

На правах рукописи

**Алпатов Александр Владимирович**

**РАЗВИТИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ  
ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ  
ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА  
ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ**

Специальность 05.16.02

«Металлургия черных, цветных и редких металлов»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2012

Диссертационная работа выполнена на кафедре металлургии стали и ферросплавов  
НИТУ «МИСиС»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор  
НИТУ «МИСиС»

Падерин Сергей Никитович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

Могутнов Борис Михайлович

доктор технических наук, профессор  
ИМЕТ РАН

Бурцев Валентин Трофимович

**Ведущая организация:**

Московский Государственный Вечерний Металлургический Институт (МГВМИ)

Защита состоится **22 ноября 2012** года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Национальном Исследовательском Технологическом Университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального Исследовательского Технологического Университета «МИСиС».

Автореферат диссертации размещен на официальном сайте Национального Исследовательского Технологического Университета «МИСиС» – <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый совет. Копии отзывов можно присылать по факсу: (495) 638-46-09, а также на email: [alpat72@mail.ru](mailto:alpat72@mail.ru)

Автореферат разослан «    » октября 2012 года

Ученый секретарь диссертационного совета Д.212.132.20  
доктор технических наук, профессор

 Семин А.Е.

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность темы.**

Производство высоколегированной стали постоянно растет, как в абсолютных величинах, так и относительно общего производства стали. Актуальным является повышение качества легированной стали, которое напрямую зависит от технологии производства.

Совершенствование технологии производства жидкого металла, а особенно легированных расплавов, невозможно без термодинамического анализа взаимодействия растворенных в жидкой стали компонентов с кислородом и со шлаком. Обязательной частью этого анализа является расчет межфазного взаимодействия с учетом того, что реальные жидкие металлические (сталь) и оксидные (шлак) растворы не являются совершенными.

В настоящее время существует большое число термодинамических моделей металлических и оксидных растворов. Каждая модель имеет свои преимущества, недостатки и области применения. Поэтому не все модели могут быть использованы для термодинамического анализа процессов межфазного взаимодействия при производстве легированной стали. Актуальной становится задача развития термодинамических моделей жидких металлических и оксидных растворов.

### **Цель работы.**

Целью работы являлись критический анализ и развитие моделей жидких металлических и оксидных растворов, разработка способов расчета энергетических параметров и определение величин этих параметров для термодинамического анализа взаимодействия металла со шлаком и оценки завершенности технологических процессов производства легированных расплавов.

### **Научная новизна.**

В работе получены новые результаты в термодинамике жидких металлических и оксидных растворов:

- 1) разработаны способы оценки энергий смешения и параметров полимеризации по бинарным диаграммам состояния оксидных систем;
- 2) оценены величины энергетических параметров модели псевдорегулярного ионного раствора В.А. Кожеурова для основных и кислых шлаков в семикомпонентной системе  $\text{FeO-MnO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-CrO}_{1.5}\text{-AlO}_{1.5}$ ;
- 3) получены уравнения для расчетов избыточных химических потенциалов и коэффициентов активности компонентов в многокомпонентных жидких металлических

растворах по модели субрегулярного раствора с учетом того, что энергия смешения линейно зависит от мольной доли компонента в соответствующей бинарной подсистеме ( $Q_{ij} = a \cdot x_i / (x_i + x_j) + b \cdot x_j / (x_i + x_j)$ ), а не от мольной доли компонента во всей системе;

4) рассчитаны значения энергетических параметров модели псевдосубрегулярного раствора для жидкой восьмикомпонентной металлической системы Fe–Cr–Ni–Si–Mn–C–O–S по экспериментальным данным, опубликованным в литературе за последние полвека;

5) показан термодинамический способ оценки отклонения от равновесия системы «легированный расплав – оксидный раствор».

### **Практическая значимость работы.**

1) Показана возможность термодинамических расчетов завершенности технологических процессов производства легированной стали.

2) Полученные в работе значения энергетических параметров моделей металлических и оксидных растворов применены для термодинамического анализа технологических процессов производства легированной стали в окислительный период и при внепечной обработке, а также могут быть использованы в учебном процессе.

### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 7 научных работ: 3 статьи опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК; 3 статьи опубликованы на английском языке; издана монография (научное издание).

### **Объем и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы из 141 наименования и 1-го приложения. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 45 рисунков и 61 таблицу.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования и сформулированы цели диссертационной работы.

**Первая глава.** Выполнен аналитический обзор литературы по теме диссертационной работы и кратко описана технология производства легированной стали (на примере 08X18H10T) на заводе ОАО «Электросталь».

В **первой части первой главы** описана термодинамика металлических растворов. Рассмотрены два основных подхода к нахождению избыточного химического потенциала компонента в растворе ( $\mu_i^{\text{изб}}$ ) через избыточную энергию Гиббса смешения ( $\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}}$ ). Первый способ непосредственно вытекает из определения химического потенциала ( $\mu_i$ ) – как парциальной мольной энергии Гиббса компонента:

$$\mu_i^{\text{изб}} = \left( \frac{\partial \Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} \cdot (n_1 + n_2 + \dots + n_k)}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad (1)$$

где  $\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} = f(n_1, n_2, \dots, n_k)$

$k$  – число компонентов раствора.

Второй способ связан с графическим представлением зависимости избыточной энергией Гиббса смешения от мольной доли компонента в растворе и в общем случае имеет вид:

$$\mu_i^{\text{изб}} = \Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} + \sum_{j=2}^k (\delta_{ij} - x_j) \cdot \left( \frac{\partial \Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}}}{\partial x_j} \right)_{p, T, n_{n \neq j}} \quad (2)$$

где  $\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} = f(x_2, x_3, \dots, x_k)$

$k$  – число компонентов раствора

$\delta_{ij}$  – символ Кронекера (Kronecker's symbol),  $\delta_{ij} = 1$  если  $i = j$ ,  $\delta_{ij} = 0$  если  $i \neq j$ .

Связь между парциальной мольной избыточной энергией Гиббса компонента ( $\overline{\Delta G_i^{\text{изб}}} = \mu_i^{\text{изб}}$ ) и коэффициентом активности этого компонента ( $\gamma_i$ ):

$$\mu_i^{\text{изб}} = \overline{\Delta G_i^{\text{изб}}} = RT \ln \gamma_i \quad (3)$$

Коэффициенты активности используются для нахождения активности ( $a_i$ ) компонентов в растворе:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (4)$$

По модельным аналитическим зависимостям  $\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}}$  рассчитывается избыточный химический потенциал компонента  $\overline{\Delta G}_i^{\text{изб}} = \mu_i^{\text{изб}}$  и находятся коэффициенты активности и активности компонентов в зависимости от температуры и состава раствора.

В таблице 1 приведены термодинамические модели жидких металлических растворов для бинарной системы.

Таблица 1 – Модели для бинарной системы 1-2  $\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} = x_1 \cdot x_2 \cdot Q_{12}$

Модель	Выражение для энергии смешения	Параметры модели
Регулярный раствор	$Q_{12} = \text{const}$	$Q_{12}$
Псевдoreгулярный раствор	$Q_{12} = a_{12}^{(0)} + a_{12}^{(1)} \cdot T$	$a_{12}^{(0)}, a_{12}^{(1)}$
Субрегулярный раствор	$Q_{12} = a_{12} \cdot x_1 + b_{12} \cdot x_2$	$a_{12}, b_{12}$
Псевдосубрегулярный раствор	$Q_{12} = (a_{12}^{(0)} + a_{12}^{(1)} \cdot T)x_1 + (b_{12}^{(0)} + b_{12}^{(1)} \cdot T)x_2$	$a_{12}^{(0)}, a_{12}^{(1)}, b_{12}^{(0)}, b_{12}^{(1)}$

В случае разбавленных растворов широкое распространение получил способ разложения избыточного химического потенциала растворенного компонента в ряд Тейлора:

$$\frac{\mu_i^{\text{изб}}}{RT} = \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\infty} + \sum_{j=2}^n \varepsilon_i^{(j)} \cdot x_j + \sum_{j=2}^n \rho_i^{(j)} \cdot x_j^2 + \sum_{j=2}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n \rho_i^{(j,k)} \cdot x_j \cdot x_k + o(x^3) \quad (5)$$

где  $\gamma_i^{\infty}, \varepsilon_i^{(j)}, \rho_i^{(j)}, \rho_i^{(j,k)}$  – коэффициенты степенного ряда, которые принято называть параметрами взаимодействия нулевого, первого и второго порядков;

$o(x^3)$  – остаток степенного ряда

В расчетах обычно ограничиваются параметрами взаимодействия нулевого и первого порядков и поэтому применение параметров взаимодействия без большой погрешности возможно лишь в узком концентрационном интервале вблизи точки чистого растворителя.

При практически одинаковом количестве подгоночных параметров, модели металлических растворов (табл. 1), наиболее общей из которых является модель псевдосубрегулярного раствора, применимы на всем интервале концентраций, а параметры взаимодействия – только для разбавленных растворов. Модель псевдосубрегулярного раствора пока не нашла широкого применения из-за затруднений при переходе на многокомпонентные системы и из-за недостаточного количества численных значений энергий смешения в бинарных системах. Поэтому целью диссертационной работы являлось получение уравнений для расчета коэффициентов активности компонентов для многокомпонентных систем в рамках модели псевдосубрегулярного раствора и, определение

и систематизация численных значений параметров модели по экспериментальным данным, опубликованным за последние полвека.

Во **второй части первой главы** представлено краткое описание семнадцати основных термодинамических моделей жидких оксидных растворов, опубликованных в литературе за последние полвека. Проведена классификация описанных моделей по типу модельного представления структурных составляющих оксидного расплава.

В первую группу вошли четыре модели, представляющие шлак как раствор, состоящий из молекул: молекулярная теория шлака Г. Шенка, модель идеального ассоциированного раствора (впервые предложенная И. Пригожиным и Р. Дефаем), модель идеальных растворов продуктов взаимодействия и модель MIVM (Molecular Interaction Volume Model).

Ко второй группе относятся восемь моделей, представляющих шлак как раствор ионов: модель совершенного ионного раствора М.И. Темкина, модель регулярного ионного раствора В.А. Кожеурова, модель регулярного раствора Широ Бан-Я, модель субрегулярного ионного раствора Г.Г. Михайлова, модель КТН (Королевский Технологический Институт, Стокгольм, Швеция), модифицированная квазихимическая модель (Modified Quasichemical Model), модель ячеек IRSID и электростатический вариант теории ионных растворов (ЭСТИР).

К третьей группе относятся четыре модели, учитывающие полимерное строение шлаков, содержащих кремнезем: полимерная модель линейных и разветвленных цепей Мэссона (C.R. Masson), модель полимерного силикатного раствора В.Б. Претнара (U.B. Pretnar), статистическая модель силикатных расплавов Йококавы и Нивы (Yokokawa and Niwa) и модель центральных атомов (Central atoms model).

К четвертой группе относится модель, рассматривающая шлак как фазу с коллективной электронной системой – термодинамическая модель шлака как фазы, имеющей коллективную электронную систему А.Г. Пономаренко.

С учетом преимуществ и недостатков всех описанных моделей сделан выбор в пользу модели регулярного ионного раствора В.А. Кожеурова (РИР), как теоретически разработанной для бинарных и многокомпонентных оксидных растворов, учитывающей строение основных и кислых шлаков и многократно опробованной в термодинамических расчетах взаимодействия металла и шлака. Однако из-за отсутствия ряда параметров модель применима лишь в случае 6-ти компонентной системы  $\text{FeO-MnO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , то есть для шлаков, образующихся при выплавке нелегированной стали. Поэтому целью диссертационной работы являлось расширение области применимости модели В.А. Кожеурова для шлаков, образующихся при производстве легированной стали,

посредством разработки способов оценки энергетических параметров по бинарным диаграммам состояния оксидных систем.

В третьей части первой главы приведено краткое описание технологии выплавки легированной стали (на примере 08X18H10T) на ОАО «Металлургический завод «Электросталь».

Выплавку легированных сталей производят переплавом отходов в дуговой сталеплавильной печи. Обязательным является окислительная продувка жидкого металла кислородом и проведение части восстановительного периода в печи со скачиванием шлака перед выпуском металла в ковш.

Во время внепечной обработки стали производят продувку металла аргонem, вакуумирование, раскисления, доводку металла до заданного химического состава и заданной температуры.

Во время окислительного и восстановительного периодов определяющую роль играет активность кислорода в жидкой стали. Поэтому целью диссертационной работы являлись термодинамический анализ взаимодействия жидкого металла со шлаком и оценка завершенности технологических процессов производства легированной стали.

Вторая глава содержит основные теоретические результаты диссертационной работы для термодинамических моделей жидких металлических растворов.

Известно, что коэффициент активности компонента по модели регулярного раствора для многокомпонентной системы определяется по уравнению:

$$\Delta H_{CM} = \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} \quad (6)$$

$$RT \ln \gamma_n = \sum_{i=1}^{n-1} x_i Q_{in} + \sum_{j=n+1}^k x_j Q_{nj} - \Delta H_{CM}$$

где  $Q_{ij}$  – энергии смешения соответствующих бинарных подсистем  $i$ - $j$

В модели субрегулярного раствора предполагается, что энергия смешения линейно зависит от состава раствора:

$$\Delta G_{CM}^{изб} = \Delta H_{CM} = x_1 x_2 Q_{12} = x_1 x_2 (ax_1 + bx_2) \quad (7)$$

где  $a$  и  $b$  – параметры модели.

Уравнение (7) описывает отклонение от идеального поведения бинарного раствора по субрегулярной модели. Для трехкомпонентного раствора (7) примет вид:

$$\Delta G_{CM}^{изб} = \Delta H_{CM} = x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_3 Q_{13} + x_2 x_3 Q_{23} \quad (8)$$

где  $Q_{12} = ax_1 + bx_2$ ,  $Q_{13} = cx_1 + dx_3$ ,  $Q_{23} = ex_2 + fx_3$



В случае трехкомпонентной системы энергия смешения ( $Q_{12} = ax_1 + bx_2$ ) может быть выражена через мольную долю компонента, относящуюся к бинарной подсистеме  $x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$  и к трехкомпонентной  $x_1 = n_1/(n_1 + n_2 + n_3)$ . Необходимо учесть, что энергия смешения описывает отклонение от идеального поведения бинарных подсистем, имеет размерность Дж/моль и, таким образом, должна относиться к молю бинарного раствора. Поэтому логичнее использовать в выражении для  $Q_{ij}$  мольные доли компонентов, относящиеся к соответствующим бинарным подсистемам:

$$Q_{12} = a \frac{n_1}{n_1 + n_2} + b \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

$$\text{а не } Q_{12} = a \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} + b \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \quad (9)$$

Из выражения (9) видно, что добавление третьего компонента не влияет на взаимодействие двух других между собой  $Q_{12} \neq f(n_3)$ , с учетом чего уравнение (8) будет иметь вид:

$$\Delta G_{\text{см}}^{\text{изб}} = x_1 x_2 (ay_1^{(1-2)} + by_2^{(1-2)}) + x_1 x_3 (cy_1^{(1-3)} + dy_3^{(1-3)}) + x_2 x_3 (ey_2^{(2-3)} + fy_3^{(2-3)}) \quad (10)$$

где  $y_i^{(i-j)} = \frac{x_i}{x_i + x_j}$  – мольная доля компонента  $i$  в соответствующей бинарной подсистеме  $i-j$

Дифференцированием (10) по числу молей первого компонента, получен коэффициент активности по субрегулярной модели:

$$RT \ln \gamma_1 = x_2 \left( ay_1^{(1-2)} + by_2^{(1-2)} + y_1^{(1-2)} y_2^{(1-2)} (a-b) \right) +$$

$$+ x_3 \left( cy_1^{(1-3)} + dy_3^{(1-3)} + y_1^{(1-3)} y_3^{(1-3)} (c-d) \right) - \Delta H_{\text{см}} \quad (11)$$

$$RT \ln \gamma_1 = x_2 Q_{12}^* + x_3 Q_{13}^* - \Delta H_{\text{см}}$$

где  $\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 (ay_1^{(1-2)} + by_2^{(1-2)}) + x_1 x_3 (cy_1^{(1-3)} + dy_3^{(1-3)}) + x_2 x_3 (ey_2^{(2-3)} + fy_3^{(2-3)})$

Выражение  $RT \ln \gamma_1 = x_2 Q_{12}^* + x_3 Q_{13}^* - \Delta H_{\text{см}}$  внешне идентично уравнению для регулярного раствора  $RT \ln \gamma_1 = x_2 Q_{12} + x_3 Q_{13} - \Delta H_{\text{см}}$ .

Коэффициент активности всех трех компонентов с учетом выражения (10) модели субрегулярного раствора:

$$RT \ln \gamma_1 = x_2 Q_{12}^* + x_3 Q_{13}^* - \Delta H_{\text{см}}$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1 Q_{21}^* + x_3 Q_{23}^* - \Delta H_{\text{см}} \quad (12)$$

$$RT \ln \gamma_3 = x_1 Q_{31}^* + x_2 Q_{32}^* - \Delta H_{\text{см}}$$

где  $Q_{12}^* \neq Q_{21}^* \quad Q_{13}^* \neq Q_{31}^* \quad Q_{23}^* \neq Q_{32}^*$

$$\begin{aligned}
Q_{12}^* &= ay_1^{(1-2)} + by_2^{(1-2)} + y_1^{(1-2)}y_2^{(1-2)}(a-b) \\
Q_{21}^* &= ay_1^{(1-2)} + by_2^{(1-2)} + y_1^{(1-2)}y_2^{(1-2)}(b-a) \\
Q_{13}^* &= cy_1^{(1-3)} + dy_3^{(1-3)} + y_1^{(1-3)}y_3^{(1-3)}(c-d) \\
Q_{31}^* &= cy_1^{(1-3)} + dy_3^{(1-3)} + y_1^{(1-3)}y_3^{(1-3)}(d-c) \\
Q_{23}^* &= ey_2^{(2-3)} + fy_3^{(2-3)} + y_2^{(2-3)}y_3^{(2-3)}(e-f) \\
Q_{32}^* &= ey_2^{(2-3)} + fy_3^{(2-3)} + y_2^{(2-3)}y_3^{(2-3)}(f-e)
\end{aligned}$$

В уравнениях (12)  $Q_{ij}^*$  не является энергией смешения соответствующей бинарной подсистемы, но переходит в неё в случае регулярного раствора ( $a=b$ ,  $c=d$  или  $e=f$ ).

Для системы, состоящей из  $k$  компонентов, коэффициент активности компонента  $n$ :

$$\begin{aligned}
RT \ln \gamma_n &= \sum_{i=1}^{n-1} x_i Q_{ni}^* + \sum_{j=n+1}^k x_j Q_{nj}^* - \Delta H_{cm} \\
\Delta H_{cm} &= \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij} \\
Q_{ij} &= ay_i^{(i-j)} + by_j^{(i-j)} \\
Q_{ij}^* &= ay_i^{(i-j)} + by_j^{(i-j)} + y_i^{(i-j)}y_j^{(i-j)}(a-b) \\
y_i^{(i-j)} &= \frac{x_i}{x_i + x_j}
\end{aligned} \tag{13}$$

Параметры модели субрегулярного раствора могут линейно зависеть от температуры:  $a_{ij} = a_{ij}^{(0)} + a_{ij}^{(1)} \cdot T$  и  $b_{ij} = b_{ij}^{(0)} + b_{ij}^{(1)} \cdot T$ . Это приводит к модели псевдосубрегулярного раствора. При постоянной температуре уравнения субрегулярного раствора справедливы и для псевдосубрегулярного.

Модель псевдосубрегулярного раствора пока не нашла широкого применения из-за недостаточного количества численных значений энергий смешения в бинарных системах. В работе сделана попытка определить и систематизировать численные значения параметров модели по экспериментальным данным, опубликованным за последние полвека.

Рассмотрена жидкая металлическая восьмикомпонентная система Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O-S. Эта система состоит из 28 бинарных подсистем, каждая из которых описывается некоторым количеством энергетических параметров (минимум – одним, максимум – четырьмя). Значения энергетических параметров определены методом статистической обработки опубликованных за последние полвека экспериментальных данных по термодинамике двойных систем, и в некоторых случаях по термодинамике тройных систем. В таблице 2 представлены результаты расчетов энергий смешения по модели псевдосубрегулярного раствора для жидкой металлической системы Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O-S, рассчитанных с использованием экспериментальных данных.

Таблица 2 – Параметры модели псевдосубрегулярного раствора для жидкой восьмикомпонентной системы Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O-S.

Энергия смешения $Q_{ij}$ , кДж/моль							
	Cr	Ni	Si	Mn	C	O	S
Fe	+2,2	$-7,5 \cdot x_{Fe}$ $-16 \cdot x_{Ni}$	$-112 \cdot x_{Fe}$ $-61 \cdot x_{Si}$	+5	$-5 \cdot x_{Fe}$ $+103 \cdot x_C$	-71	$(-159+0,072 \cdot T) \cdot x_{Fe}$ $+(-580+0,258 \cdot T) \cdot x_S$
	Cr	-12	-88	$-12,5 + 0,0105 \cdot T^{**}$	-32	-238	-81
		Ni	$-162 \cdot x_{Ni}$ $-107 \cdot x_{Si}$	$(-77 + 0,0109 \cdot T) \cdot x_{Ni} +$ $(-64,5 + 0,0109 \cdot T) \cdot x_{Mn}^{**}$	+35	-17,5	-40
			Si	$-63 \cdot x_{Si} - 134 \cdot x_{Mn}$	+81	-285	+42,5
				Mn	$-35 \cdot x_{Mn}$ $+71 \cdot x_C$	-84	-186
					C	-391*	+75
						O	-361*

\* – оценка с использованием параметров взаимодействия  $\epsilon_O^S$  и  $\epsilon_O^C$

\*\* – по данным Л. Кауфмана (L. Kaufman, Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems // CALPHAD, v. 2, № 2, 1978, p. 117-146)

Для нахождения 24 энергий смешения использовано 1697 точек из 76 разных исследований.

Связь между параметрами взаимодействия из уравнения (5) и энергией смешения в модели субрегулярного раствора из выражения (7) для бинарной системы:

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{a}{RT}; \epsilon_2^2 = \frac{2b-4a}{RT}; \rho_2^2 = \frac{5a-4b}{RT}; \sigma_2^2 = \frac{2b-2a}{RT} \quad (14)$$

Для трехкомпонентного раствора Me-X-Y (Me – растворитель) связь между параметром взаимодействия компонентов X с Y ( $\epsilon_X^Y$ ) и энергиями смешения в этой системе:

$$\epsilon_X^Y = \frac{1}{RT} (Q_{X-Y}^* - Q_{X-Me}^* - Q_{Me-Y}) \quad (15)$$

С учетом того, что разложение избыточных химических потенциалов растворенных компонентов в ряд Тейлора справедливо только для разбавленных растворов ( $x_{Fe} \rightarrow 1$ ,  $x_X \rightarrow 0$ ,  $x_Y \rightarrow 0$ , следовательно,  $y_{Fe}^{(Fe-X)} \rightarrow 1$ ,  $y_{Fe}^{(Fe-Y)} \rightarrow 1$ ,  $y_X^{(Fe-X)} \rightarrow 0$ ,  $y_Y^{(Fe-Y)} \rightarrow 0$  и  $y_X^{(X-Y)} \rightarrow 1/2$ ,  $y_Y^{(X-Y)} \rightarrow 1/2$ ) уравнение (15) примет вид:

$$\epsilon_X^Y = \frac{1}{RT} \left( \frac{1}{2} (a_{X-Y} + b_{X-Y}) + \frac{1}{4} (a_{X-Y} - b_{X-Y}) - a_{Me-X} - a_{Me-Y} \right) \quad (16)$$

Если бинарные системы Me-X, Me-Y и X-Y описываются моделью регулярного раствора ( $a_{X-Y} = b_{X-Y} = Q_{X-Y}$ ,  $a_{Me-Y} = Q_{Me-Y}$  и  $a_{Me-X} = Q_{Me-X}$ ), то:

$$\varepsilon_X^Y = \frac{1}{RT}(Q_{X-Y} - Q_{Me-X} - Q_{Me-Y}) \quad (17)$$

В **третьей главе** описаны способы оценки энергетических параметров модели регулярного ионного раствора В.А. Кожеурова по бинарным оксидным диаграммам состояния и представлена термодинамическая модель для жидкого семикомпонентного шлака FeO-MnO-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>1.5</sub>-AlO<sub>1.5</sub>.

Оксидные бинарные диаграммы состояния можно разделить на следующие типы:

- с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и отсутствием растворимости в твердом состоянии;
- с неограниченной растворимостью в жидком состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии;
- с неограниченной растворимостью в жидком и в твердом состояниях;
- с образованием химических соединений, плавящихся конгруэнтно и инконгруэнтно;
- с появлением области расслаивания и образованием двух фаз.

Для каждого типа диаграмм состояния разработан способ расчета энергетических параметров. Рассмотрим эти способы на примере трех реальных диаграмм состояния: MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO-MgO и MgO-SiO<sub>2</sub> (рис. 1-3).

Для первой диаграммы, когда из жидкой фазы кристаллизуется чистый компонент (рис. 1, области 1 и 2), в области 1 для любой точки на линии ликвидуса можно записать условие равновесия:

$$\mu_1^{(T)} = \mu_1^{(Ж)}, \quad (18)$$

где  $\mu_1^{(Ж)} = \mu_1^{\circ(Ж)} + RT \ln a_1$  – химический потенциал оксида 1 (MnO) в жидком растворе, Дж/моль;

$\mu_1^{(T)} = \mu_1^{\circ(T)}$  – химический потенциал оксида 1 (MnO) в твердом растворе, Дж/моль.

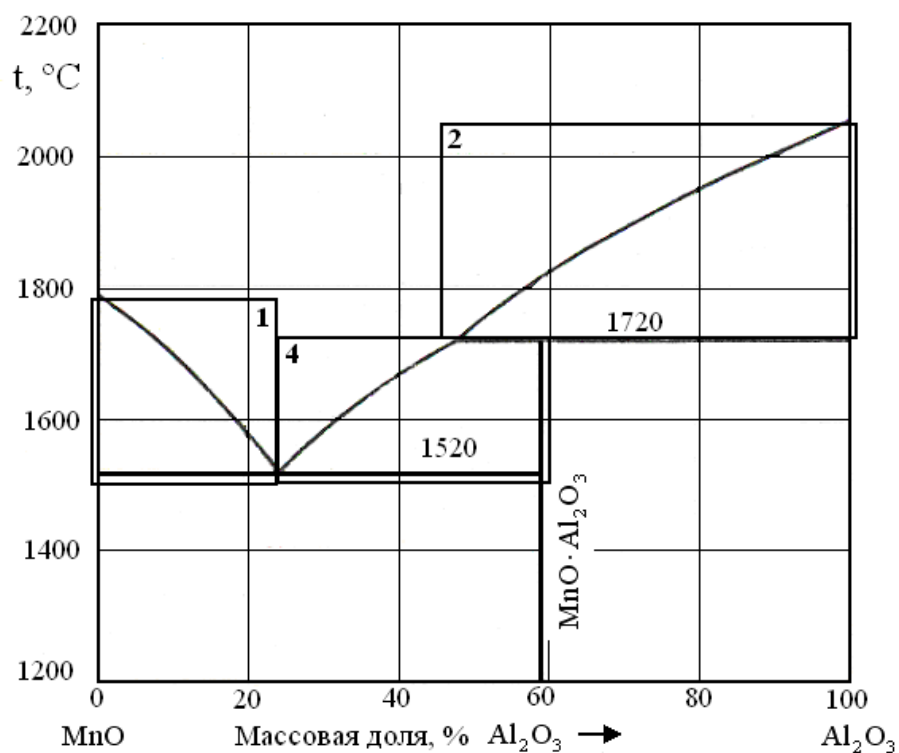


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы  $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

1, 2 – области составов и температур расчета энергии смешения по линии ликвидуса; 4 – область составов и температур расчета энергии смешения по химическому соединению

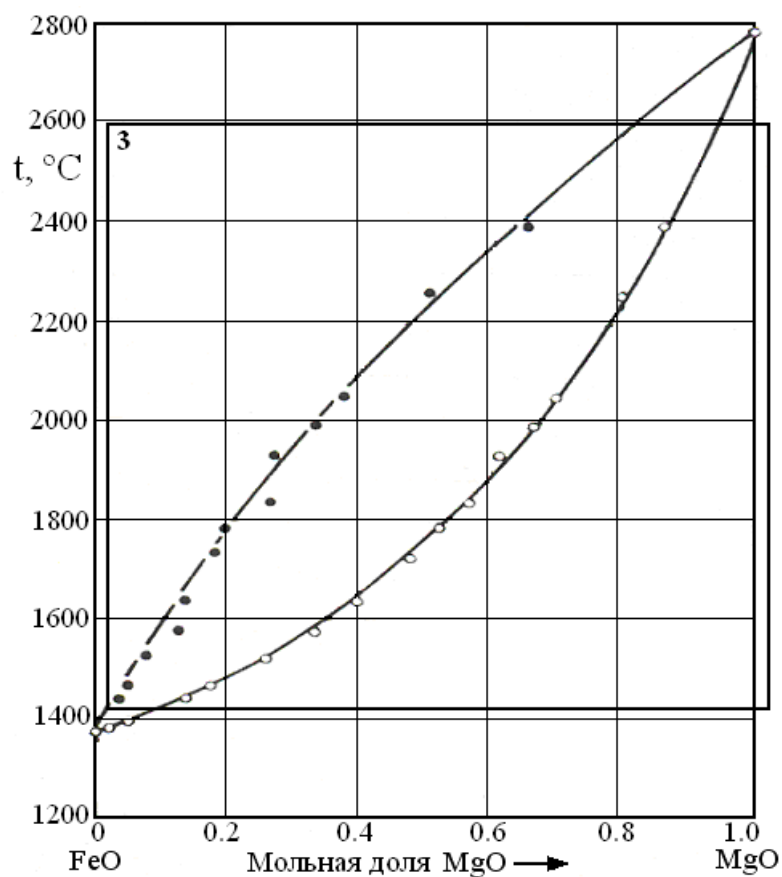


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы  $\text{FeO}-\text{MgO}$

3 – область составов и температур расчета энергии смешения по линиям ликвидуса и солидуса

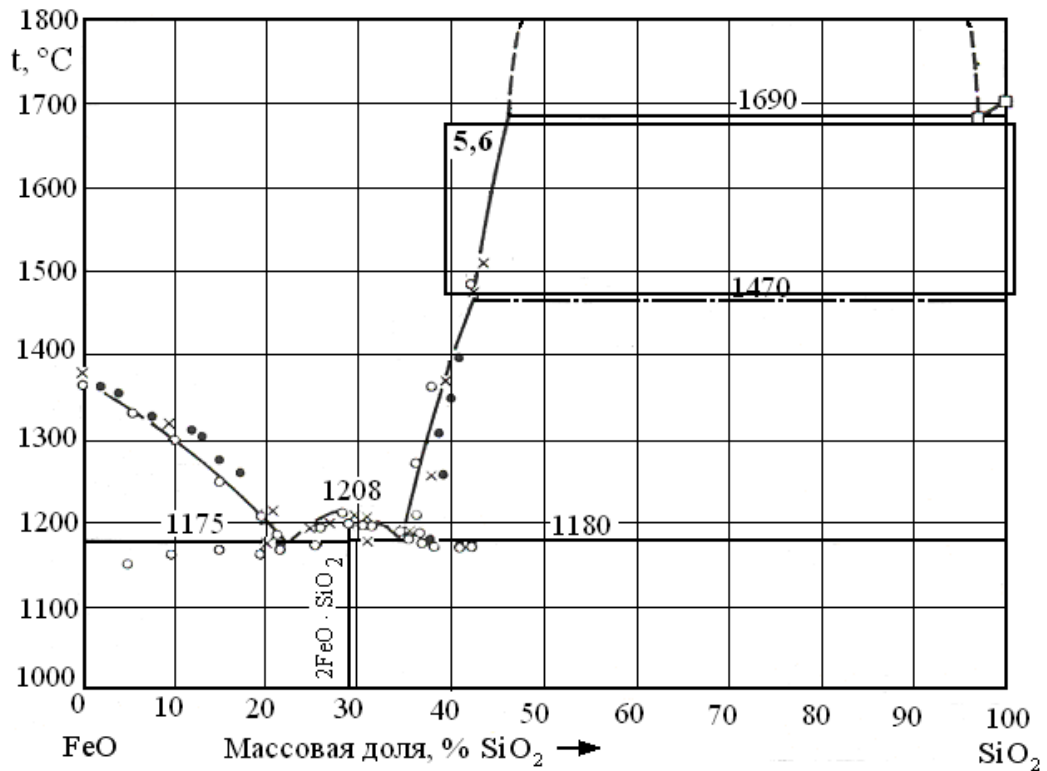


Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы FeO-SiO<sub>2</sub>

5, 6 – области составов и температур расчета энергии смешения и параметра полимеризации по линии ликвидуса кремнезема

Стандартные химические потенциалы чистого жидкого и твердого компонента связаны уравнением:

$$\mu_1^{\circ(\text{Ж})} = \mu_1^{\circ(\text{Т})} + \Delta G_{\text{Пл}}, \quad (19)$$

где  $\Delta G_{\text{Пл}} = f(T) = \Delta H_{\text{Пл}} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{Пл}}} \right)$  – изменение энергии Гиббса при плавлении оксида, Дж/моль ( $\Delta H_{\text{Пл}}$  – энтальпия плавления оксида, Дж/моль).

Из уравнений (18) и (19) активность 1-го компонента (MnO) в жидком растворе в точках, находящихся на линии ликвидуса:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta H_{\text{Пл}(1)}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{Пл}(1)}} - \frac{1}{T} \right) \quad (21)$$

Аналогично для активности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на линии ликвидуса в области 2:

$$\ln a_2 = \frac{\Delta H_{\text{Пл}(2)}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{Пл}(2)}} - \frac{1}{T} \right) \quad (22)$$

По модели РИР для основных шлаков бинарной системы активности компонентов равны:

$$\ln a_1 = \ln(\gamma_1 x_1) = (1 - x_1)^2 \frac{Q_{12}}{RT} + \ln x_1 \quad (23)$$

$$\ln a_2 = \ln(\gamma_2 x_2)^2 = 2 \left[ (1 - x_2)^2 \frac{Q_{12}}{RT} + \ln x_2 \right], \quad (24)$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – коэффициенты активности катионов оксидов 1 и 2 ( $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ).

*Способ 1.* Приравняв уравнения (21) и (23), получим

$$Q_{12} = - \frac{RT \ln x_1 + \Delta H_{\text{Пл}(1)} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{Пл}(1)}} \right)}{(1 - x_1)^2} \quad (25)$$

*Способ 2.* Приравняв уравнения (22) и (24), получим

$$Q_{21} = - \frac{RT \ln x_2 + \frac{\Delta H_{\text{Пл}(2)}}{2} \left( 1 - \frac{1}{T_{\text{Пл}(2)}} \right)}{(1 - x_2)^2} \quad (26)$$

*Способ 3.* Диаграмма состояния FeO-MgO (рис. 2) имеет неограниченную растворимость в жидком и в твердом состояниях. Приравняв химические потенциалы 1-го компонента в жидкой и твердой фазах, получим уравнение

$$\ln \frac{x_1^{\text{ж}}}{x_1^{\text{т}}} = \frac{\Delta H_{\text{Пл}(1)}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{Пл}(1)}} - \frac{1}{T} \right) - \ln \frac{\gamma_1^{\text{ж}}}{\gamma_1^{\text{т}}}, \quad (27)$$

где  $x_1^{\text{ж}}$  – ионная доля катиона оксида 1 (FeO) в жидкой фазе;

$x_1^{\text{т}}$  – ионная доля катиона оксида 1 (FeO) в твердой фазе;

$\gamma_1^{\text{ж}}$  – коэффициент активности катиона 1 (FeO) в жидкой фазе;

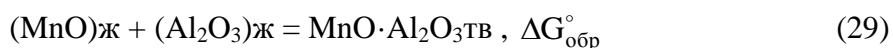
$\gamma_1^{\text{т}}$  – коэффициент активности катиона 1 (FeO) в твердой фазе;

Приняв, что твердый раствор можно также описать моделью регулярного раствора, уравнение (27) будет иметь вид:

$$(1 - x_1^{\text{ж}})^2 Q_{12}^{\text{ж}} - (1 - x_1^{\text{т}})^2 Q_{12}^{\text{т}} = -\Delta H_{\text{Пл}(1)} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{Пл}(1)}} \right) - RT \ln \frac{x_1^{\text{ж}}}{x_1^{\text{т}}} \quad (28)$$

Способ 3 заключается в том, что уравнение (28) используется для температур  $T_1$  и  $T_2$ . Решение полученной системы из двух уравнений с двумя неизвестными  $Q_{12}^{\text{ж}}$  и  $Q_{12}^{\text{т}}$  позволяет определить энергии смешения для жидкого и твердого растворов в интервале значений температуры  $T_1 - T_2$ .

*Способ 4.* На диаграмме MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1) имеется химическое соединение MnO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующееся из жидкого раствора в области 4 по реакции:



где  $\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}$  – стандартная энергия Гиббса реакции образования химического соединения, Дж/моль.

Константа равновесия реакции (29) равна:

$$K_p = \frac{a_{\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{ТВ}}}{a_{(\text{MnO})\text{ж}} \cdot a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{ж}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{обр}}^{\circ}}{RT}\right) \quad (30)$$

Подстановка уравнений активности в уравнение константы равновесия (30) и преобразования, с учетом  $a_{\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{ТВ}} = 1$ , позволяют получить уравнение для расчета энергии смешения  $Q_{12}$  по способу 4 через стандартную энергию Гиббса химической реакции и состав раствора для заданной температуры

$$Q_{12} = \frac{\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} - RT \ln(x_1 \cdot (1-x_1)^2)}{3x_1^2 - 2x_1 + 1} = \frac{\Delta G_{\text{обр}}^{\circ} - RT \ln((1-x_2) \cdot x_2^2)}{3x_2^2 - 4x_2 + 2} \quad (31)$$

В общем случае при образовании химического соединения  $(k\text{MeO} \cdot n\text{Me}_2\text{O}_3)\text{ТВ}$

$$Q_{12} = \frac{\Delta G^{\circ} - RT \ln(x_1^k \cdot (1-x_1)^{2n})}{(k+2n)x_1^2 - 2kx_1 + k} = \frac{\Delta G^{\circ} - RT \ln((1-x_2)^k \cdot x_2^{2n})}{(k+2n)x_2^2 - 4nx_2 + 2n} \quad (32)$$

Способы 5 и 6 позволяют оценить энергетические параметры модели РИР в силикатных расплавах.

Активность оксида  $\text{SiO}_2$  в кислых силикатных растворах  $\text{MeO-SiO}_2$  по модели РИР:

$$\ln a_2 = \ln(\gamma_2 x_2) = \ln x_2 + (1-x_2)^2 \frac{Q_{12}}{RT} + 6(1-x_2)^2 (3x_2-1) \frac{q_1}{RT} \quad (33)$$

С другой стороны, активность кремнезема в жидком растворе вдоль линии ликвидуса на диаграммах состояния систем  $\text{MeO-SiO}_2$  (рисунок 3, область 5 и 6) описывается уравнением (22).

*Способ 5.* Если параметр  $Q_{12}$  известен заранее (например, рассчитан по линии ликвидуса в левой части диаграммы состояния системы  $\text{MeO-SiO}_2$ ), то из уравнений (22) и (33) энергетический параметр  $q$  равен:

$$q = -\frac{\Delta H_{\text{Пл}(2)} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{Пл}(2)}}\right) + RT \ln(x_2) + (1-x_2)^2 Q_{12}}{6(1-x_2)^2 (3x_2-1)} \quad (34)$$

*Способ №6.* Приравняв правые части уравнений (22) и (33) получим одно уравнение с двумя неизвестными ( $Q, q$ ). Используя это уравнение при температуре  $T_1(x_1)$  и температуре  $T_2(x_2)$ , получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:



$$\begin{cases} T_1 : (1-x_1)^2 Q + 6(1-x_1)^2 (3x_1-1) \cdot q = -\Delta H_{\text{Пл}(2)} \left( 1 - \frac{T_1}{T_{\text{Пл}(2)}} \right) - RT_1 \ln(x_1) \\ T_2 : (1-x_2)^2 Q + 6(1-x_2)^2 (3x_2-1) \cdot q = -\Delta H_{\text{Пл}(2)} \left( 1 - \frac{T_2}{T_{\text{Пл}(2)}} \right) - RT_2 \ln(x_2) \end{cases} \quad (35)$$

Решение системы уравнений (35) позволяет найти энергетические параметры  $Q$  и  $q$  для силикатной системы в температурном интервале  $T_1 - T_2$ .

Для жидкой семикомпонентной оксидной системы  $\text{FeO-MnO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-CrO}_{1.5}\text{-AlO}_{1.5}$ , с использованием шести вышеописанных способов и 20 бинарных диаграмм состояния, рассчитаны энергетические параметры модели псевдорегулярного ионного раствора (ПРИР) В.А. Кожеурова для основных и кислых шлаков (табл. 3 и 4).

Таблица 3 – Рассчитанные энергии смешения,  $Q_{ij}$  (кДж/моль)

$Q_{ij}$	MnO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	CrO <sub>1.5</sub>	AlO <sub>1.5</sub>
FeO	<b>+15</b>	<b>0</b>	<b>-5</b>	<b>0</b>	-116+0,056·T <b>-11</b>	-63+0,038·T <b>+8</b>
	MnO	<b>-18</b>	<b>-26</b>	-675+0,335·T <b>-48</b>	-	<b>-23</b>
		CaO	42-0,012·T <b>+20</b>	<b>-141</b>	<b>-46</b>	<b>-108</b>
			MgO	<b>-99</b>	<b>0</b>	<b>-25</b>
				SiO <sub>2</sub>	175-0,103·T <b>-18</b>	194-0,087·T <b>+31</b>
					CrO <sub>1.5</sub>	<b>+15</b>

Таблица 4 – Рассчитанные параметры полимеризации,  $q_i$  (кДж/моль)

$q_i$	FeO	MnO	CaO	MgO
SiO <sub>2</sub>	<b>+15</b>	229-0,11·T <b>+23</b>	<b>+32</b>	91-0,03·T <b>+35</b>

Энергетические параметры из таблиц 3 и 4 позволяют рассчитывать коэффициенты активности и активности каждого из семи компонентов жидкой оксидной системы  $\text{FeO-MnO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-CrO}_{1.5}\text{-AlO}_{1.5}$ .

В четвертой главе изложены практические результаты диссертационной работы, и анализ процессов производства стали с использованием экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода, рассчитанной по термодинамическим моделям жидких металлических и оксидных растворов.

На трех опытных плавках стали марки 08X18H10T (условные номера 1, 2 и 3) на ОАО «Металлургический завод «Электросталь» в период продувки жидкого металла

кислородом одновременно с отбором проб металла и шлака выполнены замеры Э.Д.С. и температуры. В таблицах 5 и 6 представлен химический состав металла и шлака для двух проб (начало и конец окислительной продувки кислородом) трех опытных плавов стали марки 08X18H10T в 20-тонной дуговой сталеплавильной печи.

Табл. 5 – Состав металла (масс. доля, %) в начале и в конце окислительной продувки

№ плавки	Проба	Cr	Ni	Mn	Si	C
1	начало	18,56	10,91	0,6	0,98	0,61
	конец	15,59	11,47	0,31	0,1	0,04
2	начало	18,72	10,77	0,75	1,07	0,77
	конец	15,53	11,89	0,41	0,06	0,04
3	начало	18,19	10,63	0,63	0,67	0,73
	конец	15,08	11,15	0,31	0,01	0,04

Табл. 6 – Состав шлака (масс. доля, %) в начале и в конце окислительной продувки

№ плавки	Проба	FeO	MnO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
4	начало	0,59	3,56	12,22	25,33	22,82	7,25	19,32	8,02
	конец	5,23	4,33	4,94	29,35	19,02	30,45	2,8	1,83
5	начало	1,39	4,39	11,79	20	33,5	5,32	8,64	13,69
	конец	8,24	2,86	2,08	27	16,13	38,36	2,5	3,9
6	начало	3,6	3,3	40	6,7	30	6,1	10,1	0,5
	конец	2	3,3	18,2	27	30,4	11,6	6,2	1,6

Экспериментально измеренная активность кислорода рассчитывалась с учетом электронной проводимости твердого электролита ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного MgO (электрод сравнения из смеси порошков Cr + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):

$$a_{\underline{O}} = P_{O_2}^{1/2} = \left( (P_e^{1/4} + P_{O_2(c)}^{1/4}) \exp \left[ - \frac{FE}{RT} \right] - P_e^{1/4} \right)^2 \quad (36)$$

где E – Э.Д.С., В;

F = 96485 Кл/моль – константа Фарадея;

P<sub>e</sub> – параметр электронной проводимости;

P<sub>O<sub>2</sub>(c)</sub> – парциальное давление кислорода в электроде сравнения.

Активность кислорода, равновесная с компонентами жидкой стали Fe-Cr-Ni-Mn-Si-C и шлаком FeO-NiO-MnO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, для окислительного периода рассчитывалась по уравнению:

$$a_{\underline{O}} = P_{O_2}^{1/2} = \frac{a_{FeO} + a_{NiO} + a_{CrO_{1.5}}^{2/3} + a_{MnO} + a_{SiO_2}^{1/2} + P_{CO} + a_{AlO_{1.5}}^{2/3} + a_{TiO_2}^{1/2}}{K_{FeO} \cdot a_{Fe} + K_{NiO} \cdot a_{Ni} + K_{CrO_{1.5}} \cdot a_{Cr}^{2/3} + K_{MnO} \cdot a_{Mn} + K_{SiO_2} \cdot a_{Si}^{1/2} + K_{CO} \cdot a_C} \quad (37)$$

где P<sub>CO</sub> – парциальное давление оксида углерода;

a<sub>MeO</sub> – активность соответствующего оксида в шлаке;

$a_{Me}$  – активность соответствующего компонента в жидкой стали;

$K_{MeO}$  – константа равновесия соответствующей реакции окисления.

В таблице 7 представлено сравнение экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода, рассчитанной по термодинамическим моделям жидких металлических и оксидных растворов (уравнение (37)). Отклонение системы «легированный расплав – оксидный раствор» от равновесия количественно оценивали по изменению энергии Гиббса, которое выражается через химические потенциалы и активности кислорода:

$$\Delta G = \mu_{\underline{O}}^{\text{равн}} - \mu_{\underline{O}}^{\text{факт}} = RT \ln \frac{a_{\underline{O}}^{\text{равн}}}{a_{\underline{O}}^{(E,T)}} \quad (38)$$

Таблица 7 – Сравнение экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода в жидкой стали 08X18H10T в конце окислительного периода

Номер плавки	Температура		Э.Д.С. мВ	$a_{\underline{O}}^{(E,T)} = P_{O_2}^{1/2} \cdot 10^6$	$a_{\underline{O}} \cdot 10^6$ расчетная равновесная	$\Delta G$ кДж/моль
	°C	К				
1	1980	2253	100	<b>330,8</b>	<b>72,3</b>	-28,5
2	2020	2293	100	<b>493,5</b>	<b>90,5</b>	-32,3
3	1980	2253	100	<b>330,8</b>	<b>70,5</b>	-29,0

Как видно из таблицы 7 в конце окислительного периода (продувка жидкого металла кислородом) равновесная активность кислорода существенно ниже экспериментальной. Разность равновесного и фактического химического потенциала кислорода в конце окислительной продувки составляет примерно 30 кДж/моль, что свидетельствует о том, равновесие между жидкими металлом и шлаком в окислительный период не достигается.

На двух опытных плавка № 2 и 3 выполнены периодические замеры Э.Д.С. и температуры на протяжении всего времени продувки. На основании экспериментальных измерений и расчетов активности кислорода проведен анализ кинетики её роста в окислительный период плавов.

Скорость роста активности кислорода ( $V_p$ ) описана кинетическим уравнением:

$$\frac{da_{\underline{O}}}{d\tau} = V_p = k \cdot a_{\underline{O}}^n \text{ или в логарифмической форме } \ln V_p = \ln k + n \ln a_{\underline{O}} \quad (39)$$

где  $k$  – константа скорости роста активности кислорода,  $c^{-1}$ ;

$n$  – порядок кинетического уравнения;

$\tau$  – время от начала продувки, с.

Обработка экспериментальных данных в координатах  $\ln V_p - \ln a_{\underline{O}}$  методом наименьших квадратов позволила получить для плавки номер 2 уравнение  $\ln V_p = -5,292 + 1,023 \ln a_{\underline{O}}$  с коэффициентом корреляции  $r=0,9567$ , а для плавки номер 3 уравнение  $\ln V_p = -4,908 + 1,086 \ln a_{\underline{O}}$  с коэффициентом корреляции  $r=0,8522$ . Таким образом, с учетом погрешностей измерения можно принять, что кинетическое уравнение роста активности кислорода в жидкой легированной стали имеет первый порядок ( $n=1$ ).

Интегрирование равенства (39) позволяет получить уравнение зависимости активности кислорода от времени:

$$a_{\underline{O}} = a_{\underline{O}}^{\text{нач}} \cdot \exp(k \cdot \tau) \quad (40)$$

где  $a_{\underline{O}}^{\text{нач}}$  – активность кислорода в начале окислительной продувки.

Соответственно для второй плавки получаем уравнение  $a_{\underline{O}} = 6,4 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(0,005 \cdot \tau)$ , и для третьей  $a_{\underline{O}} = 14,3 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(0,0074 \cdot \tau)$ .

На опытных плавках 1, 2 и 3 в начале и в конце обработки жидкого металла на установке АВОС одновременно с отбором проб металла и шлака выполнены замеры Э.Д.С. и температуры (рис. 4).

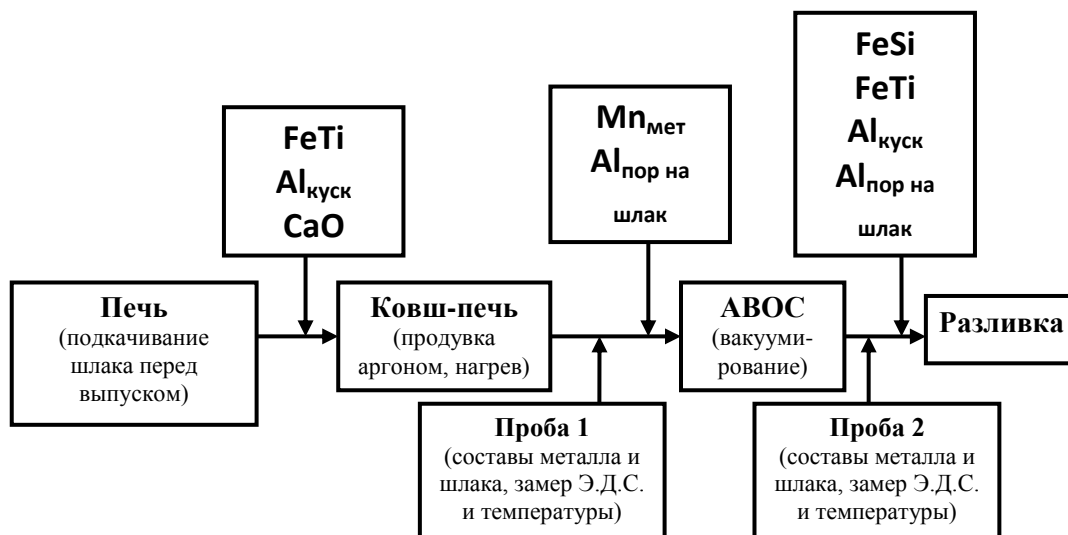


Рисунок 4 – Схема внепечной обработки стали 08X18H10T, отбора проб и замера Э.Д.С.

Активность кислорода, равновесная с компонентами жидкой стали Fe-Cr-Ni-Mn-Si-C-Al-Ti и шлаком FeO-NiO-MnO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, для восстановительного периода рассчитывалась по уравнению (обозначения аналогичны формуле (37)):

$$a_{\underline{O}} = P_{O_2}^{1/2} = \frac{a_{FeO} + a_{NiO} + a_{CrO_{1.5}}^{2/3} + a_{MnO} + a_{SiO_2}^{1/2} + P_{CO} + a_{AlO_{1.5}}^{2/3} + a_{TiO_2}^{1/2}}{K_{FeO} \cdot a_{Fe} + K_{NiO} \cdot a_{Ni} + K_{CrO_{1.5}} \cdot a_{Cr}^{2/3} + K_{MnO} \cdot a_{Mn} + K_{SiO_2} \cdot a_{Si}^{1/2} + K_{CO} \cdot a_C + K_{AlO_{1.5}} \cdot a_{Al}^{2/3} + K_{TiO_2} \cdot a_{Ti}^{1/2}} \quad (41)$$

В таблицах 8 и 9 представлен химический состав металла и шлака для двух проб (начало и конец внепечной обработки) трех опытных плавов стали 08X18H10T.

Табл. 8 – Состав металла (масс. доля, %) в начале и в конце внепечной обработки

№ плавки	Проба	Cr	Ni	Mn	Si	C	Al	Ti
1	начало	17,6	10,41	1,67	0,38	0,07	0,23	0,6
	конец	17,58	10,46	1,77	0,4	0,075	0,2	0,6
2	начало	17,64	10,66	0,56	0,32	0,06	0,14	0,63
	конец	17,58	10,55	1,14	0,33	0,06	0,12	0,65
3	начало	17,24	10,21	1,1	0,36	0,07	0,18	0,59
	конец	17,23	10,18	1,1	0,38	0,07	0,16	0,6

Табл. 9 – Состав шлака (масс. доля, %) в начале и в конце внепечной обработки

№ плавки	Проба	FeO	MnO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
1	начало	0,65	0,39	45,1	16	2,17	0,39	24,65	10,23
	конец	0,7	0,12	44,4	11,37	1,63	0,32	31,64	9,3
2	начало	1,2	-	52,5	10,5	2	-	18,36	14,48
	конец	0,79	-	52,5	11,75	2	-	17,85	14,48
3	начало	0,64	0,22	40,5	15,8	2,4	0,28	22,6	12,3
	конец	0,5	0,14	40,2	15,6	2,55	0,25	25	12,1

В таблице 10 представлено сравнение экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода, рассчитанной по термодинамическим моделям жидких металлических и оксидных растворов (уравнение (41)).

Таблица 10 – Сравнение экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода в жидкой стали 08X18H10T во время внепечной обработки

Номер плавки	Проба	Температура		Э.Д.С. мВ	$a_{\text{O}}^{(E,T)} = P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot 10^6$	$a_{\text{O}} \cdot 10^6$ расчетная равновесная	$\Delta G$ кДж/моль
		°C	К				
1	начало	1580	1853	-150	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>	-3,7
	конец	1560	1833	-147	<b>0,04</b>	<b>0,03</b>	-6,2
2	начало	1640	1913	-120	<b>0,18</b>	<b>0,13</b>	-5,5
	конец	1575	1848	-135	<b>0,07</b>	<b>0,05</b>	-4,7
3	начало	1581	1854	-80	<b>0,21</b>	<b>0,04</b>	-25,9
	конец	1570	1843	-129	<b>0,07</b>	<b>0,04</b>	-9,2

Как видно из таблицы 10 в течение внепечной обработки (продувка аргоном, вакуумирование, доводка по составу и температуре) активность кислорода, как экспериментально измеренная, так и равновесная, понижается. Равновесие между жидкими металлом и шлаком во время внепечной обработки не достигается. Разность равновесного и фактического химического потенциала кислорода в конце обработки не превышает по своей абсолютной величине 10 кДж, что в три раза меньше, чем в конце окислительного периода.

Это свидетельствует о том, что система «легированный расплав – жидкий шлак» в течение восстановительного периода приближается к состоянию равновесия, но не достигает его.

В таблице 11 представлено сравнение экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода, рассчитанной по термодинамическим моделям жидких металлических и оксидных растворов, для двух плавов стали ШХ-15 (условный номер 4 и 5) и для одной плавки 19ХГНМА (условный номер 6) во время внепечной обработки.

Таблица 11 – Сравнение экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода в жидкой стали ШХ-15 и 19ХГНМА во время внепечной обработки

Марка	Номер плавки	проба	Температура		Э.Д.С. мВ	$a_{\text{O}} = P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot 10^6$	$a_{\text{O}} \cdot 10^6$ расчетная равновесная	$\Delta G$ кДж/ моль
			°С	К				
ШХ-15	4	нач.	1573	1846	24	<b>1,03</b>	<b>0,11</b>	-34,3
		кон.	1578	1851	-5	<b>0,71</b>	<b>0,08</b>	-33,6
	5	нач.	1586	1859	9	<b>0,98</b>	<b>0,11</b>	-33,8
		кон.	1559	1832	-85	<b>0,15</b>	<b>0,1</b>	-6,2
19ХГНМА	6	нач.	1627	1900	79	<b>4,61</b>	<b>0,5</b>	-35,1
		кон.	1587	1860	85	<b>2,99</b>	<b>0,27</b>	-37,2

Для ШХ-15 и 19ХГНМА, также как и для 08Х18Н10Т, активность кислорода, экспериментально измеренная и равновесная, понижается в течение внепечной обработки. Для плавки 5 активность кислорода уменьшилась примерно в 6 раз, что связано с процессом раскисления углеродом ( $[C] \approx 1\%$ ) под вакуумом. На плавках 4 и 6 раскисление углеродом под вакуумом не произошло из-за низкого содержания углерода (19ХГНМА,  $[C] \approx 0,18\%$ ), низкого расхода аргона, нестабильного уровня остаточного давления на вакууматоре и сложностей выполнения замера Э.Д.С. в заводских условиях.

Для ШХ-15 и 19ХГНМА равновесие между жидкими металлом и шлаком во время внепечной обработки не достигается. Только на плавке 5 в конце внепечной обработки разность равновесного и фактического химического потенциала кислорода составила примерно -6 кДж/моль, что свидетельствует о том, что система «легированный расплав – жидкий шлак» значительно приблизилась к состоянию равновесия.

Таким образом, термодинамические модели жидких металлических и оксидных растворов с полученными энергетическими параметрами позволяют анализировать процессы взаимодействия металла со шлаком при производстве легированных сталей.

### Выводы:

1) Разработаны способы расчета параметров модели регулярного ионного раствора В.А. Кожеурова по бинарным диаграммам состояния оксидных систем.

2) Рассчитанные значения энергий смешения и параметра полимеризации для двадцати бинарных оксидных подсистем позволили перейти от модели регулярного ионного раствора для пятикомпонентной системы  $\text{FeO-MnO-CaO-MgO-SiO}_2$ , описанной автором модели В.А. Кожеуровым, на модель псевдoreгулярного ионного раствора для семикомпонентной системы  $\text{FeO-MnO-CaO-MgO-SiO}_2\text{-CrO}_{1,5}\text{-AlO}_{1,5}$ .

3) Исходя из условия, что энергия смешения линейно зависит от мольной доли компонента в соответствующей бинарной подсистеме ( $Q_{ij} = a \cdot x_i / (x_i + x_j) + b \cdot x_j / (x_i + x_j)$ ), а не от мольной доли компонента во всей системе ( $Q_{ij} = a \cdot x_i + b \cdot x_j$ ), получены уравнения для избыточных химических потенциалов и коэффициентов активности компонентов в многокомпонентных металлических растворах по модели псевдосубрегулярного раствора.

4) Жидкая восьмикомпонентная металлическая система  $\text{Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O-S}$  описана моделью псевдосубрегулярного раствора с использованием значений энергетических параметров, определенных по экспериментальным данным, опубликованным в литературе за последние полвека.

5) Выполненный с использованием полученных в работе энергетических параметров моделей жидких металлических и оксидных растворов термодинамический анализ технологических процессов производства легированной стали 08X18H10T на опытных плавках на ОАО «Металлургический завод «Электросталь» показал, что в окислительный период равновесие в системе «легированный расплав – жидкий шлак» отсутствует, но в течение восстановительного периода система приближается к состоянию равновесия до уровня  $|\Delta G| < 10 \text{ кДж/моль}$ .

6) Выявлено, что рост активности кислорода в металле в окислительный период плавки легированной стали описывается кинетическим уравнением 1-го порядка ( $n=1$ ), оценены константы скорости роста активности по результатам электрохимических измерений.

### **Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:**

1. Падерин С.Н., Алпатов А.В. Энергетические параметры в модели регулярных ионных растворов применительно к металлургическим шлакам // Электromеталлургия, 2008, №9, с. 34-41
2. Алпатов А.В., Падерин С.Н. Термодинамические модели жидких многокомпонентных металлических растворов // Электromеталлургия 2009, №9, с. 28-36
3. Алпатов А.В., Падерин С.Н. Модели и расчеты жидких металлических растворов // Металлы 2009, №5, с. 21-29

### **Другие публикации:**

4. Электрохимический контроль и расчеты сталеплавильных процессов: моногр. / С.Н. Падерин, Г.В. Серов, Е.В. Шильников, А.В. Алпатов – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – 284 с.
5. Alpatov A.V. and Paderin S.N. Models and calculations of liquid metallic solutions // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2009, No. 5, pp. 386–393
6. Alpatov A.V. and Paderin S.N. Energy parameters in the model of regular ionic solutions as applied to metallurgical slags // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2009, No. 7, pp. 636–641.
7. Alpatov A.V. and Paderin S.N. Thermodynamic models of liquid multicomponent metallic solutions // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2010, No. 6, pp. 557–564
8. Алпатов А.В. Термодинамическая модель псевдосубрегулярного раствора для реальных многокомпонентных металлических систем (тезисы докладов). 64-ые Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции. – М.: МИСиС, 2009. с. 64-65