

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-КРЕМНИЙ

Е.В. Коврига

к.х.н., доцент Армавирского механико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», г. Армавир, Россия, kovriga2005@yandex.ru

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментов по изучению растворимости кислорода в сплавах системы железо-кремний.

Ключевые слова: растворимость, расплавы, фазовые равновесия.

THE SOLUBILITY OF OXYGEN IN ALLOYS OF THE SYSTEM IRON-SILICON

E. V. Kovriga

Ph. D., associate Professor, Armavir Institute of Mechanics and Technology (branch) of Federal State Budgetary Institution of Higher Education “Kuban State Technological University”, city of Armavir, Russia, kovriga2005@yandex.ru

Abstract. The article presents the results of experiments on the solubility of oxygen in alloys of the iron-silicon system.

Key words: solubility, melts, phase equilibria.

Реакция взаимодействия растворенного в жидком железе кислорода с кремнием представляет большой практический интерес в связи с тем, что кремний широко используется в виде ферросплавов для раскисления сталей, а также в качестве легирующего элемента при выплавке сплавов с заданными свойствами упругости.

Однако растворимость кислорода в высоко кремнистых сталях и в используемых для выплавки сталей кремнистых ферросплавов, определяющая в значительной степени качество готового металла, изучена еще недостаточно.

Мной было изучено равновесие в системе железо-кремний-кислород при 1600 и 1650°C в интервале концентраций кремния от 0.01 до 87%.

Результаты исследований приведены на рисунке 1 для 1600°C. Было установлено, что на кривой растворимости кислорода имеется один минимум, который приходится на 3.4% Si с содержанием в нем кислорода

0.0036% (при 1600°C) и 4.4% Si с содержанием в нем кислорода 0.0055% (при 1650°C). Наряду с минимумом на кривой растворимости кислорода были обнаружены максимумы, положение которых определялось чисто графическим путем. Содержание кислорода в максимуме (~0.080%) приходится приблизительно на 75% Si при 1600°C, что удовлетворительно совпадает с содержанием кислорода в промышленном ферросилиции.

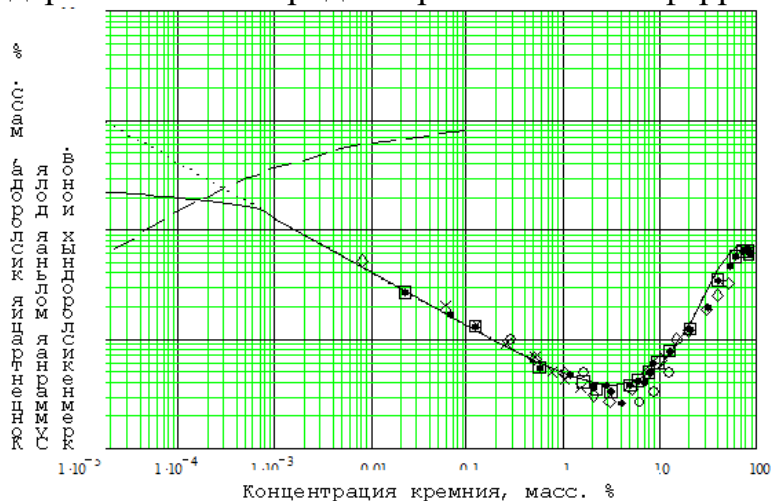
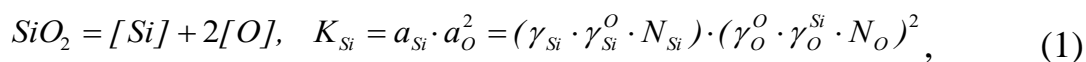


Рисунок 1 – Растворимость кислорода в системе Fe-Si при 1600°C: сплошная кривая – расчет по формуле (2) при содержании кремния более 0.01%, менее – по формуле (9); ● – экспериментальные данные настоящей работы для 1600°C; ◇, x, o – литературные данные

Для термодинамического обоснования экспериментальных данных рассматривали наиболее типичное взаимодействие в системе *Fe-Si-O*, которое сопровождается образованием оксида кремния (IV) в шлаковой фазе:



С учетом того, что значения γ_{Si}^O и γ_O^O достаточно близки к единице, растворимость кислорода может быть определена следующим выражением:

$$N_O = \sqrt{K_{Si} / \gamma_O^{Si} \cdot \sqrt{\gamma_{Si} \cdot N_{Si}}} \quad (2)$$

Расчет растворимости кислорода по формуле (2) при 1600°C производился с использованием полученных зависимостей для γ_{Si} и K_{Si} :

$$\lg \gamma_{Si} = -\frac{119130}{RT} \cdot (1 - N_{Si})^3 + \frac{7.02}{R} \cdot (1 - N_{Si})^2 \quad (3)$$

$$\lg K_{Si} = \lg(\gamma_{Si} \cdot N_{Si}) \cdot (\gamma_O^{Si} \cdot N_O)^2 = -42782/T + 10.478 \quad (4)$$

Значения γ_O^{Si} вычислялись по формуле

$$\ln \gamma_O^{Si} = \exp(\varepsilon_O^{Si} \cdot N_{Si} + \rho_O^{Si} \cdot N_{Si}^2) \quad (5)$$

Параметры взаимодействия ε_O^{Si} и ρ_O^{Si} , определенные по разработанной методике, передаются следующими соотношениями:

$$\varepsilon_O^{Si} = -158474/T + 66.31 \quad (6)$$

$$\rho_O^{Si} = 133264/T - 60.15 \quad (7)$$

Для определения активности кремния использовали уравнение (3), а активности железа – концентрационную зависимость γ_{Fe} , полученную, согласно предлагаемой методики:

$$\ln \gamma_{Fe} = \frac{103100}{RT} \cdot (1 - N_{Fe})^3 - \frac{75.8}{R} \cdot (1 - N_{Fe})^2 \quad (8)$$

Расчетные значения a_{Si} и a_{Fe} , приводимые на рисунке 2, характеризуются значительными отрицательными отклонениями от закона Рауля и хорошо совпадают с литературными данными.

Растворимость кислорода, вычисленная по формуле (2) и приводимая на рисунке 2, удовлетворительно описывает как наши, так и литературные экспериментальные данные. Наличие максимумов на кривых растворимости кислорода подтверждается термодинамическими расчетами.

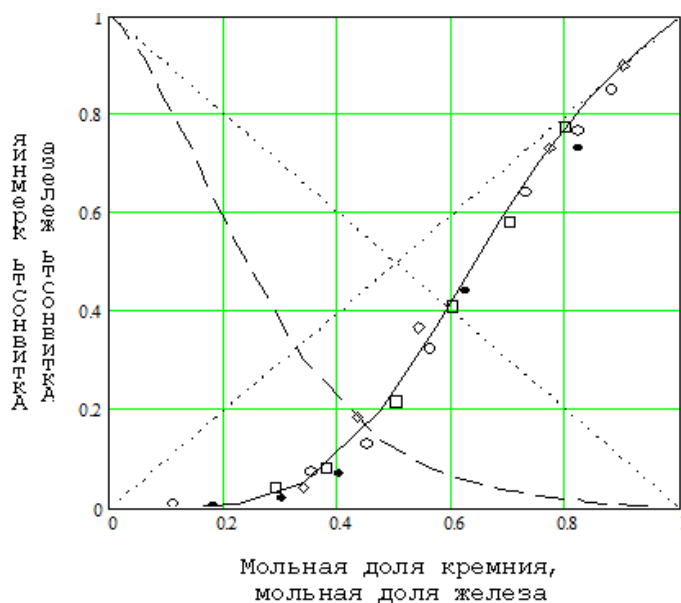


Рисунок 2 концентрации кремния в расплаве при температуре 1600°C:
сплошная кривая – расчетные данные настоящей работы для кремния;
штриховая кривая – расчетные данные настоящей работы для железа;
пунктирная линия – закон Рауля; о, \diamond , \bullet , \square – литературные данные

Как известно, в области очень низких концентраций кремния в оксидной фазе возможно образование жидких силикатов железа. Термодинамические расчеты, полученные с учетом полимеризации образующихся кремнекислородных ионов, показали (рис. 1), что данную

оксидную фазу необходимо учитывать только при концентрациях кремния менее $8 \cdot 10^{-4}\%$ масс. Растворимость кислорода в этой области определяется по формуле:

$$N_o = 1/K_1 \cdot \gamma_o^o \cdot \sqrt{1058 \cdot N_{Si}^{0,605} + 1} \quad (9)$$

При более высоких концентрациях кремния в расплаве в оксидной фазе будет находиться только оксид кремния (IV).

Список использованных источников:

1. Новохатский И.А., Белов Б.Ф. К методике исследования процессов раскисления металлических расплавов // Физическая химия. – М.: 1970. – т. 44. – № 8. – С. 2013-2017.

2. Коврига Е.В. Термодинамика растворов кислорода, элементов-раскислителей и легирующих элементов в металлических расплавах на основе железа: дис. канд. хим. наук. – Краснодар, 2006. – 182 с.

3. Данилин В.Н., Коврига Е.В., Бондаренко В.И., Шевцов В.Е. Растворимость кислорода и активность элементов в Fe-Ni-Mn расплавах // Объединенный научный журнал. – М.: Изд-во Тезарус, 2002. – № 10 (33). – С. 57-63.

4. Коврига Е.В., Данилин В.Н., Шевцов В.Е., Бондаренко В.И. Равновесие в системе железо-кремний-кислород-жидкие силикаты железа // Объединенный научный журнал. – М.: Изд-во Тезарус, 2003. – № 6(64). – С. 56-61.

5. Новохатский И.А., Белов Б.Ф. О концентрационной зависимости растворимости кислорода в металлических расплавах. – Изв. АН СССР. Металлы, 1969. – № 3. – С. 15-26.