

# ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ СИСТЕМ Fe-V-Cr-Mn-O-C

Г.Г. Михайлов, Л.А. Чернова

Ванадий - элемент, существенно улучшающий эксплуатационные и технологические свойства сталей. Он используется при производстве стали различного назначения: от низкоуглеродистых конструкционных до быстрорежущих и жаропрочных. В основной сортамент машиностроительных, строительных инструментальных, теплоустойчивых и нержавеющей сталей ванадий вводится на десятки доли процента. В настоящей работе проведен термодинамический анализ процессов образования неметаллических фаз с ванадием в процессе выплавки и легирования ванадийсодержащих сталей.

На основании изучения бинарных и тройных диаграмм состояния выполнен термодинамический анализ процессов взаимодействия кислорода, хрома, ванадия, марганца и углерода жидком железе. Установлено, что в равновесии с жидким металлом могут находиться следующие оксидные фазы: оксидный расплав, содержащий FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CrO, VO (О.р.), твердые растворы оксидов [Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (Тв.р.ок.1) и [FeO, MnO] (Тв.р.ок.2), твердые растворы шпинелей [FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] (Тв.р.шп.), а также твердые VO и Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В присутствии углерода возможно образование газовой фазы, состоящей из CO, CO<sub>2</sub>. Химические реакции образования этих фаз и соответствующие константы равновесия имеют вид:

$$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}], \quad K_1 = [\text{Fe}]a_{[\text{O}]} / a_{(\text{FeO})}, \quad (1)$$

$$(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}], \quad K_2 = a_{[\text{Cr}]}^2 a_{[\text{O}]}^3 / a_{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}, \quad (2)$$

$$(\text{V}_2\text{O}_3) = 2[\text{V}] + 3[\text{O}], \quad K_3 = a_{[\text{V}]}^2 a_{[\text{O}]}^3 / a_{(\text{V}_2\text{O}_3)}, \quad (3)$$

$$(\text{MnO}) = [\text{Mn}] + [\text{O}], \quad K_4 = a_{[\text{Mn}]} a_{[\text{O}]} / a_{(\text{MnO})}, \quad (4)$$

$$(\text{CrO}) = [\text{Cr}] + [\text{O}], \quad K_5 = a_{[\text{Cr}]} a_{[\text{O}]} / a_{(\text{CrO})}, \quad (5)$$

$$(\text{VO}) = [\text{V}] + [\text{O}], \quad K_6 = a_{[\text{V}]} a_{[\text{O}]} / a_{(\text{VO})}, \quad (6)$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_3]_{\text{тв.р.}} = 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}], \quad K_7 = a_{[\text{Cr}]}^2 a_{[\text{O}]}^3 / a_{[\text{Cr}_2\text{O}_3]}, \quad (7)$$

$$[\text{V}_2\text{O}_3]_{\text{тв.р.}} = 2[\text{V}] + 3[\text{O}], \quad K_8 = a_{[\text{V}]}^2 a_{[\text{O}]}^3 / a_{[\text{V}_2\text{O}_3]}, \quad (8)$$

$$[\text{FeO}]_{\text{тв.р.}} = [\text{Fe}] + [\text{O}], \quad K_9 = a_{[\text{Fe}]} a_{[\text{O}]} / a_{[\text{FeO}]}, \quad (9)$$

$$[\text{MnO}]_{\text{тв.р.}} = [\text{Mn}] + [\text{O}], \quad K_{10} = a_{[\text{Mn}]} a_{[\text{O}]} / a_{[\text{MnO}]}, \quad (10)$$

$$[\text{Cr}_3\text{O}_4] = 3[\text{Cr}] + 4[\text{O}], \quad K_{11} = a_{[\text{Cr}]}^3 a_{[\text{O}]}^4, \quad (11)$$

$$[\text{VO}] = [\text{V}] + [\text{O}], \quad K_{12} = a_{[\text{V}]} a_{[\text{O}]}, \quad (12)$$

$$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}], \quad K_{13} = a_{[\text{C}]} a_{[\text{O}]} / p_{\{\text{CO}\}}; \quad (13)$$

$$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}], \quad K_{14} = a_{[\text{C}]} a_{[\text{O}]}^2 / p_{\{\text{CO}_2\}}. \quad (14)$$

Температурные зависимости констант равновесия приведены в табл. 1.

Активности компонентов твердого раствора оксидов [Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] рассчитывали по теории регулярных растворов ( $Q_{12} = 16740$  Дж/моль). Активности компонентов твердых растворов оксидов [FeO, MnO] и шпинелей приравнивали их мольным долям. Активности компонентов оксидного расплава (FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO) рассчитывали по теории субрегулярных ионных растворов. Общая формула для расчета активности компонента s в оксидном расплаве имеет вид [1]:

$$RT \ln a_s = v_s \left[ RT \ln x_s + \sum_{i=1}^{s-1} (x_i^3 Q_{iis} + 2x_i^2 x_s Q_{iis} + 3x_i x_s^2 Q_{iss}) + \sum_{j=s+1}^m (3x_s^2 x_j Q_{sssj} + 2x_s x_j^2 Q_{ssj} + x_j^3 Q_{sjj}) - 3 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i^3 x_j Q_{ijij} + x_i^2 x_j^2 Q_{ijij} + x_i x_j^3 Q_{ijij}) + \sum_{i=1}^{s-2} \sum_{j=i+1}^{s-1} (x_i^2 x_j Q_{ijjs} + x_i x_j^2 Q_{ijjs} + 2x_i x_j x_s Q_{ijss}) + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^m (x_i^2 x_k Q_{iisk} + 2x_i x_s x_k Q_{issk} + x_i x_k^2 Q_{isk}) + \sum_{j=s+1}^{m-1} \sum_{k=s+2}^m (2x_s x_j x_k Q_{ssjk} + x_j^2 x_k Q_{sjjk} + x_j x_k^2 Q_{sjkk}) - 3 \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=i+2}^m (x_i^2 x_j x_k Q_{ijjk} + x_i x_j^2 x_k Q_{ijjk} + x_i x_j x_k^2 Q_{ijkk}) + \sum_{i=1}^{s-2} \sum_{j=i+1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^m x_i x_j x_k Q_{ijks} + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_k x_l Q_{iskl} + \sum_{j=s+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_j x_k x_l Q_{sjkl} - \sum_{i=1}^{m-3} \sum_{j=i+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_j x_k x_l Q_{ijkl} \right].$$

## Зависимость констант равновесия от температуры

Условные обозначения:

( ) – оксидный расплав; [ ] – жидкая металлическая фаза;

| | – кристаллическое состояние; { } – газовая фаза.

Реакция	$\lg K = -A/T + B$	
	A	B
$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	6320	4,734
$(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}]$	33460	14,85
$(\text{V}_2\text{O}_3) = 2[\text{V}] + 3[\text{O}]$	39303	15,90
$(\text{MnO}) = [\text{Mn}] + [\text{O}]$	12175	5,45
$(\text{CrO}) = [\text{Cr}] + [\text{O}]$	8203	4,51
$(\text{VO}) = [\text{V}] + [\text{O}]$	11760	5,06
$ \text{FeO}  = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	8069	5,80
$ \text{MnO}  = [\text{Mn}] + [\text{O}]$	15017	6,77
$ \text{FeV}_2\text{O}_4  = [\text{Fe}] + 2[\text{V}] + 4[\text{O}]$	58522	26,48
$ \text{MnV}_2\text{O}_4  = [\text{Mn}] + 2[\text{V}] + 4[\text{O}]$	66087	27,76
$ \text{FeCr}_2\text{O}_4  = [\text{Fe}] + 2[\text{Cr}] + 4[\text{O}]$	51870	24,48
$ \text{MnCr}_2\text{O}_4  = [\text{Mn}] + 2[\text{Cr}] + 4[\text{O}]$	55600	24,19
$ \text{Cr}_2\text{O}_3  = 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}]$	40014	17,37
$ \text{V}_2\text{O}_3  = 2[\text{V}] + 3[\text{O}]$	45430	18,617
$ \text{Cr}_3\text{O}_4  = 3[\text{Cr}] + 4[\text{O}]$	53352	23,51
$ \text{VO}  = [\text{V}] + [\text{O}]$	15040	6,453
$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	1168	-2,07
$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	9616	2,51

Здесь  $x_i$  – ионные доли катионов компонентов шлакового расплава;  $Q_{ijk}$  – энергетические параметры теории.

Подобранные энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов оксидного расплава  $\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MnO}$  приведены для в табл. 2.

В связи с отсутствием надежных литературных данных по диаграммам состояния с CrO и VO их активности приравнивали ионным долям (по теории совершенных ионных растворов).

Активности компонентов металлического расплава рассчитывали по теории Вагнера с использованием параметров взаимодействия, численные значения которых приведены в табл. 3.

Построены поверхности растворимости компонентов в жидком металле (ПРKM) системы  $\text{Fe}-\text{V}-\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}$ . Изучено влияние температуры, содержания углерода и марганца на строение ПРKM. На рис. 1-3 приведены изотермические изосоставные сечения ПРKM системы  $\text{Fe}-\text{V}-\text{Cr}-\text{Mn}-\text{O}-\text{C}$ . В областях I и VII заданы составы жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом, в области II –

Таблица 2

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов для оксидного расплава  $\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MnO}$ 

Система	$Q_{ijk}$ , Дж/моль		
	$Q_{1112}$	$Q_{1122}$	$Q_{1222}$
$\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_3$	$Q_{1112} = 14650$	$Q_{1122} = 25100$	$Q_{1222} = 23000$
$\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$	$Q_{1113} = 4360$	$Q_{1133} = 26700$	$Q_{1333} = 5400$
$\text{FeO}-\text{MnO}$	$Q_{1114} = 0$	$Q_{1144} = 0$	$Q_{1444} = 0$
$\text{V}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$	$Q_{2223} = 17150$	$Q_{2233} = 34300$	$Q_{2333} = 17150$
$\text{V}_2\text{O}_3-\text{MnO}$	$Q_{2224} = 0$	$Q_{2244} = 0$	$Q_{2444} = 0$
$\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MnO}$	$Q_{3334} = 0$	$Q_{3344} = 0$	$Q_{3444} = 0$
$\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$	$Q_{1123} = 62800$	$Q_{1223} = 79500$	$Q_{1233} = 77600$
$\text{FeO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{MnO}$	$Q_{1124} = 0$	$Q_{1224} = 0$	$Q_{1244} = 0$
$\text{FeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MnO}$	$Q_{1134} = 0$	$Q_{1334} = 0$	$Q_{1344} = 0$
$\text{V}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MnO}$	$Q_{2234} = 0$	$Q_{2334} = 0$	$Q_{2344} = 0$

Таблица 3

Параметры взаимодействия компонентов  $e_i^j$  в жидком металле при  $T = 1873 \text{ K}$

Элемент $i$	Элемент $j$				
	Mn	V	Cr	O	C
Mn	0	0,0057	0,0039	-0,072	-0,055
V	0,0053	0,015	0	-0,534	-0,327
Cr	0,0037	0	-0,0003	-0,133	-0,104
O	-0,021	-0,168	-0,041	-0,2	-0,45
C	-0,012	-0,077	-0,024	-0,34	0,14

с твердыми растворами ванадия и хрома трехвалентных, в области III - с твердыми растворами шпинелей, в области IV- с твердым  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ , в области V - с твердыми растворами оксидов железа и марганца, в области VI - с твердым оксидом ва-

надия двухвалентным, в области VIII - с газовой фазой, состоящей из  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Тонкими линиями нанесены изокислородные сечения ПРКМ.

На рис. 1 б приведены экспериментальные данные работы [4]. Авторы этой работы исследо-

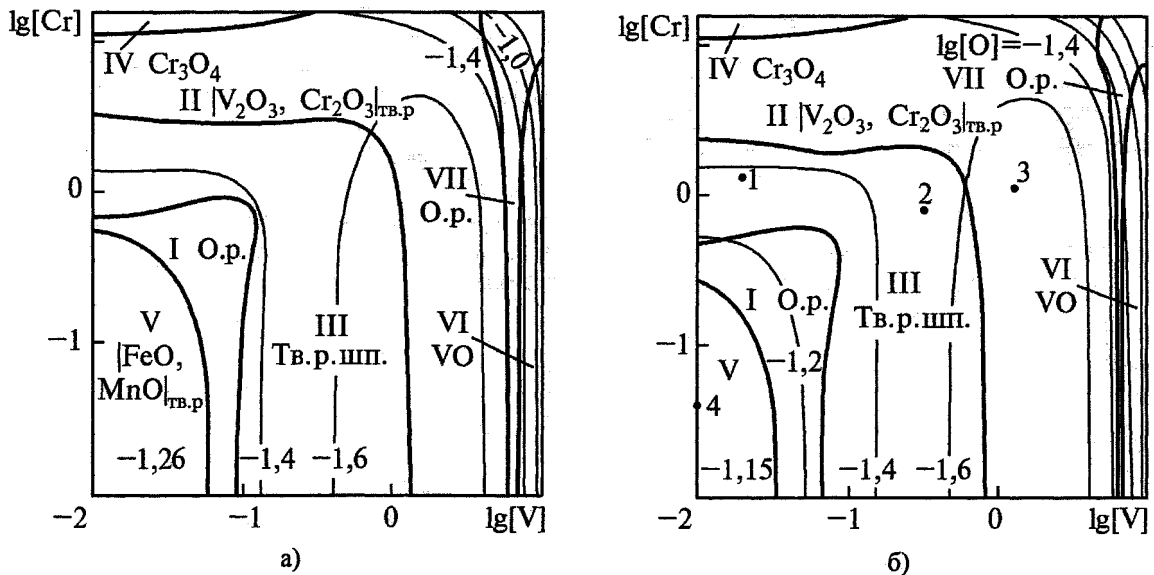


Рис. 1. Сечение ПРКМ системы Fe-V-Cr-Mn-O при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$   
а)  $[\text{Mn}] = 1 \text{ мас. \%}$ ; б)  $[\text{Mn}] = 0,7 \text{ мас. \%}$

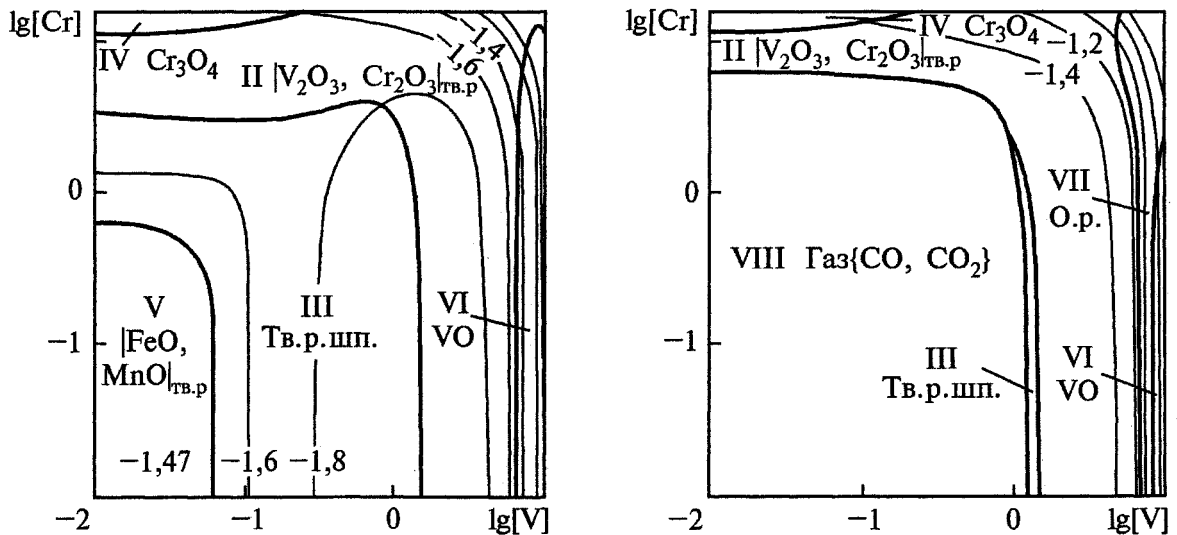


Рис. 2. Сечение ПРКМ системы Fe-V-Cr-Mn-O при  $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Mn}] = 1 \text{ мас. \%}$

Рис. 3. Сечение ПРКМ системы Fe-V-Cr-Mn-O-C при  $T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Mn}] = 1 \text{ мас. \%}$ ,  $[\text{C}] = 0,2 \text{ мас. \%}$ ,  $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$

вали образование неметаллических включений в стали, легированной ванадием, хромом и марганцем. Для составов, заданных т. 1 и 2 они установили в качестве равновесных образование шпинельных твердых Растворов. Для составов, обозначенных т. 3, было установлено образование твердых растворов  $V_2O_3-Cr_2O_3$ . Для т. 4 характерно образование твердых растворов  $FeO-MnO$ . Данные работы [4] соответствуют результатам нашего расчета.

Ванадий вводят в сталь обычно на десятки доли процента, марганец - около 1 мас. %, а хрома во многих конструкционных марках стали содержится около 1,5 мас. %. При этих концентрациях наиболее вероятно образование в равновесии с жидким металлом твердого раствора шпинелей. При содержании хрома в жидком металле выше 10 мас. % возможно образование  $Cr_3O_4$ , а при содержании ванадия в металле выше 8 мас. % - VO.

Предложенный в работе метод анализа равновесий жидкого металла с неметаллическими фазами позволяет проектировать процессы рафинирования жидких металлов от кислорода и моделировать технологически необходимые фазовые равновесия.

#### Выводы

Методом термодинамического моделирования построена диаграмма растворимости компонентов

в жидком металле системы  $Fe-V-Cr-Mn-O-C$ . Результаты расчетов сопоставлены с результатами экспериментальных данных, приведенных в литературе. Получено удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных.

#### Литература

1. Вильгельм Е.М., Михайлов Г.Г. К термодинамике ионных растворов // Физико-химические исследования металлургических процессов: Сб. науч. тр. (УПИ). Свердловск: Изд-во УПИ, 1978. - С. 63-69.

2. Михайлов Г.Г., Чернова Л.А. Термодинамический анализ процессов раскисления коррозионно-стойкой стали X18H1 OT кальцием и барием //Изв. вузов. Черная металлургия. - 1991. - № 12. - С. 37-40.

3. Михайлов Г.Г., Чернова Л.А. Термодинамическое моделирование диаграмм состояния двойных и тройных оксидных систем, содержащих  $V_2O_3$  // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VII Российского семинара. - Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2004. - С. 1-43.

4. Лопатко К.Н., Михайлов Г.Г. Фазовые равновесия в расплавах на основе железа при взаимодействии кислорода с марганцем, ванадием и хромом // Известия АН. Металлы. -1991. -№ 2. - С. 11-15.