

3.10.02  
P 348  
V

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМЕНИ ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

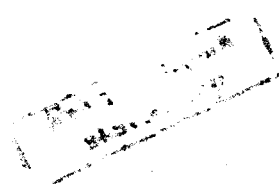
На правах рукописи

Федулов Александр Петрович

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСКИСЛЕНИЯ  
ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА

Специальность 05.16.02 - "Металлургия черных металлов"

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Челябинец - 1981

10711

Работа выполнена в Челябинском политехническом институте им. Ленинского комсомола.

Научный руководитель - заслуженный деятель науки и техники РСФСР, лауреат Государственной премии СССР, доктор технических наук, профессор Д.Я. ПОВОЛОЦКИЙ.

Научный консультант - кандидат технических наук, доцент О.К. ТОКОВОЙ.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор Б.В. ЛИНЧЕВСКИЙ;  
кандидат технических наук, старший научный сотрудник В.А. СИНЕЛЬНИКОВ.

Ведущее предприятие - Институт металлургии УНЦ АН СССР.

Защита диссертации состоится " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1981 г. на заседании специализированного совета К-053.13.03 Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола по адресу: 454044, г. Челябинск, проспект им. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1981 г.

Ученый секретарь совета  
кандидат технических наук,  
доцент

О.К. ТОКОВОЙ

Актуальность работы. Одним из основных показателей качества металла, определяющим его служебные характеристики, является загрязненность оксидными включениями, образующимися в жидком металле в процессе раскисления. Возрастающие требования потребителей к качеству выплавляемого металла вынуждают направить усилия на разработку таких методов раскисления, которые не приводят к загрязнению металла оксидными включениями.

Сравнительно недавно для удаления кислорода из металла без загрязнения его оксидными включениями был предложен способ электрохимического раскисления (ЭХР), который осуществляется с помощью высокотемпературной электрохимической ячейки с твердым электролитом, обладающим ионной проводимостью по кислороду.

Использование расплавленного металла в качестве катода позволяет проводить электрохимическое раскисление расплава, то есть удалять из металла кислород, не загрязняя его оксидными неметаллическими включениями. Изучение возможностей и оптимальных параметров ЭХР жидких металлов представляет интерес для развития теории и технологии рафинирования металла.

Целями настоящей работы явились:

1. Исследование процесса ЭХР жидкого железа. Изучение влияния основных параметров процесса на степень, глубину раскисления и выход по току.
2. Установление лимитирующей стадии процесса ЭХР жидкого железа и поиск путей его интенсификации.
3. Уточнение коэффициента диффузии кислорода в жидком железе.
4. Подбор конструкционных материалов высокотемпературных электрохимических ячеек с твердыми электролитами и исследование их электрохимических характеристик при температурах сталеплавильных процессов для реализации процесса ЭХР жидкого железа.

Научная новизна. Изучен процесс ЭХР жидкого железа. Определено влияние основных технологических факторов на степень раскисления и выход по току процесса ЭХР жидкого железа; установлена лимитирующая стадия процесса. Изучена поляризация катода (жидкого железа) и анода (платино-воздушного электрода) в контакте с твердым электролитом на основе двуокиси циркония при температурах жидкой стали. Усовершенствован электрохимический метод определения коэффициента диффузии кислорода в жидких металлах с использованием твердого электролита с чисто ионной проводимостью по кислороду. Уточнена температурная и установлена концентрационная зависимость коэффициента

диффузии кислорода в жидком железе. Изучены электрохимические характеристики (поляризация и электропроводность) материалов электродов высокотемпературных электрохимических ячеек с твердым электролитом на основе  $ZrO_2$  при температурах сталеплавильных процессов. Экспериментально установлена возможность использования в электрохимических ячейках с твердым электролитом на основе  $ZrO_2$  при ЭХР жидкого железа электродов (анодов) из хромитов иттрия состава  $0,5 CrO_{1,5} + 0,4 Y_2O_{3,5} + 0,1 CaO$  и из жидких расплавов меди и никеля в контакте с графитовым стержнем.

**Практическая значимость работы.** Показаны возможности ЭХР жидкого железа, свидетельствующие о перспективности использования процесса при производстве стали высокой степени чистоты по оксидным включениям; установлено влияние основных технологических факторов на степень, глубину раскисления и выход по току процесса ЭХР жидкого железа. Определена лимитирующая стадия процесса. Осуществлен выбор конструкционных материалов главных чувствительных элементов электрохимических ячеек с твердыми электролитами (анодов) для реализации процесса ЭХР жидкого железа.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и приложений. Изложена на 227 страницах машинописного текста, включая 33 рисунка, 7 таблиц, 13 приложений и содержит библиографию из 123 наименований.

## I. Электрохимическое раскисление жидкого железа

### I.1. Методика исследования

Исследования проводили в лабораторной печи с графитовым нагревателем. Технически чистое железо типа МЖ-0 массой 0,400-0,450 кг расплавляли в апундовом или циркониевом тиглях в атмосфере аргона, очищенного от кислорода и влаги при температуре 1600°C. Для предотвращения подсоса воздуха в газовое пространство над металлом, все соединения в верхней части ячейки выводили в холодную зону и тщательно уплотняли. Парциальное давление кислорода в газовой фазе над расплавом ( $P_{O_2}^{г.ф.}$ ) равнялось в этом случае 0,110 Па. В некоторых опытах крышка в верхней части ячейки отсутствовала, что не препятствовало частичному проникновению атмосферного воздуха в газовое пространство над металлом. В этом случае парциальное давление кислорода в газовой фазе над расплавом менялось по ходу опытов и составляло в среднем 11,60 Па.

Электрохимическая раскислительная ячейка состояла из твердого электролита, имеющего форму пробирок диаметром 12...16 мм и толщиной стенки 1 мм и электрода (анода). В качестве твердого электролита использовали керамику из  $ZrO_2$ , стабилизированную 12 мол.%  $CaO$  или 17 мол.%  $Y_2O_3$ , и из технически чистого глинозема. На внутреннюю поверхность пробирки твердого электролита наносили платиновый электрод (анод), который обдували воздухом. Токоподводом к аноду служили проволочки из платины. Изготовленную таким образом ячейку погружали в жидкое железо (катод), токоподводом к которому служили стержни из вольфрама диаметром 4 мм.

Для контроля окисленности расплава использовали электрохимическую ячейку с твердым электролитом из  $ZrO_2$ , стабилизированной 13 мол.%  $CaO$  с добавкой 5 мол.%  $Al_2O_3$  для повышения термостойкости, и электродом сравнения из смеси  $Cr + Cr_2O_3$ . Некоторые измерения активности кислорода дублировали анализом металла на кислород методом вакуум-плавления на установке фирмы "Бальцерс". Температуру измеряли вольфрам-ренийовой термопарой типа ВР 5/20.

По достижении заданной температуры и активности кислорода в расплаве ( $\rho_{[O]}$ ) в него погружали раскислительную ячейку и вольфрамовый токосъемник. От источника постоянного тока типа ВСА-5К или от батареи аккумуляторов подавали напряжение на электроды. Силу тока в цепи поддерживали постоянной и контролировали вольтметром типа М 253 или Н 390. Напряжение на электродах контролировали цифровым вольтметром типа Щ 4310. По ходу опыта через каждые 1...5 минут ток в цепи отключали на 20...30 секунд и измеряли активность кислорода в расплаве железа.

## 1.2. Влияние различных факторов на степень раскисления и выход по току процесса ЭХР жидкого железа

Изучали влияние удельной силы и плотности анодного тока, парциального давления кислорода в газовой фазе над расплавом, термодинамической устойчивости материала тигля для расплава и перемешивания последнего на степень, глубину раскисления и выход по току процесса ЭХР жидкого железа. Следует отметить, что твердый электролит из  $Al_2O_3$  мало пригоден для ЭХР жидкого железа, так как он имеет высокую долю электронной проводимости. Кроме этого, его омическое сопротивление остается высоким даже при температурах жидкой стали. Так, для достижения  $i_A = 0,05 \text{ А/см}^2$  (удельная сила тока 1,16 А/кг) приходилось

прикладывать напряжение к электродам около 60 В, при этом не удалось сколько-нибудь значительно понизить активность кислорода в расплаве за 25 минут раскисления (степень раскисления не превышала 18%). В дальнейшем в качестве твердого электролита использовались  $ZrO_2$ , стабилизированную  $CaO$  или  $Y_2O_3$ .

В начале раскисления удаление кислорода из расплава во всех опытах соответствовало рассчитанному по закону Фарадея и до  $a_{[O]} = 0,020+0,025$  выход по току был близок к 100%. При дальнейшем уменьшении активности кислорода в расплаве наблюдалось четко выраженное отклонение хода ЭХР от рассчитанного по закону Фарадея в сторону уменьшения скорости раскисления и при достижении некоторой активности кислорода, тем меньшей, чем выше удельная сила тока и ниже перциальное давление кислорода в газовой фазе, дальнейшего уменьшения активности кислорода не происходило.

Причиной отклонения процесса ЭХР жидкого железа от рассчитанного по закону Фарадея является появление электронной составляющей проводимости в твердом электролите на основе  $ZrO_2$  при  $a_{[O]}$  менее 0,002...0,003 и поступление кислорода в расплав из газовой фазы над ним. Специально проведенные опыты показали, что скорость поступления кислорода в расплав из газовой фазы над ним увеличивается с 2 до  $17 \times 10^{-5} \% / \text{мин}$ . при уменьшении активности кислорода с 0,0850 до 0,0040 и увеличении  $P_{O_2}^{г.ф.}$  на два порядка с 0,110 до 11,60 Па.

В табл. I представлены средние для серии из пяти опытов результаты экспериментов по ЭХР жидкого железа. Как видно, при увеличении удельной силы тока от 0,58 до 20,90 А/кг ( $i_A$  увеличивали от 0,025 до 0,3 А/см<sup>2</sup>) степень раскисления возросла с 14,4 до 98,4%, а выход по току уменьшился с 80,8 до 43,3%. При удельной силе тока 20,90 А/кг ( $i_A = 0,3$  А/см<sup>2</sup>) в некоторых опытах удалось понизить  $a_{[O]}$  от 0,0800 до 0,0009 за 16 минут раскисления.

При одинаковой удельной силе тока 13,95 А/кг ( $i_A = 0,3$  А/см<sup>2</sup>) увеличение перциального давления кислорода в газовой фазе над расплавом с 0,110 до 11,60 Па, приводит к уменьшению степени раскисления с 98,1 до 91,6% и выхода по току с 55,4 до 30,8% (табл. I). Это объясняется, по-видимому, увеличением скорости поступления кислорода в расплав из газовой фазы над ним.

При низкой активности кислорода в расплаве еще одним источником поступления в расплав железа кислорода может быть материал тигля. Опыты по ЭХР жидкого железа, проведенные в тиглях из  $Al_2O_3$  и

Таблица I

Результаты опытов по ЭХР жидкого железа при  $P_{O_2}^{ст.}$  в газовой фазе над расплавом 0,110 Па. Анод: платино-воздушный

Номер опытов	Удельная сила тока, А/кг	Плотность анодного тока, А/см <sup>2</sup>	Титель для расплава	Твердый электрод-лит	Активность кислорода в жидком железе, %	Время раскисления, мин	Время раскисления, мин	Температура, °С	Выход по току, %
1	1,32	0,05		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0699	0,0569	25	18,1	45,5
2	0,58	0,025			0,0690	0,0598	45	14,4	80,8
3	1,16	0,05			0,6886	0,0500	45	27,5	74,2
4	2,32	0,10			0,0682	0,0230	45	69,1	78,2
5	4,65	0,20			0,0796	0,0094	45	88,1	70,3
6	697				0,0886	0,0027	45	96,9	57,3
7	13,95				0,0890	0,0019	20	98,1	55,4
8	20,90	0,30			0,0885	0,0013	16	98,4	43,3
9 <sup>а</sup>					0,0720	0,0058	32	91,6	30,8
10	13,95				0,0813	0,0010	18	98,9	75,2
11 <sup>а</sup>			ZrO <sub>2</sub>		0,0810	0,0007	15	99,1	80,3
12		0,40			0,0825	0,0018	16	97,8	44,1
13		0,55			0,0752	0,0024	16	96,8	44,2
14	20,90	0,60			0,0820	0,0092	18	88,9	40,4
15		0,70			0,0914	0,0250	24	72,6	27,6

Примечание: I  $P_{O_2}^{ст.}$  в газовой фазе над расплавом 11,60 Па.

II расплав перемешивали продувкой аргоном.

$ZrO_2$ , показали, что при одинаковой удельной силе тока 13,95 А/кг ( $i_A = 0,3$  а/см<sup>2</sup>) замена глиноземного тигля для расплава на циркониевый, термодинамически устойчивый при более низких парциальных давлениях кислорода, приводит к увеличению степени раскисления с 98,1 до 99,4 % и выхода по току с 55,4 до 75,2% (табл. I). В некоторых опытах по ЭХР жидкого железа удалось понизить активность кислорода в расплаве с 0,0840 до 0,0005 за 18 минут раскисления.

Перемешивание жидкого железа, находящегося в тиглях из  $ZrO_2$  продувкой аргоном с удельной мощностью 0,018 кВт/т (удельная сила тока 13,95 А/кг) ведет к увеличению степени раскисления с 98,9 до 99,1% и выхода по току с 75,2 до 80,3% (табл. I). В некоторых опытах удалось понизить активность кислорода в расплаве с 0,0820 до 0,0005 за 15 минут раскисления (табл. I). Следует отметить, что в опытах без перемешивания расплава железа так же удалось понизить активность кислорода в расплаве до 0,0005, однако, для этого потребовался больший промежуток времени.

Таким образом, используя разработанную методику, установили влияние основных технологических факторов на степень, глубину раскисления и выход по току процесса ЭХР жидкого железа.

## 2. Поляризация электродов при ЭХР жидкого железа

### 2.1. Методика исследования

Исследование процесса ЭХР жидкого железа показало, что электрический режим в ряде опытов был неустойчив. Падение силы тока в цепи по ходу опытов, особенно заметное при  $i_A$  более 0,20 А/см<sup>2</sup>, вынуждало повышать напряжение на электродах для поддержания постоянной силы тока. Это явление хорошо известно в электрохимии как поляризация электродов, которая характеризует энергетически безвозвратные потери в силу необратимости процесса.

В настоящей работе осциллографическим методом измеряли поляризацию катода (жидкого железа) и анода (платино-воздушного электрода) при ЭХР жидкого железа в интервале температур 1550-1650°C и активности кислорода 0,0030±0,100. Твердым электролитом служила  $ZrO_2$ , стабилизированная 17 мол.%  $Y_2O_3$ . Конструкция измерительной ячейки отличалась от описанной в разделе 1.1 тем, что внутри пробирки электролита помещали второй платино-воздушный электрод



сравнения. Ячейку опускали в расплав железа, при этом электрод сравнения находился выше уровня расплава.

Изучали временный спад потенциала катода и анода относительно неполяризуемого током электрода сравнения при выключении тока в цепи. Прерывание тока в цепи осуществляли электронным коммутатором (ЭК), позволяющим отключать ток на 30...40 мкс. Кривые спада потенциала анода и катода, получаемые на экране осциллографа ОI-19Б, фиксировали на фотопленку для дальнейшей ресшифровки.

## 2.2. Катодная поляризация жидкого железа

Катодная поляризация ( $\eta_k$ ) жидкого железа возрастает с увеличением плотности поляризующего тока и при некоторой плотности тока, называемой предельной ( $i_{пред}$ ), достигает максимальных значений. Значения  $i_{пред}$  зависят от температуры и активности кислорода в жидком железе. Так, например, при активности кислорода около 0,01 с увеличением температуры от 1550 до 1650°C значения  $i_{пред}$  возрастают от 0,590 до 0,640 А/см<sup>2</sup>. Однако, более сильное влияние на  $i_{пред}$  оказывает активность кислорода в жидком железе. Так, например, при температуре 1600°C увеличение  $a_{[O]}$  от 0,0038 до 0,107 приводит к увеличению  $i_{пред}$  от 0,410 до 0,795 А/см<sup>2</sup>. Таким образом, увеличение  $a_{[O]}$  на два порядка приводит к увеличению  $i_{пред}$  в две раза. Такая непропорциональность связана, по-видимому, с тем, что с увеличением активности кислорода одновременно увеличивается вязкость расплава железа, а значит и толщина неперемешиваемого слоя ( $\delta$ ) на границе раздела расплав-электролит. Таким образом, непропорциональное увеличение  $i_{пред}$  может быть вызвано одновременным увеличением  $a_{[O]}$  и  $\delta$ .

Вид поляризационных кривых в координатах  $\eta_k - \lg i_k$  свидетельствует о преобладании концентрационного характера поляризации катода (жидкого железа). Это обстоятельство позволяет считать, что процессом, лимитирующим скорость ЭХР жидкого железа, являются затруднения, связанные с переносом кислорода через неперемешиваемый слой на границе раздела расплав-электролит. На концентрационный характер поляризации катода указывает и тот факт, что перемешивание расплава железа с удельной мощностью 0,018 кВт/т уменьшает  $\eta_k$  в среднем на 30 мВ и увеличивает  $i_{пред}$  на 50...60 мА/см<sup>2</sup>.

### 2.3. Анодная поляризация платино-воздушного электрода

В опытах по анодной поляризации ( $\eta_A$ ) платино-воздушный электрод поляризовали возрастающими плотностями тока от 5 до 600 мА/см<sup>2</sup> в течение 5 минут на каждой плотности тока. Можно отметить малую поляризуемость электрода при исследованных температурах. Заметная  $\eta_A$  наблюдалась начиная с плотности поляризующего тока 40+100 мА/см<sup>2</sup> в зависимости от температуры и до плотности тока 300+360 мА/см<sup>2</sup> увеличивалась незначительно. При дальнейшем увеличении плотности тока темп роста  $\eta_A$  заметно возрастал. При плотности анодного тока 600 мА/см<sup>2</sup> величина  $\eta_A$  платино-воздушного электрода увеличивалась со 123 до 160 мВ при уменьшении температуры от 1650 до 1550°C.

Как и следовало ожидать, величина  $\eta_A$  платино-воздушного электрода практически не зависит от  $\alpha_{[Fe]}$  и от перемешивания жидкого железа. В целом полученные анодные поляризационные кривые в координатах  $\eta_A - \lg i_A$  подобны поляризационным кривым, зафиксированным при более низких температурах (до 1100°C).

### 2.4. ЭХР жидкого железа при плотностях тока, близких к предельным

Исследование поляризации катода (жидкого железа) показало, что она носит концентрационный характер и при некоторой плотности тока ( $i_{прег.}$ ), зависящей от активности кислорода, температуры и интенсивности перемешивания расплава железа, достигает максимальных значений, при которых возможен электролиз твердого электролита на основе  $ZrO_2$ .

Серией опытов по ЭХР жидкого железа провели при плотностях анодного тока, близких к предельным. Удельная сила тока составляла 20,90 А/кг во всех опытах. Плотность анодного тока меняли в различных опытах от 0,40 до 0,70 А/см<sup>2</sup> изменением площади контакта расплав-твердый электролит. Методика экспериментов и схема раскислительной ячейки не отличалась от описанных в разделе 1.1. Парциальное давление кислорода в газовой фазе над расплавом равнялось 0,110 Па во всех опытах.

Как видно из табл. 1, при одинаковой удельной силе тока 20,90 А/кг, увеличение плотности анодного тока от 0,3 до 0,55 А/см<sup>2</sup> не приводит к заметному уменьшению степени раскисления и выхода по току

процесса ЭХР жидкого железа. При  $i_A = 0,55 \text{ А/см}^2$  в некоторых опытах удалось понизить активность кислорода в расплаве железа от 0,0752 до 0,0024 за 16 минут раскисления.

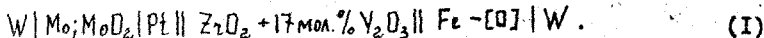
При увеличении плотности анодного тока выше  $0,55 \text{ А/см}^2$  степень, глубина раскисления и выход по току уменьшаются (табл. I). При плотности анодного тока  $0,60$  и  $0,70 \text{ А/см}^2$  не удалось понизить активность кислорода в расплаве железа, соответственно менее  $0,0092$  и  $0,0250$ . Это связано, по-видимому, со значительной поляризацией катода (жидкого железа), при которой возможен электролиз твердого электролита на основе  $ZrO_2$  и, как следствие этого — появление значительной электронной составляющей проводимости в твердом электролите.

### 3. Диффузия кислорода в жидком железе

Исследование поляризации электродов показало, что поляризация катода (жидкого железа) носит концентрационный характер и стадий, лимитирующей процесс ЭХР жидкого железа, является перенос кислорода к границе раздела расплав-твердый электролит через непроницаемый слой. Перенос кислорода через этот слой определяется скоростью диффузии кислорода в расплаве железа. Однако, известные из литературы значения коэффициента диффузии кислорода в жидком железе разнятся на два порядка (от  $10^{-8}$  до  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ).

В настоящей работе изучали процесс радиальной диффузии кислорода в жидком железе, помещенном в узкий цилиндрический зазор толщиной  $1,5 \dots 2,0 \text{ мм}$ . при очистке металла от кислорода при постоянном потенциале на электродах. Перепад температур по высоте зазора не превышал  $2^\circ\text{C}$ . Все это сводило конвективный перенос к минимуму и позволило повысить точность измерений.

Используя твердый электролит с чисто ионной проводимостью по кислороду составляли гальваническую ячейку:



В пробирку твердого электролита помещали термопарный чехол из  $Al_2O_3$  и в образовавшемся зазоре расплавляли порошок карбонильного особо-чистого железа. Температуру измеряли термопарой ПП 30/6. Пробирку твердого электролита помещали в тигель из  $Al_2O_3$  и в образовавшийся цилиндрический зазор помещали смесь  $Mo + MoO_2$ , которая являлась анодом. Для улучшения электрического контакта анода с

электролитом наружную поверхность пробирки твердого электролита покрывали слоем платины. Токоподводами к жидкому железу (катоде) и смеси  $Mo + MoO_2$  (аноду) служили вольфрамовые стержни.

Опыты проводили в интервале температур 1550...1650°C. Начальную активность кислорода в расплаве меняли от 0,0950 до 0,0030 и контролировали измерением ЭДС ячейки (I) при нулевом токе. После достижения требуемой  $a_{[O]}$  к электродам прикладывали постоянное напряжение от стабилизатора напряжения типа ВСП-30.

Ток, проходящий через ячейку (I), контролировали с помощью цифрового вольтамперметра типа Ш 4310.

При наложении напряжения на электроды возникал перенос кислорода из исследуемого металла на анод. Изменение со временем концентрации кислорода на границе раздела расплав-электролит находили, решая уравнение второго закона Фика в цилиндрических координатах:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (2)$$

при следующих начальных и граничных условиях:

$$\text{начальные условия} - T = 0; c = c_0; \quad (3)$$

$$\text{граничные условия} - T > 0; c = 0; \frac{\partial c}{\partial r} = 0. \quad (4)$$

Коэффициент диффузии кислорода определяли по тангенсу угла наклона экспериментальной зависимости тока от времени в полупологарифмических координатах:

$$\lg i = \lg M - N T, \quad (5)$$

$$\text{где} \quad M = \frac{2 F c_0 \pi R_2 M_1^2 D_0 W_1}{R_1^2}, \quad (6)$$

$$N = \frac{0,4342 M_1^2 D_0}{R_1^2}. \quad (7)$$

В уравнениях (5-7) приняты следующие обозначения:  $i$  - плотность тока,  $mA/cm^2$ ;  $F$  - постоянная Фарадея;  $c_0$  - начальная концентрация кислорода в металле;  $D_0$  - коэффициент диффузии кислорода;  $R_1$  и  $R_2$  - соответственно, внутренний и наружный радиус кольцевого зазора;  $M_1$  - корни характеристического уравнения;  $W_1$  - постоянная.

Из графика  $\lg i - T$  находили  $N$  и по ур. (7) вычисляли  $D_0$ . По пересечению прямой  $\lg i - T$  с осью ординат при  $T = 0$  находили значение  $M$  и по ур. (6) вычисляли начальную концентрацию кислорода в железе ( $c_0$ ).

О достаточно хорошей точности использованной методики свидетельствует и тот факт, что начальная концентрация кислорода в расплаве ( $C_0$ ), вычисленная по ур.(6), хорошо совпадала с концентрацией кислорода, рассчитанной по измерениям ЭДС ячейки (I) перед началом опыта. Разница как правило не превышала 0,002%.

Всего для определения  $D_0$  в жидком железе было проведено 45 опытов. Обработку опытных данных осуществляли на ЭВМ "М-222".

Согласно полученным экспериментальным данным, увеличение температуры от 1550 до 1650°C приводит к увеличению коэффициента диффузии кислорода в жидком железе от 5,27 до  $5,53 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Обработка опытных данных методом наименьших квадратов дала следующую зависимость коэффициента диффузии кислорода в жидком железе от температуры:

$$D_0 = \exp\left(-6,65 - \frac{1671,32}{T}\right), \quad (8)$$

$$\gamma = 0,93; \quad \mu = 25,7.$$

Согласно теории диффузии, вследствие неидеальности раствора, каким является расплав железа, коэффициент диффузии компонента в нем должен зависеть от его активности.

Использование данной методики измерения коэффициента диффузии кислорода в жидком железе позволило установить слабую зависимость коэффициента диффузии кислорода в расплаве от активности кислорода в расплаве:

$$D_0 = \exp(-7,45 + 0,028 \lg a_{[O]}), \quad (9)$$

$$\gamma = 0,89; \quad \mu = 16,2.$$

#### 4. Выбор конструкционных материалов и их исследование для реализации процесса ЭХР жидкого железа

Важным элементом электрохимической ячейки с твердым электродом является электрод (анод), который должен удовлетворять определенным химическим, механическим и электрохимическим требованиям. В настоящей работе использовали хорошо изученные и наиболее полно удовлетворяющие всем требованиям платиновые аноды. Однако использование платины в качестве электродов (анодов) в практике процессов производства стали ограничивается ее высокой стоимостью.

Поэтому была предпринята попытка изыскать менее дорогие и дефицитные материалы, которые могут быть использованы в качестве электродов (анодов) в электрохимических ячейках с твердым электролитом при ЭХР жидкого железа. С этой целью исследовали основные электрохимические характеристики (поляризацию и электропроводность) хромитов состава  $0,5 \text{ Gd}_{0,5} + 0,4 \text{ RO}_{0,5} + 0,1 \text{ CaO}$  (где R - Gd, La, Sm, Eu, Y),  $\text{TiO}_2$ , как чистой, так и с добавкой 2 и 5 мол.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и расплавов цветных металлов (меди, никеля или кобальта) в контакте с графитовым стержнем.

Электропроводность ( $\sigma$ ) на воздухе хромитов указанного состава и  $\text{TiO}_2$ , как чистой, так и с добавками 2 и 5 мол.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  измеряли двухэлектродным методом мостом переменного тока на частоте 3000 гц в интервале температур  $1200 \dots 1650^\circ\text{C}$ . Образцы для измерений имели форму цилиндров диаметром 10 мм и высотой 8 мм. Токосводами служили платиновые проволочки.

Результаты опытов показали, что электропроводность исследованных хромитов мало отличается друг от друга и при температуре  $1600^\circ\text{C}$  укладывается в интервале  $8,90 \dots 12,30 \text{ См/см}$ .

Добавки 2 и 5 мол.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  существенно увеличивают  $\sigma \text{ TiO}_2$ . Так,  $\sigma$  чистой  $\text{TiO}_2$  при  $1600^\circ\text{C}$  равна  $3,04 \text{ См/см}$ . Добавки 2 и 5 мол.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  увеличивают электропроводность  $\text{TiO}_2$ , соответственно, до  $11,96$  и  $16,71 \text{ См/см}$  при  $1600^\circ\text{C}$ .

Таким образом, электропроводность исследованных материалов достаточно высока и с этих позиций они могут быть использованы в качестве электродов в электрохимических ячейках. Однако, кроме высокой электропроводности материалы электродов в контакте с твердым электролитом должны иметь малые величины поляризации, так как она ответственна за потери энергии электрохимических ячеек при пропускании через них тока.

Осциллографическим методом измеряли анодную поляризацию хромитов иттрия, лантана и гадолиния состава  $0,5 \text{ Gd}_{0,5} + 0,4 \text{ RO}_{0,5} + 0,1 \text{ CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  с добавкой 5 мол.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и углеродсодержащих расплавов меди, никеля и кобальта в контакте с твердым электролитом из  $\text{ZrO}_2$  стабилизированной 17 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при  $1600^\circ\text{C}$ .

Поляризация углеродсодержащих расплавов Cu, Ni и Co уменьшается в ряду  $\text{Cu} + \epsilon_{\text{нас}}$ ,  $\text{Ni} + \epsilon_{\text{нас}}$ ,  $\text{Co} + \epsilon_{\text{нас}}$ , причем поляризуемость углеродсодержащего расплава меди в два раза больше поляризуемости платино-воздушного электрода. Однако, поляризуемость платино-воздушного электрода и углеродсодержащего расплава кобальта

практически одинакова. Величины анодной поляризации хромитов иттрия, лантана и гадолиния и платино-воздушного электрода близки между собой. Однако, поляризуемость электрода (анода) из  $TiO_2$  с добавкой 5 мол.%  $Nb_2O_5$  в два раза больше поляризуемости платино-воздушного электрода.

Для экспериментального подтверждения возможности использования изученных материалов в качестве анодов в электрохимических раскислительных ячейках при ЭХР жидкого железа было проведено две серии экспериментов. Методика экспериментов не отличалась от описанной в разделе I.I. Парциальное давление кислорода в газовой фазе над металлом равнялось 0,110 Па. Технически чистое железо массой 430 г расплавляли в тиглях из глинозема. Твердым электролитом служила  $ZrO_2$  стабилизированная 17 мол.%  $Y_2O_3$ . Результаты опытов представлены в табл. 2.

В первой серии опытов в качестве анодов использовали расплавы  $Li$ ,  $Ni$  или  $Co$  в контакте с графитом. Как видно из табл. 2, при увеличении удельной силы тока с 13,95 до 27,90 А/кг ( $i_A = 0,3$  А/см<sup>2</sup>) (анод из жидкой меди в контакте с графитом) степень раскисления увеличивается, а выход по току уменьшается. При удельной силе тока 27,90 А/кг в некоторых опытах удалось понизить активность кислорода с 0,0940 до 0,0009 за 18 минут раскисления. При замене анода из углеродсодержащего расплава меди на никель степень раскисления и выход по току практически не изменяются. При использовании в качестве анода жидкого кобальта в контакте с графитом степень раскисления и выход по току резко уменьшились (табл. 2), что обусловлено, по-видимому, взаимодействием углерода с твердым электролитом на основе  $ZrO_2$ , так как растворимость его в жидком кобальте значительно выше, чем в жидких меди и никеле.

Во второй серии опытов в качестве анодов использовали хромиты иттрия состава 0,5  $Cr_{0,5}$  + 0,4  $Y_{0,5}$  + 0,1  $CaO$  и  $TiO_2$  с добавкой 5 мол.%  $Nb_2O_5$ . Опыты проводили при удельной силе тока 9,30 ... 20,90 А/кг ( $i_A = 0,2$  ... 0,45 А/см<sup>2</sup>). Следует отметить, что при  $i_A = 0,45$  А/см<sup>2</sup> (анод-хромит иттрия) напряжение равнялось 1,0 ... 1,03 В/см<sup>2</sup>, что близко к напряжению разложения твердого электролита на основе  $ZrO_2$  (1,05 В/см<sup>2</sup> при 1600°C). Поэтому плотность анодного тока выше 0,45 А/см<sup>2</sup> не повышали.

Как видно из табл. 2, при увеличении удельной силы тока с 9,30 до 20,90 А/кг (анод-хромит иттрия) степень и глубина раскисления увеличивались. При удельной силе тока 20,90 А/кг удалось пони-

0399421

Таблица 2

Результаты опытов по ЭП жидкого железа при  $P_{O_2}$  в газовой фазе над расплавом  $0,110 \text{ Ca}$ . Твердый электродит:  $ZrO_2 + 17 \text{ мол. \% } UO_3$ . Тигель для расплава из глинозема.

Номер опыта	Удельная плотность тока, А/кГ	Плотность анодного тока, А/см <sup>2</sup>	Материал анода	Активность кислорода в жидком железе в начальная / конечная	Время раскисления, мин	Степень раскисления, %	Выход по току, %	
								Вход по току, %
1	13,95			0,0908	0,0023	26	97,3	51,1
2	20,90		медь	0,0911	0,0017	18	98,0	49,6
3		0,30		0,0915	0,0012	14	98,7	48,9
4	27,90		никель	0,0914	0,0013	14	97,8	47,6
5			кобальт	0,0878	0,0157	16	82,1	33,8
6	9,30	0,20	хромит	0,0810	0,0026	36	96,6	49,0
7	13,95	0,30	иттрия	0,0894	0,0019	26	97,7	50,4
8	20,90	0,45		0,0899	0,0019	18	97,8	59,1
9	13,95	0,3	$TiO_2 + Nb_2O_5$	0,0666	0,0093	26	85,9	33,0



анть активность кислорода в расплаве от 0,0840 до 0,0013 за 18 минут раскисления. При использовании анода на  $TiO_2$  с добавкой 5 мол.%  $Nb_2O_5$  степень и глубина раскисления резко уменьшились (табл. 2), что связано, по-видимому, с взаимодействием материала анода с твердым электролитом. Результатом этого взаимодействия явилось появление электронной составляющей переноса в электролите, что уменьшало степень раскисления и выход по току процесса ЭХР жидкого железа.

Таким образом, вместо дорогих и дефицитных платиновых электродов (анодов) в электрохимических ячейках с твердым электролитом при ЭХР жидкого железа могут быть использованы более дешевые аноды из расплавов меди или никеля в контакте с графитом и хромиты иттрия состава  $0,5 CaO_{1,5} + 0,4 Y_2O_{3,5} + 0,1 CaO$ . Однако, использование углеродсодержащих расплавов меди или никеля в качестве анодов связано с их частой заменой в результате срабатываемости (окисления) графита. С этих позиций использование в качестве электродов (анодов) хромита иттрия состава  $0,5 CaO_{1,5} + 0,4 Y_2O_{3,5} + 0,1 CaO$  предпочтительнее.

## 5. ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс электрохимического раскисления жидкого железа. Установлена зависимость степени, глубины раскисления и выхода по току процесса электрохимического раскисления железа от основных технологических факторов. Показано, что при  $i_A$  более  $0,55 \text{ A/cm}^2$  степень и глубина раскисления уменьшаются.

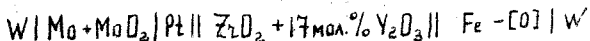
2. Разработана методика и осуществлено измерение поляризации катода (жидкого железа) и анода (платино-воздушного электрода) в контакте с твердым электролитом на основе  $ZrO_2$  при температурах  $1550-1650^\circ\text{C}$ .

3. Поляризация катода носит концентрационный характер и обусловлена замедленной доставкой кислорода к границе раздела расплав-электролит. Величина предельного тока зависит от температуры, активности кислорода в расплаве и перемешивания последнего.

4. Поляризуемость анода незначительна и практически не зависит от  $a_{[O]}$  и перемешивания расплава.

5. Усовершенствована методика определения коэффициента диффузии кислорода в жидком железе, помещенном в узкий цилиндрический

зазор, с применением электрохимической ячейки:



Определены температурная  $D_0 = \exp(-6,65 - \frac{1671,32}{T})$  и концентрационная  $D_0 = \exp(-7,45 + 0,028 \lg a_{Fe})$  зависимости  $D_0$  в интервале температур 1550...1650°C и  $a_{Fe}$  0,0030...0,0950.

6. Изучена электропроводность на воздухе хромитов некоторых РЗЭ и иттрия и двуокиси титана с добавкой 5 и 2 мол.% пентаоксида  $Nb_2O_5$  в интервале температур 1200...1650°C. Установлено, что величины электропроводности исследованных хромитов близки между собой и при 1600°C укладываются в интервале 890...1236 См/см. Показано, что добавка  $Nb_2O_5$  увеличивает электропроводность  $TiO_2$ .

7. Измерена анодная поляризация углеродсодержащих расплавов меди, никеля и кобальта; хромитов иттрия, лантана и гадолиния и  $TiO_2$  с добавкой 5 мол.%  $Nb_2O_5$  на воздухе в контакте с твердым электролитом на основе  $ZrO_2$  при 1600°C. Показано, что поляризуемость углеродсодержащих расплавов меди, никеля и кобальта уменьшается в ряду  $Cu + C$ ;  $Ni + C$ ;  $Co + C$ . Поляризуемость хромитов лантана, иттрия и гадолиния незначительна.

8. Проведены эксперименты по электрохимическому раскислению жидкого железа с использованием в качестве анодов хромитов иттрия,  $TiO_2$  с добавкой 5 мол.%  $Nb_2O_5$  и углеродсодержащих расплавов меди, никеля или кобальта. Показано, что вместо дорогих платиновых электродов (анодов) могут быть использованы аноды из углеродсодержащих расплавов меди или никеля и из хромитов иттрия состава  $0,5 Cu_{0,5} + 0,4 Y_{0,5} + 0,1 CaO$ , причем использование расплавов меди или никеля в контакте с графитом может ограничиваться из-за их частой замены в результате срабатываемости (окисления) графита.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Поволоцкий Д.Я., Токовой О.К., Неуймина А.Д., Федулов А.П., Золотаревский Б.М. Электрохимическое раскисление жидкого железа. - Известия АН СССР. Металлы, 1979, № 4, с. 9-13.

2. Федулов А.П., Токовой О.К. К вопросу об интенсификации процесса электрохимического раскисления жидкого железа. В кн.: Вопросы производства и обработки стали. Челябинск, 1979, выпуск № 229, с. 43-49.

3. Поволоцкий Д.Я., Токовой О.К., Федулов А.П., Науимин А.Д. Поляризация электродов при электрохимическом раскислении стали. - Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по физической химии конных расплавов и твердых электролитов, Свердловск, 1979, с 154-155.

4. А.с. 620881 (СССР). Устройство для определения активности кислорода в металлургических расплавах/ Д.Я. Поволоцкий, А.Ю. Кетергин, О.К. Токовой, Г.П. Вяткин, А.П. Федулов. - Оpubл. в БИ., 1978, № 31.

Основные результаты диссертационной работы доложены на II Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии, Свердловск, 1978 г.; IV Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, Свердловск, 1980 г.; XXXIII Научно-технической конференции института, ЧПИ, Челябинск, 1980 г.

Техн. редактор Миних А.В.

---

ФБ 00536. Подписано к печати 15/IV-81г. Формат бумаги 60x90 1/16. Объем I п.л., 0,8 уч.-изд.л. ЧПИ. Тираж 100 экз. Заказ № 164/479.