

122
Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

Челябинский политехнический институт
имени Ленинского комсомола

На правах рукописи

УДК 669.18:543.257.1:541.123:536.7

ЗАБЕЙВОРОТА Николай Семенович

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ
ЖЕЛЕЗО-КИСЛОРОД-МЕТАЛЛ (Al, Cr, V, Nb, Ta)
И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ ДЛЯ АНАЛИЗА
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССОВ
РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ

Специальность 05.16.02 - "Металлургия
черных металлов"

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск - 1984

Работа выполнена на кафедре "Физико-химические исследования металлургических процессов" Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научный руководитель - кандидат технических наук доцент Г.Г.МИХАЙЛОВ.

Научный консультант - кандидат технических наук доцент А.А.ЛЫКАСОВ.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, старший научный сотрудник Института металлургии им. А.А.Байкова АН СССР В.В.АВЕРИН; кандидат технических наук, заведующий лабораторией физико-химических исследований НИИМ Ю.А.АГЕЕВ.

Ведущее предприятие - Институт металлургии УНЦ АН СССР.

Защита диссертации состоится 7 марта 1984 г. на заседании специализированного совета К-053.13.03 Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола (454044, г. Челябинск, пр.им. В.И.Ленина, 76).

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью учреждения, просим направлять по адресу: 454044, г. Челябинск, 44, пр.им. В.И.Ленина, 76, ЧПИ, ученому секретарю специализированного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан "_____" февраля 1984 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат технических наук
доцент

 о.к.ТОКОВОЙ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

ЭОХ

Актуальность работы. Одна из главных задач современной металлургии – повышение качества металлов и сплавов. Решение ее связано с совершенствованием имеющихся и разработкой новых технологических процессов производства металлов и методов их оперативного контроля, что, в свою очередь, требует детальных сведений о самых разнообразных свойствах металлургических систем, включая термодинамические.

Достоверность информации, получаемой на основе решения термодинамических задач, определяется точностью значений термодинамических функций и достоверностью сведений о фазовом составе металлургических систем. В связи с этим исследования фазового и химического состава систем с жидкими металлами, их термодинамических свойств являются актуальными для теории и практики производства металлов и сплавов.

Общие вопросы термодинамики процессов взаимодействия компонентов металлических расплавов с кислородом разработаны в трудах видных советских ученых А. М. Самарина, О. А. Есина, В. И. Явойского и др. Однако данных для анализа отдельных систем, представляющих значительный практический интерес, пока недостаточно. К сравнительно малоизученным относятся, в частности, системы железо–ниобий–кислород и железо–тантал–кислород. Недостаточно изучены некоторые равновесия в системах железо–хром–кислород, железо–алюминий–кислород и железо–ванадий–кислород.

Работа выполнена в соответствии с координационными планами научно-исследовательских работ АН СССР по направлению "Физико-химические основы металлургических процессов" (2.21 на 1976–1980 гг. и 2.26 на 1981–1985 гг.) по проблеме 2.21.1.1 – "Термодинамика реакций взаимодействия многокомпонентных металлических расплавов с газами", по проблеме 2.26.1.1 – "Термодинамика соединений переменного состава и металлургических расплавов", а также в соответствии с указанием Чечметэнерго МЧМ СССР (письмо № 08-131 от 27.05.1973 г.) и является составной частью работ по созданию системы автоматического контроля окисленности стали.

Цель работы. Разработать на основе данных, полученных при изучении металлооксидных композиций, датчик для опреде-

ления степени окисленности кислородосодержащих систем при высоких температурах. Получить термодинамические данные для эталонных гетерогенных смесей Mo, MoO₂ и Cr, Cr₂O₃ в широком интервале температур (1273...1973 К). Разработать новые эталонные смеси для электродов сравнения. Разработать методику и изучить моновариантные фазовые равновесия в системах Fe-Al-O, Fe-Cr-O, Fe-V-O, Fe-Nb-O, Fe-Ta-O путём прямых измерений. Определить условия существования оксидов, равновесных с жидкой металлической фазой.

Научная новизна. Разработаны гальванические ячейки, датчик активометра (авт. свид. СССР № 754295) и электроны сравнения (авт. свид. СССР № 928218) для высокотемпературных исследований кислородосодержащих систем методом ЭДС. С помощью гальванических ячеек впервые систематически изучены термодинамические свойства эталонных смесей Mo, MoO₂ и Cr, Cr₂O₃ в интервале температур 1273...1973 К. Предложена методика измерения активности кислорода в металле, находящемся в равновесии с продуктами реакций раскисления. Методами ЭДС и рентгенографического анализа впервые выполнены исследования моновариантных фазовых равновесий в системах Fe-Me-O (Me = Al, V, Cr, Nb, Ta). Экспериментально установлены значения констант равновесия реакций образования FeMe₂O₄ (Me = V, Cr, Al), FeMe₂O₆ (Me = Nb, Ta), V₂O₃ и NbO₂ при температурах существования твердого и жидкого железа. По результатам исследования и систематизированным литературным данным определены термодинамические параметры реакций раскисления железа алюминием, ванадием, хромом, ниобием, tantalом и рассчитаны поверхности растворимости компонентов (ПРКМ) в исследованных системах.

Практическая значимость работы. Получен большой справочный материал о термодинамических свойствах важных же-лезорудных оксидных материалов. Результаты исследования представляют интерес для технологии восстановления же-лезорудных материалов и сталеплавильного производства, а также могут быть использованы при конструировании новых высоко-температурных твердоэлектролитных ячеек.

Реализация научно-технических результатов в промышленности

Термодинамические данные для эталонных смесей Mo, MoO₂ и Cr, Cr₂O₃ использованы ВНИИАЧерметом для серийного активометра И-7429, разработанного по заданию Министерства черной металлургии. Датчик активометра применяется для контроля окисленности стали в ковше на Челябинском ПО "Завод им. С.Орджоникидзе", а твердоэлектролитная ячейка – при контроле обжига силикатных покрытий труб на Уральском опытно-экспериментальном заводе НИИ трубной промышленности.

Алробация. Материалы диссертации доложены и обсуждены:

- на областной научно-технической конференции молодых специалистов и ученых предприятий и организаций черной металлургии (Челябинск, ноябрь 1975 г.);
- на Всесоюзной конференции по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов (Киев, октябрь 1976 г.);
- на III Всесоюзной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали (Челябинск, сентябрь 1977 г.);
- на VIII Всесоюзной конференции по физико-химическим основам производства стали (Москва, декабрь 1977 г.);
- на IV Всесоюзном совещании по термодинамике и технологии ферритов (Ивано-Франковск, сентябрь 1977 г.);
- на II Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск, 1978 г.);
- на III и IV Всесоюзных конференциях по строению и свойствам металлических расплавов (Свердловск, 1978, 1980 гг.);
- на Всесоюзном симпозиуме по твердым электролитам и их аналитическому применению (Ангарск, июнь 1981 г.);
- на V Всесоюзной конференции по термодинамике и технологии ферритов (Ивано-Франковск, сентябрь 1981 г.);
- на научно-практической конференции по физике и химии твердого тела (Челябинск, ноябрь 1981 г.);
- на XXV-XXXV научно-технических конференциях Челябинского политехнического института (Челябинск, 1974-1983 гг.).

Публикация работ. По теме диссертации опубликовано 23 работы и получено 2 авторских свидетельства СССР.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и основных выводов. Она содержит 170 страниц, 52 рисунка, 15 таблиц и библиографию из 163 наименований. В приложении на 39 страницах приведены 24 таблицы и З акта внедрения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе дается аналитический обзор материалов по проблеме исследования. Выполнен термодинамический анализ фазовых равновесий в системах Fe-Me-O (Me = V, Cr, Al, Nb, Ta), Mo-MoO₂ и Cr-Cr₂O₃. Изложены основы метода ЭДС. Поставлены цель и задачи исследования.

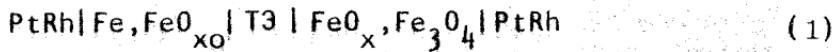
Во второй главе описаны экспериментальная установка, устройство гальванических ячеек, методики приготовления твердых электролитов, образцов, проверки работоспособности ячеек. Освещены результаты исследования термодинамических характеристик эталонных смесей Mo, MoO₂ и Cr, Cr₂O₃ при температурах 1273...1973 К, а также приведены результаты проверки полученных данных путем определения активности кислорода в жидком железе.

Для изучения термодинамических свойств систем использовали метод измерения ЭДС гальванических ячеек с твердым электролитом. Для проведения исследований при температурах сталеварения разработали два типа ячеек с разделенным газовым пространством. Их конструкция позволила проводить опыты в вакууме и в атмосфере инертного газа. В ячейках первого типа электролит из ZrO₂ выполнен в форме пробирки с наружным диаметром 8 мм и толщиной стенки 0,5 мм, а в ячейках второго типа - в форме таблеток диаметром 4...4,5 мм и длиной 8 мм. Таблетки электролита крепили в трубке из оксида алюминия с помощью огнеупорного цемента и специально разработанного узла сопряжения (авт. свид. СССР № 754295), который позволил герметично разделить пространство над электродами и исключить контакт цемента с материалами исследуемого и эталонного веществ. Установка собрана на базе печи СШВЛ 06-2/25 и давала возмож-

ность одновременно исследовать четыре гальванических элемента. Опыты проводили в вакууме и в атмосфере очищенно-го аргона. Аргон очищали от влаги и кислорода пропусканием через колонки с силикагелем, цеолитами, медной стружкой, хромоникелевыми катализаторами, активной медью и металлическим ванадием. Чистоту газа контролировали с помощью твердоэлектролитной ячейки с воздушным электродом сравнения. ЭДС концентрационных элементов измеряли высокомным микровольтметром В2-11 и регистрировали одновре-менно цифровым вольтметром Ш1413 и самопищущим потенциометром КСП-4, подключенным к выходу микровольтметра. Температуру в рабочем пространстве измеряли термопарами ВР-5/20 и цифровым вольтметром Ш68000. Для поверки приборов в ходе работы использовали потенциометр Р-37/1 класса точности 0,01. Нуль-индикатором служил микроампер-метр М-195/2.

Твердый электролит (ТЭ) готовили металлокерамическим способом из порошков ZrO_2 , CaO , Y_2O_3 , La_2O_3 квалификации "ос.ч" и ThO_2 - "ч.". Предварительно прокаленные и взвешенные в определенных пропорциях материалы фракции 5...8 мкм тщательно усредняли в ступке из яшмы, а затем прессовали в таблетки диаметром 5 мм и длиной 10 мм под давлением ~ 360 МПа. Спекание электролитов на основе ZrO_2 проводили при температуре 2173 К в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па в течение 8 часов с последующим окислительным обжигом на воздухе при 1873 К в течение 5 часов, а электролитов на основе ThO_2 - только в вакууме при температуре 2373 К в течение 5 часов.

О работоспособности твердых электролитов и ячеек суди-ли по измерению ЭДС хорошо изученного гальванического эле-мента



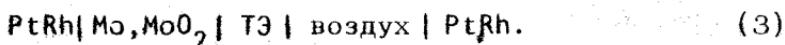
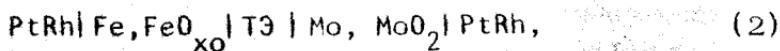
при $T = 1073...1643$ К.

Здесь Fe_xFeO_{x0} - равновесная смесь железа и вюрстита, а $FeO_xFe_3O_4$ - вюрстита и магнетита.

Для приготовления смесей Mo, MoO_2 и Cr, Cr_2O_3 исполь-зовали порошки MoO_2 , Cr_2O_3 квалификации "ч.д.а.", Mo - "х.ч." и электролитического хрома марки ЭХР. Содержание молибдена в образцах изменили в пределах 10...90 мас.%, а

содержание хрома – от 50 до 98 мас.%. Образцы готовили металлокерамическим способом. Стекание проводили сначала в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па при температуре 1373 К в течение 60 часов, а затем в атмосфере очищенного аргона при температуре 1773...1873 К в течение 5...6 часов. Фазовый состав образцов контролировали рентгенографическим анализом на дифрактометре ДРОН-3,0 при комнатной температуре в Cu K_{α} излучении. Образцы для анализа предварительно отжигали в вакууме или в атмосфере очищенного аргона при температурах 1273 и 1873 К и закаливали в воде. По данным анализа спеченные образцы содержали только молибден с его диоксидом и хром с его оксидом. Это подтверждено дифференциально-термическим анализом, выполненным при температурах 1000...1700 К на установке ВТДА-8М в Украинском НИИ огнеупоров.

Для определения свободной энергии Гиббса реакции образования диоксида молибдена использовали элементы



Элемент (2) исследовали с применением ячеек второго типа при температурах 1173...1573 К, а элемент (3) – с применением ячеек первого типа от 1223 до 1973 К. В элементе (3) в качестве эталона использовали сухой воздух, который подавали в ячейку со скоростью 100...150 мл/мин. Показания ЭДС были устойчивые в течение 12 часов и воспроизводились с точностью $\pm 0,003$ В при многократном повышении и понижении температуры. Для определения достижения равновесия в отдельных опытах использовали метод электрохимического восстановления, пропуская через ячейку ток от внешнего источника.

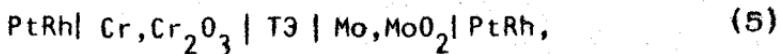
Парциальные свободные энергии Гиббса кислорода в системе Mo, MoO_2 , рассчитанные по данным ЭДС элементов (2) и (3), хорошо согласуются между собой и во всем исследованном интервале температур 1173...1973 К описываются уравнением

$$\Delta G_{\text{O}_2}^{\circ} (\text{Mo, MoO}_2) = -578100 + 170,00 T + 800 \text{ Дж/моль.} \quad (4)$$

При выводе уравнения применяли метод наименьших квадратов. Дисперсии ошибки определяли по общим формулам ма-

тематической статистики при доверительной вероятности 0,95.

В опытах с равновесными смесями Сг, Cr_2O_3 исследовали гальванические элементы



используя ячейки второго типа. В качестве электролитов применяли диоксид циркония, стабилизированный 10 мол.% оксида иттрия или 12 мол.% оксида кальция, а также оксид тория, стабилизированный 10 мол.% оксида лантана. Исследование проводили в интервале температур 1273...1973 К. Максимальное отклонение от средних значений ЭДС не превышало $-0,005$ В. Данные, полученные с использованием электролитов, отличаются друг от друга и тем заметнее, чем выше температура. Наиболее вероятной причиной расхождения является взаимодействие исследуемого электрода Сг, Cr_2O_3 с твердым электролитом, приводящее к появлению в электролите электронной проводимости. Действительно, обработав результаты по формуле Шмальцирида, учитывающей электронную проводимость в электролите из стабилизированного диоксида циркония, получили хорошо согласующиеся результаты. Во всей исследованной области температур (1273...1973 К) они описываются уравнением

$$\Delta G_{\text{O}_2}^{\circ} (\text{Cr}, \text{Cr}_2\text{O}_3) = -897880 + 991,57 T - 225,68 T \lg T \pm 1500 \text{ Дж/моль}. \quad (6)$$

Для температур 1773...1973 К можно использовать линейную зависимость

$$\Delta G_{\text{O}_2}^{\circ} (\text{Cr}, \text{Cr}_2\text{O}_3) = -714560 + 155,10 T \pm 1500 \text{ Дж/моль}. \quad (7)$$

Достоверность полученных результатов для Mo, MoO_2 и Сг, Cr_2O_3 подтверждена исследованием гальванических элементов



Опыты проводили с расплавленным железом марки МЖ-О и синтетическим чугуном в печи Таммана при 1823...1973 К в атмосфере очищенного аргона. Результаты определений активности кислорода сопоставляли с данными анализа методом вакуум-плавления на экскалографе ЕАО-202.

В третьей главе приведены результаты термодинамических исследований моновариантных фазовых равновесий в системах железо-кислород-металл (металл - V, Cr, Al, Nb, Ta) при температурах 1273...1973 К.

Исследованы образцы, валовый состав которых отвечал предполагаемым моновариантным равновесиям: $\text{Fe}-\text{FeV}_{2}\text{O}_4$ - V_2O_3 , $\text{Fe}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{VO}$, $\text{Fe}-\text{FeCr}_{2}\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$ и др. (табл. 1). Образцы готовили металлокерамическим способом из порошков Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 квалификации "ч.д.а.", оксида V_2O_3 , полученного восстановлением из V_2O_5 ("ос.ч.") водородом, карбонильного железа "ос.ч.13-3", электролитического ванадия марки ВЭЛ-1 и хрома-ЭХР. Порошок ванадия содержал 0,3% Ta, 0,1% Ti, 0,54% C, 0,028% N. Спекание проводили в две стадии: сначала в вакуме ($\sim 10^{-2}$ Па) при 1373 К в течение 25 часов и окончательно в атмосфере очищенного аргона в течение 5 часов при 1873 К. Фазовый состав образцов, закаленных в воде с 1373 и 1873 К, а также образцов после исследования методом ЭДС контролировали рентгенографическим методом на дифрактометре ДРОН-3,0 в Cu K_α , излучении при комнатной температуре.

Давление кислорода, равновесное образцам, определяли при температурах 1273...1973 К по данным измерения ЭДС гальванических элементов с твердым электролитом. В качестве электролита применяли диоксид циркония, стабилизированный оксидами иттрия и кальция, в ряде случаев - диоксид тория, стабилизированный оксидом лантана. Эталонное вещество в электроде сравнения выбирали таким образом, чтобы ЭДС элемента была ближе к нулю. Чаще использовали равновесные смеси: Mo, MoO_2 ; Cr, Cr_2O_3 и Fe, FeV_2O_4 , V_2O_3 . С образцами одинакового состава проводили 4-5 опытов. Расхождения в результатах параллельных опытов не превышали $\pm 0,004$ В. Для образцов системы $\text{Fe}-\text{FeAl}_{2}\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ стабильные результаты удалось получить лишь после нанесения на торец твердого электролита, соприкасающегося с исследуемым веществом, губчатого платинородия ПР-10 (методом вжигания) и приведения токосъемника в контакт с покрытием.

Равновесные давления кислорода над исследуемыми образцами рассчитывали по формуле Шмальцирида. Результаты, по-

Таблица 1

Равновесные давления кислорода в моновариантных системах

Равновесие	Интервал температур, К	$\lg P_{O_2}$ (Па) = A/T + B		$\Delta \bar{G}_{O_2}^\circ = A + B T, \text{Дж/моль } O_2$	
		-A	B	-A	B
Fe _{TB} , V ₂ ⁰ ₃ , FeV ₂ ⁰ ₄	1273...1807	32400	13,180	620260	156,480
Fe _Ж , V ₂ ⁰ ₃ , FeV ₂ ⁰ ₄	1807...1973	38396	16,426	735044	218,622
Fe _{TB} , V ₂ ⁰ ₃ , VO	1273...1795	39650	14,231	759052	176,602
Fe _Ж , V ₂ ⁰ ₃ , VO	1795...1973	42960	16,074	822418	211,884
Fe _{TB} , Cr ₂ O ₃ , FeCr ₂ O ₄	1373...1800	33956	13,260	650280	158,088
Fe _Ж , Cr ₂ O ₃ , FeCr ₂ O ₄	1800...1973	38473	15,762	736920	205,986
Fe _{TB} , Al ₂ O ₃ , FeAl ₂ O ₄	1873...1808	31322	12,903	599980	151,266
Fe _Ж , Al ₂ O ₃ , FeAl ₂ O ₄	1808...1950	34560	14,670	661860	185,074
Fe _{TB} , Ta ₂ O ₅ , FeTa ₂ O ₆	1400...1808	36926	14,550	706828	182,674
Fe _Ж , Ta ₂ O ₅ , FeTa ₂ O ₆	1808...1923	40073	16,296	767060	216,110
Fe _{TB} , NbO ₂ , FeNb ₂ O ₆	1400...1733	34386	13,903	658280	170,322
FeNb ₂ O ₆ , Nb ₂ O ₅ , NbO ₂	1400...1800	28032	10,623	536732	107,550
FeNb, NbO ₂ , NbO	1400...1800	41218	15,499	789070	200,875

*Стандартное состояние — чистый кислород при давлении 1 атм. Абсолютная ошибка в определении $\Delta \bar{G}_{O_2}^\circ$ не превышает 1000 Дж.

лученные относительно разных электролитов и электродов сравнения, хорошо согласуются между собой.

Корреляционные соотношения между $\lg P_{O_2}$ и температурой находили методом наименьших квадратов по стандартной методике на ЭВМ М-6000 (табл. 1).

Четвертая глава посвящена применению результатов исследования для расчетов процессов раскисления железа.

Используя результаты настоящего исследования и литературные сведения о реакциях образования V_2O_3 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , NbO , а также о реакциях растворения O_2 , Та, Сг в жидким железе, рассчитали константы равновесия реакций раскисления железа Al , V , Сг, Та и Nb (табл. 2) и определили условия существования железного расплава с образовавшимися продуктами раскисления. Результаты подробно изложены в выводах.

Используя полученные выражения для констант равновесия реакций раскисления железа, рассчитали поверхности растворимости кислорода в жидким металле (ПРКМ). Шлаки считали совершенными растворами оксидов, за исключением оксидных расплавов системы Fe-Cг-O, активности компонентов которых рассчитывали по теории регулярных растворов. Активности компонентов металлических расплавов рассчитывали по теории Вагнера.

Для иллюстрации приведены ПРКМ систем Fe-V-O и Fe-Ta-O (см. рисунок). Римскими цифрами обозначены области составов металла, равновесного указанным продуктам раскисления. Эти области разграничены линиями моновариантных равновесий жидкого железа с двумя конденсированными продуктами раскисления. Тонкие линии на рисунке – изотермы раскисления железа ванадием или tantalом.

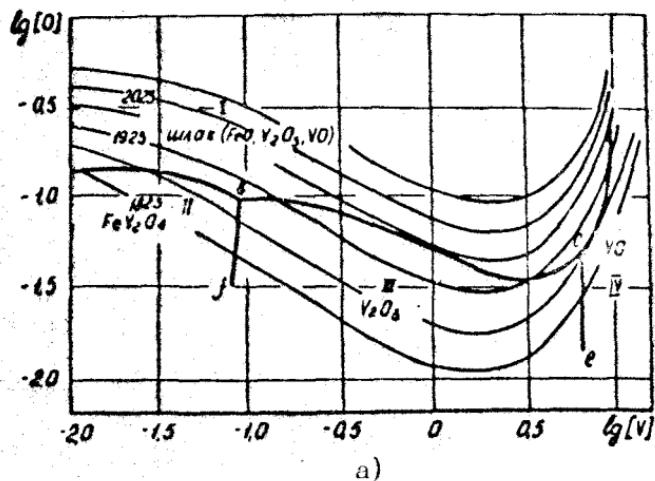
В пятой главе описано устройство для определения окисленности стали в разливочном ковше. Создание такого устройства потребовало разработки твердоэлектролитной ячейки (авт. свид. СССР № 754295) и изготовления датчика длительного пользования. За основу конструкции датчика взят керамический корпус серийной термопары погружения одноразового пользования ТПП.

Устройство для контроля окисленности стали включает в себя датчик активометра, приспособления для его погружения

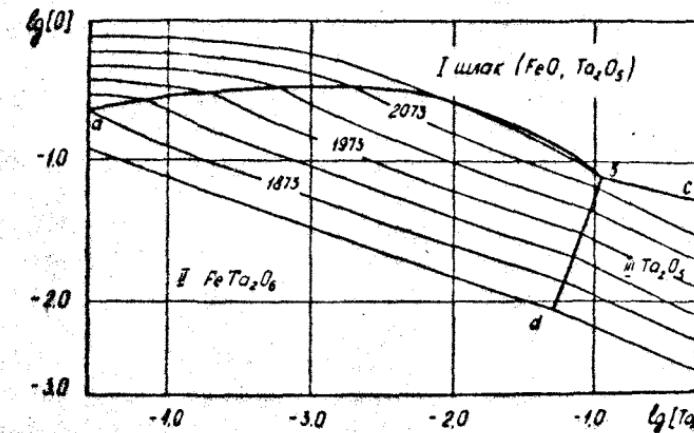
Таблица 2

Константы равновесия реакций раскисления
железа алюминием, ванадием, хромом, ниобием и танталом

Реакция	$\lg K = A/T + B$	
	A	-B
$2[Al] + 3[O] = (Al_2O_3)_ж$	58020	18,000
$Fe + 2[Al] + 4[O] = FeAl_2O_4$	74867	25,452
$2[Al] + 3[O] = Al_2O_3$	63707	20,470
$2[V] + 3[O] = (V_2O_3)_ж$	39300	15,900
$[V] + [O] = (VO)_ж$	11760	5,060
$Fe + 2[V] + 4[O] = FeV_2O_4$	58522	24,483
$2[V] + 3[O] = V_2O_3$	45430	18,617
$[V] + [O] = VO$	15040	6,463
$2[Cr] + 3[O] = (Cr_2O_3)_ж$	37828	16,510
$[Cr] + [O] = (CrO)_ж$	8203	4,511
$Fe + 2[Cr] + 4[O] = FeCr_2O_4$	53150	22,900
$2[Cr] + 3[O] = Cr_2O_3$	40014	17,371
$2[Nb] + 5[O] = (Nb_2O_5)_ж$	58105	23,125
$[Nb] + 2[O] = (NbO_2)_ж$	29501	12,524
$[Nb] + 2[O] = NbO_2$	32780	13,917
$[Nb] + [O] = NbO$	18291	8,519
$2[Ta] + 5[O] = (Ta_2O_5)_ж$	63258	22,738
$Fe + 2[Ta] + 6[O] = FeTa_2O_6$	86804	32,731
$2[Ta] + 5[O] = Ta_2O_5$	73750	27,618



а)



б)

Строение ПРКМ в системах: железо-ванадий-кислород (а), железо-тантал-кислород (б)

в ковш с жидкой сталью и регистрирующий прибор КСП-4, дополнительно оборудованный высокоомным токовым усилителем. С помощью описанного устройства проводили измерения активности кислорода в сталеразливочном ковше перед заливкой в формы. Было проведено 50 замеров. Результаты контрольных опытов дублировали методом вакуум-плавления, используя экскалограф ЕАО-202. В пределах разброса ($\pm 0,003$ мас.% [O]) результаты анализа методами ЭДС и вакуум-плавления хорошо согласуются между собой.

ВЫВОДЫ

1. Сконструирована и изготовлена установка для исследования термодинамических свойств кислородосодержащих систем до 2200 К методом ЭДС в атмосфере инертного газа и в вакууме.

2. Разработана гальваническая ячейка, в которой сведен до минимума перенос кислорода через электролит и перенос вещества с одного электрода на другой, а также исключен контакт огнеупорного цемента с электродами. Конструкция защищена авторским свидетельством СССР № 754295.

3. Предложена конструкция блока ячеек для одновременного исследования четырех гальванических элементов, находящихся в идентичных условиях, что позволяет учесть неконтролируемый разброс значений ЭДС.

4. Впервые в широком интервале температур (1273...1973 К) методом ЭДС с применением твердых электролитов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и кальция, а также диоксида тория, стабилизированного оксидами иттрия и лантана, получены термодинамические данные для эталонных смесей Mo , MoO_2 , Cr , Cr_2O_3 . Показано, что приводимые в справочной литературе термодинамические данные для MoO_2 и Cr_2O_3 отличаются от опытных результатов и нуждаются в корректировке.

5. Методом ЭДС в сочетании с рентгенофазовым анализом исследованы моновариантные фазовые равновесия в системах железо-металл-кислород (металл = Al, Cr, V, Nb, Ta).

6. Впервые при температурах 1273...1973 К определены свободные энергии реакций образования феррошпинелей FeMe_2O_4 ($\text{Me} \approx \text{V}, \text{Cr}, \text{Al}$), FeNb_2O_6 , FeTa_2O_6 .

7. Предложена методика определения предельных концентраций раскислителя в металле, при которых одновременно с ним сосуществуют два продукта раскисления.

8. Установлено, что продуктом раскисления железа ванадием при 1873 К и содержании ванадия от 0,07 до 9,04 мас.% является оксид ванадия V_2O_3 . При концентрациях ванадия меньше 0,07 мас.% в равновесии с железом находится ванадит железа FeV_2O_4 , а больше 9,04 мас.% – монооксид ванадия VO . Стабильным продуктом раскисления железа хромом при 1873 К и концентрации хрома больше 1,71 мас.% будет

только Cr_2O_3 , а меньше 1,71 мас.% – хромит железа FeCr_2O_4 . Продуктом раскисления железа алюминием при 1873 К до концентрации его $4,9 \cdot 10^{-6}$ мас.% является герцинит, а выше – корунд. Показано изменение указанных параметров с изменением температуры.

9. В системе железо–ниобий–кислород до температуры 1740 К твердыми равновесными железу фазами являются FeNb_2O_6 , NbO_2 и NbO , а выше 1740 К – NbO_2 и NbO . Показано, что NbO_2 является преимущественным продуктом раскисления при концентрациях ниobia выше 0,16 мас.%. Существованиеmonoоксида ниobia возможно лишь при концентрациях ниobia, близких к 100 мас.%. Показано, что твердыми равновесными продуктами раскисления железа танталом являются FeTa_2O_6 и Ta_2O_5 . При 1873 К пентоксид тантала будет появляться при концентрациях тантала в железе выше $6 \cdot 10^{-2}$ мас.%, а при концентрациях тантала от $2,9 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ мас.% равновесной фазой будет FeTa_2O_6 .

10. Предложено использовать равновесные трехфазные смеси Fe , FeMe_2O_4 , Me_2O_3 ($\text{Me} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Al}$) в качестве эталонных веществ для активометров. Предложение защищено авторским свидетельством СССР № 928218.

11. Разработан датчик активометра для определения низких содержаний кислорода в стали. Конструкция защищена авторским свидетельством СССР № 754295. Применение датчика позволило получить информацию об окисленности стали в разливочном ковше.

12. По результатам исследования и систематизированным литературным данным определены термодинамические параметры реакций раскисления железа ванадием, хромом, алюминием, ниобием, танталом и рассчитаны поверхности растворимости компонентов в исследованных системах.

Основные материалы диссертации опубликованы в работах:

1. Забейворота Н.С., Арчугов С.А. К методике высокотемпературных исследований термодинамических свойств кислородосодержащих систем методом ЭДС – Вопросы производст-

ва и обработки стали: Сб. научн. тр. /Челяб. политехн. ин-т – Челябинск: ЧПИ, 1976, № 177, с. 40–43.

2. Забейвортова Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Исследование термодинамических свойств смеси $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ методом ЭДС при температурах 1000–1700°C. – Вопросы производства и обработки стали: Сб. научн. тр. /Челяб. политехн. ин-т – Челябинск: ЧПИ, 1976, № 177, с. 44–49.

3. Забейвортова Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Применение твердых электролитов для исследования систем Mo , MoO_2 , Cr , Cr_2O_3 при температурах 1000–1700°C. – У1

Всесоюзная конференция по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов (сентябрь 1976 г.): Тез.докл. – Киев: Наукова думка, 1976, ч. II, с. 164–165.

4. Забейвортова Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г., Шахин Е.Л. Упругость диссоциации MoO_2 – Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1977, т. 13, № 2, с. 388–391.

5. Поволоцкий Д.Я., Забейвортова Н.С., Золотаревский Б.М., Михайлов Г.Г., Лыкасов А.А., Токовой О.К. О применении окислов молибдена и хрома в качестве электродов сравнения в высокотемпературных активометрах. Сообщение 1. – Изв. вузов. Черная металлургия, 1977, № 12, с. 15–18.

6. Поволоцкий Д.Я., Забейвортова Н.С., Золотаревский Б.М., Михайлов Г.Г., Лыкасов А.А., Токовой О.К. О применении окислов молибдена в высокотемпературных активометрах. Сообщение 2. – Изв. вузов. Черная металлургия, 1978, № 4, с. 4–7.

7. Забейвортова Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г., Чижмак Л.А. Термодинамика реакций раскисления железа ванадием. – Вопросы производства и обработки стали: Сб. научн. тр. /Челяб. политехн. ин-т – Челябинск: ЧПИ, 1978, № 202, с. 25–32.

8. Забейвортова Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Свободная энергия образования FeV_2O_4 . – Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1978, т. 14, № 2, с. 374–376.

9. Забейвортова Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г., Чижмак Л.А. Исследование фазовых равновесий при раскислении железа ванадием. – Изв. АН СССР. Металлы, 1979, № 4, с. 3–8.

10. Забейвортова Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Свободная энергия реакции образования FeCr_2O_4 . – Изв. АН СССР.

Неорганические материалы, 1980, т. 16, № 1, с. 181-183.

11. Забейворт Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Свободная энергия реакции образования FeAl_2O_4 при температурах 1300-1780 К. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1980, т. 16, № 3, с. 151-153.

12. Забейворт Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Применение метода ЭДС для анализа процессов раскисления железа ванадием, хромом, алюминием. - Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. научн. тр. /Уральск. политехн. ин-т - Свердловск: УПИ, 1980, выш.8, с. 74-82.

13. Забейворт Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. Свободная энергия реакций образования FeTa_2O_6 при 1470-1750 К. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 9, с. 1725-1726.

14. Забейворт Н.С., Лыкасов А.А., Сергеев Г.И. Гальваническая ячейка для исследования легколетучих кислородосодержащих систем методом ЭДС. Вопросы производства и обработки стали: Сб. научн. тр. /Челяб. политехн. ин-т. - Челябинск: ЧПИ, 1980, № 245, с. 14-17.

15. А.с. № 754295 (СССР). Твердоэлектролитная ячейка /Забейворт Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. - Опубл. в Б.И., 1980, № 29, с. 217.

16. А.с. № 928218 (СССР). Электрод сравнения электрохимического датчика кислорода /Забейворт Н.С., Лыкасов А.А., Михайлов Г.Г. - Опубл. в Б.И., 1982, № 18, с. 198.

Н.С. Забейворт