

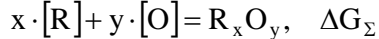
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ.

Казаков А.А., Рябошук С.В.

Раскисление жидкого железа марганцем, кремнием и алюминием.

1. Теоретические основы работы

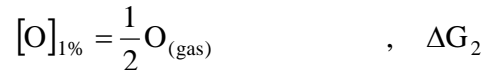
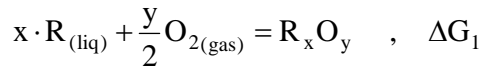
Рассмотрим реакцию раскисления (1.1):



Равновесие этой реакции определяется уравнением изотермы (1.2):

$$\Delta G_\Sigma = -RT \ln \frac{a_{R_x O_y}}{a_{[R]}^x a_{[O]}^y}$$

Представим реакцию (1.1), как сумму реакций, для которых изменения энергии Гиббса известны (1.3), (1.4), (1.5):



В этом случае левая часть уравнения (1.2) может быть записана как сумма (1.6):

$$\Delta G_\Sigma = \Delta G_1 + y \cdot \Delta G_2 + x \cdot \Delta G_3$$

Активности $a_{[R]}$ и $a_{[O]}$ вычисляются по известной из теории растворов формуле (1.7):

$$\lg a_i = \lg [i] + \sum_{j=2}^n e_i^j [j] + \sum_{j=2}^n r_i^j [j]^2$$

где

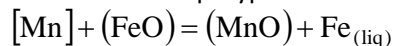
a_i - активность i -го элемента; $[i]$ - концентрация i -го элемента; $[j]$ - концентрация j -го элемента

e_i^j, r_i^j - параметры взаимодействия элементов в растворе.

Расчет активности продуктов раскисления $a_{R_x O_y}$, входящей в правую часть уравнения (1.2), необходимо рассмотреть индивидуально для каждого раскислителя.

1.1 Раскисление марганцем

При введении марганца в сталь образуются продукты раскисления, состоящие из FeO и MnO. Состав продуктов раскисления зависит от концентрации марганца в стали и температуры и может быть рассчитан по формуле (1.8):



Учитывая, что рассматриваемые оксиды образуют практически совершенные растворы, т.е.

$$(1.9) \quad a_{MeO} = N_{MeO}, \quad N_{FeO} + N_{MnO} = 1$$

Можно написать уравнение для константы равновесия реакции (1.8):

$$\lg \frac{N_{MnO}}{N_{FeO} a_{[Mn]}} = \frac{7110}{T} - 3.375$$

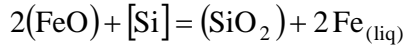
(1.10)

Откуда после преобразований находим (1.11):

$$a_{MnO} = N_{MnO} = \frac{a_{[Mn]}}{a_{[Mn]} + \exp\left(\left(-\frac{7110}{T} + 3.375\right) \cdot 2.303\right)}$$

1.2 Раскисление кремнием

Состав продуктов раскисления можно вычислить, рассмотрев равновесие реакции (1.12):



Константа равновесия этой реакции (1.13):

$$\lg K_{\text{SiO}_2} = \lg \left(\frac{N_{(\text{SiO}_2)}}{N_{(\text{FeO})}^2 a_{[\text{Si}]}} \right) = \frac{14775}{T} - 6.34$$

Откуда находим (FeO) в продуктах раскисления (1.14):

$$N_{(\text{FeO})} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 a_{[\text{Si}]} K_{\text{SiO}_2}}}{2 a_{[\text{Si}]} K_{\text{SiO}_2}}$$

Можно показать, что при расчете раскисления кремнием справедливо приближение (1.15):

$$a_{\text{SiO}_2} \approx 1$$

1.3 Раскисление алюминием

Можно показать, что при расчете раскисления алюминием справедливо приближение (1.16):

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 1$$

2. Построение изотермы реакции раскисления

Для удобства записи, поставим в соответствие каждому рассматриваемому элементу целочисленный идентификатор:

$$(\text{O} \text{ Mn} \text{ Si} \text{ Al}) := (0 \ 1 \ 2 \ 3)$$

Стехиометрические коэффициенты (x, y в уравнении 1.1) можно записать в виде матрицы:

$$\text{stoi} := \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \end{pmatrix}$$

Изменение энергии Гиббса для реакций образования оксидов из чистых реагентов (1.3):

$$\Delta G1(\text{elem}, T) := \begin{cases} -402626 + 87.78 \cdot T & \text{if elem} = \text{Mn} \\ -949487 + 196.44 \cdot T & \text{if elem} = \text{Si} \\ -1697992 + 337.69 \cdot T & \text{if elem} = \text{Al} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

Изменение энергии Гиббса при выделении кислорода в газовую фазу из 1%-го раствора в железе (1.4):

$$\Delta G2(T) := 117152 + 2.89 \cdot T$$

Изменение энергии Гиббса при выделении раскислителя в жидкую фазу из 1%-го раствора (1.5):

$$\Delta G3(\text{elem}, T) := \begin{cases} -5523 + 39.12 \cdot T & \text{if elem} = \text{Mn} \\ 131796 + 17.32 \cdot T & \text{if elem} = \text{Si} \\ 62760 + 23.85 \cdot T & \text{if elem} = \text{Al} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

Полное изменение энергии Гиббса при реакции (1.1) равно:

$$\Delta G\Sigma(\text{elem}, T) := \Delta G1(\text{elem}, T) + \text{stoi}_{, \text{elem}} \cdot \Delta G2(T) + \text{stoi}_{, \text{elem}} \cdot \Delta G3(\text{elem}, T)$$

Зависимость параметров взаимодействия от температуры в общем случае имеет вид:

$$e_i^j(T) = A_{i,j} + \frac{B_{i,j}}{T} \quad r_i^j(T) = C_{i,j} + \frac{D_{i,j}}{T}$$

Таблицы коэффициентов А,В,С и D приведены ниже:

$$A := \begin{pmatrix} 0.734 & 0 & 0 & 7.15 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.089 & 0 \\ 11.95 & 0 & 0 & 0.011 \end{pmatrix}$$

$$B := \begin{pmatrix} -1750 & -0.021 \cdot 1873 & -0.131 \cdot 1873 & -20600 \\ -0.083 \cdot 1873 & 0 & 0 & 0 \\ -0.23 \cdot 1873 & 0 & 34.5 & 0 \\ -34740 & 0 & 0 & 63 \end{pmatrix}$$

$$C := \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.0055 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.0011 \end{pmatrix}$$

$$D := \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1.7 \cdot 1873 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6.5 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.17 \end{pmatrix}$$

Таким образом, параметры взаимодействия могут быть записаны в виде функций:

$$e_{i,j}(T) := A_{i,j} + \frac{B_{i,j}}{T}$$

$$r_{i,j}(T) := C_{i,j} + \frac{D_{i,j}}{T}$$

Логарифм коэффициента активности элемента X в присутствии элемента Y:

$$\lg y(X, Y, xX, xY, T) := e(X, Y, T) \cdot xY + e(X, X, T) \cdot xX + r(X, Y, T) \cdot xY^2 + r(X, X, T) \cdot xX^2$$

где xX и xY - концентрации элементов X и Y.

Активность оксида марганца:

$$a_{MnO}(xMn, xO, T) := \frac{a_{Mn} \left(a_{Mn} \leftarrow x_{Mn} \cdot 10^{\lg y(_Mn, _O, x_{Mn}, xO, T)} \right)}{a_{Mn} + \exp \left[2.303 \cdot \left(3.375 - \frac{7110}{T} \right) \right]}$$

Логарифм константы равновесия реакции (1.1):

$$\lg K(X, xX, xO, T) := \begin{cases} \lg aX \leftarrow \log(xX) + \lg(\gamma(X, _O, xX, xO, T)) \\ \lg aO \leftarrow \log(xO) + \lg(\gamma(_O, X, xO, xX, T)) \\ \lg aXO \leftarrow \text{if}(X = _Mn, \log(aMnO(xX, xO, T)), 0) \\ \lg aXO - \text{stoi}_{j, X} \cdot \lg aX - \text{stoi}_{i, X} \cdot \lg aO \end{cases}$$

Универсальная газовая постоянная:

$$\underline{R} := 8.314510$$

$$\text{stoi}_{j, _Si} = 1$$

Решения уравнения (1.2) можно искать как корни следующей функции:

$$\text{stoi}_{i, _Si} = 2$$

$$\Delta(X, xX, xO, T) := \Delta G \Sigma(X, T) + \ln(10) \cdot R \cdot T \cdot \lg K(X, xX, xO, T)$$

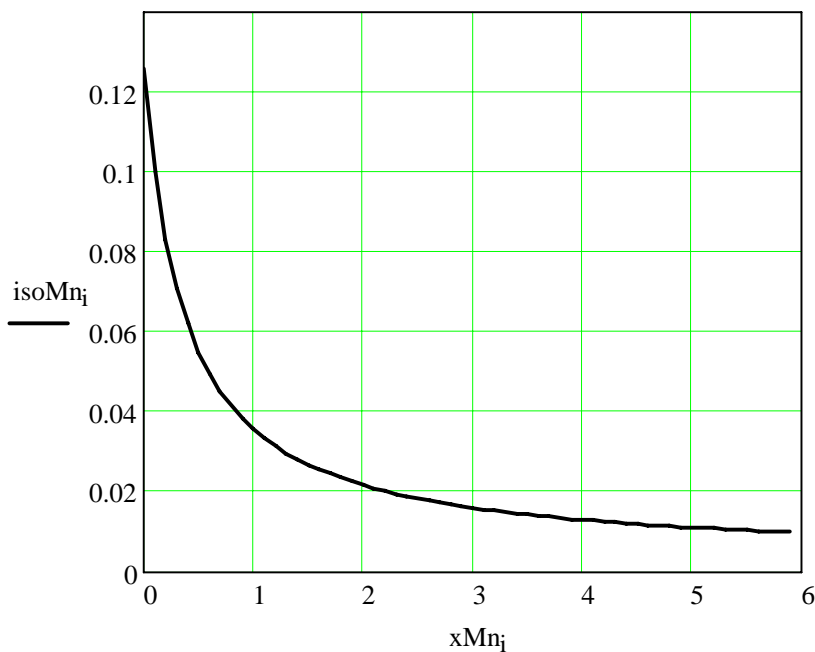
2.1 Изотерма раскисления железа марганцем:

$$i := 0..59$$

$$xMn_i := i \cdot 0.1 + 0.01$$

$$xO := 10^{-2}$$

$$\text{isoMn}_i := \text{root}(\Delta(_Mn, xMn_i, xO, 1873), xO)$$



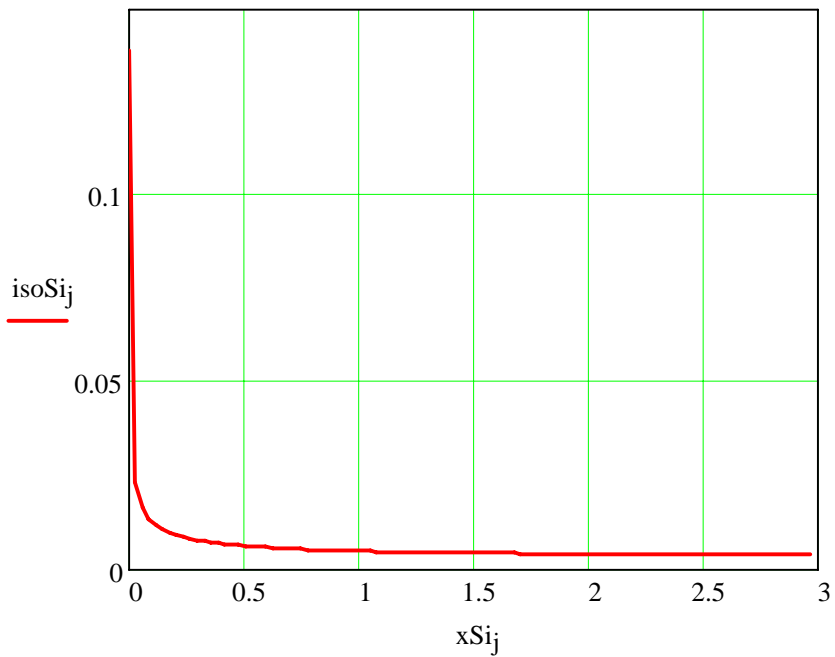
2.2 Изотерма раскисления железа кремнием:

$$j := 0..99$$

$$xSi_j := j \cdot 3 \cdot 10^{-2} + 10^{-3}$$

$$xO := 10^{-2}$$

$$\text{isoSi}_j := \text{root}(\Delta(_Si, xSi_j, xO, 1873), xO)$$



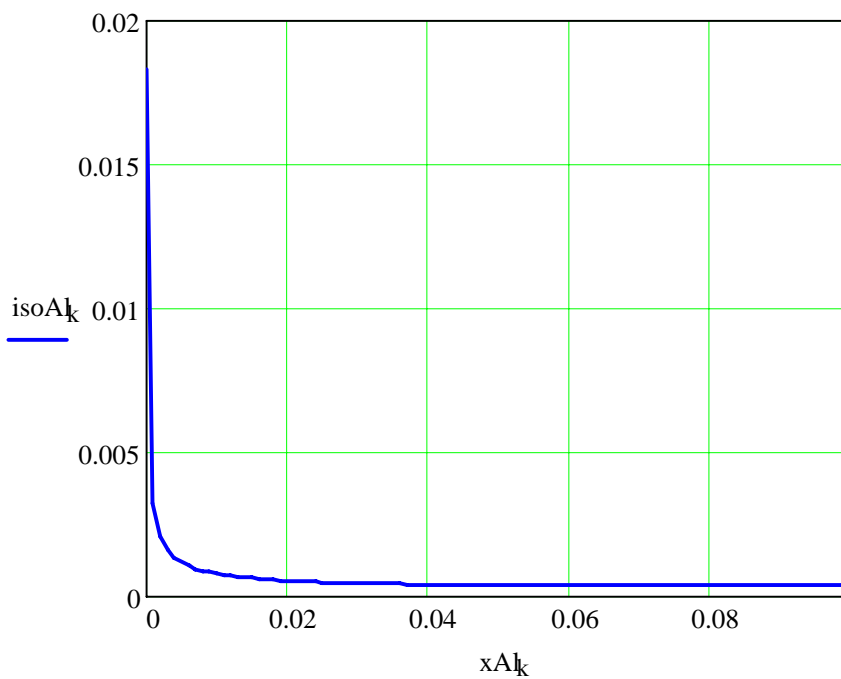
2.3 Изотерма раскисления железа алюминием:

$k := 0..99$

$x_{A_k} := k \cdot 10^{-3} + 10^{-4}$

$x_{O} := 10^{-4}$

$iso_{A_k} := \text{root}(\Delta(_Al, x_{A_k}, x_{O}, 1873), x_{O})$



3. Расчет состава продуктов раскисления

3.1 Раскисление марганцем

Мольные доли MnO и FeO, образующихся при раскислении железа марганцем, рассчитываются по формуле (1.11). Соответствующие им массовые концентрации равны:

$$(MnO) = \frac{71 N_{MnO}}{71 N_{MnO} + 72 N_{FeO}} = \frac{71 N_{MnO}}{72 - N_{MnO}} = 71 \frac{a_{MnO}}{72 - a_{MnO}}$$

$$(FeO) = \frac{72 N_{FeO}}{71 N_{MnO} + 72 N_{FeO}} = \frac{72 (1 - N_{MnO})}{72 - N_{MnO}} = 72 \frac{1 - a_{MnO}}{72 - a_{MnO}}$$

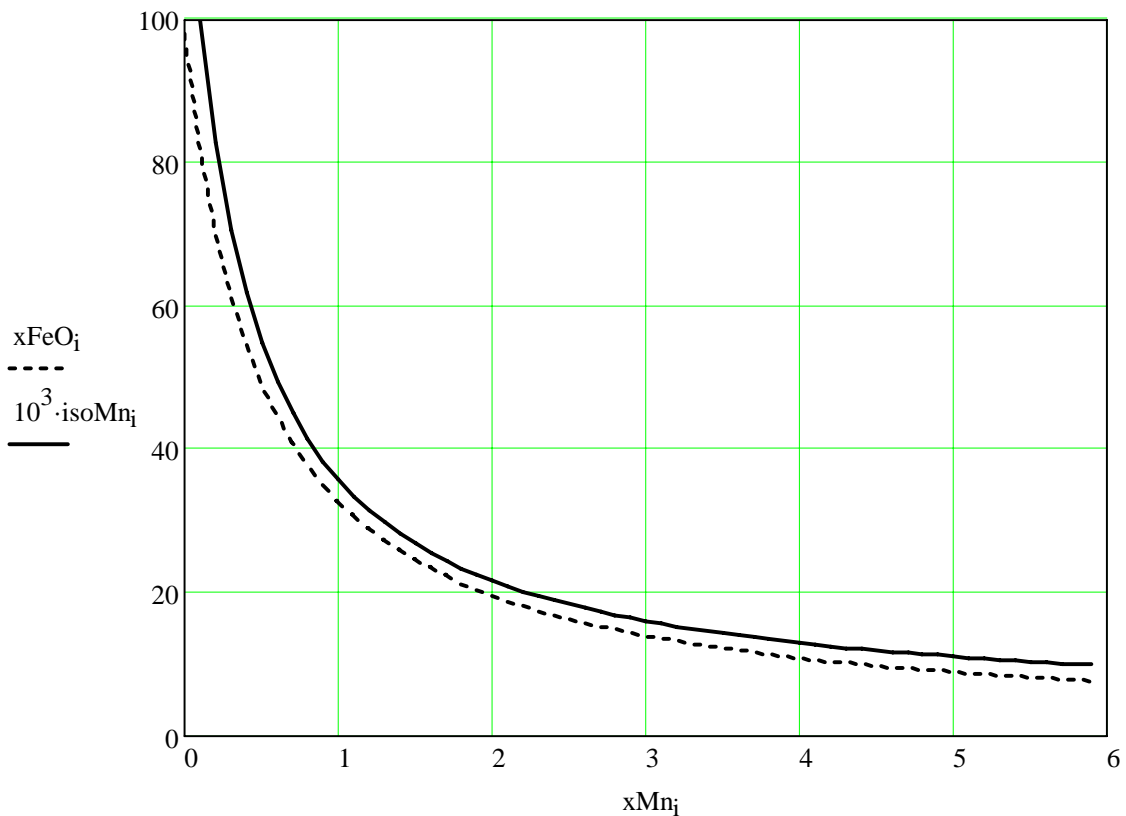
Записав эти выражения в виде функций, получаем:

$$X_{MnO}(x_{Mn}, x_O, T) := 71 \cdot \frac{a_{MnO}(x_{Mn}, x_O, T)}{72 - a_{MnO}(x_{Mn}, x_O, T)} \cdot 100$$

$$X_{FeO}(x_{Mn}, x_O, T) := 72 \cdot \frac{1 - a_{MnO}(x_{Mn}, x_O, T)}{72 - a_{MnO}(x_{Mn}, x_O, T)} \cdot 100$$

Построим на одном графике изотерму реакции раскисления железа марганцем и изменение массовой концентрации FeO в продуктах раскисления:

$$x_{FeO_i} := X_{FeO}(x_{Mn_i}, isoMn_i, 1923)$$



Численные значения вдоль оси абсцисс соответствуют массовым процентам для концентрации (FeO) и массовым процентам умноженным на 1000 для концентрации растворенного кислорода.

3.2 Раскисление кремнием

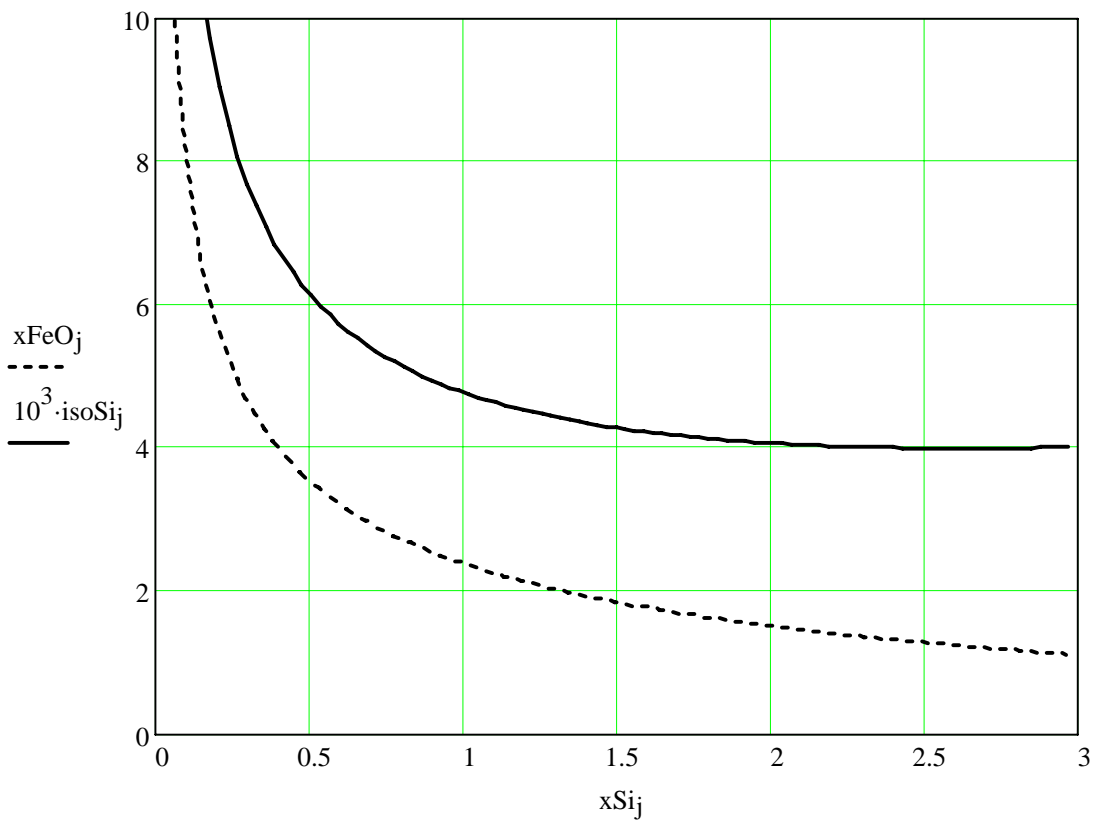
Мольная доля FeO в продуктах раскисления рассчитывается по формуле (1.14). Соответствующая массовая концентрация равна:

$$(FeO) = \frac{72 N_{FeO}}{72 N_{FeO} + 60 N_{SiO_2}} \cdot 100 = \frac{600 N_{FeO}}{5 + N_{FeO}}$$

Запишем это выражение в виде функции MathCad-a:

$$\begin{aligned}
 X_{\text{FeO}}(x_{\text{Si}}, x_{\text{O}}, T) := & \left| \begin{aligned}
 a_{\text{Si}} &\leftarrow x_{\text{Si}} \cdot 10^{\lg(_Si, _O, x_{\text{Si}}, x_{\text{O}}, T)} \\
 K_{\text{SiO}_2} &\leftarrow 10^{\frac{18520}{T} - 6.6} \\
 N_{\text{FeO}} &\leftarrow \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot a_{\text{Si}} \cdot K_{\text{SiO}_2}}}{2 \cdot a_{\text{Si}} \cdot K_{\text{SiO}_2}} \\
 &\frac{6 \cdot N_{\text{FeO}}}{5 + N_{\text{FeO}}} \cdot 100
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

$$x_{\text{FeO}_j} := X_{\text{FeO}}(x_{\text{Si}_j}, \text{isoSi}_j, 1873)$$



Численные значения вдоль оси абсцисс соответствуют массовым процентам для концентрации (FeO) и массовым процентам умноженным на 1000 для концентрации растворенного кислорода.