде всего, существенным ослаблением сил связей атомов кислорода, а также ослаблением сил связи атомов углерода в расплаве по мере возрастания содержания никеля.

Снижение общего давления ($P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$) с 1 до 0,1 атм приводит к возрастанию раскислительной способности углерода на порядок (рис. 1). Это связано с тем, что снижение общего давления существенно сдвигает протекание реакции взаимодействия углерода и кислорода, растворенных в расплаве, в сторону образования газообразных оксидов.

Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум. Для определения содержаний углерода ($[\text{C}, \%]'$), которым соответствуют минимальные концентрации кислорода ($[\text{O}, \%]_{\text{min}}$) было использовано уравнение (23). Поскольку при содержаниях углерода, соответствующих минимальным концентрациям кислорода, в газовой фазе содержится более 99,9% CO, расчет проведен для оксида углерода CO. В этом случае уравнение (23) примет вид

$$[\text{C}, \%]' = -\frac{1}{2,3} \cdot \frac{1}{(e_{\text{C}}^{\text{C}} + e_{\text{O}}^{\text{C}})} \quad (28)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (28) значения содержаний углерода и соответствующие им минимальные концентрации кислорода:

Ni, %	0	20	40	60	80	100
$[\text{C}]'$, %	2,443	2,510	2,583	2,663	2,748	2,842
$[\text{O}]_{\text{min}}$, % :						
$P = 1$ атм	0,00244	0,00143	$8,07 \cdot 10^{-4}$	$3,93 \cdot 10^{-4}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-5}$
$P = 0,1$ атм	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$8,07 \cdot 10^{-5}$	$3,93 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$3,65 \cdot 10^{-6}$

Экспериментально исследован процесс раскисления расплавов Fe-40% Ni, Fe-60% Ni и Fe-80% Ni углеродом. Содержание углерода в этих расплавах изменялось от 0,0005 до 2,38%, от 0,0021 до 2,02% и от 0,0011 до 2,01% соответственно. Экспериментальные данные приведены на рис. 2. Эксперименты проводили в атмосфере аргона (давление 1 атм), которая является химическим вакуумом для оксида и диоксида углерода, тем не менее экспериментальные точки при содержаниях углерода до ~0,3%, близки к данным для $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} \approx 0,2-0,5$ атм. При более высоких содержаниях углерода (2–3%) экспериментальные точки находятся ближе к расчетной кривой для $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1$ атм. Это можно объяснить тем, что, по всей видимости, над поверхностью расплава формируется равновесный с ним непромешиваемый слой газа, в котором суммарное давление $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$ отлично от нуля. Величина суммарного давления зависит от содержания углерода в расплаве – она тем больше, чем выше содержание углерода. Концентрация кислорода в расплаве определяется при данном содержании углерода величиной суммарного давления $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$ в непромешиваемом слое газа над поверхностью расплава.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы Полякова, Самарина, Сьюй Цзен-ци (1961 г.), в которой было исследовано равновесное соотношение между концентрациями углерода и кислорода в жидком железе при $p_{\text{CO}} \approx 1$ атм, в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. и в атмосфере аргона. В работе Полякова, Самарина, Сьюй Цзен-ци (1961 г.) показано, что при низких содержаниях углерода равновесные концентрации кислорода для экспериментов, проведенных в атмосфере аргона, ниже, чем при $p_{\text{CO}} \approx 1$ атм, но выше, чем в вакууме. Однако при содержаниях углерода 2–5% равновесные концентрации кислорода для экспериментов, проведенных в атмосфере аргона при давлении 1 атм, практически такие же, как и в случае $p_{\text{CO}} \approx 1$ атм.

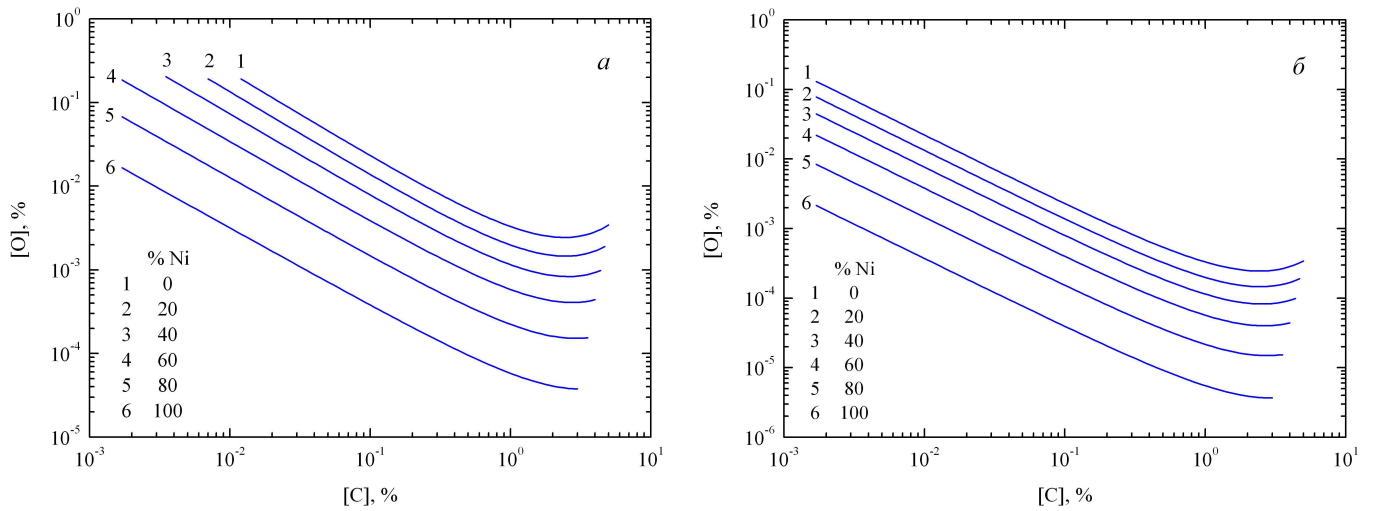


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода от содержания углерода и никеля в расплавах Fe-Ni при 1873 К и общем давлении P , равном 1 (а) и 0,1 атм (б)

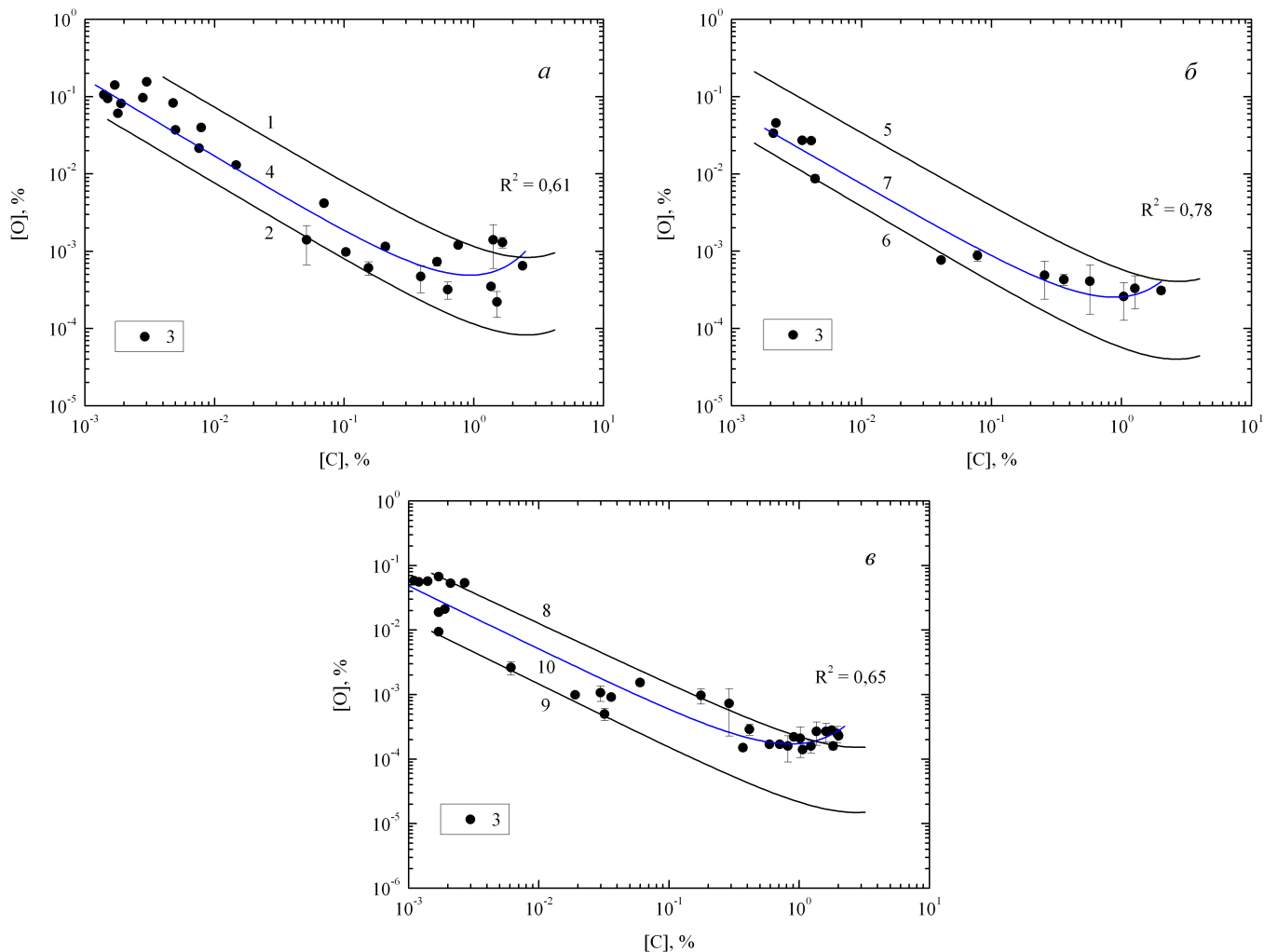


Рис. 2. Зависимость концентрации кислорода от содержания углерода в расплавах Fe-40% Ni (а), Fe-60% Ni (б) и Fe-80% Ni (в) при плавке под аргоном (1 атм) и при 1873 К 1, 5, 8 – $P = 1$ атм; 2, 6, 9 – $P = 0,1$ атм; 3 – эксперимент; 1, 2 – расчет по уравнению (25в); 4 – (29); 5, 6 – (25г); 7 – (30); 8, 9 – (25д); 10 – (31)

Экспериментальные данные были обчислены с использованием математической программы Quattro Pro. В интервале изученных содержаний углерода задавались уравнением следующего вида:

$$\lg[\text{O}, \%] = A - \lg[\text{C}, \%] + B \cdot [\text{C}, \%] + C/[\text{C}, \%].$$

Методом наименьших квадратов определены коэффициенты при каждом члене уравнения. Зависимости концентрации кислорода от содержания углерода в расплавах Fe-40% Ni, Fe-60% Ni и Fe-80% Ni вычисленные по экспериментальным данным, описываются уравнениями:

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Fe-40\% Ni})}^{\text{эксп}} = -3,697 - \lg[\text{C}, \%] + 0,413[\text{C}, \%] + 0,51 \cdot 10^{-4}/[\text{C}, \%]. \quad (29)$$

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Fe-60\% Ni})}^{\text{эксп}} = -4,160 - \lg[\text{C}, \%] + 0,551[\text{C}, \%] + 1,57 \cdot 10^{-4}/[\text{C}, \%]. \quad (30)$$

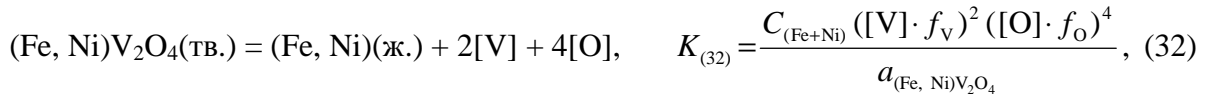
$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Fe-80\% Ni})}^{\text{эксп}} = -4,343 - \lg[\text{C}, \%] + 0,560[\text{C}, \%] + 1,50 \cdot 10^{-4}/[\text{C}, \%]. \quad (31)$$

Глава 4.

В четвертой главе изложены термодинамический анализ системы Fe-Ni-V-O и экспериментальное исследование растворимости кислорода в расплаве Fe-40%Ni-V.

При низких концентрациях ванадия в расплаве в связи с относительно невысокой раскислительной способностью ванадия в железоникелевых расплавах продуктом реакции раскисления является шпинель (Fe, Ni)V₂O₄, а при более высоких концентрациях оксид ванадия – V₂O₃.

Процесс раскисления железоникелевых расплавов ванадием при низких концентрациях ванадия можно описать реакцией



где $C_{(\text{Fe+Ni})} = (100 - [\text{V}] - [\text{O}])/100 \approx 1$.

Шпинели FeV₂O₄ и NiV₂O₄ при 1873 К твердые, поэтому $a_{(\text{Fe}, \text{Ni})\text{V}_2\text{O}_4} = 1$. Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием ванадия, для реакции (32) можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-Ni})} = \frac{1}{4} \left\{ \lg K_{(32)} - 2\lg[\text{V}, \%] - (2e_{\text{V}(\text{Fe-Ni})}^{\text{V}} + 4e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{V}}) [\text{V}, \%] - (4e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} + 2e_{\text{V}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}}) (K_{(32)}/[\text{V}, \%]^2)^{1/4} \right\}. \quad (33)$$

С учетом полученных значений параметров взаимодействия (табл. 2) для реакции (32) при 1873 К уравнение (33) примет вид:

$$\text{Fe:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{\text{Fe}} = -1,721 - \frac{1}{2}\lg[\text{V}, \%] + 0,129[\text{V}, \%] + 7,606 \cdot 10^{-3}/[\text{V}, \%]^{1/2}; \quad (33\text{а})$$

$$\text{Fe-20\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-20\% Ni})} = -1,676 - \frac{1}{2}\lg[\text{V}, \%] + 0,178[\text{V}, \%] + 9,376 \cdot 10^{-3}/[\text{V}, \%]^{1/2}; \quad (33\text{б})$$

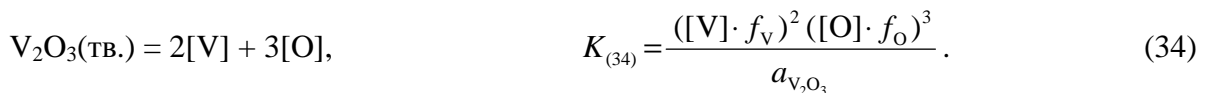
$$\text{Fe-40\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-40\% Ni})} = -1,750 - \frac{1}{2}\lg[\text{V}, \%] + 0,228[\text{V}, \%] + 8,697 \cdot 10^{-3}/[\text{V}, \%]^{1/2}; \quad (33\text{в})$$

$$\text{Fe-60\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-60\% Ni})} = -1,918 - \frac{1}{2}\lg[\text{V}, \%] + 0,279[\text{V}, \%] + 6,463 \cdot 10^{-3}/[\text{V}, \%]^{1/2}; \quad (33\text{г})$$

$$\text{Fe-80\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-80\% Ni})} = -2,133 - \frac{1}{2}\lg[\text{V}, \%] + 0,331[\text{V}, \%] + 4,285 \cdot 10^{-3}/[\text{V}, \%]^{1/2}; \quad (33\text{д})$$

$$\text{Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{\text{Ni}} = -2,269 - \frac{1}{2}\lg[\text{V}, \%] + 0,384[\text{V}, \%] + 3,395 \cdot 10^{-3}/[\text{V}, \%]^{1/2}. \quad (33\text{е})$$

Процесс раскисления расплавов системы Fe-Ni ванадием при более высоких его концентрациях описывается реакцией



Оксид V_2O_3 при 1873 К твердый ($T_{пл} = 2240$ К), поэтому $a_{V_2O_3} = 1$. Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием ванадия, для реакции (34) можно рассчитать по уравнению

$$\lg[O, \%]_{(Fe-Ni)} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(34)} - 2\lg[V, \%] - (2e_{V(Fe-Ni)}^V + 3e_{O(Fe-Ni)}^V)[V, \%] - (3e_{O(Fe-Ni)}^O + 2e_{V(Fe-Ni)}^O) \left(K_{(34)} / [V, \%]^2 \right)^{1/3} \right\}. \quad (35)$$

С учетом полученных значений параметров взаимодействия (табл. 2) для реакции (34) при 1873 К уравнение (35) примет вид:

$$\text{Fe:} \quad \lg[O, \%]_{Fe} = -1,865 - \frac{2}{3}\lg[V, \%] + 0,125[V, \%] + 6,500 \cdot 10^{-3} / [V, \%]^{2/3}; \quad (35a)$$

$$\text{Fe-20\% Ni:} \quad \lg[O, \%]_{(Fe-20\% Ni)} = -1,804 - \frac{2}{3}\lg[V, \%] + 0,174[V, \%] + 8,580 \cdot 10^{-3} / [V, \%]^{2/3}; \quad (35б)$$

$$\text{Fe-40\% Ni:} \quad \lg[O, \%]_{(Fe-40\% Ni)} = -1,870 - \frac{2}{3}\lg[V, \%] + 0,223[V, \%] + 8,333 \cdot 10^{-3} / [V, \%]^{2/3}; \quad (35в)$$

$$\text{Fe-60\% Ni:} \quad \lg[O, \%]_{(Fe-60\% Ni)} = -2,060 - \frac{2}{3}\lg[V, \%] + 0,274[V, \%] + 6,015 \cdot 10^{-3} / [V, \%]^{2/3}; \quad (35г)$$

$$\text{Fe-80\% Ni:} \quad \lg[O, \%]_{(Fe-80\% Ni)} = -2,370 - \frac{2}{3}\lg[V, \%] + 0,326[V, \%] + 3,262 \cdot 10^{-3} / [V, \%]^{2/3}. \quad (35д)$$

$$\text{Ni:} \quad \lg[O, \%]_{Ni} = -2,795 - \frac{2}{3}\lg[V, \%] + 0,378[V, \%] + 1,347 \cdot 10^{-3} / [V, \%]^{2/3}. \quad (35e)$$

Результаты расчета констант равновесия реакций (32) и (34), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe-Ni-V-O при 1873 К приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения констант равновесия реакций (32) и (34), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe-Ni-V-O при 1873 К

Параметр	Ni, %					
	0	20	40	60	80	100
$\lg K_{(32)}$	-6,884	-6,702	-7,001	-7,672	-8,532	-9,074
$\lg K_{(34)}$	-5,596	-5,412	-5,610	-6,179	-7,109	-8,385
γ_V°	0,1	0,0568	0,0317	0,0188	0,0128	0,011
γ_O°	0,0105	0,0131	0,0221	0,0477	0,1235	0,357
e_O^O	-0,17	-0,1373	-0,1040	-0,0700	-0,0354	0
e_V^V	0,022	0,0241	0,0262	0,0284	0,0306	0,0329
e_O^V	-0,14	-0,1900	-0,2409	-0,2929	-0,3459	-0,4
e_V^O	-0,46	-0,6137	-0,7705	-0,9304	-1,0935	-1,26

Совместное решение уравнений (33) и (35) позволяет определить точку равновесия $(Fe, Ni)V_2O_4 \leftrightarrow V_2O_3$. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получим

$$\frac{1}{4}\lg K_{(32)} - \frac{1}{2}\lg[V] = \frac{1}{3}\lg K_{(34)} - \frac{2}{3}\lg[V] \quad \text{или} \quad \lg[V]^* = 2\lg K_{(34)} - \frac{3}{2}\lg K_{(32)}. \quad (36)$$

Концентрация ванадия в этой точке ($[V]^*$) при 1873 К приведена ниже:

Ni, %	0	20	40	60	80	100
$[V]^*$, %	0,136	0,169	0,191	0,141	0,0380	$6,941 \cdot 10^{-4}$

По мере возрастания содержания никеля в расплаве величина $[V]^*$ первоначально несколько возрастает, а затем резко убывает – в никеле она почти в 200 раз меньше, чем в железе.

Полученные зависимости концентрации кислорода от содержания ванадия в расплавах системы Fe-Ni при 1873 К приведены на рис. 3. Как видно из приведенных данных, раскислительная способность ванадия при увеличении содержания никеля в расплаве до 20% незначительно снижается, а затем существенно возрастает по мере увеличения содержания никеля. Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум. Для определения содержаний ванадия ($[V, \%]'$), которым соответствуют минимальные концентрации кислорода ($[O, \%]_{\min}$) было использовано уравнение (23). В случае оксида V_2O_3 уравнение (23) примет вид

$$[V, \%]' = -\frac{1}{2,3} \cdot \frac{2}{(2 \cdot e_V^V + 3 \cdot e_O^V)} \quad (37)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (37) значения содержаний ванадия и соответствующие им минимальные концентрации кислорода:

Ni, %	0	20	40	60	80	100
$[V]'$, %	2,313	1,667	1,297	1,058	0,891	0,767
$[O]_{\min}$, %	0,0153	0,0221	0,0225	0,0166	0,00906	0,00375

Положение минимальных концентраций кислорода смещается в сторону более низких содержаний ванадия по мере увеличения содержания никеля в расплаве (рис. 3): от 2,313% V для чистого железа до 0,767% V для чистого никеля.

Результаты экспериментов по раскислению сплава Fe-40% Ni ванадием приведены на рис. 4 в сравнении с расчетными данными. Содержание ванадия в расплаве изменялось от 0,014 до 3,19%.

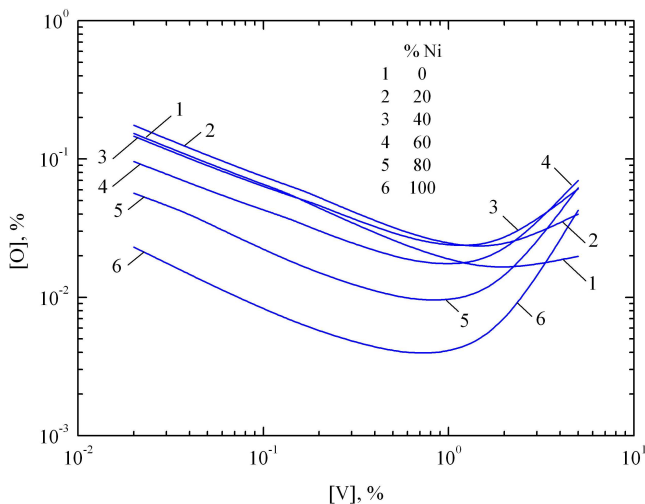


Рис. 3.

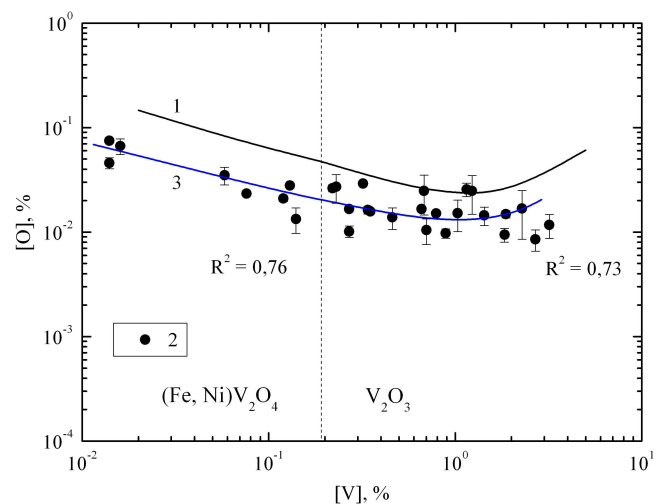


Рис. 4.

Рис. 3. Зависимости концентрации кислорода в расплавах Fe-Ni от содержания ванадия при 1873 К

Рис. 4. Зависимость концентрации кислорода в расплаве Fe-40% Ni от содержания ванадия при 1873 К

1 – расчет по уравнениям (33в) и (35в); 2 – эксперимент; 3 – расчет по уравнениям (38) и (39)

С использованием математической программы Quattro Pro были обчислены экспериментальные результаты. В интервале концентраций ванадия от 0,014 до 0,191% задавалось уравнение следующего вида:

$$\lg[O, \%] = A - \frac{1}{2} \lg[V, \%] + B \cdot [V, \%] + C/[V, \%]^{1/2};$$

а для содержаний ванадия от 0,191 до 3,19% – уравнение вида:

$$\lg[\text{O}, \%] = A - \frac{2}{3} \lg[\text{V}, \%] + B \cdot [\text{V}, \%] + C / [\text{V}, \%]^{2/3}.$$

Методом наименьших квадратов определены коэффициенты при каждом члене уравнения. В итоге были получены следующие зависимости:

при $0,014\% \leq [\text{V}] \leq 0,191\%$:

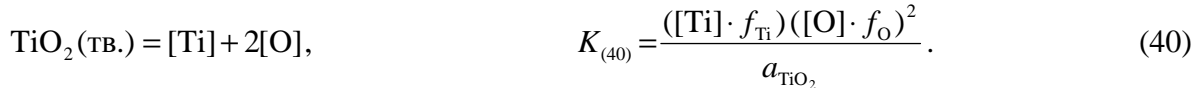
$$\lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{эксп}} = -2,091 - \frac{1}{2} \lg[\text{V}, \%] + 0,273[\text{V}, \%] - 4,803 \cdot 10^{-3} / [\text{V}, \%]^{1/2}; \quad (38)$$

при $0,191\% \leq [\text{V}] \leq 3,19\%$:

$$\lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{эксп}} = -2,091 - \frac{2}{3} \lg[\text{V}, \%] + 0,252[\text{V}, \%] - 42,133 \cdot 10^{-3} / [\text{V}, \%]^{2/3}. \quad (39)$$

Глава 5.

В пятой главе изложены термодинамический анализ системы Fe-Ni-Ti-O и экспериментальное исследование растворимости кислорода в расплаве Fe-40%Ni-Ti. При раскислении железоникелевых расплавов титаном в зависимости от содержания титана в расплаве продуктом реакции могут быть оксиды: (Fe, Ni)O·TiO₂, TiO₂, Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO. Как показал термодинамический анализ, оксид (Fe, Ni)O·TiO₂ образуется при концентрациях титана в расплаве менее $3,302 \cdot 10^{-4} \%$. При более высоких концентрациях титана в железоникелевых расплавах образуется оксид TiO₂. В этом случае процесс раскисления расплавов системы Fe-Ni титаном описывается реакцией



Оксид TiO₂ при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2185 \text{ К}$), поэтому $a_{\text{TiO}_2} = 1$. Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием титана, для реакции (40) можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-Ni})} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(40)} - \lg[\text{Ti}, \%] - \left(e_{\text{Ti}(\text{Fe-Ni})}^{\text{Ti}} + 2e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{Ti}} \right) [\text{Ti}, \%] - \left(2e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} + e_{\text{Ti}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} \right) \left(K_{(40)} / [\% \text{ Ti}] \right)^{1/2} \right\}. \quad (41)$$

С учетом полученных значений параметров взаимодействия для реакции (40) при 1873 К уравнение (41) примет вид:

$$\text{Fe:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{\text{Fe}} = -3,071 - \frac{1}{2} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,520[\text{Ti}, \%] + 8,318 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{1/2}, \quad (41\text{a})$$

$$\text{Fe-20\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-20\% Ni})} = -2,911 - \frac{1}{2} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,501[\text{Ti}, \%] + 11,334 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{1/2}, \quad (41\text{б})$$

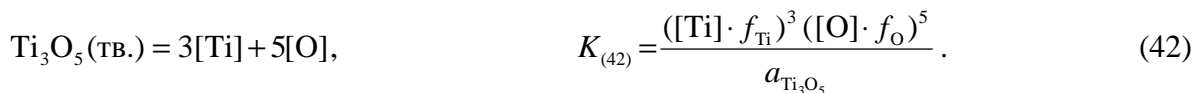
$$\text{Fe-40\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-40\% Ni})} = -2,920 - \frac{1}{2} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,481[\text{Ti}, \%] + 10,406 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{1/2}, \quad (41\text{в})$$

$$\text{Fe-60\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-60\% Ni})} = -3,085 - \frac{1}{2} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,461[\text{Ti}, \%] + 6,635 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{1/2}, \quad (41\text{г})$$

$$\text{Fe-80\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-80\% Ni})} = -3,390 - \frac{1}{2} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,441[\text{Ti}, \%] + 3,045 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{1/2}, \quad (41\text{д})$$

$$\text{Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{\text{Ni}} = -3,816 - \frac{1}{2} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,420[\text{Ti}, \%] + 1,047 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{1/2}. \quad (41\text{е})$$

Процесс раскисления расплавов системы Fe-Ni титаном при равновесии с оксидом Ti₃O₅ описывается реакцией



Оксид Ti₃O₅ при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2050 \text{ К}$), поэтому $a_{\text{Ti}_3\text{O}_5} = 1$. Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием титана, для реакции (42) можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\text{O}, \%]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{5} \left\{ \lg K_{(42)} - 3 \lg[\text{Ti}, \%] - \left(3e_{\text{Ti}(\text{Fe-Ni})}^{\text{Ti}} + 5e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{Ti}} \right) [\text{Ti}, \%] - \right. \\ \left. - \left(5e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} + 3e_{\text{Ti}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} \right) \left(K_{(42)} / [\text{Ti}, \%]^3 \right)^{1/5} - 5r_{\text{O}}^{\text{Ti}} [\text{Ti}, \%]^2 - 3r_{\text{Ti}}^{\text{O}} \left(K_{(42)} / [\text{Ti}, \%]^3 \right)^{2/5} \right\}. \quad (43)$$

С учетом полученных значений параметров взаимодействия для реакции (42) при 1873 К уравнение (43) примет вид:

$$\text{Fe:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{\text{Fe}} = -3,367 - \frac{3}{5} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,516[\text{Ti}, \%] + 4,903 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{3/5} - \\ - 0,0385[\text{Ti}, \%]^2 + 0,393 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti}, \%]^{6/5}, \quad (43a)$$

$$\text{Fe-20\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-20\% Ni})} = -3,155 - \frac{3}{5} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,496[\text{Ti}, \%] + 7,563 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{3/5} - \\ - 0,0385[\text{Ti}, \%]^2 + 1,044 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti}, \%]^{6/5}, \quad (43б)$$

$$\text{Fe-40\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-40\% Ni})} = -3,119 - \frac{3}{5} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,476[\text{Ti}, \%] + 7,731 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{3/5} - \\ - 0,0385[\text{Ti}, \%]^2 + 1,230 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti}, \%]^{6/5}, \quad (43в)$$

$$\text{Fe-60\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-60\% Ni})} = -3,249 - \frac{3}{5} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,455[\text{Ti}, \%] + 5,372 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{3/5} - \\ - 0,0385[\text{Ti}, \%]^2 + 0,676 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti}, \%]^{6/5}, \quad (43г)$$

$$\text{Fe-80\% Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{(\text{Fe-80\% Ni})} = -3,531 - \frac{3}{5} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,434[\text{Ti}, \%] + 2,615 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{3/5} - \\ - 0,0385[\text{Ti}, \%]^2 + 0,184 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti}, \%]^{6/5}, \quad (43д)$$

$$\text{Ni:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{\text{Ni}} = -3,950 - \frac{3}{5} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,412[\text{Ti}, \%] + 0,923 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{3/5} - \\ - 0,0385[\text{Ti}, \%]^2 + 0,027 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti}, \%]^{6/5}. \quad (43e)$$

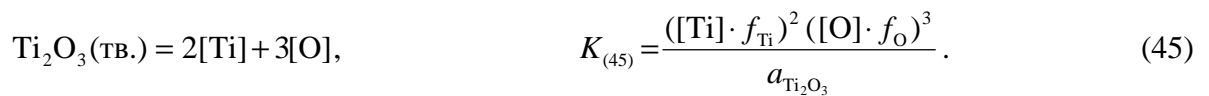
Совместное решение уравнений (41) и (43) позволяет определить точку равновесия $\text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получаем

$$\frac{1}{2} \lg K_{(40)} - \frac{1}{2} \lg[\text{Ti}] = \frac{1}{5} \lg K_{(42)} - \frac{3}{5} \lg[\text{Ti}] \quad \text{или} \quad \lg[\text{Ti}]^{*1} = 2 \lg K_{(42)} - 5 \lg K_{(40)}. \quad (44)$$

Концентрация титана в этой точке ($[\text{Ti}]^{*1}$) при 1873 К приведена ниже:

Ni, %	0	20	40	60	80	100
$[\text{Ti}]^{*1}, \%$	0,0011	0,0036	0,0101	0,0226	0,0382	0,0458

Процесс раскисления расплавов системы Fe-Ni титаном при равновесии с оксидом Ti_2O_3 описывается реакцией



Оксид Ti_2O_3 при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2110$ К), поэтому $a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = 1$. Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием титана, для реакции (45) можно считать по уравнению

$$\lg[\text{O}, \%]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(45)} - 2 \lg[\text{Ti}, \%] - \left(2e_{\text{Ti}(\text{Fe-Ni})}^{\text{Ti}} + 3e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{Ti}} \right) [\text{Ti}, \%] - \right. \\ \left. - \left(3e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} + 2e_{\text{Ti}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} \right) \left(K_{(45)} / [\text{Ti}, \%]^2 \right)^{1/3} - 3r_{\text{O}}^{\text{Ti}} [\text{Ti}, \%]^2 - 2r_{\text{Ti}}^{\text{O}} \left(K_{(45)} / [\text{Ti}, \%]^2 \right)^{2/3} \right\}. \quad (46)$$

С учетом полученных значений параметров взаимодействия для реакции (45) при 1873 К уравнение (46) примет вид:

$$\text{Fe:} \quad \lg[\text{O}, \%]_{\text{Fe}} = -3,417 - \frac{2}{3} \lg[\text{Ti}, \%] + 0,514[\text{Ti}, \%] + 4,789 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti}, \%]^{2/3} - \\ - 0,0385[\text{Ti}, \%]^2 + 0,313 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti}, \%]^{4/3}, \quad (46a)$$

$$\text{Fe-20\% Ni: } \lg[\text{O, \%}]_{(\text{Fe-20\% Ni})} = -3,170 - \frac{2}{3}\lg[\text{Ti, \%}] + 0,493[\text{Ti, \%}] + 8,019 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti, \%}]^{2/3} - 0,0385[\text{Ti, \%}]^2 + 0,976 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti, \%}]^{4/3}, \quad (46\text{б})$$

$$\text{Fe-40\% Ni: } \lg[\text{O, \%}]_{(\text{Fe-40\% Ni})} = -3,104 - \frac{2}{3}\lg[\text{Ti, \%}] + 0,472[\text{Ti, \%}] + 8,798 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti, \%}]^{2/3} - 0,0385[\text{Ti, \%}]^2 + 1,317 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti, \%}]^{4/3}, \quad (46\text{в})$$

$$\text{Fe-60\% Ni: } \lg[\text{O, \%}]_{(\text{Fe-60\% Ni})} = -3,211 - \frac{2}{3}\lg[\text{Ti, \%}] + 0,451[\text{Ti, \%}] + 6,468 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti, \%}]^{2/3} - 0,0385[\text{Ti, \%}]^2 + 0,806 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti, \%}]^{4/3}, \quad (46\text{г})$$

$$\text{Fe-80\% Ni: } \lg[\text{O, \%}]_{(\text{Fe-80\% Ni})} = -3,478 - \frac{2}{3}\lg[\text{Ti, \%}] + 0,429[\text{Ti, \%}] + 3,271 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti, \%}]^{2/3} - 0,0385[\text{Ti, \%}]^2 + 0,236 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti, \%}]^{4/3}, \quad (46\text{д})$$

$$\text{Ni: } \lg[\text{O, \%}]_{\text{Ni}} = -3,891 - \frac{2}{3}\lg[\text{Ti, \%}] + 0,407[\text{Ti, \%}] + 1,174 \cdot 10^{-4} / [\text{Ti, \%}]^{2/3} - 0,0385[\text{Ti, \%}]^2 + 0,035 \cdot 10^{-7} / [\text{Ti, \%}]^{4/3}. \quad (46\text{е})$$

Совместное решение уравнений (43) и (46) позволяет определить точку равновесия $\text{Ti}_3\text{O}_5 \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получаем

$$\frac{1}{3}\lg K_{(42)} - \frac{3}{5}\lg[\text{Ti}] = \frac{1}{3}\lg K_{(45)} - \frac{2}{3}\lg[\text{Ti}] \quad \text{или} \quad \lg[\text{Ti}]^{*2} = 5\lg K_{(45)} - 3\lg K_{(42)}. \quad (47)$$

Концентрация титана в этой точке ($[\text{Ti}]^{*2}$) при 1873 К приведена ниже:

Ni, %	0	20	40	60	80	100
$[\text{Ti}]^{*2}$, %	0,181	0,600	1,673	3,732	6,301	7,563

Образование монооксида титана TiO при взаимодействии титана и кислорода в расплавах Fe-Ni-Ti происходит при концентрациях титана существенно выше тех, какие используют для легирования данных расплавов, поэтому в настоящей работе эта область содержаний титана не рассматривается.

Полученные зависимости концентрации кислорода от содержания титана в расплавах системы Fe-Ni при 1873 К приведены на рис. 5. Как видно из приведенных данных, раскислительная способность титана при увеличении содержания никеля до 40% снижается, а затем резко возрастает по мере увеличения содержания никеля в расплаве. В сплаве Fe-20% Ni раскислительная способность титана практически такая же, как в сплаве Fe-40% Ni. Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум. Для определения содержаний титана ($[\text{Ti, \%}]'$), которым соответствуют минимальные концентрации кислорода ($[\text{O, \%}]_{\text{min}}$) было использовано уравнение (23). Для чистого железа и сплава Fe-20% Ni минимум приходится на область существования оксида Ti_2O_3 , а для остальных сплавов – на область существования оксида Ti_3O_5 . В этом случае уравнение (23) для Ti_2O_3 примет вид

$$[\text{Ti, \%}]' = -\frac{1}{2,3} \cdot \frac{2}{(2 \cdot e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} + 3 \cdot e_{\text{O}}^{\text{Ti}})}, \quad (48\text{а})$$

для Ti_3O_5

$$[\text{Ti, \%}]' = -\frac{1}{2,3} \cdot \frac{3}{(3 \cdot e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} + 5 \cdot e_{\text{O}}^{\text{Ti}})}. \quad (48\text{б})$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнениям (48а) и (48б) значения содержания титана и соответствующие им минимальные концентрации кислорода:

Ni, %	0	20	40	60	80	100
$[\text{Ti}]'$, %	0,564	0,526	0,548	0,573	0,601	0,633
$[\text{O}]_{\text{min}}$, %	0,0011	0,0018	0,0019	0,0014	0,0007	0,0003

Результаты расчета констант равновесия реакций (40), (42) и (45), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe-Ni-Ti-O при 1873 К приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения констант равновесия реакций (40), (42) и (45), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe-Ni-Ti-O при 1873 К

Параметр	Ni, %					
	0	20	40	60	80	100
$\lg K_{(40)}$	-6,142	-5,822	-5,840	-6,169	-6,779	-7,631
$\lg K_{(42)}$	-16,835	-15,774	-15,597	-16,246	-17,656	-19,748
$\lg K_{(45)}$	-10,249	-9,509	-9,313	-9,633	-10,434	-11,673
$\gamma_{\text{Ti(ТВ)}}^\circ$	0,00830	0,00249	0,000884	0,000393	0,000230	0,00019
γ_{O}°	0,0105	0,0131	0,0221	0,0477	0,1235	0,357
e_{O}^{O}	-0,17	-0,137	-0,104	-0,070	-0,035	0
$e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$	0,041	0,049	0,056	0,064	0,072	0,08
e_{O}^{Ti}	-0,541	-0,525	-0,510	-0,493	-0,477	-0,46
e_{Ti}^{O}	-1,619	-1,571	-1,522	-1,473	-1,422	-1,37
$r_{\text{O}}^{\text{Ti}} *$	0,0385	0,0385	0,0385	0,0385	0,0385	0,0385
$r_{\text{Ti}}^{\text{O}} *$	-0,355	-0,355	-0,355	-0,355	-0,355	-0,355

* – параметры r_{O}^{Ti} и r_{Ti}^{O} применяются только для оксидных фаз Ti_3O_5 и Ti_2O_3

Результаты экспериментов по раскислению сплава Fe-40% Ni титаном приведены на рис. 6 в сравнении с расчетными данными. Содержание титана в расплаве изменялось от 0,009 до 1,12%.

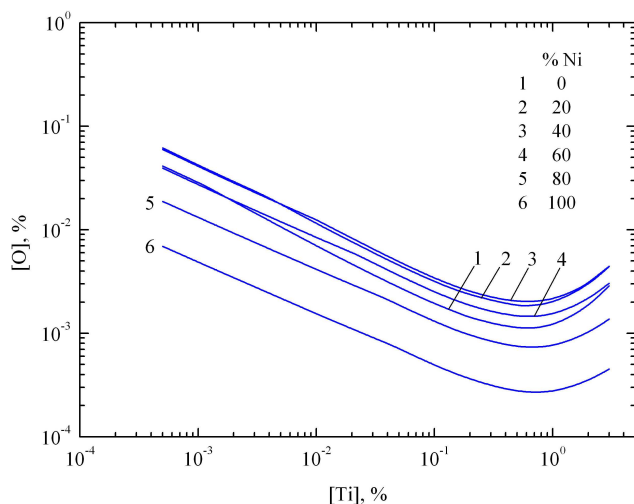


Рис. 5.

Рис. 5. Зависимости концентрации кислорода в расплавах Fe-Ni от содержания титана и никеля при 1873 К

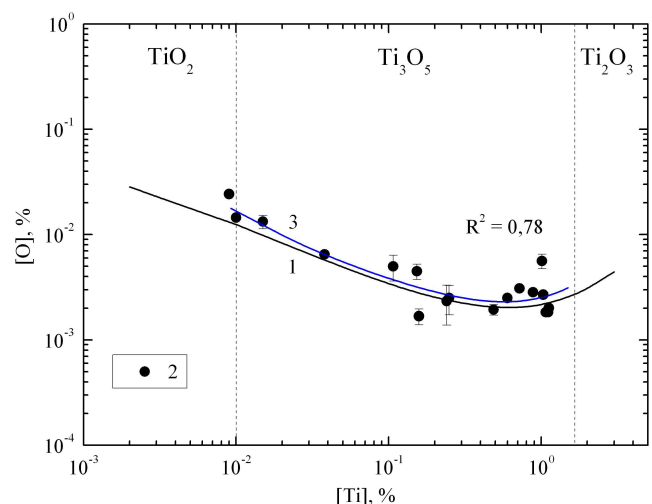


Рис. 6.

Рис. 6. Зависимость концентрации кислорода в расплаве Fe-40% Ni от содержания титана при 1873 К

1 – расчет по уравнениям (41в), (43в) и (46в); 2 – эксперимент; 3 – расчет по уравнению (49)

С использованием математической программы Quattro Pro были обчислены экспериментальные результаты. В интервале изученных содержаний титана, которые приходились на область существования Ti_3O_5 , задавались уравнением следующего вида:

$$\lg[O, \%] = A - \frac{3}{5}\lg[Ti, \%] + B[Ti, \%] + C/[Ti, \%]^{3/5} - 0,0385[Ti, \%]^2 + D/[Ti, \%]^{6/5}.$$

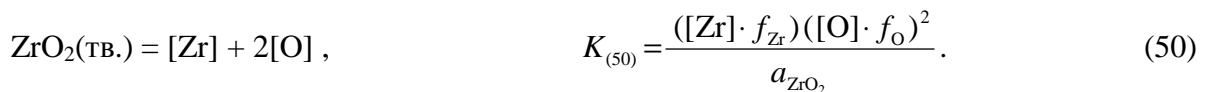
Методом наименьших квадратов определены коэффициенты при каждом члене уравнения. В итоге была получена следующая зависимость:

$$\lg[O, \%]_{(Fe-40\% Ni)}^{эксп} = -3,038 - \frac{3}{5}\lg[Ti, \%] + 0,489[Ti, \%] - 1,042 \cdot 10^{-2} / [Ti, \%]^{3/5} - 0,0385[Ti, \%]^2 + 1,038 \cdot 10^{-3} / [Ti, \%]^{6/5}. \quad (49)$$

Глава 6.

В шестой главе изложены термодинамический анализ системы Fe-Ni-Zr-O и экспериментальное исследование растворимости кислорода в расплаве Fe-40%Ni-Zr.

Процесс взаимодействия циркония с кислородом в расплавах системы Fe-Ni может быть описан реакцией



В справочнике *Steelmaking Data Sourcebook* (1988 г.) проведен детальный анализ работ, посвященных исследованию термодинамики растворов кислорода в расплавах железа, содержащего цирконий. В качестве наиболее достоверных справочник рекомендует результаты работы Китамуры и соавторов (1969 г.), в которой приведены значения параметров, характеризующих реакцию (50) и растворы циркония в жидком железе. В работе Китамуры и соавторов (1969 г.) определена зависимость растворимости кислорода в жидком железе от содержания циркония для 4-х весьма низких содержаний циркония ($7 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-3}\%$ Zr) (рис. 7). Экстраполяцию полученной зависимости на широкий диапазон содержаний циркония, как это сделали авторы, следует считать весьма приближенной. В последнее время Инуе и соавторами (2008 г.) вновь исследована зависимость растворимости кислорода в жидком железе от содержания циркония, результаты этой работы также приведены на рис. 7. Изученный интервал содержаний циркония в этой работе существенно шире ($2 \cdot 10^{-3} \div 0,65\%$ Zr). Как видно из рис. 7, результаты работ Китамуры и Инуе хорошо дополняют друг друга. На рис. 7 приведены также приведенные в справочнике *Steelmaking Data Sourcebook* (1988 г.) данные работ Фруэхана (1974 г.) и Янке и Фишера (1976 г.), экспериментальные результаты которых близки к рекомендуемым, однако определенная в этих работах раскислительная способность циркония в железе несколько ниже, чем в работах Китамуры и Инуе.

Оксид ZrO_2 при 1873 К твердый ($T_{пл} = 2953$ К), поэтому $a_{ZrO_2} = 1$. Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием циркония, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[O, \%]_{Fe-Ni} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(50)} - \lg[Zr, \%] - \left[e_{Zr(Fe-Ni)}^{Zr} + 2e_{O(Fe-Ni)}^{Zr} \right] [Zr, \%] - \left[2e_{O(Fe-Ni)}^O + e_{Zr(Fe-Ni)}^O \right] (K_{(50)} / [Zr, \%])^{1/2} \right\} \quad (51)$$

или в общем виде

$$\lg[O, \%]_{Fe-Ni} = A - \frac{1}{2}\lg[Zr, \%] + B[Zr, \%] + C/[Zr, \%]^{1/2}. \quad (52)$$

Совместная обработка экспериментальных данных работ Китамуры и Инуе по уравнению (52) с использованием математической программы Quattro Pro дает следующие значения коэффициентов в этом уравнении при 1873 К

$$\lg[O, \%]_{Fe} = -4,179 - \frac{1}{2}\lg[Zr, \%] + 2,418[Zr, \%] + 0,680 \cdot 10^{-3} / [Zr, \%]^{1/2}. \quad (53)$$

В уравнении (52)

$$A = 1/2 \lg K_{(1)}; \quad B = -1/2 [e_{\text{Zr(Fe-Ni)}}^{\text{Zr}} + 2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{Zr}}]; \quad C = -1/2 [2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{O}} + e_{\text{Zr(Fe-Ni)}}^{\text{O}}] (K_{(50)})^{1/2}.$$

С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (53), значения $e_{\text{O(Fe)}}^{\text{O}} = -0,17$ и того факта, что $\epsilon_{\text{Zr}}^{\text{O}} = \epsilon_{\text{O}}^{\text{Zr}}$, получим: $e_{\text{Zr(Fe)}}^{\text{O}} = -20,21$; $e_{\text{O(Fe)}}^{\text{Zr}} = -3,54$; $e_{\text{Zr(Fe)}}^{\text{Zr}} = 2,25$; $\lg K_{(50)(\text{Fe})} = -8,359$.

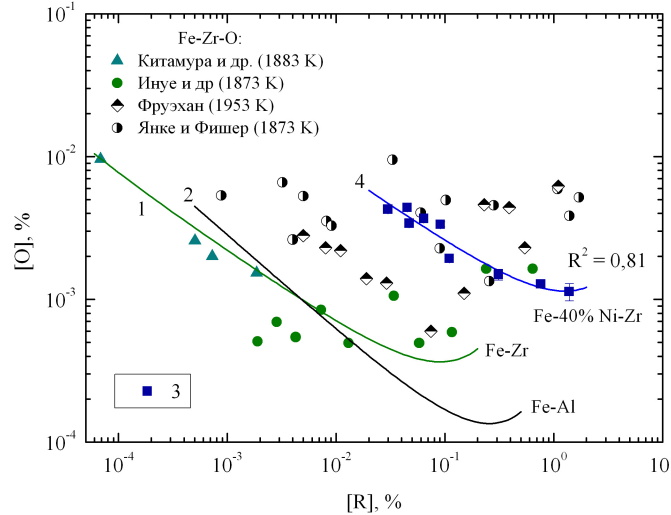


Рис. 7. Зависимость равновесной концентрации кислорода в чистом железе (1, 2) и в расплаве Fe-40% Ni (4) от содержания циркония (1, 4) и алюминия (2)
1 – расчет по уравнению (53); 2 – Steelmaking Data Sourcebook (1988 г.);
3 – эксперимент; 4 – расчет по уравнению (54)

На рис. 7 приведена также зависимость растворимости кислорода в расплавах железа от содержания алюминия при 1873 К (кривая 2) по данным Steelmaking Data Sourcebook (1988 г.). Как видно из приведенных данных, при содержаниях циркония до ~0,006% он обладает чуть более высокой раскислительной способностью, чем алюминий; при более высоких содержаниях циркония раскислительная способность алюминия выше, чем циркония.

Результаты экспериментов по раскислению сплава Fe-40% Ni цирконием приведены на рис. 7 в сравнении с данными для железа. Содержание циркония в расплаве изменялось от 0,03 до 1,39%. Сравнение экспериментальных результатов и литературных данных по раскислительной способности циркония в расплавах чистого железа, приведенных на рис. 7, показывает, что раскислительная способность циркония в расплаве Fe-40% Ni несколько ниже, чем в чистом железе. Это связано с тем, что по мере возрастания содержания никеля в расплаве силы связей циркония с основой расплава увеличиваются в гораздо большей степени ($\gamma_{\text{Zr(Fe)}}^{\text{O}} = 0,043$; $\gamma_{\text{Zr(Ni)}}^{\text{O}} = 6,48 \cdot 10^{-6}$), чем ослабевают силы связей кислорода ($\gamma_{\text{O(Fe)}}^{\text{O}} = 0,0105$; $\gamma_{\text{O(Ni)}}^{\text{O}} = 0,357$). Аналогичная картина наблюдается и в случае расплавов систем Fe-Ni-Ti-O. Обработка экспериментальных данных по уравнению (52) дает следующие значения коэффициентов в этом уравнении при 1873 К

$$\lg [O, \%]_{(\text{Fe-40\% Ni})}^{\text{эксп}} = -3,111 - 1/2 \lg [Zr, \%] + 0,172 [Zr, \%] + 2,856 \cdot 10^{-3} / [Zr, \%]^{1/2}. \quad (54)$$

С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (54) и значения $e_{\text{O(Fe-40\%Ni)}}^{\text{O}} = -0,104$ для сплава Fe-40% Ni при 1873 К получили: $e_{\text{Zr(Fe-40\%Ni)}}^{\text{O}} = -7,16$; $e_{\text{O(Fe-40\%Ni)}}^{\text{Zr}} = -1,25$; $e_{\text{Zr(Fe-40\%Ni)}}^{\text{Zr}} = 2,16$, $\lg K_{(50)(\text{Fe-40\%Ni})} = -6,221$.

Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум. Для определения содержаний циркония ($[Zr, \%]'$), которым соответствуют минимальные концентрации кислорода ($[O, \%]_{\min}$) было использовано уравнение (23). В случае оксида ZrO_2 уравнение (23) примет вид

$$[Zr, \%]' = -\frac{1}{2,3} \cdot \frac{1}{(e_{Zr}^{Zr} + 2 \cdot e_O^{Zr})} \quad (55)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (55) значения содержаний циркония и соответствующие им минимальные концентрации кислорода:

Ni, %	0	40
$[Zr]'$, %	0,09	1,28
$[O]_{\min}$, %	0,00037	0,00114

Положение минимальных концентраций кислорода смещается в сторону более высоких содержаний циркония по мере увеличения содержания никеля в расплаве (рис. 7): от 0,09% Zr для чистого железа до 1,28% Zr для сплава Fe-40% Ni.

Глава 7.

В седьмой главе обобщены данные о термодинамике растворов кислорода и раскислительной способности углерода, ванадия, титана и циркония в сравнении с литературными данными для хрома, марганца, кремния и алюминия в железоникелевых расплавах.

Значения константы равновесия реакции (17) взаимодействия элемента-раскислителя (R) с кислородом, растворенным в расплаве, приведены на рис. 8. Значения констант равновесия приведены для реакции взаимодействия элементов с одним атомом кислорода, растворенным в расплаве, что позволяет сделать сравнение приведенных зависимостей более наглядным. Как видно из приведенных данных, величина константы равновесия реакции в случае хрома, марганца и углерода существенно снижается по мере увеличения содержания никеля в расплаве, а, следовательно, существенно снижаются равновесные концентрации кислорода в расплаве. Это можно объяснить существенным ослаблением сил связей атомов кислорода в расплаве ($\gamma_{O(Fe)}^\circ = 0,0105$; $\gamma_{O(Ni)}^\circ = 0,357$) по мере возрастания содержания никеля и ослаблением сил связей атомов углерода ($\gamma_{C(Fe)}^\circ = 0,538$; $\gamma_{C(Ni)}^\circ = 0,82$) или слабым изменением сил связей в случае марганца ($\gamma_{Mn(Fe)}^\circ = 1,44$; $\gamma_{Mn(Ni)}^\circ = 1,50$) и хрома ($\gamma_{Cr(Fe)}^\circ = 1,14$; $\gamma_{Cr(Ni)}^\circ = 0,46$). В случае ванадия и кремния по мере увеличения содержания никеля в расплаве величина константы равновесия снижается не так существенно, поскольку, хотя и имеет место существенное ослабление сил связей атомов кислорода в расплаве, однако, одновременно возрастают силы связей атомов ванадия ($\gamma_{V(Fe)}^\circ = 0,1$; $\gamma_{V(Ni)}^\circ = 0,011$) и кремния ($\gamma_{Si(Fe)}^\circ = 0,0013$; $\gamma_{Si(Ni)}^\circ = 0,00009$). В случае титана при увеличении содержания никеля в расплаве до 30 – 40% наблюдается снижение раскислительной способности титана. Для алюминия же снижение раскислительной способности наблюдается при увеличении содержания никеля в расплаве до ~50%. Затем раскислительная способность начинает расти: в случае титана она значительно выше в никеле, чем в железе, а в случае алюминия раскислительная способность в никеле такая же, как в железе. Это можно объяснить тем, что по мере возрастания содержания никеля, с одной стороны, существенно ослабляются силы связей атомов кислорода в расплаве, а с другой, – значительно возрастают силы связей атомов титана ($\gamma_{Ti(TB)(Fe)}^\circ = 0,0083$; $\gamma_{Ti(TB)(Ni)}^\circ = 0,00019$) и алюминия ($\gamma_{Al(Fe)}^\circ = 0,049$; $\gamma_{Al(Ni)}^\circ = 0,00022$) с основой.

Коэффициент активности при бесконечном разбавлении γ_R° характеризует величину сил связей между растворенным элементом и основой раствора. Зависимость величины γ_R° от состава сплава для изученных элементов-раскислителей приведена на рис. 9. У никеля сродство к кислороду существенно ниже, чем у железа: от железа к никелю коэффициент γ_O° возрастает больше чем на порядок. В случае хрома, марганца и углерода коэффициент γ_R° от железа к никелю меняется весьма мало, т.е. состав железоникелевого сплава незначительно влияет на силы связей этих элементов в расплаве. В случае ванадия коэффициент γ_V° снижается на порядок, что говорит о значительном упрочнении сил связей ванадия по мере увеличения содержания никеля в расплаве. В гораздо большей степени снижается коэффициент γ_R° в случае кремния, титана и алюминия. Это говорит о том, что в связи с упрочнением сил связей этих элементов в расплаве их раскислительная способность не будет возрастать в той мере, которая ожидаема в связи со снижением сил связей кислорода в расплаве по мере увеличения содержания никеля, а для некоторых составов сплавов раскислительная способность даже может снижаться. Этот факт следует учитывать при выборе элемента-раскислителя для получения требуемой низкой концентрации кислорода в расплаве.

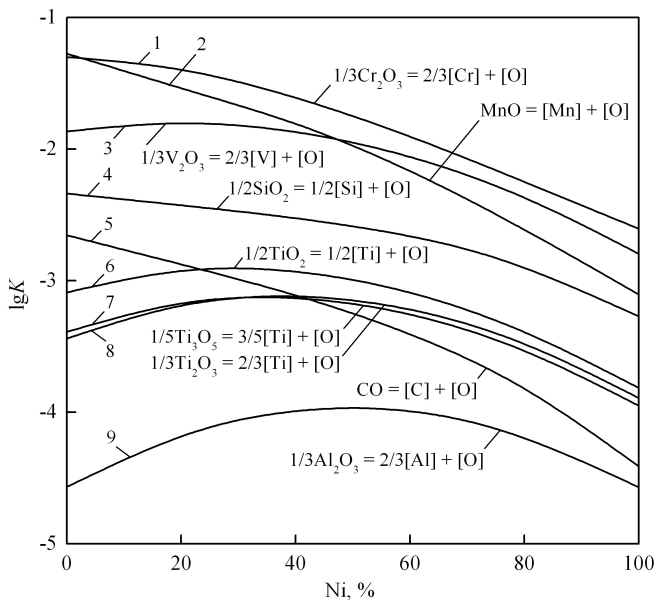


Рис. 8.

Рис. 8. Зависимости констант равновесия реакций раскисления расплавов системы Fe-Ni хромом (1), марганцем (2), ванадием (3), кремнием (4), углеродом (5), титаном (6 – 8) и алюминием (9) от содержания никеля при 1873 К

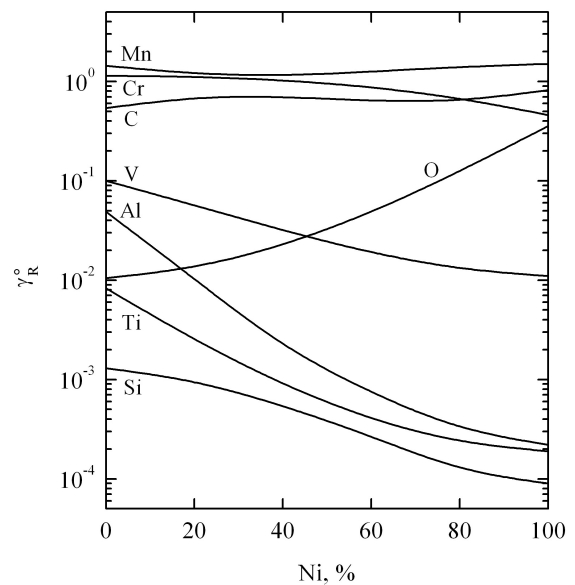


Рис. 9.

Рис. 9. Зависимость величины коэффициента активности при бесконечном разбавлении γ_R° в расплавах системы Fe-Ni для кислорода, марганца, хрома, углерода, ванадия, алюминия, титана и кремния от содержания никеля при 1873 К

Используя полученные данные и данные работ Дашевского и соавторов, были построены кривые растворимости кислорода в расплавах Fe-Ni-R (R = Cr, Mn, V, Si, C, Ti, Zr и Al) для сплавов различного состава (рис. 10). Горизонтальными штриховыми линиями показана растворимость кислорода в железоникелевых расплавах каждого состава. В чистом железе (рис. 10а) наибольшая раскислительная способность наблюдается у алюминия, немногим меньшая – у циркония и достаточно высокая раскислительная способность у титана. В порядке убывания

раскислительной способности элементы можно расположить в ряд: углерод, кремний, ванадий, марганец, хром. В сплаве Fe-20% Ni (рис. 10б) раскислительная способность алюминия несколько снижается, но по-прежнему высокая. Раскислительная способность титана ниже, чем у углерода, а у ванадия ниже, чем у марганца. В сплаве Fe-40% Ni (рис. 10в) наиболее сильным раскислителем также является алюминий. Раскислительная способность углерода несколько выше, чем у циркония, а у титана ниже, чем у кремния. Раскислительная способность марганца, хрома и ванадия значительно ниже. В сплавах Fe-60% Ni (рис. 10г) и Fe-80% Ni (рис. 10д) наибольшая раскислительная способность наблюдается у углерода и алюминия. В чистом никеле (рис. 10е) наибольшей раскислительной способностью обладает углерод. Изменение раскислительной способности элементов по мере возрастания содержания никеля в расплаве связано как с изменением сил связей элементов-раскислителей и кислорода с основой ($\gamma_{R(Fe-Ni)}^{\circ}$, $\gamma_{O(Fe-Ni)}^{\circ}$), так и с изменением их активности в расплаве ($e_{O(Fe-Ni)}^O$, $e_{R(Fe-Ni)}^R$, $e_{O(Fe-Ni)}^R$, $e_{R(Fe-Ni)}^O$).

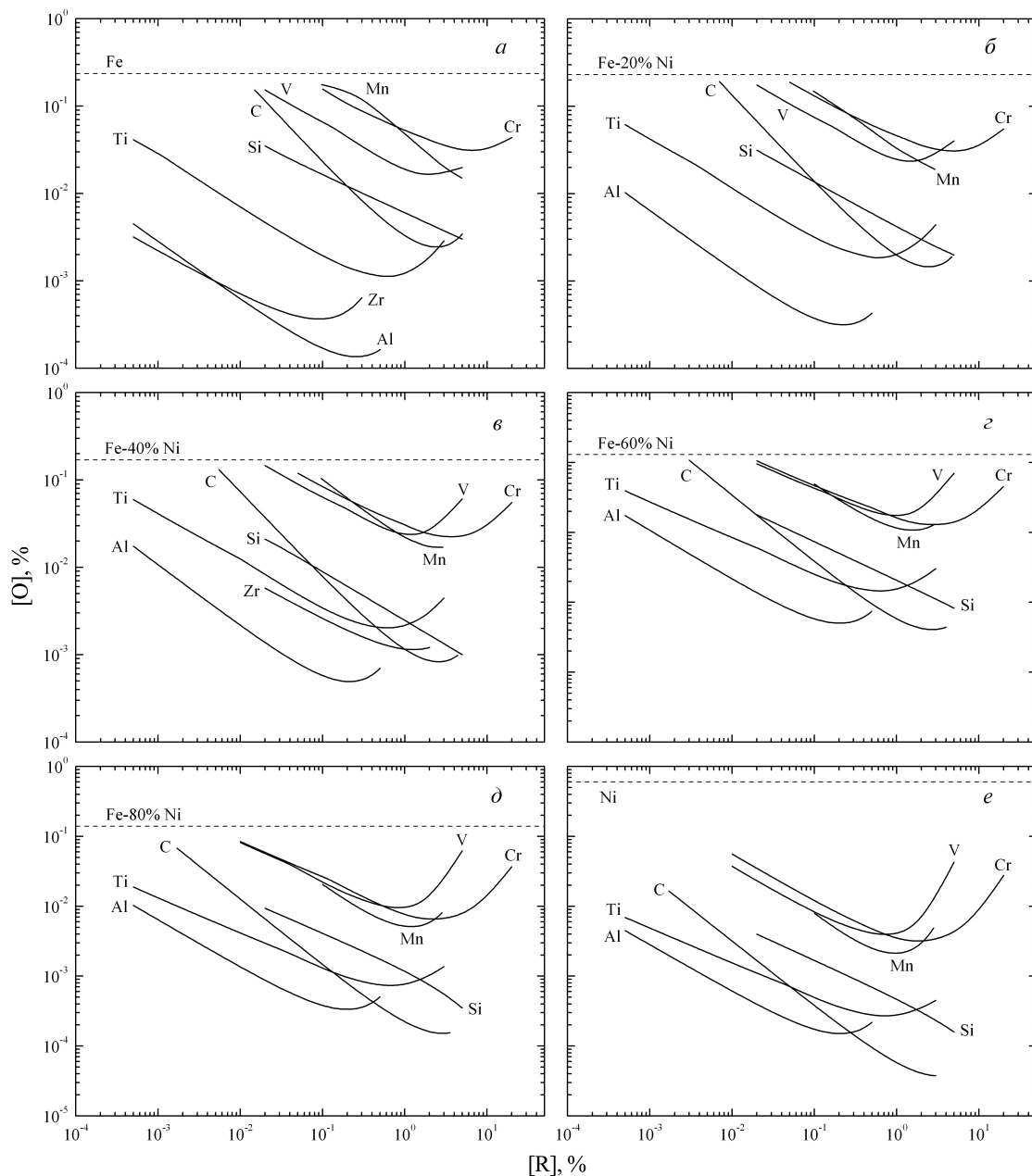


Рис. 10. Зависимости концентрации кислорода в расплавах системы Fe-Ni от содержания элемента-раскислителя при 1873 К

Зависимость содержания элементов-раскислителей в точках минимума на кривых растворимости кислорода от содержания никеля в расплаве приведена на рис. 11. В случае хрома, марганца, ванадия и алюминия по мере повышения содержания никеля в расплаве концентрация элемента-раскислителя в точке минимума уменьшается, а в случае углерода и титана – увеличивается.

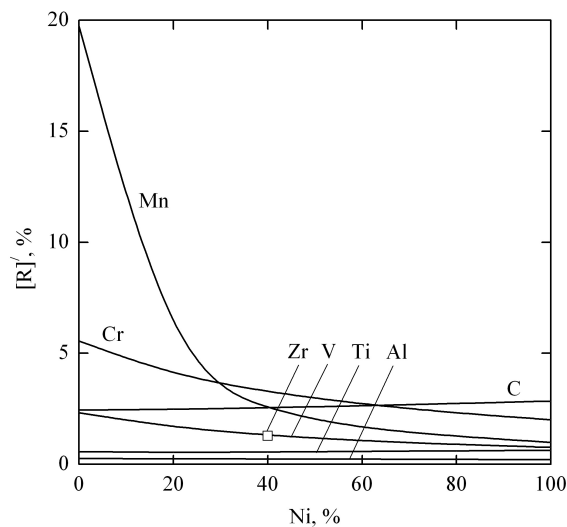


Рис. 11. Зависимость содержания элемента-раскислителя в точке минимума ($[\%R]'$) на кривых растворимости кислорода от содержания никеля в расплавах Fe-Ni при 1873 К

Общие выводы

1. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах систем Fe-Ni, содержащих углерод, ванадий и титан при 1873 К в широком диапазоне составов сплавов. Определены константы равновесия реакций взаимодействия элемента-раскислителя с кислородом, коэффициенты активности элемента-раскислителя при бесконечном разбавлении, параметры взаимодействия, значения равновесных концентраций кислорода в широком диапазоне составов сплавов для систем Fe-Ni-C-O, Fe-Ni-V-O и Fe-Ni-Ti-O.

2. Определены значения минимумов растворимости кислорода в широком диапазоне составов сплавов для систем Fe-Ni-C-O, Fe-Ni-V-O, Fe-Ni-Ti-O, а также для систем Fe-Zr-O и Fe-40% Ni-Zr-O. В случае ванадия по мере повышения содержания никеля в расплаве концентрация элемента-раскислителя в точке минимума уменьшается, а в случае углерода и титана – увеличивается.

3. Показано, что равновесная концентрация кислорода в расплаве Fe-Ni-C определяется не составом газовой фазы над расплавом, а составом непромешиваемого газового слоя над металлом. При содержании углерода в расплаве более 1,5–2% равновесная концентрация кислорода при любом составе газовой фазы такая же, как и в случае, когда газовая фаза состоит только из оксида углерода при давлении 1 атм.

4. Определены значения содержаний ванадия и титана в точках равновесия между оксидными фазами в широком диапазоне составов сплавов для систем Fe-Ni-V-O и Fe-Ni-Ti-O.

5. Впервые показано, что в расплавах Fe-Ni-V и Fe-Ni-Ti по мере повышения содержания никеля в расплаве раскислительная способность ванадия и титана снижается, и только после 20% Ni в случае ванадия и 40% Ni в случае титана она начинает возрастать. Это связано с тем, что первоначально преобладает усиление сил связей ванадия и титана с основой расплава, а затем начинает преобладать ослабление сил связей кислорода с основой расплава.

6. Впервые экспериментально исследована растворимость кислорода в расплавах Fe-40%Ni-C, Fe-60%Ni-C, Fe-80%Ni-C, Fe-40%Ni-V, Fe-40%Ni-Ti и Fe-40%Ni-Zr. На основании экспериментальных данных для системы Fe-40%Ni-Zr впервые определены значения константы равновесия реакции взаимодействия циркония и кислорода, а также значения параметров взаимодействия e_{Zr}^O , e_O^{Zr} и e_{Zr}^{Zr} .

7. По заключению ОАО «Металлургический завод Электросталь» полученные результаты будут использованы при разработке оптимальных технологических схем при производстве качественных железоникелевых сплавов.

Публикации по теме диссертации

1. Александров А.А. Исследование растворимости кислорода в расплавах системы Fe-Ni, содержащих углерод // Труды ежегодной конференции молодых специалистов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. 2005. С. 48 – 52.
2. Александров А.А., Макаров М.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в расплавах Fe-Ni, содержащих углерод // Металлы. 2006. № 4. С. 3 – 10.
3. Александров А.А. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni, содержащих углерод // Труды ежегодной конференции молодых специалистов ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. 2006. С. 159 – 164.
4. Александров А.А., Дашевский В.Я., Линчевский Б.В. Раскислительная способность углерода в расплавах железо-никель // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIII Международной конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. Ч. 1. С. 42 – 43.
5. Александров А.А. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni-V // Перспективные материалы. 2007. Спец. выпуск (ноябрь). С. 304 – 310.
6. Александров А.А., Макаров М.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni-V // Металлы. 2008. № 1. С. 17 – 27.
7. Александров А.А., Макаров М.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni-C // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2008. № 1. С. 3 – 12.
8. Линчевский Б.В., Дашевский В.Я., Александров А.А. Раскислительная способность углерода в расплавах железо-никель // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 2008. № 3. С. 3 – 6.
9. Александров А.А., Дашевский В.Я., Макаров М.А., Спрыгин Г.С. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni-Ti // Металлы. 2008. № 4. С. 3 – 13.
10. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni-Ti // Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Екатеринбург: УрО РАН. 2008. Т. 3. С. 129 – 132.
11. Александров А.А. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni-Ti // Перспективные материалы. 2008. Спец. выпуск (5). Ноябрь, 2008. С. 515 – 520.
12. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation Equilibrium of Vanadium in the Iron-Nickel Melts // ISIJ International. 2009. V. 49. No. 2. P. 149 – 155.
13. Линчевский Б.В., Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в расплавах железо-никель-ванадий // Труды 10-го Конгресса сталеплавильщиков. Магнитогорск (13 – 17 октября 2008 г.). – М: Черметинформация. 2009. С. 481 – 484.
14. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Solubility of Oxygen in Carbon-containing Fe-Ni Melts // Rare Metals. V. 28. Spec. Issue. October 2009. P. 383 – 387.

15. Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворы кислорода в железоникелевых расплавах // Межрегиональный сборник научных трудов под ред. В.М. Колокольцева «Теория и технология металлургического производства». – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ». 2009. Вып. 9. С. 155 – 160.
16. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation Equilibrium of Titanium in the Iron-Nickel Melts // ISIJ International. 2010. V. 50. No. 1. P. 44 – 52.