

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ.

Казаков А.А., Рябошук С.В.

## Растворимость водорода в жидкой стали.

---

### 1. Растворимость водорода в чистом железе

#### 1.1 Теория

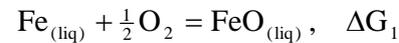
Растворимость водорода в условиях производства стали определяется давлением паров воды над расплавом. Процесс растворения водорода описывается реакцией **(1.1)**:



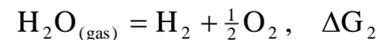
т.е. пары воды взаимодействуют с жидким железом, которое окисляется до FeO и переходит в шлак, а водород растворяется в расплаве железа.

Чтобы рассчитать изменение энергии Гиббса этой реакции представим ее как сумму нескольких стандартных реакций, для которых известны  $\Delta G$ :

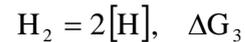
#### **(1.2)**



#### **(1.3)**



#### **(1.4)**



Тогда, в соответствии с законом Гесса **(1.5)**:

$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

Считая, что шлак состоит только из FeO (активность  $a_{FeO} = 1.0$ ) можно

записать уравнение изотермы, характеризующее равновесие реакции **(1.6)**:

$$\Delta G_{\Sigma} = -R T \ln \frac{[H]}{P_{H_2O}}$$

Откуда получаем **(1.7)**:

$$\lg[H]_{Fe} = \frac{1}{2} \left( \lg P_{H_2O} - \frac{\Delta G_{\Sigma}}{\ln(10) RT} \right)$$

При плавке в открытых сталеплавильных агрегатах парциальное давление паров воды  $P_{H_2O}$  зависит от относительной влажности окружающего воздуха (В) **(1.8)**

$$P_{H_2O} = B P_{H_2O}^0$$

где  $P_{H_2O}^0$  - давление насыщенных паров воды при заданной (атмосферной)

температуре  $T_{atm}$ . Это давление можно найти, рассчитав равновесие реакции **(1.9)**:



$$\lg P_{H_2O}^0 = - \frac{\Delta G_4}{\ln(10) R T_{atm}}$$

Если плавка производится в вакууме, характеризующемся остаточным давлением газа в камере  $P_{res}$ , то парциальное давление паров воды находится из соотношения **(1.10)**:

$$P_{H_2O} = B \frac{P_{res}}{P_{atm}} P_{H_2O}^0$$

#### **(1.11)**

$$\lg P_{\text{H}_2\text{O}} = \lg \left( B \frac{P_{\text{res}}}{P_{\text{atm}}} \right) - \frac{\Delta G_4}{\ln(10) R T_{\text{atm}}}$$

Таким образом окончательная формула для расчета растворимости водорода в чистом железе имеет вид (1.12):

$$\lg [H]_{\text{Fe}} = \frac{1}{2} \left( \lg \left( B \frac{P_{\text{res}}}{P_{\text{atm}}} \right) - \frac{\Delta G_{\Sigma}}{\ln(10) R T} - \frac{\Delta G_4}{\ln(10) R T_{\text{atm}}} \right)$$

### 1.2 Расчет

Для расчета изменений энергий Гиббса  $\Delta G_1$ -  $\Delta G_4$  будем использовать следующие выражения, известные из литературы:

$$\Delta G_1(T) := -257316 + 54.39 \cdot T$$

$$\Delta G_2(T) := 251458 - 57.91 \cdot T$$

$$\Delta G_3(T) := 72969 + 60.92 \cdot T$$

$$\Delta G_4(T) := 40878 - 109.59 \cdot T$$

$$\Delta G_{\Sigma}(T) := \Delta G_1(T) + \Delta G_2(T) + \Delta G_3(T)$$

Будем считать атмосферное давление равным  $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$ , а атмосферную температуру  $T_{\text{atm}} = 25^\circ \text{C} = 298^\circ \text{K}$ . В этом случае растворимость водорода может быть записана как функция трех параметров:

$T$  - температура расплава,

$P_{\text{res}}$  - остаточное давление в камере в атм. (равно 1 для открытого агрегата),

$B$  - влажность воздуха.

$$\underline{R} := 8.314510 \cdot \ln(10)$$

$$T_0 := 273$$

$$T_{\text{atm}} := 25 + T_0$$

$$\log H(T, B, \text{Pres}) := \frac{1}{2} \cdot \left( \log(B \cdot \text{Pres}) - \frac{\Delta G_{\Sigma}(T)}{R \cdot T} - \frac{\Delta G_4(T_{\text{atm}})}{R \cdot T_{\text{atm}}} \right)$$

$$\underline{H}(T, B, \text{Pres}) := 10^{\log H(T, B, \text{Pres})}$$

$$H(1873, 15\%, 1) = 0.00027 \%$$

Для получения растворимости в единицах  $\text{cm}^3 / 100 \text{ gm}$  можно использовать переводной коэффициент:

$$\text{cm}^3 := 11200^{-1}$$

$$H(1873, 100\%, 1) = 7.83298 \text{ cm}^3$$

## 2. Растворимость водорода в легированных сталях

### 2.1 Теория

Влияние легирующих добавок на растворимость водорода можно учесть используя параметры взаимодействия легирующих элементов с водородом.

Выражение для логарифма растворимости в этом случае имеет следующий вид:

$$\lg [H]_{\text{steel}} = \lg [H]_{\text{Fe}} - \left( \frac{6945}{T} - 2.48 \right) \sum_R e_{1873}^R [R]$$

где  $e_{1873}$  - параметр взаимодействия легирующего элемента  $R$  с водородом при 1873 К,  $[R]$  - концентрация легирующего элемента  $R$ .

### 2.2 Параметры взаимодействия

Для хранения параметров взаимодействия будем использовать таблицу:

Для удобства расчетов поставим в

соответствие каждому легирующему элементу  
численный идентификатор:

$$\begin{pmatrix} \text{Al} & \text{Co} & \text{Mn} & \text{Ni} & \text{S} & \text{V} \\ \text{B} & \text{Cr} & \text{Mo} & \text{O} & \text{Si} & \text{W} \\ \text{C} & \text{Cu} & \text{Nb} & \text{P} & \text{Ti} & \text{dummy} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0 & 3 & 6 & 9 & 12 & 15 \\ 1 & 4 & 7 & 10 & 13 & 16 \\ 2 & 5 & 8 & 11 & 14 & 17 \end{pmatrix}$$

Это позволяет записать параметры взаимодействия в следующем виде:

$$e1873 := (0.013 \quad 0.05 \quad 0.06 \quad 0.0018 \quad -0.0022 \quad 0.0005 \quad -0.0014 \quad 0.0022 \quad -0.0023 \quad 0 \quad -0.19 \quad 0.011 \quad 0.008)$$

$$e1873_{0, \text{Cu}} = 5 \times 10^{-4}$$

Состав стали (например, 08X18H10T) может быть описан в виде матрицы:

$$\text{St1} := \begin{pmatrix} \text{C} & \text{Ti} & \text{Mn} & \text{Cu} & \text{Al} & \text{Cr} & \text{O} & \text{Mo} & \text{S} & \text{Ni} & \text{Si} & \text{Co} & \text{P} \\ 0.04 & 0.5 & 0.8 & 0.05 & 0.03 & 18.0 & 0.01 & 0.03 & 0.01 & 10.0 & 0.4 & 0.015 & 0.01 \end{pmatrix}$$

Поправка к логарифму растворимости водорода, учитывающая состав стали, вычисляется следующей функцией:

$$\Delta \lg H(\text{steel}, T) := - \left( \frac{6945}{T} - 2.48 \right) \cdot \sum_{i=1}^{\text{cols}(\text{steel})} \left[ e1873_{0, 1(\text{steel}_{0, i-1})} \cdot \text{steel}_{1, i-1} \right]$$

А растворимость водорода в стали, соответственно:

$$\text{Hst}(\text{steel}, T, B, \text{Pres}) := H(T, B, \text{Pres}) \cdot 10^{\Delta \lg H(\text{steel}, T)}$$

$$\text{Hst}(\text{St1}, 1600 + T_0, 20\%, 1) = 3.90281 \text{ cm}^3$$

### 2.3 Примеры вычислений

Влияние относительной влажности воздуха (измеренной при 25 °C) при плавке в открытом сталеплавильном агрегате на растворимость водорода в стали St1(08X18H10T):

$$i := 0..5$$

$$T_i := 1450 + 50 \cdot i$$

$$j := 0..9$$

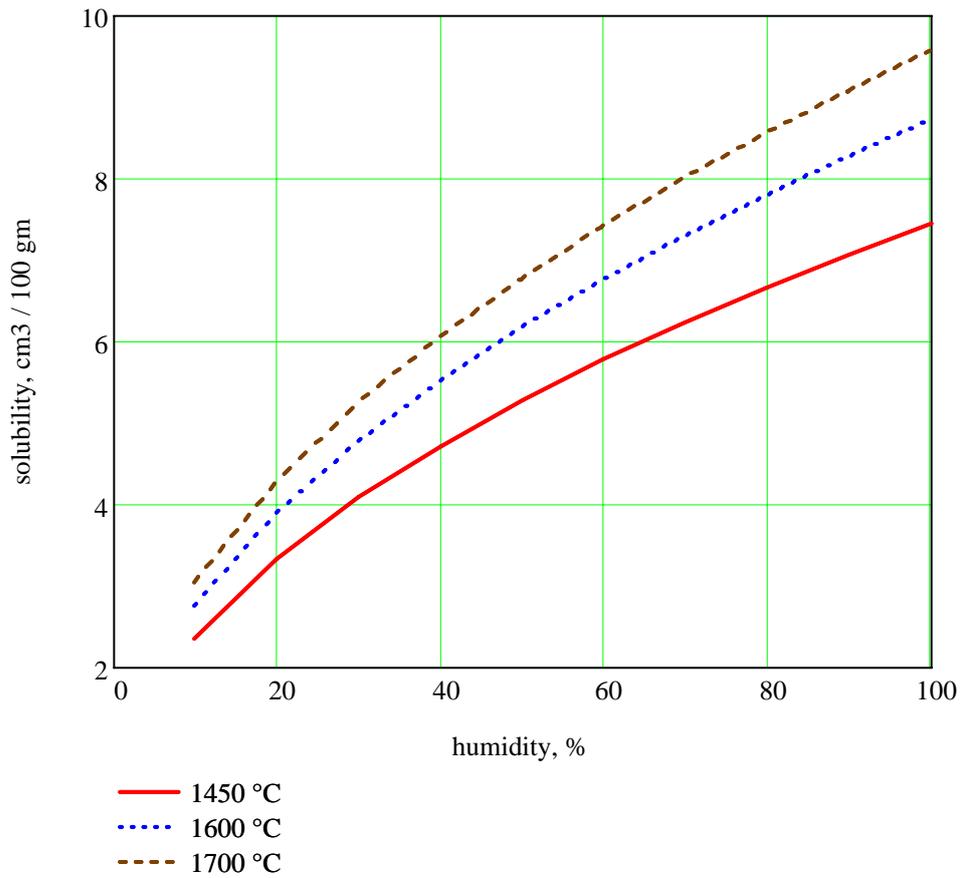
$$B_j := 10 \cdot (j + 1)$$

$$\text{HTB}_{j, i} := \text{Hst}(\text{St1}, T_i + T_0, B_j\%, 1) \cdot \text{cm}^3^{-1}$$

1450 °C    1500 °C    1550 °C    1600 °C    1650 °C    1700 °C

10	2.35361	2.48929	2.62472	2.7597	2.89406	3.02767
20	3.3285	3.52039	3.71192	3.90281	4.09283	4.28177
30	4.07656	4.31158	4.54615	4.77994	5.01267	5.24407
40	4.70721	4.97859	5.24944	5.5194	5.78813	6.05533
50	5.26282	5.56623	5.86906	6.17088	6.47133	6.77007
60	5.76513	6.0975	6.42923	6.75986	7.08898	7.41624
70	6.22705	6.58605	6.94436	7.30148	7.65698	8.01045
80	6.657	7.04078	7.42383	7.80561	8.18565	8.56353
90	7.06082	7.46788	7.87416	8.2791	8.68219	9.083
100	7.44275	7.87184	8.3001	8.72694	9.15184	9.57432

**B    HTB**



Влияние остаточного давления в вакуумной камере сталеплавильного агрегата на растворимость водорода в стали St1(08X18H10T):

$j := 0..20$

$Pres_j := \text{if}[j < 11, 0.1 \cdot j, 1 + 10.03 \cdot (j - 10)]$

$Pres_0 := 0.001$

$HTPres_{j,i} := Hst\left(\text{St1}, T_i + T_0, 70\cdot\%, Pres_j \cdot \frac{\text{Pa} \cdot 10^3}{\text{atm}}\right) \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

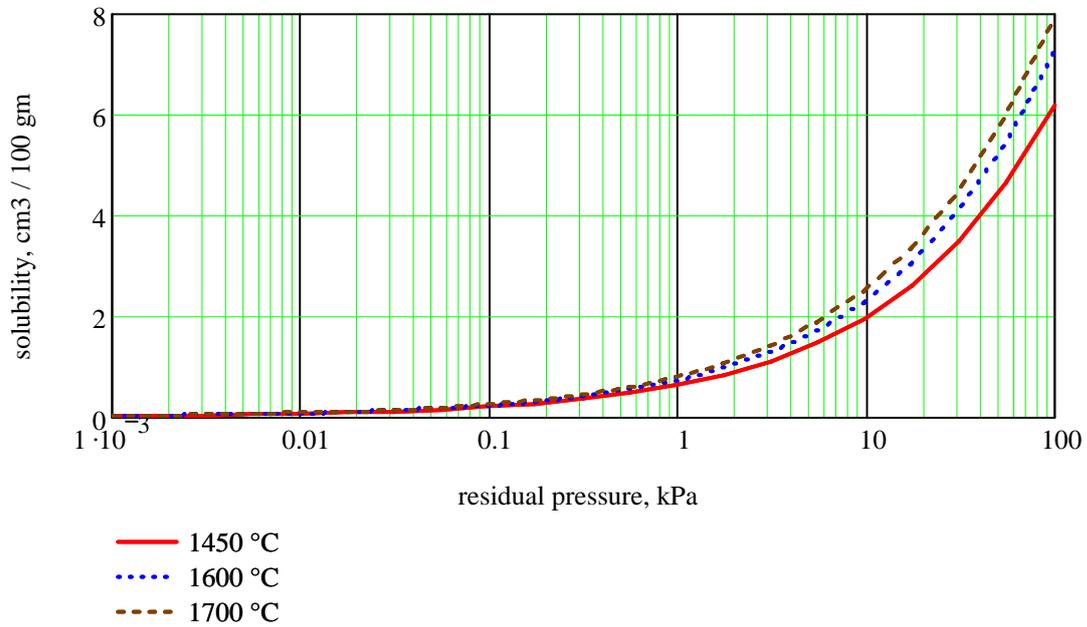
1450 °C 1500 °C 1550 °C 1600 °C 1650 °C 1700 °C

1·10 <sup>-3</sup>	0.01956	0.02069	0.02182	0.02294	0.02405	0.02517
0.1	0.19563	0.2069	0.21816	0.22938	0.24055	0.25165
0.2	0.27666	0.29261	0.30852	0.32439	0.34018	0.35589
0.3	0.33883	0.35837	0.37786	0.3973	0.41664	0.43587
0.4	0.39125	0.41381	0.43632	0.45876	0.48109	0.5033
0.5	0.43743	0.46265	0.48782	0.51291	0.53788	0.56271
0.6	0.47918	0.50681	0.53438	0.56186	0.58922	0.61642
0.7	0.51758	0.54741	0.5772	0.60688	0.63643	0.66581
0.8	0.55331	0.58521	0.61705	0.64878	0.68037	0.71178
0.9	0.58688	0.62071	0.65448	0.68814	0.72164	0.75495
1	0.61862	0.65428	0.68988	0.72536	0.76067	0.79579
11.03	2.05453	2.17297	2.29119	2.40902	2.52631	2.64294
21.06	2.83892	3.00259	3.16594	3.32876	3.49083	3.65198
31.09	3.44933	3.64819	3.84666	4.04448	4.2414	4.4372
41.12	3.9669	4.19559	4.42385	4.65135	4.87782	5.103
51.15	4.42433	4.67939	4.93397	5.18771	5.44029	5.69143

Pres HTPres

$$\text{Pres}_j := 10^{-3+0.25 \cdot j}$$

$$\text{HTPres}_{j,i} := \text{Hst} \left( \text{St1}, T_i + T_0, 70\%, \text{Pres}_j \cdot \frac{\text{Pa} \cdot 10^3}{\text{atm}} \right) \cdot \text{cm}^3 \cdot 1$$



Зависимость растворимости водорода в стали типа 08X18H10T

от концентрации хрома:

$$j := 0..10$$

$$x_{Crj} := 1.8 \cdot j$$

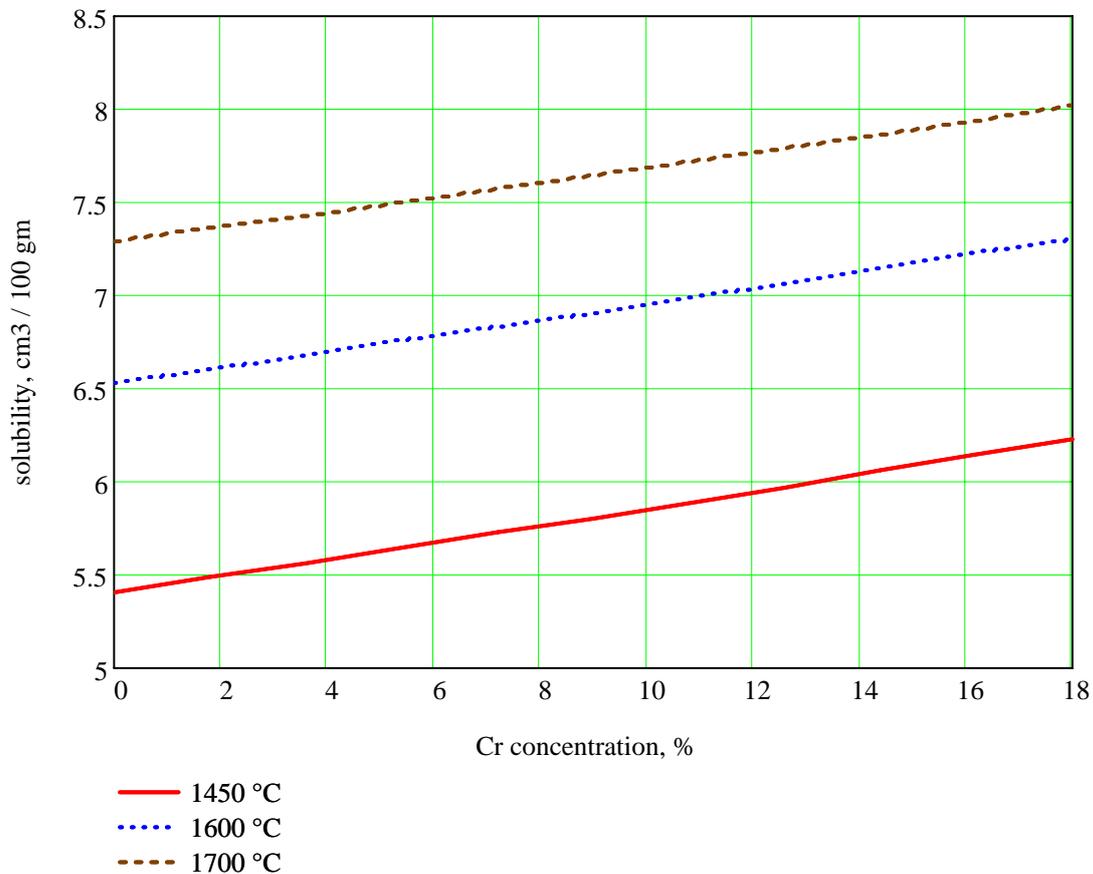
$$\text{steel}_j := \begin{pmatrix} \text{C} & \text{Ti} & \text{Mn} & \text{Cu} & \text{Al} & \text{Cr} & \text{O} & \text{Mo} & \text{S} & \text{Ni} & \text{Si} & \text{Co} & \text{P} \\ 0.04 & 0.5 & 0.8 & 0.05 & 0.03 & x_{Crj} & 0.01 & 0.03 & 0.01 & 10.0 & 0.4 & 0.015 & 0.01 \end{pmatrix}$$

$$HTCr_{j,i} := \text{Hst}(\text{steel}_j, T_i + T_0, 70\%, 1) \cdot \text{cm}^3^{-1}$$

1450 °C    1500 °C    1550 °C    1600 °C    1650 °C    1700 °C

0	5.40596	5.77719	6.15146	6.52806	6.90634	7.28572
1.8	5.48294	5.85339	6.22649	6.60156	6.97797	7.35514
3.6	5.56102	5.93059	6.30244	6.67589	7.05034	7.42522
5.4	5.64021	6.00882	6.37932	6.75106	7.12346	7.49597
7.2	5.72053	6.08807	6.45713	6.82708	7.19734	7.56739
9	5.802	6.16837	6.5359	6.90395	7.27198	7.63949
10.8	5.88462	6.24973	6.61562	6.98168	7.3474	7.71229
12.6	5.96842	6.33217	6.69632	7.0603	7.4236	7.78577
14.4	6.05342	6.41569	6.778	7.13979	7.50059	7.85996
16.2	6.13962	6.50031	6.86067	7.22018	7.57838	7.93485
18	6.22705	6.58605	6.94436	7.30148	7.65698	8.01045

xCr    HTC<sub>r</sub>



Зависимость растворимости водорода в стали типа 08X18H10T

от концентрации углерода:

$j := 0..10$

$x_{Cj} := 0.1 \cdot j$

$steel_j := \begin{pmatrix} C & Ti & Mn & Cu & Al & Cr & O & Mo & S & Ni & Si & Co & P \\ x_{Cj} & 0.5 & 0.8 & 0.05 & 0.03 & 18.0 & 0.01 & 0.03 & 0.01 & 10.0 & 0.4 & 0.015 & 0.01 \end{pmatrix}$

$HTC_{j,i} := Hst(steel_j, T_i + T_0, 70\%, 1) \cdot cm^3^{-1}$

1450 °C    1500 °C    1550 °C    1600 °C    1650 °C    1700 °C

0	6.28065	6.63856	6.99557	7.3512	7.70501	8.05662
0.1	6.14752	6.50806	6.86824	7.22754	7.58549	7.94169
0.2	6.01721	6.38012	6.74322	7.10596	7.46783	7.8284
0.3	5.88967	6.2547	6.62048	6.98642	7.35199	7.71672
0.4	5.76483	6.13174	6.49998	6.8689	7.23795	7.60664
0.5	5.64263	6.0112	6.38166	6.75335	7.12568	7.49812
0.6	5.52303	5.89303	6.2655	6.63975	7.01516	7.39116
0.7	5.40596	5.77719	6.15146	6.52806	6.90634	7.28572
0.8	5.29137	5.66362	6.03949	6.41824	6.79922	7.18178
0.9	5.17921	5.55228	5.92955	6.31028	6.69375	7.07933
1	5.06943	5.44313	5.82162	6.20413	6.58992	6.97834

xC    HTC

