

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Co–C–O, Co–Si–O, Co–Al–O И Co–C–Si–O ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА*

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

Взаимодействие элементов, растворенных в жидком кобальте с растворенным в нем кислородом, с образованием твердых, жидких и газообразных оксидных фаз, реализуется в частности, в ходе восстановления кобальта при электроплавке кобальтовых руд и штейнов цветной металлургии, а также в ходе окислительного рафинирования и раскисления кобальта [1].

Исследование происходящих при этом взаимодействий (в частности, их термодинамических аспектов) в металле, находящемся в равновесии с различными оксидными фазами, интересно как с практической, так и с теоретической точек зрения.

Имеющиеся в литературе данные о таких исследованиях [2] не позволяют прямо использовать

их результаты для достаточно полного моделирования реальных технологических процессов с единых термодинамических позиций.

В связи с вышеизложенным была поставлена задача проведения термодинамического анализа систем Co–C–O, Co–Si–O, Co–Al–O, Co–C–Si–O в области температур 1500... 1600 °С при содержании кобальта в системе более 90 % путем 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 работы [3], другие рассчитаны нами с использованием данных приводимых в этой же работе.

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов кобальтового расплава

№	Процесс	Константа равновесия, K ; a – активность, мас. %; p – давление, атм	Температурная зависимость, $\lg K$
1	$(\text{CoO}) = \text{Co} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{CoO})}$	$- 6463 / T + 3,37$
2	$ \text{CoO} = \text{Co} + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$- 9090 / T + 4,56$
3	$(\text{SiO}_2) = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Si}]} / a_{(\text{SiO}_2)}$	$- 36181 / T + 13,046$
4	$ \text{SiO}_2 = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Si}]}$	$- 36584 / T + 13,248$
5	$ \text{Al}_2\text{O}_3 = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Al}]}^2$	$- 65832 / T + 21,942$
6	$ \text{CoAl}_2\text{O}_4 = \text{Co} + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Al}]}^2$	$- 76888 / T + 26,808$
7	$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}}$	$- 4310 / T - 1,576$
8	$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{C}]} / p_{\text{CO}_2}$	$- 15693 / T + 3,659$

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия

e'_j	Температурная зависимость	e'_j	Температурная зависимость
e_{O}^{O}	$- 375 / T$	$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	$243 / T$
$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$	$369 / T$	e_{C}^{C}	$375 / T$
e_{O}^{Al}	$- 1050 / T$	e_{Al}^{O}	$- 1772 / T$
e_{O}^{Si}	$- 386 / T$	e_{Si}^{O}	$- 676 / T$
e_{O}^{C}	$- 1853 / T$	e_{C}^{O}	$- 1390 / T$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-4255.2006.3.

Для расчета активностей компонентов оксидного расплава в системе CoO-SiO_2 использовано приближение теории субрегулярных ионных расплавов [4]. Значения энергетических параметров теории, определенные по данным о диаграмме состояния этой системы, приведенным в справочнике [5]: $Q_{1112} = -91327$ Дж/моль, $Q_{1122} = -333607$ Дж/моль и $Q_{1222} = 125566$ Дж/моль.

Рассмотрим построенную в ходе работы поверхность растворимости компонентов для системы Co-C-O . Расчет проводился для двух вариантов составов газовых фаз. В первом случае суммарное парциальное давление углекислого и угарного газов было принято равным 0,1 атм. Во втором случае оно равняется 1 атм. Результаты расчета представлены на рис. 1. В области I заданы составы металла, равновесного с твердым CoO , в области II - с газовой фазой (CO , CO_2). Содержание CO_2 в газе сильно уступает содержанию угарного газа. На линии 1-2 определены составы ме-

талла, 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.

Рассмотренная диаграмма является ключевой для изучения более сложных систем.

На рис. 2 построена ПРКМ системы Co-Si-O , изотермы растворимости кислорода и кремния в жидком кобальте.

Линия 1-2 показывает составы металла, находящегося в равновесии с твердым CoO и жидким расплавом оксидов кобальта и кремния. Аналогичная линия 3-4 разделяет составы металла, равновесного как с жидким шлаком, так и кремнеземом. В области I определены составы металла, равновесного с оксидом кобальта. В области II - составы металла, находящегося в равновесии с расплавом оксидов кремния и кобальта. Область III демонстрирует составы металла, равновесные с кремнеземом.

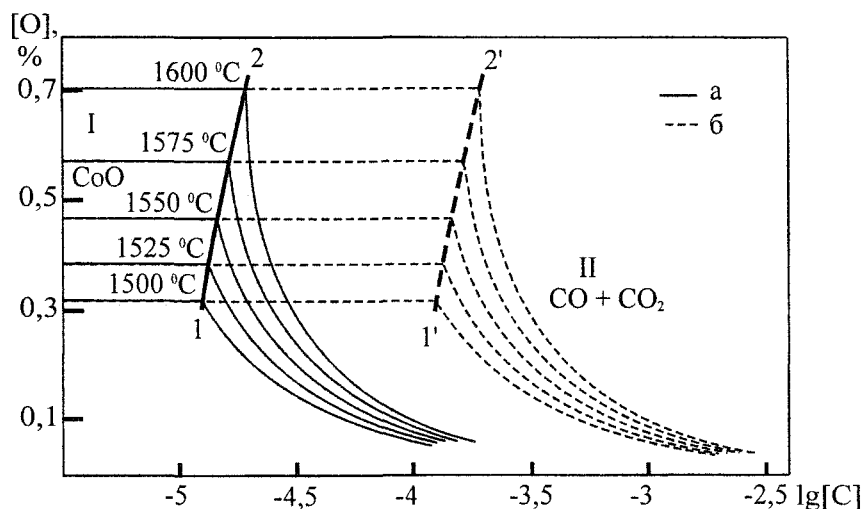


Рис. 1. ПРКМ системы Co-C-O :
а - суммарное давление оксидов углерода 0,0101 МПа;
б - суммарное давление оксидов углерода 0,1013 МПа

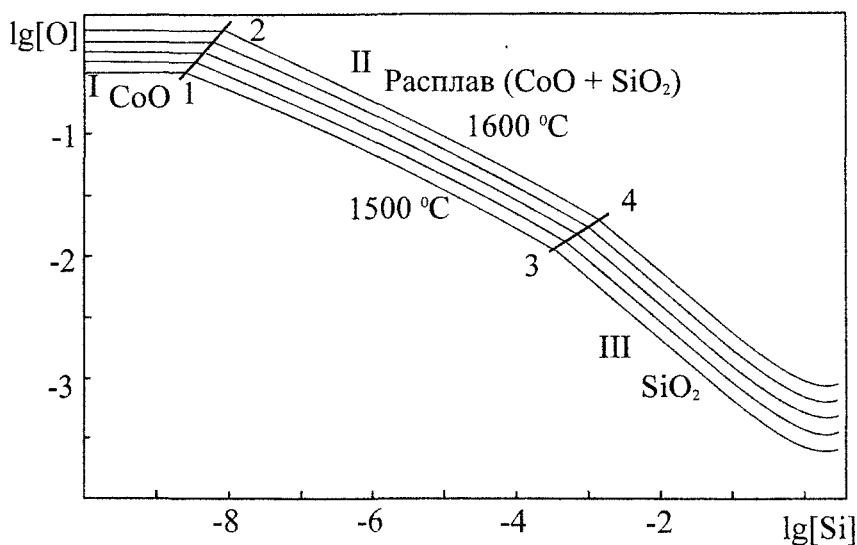


Рис. 2. ПРКМ системы Co-Si-O

На рис. 3 построена ПРКМ системы Co-Al-O. Линия 1-2 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым CoO и твердой шпинелью (CoAl_2O_4). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом кобальта. В области II - составы металла, находящегося в равновесии со шпинелью CoAl_2O_4 . Линия 3-4 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии со шпинелью и твердым оксидом алюминия, а в области III определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Al_2O_3 .

Последовательность окисления примесей, температурный режим плавки, раскисленность расплава во многом определяются соотношением между содержащимися в нем углеродом и кремнием. Наибольшую информацию о фазовых равновесиях в системе Co-C-Si-O можно получить, построив ПРКМ этой системы. При определении координат ПРКМ были совместно проанализированы все возможные реакции между кислородом, кобальтом, кремнием и углеродом. На рис. 4 представлено изотермическое сечение ПРКМ при 1550°C и суммарном давлении оксидов углерода

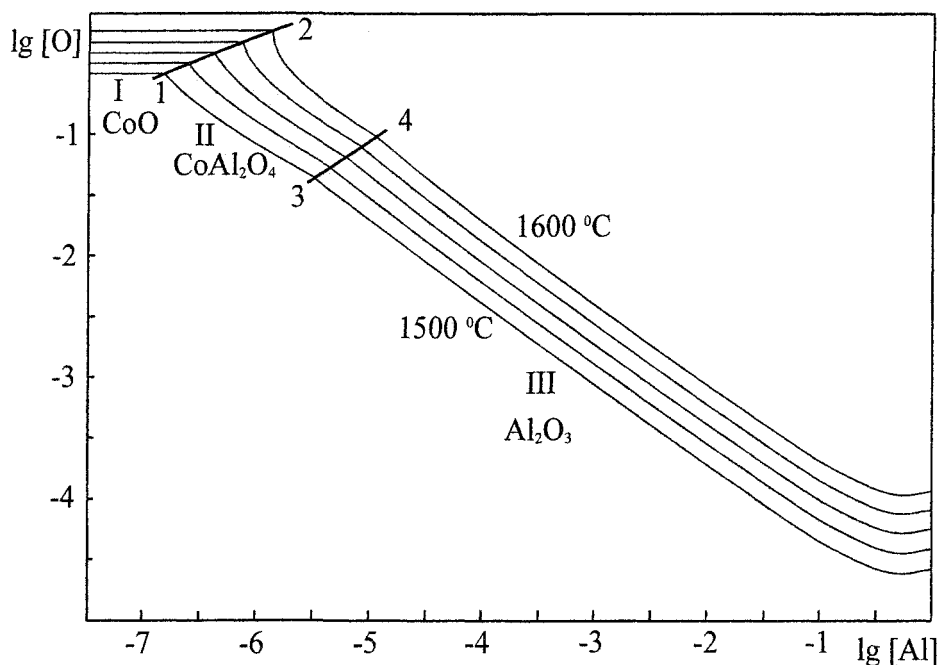
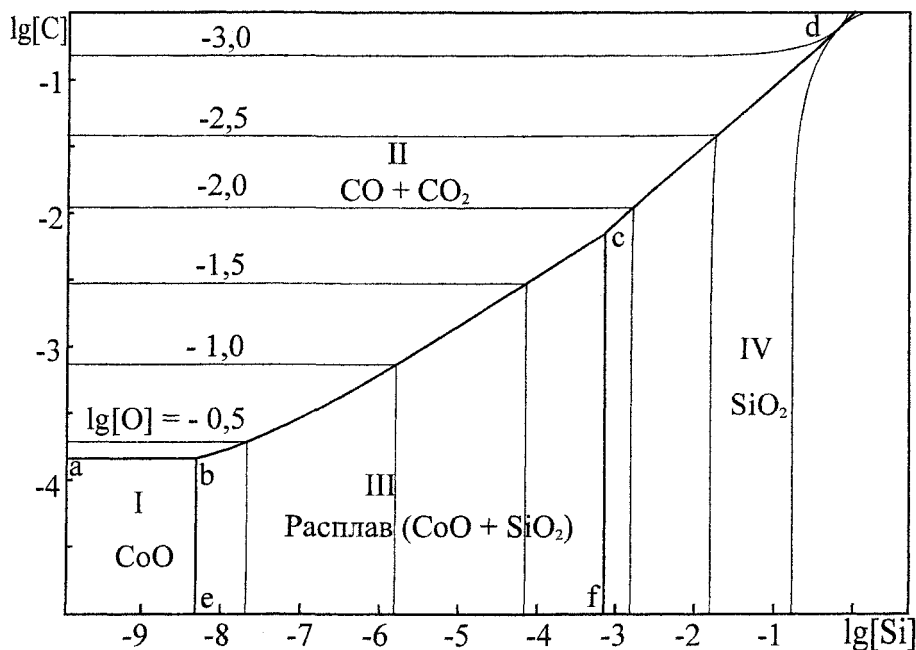


Рис. 3. ПРКМ системы Co-Al-O

Рис. 4. Изотермический разрез ПРКМ системы Co-C-Si-O при 1550°C и суммарном давлении оксидов углерода $0,1013\text{ МПа}$

1 атм. На линии a-b заданы составы металла, равновесного с газовой фазой и твердым оксидом кобальта, на линии b-c - с газовой фазой и расплавом оксидов исследуемой системы, на линии b-e - жидким расплавом и CoO, на линии c-d показаны составы металла, находящегося в равновесии с газовой фазой и твердым кремнеземом и, наконец, линия c-f обозначает состав, равновесный как с кремнеземом, так и с расплавленными оксидами.

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

Выводы

Посредством термодинамических расчетов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) для систем Co-C-O, Co-Si-O, Co-Al-O и Co-C-Si-O. Разработанные ПРKM могут быть использованы для анализа технологиче-

ских процессов, связанных с взаимодействием кислорода, углерода, кремния и алюминия в жидком кобальте.

Литература

1. *Береговский В.И., Кистяковский Б.Б. Металлургия меди и никеля.* - М.: *Металлургия*, 1972. - 456 с.
2. *Худяков И.Ф., Кляйн С.Э., Агеев Н.Г. Металлургия меди, никеля, сопутствующих элементов и проектирование цехов.* - М.: *Металлургия*, 1993. - 510 с.
3. *Куликов КС. Раскисление металлов.* - М.: *Металлургия*, 1975. - 504 с.
4. *Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали.* - М.: *Металлургия*; 1993. - 144 с.
5. *Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 1. Двойные системы/ НА. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева - Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969— 822 с.*