

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

Борис Михайлович Золотаревский

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА МЕЖДУ ЖИДКИМ ЖЕЛЕЗОМ
И ШЛАКАМИ СИСТЕМЫ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$

Специальность 05.16.02 -
"Металлургия черных металлов"

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Челябинск, 1974

Работа выполнена на кафедре металлургии стали Челябинского политехнического института.

Научные руководители: профессор, доктор технических наук
Д.Я.Поволоцкий;
доцент, кандидат технических наук
Г.П.Вяткин.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
В.Ф.Ухов;
кандидат технических наук, доцент
Г.Г.Михайлов.

Ведущее предприятие - химико-металлургический институт
АН КазССР, г.Караганда.

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 197 ____ г.
в _____ часов в аудитории _____ на заседании Учёного Совета
металлургического факультета по присуждению учёных степеней при
Челябинском политехническом институте.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся
темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать
отзыв (в двух экземплярах, заверенных печатью).

Адрес института: 454044, г.Челябинск, пр.Ленина,76;
телефон 39-39-64.

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

доцент, кандидат технических наук

В.И.Гончар

В.И.ГОНЧАР

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Кислород относится к наиболее вредным примесям в стали. Поэтому изучение процессов раскисления имеет важное значение.

Последнее время в черной металлургии быстро развиваются рафинировочные и переплавные процессы с участием шлаков. Однако работы, посвященные поведению кислорода в металле и шлаке при этих процессах, практически отсутствуют.

Цели. 1. Разработать методику изучения равновесного распределения кислорода между металлом и шлаком.

2. Изучить распределение кислорода между жидким железом и шлаками системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ в зависимости от их составов.

Научная новизна. Разработана методика изучения распределения кислорода между металлом и шлаком.

На принципиально новой основе усовершенствован метод измерения активности кислорода с помощью высокотемпературных концентрационных гальванических элементов.

Экспериментально исследована раскисляющая способность шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ по отношению к жидкому железу.

С помощью метода симплексных решёток получены математические модели указанного процесса раскисления.

Рассчитаны энтропии кислорода, растворённого в жидком железе, и закиси железа в шлаках.

Практическая ценность. Разработанный метод отношений применяется в научных исследованиях как лабораторных, так и промышленных.

Результаты изучения раскисляющей способности шлаков могут быть использованы при выборе составов шлаков для рафинировочных и переплавных процессов.

С помощью полученных аналитических выражений можно прогнозировать степень раскисления жидкого железа шлаками в зависимости от их составов.

Реализация. Методом отношений ЭДС исследуется поведение кислорода в процессе выплавки и разлива стали в кислородно-конвертерном цехе Челябинского металлургического завода.

Апробация. Материалы диссертации доложены на:

1. Научно-технической конференции ЧПИ 07.04.73., Челябинск;
2. Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов 10.09.74., Свердловск;
3. Научно-теоретическом семинаре кафедры металлургии стали ЧПИ 19.10.74., Челябинск.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в четырех статьях и тезисах доклада на Всесоюзной конференции.

Объём работы. Диссертация содержит 85 стр. текста с 5 таблицами в нём, 15 отдельных таблиц на 19 стр., 33 рисунка на 32 стр., библиографию из 192 наименований на 12 стр. (всего 148 стр.); приложения на 19 стр., в т.ч. 10 таблиц и 4 рисунка.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Распределение кислорода между жидким железом и шлаком

Поскольку роль шлака в процессах производства и рафинирования стали трудно переоценить, важность изучения распределения кислорода между металлом и шлаком не вызывает сомнений.

Изучению этого процесса посвящён ряд работ отечественных (А.Д.Крамаров, И.А.Новохатский и Б.Ф.Белов, В.И.Лвойский с сотрудниками и др.) и зарубежных (Дж.Чипман с сотрудниками и др.) исследователей.

Разными авторами получены совпадающие количественно опытные данные о растворимости кислорода в жидком железе. Однако в отдельных случаях расхождения достигают 50% и более.

Распределение кислорода между металлом и шлаком – вследствие отсутствия надёжных расчетных методов – может быть определено только экспериментально. Подобных исследований для шлаковых расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ нами в литературе не обнаружено. Вместе с тем потребность в таких данных велика в связи с прогрессирующим развитием шлаковых рафинировочных и переплавных процессов.

Заметные расхождения результатов различных исследований растворимости кислорода в жидком железе обусловлены, надо полагать, теми или иными методическими погрешностями.

Анализ методик приводит к выводу о наибольшей достоверности

метода ЭДС, в связи с чем он и принят нами для изучения равновесного распределения кислорода между жидким железом и шлаками системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$.

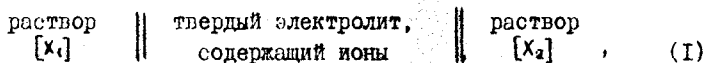
Определение активности кислорода
в металле методом ЭДС

Возможность определения активности кислорода появилась с распространением в физико-химических исследованиях и производственной практике высокотемпературных концентрационных гальванических элементов с твердым электролитом (метод ЭДС).

В Советском Союзе этот метод стал развиваться благодаря работам О.А.Есина с сотрудниками и В.И.Явойского с сотрудниками.

Кратко сущность метода ЭДС состоит в следующем.

Если твердый электролит, содержащий ионы X , разделяет два раствора, отличающиеся активностями компонента X , то может быть реализован гальванический элемент



в котором растворы $[X]$ являются электродами. Подобный элемент эффективен лишь при высоких температурах, когда твердый электролит вследствие достаточной подвижности ионов является проводником (ионным или смешанным), а элемент становится обратимым.

Измеренная ЭДС элемента (I)

$$E = \frac{RTt_1}{zF} \lg \frac{a_{X_1}}{a_{X_2}},$$

где R - универсальная газовая постоянная,

T - температура,

t_1 - доля ионной проводимости твердого электролита,

z - заряд иона X ,

F - число Фарадея,

a_{X_1} и a_{X_2} - активности компонента X в левом и правом электродах элемента (I).

Для случая гальванического высокотемпературного концентрационного по кислороду элемента ($|z| = 2$) после подстановки значений R и F и перехода к десятичному логарифму имеем

$$E = \frac{Tt_1}{10} \lg \frac{a_{O_1}}{a_{O_2}} \text{ мВ,}$$

где a_{O_2} и a_{O_2} – активности кислорода в электродах. Измерив температуру и ЭДС, зная характер проводимости электролита и активность кислорода в одном электроде, можно определить активность кислорода в другом электроде.

От всех других способов определения окисленности метод ЭДС выгодно отличают два преимущества: определение не общей концентрации, но активности растворенного кислорода; экспрессность.

Важнейшими элементами высокотемпературной гальванической ячейки для определения активности кислорода в металлургических расплавах являются твердый электролит и электрод сравнения (стандартный электрод).

В качестве твердых электролитов применяют высокоокислостойкие окислы и их смеси (растворы), а именно: двуокись циркония как чистую, так и стабилизированную окисью кальция, окисью магния, окисью иттрия; окись магния, кварц; двуокись тория с окисью иттрия; окись алюминия как чистую, так и с добавками (окислы титана, циркония); алюмосиликаты; шпинели.

Двуокись циркония (стабилизированная окисью кальция), имеющая флюоритную структуру кристаллической решетки с кислородными вакансиями, обладает практически чисто кислородоионной проводимостью в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода. Такая же проводимость присуща окиси магния. Правда, в результатах разных исследователей наблюдаются заметные различия, которые могут налагать принципиальные ограничения на применение двуок. циркония. Недостаток электролитов из двуокиси циркония и окиси магния – низкая термостойкость.

В качестве электродов сравнения используют газы (воздух, пароводородоаргонную смесь, кислород и др.); смеси металл-окисел металла; графит; железо, насыщенное углеродом (синтетический чугун); органические материалы.

Существенным при использовании концентрационной ячейки является измерение её электродвижущей силы. Во избежание падения напряжения в гальваническом элементе при измерении его ЭДС ток в цепи должен отсутствовать. Это требование должно выполняться и для того, чтобы не допустить электродной поляризации. Иными слова-

ми, элемент должен быть обратимым. В связи с этим следует измерять ЭДС компенсационным методом. До наступления момента компенсации ЭДС в цепи протекает ток. Для сведения его силы к минимальной измерительный прибор должен обладать большим входным сопротивлением.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение активности кислорода

в металле

Выбор твердого электролита

При выполнении работы было решено использовать твердые электролиты на основе окиси алюминия, обладающие смешанной проводимостью, но значительной термической и химической стойкостью при высоких температурах. Кроме того известно, что твердые электролиты на основе глинозёма обладают минимальной кислородопроницаемостью.

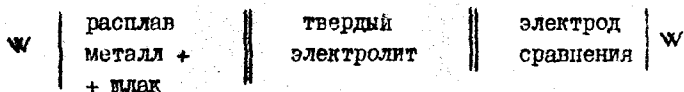
Для выбора лучшего электролита были испытаны образцы, представленные Восточным научно-исследовательским и проектным институтом огнеупорной промышленности (ВостИО). Электролиты были выполнены в виде пробирок со средними размерами; длина 100 мм, диаметр наружный 10 мм, толщина стенки 1 мм. Исследование проводили в лабораторных условиях и в кислородно-конвертерном цехе (ККЦ) Челябинского металлургического завода (ЧМЗ).

Лабораторную установку выполнили на базе печи сопротивления с графитовым нагревателем. Печь оборудована подвижной подставкой, позволяющей держать тигель с расплавом всегда в изотермической зоне. Рабочее пространство печи продували аргоном, очищенным от влаги и кислорода. Расход аргона при работе в открытой печи поддерживали на уровне 1,5 л/мин. Температуру здесь и далее в работе измеряли вольфрам-ренийевой термопарой ВР 5/20 с автоматическим потенциометром ПСР или потенциометром типа Ш. Рабочий спай термопары обдували аргоном.

Электролиты испытывали на термостойкость, устойчивость против воздействия жидких металла и шлака, воспроизводимость при измерении ЭДС гальванического концентрационного элемента. Для этого

в открытой печи в тигле из глинозёма расплавляли технически чистое железо. Расплав в тигле изолировали от нагревателя печи экраном, устанавливаемым на тигель. На расплав давали шлак состава, % масс: CaO 32-52, MgO 4-24, SiO_2 24-35, Al_2O_3 5, CaF_2 15. Шлаки предварительно сплавляли из соответствующих реактивов марок ХЧ и ЧДА. После расплавления шлака и выравнивания температуры в металл через шлак вводили термопару (в чехле из глинозёма) и две пробирки электролита одной партии, внутри которых помещали материал электрода сравнения. Пробирки предварительно прогревали. Термопару и пробирки устанавливали на одном уровне. Температуру фиксировали автоматическим потенциометром ПСР. Опыты проводили при температурах расплава от 1485 до 1680°C. Пробирки всех партий взаимодействовали со шлаком.

Одновременно с испытаниями на термическую и химическую стойкость измеряли ЭДС концентрационного гальванического элемента



Здесь и далее в работе электрохимические потенциалы из расплава и электрода сравнения снимали вольфрамовыми стержнями. Тем самым исключали возможность возникновения термоЭДС, которая имеет место при применении разнородных "токосъёмников". В дальнейшем при написании схем гальванических элементов не пишется, но подразумевается, что элемент нормально замкнут с обеих сторон однородными (вольфрамовыми) токосъёмниками.

Во всех опытах ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью электронного автоматического самопишущего высокоомного потенциометра ЭПШВ-60 со шкалой 0 + 600 мВ. Основная допустимая приведенная погрешность прибора 1%.

Электролиты различных партий проверяли на воспроизводимость показаний при измерении ЭДС. Для этого в описанной выше установке создавали гальванические элементы в виде ячеек

железо, насыщенное углеродом (чугун)		электролит		C_2, Cr_2O_3 . (А)
железо, насыщенное углеродом (чугун)		электролит		графит . (Б)

I

II

Электрод I получали сплавлением карбонильного особо-чистого железа класса В-3 с графитом в графитовом тигле. Электродом II (электрод сравнения) в ячейке (А) служила смесь порошков металлического хрома (99,2% C_2) и окиси хрома ЦА (не менее 99% Cr_2O_3) в пропорции 85:15 по массе.

Вторичным прибором для измерения температуры в этих и последующих опытах служил потенциометр типа III. Абсолютная погрешность измерения температуры в интервале 1550-1650°C составляет $\pm 9^\circ$, что соответствует относительной погрешности 0,55%.

Были испытаны твердые электролиты семнадцати различных партий, в том числе из чистого глинозёма. Как показали опыты, лучшим комплексом свойств обладают пробирки из Уфимского и ВАМИ - глинозёма с добавками (по массе) 1% TiO_2 и 6% ZrO_2 , изготовленные методом литья и обожжённые в восстановительной среде при 1700°C. Этим же электролитам, по данным ВостЮ, присуще наилучшее сочетание керамических свойств.

Эксперименты свидетельствуют о том, что пробирки лишь отдельных лучших партий обладают примерно одинаковой долей ионной проводимости.

Разработка метода отношений

Располагая электролитом с известной проводимостью и надёжным электродом сравнения, можно, измеряя ЭДС концентрационного гальванического элемента, рассчитывать неизвестную активность кислорода. Однако доля ионной проводимости электролита не постоянна и зависит от многих факторов. Это вынуждает ставить специальные лабораторные опыты по определению температурной зависимости характера проводимости электролитов данной партии. Предполагается при этом, что электролиты одной партии обладают одинаковыми свойствами.

ми, что на самом деле не так, поскольку практически невозможно обеспечить неизменные условия изготовления.

Кроме того, характер проводимости электролита меняется в зависимости от парциального давления в электродах. Это изменение при измерениях в расплавах с разным уровнем окисленности вообще не учитывается.

Перечисленные недостатки обуславливают существенную погрешность определения активности кислорода в металле обычным методом ЭДС.

Для усовершенствования метода ЭДС и устранения указанных выше недостатков нами разработан "метод отношений", сущность которого состоит в следующем.

В элементах

расплав		твердый электролит		электрод сравнения (В)
и				Ш
расплав		твердый электролит		электрод сравнения (Г)
				IV,

отличающихся лишь электродами сравнения, ЭДС равны:

$$E_B = \frac{Tt_i}{10} \lg \frac{a_{O_2}}{a_O^{\text{II}}} \quad (2)$$

и

$$E_r = \frac{Tt_i}{10} \lg \frac{a_{O_2}}{a_O^{\text{IV}}} \quad (3)$$

В (2) и (3)

E_B и E_r — ЭДС элементов (В) и (Г) соответственно, мВ;

a_{O_2} — искомая активность кислорода в расплаве;

a_O^{II} и a_O^{IV} — активности кислорода в электродах сравнения Ш и IV соответственно.

Полагая одинаковым в электролитах обоих элементов, можно решить полученное из (2) и (3) уравнение

$$\frac{E_B}{E_r} = \frac{\lg a_{O_2} - \lg a_O^{\text{II}}}{\lg a_{O_2} - \lg a_O^{\text{IV}}} \quad (4)$$

относительно a_{O_2} :

$$\lg a_{O_2} = \frac{E_B \lg a_O^{\text{II}} - E_r \lg a_O^{\text{IV}}}{E_B - E_r}$$

Таким образом, зная активность кислорода в электродах сравнения и измерив ЭДС в элементах (В) и (Г), можно определить активность кислорода в расплаве, не ставя предварительно опытов по выяснению характера проводимости электролита. Другими словами, можно использовать твердый электролит с неизвестной долей кислородоионной проводимости.

Разработана конструкция ячейки (датчика) для реализации метода отношений. Датчик представляет собой глуходонный твердый электролит с тремя полостями, в двух из которых помещены электроды сравнения с разной активностью кислорода, в третьей - спай термопары. Использование гальванического элемента в таком виде позволяет исключить из расчетов по (4) не только формально, но и по существу. Определение активности кислорода методом отношений с использованием специального датчика устраняет неточности, вызываемые неравенством доли ионной проводимости в разных электролитах одной партии. В этом случае, а также в случае использования двух электродов одной партии автоматически учитывается любое изменение характера проводимости, в частности, обусловленное изменением парциального давления кислорода в исследуемом расплаве.

Для проверки метода отношений в описанной лабораторной установке определяли активность кислорода в расплаве технически чистого железа:

а) методом ЭДС с одним электродом сравнения и электролитом, для которого предварительно была определена доля ионной проводимости;

б) методом отношений с использованием двух пробирок одной партии с разными электродами сравнения;

в) методом отношений с помощью специального трехполостного датчика с разными электродами сравнения.

В вариантах а) и б) одновременно с датчиками окисленности и на одном с ними уровне в расплав вводили термопару.

Технически чистое железо (во всех опытах от одной плавки) плавил в тигле из глинозёма.

В герметически закрытое плавильное пространство печи подавали очищенный аргон с постоянным расходом 0,5 л/мин.

В варианте а) электродом сравнения был спектрально чистый графит, в вариантах б) и в) - смеси хрома с окисью хрома (элек-

трод II ячейки (А)) и молибдена с его двуокисью в пропорции 50:50 по массе. Содержание основного вещества в молибдене и в окисле - не менее 99,98%.

Активность кислорода в графите определена экспериментально.

Активность кислорода в системах металл-окисел вычисляли с помощью выражений, полученных из известных термодинамических функций:

$$\lg a_{O_2}^{\text{ст}} = 4,621 - \frac{13592}{T} ; \quad \lg a_{O_2}^{\text{мо}} = 3,885 - \frac{8175}{T}$$

Стносительная погрешность определения активности кислорода в расплаве железа составляет по вариантам, % : а) 28,80; б) 5,33; в) 4,26.

Здесь и далее в работе погрешности результатов определений (измерений) вычисляли на основании средних квадратичных погрешностей результатов серий соответствующих определений, найденных методом наименьших квадратов. Все приведенные в работе погрешности вычислены для надежности $\alpha = 0,99$.

Большая надёжность и точность метода отношений была подтверждена в условиях КИЦ ЧМЗ. В 125-тонном кошертере на повалке определяли окисленность стали методами, аналогичными вариантам а) и б), описанным выше для лабораторных опытов. На основании этих опытов зависимость между содержанием кислорода и углерода в металле описывается уравнениями, полученными с помощью ЭЦМ "Минск-22":

для варианта а) $[C]^{1,59} \cdot [O] = 0,0019$; коэффициент корреляции $r = 0,67$;

для варианта б) $[C]^{1,56} \cdot [O] = 0,0021$; $r = 0,87$.

Достоверность метода отношений подтверждена удовлетворительным согласием с данными анализа на кислород методом вакуум-плавления образцов, отобранных из расплава железа в лабораторных опытах.

Резюмируя результаты разносторонней проверки, можно сделать вывод о том, что метод отношений даёт более надёжные и точные сведения об активности кислорода в металле, нежели другие методы.

Для быстрой оценки уровня окисленности методом отношений с применением разных пар электродов сравнения нами построены

номограммы, которые позволяют также оценивать достоверность результатов измерений.

Метод отношений был использован, в частности, для определения активности кислорода в железе, насыщенном углеродом, (чугуне) и спектрально чистом графите (табл.), поскольку эти материалы широко используют в качестве электродов сравнения.

Таблица

Активность кислорода в железе, насыщенном углеродом, a_{O_2} и спектрально чистом графите a_C^s .

$t, ^\circ C$	$a_{O_2} \cdot 10^4$	$a_C^s \cdot 10^4$
1550	3,741	2,239
1600	4,325	2,056
1650	5,281	2,009

Данные таблицы описываются уравнениями, полученными с помощью ЭДМ "Минск-22":

$$a_{O_2} = -0,00192 + 1,47 \cdot 10^{-6} \cdot t,$$

$$a_C^s = 43,226 \cdot t^{-1,66},$$

где t — температура, $^\circ C$.

По полученным данным для измерений активности кислорода в стали в ККЦ ЧМЗ были построены номограммы, в которых активность кислорода определяли как функцию температуры и ЭДС гальванического элемента со спектрально чистым графитом в качестве электрода сравнения.

Изучение равновесного распределения кислорода между металлом и шлаком

Условия достижения равновесия

Опыты проводили в описанной выше лабораторной установке с закрытым плавильным пространством. После расплавления технически чистого железа на его поверхность засыпали шлак состава 47,28% CaO , 52,72% Al_2O_3 в количестве 10% от массы металла. Измерение активности кислорода в металле вели непрерывно.

Признаком установления равновесия служила стабилизация величины ЭДС гальванического элемента (т.е. величины активности кислорода).

Постоянство во времени величины ЭДС после взаимодействия металла со шлаком и восстановления исходной температуры, состояние тигля после опыта, а также анализ прореагировавших шлаков - говорят о незначительном взаимодействии шлака с материалом тигля.

Для ускорения обменных процессов в предварительных опытах расплав продували очищенным аргоном. Впоследствии от этого отказались, т.к. выяснилось, что равновесие устанавливается в течение нескольких минут и без барботирования.

Для подтверждения факта достижения равновесия проводили плавки с металлом, имевшим активность кислорода до присадки шлака как больше равновесной, так и меньше равновесной.

Установлено, что в условиях опытов равновесие между металлом и шлаком при температуре 1620°C наступает через 4-5 минут.

Проведение опытов

Опыты по изучению равновесного распределения кислорода между жидким железом и шлаками системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ проводили в описанной закрытой лабораторной установке в токе аргона, расход которого поддерживали постоянным (0,5 л/мин.).

Шлаки готовили из химически чистых материалов. Предварительно выплавляли двойные смеси с заданным соотношением окиси кальция и окиси алюминия через 10% содержания каждого компонента. Для получения шлака нужного состава соответствующую двойную смесь сплавляли с предварительно переплавленным из реактива фтористым кальцием. Анализ показал, что состав полученных таким образом шлаков удовлетворительно соответствовал расчетному составу.

Количества шлака и металла подбирали так, чтобы при определенном соотношении (шлак составлял 7% от массы металла - 200 г) шлак покрывал металл не сплошным слоем, а располагался кольцеобразно вдоль стенок тигля.

Датчики окисленности вводили в металл по центру тигля, что исключало их контакт со шлаком.

В предварительных опытах обнаружили, что шлаки, содержащие фтористый кальций, взаимодействуют с тиглем из глинозёма, вызывая

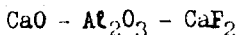
заметное изменение состава шлака. Для устранения этого явления внутренние стенки тигля на высоту примерно 20 мм от уровня металла защищали обмазкой из диборида циркония.

Это позволило исключить взаимодействие шлаков с тиглем.

Результаты химического анализа, а также вид тиглей и электродов после опытов свидетельствуют о том, что за время опыта состав шлака практически не менялся по сравнению с исходным.

Активность кислорода в железе рассчитывали методом отношений на ЭДМ "Наири-С". Относительная погрешность определения активности кислорода указанным образом при температурах 1550, 1600 и 1650°C составляет соответственно 7,11; 5,33 и 4,88%.

РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА
МЕЖДУ ЖИДКИМ ЖЕЛЕЗОМ И ШЛАКАМИ СИСТЕМЫ



Результаты опытов

Расчет окислительного потенциала

Шлака

Основные результаты опытов представлены на рис. 1-4.

Активность закисы железа рассчитана по методу, разработанному В.А. Кожеуровым и В.И. Антоненко и позволяющему определить химический потенциал компонента шлака, содержащего произвольное число катионов и анионов.

По рассчитанным значениям активности закисы железа в шлаке и опытным значениям активности кислорода в металле вычислили экспериментальные значения константы равновесия реакции



$$K_5 = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{[\text{O}]}}$$

Указанные расчеты выполнены на ЭДМ "Минск-22". По их результатам температурные зависимости константы равновесия и изменения свободной энергии реакции (5) описываются уравнениями:

$$\lg K_5 = \frac{7825}{T} - 3,554,$$

$$\Delta G_5^0 = -35799 + 16,26 T.$$

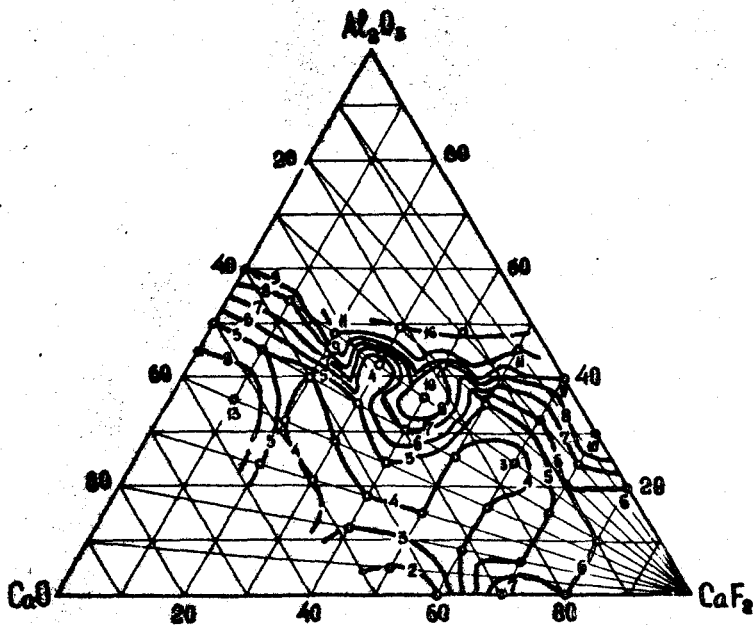


Рис. I. Активность кислорода $a_{[O]} \cdot 10^4$ в жидком железе, равновесном со шлаками системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ при 1600°C

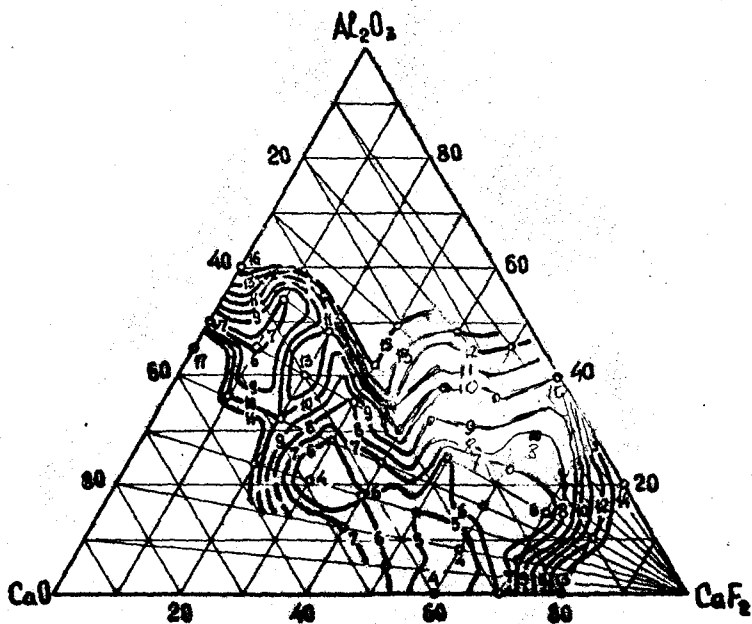


Рис. 2. Активность кислорода $a_{O_2} \cdot 10^4$ в жидком железе, равновесном со твердыми фазами системы $CaO - Al_2O_3 - CaF_2$ при $1650^\circ C$

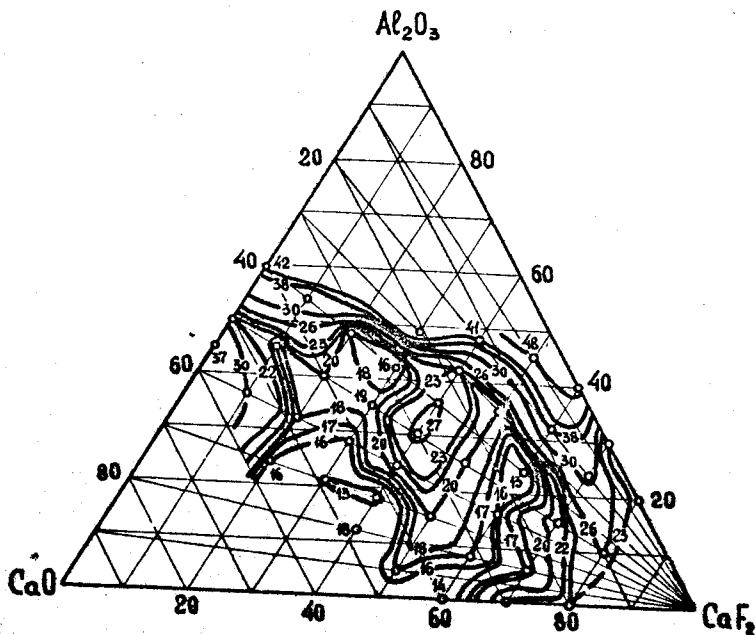


Рис. 3. Активность закиси железа $a_{FeO} \cdot 10^4$
 в шлаках системы $CaO - Al_2O_3 - CaF_2$,
 равновесных с жидким железом при $1600^\circ C$

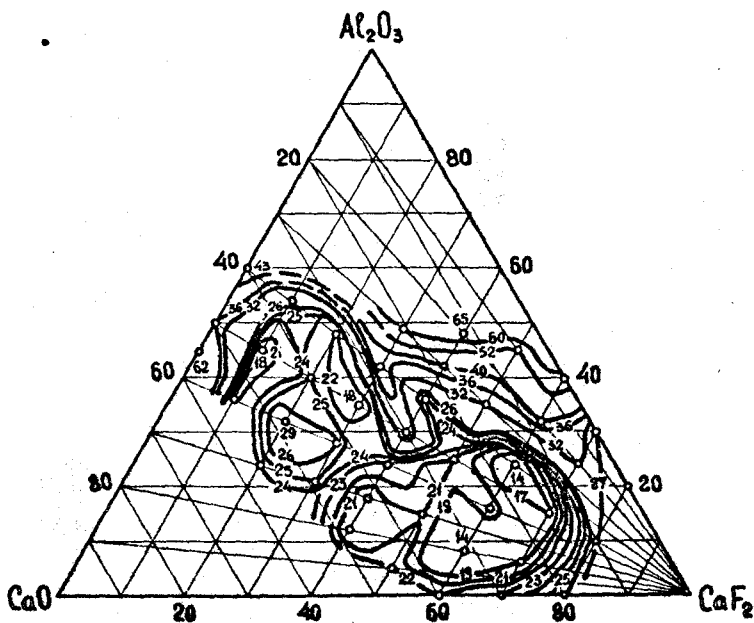


Рис. 4. Активность закиси железа $a_{FeO} \cdot 10^4$
 в сплавах системы $CaO - Al_2O_3 - CaF_2$,
 равновесных с жидким железом при $1650^\circ C$.

Применённая методика расчёта (насколько нам известно, ранее не использовавшаяся для подобных целей и шлаковых систем) позволяет прогнозировать окислительный потенциал шлага в зависимости от его состава и - через K_5 - равновесную активность кислорода в металле.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1,2, максимальной раскисляющей способностью обладают шлаки, состоящие из окиси кальция и его фториды, с содержанием последнего около 60%. С увеличением концентрации любого компонента шлага эффект раскисления становится менее значительным.

Достаточно сложный характер зависимости раскисляющей способности шлаков от их составов определяется влиянием одновременного изменения содержания в шлаке всех трёх его составляющих.

Вблизи бинарной стороны $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ в расплаве преобладают элементарные ионы Ca^{2+} , O^{2-} , F^- , между которыми господствуют гетерополярные связи. По мере роста содержания в шлаке глинозёма увеличивается количество крупных комплексных анионов типа AlO_2^- или $\text{Al}_3\text{O}_7^{5-}$, в которых кислород в большей мере находится под воздействием жёстких направленных ковалентных связей. Если одновременно с окисью алюминия увеличивается концентрация фтористого кальция, вероятно образование сложных анионных группировок типа AlOF_2^- , которым также присуща большая доля гомеополарной связи.

При одновременном обогащении расплава глинозёмом и флюоритом возможно образование ионов типа $\text{AlF}^{m\pm}$ (известен непрерывный ряд от AlF^{3+} до AlF_6^{3-}).

Изменения структуры существенно влияют на коэффициент активности закиса железа, характер изменения которого в зависимости от составов шлаков показывает, что степень удаления раствора от совершенного нарастает от шлаков, близких по составу к бинарным $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ с примерно равным содержанием компонентов, к шлакам с увеличивающимися концентрациями окиси алюминия и фтористого кальция.

Наличие характерных точек на рис. 1-4, называемых аномальными, объясняется аналогичным или близким расположением на концентрационном треугольнике соответствующих инвариантных точек в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$.

Что касается влияния температуры, то основные тенденции зависимости раскисляющей способности шлага от его состава сохраняются при изменении температуры на 50° . Очевидно, это свидетельствует о незначительном влиянии столь небольшого (на 3%) изменения температуры на структуру, а следовательно, и на свойства шлакового расплава. В пользу этого соображения говорит практически одинаковая степень раскисления в изученном температурном интервале. Показательна полная идентичность абсолютных значений и зависимости коэффициента активности закиси железа от состава шлаков при температурах, отличающихся на 50° .

С помощью полученного из известных зависимостей термодинамических функций выражения $\bar{S} = -4,575 \cdot \lg a_{\text{FeO}}$, кал/(моль.град) рассчитаны энтропии кислорода в исходном и раскисленном металле и равновесной закиси железа в шлаках. Например, при 1600°C средняя величина энтропии кислорода, растворенного в исходном нераскисленном жидком железе, составляет 9,66 кал/(моль.град), а кислорода в железе, равновесном со шлаками системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$, - 14,82 кал/(моль.град). В полном соответствии с определением понятия энтропии самопроизвольный процесс перехода кислорода из металла в шлаг сопровождается увеличением энтропии. Это выравнивание химических потенциалов кислорода в металле и шлаке характеризуется увеличением разупорядоченности системы железо-кислород, что следует и из физической сущности явления уменьшения активности (и содержания) кислорода в металле.

Величины энтропии равновесного кислорода пропорциональны логарифму его активности. Поэтому изменение энтропии в зависимости от составов шлаков в общем виде зеркально отобразит картину зависимости от этого же фактора активности кислорода. Ясно, что чем выше раскислительная способность шлага, тем, следовательно, меньше активность кислорода в равновесном с ним металле, - тем больше значение энтропии, т.е. тем более разупорядочен расплав.

Рассчитанные нами по экспериментальным данным величины энтропии кислорода в металле позволяют, в частности, совершенно определенно показать невозможность существования кислорода в жидком железе в виде молекул газа (энтропия газообразного кислорода в стандартных условиях равна 49,0 кал/(моль.град)).

Аналитическое описание раскисляющей
способности шлаков

С использованием метода симплексных решёток получены математические модели (в виде полиномов четвертой степени) зависимости активности кислорода в жидком железе, равновесном со шлаками при 1600°C , от составов последних. Рассчитанные по этим уравнениям значения равновесной активности кислорода согласуются с опытными данными удовлетворительно качественно и частично количественно. Полученные уравнения позволяют ориентировочно прогнозировать (в условиях, близких к условиям опытов) активность кислорода в жидком железе, равновесном со шлаками системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$, в зависимости от составов последних.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан метод экспериментального определения активности растворенного в металле кислорода с помощью двух электродов сравнения - "метод отношений".

Проверка метода показала его надёжность и достаточную точность.

2. Разработанный метод отношений позволяет использовать в высокотемпературных концентрационных гальванических элементах твердые электролиты с неизвестной долей ионной проводимости и автоматически учитывать неконтролируемые изменения характера их проводимости.

3. С помощью метода отношений уточнены величины активности кислорода в зависимости от температуры в железе, насыщенном углеродом, и спектрально чистом графите, широко применяемых в качестве электродов сравнения.

4. Разработана методика изучения равновесия по кислороду между металлом и шлаком в закрытой лабораторной печи сопротивления.

5. Изучена раскисляющая способность шлаков системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$, взаимодействующих с жидким железом при температурах 1550 , 1600 , 1650°C в закрытой лабораторной печи сопротивления в атмосфере аргона.

6. Показано, что в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ наибольшей раскисляющей способностью обладают бинарные шлаки $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ с содержанием флюорита 50-60%. Увеличение содержания любого из трех компонентов в шлаках ослабляет их раскисляющее действие.

7. По экспериментально определенным величинам активности рассчитаны энтропии растворенного в металле кислорода и закиси железа в шлаках.

8. Предложена интерпретация связи со структурой раскисляющей способности шлаков в зависимости от их составов.

9. С использованием метода симплексных решёток получены аналитические зависимости от составов шлаков их раскисляющей способности по отношению к жидкому железу при 1600°C .

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Б.М.Золотаревский, Г.П.Вяткин, Н.В.Сёмкина, А.А.Лыкасов, Г.А.Мамаева. К методике определения активности кислорода в расплавах железа. В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Челябинск, 1973 (ЧПИ. Сб.118), с. 96-100.

2. Д.Я.Поволоцкий, Г.П.Вяткин, Б.М.Золотаревский, Ю.А.Данилович, О.К.Токовой, Р.Н.Галлямов, Н.В.Сёмкина. К вопросу определения активности кислорода в расплавленной металлической ванне. — "Известия вузов. Черная металлургия", 1973, № 12, с. 49-52.

3. Б.М.Золотаревский, Г.П.Вяткин, Д.Я.Поволоцкий. Изучение равновесного распределения кислорода между металлом и шлаком. В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Челябинск, 1974 (ЧПИ. Сб.133), с. 81-85.

4. О.К.Токовой, Г.П.Вяткин, Б.М.Золотаревский, Н.В.Сёмкина, Г.А.Мамаева, Р.Н.Галлямов, М.Д.Шулькин, А.В.Хохлов. К методике определения окисленности кислородно-конвертерной стали в конвертере в ковше методом ЭДС. Там же, с. 86-92.

5. Д.Я.Поволоцкий, Г.П.Вяткин, Б.М.Золотаревский, В.И.Антоненко. Распределение кислорода между жидким железом и фтористыми шлаками. В сб. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (Научные сообщения Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов)". Свердловск, изд. УИЦ АН СССР, 1974, с. 241.