

# АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Ni-C-O, Ni-Ca-O И Ni-Al-O В УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА\*

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

## ANALYSIS OF PHASE EQUILIBRIA IN THE Ni-C-O, Ni-Ca-O AND Ni-Al-O SYSTEMS IN CONDITION OF EXISTENCE OF NICKEL MELT

E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov

Посредством термодинамических расчётов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) для систем Ni-C-O, Ni-Ca-O и Ni-Al-O. Разработанные ПРKM могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием кислорода, углерода, кальция и алюминия в жидком никеле.

*Ключевые слова:* никелевый расплав, углерод, кальций, алюминий, кислород, термодинамические расчёты.

Using the thermodynamic calculations, the surfaces of components solubility in metal melt for the Ni-C-O, Ni-Ca-O and Ni-Al-O systems were plotted. The surfaces plotted can be used for analysis of technological processes related to interaction of oxygen, carbon, calcium and aluminium in nickel melt.

*Keywords:* nickel melt, carbon, calcium, aluminum, oxygen, thermodynamic calculations.

Жидкий никель и его сплавы, выплавленные на воздухе, относятся к расплавам, для которых необходимо раскисление. В качестве реагентов для раскисления могут быть использованы элементы с большим сродством к кислороду, чем никель. К числу таких элементов относятся, в частности, углерод, кальций и алюминий [1,2].

Настоящая работа посвящена проведению термодинамического анализа систем Ni-C-O, Ni-Ca-O и Ni-Al-O в области температур 1500...1800°C при содержании никеля в системах более 90 % путём построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) для этих систем.

Термодинамические константы, использованные в ходе работы, сведены в табл. 1 и 2. Большая часть этих значений заимствована из работ [1, 3], другие рассчитаны нами с использованием данных, приводимых в этих работах. Константы, характеризующие взаимодействие в системе Ni-O, получены в процессе обработки данных Neumann, Zhong и Chang о диаграмме состояния этой системы [4]. Зависимости для системы Ni-Ca-O получены с использованием результатов работы [5].

ПРKM системы Ni-C-O рассчитана для двух вариантов состава газовой фазы. В первом случае суммарное парциальное давление углекислого и угарного газов было принято равным 1 атм. Во втором случае оно равняется 0,1 атм. Результаты рас-

чета представлены на рис. 1. В области I заданы составы металла, равновесного с твёрдым NiO, в области II - с газовой фазой (CO, CO<sub>2</sub>). На линии 1-2 определены составы металла, равновесного с жидкими оксидами и газовой фазой. Очевидно, что повышение давления оксидов углерода смещает межфазную границу 1-2 в сторону более высоких концентраций углерода в жидком металле.

На рис. 2 представлена ПРKM системы Ni-Ca-O, изотермы растворимости кислорода и кальция в жидком никеле.

Поскольку рассматриваемый интервал температур характеризуется наличием в системе оксидного расплава [6], для расчёта ПРKM потребовалось рассчитать диаграмму состояния двойной оксидной системы NiO-CaO (вставка на рис. 2). В качестве исходных данных в ходе расчёта использованы данные М. Tikkanen, на которые ссылаются составители справочника [6]. Согласно представленным данным в этой системе существуют достаточно обширные области твёрдых растворов NiO в CaO и CaO в NiO. Это необходимо учитывать при расчёте. Для расчёта активностей компонентов твёрдых растворов и расплава в системе NiO-CaO использовалось приближение теории субрегулярных ионных растворов [7]. Определённые по экспериментальным данным значения энергетических параметров теории для оксидного

\* НИР проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственный контракт № П1540 от 09.09.2009).

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов никелевого расплава

№	Процесс	Константа равновесия $K$ ; $a$ – активность, мас. %; $p$ – давление, атм	Температурная зависимость $\lg K$
1	$(\text{NiO}) = [\text{Ni}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{NiO})}$	$- 10318 / T + 5,813$
2	$ \text{NiO}  = [\text{Ni}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{ \text{NiO} }$	$- 12966 / T + 7,000$
3	$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}}$	$- 5093 / T - 1,878$
4	$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}_2}$	$- 15433 / T + 2,852$
5	$(\text{CaO}) = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ca}]} / a_{(\text{CaO})}$	$- 15489 / T + 3,969$
6	$ \text{CaO}  = [\text{Ca}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ca}]} / a_{ \text{CaO} }$	$- 19430 / T + 5,350$
7	$ \text{Al}_2\text{O}_3  = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2$	$- 63924 / T + 21,027$
8	$ \text{NiAl}_2\text{O}_4  = [\text{Ni}] + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Al}]}^2$	$- 74480 / T + 25,805$

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия в жидком никеле

$e_j^i$	Температурная зависимость	$e_j^i$	Температурная зависимость
$e_{\text{O}}^{\text{O}}$	$- 41,7 / T$	$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	$337 / T$
$e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}$	$290 / T$	$e_{\text{C}}^{\text{C}}$	$395 / T$
$e_{\text{O}}^{\text{Al}}$	$- 82,6 / T$	$e_{\text{Al}}^{\text{O}}$	$- 139,4 / T$
$e_{\text{O}}^{\text{Ca}}$	$- 69 / T$	$e_{\text{Ca}}^{\text{O}}$	$- 172 / T$
$e_{\text{O}}^{\text{C}}$	$- 160 / T$	$e_{\text{C}}^{\text{O}}$	$- 120 / T$

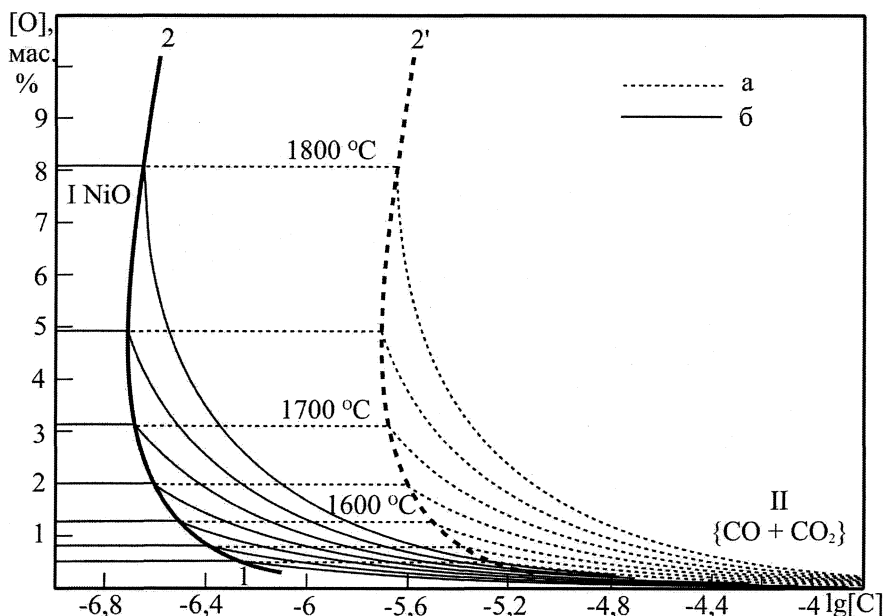


Рис. 1. ПКМ системы Ni-C-O:

а – суммарное давление оксидов углерода 0,1013 МПа;  
б – суммарное давление оксидов углерода 0,01013 МПа

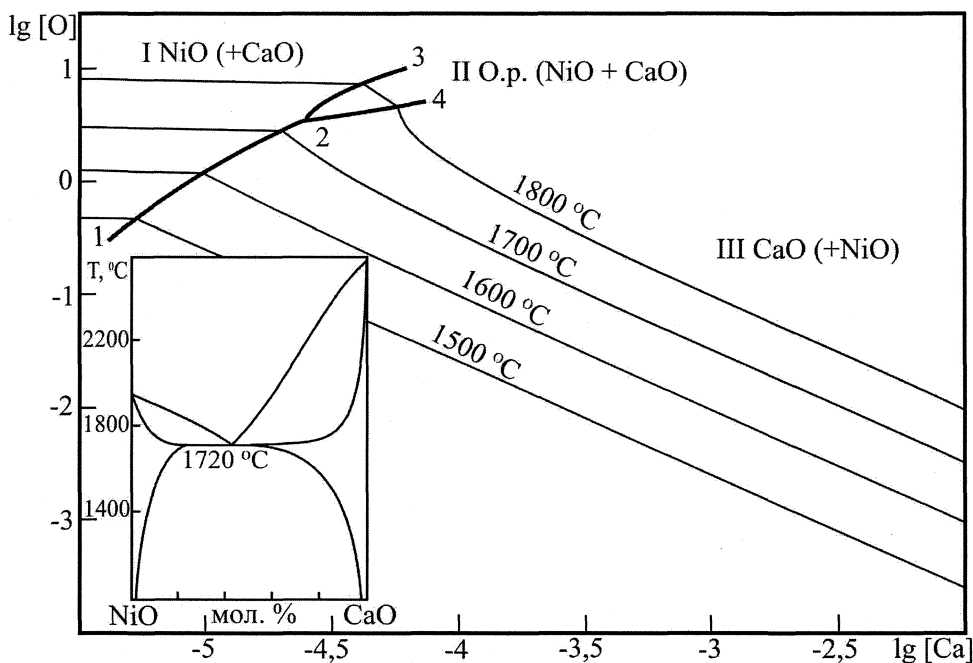


Рис. 2. ПРКМ системы Ni-Ca-O

расплава этой системы:  $Q_{1112} = 3272$  Дж/моль,  $Q_{1122} = -30\,000$  Дж/моль и  $Q_{1222} = -41\,596$  Дж/моль. Для твёрдых растворов аналогичные значения параметров:  $Q_{1112} = 45\,246$  Дж/моль,  $Q_{1122} = 65\,000$  Дж/моль и  $Q_{1222} = 42\,057$  Дж/моль.

Линия 1–2 показывает составы металла, находящегося в равновесии с твёрдыми растворами NiO в CaO и CaO в NiO. Линия 2–3 демонстрирует составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым раствором CaO в NiO и жидким расплавом оксидов никеля и кальция. Линия 2–4 показы-

вает составы металла, равновесного как с жидким шлаком, так и твёрдым раствором MO в CaO. В области I определены составы металла, равновесного с твёрдым раствором на основе оксида никеля. В области II - составы металла, находящегося в равновесии с расплавом оксидов кальция и никеля. Область III демонстрирует составы металла, равновесные с твёрдым раствором на основе оксида кальция.

На рис. 3 представлены результаты расчёта ПРКМ системы Ni-Al-O.

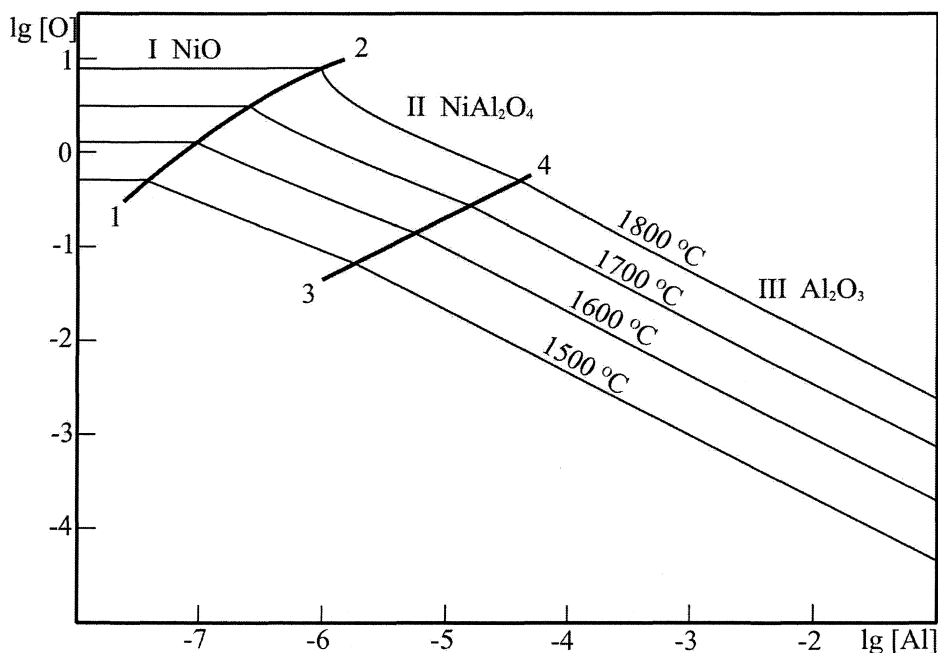


Рис. 3. ПРКМ системы Ni-Al-O

Линия 1-2 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твёрдым МО и твёрдой шпинелью ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твёрдым оксидом никеля. В области II - составы металла, находящегося в равновесии со шпинелью  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Линия 3-4 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии со шпинелью и твёрдым оксидом алюминия, а в области III определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твёрдым  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Полученные диаграммы позволяют объяснить состав неметаллических включений в никеле, позволяют проектировать процессы рафинирования металлического расплава и моделировать технологически необходимые фазовые равновесия.

### Выводы

Посредством термодинамических расчётов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) для систем Ni-C-O, Ni-Ca-O и Ni-Al-O. Разработанные ПРKM могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием кислорода, углерода, кальция и алюминия в жидком никеле.

### Литература

1. Куликов, КС Раскисление металлов / КС Куликов. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.
2. Производство отливок из сплавов цветных металлов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибилов. - М; Металлургия, 1986. -416 с.
3. Расчёты металлургических процессов на ЭВМ / Д. К Рыжонков, С.Н. Падерин, Г. В. Серов, Л.К Жидкова. - М.: Металлургия, 1987.-231 с.
4. Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition / Ed. T.B. Massalski - Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. - Vol. 3. -P. 2831-2833.
5. Fujio, I. Термодинамика расплавов Ni—Ca—O и Ni—Ta—Ca—O в равновесии с твёрдым CaO / I. Fujio, H. Mitsutaka, I Hiroyasu // Tetsu to hagane = J. Iron and Steel Inst. Jap. - 1996 . - Т. 82, № 6 . - С 465-470.
6. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 1: Двойные системы / Н.А. Горюнов, В.П. Барзаковский, В. В. Лапин, ИМ. Курцева. — Л.: Наука. Ленингр. отд., 1969. - 822 с.
7. Михайлов, Г.Г. Термодинамика раскисления стали / Г.Г. Михайлов, Д.Я. Поволоцкий. - М.: Металлургия, 1993. -144 с.

Поступила в редакцию 4 февраля 2010 г.