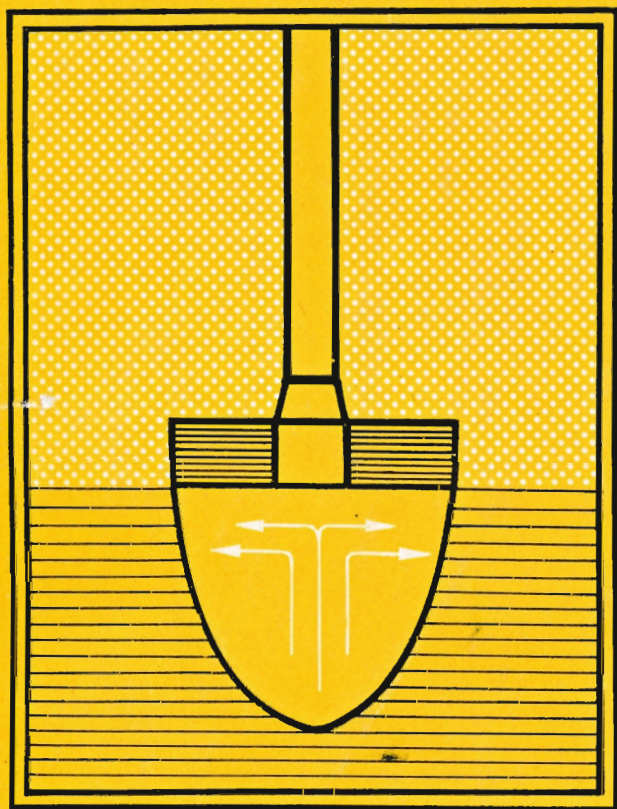


Б. М. ЛЕПИНСКИХ, А. А. ВОСТРЯКОВ

Растворение твердых фаз в металлургических расплавах



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

Растворение твердых фаз в металлургических расплавах. Лепинских Б.М., Востряков А.А. М., Наука", 1978, с. 148.

В книге изложен материал по кинетическим закономерностям растворения углерода, карбидов, легирующих компонентов, элементов-модификаторов, комплексных лигатур и окислов в жидком железе и железоуглеродистых расплавах. Приведен формально-кинетический анализ этих процессов. Определены лимитирующие стадии, рассмотрено влияние состава жидких фаз и поверхностно-активных веществ на кинетику растворения.

В монографии помещены также сведения о кинетике растворения металлов и окислов в расплавленных сульфидах и жидких шлаках. Проанализированы общие закономерности растворения твердых фаз в высокотемпературных расплавах.

Книга рассчитана на специалистов металлургической промышленности, научно-исследовательских и учебных заведений. Она может быть полезна аспирантам и студентам старших курсов при изучении физической химии металлургических расплавов.

Табл. 9, ил. 98, список лит. 259 назв.

Ответственный редактор

А.В. КАЙБИЧЕВ

ВВЕДЕНИЕ

Процессы растворения являются составной частью большинства производных явлений. Не составляют исключения в этом отношении и современные металлургические производства, связанные с получением чугуна и стали. Изучение обменных взаимодействий на границе твердой и жидкой фаз представляет существенный интерес для правильного понимания процессов шлакообразования, выплавки, рафинирования и легирования металла, условий службы огнеупоров, формирования пригара на отливках и т. д.

В металлургической практике взаимодействие твердых фаз с жидкостями можно свести к двум наиболее распространенным случаям: расплав — плоская поверхность твердого тела и расплав — растворяющаяся частица.

Значительная естественная конвекция в расплавах при высоких температурах приводит к тому, что основное сопротивление для диффузии сосредоточивается в непосредственной близости к межфазной границе и осуществляется за счет молекулярной диффузии. Анализ этих процессов осложняется тем, что наряду с диффузией и массопереносом на границе раздела необходимо учитывать влияние адгезии, электрохимические явления, связанные с особенностями строения двойного электрического слоя, явления пропитки и т. д.

Из широкого круга вопросов, входящих в данную проблему, в книге рассмотрены процессы, относящиеся к получению чугуна и стали. В ней помещены данные, характеризующие кинетические закономерности растворения углерода, карбидов, легирующих компонентов, элементов-модификаторов, раскислителей, комплексных лигатур и окислов в жидком железе и железоуглеродистых расплавах. Приводится формально-кинетический анализ этих процессов, определение лимитирующих стадий; рассмотрено влияние состава жидких фаз и поверхностно-активных веществ на кинетику растворения. В книге изложены также сведения о кинетике растворения металлов и окислов в расплавленных сульфидах и жидких шлаках. Проанализированы общие закономерности растворения твердых фаз в высокотемпературных расплавах.

Авторы заранее признательны за замечания и указания недостатков в освещении изложенных вопросов.

РАСТВОРЕНИЕ УГЛЕРОДА В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ И ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВАХ

Растворение твердого углерода в жидком железе и железоуглеродистых расплавах относится к одной из основных металлургических реакций, протекающих в доменных, руднотермических, электросталеплавильных печах.

Начало систематического изучения этого процесса было положено, по-видимому, работой [1] и продолжено затем в целой серии исследований, в которых определялись скорости растворения графита в зависимости от выбранных параметров: температуры, состава жидкой ванны и т. д.

Для изучения кинетики растворения графита в железоуглеродистых расплавах используют обычно два метода: растворения неподвижного графитового тела (цилиндра, шара и т. д.) и вращающегося диска с равнодоступной поверхностью. Контроль за скоростью растворения выполняют по убыли веса или размеров образца или по изменению содержания углерода в железоуглеродистом расплаве. Каждый из этих методов и средств контроля имеет свои преимущества и недостатки, которые достаточно подробно проанализированы в работе [2].

Полученные экспериментальные данные позволяют определить лимитирующую стадию процесса и оценить ее энергию активации, рассчитать коэффициенты диффузии углерода и коэффициенты массопереноса.

При решении этой проблемы возникает ряд дополнительных вопросов, разработка которых позволяет более полно раскрыть механизм растворения углерода. К ним, например, относятся влияние концентрации углерода на коэффициент массопереноса и режим растворения, влияние на эти параметры интенсивности перемешивания металлической ванны, роль поверхностно-активных веществ в кинетике растворения и т. д.

1.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ РАСТВОРЕНИЯ

Реакцию растворения графита в жидком железе можно записать в следующем виде:



Рист и Чипман [3] предлагают следующее уравнение для расчета свободной энергии этой реакции, позволяющее учитывать влияние температуры и содержания углерода в расплаве:

$$\Delta Z^0 = 5400 - 4,0T + RT \ln c - 19\,900 \left[1 + 4 \cdot 10^{-4}(T - 1700) \right] \times \left(1 - N_{Fe}^2 \right). \quad (1.2)$$

Л. Г. Владимиров [4] приводит систему уравнений для расчета K и ΔZ_T^0 реакции (1.1). Эти зависимости требуют, по-видимому, дальнейшего уточнения, поскольку известные в литературе данные по энтальпиям реакции (1.1) различаются между собой более чем в 2 раза: от 13 400 [5-6] до 5400 кал/г·атом [7], а расхождения в определении энтропийного члена превышают трехкратную величину.

Растворение углерода в железоуглеродистых расплавах представляет собой эндотермическую реакцию, которая является причиной понижения температуры на границе раздела фаз. Количество тепла Q (кал/см²·с), перенесенное через единицу поверхности, можно оценить по уравнению

$$Q = h(T_p - T_n), \quad (1.3)$$

где h — коэффициент теплопередачи, кал/с·град; T_p — температура расплава; T_n — температура поверхности образца.

Теплоперенос вещества может быть выражен также и в безразмерных параметрах [8, 9]. В частности, для теплопереноса от вращающегося цилиндра в окружающую среду [10]

$$(Nu) = 0,152(Re)^{0,64}, \quad 10^3 < (Re) < 2 \cdot 10^5, \quad (1.4)$$

здесь $Nu = ha/k_n$ — критерий Нуссельта; k_n — теплопроводность (кал/см·с·град).

В случае неподвижного цилиндра уравнение теплопереноса в критериальной форме выражается через число Грасгофа:

$$(Nu) = 0,555(Gr, h \cdot Pr), \quad 10^4 < (Gr, h \cdot Pr) < 10, \quad (1.5)$$

$$(Nu) = 0,129(Gr, h \cdot Pr), \quad 10^8 < (Gr, h \cdot Pr) < 10^{12}, \quad (1.6)$$

в котором Gr, h — число Грасгофа для теплопередачи; Pr — число Прандтля; $c_p \mu / k_n$; c_p — теплоемкость.

По данным [11], падение температуры ΔT на жидкотвердой границе при растворении углерода, вычисленное по приведенным выше уравнениям, не превышает 6-7°. Эту поправку следует учитывать при анализе кинетических параметров растворения графита в жидком железе.

Обзор литературы, посвященный анализу растворимости углерода в жидком железе, приведен в работах [12, 13].

Температурную зависимость растворимости углерода в жидком железе до 2000 К, по данным [14-16], можно представить уравнением

$$\lg x_{C_{нас}} = -12,7276/T + 0,7266 \lg T - 3,0486 \quad (1.7)$$

или

$$[\%C_{\text{нас}}] = 1,3 + 2,57 \cdot 10^{-3} T, \quad (1.8)$$

которое удовлетворительно согласуется с результатами других исследователей [17–21]. Растворение углерода при более высоких температурах, до 3150 К, изучено в работе [22].

Б.П. Бурyleв [12], используя теорию регулярных растворов и принимая $Q_{\text{Fe-C}} = 97,7$, $\Delta H = 96,6$ КДж/г-атом, $\Delta S = 6,062$ Дж/г-атом·град, получил следующее уравнение для определения растворимости углерода в железе:

$$\lg x_{\text{C}} = -550/T - 0,358. \quad (1.9)$$

Зависимость растворимости углерода от температуры в жидком железе, рассчитанная по различным уравнениям, приведена на рис. 1, из которого следует, что расхождения для различных случаев невелики.

Изменение растворимости углерода в жидком железе от добавляемого элемента Me ($\Delta x_{\text{C}}^{\text{Me}}$) можно определять как разность между концентрациями насыщения в тройном сплаве (x_{C}^{Me}) Fe–Me–C и двойном сплаве Fe–C [23]

$$\Delta x_{\text{C}}^{\text{Me}} = x_{\text{C}}^{\text{Me}} - x_{\text{C}}^{\text{Fe}}. \quad (1.10)$$

В области низких концентраций

$$\Delta x_{\text{C}}^{\text{Me}} = m x_{\text{Me}} \quad (1.11)$$

и

$$x_{\text{C}}^{\text{Me}} = x_{\text{C}}^{\text{Fe}} + m x_{\text{Me}}. \quad (1.12)$$

Влияние третьего компонента на растворимость углерода можно оценивать по термодинамическим параметрам взаимодействия [24]

$$\ln x_{\text{C}}^{\text{Me}} = \ln x_{\text{C}}^0 - \epsilon_{\text{C}}^{\text{Me}} x_{\text{Me}}. \quad (1.13)$$

Влияние легирующего элемента на растворимость углерода в железе с учетом межчастичного взаимодействия и координационного окружения рассмотрено в работе [25]:

$$\frac{x_{\text{C}}^0}{x_i} + 2(x_{\text{C}}^0 - x_i) = \left\{ 1 - x_{\text{Me}} \frac{k \beta^{-1}}{1 - x_{\text{C}}} \right\}^{-z}. \quad (1.14)$$

В этом уравнении $k \beta = \exp\{\phi_{\text{Me}_1\text{-C}} - \phi_{\text{Me}_2\text{-C}}\} (RT)^{-1}$; $\phi_{\text{Me}_1\text{-C}}$, $\phi_{\text{Me}_2\text{-C}}$ – энергия взаимодействующих пар; $z = 5,5$ – число ближай-

ших соседей атомов углерода. Сопоставление экспериментальных данных с расчетными по растворимости углерода в трехкомпонентных системах на основе железа подробно проанализировано в работах [26, 13, 27]. Изменение растворимости углерода в многокомпонентных системах можно рассчитать по уравнению [25]

$$-\Delta x_{\text{C}} = x_{\text{C}}^0 \sum (x_{\text{Me}} \epsilon_{\text{C}}^{\text{Me}}), \quad (1.15)$$

а также на основании теории регулярных растворов по уравнению, предложенному в работах [28, 29, 31]:

$$-\Delta H + T \Delta S = RT \ln x_{\text{C}} + \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{il} + \sum_{i=l+1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}. \quad (1.16)$$

Обзор по влиянию различных элементов на растворимость углерода в железе приведен в работах [30, 31].

1.2. ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В ЖЕЛЕЗЕ

В одной из первых работ, относящихся к растворению углерода в жидком железе [1], процесс растворения рассматривался проходящим в три стадии: переход атомов углерода через границу раздела (кинетический этап), диффузия их через ламинарный слой толщиной δ и конвекция в объеме металла (диффузионный этап). На рис. 2, заимствованном из [1], принято c_{H} – концентрация насыщения, c_{B} – концентрация в объеме.

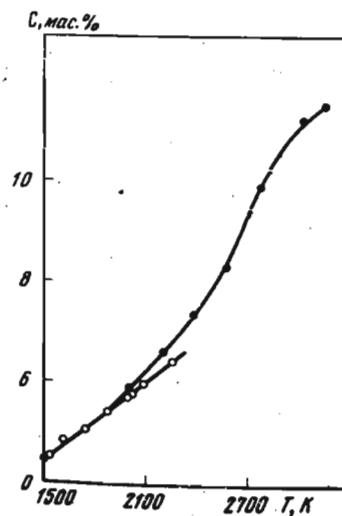
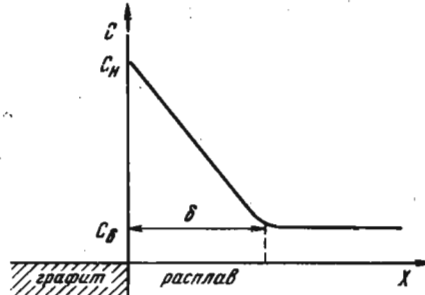


Рис. 1. Растворимость углерода в жидком железе, рассчитанная по (1.7)–(1.19)

Рис. 2. Изменение концентрации углерода в жидком металле на границе раздела фаз [1]



Поток J атомов углерода через сечение F

$$J = DF \frac{c_H - c_B}{\delta}, \quad (1.17)$$

а изменение концентрации c в объеме расплава V

$$dC = \frac{J}{V} dt \quad (1.18)$$

или

$$dC = \frac{D}{\delta} \frac{F}{V} (c_H - c_B) dt. \quad (1.19)$$

Полагая, далее, что D , δ , F и V остаются постоянными, получаем частный случай уравнения Шеррста [31] для диффузионного режима:

$$\frac{c_H - c}{c_H - c_A} = \exp \left\{ - \frac{D}{\delta} \frac{F}{V} t \right\}. \quad (1.20)$$

В общей форме для обоих режимов растворения оно может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{F}{V} \frac{(c_H - c)}{(1/K_K + \delta/D)}. \quad (1.21)$$

Здесь при $K_K \gg D/\delta$ растворение протекает в диффузионном режиме, а при $K_K \ll D/\delta$ – в кинетическом. Константа скорости K_K пропорциональна частоте отрыва атомов от поверхности растворяющегося вещества, помноженной на отношение атомной плотности этой поверхности к средней равновесной растворимости в расплаве.

Таким образом, если графит находится в равновесии с жидким железоуглеродистым расплавом, то скорость обмена атомами различна для разных кристаллических плоскостей. Это обусловлено изменением величины K_K , которая обратно пропорциональна энергии и числу связей в твердой фазе, разрывааемых при переходе поверхностного атома в раствор.

При оценке скорости растворения по изменению геометрических размеров образца может быть использовано уравнение, включающее скорость уменьшения радиуса образца V_r (см/с) [32]:

$$Y = d_0 \frac{\Delta G}{4 G_0 t} = \frac{V_r - V_r^2 t}{d_0}, \quad (1.22)$$

в котором d_0 – начальный диаметр образца, см; ΔG – потеря массы; G_0 – начальная масса погружаемой части образца. Величина V_r может быть получена из соотношения

$$\lim_{t \rightarrow 0} Y = V_r.$$

Приведенные уравнения могут быть использованы для обсуждения экспериментов, выполняемых при растворении неподвижного стержня в металлургическом расплаве. В том случае, когда необходимо изучить растворение твердой фазы в режиме регулируемой конвекции, применяют метод вращающегося диска с равнодоступной поверхностью. Для данного случая скорость растворения (V) образца, вращающегося с угловой скоростью (ω) в среде с кинематической вязкостью (ν), определяется кинетическим уравнением первого порядка относительно концентрации вещества в объеме C [33]

$$V = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} (c_0 - c) \omega^{0,5}. \quad (1.23)$$

Поэтому при фиксированной концентрации вещества c_H (концентрация насыщения) уравнение (1.23) указывает на линейную зависимость V от $\omega^{0,5}$ и позволяет по известным значениям c_H , ν , c и V определить коэффициенты диффузии в процессе растворения, если он протекает в диффузионном режиме. Возможности применения этого метода к высокотемпературным расплавам и особенности обработки полученных результатов рассмотрены в работе [34].

Если сопротивление массопередачи устранено за счет существенного развития конвекции, то скорость растворения определяется актом перехода частиц с поверхности твердого тела в раствор. В этом случае

$$dn/dt = k_1 - k_2 c, \quad (1.24)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости растворения и осаждения, c – концентрация растворяющегося вещества в растворе. При равновесии $dn/dt = 0$, $c = c_H$, тогда

$$k_2 c = k' \quad (1.25)$$

и уравнение (1.24) имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = k_2 (c_H - c). \quad (1.26)$$

В соответствии с принципом подвижного равновесия постоянная k_2 характеризует скорость растворения, так как в каждом центре на поверхности твердого тела осуществляются акты растворения и осаждения.

1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В ЖЕЛЕЗЕ И КОЭФФИЦИЕНТ МАССОПЕРЕНОСА

Кинетика растворения углерода в жидком железе и железоуглеродистых расплавах изучалась в работах [1, 35–44]. А. Вертман и А. Самарин [20] исследовали растворение неподвижного графитового стержня в железоуглеродистых расплавах в интервале температур 1570–1850°С. Полученные кинетические кривые изменения содержания углерода в металле (рис. 3) имеют точку перелома, соответствующую пределу раство-

римости углерода в жидком железе при данной температуре. Приняв, что отношение F/V (1.21) остается постоянным, авторы установили, что энергия активации процесса растворения углерода составляет 15,4 кал. Они рассматривают растворение углерода состоящим из двух этапов: а) отрыва частиц графита от поверхности твердого тела и б) растворения графита в металле.

Для выявления лимитирующего этапа они не рассматривают схемы растворения, осуществление которых сопряжено с затратой энергии, большей чем 15,4 ккал. При дальнейшем анализе было установлено, что скорость поступления углерода в ламинарный слой также не является лимитирующим этапом. Действительно, для кинетического режима

$$\frac{n_p}{n_H} = 1 - \exp \left\{ -k_1 \frac{F}{V} \frac{n_p}{n_H} \tau \right\}, \quad (1.27)$$

т.е. уравнения (1-21), константа k должна уменьшаться с ростом температуры, поскольку число атомов углерода на поверхности и частота их отрыва – постоянные величины. В действительности же имеет место обратная зависимость, поэтому наиболее вероятно, что процесс лимитируется диффузией углерода в раствор. Последнее предположение подтверждается еще и тем, что энергия активации, найденная при изучении растворения графита, близка к энергии активации диффузии углерода в железе (10–12 ккал). Тот факт, что она ниже энергии активации суммарного процесса, свидетельствует в пользу предположения о двухстадийном процессе растворения, причем затрата энергии на осуществление второго этапа, не связанного с диффузией, должна быть в пределах 3–5 ккал.

Диффузионный режим растворения углерода был также показан в работе [36], в которой этот процесс изучался методом вращающегося диска. Из рис. 4 следует, что при всех изученных концентрациях углерода в металле (0,7–4,5 мас. % C) скорость растворения линейно увеличивается с ростом угловой скорости вращения образца ($\omega^{0,5}$). Следовательно, процесс лимитируется переносом вещества внутрь расплава, а разрушение кристаллической решетки углерода и переход его в жидкую фазу осуществляются довольно быстро. В этой работе скорость вращения была ограничена $\omega < 1000$ об/мин.

В исследованиях [41] эта скорость была увеличена до 2000–8000 об/мин. Видно, что процесс растворения характеризуется тремя областями: диффузионной, смешанной и кинетической. Для поликристаллического графита диффузионный режим растворения осуществляется до $n = 2000$ об/мин, а для пирографита – до 3000 об/мин. С увеличением числа оборотов сверх этих значений процесс протекает в смешанном режиме, а при 4000 об/мин для графита и 6000 об/мин для пирографита отсутствует зависимость V от $\omega^{0,5}$, т.е. реализуется кинетический режим растворения. Эти авторы отмечают также большую скорость растворения пирографита с торцевой грани по сравнению с базисной в 1,3 раза, что согласуется с принципом Кюри–Вульфа, по которому граням кристалла, имеющим большее значение коэффициента поверхност-

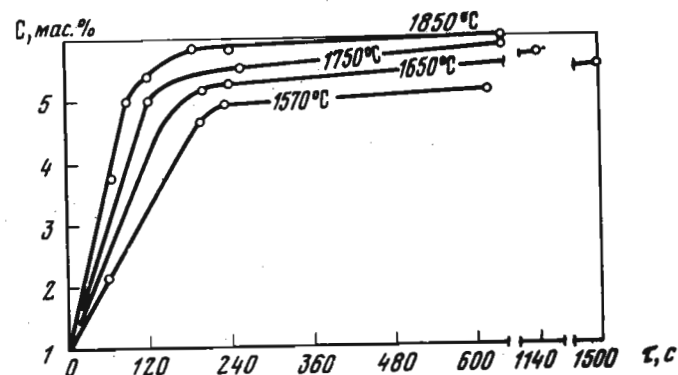


Рис. 3. Изменение содержания углерода в металле в зависимости от температуры и времени выдержки [20]

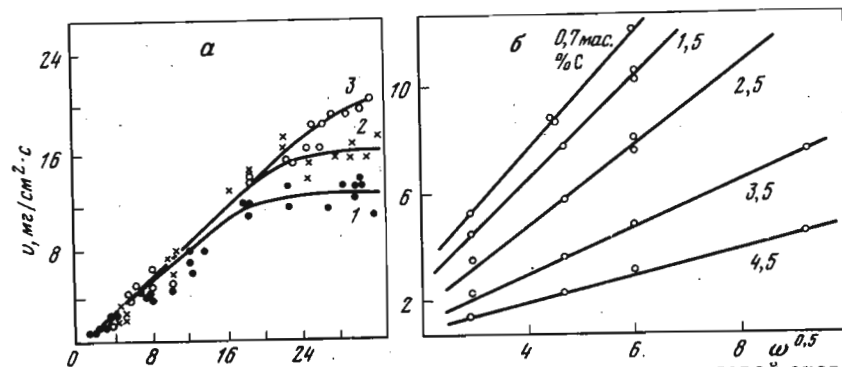


Рис. 4. Зависимость скорости растворения углерода от угловой скорости вращения образца в железоуглеродистых расплавах при 1400 (а) и 1575°C (б) [36]

1 – поликристаллический графит; 2 – пирографит, базисная плоскость; 3 – пирографит, торцевая плоскость

ного натяжения, отвечает более высокая скорость растворения. Естественно поэтому при анализе процесса растворения графита необходимо учитывать особенности его структуры.

Известно, что графит имеет сложную гексагональную решетку, на каждой из базисных плоскостей которой на расстоянии 1,41 Å по углам правильного шестиугольника размещаются атомы углерода. Базисные плоскости расположены параллельно друг другу на расстоянии 3,34 Å, причем четыре плоскости сдвинуты по отношению к нечетным на 1,41 Å. Три валентных электрона каждого атома углерода образуют прочные гомеоплярные связи, энергия которых оценивается в 160–170 ккал/г-атом, а в межбазисном пространстве присутствует лишь по одному электрону от каждого атома углерода. Энергия связи между

плоскостями очень мала, - 6 ккал/г-атом [45]. Следовательно, графит можно рассматривать как слоистый металл, в котором роль катионов играют базисные плоскости, а электронный газ состоит из коллективизированных четвертых электронов. Учитывая эти особенности, можно полагать [20], что растворение его в железе осуществляется путем внедрения атомов железа в межбазисные плоскости с последующим отрывом плоских пакетов, которые аналогичны укрупненным катионам углерода.

Поскольку точный анализ уравнений (1.21), (1.22) возможен лишь для ограниченного числа геометрических поверхностей вследствие неопределенности величины δ , то отношение D/δ , входящее в эти уравнения, заменяют коэффициентом массопереноса k_M , который является функцией геометрии системы, числа Рейнольдса (Re), числа Шмидта (Sc) и не зависит от скорости массопереноса и концентрационного градиента ($c_H - c$). Если процесс растворения контролируется массопереносом, то уравнение (1.21) может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{dc}{d\tau} = k_M \frac{F}{V} (c_H - c_B). \quad (1.28)$$

После интегрирования имеем

$$\ln [(c_H - c_{B_i}) / (c_H - c_{B_t})] = k_M \frac{F}{V} \tau. \quad (1.29)$$

Здесь k_M - коэффициент массопереноса, τ - время, V - объем ванны, c_H - концентрация насыщения, c_{B_i} , c_{B_t} - концентрация углерода в ванне при $t = 0$ и $t = t$.

Величина коэффициента массопереноса может быть определена также и по потере веса образца. Так, если твердое вещество является чистым материалом и имеет относительно низкую растворимость в жидкости, то можно воспользоваться уравнением баланса масс на единицу поверхности

$$dW/dt = \rho_S V_r = \rho_L k_M (c_H - c_B), \quad (1.30)$$

в котором ρ_S , ρ_L - плотности образца и расплава, г/см³; dW/dt - скорость растворения в весовых единицах, г/см²·с; c_H - концентрация насыщения, мас.%; c_B - средняя концентрация в ванне.

Коэффициент массопереноса определяют также по потоку вещества (J_{II}) от растворяемого тела в объем раствора при выражении его в безразмерных параметрах [46, 47, 52]

$$J_{II} = (St)(Sc)^{0,644} = 0,0791 (Re)^{-0,3} \quad (1.31)$$

или

$$(k_M / U \chi_{\mu} / \rho D)^{0,644} = 0,0791 (dU\rho/\mu)^{-0,3}. \quad (1.32)$$

Здесь St - число Стантона; U - относительная периферийная скорость; d - диаметр; μ - вязкость; D - коэффициент диффузии.

Экспериментальная проверка этого уравнения, выполненная в работе [39], позволила уточнить зависимость коэффициента массопереноса от параметров растворения, которые приведены в табл. 1. Такой же порядок величины для коэффициента массопереноса $(1 \div 6) \cdot 10^{-2}$ см/с получен в работе [35] и выявлена зависимость k_M от периферийной скорости образца.

В случае растворения при естественной конвекции коэффициент массопереноса выражают через числа Грасгофа и Шмидта.

Аналогично теплопереносу эта зависимость может быть получена из этих же величин и числа массопереноса Шервуда (Sh):

$$(Sh) = 0,555 (Gr \cdot Sc)^{1/4}, \quad 10^4 < (Gr \cdot Sc) < 10^8, \quad (1.33)$$

$$(Sh) = 0,129 (Gr \cdot Sc)^{1/3}, \quad 10^8 < (Gr \cdot Sc) < 10^{12}. \quad (1.34)$$

Коэффициент массопереноса может быть получен из этих выражений с учетом экспериментальных данных:

$$k_M = (0,11 \div 0,13) (g \Delta \rho \rho / M)^{0,33} D^{0,66} \quad (1.35)$$

или

$$(Sh) = 0,11 (Gr \cdot Sc)^{1/3}; \quad (1.36)$$

в этих уравнениях Gr - число массопереноса Грасгофа; $\Delta \rho$ - фактор плотности.

В.М. Суровский и Н.К. Некрасов [44] изучали влияние концентрации углерода и кремния, растворенных в металле, на коэффициент массопереноса графита при его растворении в расплавленном железе. Зависимость k_M от [C] при температурах 1560-1700°C помещена на рис. 5, из которого следует, что k_M имеет экстремальную зависимость по кон-

Таблица 1

Величины коэффициента массопереноса k_M для вращающегося и неподвижного графитовых цилиндров [39]

$T, ^\circ C$		$\bar{C}_B, \text{ мас. \%}$		$d, \text{ см}$	$U = \frac{\pi d n}{60}, \text{ см/с}$			$k_M \cdot 10^2, \text{ см/с}$	
1502	1503	4,12	4,28	1,22	5,25	48,0	3,28	3,0	8,1
1470	1503	4,08	4,04	0,973	6,0	19,1	3,73	1,4	6,4
1451	1493	3,86	3,52	1,03	4,45	65,5	5,23	3,6	7,9
1448	1431	3,47	3,06	1,34	6,78	32,2	5,71	2,0	7,0
1405	1403	3,53	2,57	0,988	7,21	36,1	6,64	1,9	7,1
1399	1406	3,12	2,30	0,865	7,35	25,4	6,50	1,5	6,1
1351	1390	3,48	2,93	0,884	5,33	37,5	5,42	1,6	5,6
1353	1300	3,84	3,29	1,31	6,78	46,1	4,08	1,8	3,3
1298	1297	3,85	4,04	1,27	8,12	56,2	2,13	1,5	2,7

Примечание. Данные в левом столбце относятся к вращающемуся, в правом - к неподвижному цилиндрам.

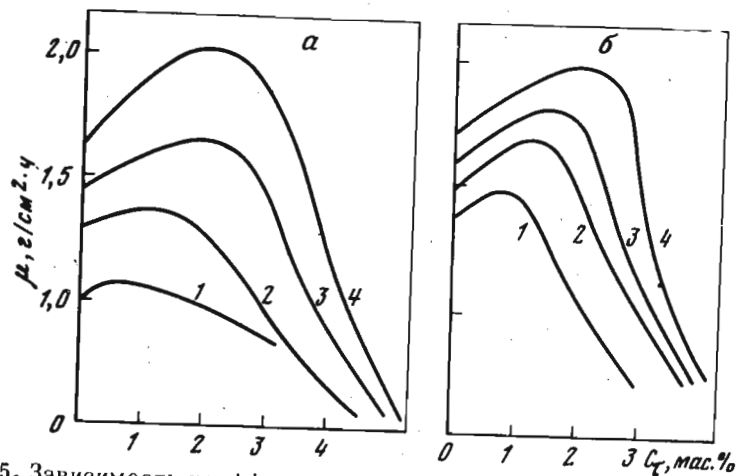


Рис. 5. Зависимость коэффициента массопереноса углерода от концентрации его в металле

a – в чистом железе; *b* – в сплаве Fe + мас. Si [44]. 1 – 1560; 2 – 1600; 3 – 1650; 4 – 1700°C

центрации. Влияние температуры они описывают активационным уравнением

$$k_M = k_0 \exp\{-E_y/RT\}, \quad (1.37)$$

в котором E_y – условная энергия активации растворения графита в железе – изменяется в пределах 18–22 ккал/моль, имеет минимум при 2 мас.% C в расплаве и затем резко увеличивается с повышением концентрации растворенного углерода.

Авторы [40] на основании статистического анализа экспериментальных данных получили более общую зависимость коэффициента массопереноса от температуры и содержания в нем растворенных элементов:

$$k_M = 10^{-1} \{22,6(10^{-3}T) - [4,15(10^{-3}T) - 5,31]Si - 0,27Mn + 1,04P - [60,6 - 36,9(10^{-3}T)]S - 30,32\}. \quad (1.38)$$

Таким образом, растворенные в железе Si, Mn и в особенности сера снижают коэффициент массопереноса углерода, в то время как повышение температуры металла и растворение в нем фосфора увеличивают этот параметр.

Почти во всех исследованиях, относящихся к изучению кинетики растворения графита в железе и железоуглеродистых расплавах, принималась попытка оценить коэффициент диффузии углерода. Так, по данным [1], при 1550°C и 3,5 мас.% C $D_C = 0,6 \cdot 10^{-4}$ см²/с, а $\delta = 6 \cdot 10^{-3}$ см.

П. Шурыгин и В. Крюк [36] под коэффициентом эффективной диффузии в процессе растворения предусматривают величину

$$D_{эфф} = \frac{D_C V_e C_e + D_e V_C C_C}{V_e C_e + V_C C_C}. \quad (1.39)$$

В этом уравнении D , V , C – соответственно коэффициенты диффузии, подвижности и концентрации электронов и ионов углерода. Значения эффективных коэффициентов диффузии при 1575°C, полученные в работе [36] при растворении углерода, приведены ниже:

C, мас.%	$D \cdot 10^4$, см ² /с	C, мас.%	$D \cdot 10^4$, см ² /с
0,7	2,75	3,5	2,63
1,5	3,31	4,5	4,17
2,5	3,47		

1.4. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕРОДА

Известно, что скорость гетерогенных процессов существенно зависит от растворенных в жидкой фазе примесей, особенно поверхностно-активных веществ. На рис. 6, приведенном из работы [41], показано влияние добавок серы на кинетику растворения поликристаллического графита. В тех случаях, когда процесс протекает в диффузионной области, добавки серы не влияют на скорость растворения. И наоборот, когда растворение идет в кинетическом режиме, отчетливо прослеживается снижение скорости растворения с увеличением серы в расплаве. Аналогичные зависимости получены и для фосфора в отличие от данных [40]. Обозначив далее долю мест, занятых частицами поверхностно-активных веществ θ , через скорости растворения графита в отсутствие серы (V^0) и с ее добавками (V)

$$\theta = (V^0 - V)/V^0, \quad (1.40)$$

спрямлением изотермы авторы определили постоянную b в уравнении Ленгмюра

$$C/\theta = 1/b + G, \quad (1.41)$$

где C – концентрация поверхностно-активных веществ. Из температурной зависимости b установлено, что теплота адсорбции серы на графите составляет 110 кДж/моль. Подобная же зависимость наблюдается и при увеличении концентрации кислорода в жидком металле [40], представленная на рис. 7. Для данного случая адсорбция кислорода на поверхности растворяющегося графита и последующая химическая реакция окисления протекают с меньшей скоростью, чем элементарный акт растворения. Следовательно, макроскопическую скорость процесса можно представить в виде суммы двух членов, первый из которых

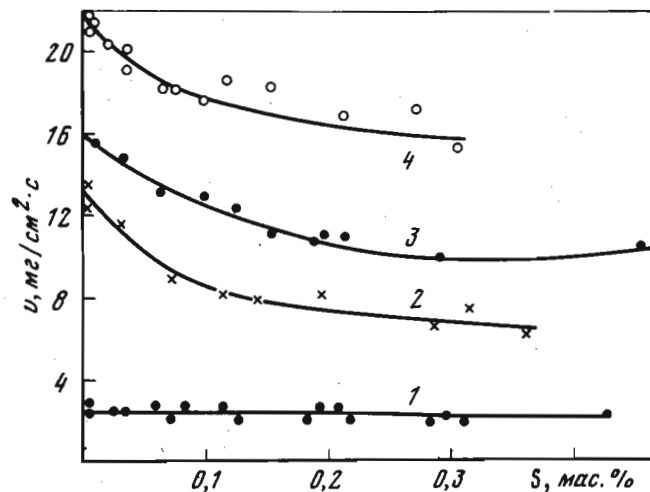


Рис. 6. Влияние добавок серы на кинетику растворения поликристаллического графита в железоуглеродистом расплаве [41]

1 – в диффузионном режиме, 1400°C, 2–4 – в кинетическом режиме при 1340, 1400 и 1550°C соответственно

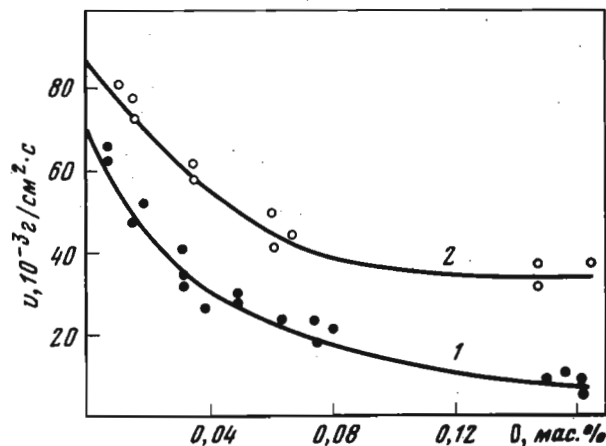


Рис. 7. Зависимость скорости взаимодействия графита с расплавом железа от концентрации кислорода [40]
1 – 1580°C, 2 – 1700°C, $\omega = 1000$ об/мин

описывает растворение, а второй – окисление:

$$V = K_1(1 - \theta) + K_2\theta C_{[O]} \quad (1.42)$$

В этом уравнении K_1 – константа скорости растворения в отсутствие поверхностно-активных веществ; K_2 – константа скорости окисления, θ ; $(1 - \theta)$ – соответственно доля занятых кислородом и свободных мест; $C_{[O]}$ – концентрация кислорода в металле. В области малых заполнений, когда $\theta = bC$,

$$\frac{V - K_1}{C_{[O]}} = -K_1b + K_2bC_{[O]} \quad (1.43)$$

Линейная зависимость опытных данных $(V - K_1)/C_{[O]} - C_0$ свидетельствует о применимости изотерм адсорбции для описания взаимодействия графита с железом, содержащим кислород. Теплота адсорбции кислорода составляет 175 кДж/моль. Скорость растворения графита в жидком металле зависит не только от содержания углерода, но и от концентрации кислорода. Линейная скорость растворения графита (W_r/τ) при этом удовлетворительно описывается следующим уравнением:

$$\Delta V_r/\tau = \{-0,82[C] + 84,0[O] + 3,08\} \cdot 10^3 \text{ см/с} \quad (1.44)$$

Приведенные выше данные представляют практический интерес в связи с разработкой новых методов снижения переокисленности металлической ванны. Действительно, при высокой интенсивности продувки жидкого металла кислородом в сталеплавильных агрегатах наблюдается превышение $[O]$ над равновесным до 0,03 – 0,04 мас.%. Для того чтобы избежать переокисления металла, приводящего к увеличению расхода раскислителей и дополнительному загрязнению стали оксидными включениями, применяют доливку чугуна, вызывающего повторное кипение, или дуют порошокобразные карбонизаторы [48–50]. При этом большое значение для растворения вдуваемого карбонизатора приобретает роль барботаж жидкого металла газовыми пузырями выделяющегося CO. В частности, это подтверждается увеличением скорости растворения графита и коэффициента массопереноса с увеличением константы скорости реакции обезуглероживания, определяющей интенсивность выделения пузырей CO.

1.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАФИТОВОЙ ФОРМЫ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ РАСПЛАВОМ

Растворение графита в жидком железе и его расплавах с углеродом протекает в диффузионном режиме и описывается уравнением (1.19).

Допущение постоянства $DF/\delta V$ в период растворения позволяет интегрировать уравнение (1.19) и получить выражение (1.45) для определения времени τ (с) науглероживания металлического расплава с исходной

концентрацией C_0 до концентрации C :

$$\tau = \frac{\delta V}{DF} \ln \frac{C_{II} - C_v}{C_{II} - C} \quad (1.45)$$

С учетом температурной зависимости отношения δ/D выражение (1.45) преобразуется в (1.47)

$$\frac{\delta}{D} = \frac{\delta_0}{D_0} e^{-E/RT} \quad (1.46)$$

$$\tau = \frac{V}{2F} e^{16100/RT} \ln \frac{C_{II} - C_0}{C_{II} - C} \quad (1.47)$$

Представляется более удобным в уравнении (1.47) концентрации углерода заменить их активностями:

$$\tau = \frac{\delta_0}{D_0} \frac{V}{F} e^{E/RT} \ln \frac{1 - a_0}{1 - a} \quad (1.48)$$

В этом случае можно ограничиться двумя экспериментами при различных температурах для определения энергии активации и отношения δ/D в выражении (1.48).

Анализ приведенных выражений показывает высокую чувствительность расплавов железа к науглероживанию. Склонность углерода к растворению в жидком железе и его многокомпонентных расплавах подтверждается также рассмотрением межфазных взаимодействий на их границе с графитом. Энергия растворения углерода и образования карбидов составляет 20–25 ккал/моль и свидетельствует о выраженной тенденции перехода углерода с поверхности в металлический расплав.

Сопоставление степени науглероживания в зависимости от температуры и продолжительности контакта жидкого металла с графитом, вычисленной по уравнению (1.47), с экспериментальными данными, полученными при заливке стали в графитовую форму, показало их соответствие только для тех случаев, когда усадка металла обеспечивала хороший контакт с графитом. На других участках залитых образцов науглероживания не наблюдалось. Здесь термодинамическая возможность науглероживания железистых расплавов в графитовой форме не реализовалась по кинетическим причинам. Науглероживание жидкого металла в период контакта с графитовой формой не обнаружено также возможно вследствие раскисления углеродом окисленной поверхности стали или образования углеродородов при взаимодействии на границе контакта углерода с выделяющимся из металлического расплава атомарным водородом. Вероятно также окисление углерода поверхностного слоя отлитого образца проникающими газами в образующийся при охлаждении зазор между отливкой и формой.

Растворенный в металлическом расплаве углерод диффундирует в объем образца и взаимодействует с находящимися в нем элементами,

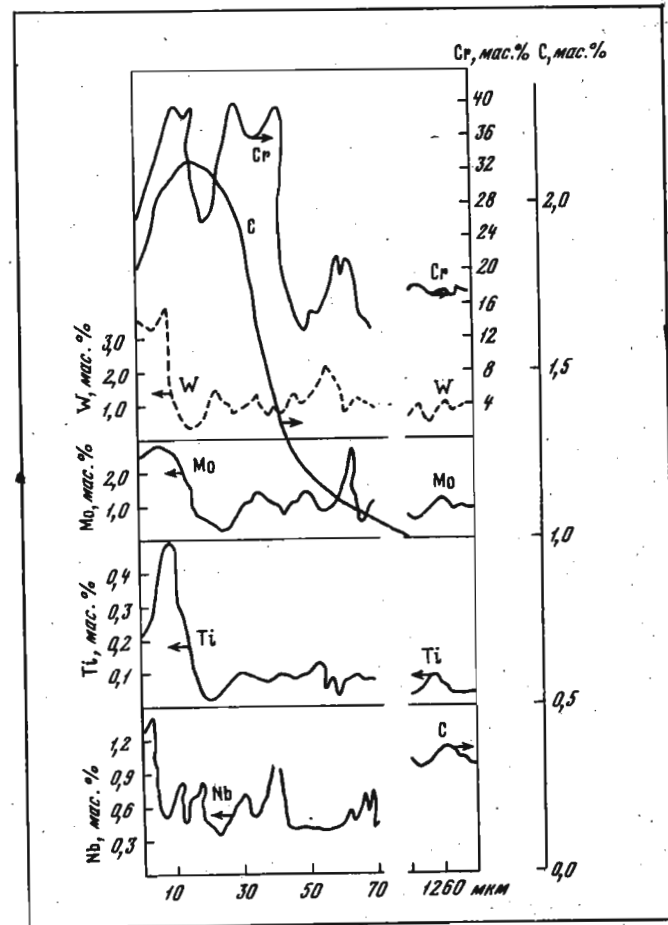


Рис. 8. Микрораспределение W, Mo, Ti, Nb, C, Cr в поверхностном слое образца

образуя карбиды хрома, ниобия, титана, имеющие более низкие молярные свободные энергии по сравнению с карбидами железа, никеля, марганца и кремния. Связывание карбидообразующих элементов в поверхностном слое отлитого образца понижает химические потенциалы элементов и способствует их диффузии из прилегающего объема металлического расплава вследствие возрастания движущей силы диффузии атомов. Диффузионный поток J элемента для тройной системы в зависимости от его коэффициента активности γ , диффузии D и мольных долей определяется из выражений

$$J_1 = -D_1 \frac{\partial u}{\partial x} / RT \left(\frac{1}{N_1} + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial N_1} + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial N_2} \cdot \frac{dN_2}{dN_1} \right) \quad (1.49)$$

Для системы Fe—C—Cr, например, диффузионный поток хрома J_{Cr} согласно (1.49) оценивается интервалом значений $J_{Cr} = 0,5(10^{-1} \div \div 10^{-4})$ моль/см²·с. Встречный поток углерода в расплаве в 2 раза больше, чем хрома. При установившейся толщине диффузионного слоя поток становится постоянным. В приведенном выражении он имеет наименьшее значение и соответствует толщине диффузионного слоя 10⁻² см. Увеличение продолжительности существования стационарного потока может оказать существенное влияние на перенос элементов из объема расплава в обогащенный углеродом поверхностный слой отливки и способствовать образованию в нем карбидов легирующих элементов. Встречный диффузионный поток углерода ускоряет этот процесс.

После кристаллизации сохраняются различия в активностях углерода и легирующих элементов на поверхности и в объеме отливки. Поэтому при эксплуатации ее в области высоких температур будет иметь место дальнейшее диффузионное перемещение элементов с наращиванием и изменением состава карбидного слоя. Хотя скорость таких изменений очень низкая вследствие возрастающих путей и малых величин коэффициентов диффузии, она может также влиять на формирование карбидного слоя при длительной эксплуатации изделий в области высоких температур.

Микрораспределение элементов в поверхностном слое отлитого образца представлено на рис. 8, а изменение микротвердости, содержания элементов по глубине образца приведено в табл. 2. Изменение концентрации элементов прослеживается как на макро-, так и на микроучастках. В первом случае оно вызвано диффузией в металлическом расплаве, на микроучастках — диффузией в период кристаллизации. Имеется и резко отличающийся от внутризеренного граничный слой, обусловленный проявлением влияния свойств границы раздела на химические потенциалы сосредотачивающихся в нем элементов. В поверхностном слое толщиной 10 мкм наблюдается избирательное сосредоточение C, Cr, Nb, W, Ti, Mo. Максимальное содержание углерода (0,93 мас.%) и хрома (37 мас.%) наблюдалось в поверхностном слое 5 мкм, в дальнейшем оно снижалось до исходного. Содержание хрома коррелирует с углеродом. Это подтверждает образование карбидов хрома с низким химическим потенциалом и диффузию хрома из объема металлического расплава навстречу углероду.

Обогащение поверхностного слоя образца Nb до 0,8 мас.% представляется также связанным с его диффузией в металлическом расплаве из объема к поверхности навстречу углероду. Науглероживание поверхностного слоя понижает химический потенциал ниобия и способствует его притоку из центральных зон. Здесь отчетливо проявляется зависимость содержания ниобия от углерода.

Поверхностное сосредоточение титана, вероятно, связано с проявлением его поверхностно-активных свойств в металлическом расплаве. Имеет место и некоторый вклад за счет диффузии титана к поверхности в период кристаллизации. Это следует из экстремального изменения содержания титана на участке в несколько микрон.

Таблица 2

Изменение содержания элементов и микротвердости в поверхностно-легированном слое стали

Расстояние от поверхности, мкм	Микротвердость при $P = 50$ г, кгс/мм ²	C, мас. %	Cr, мас. %	Nb, мас. %
0,00-0,05	-	1,60	37	0,36
0,00-0,10	-	1,00	27,4	0,47
0,10-0,15	650	0,76	23,7	0,47
0,15-0,20	600	0,75	23,4	0,49
0,20-0,25	920	0,72	24,4	0,46
0,25-0,35	625	0,64	17,5	0,46
0,35-0,45	720	0,63	18,4	0,26
0,45-0,55	550	0,57	15,0	0,34
0,55-0,65	890	0,55	16,7	0,35
0,65-0,75	620	0,55	17,5	0,34
0,75-0,85	550	0,55	14,7	0,15
0,85-0,95	485	0,54	15,8	0,18
0,95-1,05	385	0,47	16,0	0,33
1,05-1,15	265	0,38	17,6	0,17
1,15-1,20	260	0,34	17,6	0,17

Для вольфрама и молибдена за максимальным их содержанием в поверхностном слое 10 мкм следует участок 15-20 мкм их минимального содержания. Площади участков экстремальных содержаний вольфрама и молибдена примерно равны, и общее содержание этих элементов здесь незначительно отличается от среднего в сплаве. Это позволяет считать, что углерод не влияет на распределение вольфрама и молибдена. Обнаруженное поверхностное сосредоточение этих элементов, вероятно, обусловлено влиянием свойств границы раздела на понижение их химических потенциалов, а отмеченное на микроучастке экстремальное распределение свидетельствует о диффузии в вязкожидком сплаве в период кристаллизации, идентичность в изменении содержаний вольфрама и молибдена свидетельствует о нахождении их в соединении со стехиометрическим соотношением элементов, отвечающем составу WMo. Данные микротвердости и микроструктуры согласуются с результатами микрораспределения элементов в исследуемой области.

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ КАРБИДОВ И ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВАХ Fe И FeC

Современный уровень развития техники выдвигает новые требования к материалам, работающим в условиях высоких температур, глубокого вакуума, в различных агрессивных средах. В связи с этим особое значение приобретают тугоплавкие соединения переходных металлов IV–VI групп периодической системы с такими металлами, как бор, азот, углерод. Наиболее распространенным и важным в техническом отношении классом соединений этого типа являются карбиды. Вопросы стойкости карбидов по отношению к расплавленным металлам и кинетика их растворения представляют поэтому несомненный практический интерес. Эти сведения необходимы также при анализе процессов пропитки карбидных порошков жидкой металлической фазой при формировании огнеупорных керметов в порошковой металлургии. Близким по механизму является процесс растворения легирующих компонентов, присадок в жидкой металлической ванне, протекающий в мартеновских и электросталеплавильных печах, в конвертерных агрегатах. Правда, в этом случае ставится обратная задача – растворить присаживаемые компоненты в более короткий срок и получить однородную по составу жидкую фазу.

2.1. РАСТВОРЕНИЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Солициды переходных металлов представляются перспективными огнеупорными материалами, необходимыми для совершенствования, контроля и автоматизации многих технологических процессов металлургической промышленности [51]. К таким материалам относится и карбид кремния, который приобретает широкое применение в технике. Данные контактного взаимодействия карбида кремния с жидким металлом необходимы также при анализе процессов получения ферросилиция, ферросиликохрома и других ферросплавов.

При изучении процессов взаимодействия твердого карбида кремния с железоуглеродистыми расплавами необходимо знать активность кремния в жидком металле и установить влияние на нее растворенных элементов. С этой целью в работе [52] измерялись электродвижущие силы концентрационных цепей без переноса, ЭДС в которых определяется отношением активностей кремния в стандарте и исследуемом металле. На рис. 9 помещены активности кремния в расплавах Fe–C–Si. Срав-

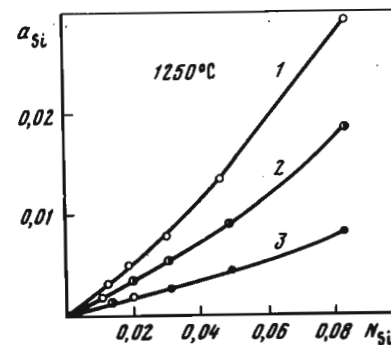
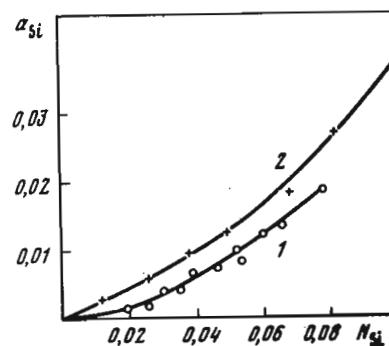


Рис. 9. Активность Si в расплавах Fe–Si–C по данным [55] (1) и по измерениям с твердым электролитом (2)

Рис. 10. Влияние P на активность кремния в системе Fe–Si–C–P
1 – без добавок фосфора; 2 – $N_P = 0,0042$; 3 – $N_P = 0,0133$

нение этих результатов с полученными в работе [53] свидетельствует об идентичности изменения a_{Si} с N_{Si} .

При небольших добавках марганца (до 2 мас. %) к расплавам Fe–Si–C величины ЭДС изменяются очень мало и, следовательно, марганец практически не влияет на активность кремния в пределах изученных составов. Сказанное согласуется с расчетами энергий смешения, проведенными в работе [53]. Для системы Fe–Mn величина Q мала и составляет ~ 35 ккал. Для систем Fe–Si и Mn–Si энергии смешения значительно больше, но близки друг к другу. Таким образом, прочности связей марганца и железа с кремнием и углеродом близки между собой.

Влияние добавок фосфора к расплавам Fe–Si–C на активность кремния приведено на рис. 10. Видно, что фосфор снижает активность кремния в этих расплавах. Известно, что в трехкомпонентных системах Fe–Si–C и Fe–P–C фосфор и углерод повышают активность кремния [54], причем углерод в 2,5 раза сильнее. При добавке 1 мас. % C увеличение a_{Si} составляет 0,2, а при введении 1 мас. % P – всего лишь 0,085. Кроме того, добавки фосфора в расплав Fe–C значительно снижают растворимость в нем углерода, что, в частности, отражено в уравнениях [55, 56]:

$$\Delta N_C^P = -0,84N_P, \quad (2.1)$$

$$\Delta N_C^P = -N_P. \quad (2.2)$$

Поэтому можно ожидать, что в системе Fe–P–C при замене части углерода фосфором активность кремния будет падать, так как углерод значительно сильнее повышает активность кремния, чем фосфор. Дей-

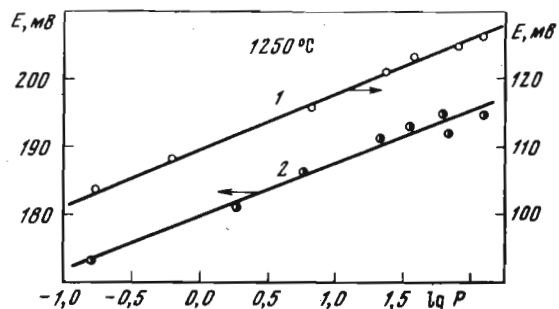


Рис. 11. Зависимость ЭДС от давления N_2 (1) и H_2 (2) в газовой фазе

ствительно, вытеснение углерода из расплава Fe-Si-C будет происходить за счет уменьшения числа наиболее слабых связей Fe-C. Известно, что теплоты смешения для Fe-Si и Si-C больше, чем для Fe-C. Из вновь образующихся связей Fe-P, Si-P и P-C наиболее прочными являются Fe-P и Si-P. Таким образом, в результате появления новой, относительно более прочной связи Si-P происходит снижение активности кремния при добавке фосфора.

Для изучения влияния азота и водорода газовой фазы на активность кремния в жидком чугуна использовался гальванический элемент, электродами в котором служили жидкий кремний и расплав Fe-C-Si, а электролитом — кремнеземсодержащий шлак [57]. Полученные данные представлены на рис. 11. Опыты по изучению влияния азота и водорода выполнены с расплавами, содержащими 3,3 (1) и 1,0 мас. % Si (2). Наклон прямых указывает на увеличение активности кремния с понижением давления водорода и азота. Это, по-видимому, можно объяснить разрушением относительно прочных связей кремния с азотом и водородом, на значительную величину которых указывают большие теплоты растворения газов в расплавах. Угол наклона прямых позволяет связать a_{Si} с давлением газов над металлом, а следовательно, с их растворимостью. Действительно, согласно рис. 12

$$E = a + b \lg P, \quad (2.3)$$

в котором $b_{H_2} = 0,1$; $b_{N_2} = 0,15$.

Комбинируя это уравнение с формулой (2.2)

$$E = 0,0077 \lg(1/a_{Si}), \quad (2.4)$$

имеем

$$a_{Si} = k_1 P_{H_2}^{0,1}, \quad a_{Si} = k_2 P_{N_2}^{0,15}. \quad (2.5)$$

Согласно закону растворимости газов Сиверта,

$$c = k_1' P^{0,5}, \quad (2.6)$$

$$a_{Si} = k_1' c_{H_2}^{0,2} = k_2' c_{N_2}^{0,3}. \quad (2.7)$$

Уравнения (2.5)–(2.7) свидетельствуют о том, что растворенные газы изменяют активность кремния в железоуглеродистых расплавах, но в незначительной степени.

С. Милова и М. Косака [58] изучали скорость растворения цилиндрических брикетов карбида кремния в жидком железе. Кинетику растворения оценивали по уменьшению размеров неподвижных образцов, контактировавших с жидким металлом. Авторы установили, что чем выше содержание углерода и кремния в расплаве, тем ниже скорость растворения (v). В жидком железе она подчиняется температурной зависимости, характеризующейся уравнением Аррениуса

$$v = k e^{-E_v/RT} \lg v = \lg k - E_v/2,303RT, \quad (2.8)$$

в котором E_v — энергия активации растворения.

Действительно, данные температурной зависимости, приведенные в координатах $\lg v - 1/T$, укладываются на прямые линии, энергия активации E_v составляет 50 ккал/моль для расплавов Fe-C_H и 55 ккал/моль для Fe-Si-C.

Энергию активации растворения по данным [59] можно рассматривать как сумму трех вкладов:

$$E_v = E_D + E_S + 12E_\eta. \quad (2.9)$$

В этом уравнении E_D — энергия активации диффузии; E_S — теплота растворения; E_η — энергия активации вязкости. Несмотря на некоторый произвол в составлении этого уравнения, оно хорошо характеризует величину E_v растворения карбида кремния в железе. Действительно, по данным [60, 61], на поверхности SiC, находящейся в равновесии с жидким железом, образуется фаза ϵ -FeSi. Величина E_S , вычисленная по диаграмме состояния, составляет 28,2 ккал/моль. Остальные параметры, входящие в уравнение (2.9), имеют следующие величины: $E_{D_{Si}} = 7,6$; $E_{D_C} = 24 \div 16$ [60]; $E_{S_C} = 9,0$; $E_\eta = 14,3 \div 12,4$ ккал/моль [62]. Подставляя эти значения в уравнение (2.9), получаем $E_v = 40 \div 42$ ккал/моль. При одновременном растворении кремния и углерода в жидком железе растворение каждого из компонентов оказывает взаимное влияние и, естественно, анализ скорости растворения существенно усложняется. Согласно Чипману [63], жидкое железо, находящееся в равновесии с графитом и SiC, имеет следующий состав:

	1420°C	1490°C	1600°C	1690°C
C, мас. %	0,28	0,33	0,41	0,49
Si, мас. %	21,9	22,4	23,1	23,7

Видно, что скорость растворения кремния намного больше, чем углерода. Эти данные подтверждаются также и тем, что при быстром охлаждении системы на поверхности образца SiC удалось установить наличие графита.

Приведенные данные изучения кинетики растворения карбида кремния выполнялись на неподвижных образцах. Нами [64] использован метод вращающегося диска для создания условий регулируемой конвекции.

Зависимость скорости растворения карбида кремния (V) от скорости вращения образцов ($\omega^{0,5}$) в углеродистых и безуглеродистых расплавах (рис. 12) свидетельствует о диффузионном режиме процесса. По абсолютным величинам скорости невелики. Сравнительно малы изменения V с температурой (рис. 13), и при $\omega^{0,5} = 7$ величина энергии активации растворения равна 62,2 для железоуглеродистого расплава и 31,5 ккал/моль для железа Армко.

При расчете парциальных коэффициентов диффузии в железе Армко следует учитывать существование двух градиентов концентраций: по кремнию и углероду. Если принять, что соотношения между коэффициентами диффузии обратно пропорциональны радиусам диффундирующих частиц, то

$$V - V_0 = 0,62 D_{Si}^{2/3} \omega^{-1/6} \frac{1}{2} \left[\left(c_H^{Si} - c_V^{Si} \right) + \left(\frac{r_{Si}}{r_C} \right)^{2/3} \left(c_H^C - c_V^C \right) \right]. \quad (2.10)$$

Вычисленные по этому уравнению парциальные коэффициенты диффузии углерода и кремния соответственно равны при 1600°C $D_{Si} = 9,3 \cdot 10^{-5}$ и $D_C = 1,8 \cdot 10^{-4}$ см²/с. Энергия активации диффузии кремния в желе-

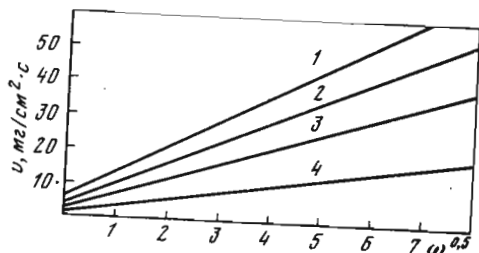


Рис. 12. Зависимость скорости растворения карбида кремния от вращения образцов

1-3 - в армко-железе соответственно при 1700, 1600 и 1560°C; 4 - в насыщенном железоуглеродистом расплаве при 1600°C

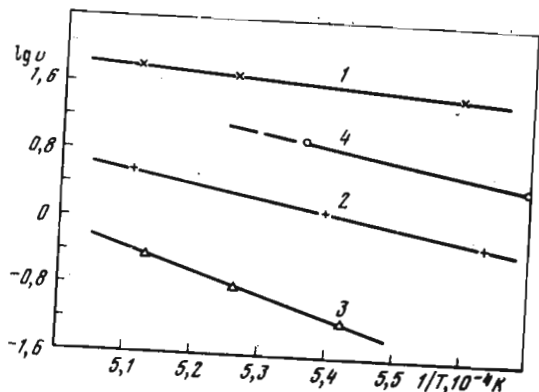


Рис. 13. Температурная зависимость скорости растворения карбида кремния

1 - в армко-железе, $\omega^{0,5} = 7$; 2, 3 - в насыщенном железоуглеродистом расплаве соответственно при $\omega^{0,5} = 7$ и $\omega^{0,5} = 0$; 4 - данные [60] при $\omega = 0$

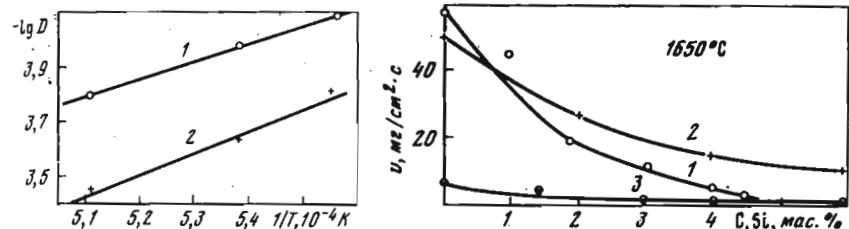


Рис. 14. Зависимость коэффициента диффузии кремния (1) и углерода (2) от температуры

Рис. 15. Скорость растворения карбида кремния в зависимости от содержания углерода при 1650°C (1), кремния в железокремнистом (2) и железоуглеродистом (3) расплавах $\omega^{0,5} = 7$

зе Армко составляет 38,1 ккал/моль (рис. 14), а температурная зависимость D_{Si} определяется выражением

$$D_{Si} = 2,51 \exp \{-38100/RT\}. \quad (2.11)$$

Скорость растворения SiC в железоуглеродистом расплаве уменьшается с увеличением содержания кремния (рис. 15) и при достижении его концентрации 5-6 мас. % становится близкой к нулю. В железе Армко насыщение достигается при содержании кремния 20-22 мас. %. Понижение содержания углерода также приводит к заметному увеличению скорости растворения. Влияние состава расплава на скорость растворения образца объясняется классическим уравнением Нернста

$$V = D(n_S - n)/\delta\rho, \quad (2.12)$$

в котором D - коэффициент диффузии; δ - толщина диффузионной пленки; n_S - концентрация насыщения; n - концентрация раствора. Естественно, чем больше величина n , т.е. чем выше концентрация кремния и углерода в металле, тем ниже скорость растворения карбида.

Интересные данные получены при изучении кинетики растворения поликристаллического карбида кремния в жидком кремнии [65]. Эта работа была поставлена для изучения процесса получения "самосвязанного" карбида кремния методом реакционного спекания, который реализуется благодаря контактному взаимодействию с жидким кремнием первичного карбида кремния и углерода.

Уравнение, характеризующее скорость растворения образца, авторы записывают в следующем виде:

$$\frac{\Pi}{P} = c_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{S r}{P} K d \right) \right], \quad (2.13)$$

здесь Π - убыль массы карбида кремния; P - масса расплава; c_0 - растворимость материала образца; S - поверхность растворения об-

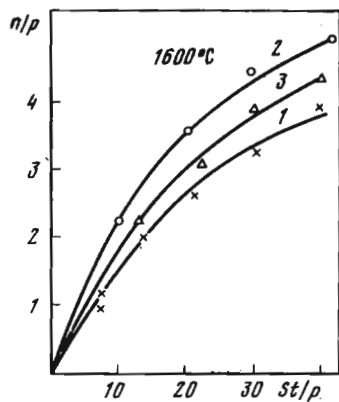


Рис. 16. Зависимость содержания карбида кремния в расплаве (П/Р) от приведенного времени растворения (St/P)

разца; t — время растворения; K — константа скорости растворения; d — плотность расплава.

Зависимость содержания карбида кремния в расплаве от приведенного времени растворения при 1600°C приведена на рис. 16. При сравнительно небольших степенях насыщения расплава скорость растворения карбида резко уменьшается. Процесс растворения контролируется

диффузионным переносом в жидкой фазе. Авторы полагают, что кинетика растворения карбида кремния в кремнии определяется скоростью диффузии углерода в жидком кремнии. Это позволило рассчитать D_{Si} по уравнению

$$K = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{0,5} \quad (2.14)$$

Полученные $D_{Si} = 6,9 \pm 2,3 \cdot 10^{-5}$ при $\omega = 15,4 \text{ c}^{0,5}$, $Kd = 2,71 \pm 0,6 \times 10^{-2}$, $c_0 = 5,68 \pm 0,7 \cdot 10^{-4}$ коррелируют с расчетными [66], по которым D_{Si} при 1600°C составляет $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а энергия активации $E = 9,15$ ккал/моль.

2.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБИДОВ ХРОМА, ВАНАДИЯ И ТИТАНА С РАСПЛАВАМИ Fe И FeC

Поведение тугоплавких карбидов в жидких металлах рассматривается в литературе в двух аспектах: их коррозионная стойкость и смачивание. Обзор работ по этим вопросам выполнен авторами [67]. Данные по взаимодействию тугоплавких карбидов с переходными металлами, в частности с металлами группы железа, немногочисленны [68–71] и свидетельствуют о том, что тугоплавкие карбиды имеют относительно невысокие скорости растворения в жидком железе, кобальте и никеле.

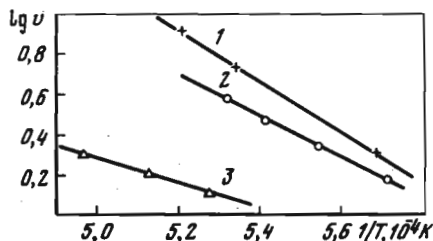


Рис. 17. Температурная зависимость скоростей растворения карбидов хрома (1), ванадия (2) и титана (3) в железоуглеродистом расплаве

Таблица 3

Стандартные свободные энергии реакций образования карбидов $\Delta G^0 = A + Bt$ [23]

Реакция	T, K	$A, \text{ кал}$	$B, \text{ кал/град}$
$4\text{Al}_{\text{ж}} + 3\text{C}_{\text{Т}} = \text{Al}_4\text{C}_3\text{Т}$	1500–2000	-41 500	5,10
$23\text{Cr}_{\text{Т}} + 6\text{C}_{\text{Т}} = \text{Cr}_{23}\text{C}_6\text{Т}$	1500–2000	-98 300	-9,21
$7\text{Cr}_{\text{Т}} + 3\text{C}_{\text{Т}} = \text{Cr}_7\text{C}_3\text{Т}$	1500–2000	-45 100	-4,43
$3\text{Cr}_{\text{Т}} + 2\text{C}_{\text{Т}} = \text{Cr}_3\text{C}_2\text{Т}$	1500–2000	-21 500	-4,11
$7\text{Mn}_{\text{ж}} + 3\text{C}_{\text{ж}} = \text{Mn}_7\text{C}_3\text{Т}$	1516–2000	-15 800	-13,91
$2\text{Mo}_{\text{Т}} + \text{C}_{\text{Т}} = \text{Mo}_2\text{C}_{\text{Т}}$	1500–2000	+15 800	-26,00
$\text{Mo}_{\text{Т}} + \text{C}_{\text{Т}} = \text{MoC}_{\text{Т}}$	1500–2000	+9 700	-14,01
$\text{Si}_{\text{ж}} + \text{C}_{\text{Т}} = \text{SiC}_{\text{Т}}$	1686–2000	-27 350	+8,88
$\text{Ti}_{\beta} + \text{C}_{\text{Т}} = \text{TiC}_{\text{Т}}$	1500–1940	-44 400	+3,41

Поскольку растворение некоторых карбидов протекает в кинетическом режиме, то стандартные свободные энергии их образования при температурах жидкого металла, в котором они растворяются, и энергии их кристаллических решеток могут служить мерой прочности связи частиц в карбидах. В табл. 3 помещены величины ΔG для некоторых карбидов, заимствованные из работы [72], а в табл. 4 — значения U_1 и U_2 , рассчитанные по термодинамическим циклам. Эти же данные ΔG (ккал/г · атом) в зависимости от температуры для образования карбидов из элементов, растворенных в жидком железе, помещены на рис. 17.

Изучение смачивания карбидов TiC, ZrC и HfC расплавленным железом, кобальтом и никелем методом лежащей капли выполнено в работе [73]. В ней приведен также анализ состава контактной зоны. Краевые углы смачивания тугоплавких карбидов жидкими металлами помещены в табл. 5.

Значения работы адгезии W_a и молярной работы адгезии $W_{a\text{мол}}$ рассчитаны авторами по формулам

$$W_a = \sigma_{\text{ж}}(1 + \cos\theta), \quad W_{a\text{мол}} = W_a (M/\gamma)^{2/3} N^{1/3}, \quad (2.15)$$

в которых $\sigma_{\text{ж}}$ — поверхностное натяжение жидкого металла; θ — краевой угол смачивания, град; M — молекулярный вес смачиваемого тугоплавкого соединения; γ — его плотность; N — число Авогадро. Работа адгезии жидких переходных металлов к карбидам велика (2900–3400 эрг/см²); молярная работа адгезии составляет десятки ккал/моль, что подтверждает существующие представления [67] о преобладании хими-

Таблица 4

Энергии кристаллических решеток карбидов железа, хрома и ванадия и титана, рассчитанные по полному (U_1) и укороченному (U_2) термодинамическим циклам

Реакция диссоциации	U_1 , ккал/моль	U_2 , ккал/моль
$Fe_3C \rightarrow 3Fe^{2+} + C^{2+}$	2944	2960
$Fe_3C \rightarrow 3Fe^{2+} + C^{4+}$	2820	
$Cr_3C_2 \rightarrow 3Cr^{2+} + 2C^{2+}$	3897	3892
$Cr_3C_2 \rightarrow 3Cr^{2+} + 2C^{4-}$	3645	-
$VC \rightarrow V^{2+} + C^{2+}$	1598	1599
$VC \rightarrow V^{2+} + C^{4-}$	1474	-
$VC \rightarrow V^{2+} + C^{4+}$	4188	4182
$VC \rightarrow V^{4+} + C^{2+}$	3390	3323
$VC \rightarrow V^{4+} + C^{4-}$	3266	-
$TiC \rightarrow Ti^{2+} + C^{2+}$	1626	1620
$TiC \rightarrow Ti^{2+} + C^{4-}$	1502	-
$TiC \rightarrow Ti^{2+} + C^{4+}$	4206	4202
$TiC \rightarrow Ti^{4+} + C^{4-}$	3148	-

Таблица 5

Краевые углы смачивания тугоплавких карбидов металлов IVa подгруппы металлами группы железа

Карбидная фаза	Жидкий металл	T , °C	θ , град	W_a , эрг/см	W_a мол, ккал/моль	$\sigma_{T-ж}$, эрг/см ²
$TiC_{0,96}$	Fe	1550	40 \pm 2	3140	33,6	1390
	Co	1500	30 \pm 1	3360	36,0	1200
	Ni	1450	23 \pm 2	3270	35,2	1190
$ZrC_{0,97}$	Fe	1550	49 \pm 3	2940	37,0	1490
	Co	1500	36 \pm 4	3260	41,0	1200
	Ni	1450	25 \pm 4	3230	40,5	1130
$HfC_{0,99}$	Fe	1550	52 \pm 2	2870	35,6	1860
	Co	1500	36 \pm 2	3260	40,5	1500
	Ni	1540	28 \pm 2	3400	42,3	1450

ческого взаимодействия в системах тугоплавкий карбид–жидкий переходный металл. Науглероживание металла приводит к увеличению краевых углов смачивания, а в ряду Fe–Co–Ni имеет место уменьшение межфазной поверхностной энергии на границе карбид – жидкий металл, что соответствует усилению взаимодействия в этом направлении.

Для объяснения контактного взаимодействия на границе жидкий металл–твердый карбид авторы [67] использовали модель конфигурационной локализации валентных электронов [74]. Так как переходные металлы IVa подгруппы являются донорами электронов, то при образовании карбидов происходит передача этих электронов атомам углерода с большей или меньшей стабилизацией S_p^3 – конфигурацией атомов последнего, что подтверждается данными рентгенооперальных исследований [75]. Металлы группы железа являются акцепторами электронов, акцептирующая способность которых увеличивается в ряду Fe–Co–Ni. Таким образом, для систем металл группы железа–карбид реализуется условие металлический акцептор–карбидный донор, что обуславливает хорошее смачивание и взаимодействие между ними.

Для изучения кинетики растворения карбидов хрома и вольфрама в железоуглеродистых расплавах, насыщенных углеродом, в работе [69] был использован метод вращающегося диска. При температурах 1400–1600°C и скоростях вращения $\omega^{0,5} = 1 \div 9$ реализуется кинетический режим растворения. По температурной зависимости скорости растворения найдено, что энергия активации этого процесса $E_p = 4,8$ ккал/моль и значительно превышает теплоту образования карбида вольфрама (0,84 ккал/моль).

Этот же метод был использован нами для изучения кинетики растворения карбидов ванадия, титана и хрома в железоуглеродистых расплавах [76].

Зависимость скоростей растворения этих карбидов от числа оборотов, содержания карбидообразующего элемента и содержания углерода в расплаве, а также от температуры помещена на рис. 18 [77]. Из рисунка видно, что скорость растворения карбида хрома не изменяется с повышением скорости перемешивания. Напротив, для карбидов ванадия и титана такая зависимость имеет место, хотя абсолютные значения v меньше, чем для карбида хрома. Следовательно, карбид хрома растворяется в кинетическом режиме, а растворение карбидов ванадия и титана – в диффузионном, причем скорость растворения карбида хрома в 3–6 раз ниже, чем у металлического хрома [69]. Это подтверждает кинетический характер взаимодействия Cr_2C_3 с расплавом, поскольку причиной общего снижения скорости является понижение скорости химического акта.

Расчет эффективных коэффициентов диффузии по наклону прямых в координатах $\omega = 10^{0,5}$ осложнен недостаточной точностью значений насыщенной концентрации ванадия и титана, которую можно получить при рассмотрении диаграмм состояния тройных систем. Поэтому была исследована зависимость v от содержания карбидообразующих элементов в железоуглеродистых расплавах.

Эксперименты позволили установить концентрацию насыщения (c_H) титана в железоуглеродистых расплавах. Концентрация насыщения ва-

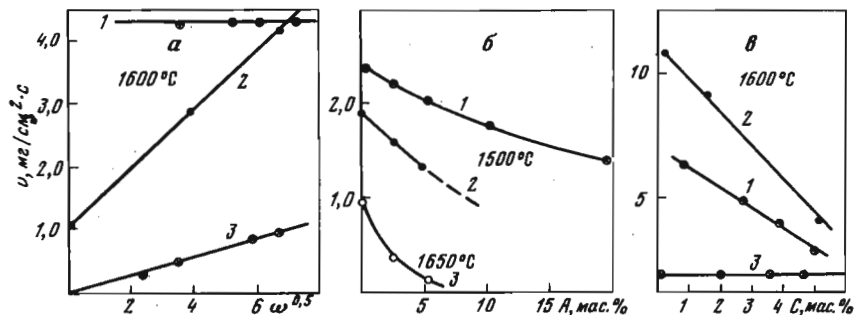


Рис. 18. Зависимость скорости растворения в расплавах Fe-C_{нас} карбидов хрома (1), ванадия (2) и титана (3) от угловой скорости вращения ($\omega^{0,5}$) образцов (а), содержания карбидообразующего элемента в расплаве (б) и содержания углерода в железе (в)

ванадия определена путем экстраполяции кривой скорости растворения VC в Fe-C с различным содержанием ванадия (рис. 18, в). Используя значения c_H и углы наклона прямых в координатах $\lg v - 1/T$ (рис. 18), оценим эффективные коэффициенты диффузии ванадия и титана в насыщенных железоуглеродистых расплавах. При 1600°C $D_V = 1,2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, при 1650°C $D_{Ti} = 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с. По данным [77] при 1500–1550°C $D_{Cr} = 3,3 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $D_V = 4,7 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $D_{Ti} = 5,5 \times 10^{-5}$ см²/с и $D_C = 12,3 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Сведения о коэффициентах диффузии позволяют получить дополнительные параметры растворения. Время установления стационарного режима конвективной диффузии на образце по порядку величины равно [33] $\tau_0 = \omega^{-1}(v/D)^{1/3}$. После подстановки значения $\omega = 8$, $D = 10^{-5}$ и $v = 10^{-2}$ в уравнение (2.19) получим $\tau_0 = 1$ с. Следовательно, в течение всего опыта растворение происходит в стационарном режиме.

Для случая, когда $\omega = 0$, уравнение диффузии Фика имеет вид

$$v = Sc_0(D/\Pi r)^{0,5}. \quad (2.16)$$

С учетом конкретных значений для TiC $v = 0,2$ мг/см²·с, а для VC – 0,8 мг/см²·с. Таким образом, хотя прямые $v = \phi(\omega)^{0,5}$ и не стремятся к началу координат, эта ошибка незначительна и уменьшается при большом числе оборотов.

Зависимость скорости растворения от содержания углерода в расплаве одинакова для карбидов хрома и ванадия (рис. 18). Снижение содержания углерода в расплаве ведет к повышению скорости растворения. Уменьшение содержания углерода обуславливает повышение градиента концентрации по углероду и повышению смачиваемости карбидов [78]. Однако для карбида титана скорость растворения постоянна и не зависит от концентрации углерода в жидком металле. Высокую стойкость карбида титана

объясняют "правилом 15%" [79], согласно которому карбид не растворяется в железе, если отношение радиусов атомов карбидообразующего элемента и железа больше 1,15. Отсутствие растворимости карбида титана в железе подтверждается и тем, что в неметаллических включениях легированных сталей титан присутствует в виде карбида [80].

Температурная зависимость скорости растворения карбидов носит экспоненциальный характер. Энергии активации процессов растворения карбидов хрома, ванадия и титана равны соответственно 53,5; 38,4 и 26,6 ккал/моль. Порядок величины элементарного акта перемещения атомов (δ) для процессов растворения, протекающих в диффузионном режиме, можно оценить по уравнению Дэшмана. Если принять, что переходное состояние не сопровождается изменением энтропии [81], то

$$\delta = \left[\frac{Dh}{2,7kT} \exp \left(\frac{E}{kT} \right) \right]^{1/2}. \quad (2.17)$$

Для карбида ванадия при 1650°C $\delta = 1,2$ Å, а для TiC эта величина составляет 0,8 Å. Из рассмотренных ранее термодинамических характеристик образования карбидов в расплавах железа следует, что скорости растворения Cr₃C₂, VC и TiC находятся в соответствии с температурами плавления, теплотами образования и величинами изобарно-изотермических потенциалов.

Рассматриваемые карбиды, а также ферросплавы и комплексные лигатуры представляют собой двойные или более сложные системы, и поэтому их растворение в жидких металлах можно рассматривать как результирующий процесс растворения отдельных компонентов. Поскольку он протекает на границе раздела фаз, то необходимо учитывать роль поверхностных свойств по крайней мере жидкой фазы и диффузионной пленки, примыкающей непосредственно к растворяющемуся веществу.

Из теории кинетики гетерогенных реакций известно, что в стационарном состоянии результирующая скорость поступления атомов растворяемого вещества в раствор выражается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = a_1 \left(\frac{S}{v} \right) n_a \left(1 - \frac{n}{n_0} \right). \quad (2.18)$$

Если принять, что при $t = 0$ $n = 0$, то после интегрирования имеем

$$n = n_0 \left\{ 1 - \exp \left[a_1 \left(\frac{n}{n_0} \right) \frac{S}{v} \left(\frac{D}{\Delta} \right) r / \left(\frac{D}{\Delta} + a_1 \frac{n}{n_0} \right) \right] \right\}. \quad (2.19)$$

Для описания суммарного процесса растворения часто используют величину потери веса образца с единицы поверхности [82]

$$R = S^{-1}(dP/dt).$$

Эту же величину R можно записать через параметры, характеризующие свойства металла: $R = (\rho_{ж} V_{ж} / S) (dn/dt)$, где $\rho_{ж}$ – удельная масса металлического раствора, $V_{ж}$ – его объем.

Используя зависимость dn/dr из уравнения (2.19), получаем

$$R = \alpha \rho_{\text{ж}} n_{\infty} \exp(-\alpha S r / V_{\text{ж}}). \quad (2.20)$$

Переходя от R к потере массы за время $t(q)$, имеем

$$q = \rho_{\text{ж}} n_{\infty} \frac{V_{\text{ж}}}{S} [1 - \exp(-\alpha S r / V_{\text{ж}})]. \quad (2.21)$$

При растворении комплексного сплава типа АВ скорость перехода компонентов из растворимого вещества в металлическую фазу неодинакова и будет определяться соответствующими уравнениями:

$$q_A = \frac{\alpha_1 \rho_{\text{ж}} n_{A\infty} c_A}{\rho} \exp\left\{-\frac{\alpha_1 S r}{V_{\text{ж}}}\right\}, \quad (2.22)$$

$$q_B = \frac{\alpha_2 \rho_{\text{ж}} n_{B\infty} c_B}{\rho} \exp\left\{-\frac{\alpha_2 S r}{V_{\text{ж}}}\right\},$$

а относительная скорость перехода компонентов $\beta = q_A/q_B$ будет равна

$$\beta = \frac{q_A}{q_B} = \frac{c_A \alpha_1 n_{A\infty}}{c_B \alpha_2 n_{B\infty}} \exp\{\alpha_2 - \alpha_1\}, \quad (2.23)$$

где c_A и c_B — концентрации компонентов в поверхностном слое расплава, или, точнее, их поверхностные активности. Эти характеристики могут оцениваться по данным поверхностного натяжения расплава. Действительно, согласно уравнению Жуховицкого [3],

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{A_1} \ln \frac{x_i^S}{x_i},$$

где x_i^S и x_i — мольные доли компонента i в поверхности и в объеме; σ и σ_1 — поверхностные натяжения смеси и чистого компонента i . Отсюда следует

$$x_A^S = \exp\left\{\frac{(\sigma - \sigma_A)A_1}{RT} + \ln x_A\right\}, \quad (2.24)$$

$$x_B^S = \exp\left\{\frac{(\sigma - \sigma_B)A_2}{RT} + \ln x_B\right\}.$$

В случае равенства мольных поверхностей компонент $A_1 = A_2$

$$\beta = \frac{\alpha_1 n_{A\infty}}{\alpha_2 n_{B\infty}} \exp\{\alpha_2 - \alpha_1\} \exp\left\{\frac{\sigma_B - \sigma_A}{RT} + \ln \frac{x_A}{x_B}\right\}. \quad (2.25)$$

Таким образом, относительная скорость перехода (β) компонент экспоненциально зависит от разности поверхностных натяжений компо-

Таблица 6

Параметры растворения легирующих элементов в железоуглеродистых расплавах и жидком железе [85]

Растворяемый металл	K , мг/см ²	a	b	$D_0, 10^{-6}$ см ² /с	E , кДж/моль	$D, 10^{-5}$ см ² ·с
Fe - C						
Si	1,30	4,86	7 900	1,1	41,8	0,44
Ti	0,95	3,95	6 600	50,0	71,0	3,00
Cr	1,76	5,70	9 000	18,5	60,5	1,76
Co	13,55	8,70	12 700	20,0	54,0	2,90
Ni	24,20	3,55	3 600	15,0	58,5	8,70
Mo	1,29	3,10	5 000	60,0	90,2	0,48
W	2,33	6,05	9 800	12,5·10 ²	145,0	0,18
Fe	-	-	-	-	150	24,5
Fe						
Ti	10,0	18,15	33 000	7,47	43,0	0,40
Cr	0,40	3,24	4 350	0,74	29,2	0,40
Mo	5,15	5,03	8 300	19,50	73,0	0,55
W	5,65	9,05	16 000	65,0	100,0	1,20
FeMo (62% Mo)	5,68	5,58	9 300	-	-	-
FeW (64% W)	5,33	9,53	16 500	-	-	-
FeNb (60% Nb)	1,75	5,72	10 300	-	-	-

Примечание. Значения K в расплаве Fe-C определялись при 1673 К, D — 1573 К, в расплаве Fe K — при 1923 К, D — 1843 К.

нент. При экспериментальной проверке этого уравнения следует рассматривать два типа систем. Бинарный сплав, или химическое соединение, растворяется в легкоплавком компоненте, который сам является поверхностно-активным веществом. Примером может служить растворение алюминидов железа в алюминии [84]. Здесь начало растворения происходит в условиях, когда градиентом концентрации является разность между концентрацией железа в поверхностном слое твердого алюминиды и его концентрацией в адсорбционном слое расплава. Последняя величина в начале растворения близка к нулю и с течением времени мало меняется.

Иная картина будет наблюдаться в случае растворения бинарного соединения в расплаве легкоплавкого компонента, который не является поверхностно-активным, например растворение карбида железа в жидком железе. В этом случае первые порции поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое должны снижать концентрацию легкоплавкого компонента и уменьшать скорость растворения, что и наблюдается в эксперименте.

2.3. РАСТВОРЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Несмотря на значительную конвекцию жидкого металла в промышленных печах, скорость растворения легирующих присадок относительно невелика и в ряде случаев вызывает нежелательные задержки плавок. Поэтому исследование кинетики этих процессов представляет определенный технологический интерес.

Изучение кинетики растворения кремния, титана, хрома, кобальта, молибдена, никеля и вольфрама в железоуглеродистых расплавах выполнено также с использованием методики вращающегося диска [69, 85]. Это подтверждает применимость к использованной методике уравнения

$$V = 0,62D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \frac{c_H}{1 - c_H} = K\omega^{0,5} \quad (2.26)$$

Скорость растворения возрастает с повышением температуры. Величины V при $\omega = 1$ удовлетворительно описываются экспоненциальными уравнениями типа $\lg V = a - (b/T)$, где a и b — постоянные, приведенные в табл. 6, вместе с величинами K , E и D для изученных авторов металлов.

Скорости растворения падают в ряду Ti—Cr—W—Mo, а из ферросплавов наиболее быстро растворяется ферровольфрам. При температурах опыта образцы ферросплавов являются гетерогенными, в них может образовываться жидкая фаза состава c_H . Поэтому к процессу их растворения формула (2.26) не может быть применима без оговорок. Тем не менее приведенные в таблице результаты свидетельствуют о диффузионном режиме растворения ферросплавов, а значения ν имеют тот же порядок, что и для чистых металлов.

Глава 3

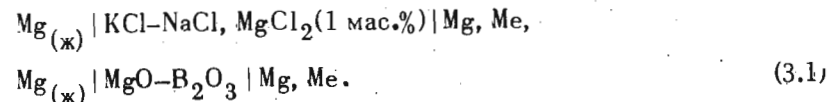
РАСТВОРЕНИЕ МОДИФИКАТОРОВ, РАСКИСЛИТЕЛЕЙ И КОМПЛЕКСНЫХ ЛИГАТУР В РАСПЛАВАХ Fe И FeC

3.1. РАСТВОРЕНИЕ МАГНИЯ И МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВАХ

Формирование шаровидного графита в чугунах при обработке его элементами-модификаторами представляет сложный физико-химический процесс, зависящий от целого ряда факторов. К ним относятся, например, присутствие примесей в расплаве, обладающих параметрами решетки, близкими к решетке графита [86–88]. Важную роль в этом процессе играет межфазное натяжение на границе расплав — графит [89, 91]. Достаточно сказать, что эта величина входит во все соотношения термодинамических и молекулярно-кинетических расчетов при кристаллизации чугуна. Целый ряд особенностей формирования глобулярного графита объясняют влиянием газовых пузырьков, присутствующих в чугуне, модифицированном магнием [92, 93]. Известны также работы, в которых роль элементов-модификаторов связывают с рафинированием и дегазацией [94–96], электрохимическими [97] и электронными [98] свойствами металла и графита [99–104] и т.д. Сейчас можно считать установленным, что процессы, связанные с формированием глобулей, предпочтительнее и быстрее протекают в жидкой фазе, хотя их роль не исключается и в период кристаллизации.

В данном разделе рассмотрены термодинамические свойства магниевых сплавов и магния, растворенного в жидком чугуне; влияние основных физико-химических свойств расплава на формирование глобулярного графита и кинетика растворения церия, магния и сплавов на его основе в жидком чугуне.

Термодинамические свойства металлических расплавов, содержащих магний (системы Mg—Si, Mg—Ni, Mg—Pb, Mg—Cu и Fe—Si—Mg), изучались методом электродвижущих сил в высокотемпературных гальванических элементах. Для этой цели использовались концентрационные цепи



При исследовании сплавов с высоким содержанием магния (до 80 мас.% Mg) в качестве стандарта использовался жидкий магний, закрытый электролитом. В остальных случаях стандартом служил сплав

Mg-Me (70-80 мас.% Mg) с известной активностью магния, найденной по данным ЭДС относительно чистого магния.

Система магний - медь. На рис. 19, 20 изображены изотермы активности компонентов системы магний - медь при 850°C и зависимость ЭДС от температуры для исследованных составов. Для обоих компонентов обнаружены значительные отрицательные отклонения от закона Рауля. Полученные значения a_{Cu} методом ЭДС (1) несколько отличаются от данных [104], найденных методом измерения давления пара (2). В области, богатой магнием, они прилегают ближе к прямой, отвечающей идеальным растворам.

Для исследованных сплавов максимальное значение избыточной свободной энергии смешения (рис. 21) равно 2210 кал/г-атом, а теплоты смешения - 2890 кал/г-ат, максимум $\Delta S_{изб} = -0,74$ кал/г-ат-град. Эти величины свидетельствуют о значительном взаимодействии компонентов в жидкой фазе. Следует также отметить, что почти симметричный вид термодинамических кривых (рис. 21) хорошо согласуется с наличием на диаграмме состояния Mg-Cu двух конгруэнтно плавящихся соединений Mg_2Cu и $MgCu_2$. Известно, что существование двух подобных соединений в бинарной системе энергетически равноценно учету одного соединения.

Малая асимметрия термодинамических свойств исследованных сплавов позволяет использовать уравнения регулярных растворов для описания данной системы

$$\Delta F' = Q_1 N_1 N_2 \left(1 - \frac{Q}{zRT} N_1 N_2 \right) + (Q_2 - Q_1) N_1 N_2^2,$$

$$\Delta H = Q_1 N_1 N_2 \left(1 - \frac{2Q}{zRT} N_1 N_2 \right) + (Q_2 - Q_1) N_1 N_2^2. \quad (3.2)$$

Первые слагаемые в этих формулах являются приближенными выражениями обычных квазихимических уравнений для ΔF и ΔH , а вторые слагаемые учитывают энергетическую неравноценность взаимодействия атомов [105].

Для расчета коэффициентов активностей были использованы формулы, предложенные И.Т.Срывалиным [106]:

$$\lg f_1 = \frac{z}{2} \lg \frac{N_1 - \bar{x}_{12}}{N_1^2} - \frac{(Q_2 - Q_1)}{2,3RT} N_2^2 + \frac{2(Q_2 - Q_1)}{2,3RT} N_2^3, \quad (3.3)$$

$$\lg f_2 = \frac{z}{2} \lg \frac{N_2 - \bar{x}_{12}}{N_2^2} + \frac{2(Q_2 - Q_1)}{2,3RT} N_1^2 + \frac{2(Q_2 - Q_1)}{2,3RT} N_1^3,$$

в которых величина \bar{x}_{12} определяется из уравнения

$$\bar{x}_{12}^2 = (N_1 - \bar{x}_{12}) \exp\{-2Q/zRT\}, \quad (3.4)$$

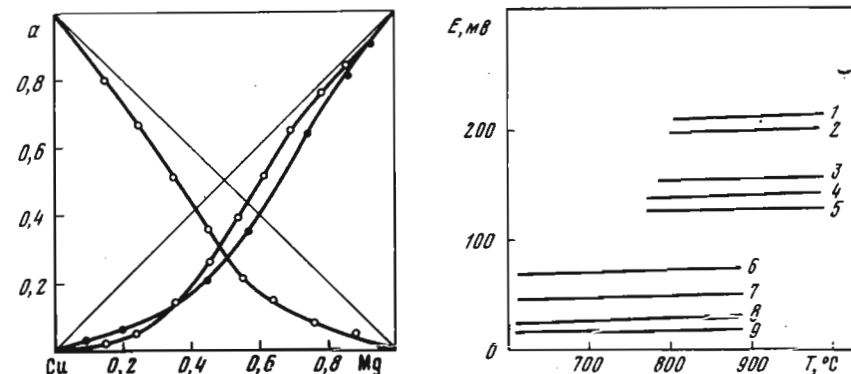


Рис. 19. Изотермы активности магния и меди в жидких сплавах системы Mg-Cu при 850°C

Кружки - данные [104]; точки - данные авторов

Рис. 20. Температурная зависимость ЭДС для сплавов Mg-Cu 1 - 20; 2 - 25; 3 - 30; 4 - 35; 5 - 40; 6 - 50; 7 - 60; 8 - 70, 9 - 80 ат.% магния

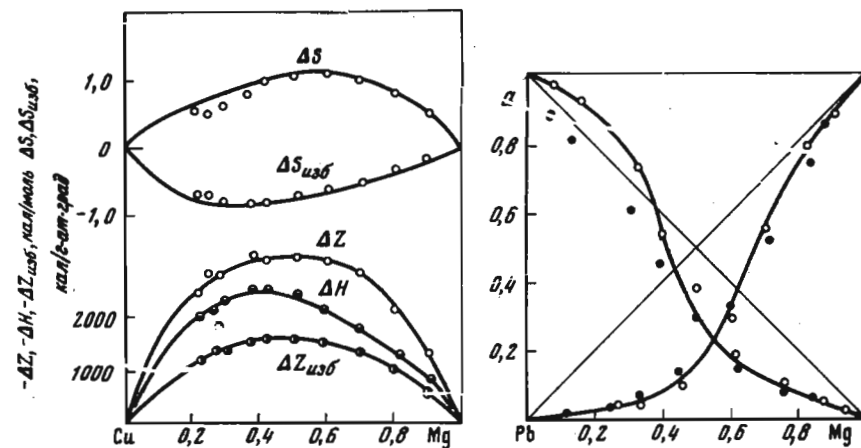


Рис. 21. Интегральные и избыточные энергии смешения Гиббса, теплоты смешения и энтропии смешения жидких сплавов системы Mg-Cu для 850°C

Рис. 22. Отклонение расплавов Mg-Pb от идеальных растворов

Кружки - данные авторов; точки - данные [107] Кривые вычислены по формуле (3.14)

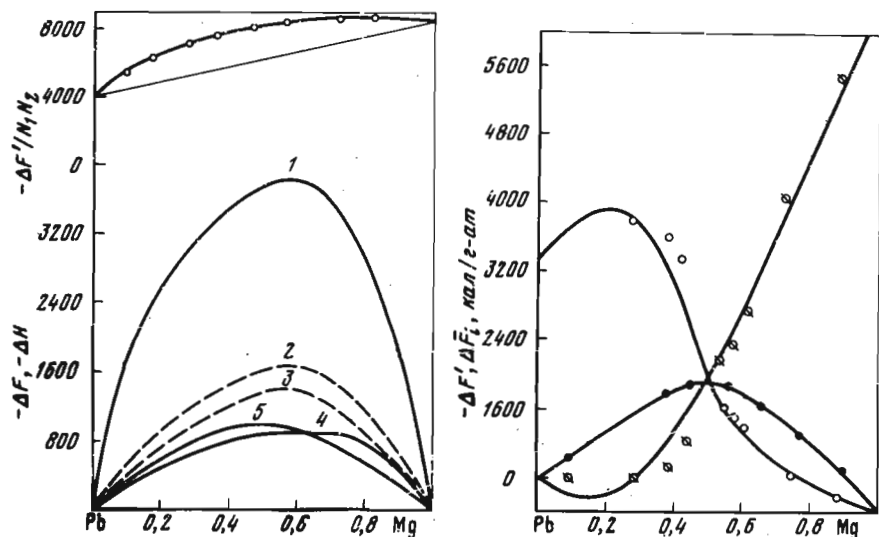


Рис. 23. Термодинамические свойства расплавов Mg-Pb

Вверху — зависимость функции F^1/N_1N_2 от состава сплава; внизу:

1, 5 — свободная энергия и теплота смешения, полученные экспериментально; 2 — значение теплоты смешения по данным [107]; 3, 4 — величины, вычисленные по уравнениям (3.13) и (3.19)

Рис. 24. Парциальные и интегральные свободные энергии жидких сплавов Mg-Pb при 700°C

при расчетах было принято $Q_1 = -4680$ кал/г-ат, $Q_2 = -4350$ кал/г-ат и $z = 12$. Сравнение термодинамических характеристик, вычисленных по уравнениям (3.3), с экспериментальными данными указывает на их удовлетворительную сходимость.

Система магний — свинец. На рис. 22–24 приведены значения ЭДС, их температурные коэффициенты, а также определенные с их помощью термодинамические характеристики системы Mg-Pb. Они свидетельствуют о значительных отрицательных отклонениях от закона Рауля.

Экспериментальные значения интегральных термодинамических функций смешения в области химического соединения Mg_2Pb . Положительные отклонения для свинца в сильно концентрированных растворах обусловлены образованием комплексов $MgPb$. В связи с этим уравнения регулярных растворов и даже квазихимическое приближение оказались непригодными для описания экспериментальных данных. Поэтому был использован усложненный вариант квазихимического метода. Его применение дает следующие выражения для термодинамических свойств раствора:

$$\Delta F = \frac{z}{6} RT \left\{ N_1 \ln \frac{N_1 - 2\bar{x} - \bar{y}}{N_1^3} \right\} + N_2 \ln \frac{N_2 - 2\bar{y} - \bar{x}}{N_2^3}, \quad (3.5)$$

$$\Delta H = Q_1 \bar{x} + Q_2 \bar{y}, \quad (3.6)$$

$$\lg f_1 = \frac{z}{6} \lg \frac{N_1 - 2\bar{x} - \bar{y}}{N_1^3}, \quad \lg f_2 = \frac{z}{6} \lg \frac{N_2 - \bar{x} - 2\bar{y}}{N_2^3}. \quad (3.7)$$

Здесь Q_1 и Q_2 — параметры, характеризующие свободную энергию обменных реакций между компонентами; N_1 и N_2 — мольные доли компонентов; z — координационное число; \bar{x} , \bar{y} — доли тройных группировок, определяемые условиями квазихимического равновесия:

$$\bar{x}^3 = (N_1 - 2\bar{x} - \bar{y})^2 (N_2 - \bar{x} - 2\bar{y}) \exp \{6Q_1 / zRT\}, \quad (3.8)$$

$$\bar{y}^3 = (N_1 - 2\bar{x} - \bar{y})(N_2 - \bar{x} - 2\bar{y}) \exp \{6Q_1 / zRT\}.$$

При небольшой энергии взаимовлияния ближнего порядка на энтальпию и энтропию раствора можно пренебречь. В этом случае формулы (3.5)–(3.7) переписутся в следующем виде:

$$\Delta F' = \Delta H = Q_1 N_1^2 N_2 + Q_2 N_1 N_2^2 = Q_1 N_1 N_2 + (Q_2 - Q_1) N_1 N_2^2, \quad (3.9)$$

$$RT \ln f_1 = (2Q_1 - Q_2) N_2^2 + 2(Q_2 - Q_1) N_2^3,$$

$$RT \ln f_2 = (2Q_2 - Q_1) N_1^2 + 2(Q_2 - Q_1) N_1^3. \quad (3.10)$$

Из уравнения (3.9) следует, что значение параметров Q_1 и Q_2 можно найти графически, построив кривую зависимости $\Delta F' / N_1 N_2$ от состава. Значения этой функции для чистых компонентов (экстраполяция) равны соответствующим величинам Q_1 .

Полученные данные сопоставлены с результатами исследований [25], а также с вычисленными по формулам (3.7):

$$\lg f_1 = \lg f_{Mg} \quad \text{и} \quad \lg f_2 = \lg f_{Pb}.$$

При этом значения \bar{x} , \bar{y} определялись решением кубических уравнений (3.8) [108]:

$$\bar{x}^3 = (N_1 - 2\bar{x} - \bar{y})^2 (N_2 - \bar{x} - 2\bar{y}) \exp \{6 \cdot 9000 / 12RT\},$$

$$\bar{y}^3 = (N_1 - 2\bar{x} - \bar{y})(N_2 - \bar{x} - 2\bar{y})^2 \exp \{6 \cdot 3300 / 12RT\}. \quad (3.11)$$

Согласно В.А. Кожеурову [109], при умеренных значениях Q_i / RT величина координационного числа z мало влияет на термодинамические

свойства раствора, вычисленные с помощью квазихимического приближения. Поэтому здесь и в дальнейшем будем принимать $z = 12$.

Сопоставление изотерм активностей и свободных энергий показывает удовлетворительное согласие с результатами измерений [107], а также с вычисленными по формулам (3.7, 3.11). Данные [107], однако, описываются более простыми выражениями, причем параметры Q_1 и Q_2 соответственно равны 10 и 5,1 ккал/г-ат вместо 9,0 и 3,3 ккал/г-ат, найденных по нашим данным. В силу большой близости величин Q_1 и Q_2 на изотерме активности свинца [107] отсутствует область положительных отклонений от закона Рауля. Калориметрические исследования, выполненные Каваками [110], а также Зейтом и Кубашевским [111], фиксируют еще больший сдвиг минимума ΔH ($N_{Mg} = 0,62$ [110] и 0,6 у [111]), что свидетельствует о значительной асимметрии термодинамических свойств. Что касается теплот смешения, то здесь наблюдаются значительные расхождения с данными [110], которые близки к результатам калориметрических исследований [111]. Интересно отметить, однако, близость значений ΔH , вычисленных по формуле (3.7), с найденными другими авторами [105, 110, 111]. Отклонение экспериментальных данных от вычисленных теоретически связано, по-видимому, с изменением энергии взаимнообмена в зависимости от температуры. В этом случае формула (3.9) переписется [112, 105]

$$\Delta H = \left(Q_1 - \frac{dQ_1}{dT} T \right) \bar{x} + \left(Q_2 - \frac{dQ_2}{dT} T \right) \bar{y}, \quad (3.12)$$

лучшее согласие с опытом получаем при $dQ_1/dT = -2,7$ кал/град·г-ат и $dQ_2/dT = 1,0$ кал/град·г-ат. Однако и в этом случае наблюдаются существенные расхождения в области составов, богатых свинцом. Наличие в расплавах Mg-Pb заметного упорядочения и асимметрии кривых термодинамическое свойство — состав хорошо согласуется с наличием в системе одного химического соединения Mg_2Pb , плавящегося конгруэнтно.

Система магний — кремний. Экспериментально найденные значения активностей компонентов, свободных энергий и теплот смешения свидетельствуют о еще больших отрицательных отклонениях, чем в расплаве Mg-Pb. Максимум свободной энергии почти совпадает с составом химического соединения Mg_2Si . Здесь еще резче проявляется тенденция к знакопеременным отклонениям у кремния (рис. 25), обусловленным образованием группировок прочного асимметричного соединения Mg_2Si .

Для расчета термодинамических характеристик системы были использованы формулы

$$\Delta F' = 6RT \left(N_1 \ln \frac{N_1 - 2\bar{x} - \bar{y}}{N_1^3} + N_2 \ln \frac{N_2 - 2\bar{y} - \bar{x}}{N_2^3} \right),$$

$$\Delta H = Q_1 \bar{x} + Q_2 \bar{y} = -2300 \bar{x}, \quad (3.13)$$

требующие предварительного решения уравнений квазихимического равновесия:

$$x^3 = (N_1 - 2\bar{x} - \bar{y})(N_2 - \bar{x} - 2\bar{y}) \exp \{6 \cdot 23 \, 000 / 12 RT\},$$

$$\bar{y} = (N_1 - 2\bar{x} - \bar{y})(N_2 - \bar{x} - 2\bar{y}). \quad (3.14)$$

Значения термодинамических характеристик сопоставлены с экспериментально найденными. Для активностей и изотермы свободной энергии при 1370 Å наблюдается неплохое согласие (рис. 26) с опытными данными. Однако и здесь предсказанные теорией значения теплот смешения заметно отличаются от экспериментально полученных. Для лучшего согласования с опытом принимается существенное изменение параметра Q с температурой. С учетом сказанного выражение для ΔH запишется:

$$\Delta H = -15 \, 400 \bar{x}, \quad (3.15)$$

где x по-прежнему находится из уравнений (3.14). Теперь наблюдается более удовлетворительное согласие, однако характер кривых остается далеко не тождественным. Следует подчеркнуть, что большая величина отклонений расплавов от закона Рауля, необходимость учета ближнего порядка, более резкая, чем в сплавах Pb-Mg, асимметрия свойств хорошо согласуются с наличием в рассматриваемой системе одного соединения Mg_2Si , плавящегося при относительно высокой температуре.

Система магний — никель. Отклонения расплавов Mg-Ni от закона Рауля приведены на рис. 27, 28. Как видно из рис. 27, для системы Mg-Ni характерны умеренные отрицательные отклонения, приближающиеся по внешнему виду к таковым для регулярных растворов. При небольших отклонениях от закона Рауля и асимметрии свойств раствора можно пользоваться следующим приближением для расчета термодинамических свойств:

$$\Delta F' = Q_1 N_1 N_2 \left(1 - \frac{Q_1}{zRT} N_1 N_2 \right) + (Q_2 - Q_1) N_1 N_2^2,$$

$$\Delta H = Q_1 N_1 N_2 \left(1 - \frac{2Q_1}{zRT} N_1 N_2 \right) + (Q_2 - Q_1) N_1 N_2^2. \quad (3.16)$$

Здесь первые слагаемые являются приближенными выражениями обычного квазихимического уравнения для $\Delta F'$ и ΔH , а второе учитывает энергетическую неравноценность обменных взаимодействий между компонентами.

Для расчета коэффициентов активностей использовались формулы

$$\lg f_1 = \frac{z}{2} \lg \frac{N_1 - x_{1,2}}{N_1^2} - \frac{Q_2 - Q_1}{2,3 RT} N_2^2 + \frac{2(Q_2 - Q_1)}{2,3 RT} N_2^3,$$

$$\lg f_2 = \frac{z}{2} \lg \frac{N_2 - \bar{x}_{12}}{N_2^2} + \frac{2(Q_2 - Q_1)}{2,3 RT} N_1^2 - \frac{2(Q_2 - Q_1)}{2,3 RT} N_1^3, \quad (3.17)$$

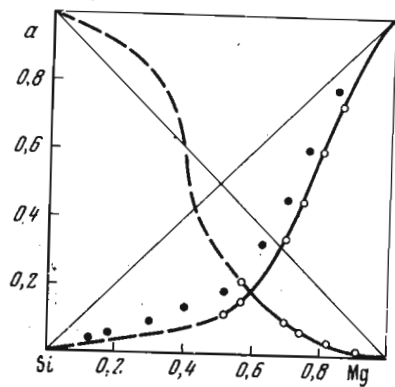


Рис. 25. Изотермы активностей магния и кремния при 1150°C
Линии вычислены по уравнению (3.51); точки — опытные данные

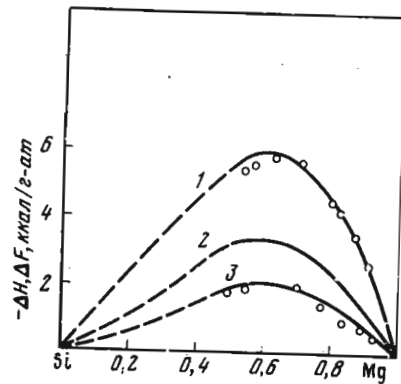


Рис. 26. Влияние состава на термодинамические свойства сплавов Mg-Si
Точки — опытные данные; линии получены расчетным путем

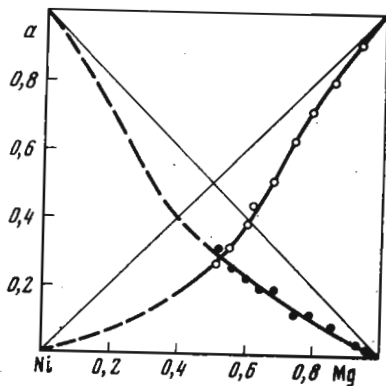


Рис. 27. Отклонение расплавов Mg-Ni от закона Рауля при 1100°C
Точки — опытные данные; линии вычислены по формуле (3.51)

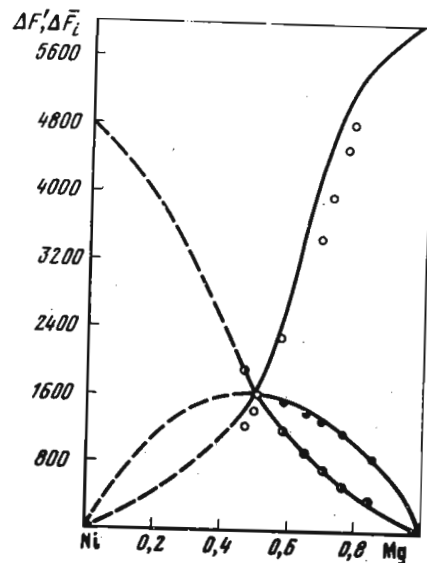


Рис. 28. Интегральные и парциальные свободные энергии для жидких сплавов Mg-Ni

Точки — опытные данные; линии вычислены по уравнению (3.54)

в которых величина $x_{1,2}$ определяется из условия квазихимического равновесия $AA + BB = 2AB$, в них $Q_1 = -3800$ ккал/г-ат, $Q_2 = -4800$ ккал/г-ат, $z = 12$.

Учет температурной зависимости $d\phi/dT$ дает для теплоты смешения

$$\Delta H = 47500 N_1 N_2 \left(1 + N_1 N_2 \frac{2 \cdot 47500}{12RT} \right) + 1000 N_1 N_2^2, \quad (3.18)$$

что в противоположность формуле (3.16) дает хорошее согласие с экспериментом. Небольшие отклонения от идеальности и почти симметричный вид зависимости термодинамических характеристик от состава хорошо согласуются с наличием на диаграмме плавкости двух инконгруэнтно плавящихся соединений Mg_2Ni и $MgNi_2$.

Термодинамические свойства металлических сплавов существенно зависят от их строения. При взаимодействии атомов магния с элементами IV группы периодической системы образуются соединения типа Mg_2x , где x — Si, Pb, Ge и др. Эти соединения строго подчиняются обычным правилам валентности. Валентные металлические соединения образуются тогда, когда отрицательная валентность аниона не превышает четырех. Такие соединения кристаллизуются в структурах, свойственных соединениям с ионной связью и характеризуются небольшими координационными числами, т.е. неплотной упаковкой атомов. Известны, однако, экспериментальные данные, отрицающие наличие кулоновских сил в магниевых сплавах. Так, Н.В. Агеев [112], изучая распределение электронной плотности в соединении $MgSi_2$, показал, что она у атома магния имеет асимметричный вид в отличие от атома кремния.

Отношение числа электронов свободных атомов кремния и магния равно 1,16, в то время как для полностью ионизированных атомов это отношение должно быть равно 1,80, т.е. атомы в решетке $MgSi_2$ почти не ионизированы. Это обусловлено, по-видимому, тем, что металлические фазы с гетерополярной связью значительно отличаются от солевых соединений. У последних кулоновское взаимодействие является определяющим в силах химической связи. Вследствие этого нейтральные атомы, находящиеся между ионами, связаны слабо, и поэтому стабильны только очень незначительные отклонения от стехиометрического состава, обусловленного нормальной валентностью ионов. Однако интерметаллические гетерополярные фазы даже в твердом состоянии обнаруживают большие области гомогенности, т.е. отклонения от стехиометрии.

Система железо — кремний — магний. Составы сплавов, величины ЭДС и вычисленные по ним термодинамические характеристики приведены на рис. 29, 30. По экспериментальным величинам ЭДС были непосредственно найдены лишь активности магния в изучаемой системе. Активности кремния и железа определялись по способу Даркена — Варнера [113]. Этот метод, основанный на применении уравнения Гиббса — Дюгема к тройным системам, позволяет рассчитать парциальные молярные свойства компонентов 1 и 3 при условии, если соответствующие

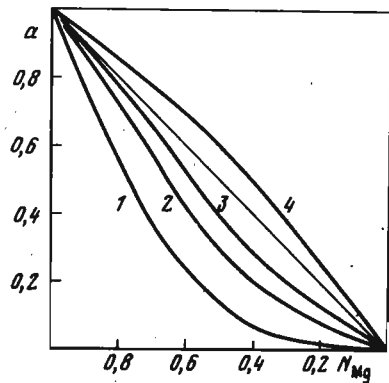
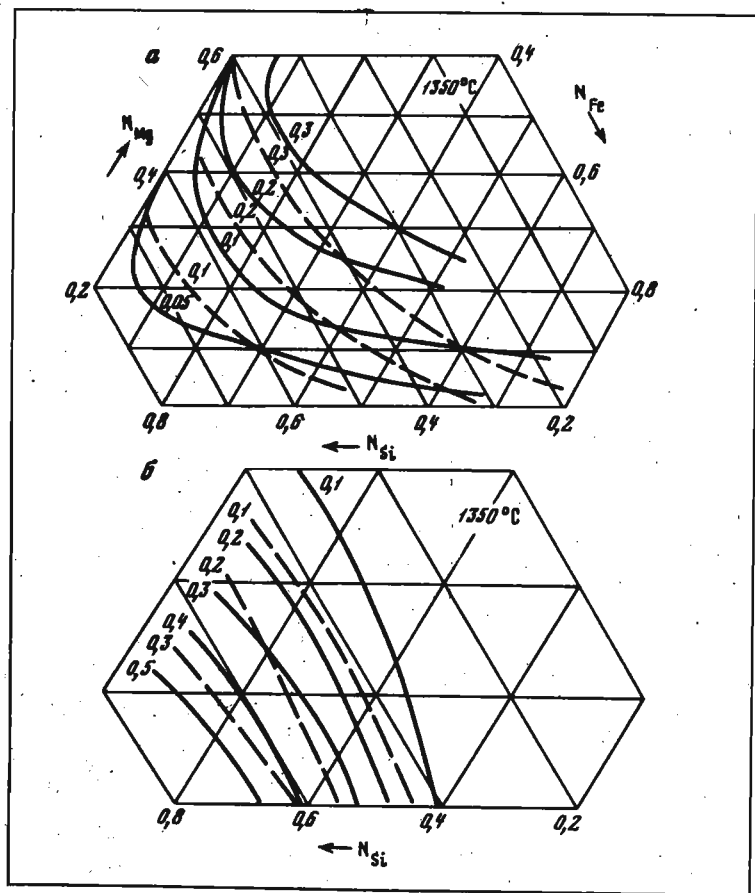


Рис. 29. Активности Mg в расплавах Mg-Fe-Si при 1350°C

1 - расчетная кривая; 2 - для сплавов с $N_{Si} = 0,6-0,8$; 3 - $N_{Si} = 0,3-0,6$; 4 - $N_{Si} = 0,1-0,25$

Рис. 30. Изотермы активностей Mg (a) и Si (б) в расплавах Mg-Si-Fe

Сплошная - опытные данные; пунктир - вычисленные по формуле (3.39) (a) и (3.43) (б)



характеристики второго компонента определены экспериментально. Применительно к коэффициентам активности уравнения принимают вид

$$\lg f_1(x_1, y) = \lg f_1(y, x_2 = 0) + \left\{ \int_0^{x_2} \frac{\lg f_2}{(1-x_2)^2} - y \frac{\partial}{\partial y} \frac{\lg f_2}{(1-x_2)^2} dx_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \lg f_2(y, x_2) \right\}_y,$$

$$\lg f_3(y, x_2) = \lg f_3(y, x_2 = 0) + \quad (3.19)$$

$$+ \left\{ \int_0^{x_2} \left[\frac{\lg f_2}{(1-x_2)^2} - (1-y) \frac{\partial}{\partial y} \times \frac{\lg f_2}{(1-x_2)^2} \right] dx_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \lg f_2(y, x_2) \right\}_y,$$

$$y = x_3 / (x_1 + x_3).$$

Использование этих уравнений возможно тогда, когда экспериментально изучена пограничная система 1-3. В противном случае можно воспользоваться разновидностью метода:

$$\lg f_1(y, x_2) = \left[\int_0^1 \frac{\lg f_2 dx_2}{(1-x_2)^2} \right]_{y=0} + \left\{ \int_1^{x_2} \left[\frac{\lg f_2}{(1-x_2)^2} - y \frac{\partial}{\partial y} \frac{\lg f_2}{(1-x_2)^2} \right] dx - \frac{x_2}{1-x_2} \lg f_2 \right\}_y,$$

(3.20)

$$\lg f_2(y, x_2) = \left[\int_0^1 \frac{\lg f_2 dx_2}{(1+x_2)^2} \right]_{y=1} + \left\{ \int_1^{x_2} \left[\frac{\lg f_2}{(1-x_2)^2} + (1-y) \frac{\partial}{\partial y} \frac{\lg f_2}{(1-x_2)^2} \right] dx_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \lg f_2 \right\}_y.$$

Однако при решении последних уравнений необходимы дополнительные сведения об отклонениях от идеальности в пограничных бинарных системах 1-2 и 2-3. Поскольку при температурах опыта магний практически не смешивается с жидким железом, то формулы (3.20) не могут быть использованы для определения активностей железа в тройных сплавах. Поэтому для нахождения a_i применялись формулы (3.19). Что касается активностей кремния, то в этом случае применение формул (3.20) дает примерно такие же результаты, что и расчеты с помощью уравнения (3.19).

Попытка применения графического варианта Шумана-Вагнера [114] оказалась менее успешной, поскольку здесь требуется весьма точное нанесение на тройной диаграмме состояния экспериментальных линий изоактивности: при этом небольшие неточности приводят к заметным искажениям в оценке расчетных результатов.

Значения парциальных свободных энергий $\Delta \bar{F}_{Mg}$ и $\Delta \bar{F}'_{Mg}$, а также парциальных теплот смешения ΔH_{Mg} найдены по формуле

$$\Delta H = -nFE - TnF(dE/dT)_p \quad (3.21)$$

Сопоставление величин $\Delta \bar{H}_{Mg}$ и $\Delta \bar{F}'_{Mg}$ показывает, что избыточная парциальная энтропия $\Delta S'_{Mg}$ сравнительно невелика и, за единичными исключениями, отрицательна.

Для количественного описания тройной системы необходимо обратиться к данным, относящимся к пограничным двойным системам Mg-Si, Mg-Fe, Fe-Si. Первая система рассматривалась ранее, и на ней останавливаться не будем. Подробный обзор термодинамических исследований жидких сплавов железа с кремнием был сделан в монографиях [115, 13]. По-видимому, наиболее надежные экспериментальные данные получены в исследовании [116]. На их основе в работе [117] дано количественное описание термодинамических свойств сплавов с помощью формул квазихимического приближения. Для системы Fe-Si эти формулы имеют вид

$$\Delta H = -29.500\bar{x} + 4800 N_{Fe}^2 N_{Si}^2, \quad (3.22)$$

$$\Delta F = 3,5 \left(N \ln \frac{N_1 - \bar{x}}{N_1^2} + N_2 \ln \frac{N_2 - \bar{x}}{N_2^2} \right) + (4800 + 0,5T) N_{Fe}^2 N_{Si}^2.$$

При этом величину \bar{x} находят из соотношения

$$\lg \bar{x} = \lg \frac{\bar{x}_2}{(N_1 - \bar{x})(N_2 - \bar{x})} = \frac{2(23\,000 - 5,25T)}{7 \cdot 4,575T} = \frac{1840}{T} - 0,33. \quad (3.23)$$

Что касается сплавов Fe-Mg, то здесь имеют место большие положительные отклонения, приводящие к расслаиванию в жидком состоянии [118]. Поскольку точное количественное описание тройных сплавов затруднено неопределенностью информации об энергии взаимодействия между железом и магнием, применение сложных формул квазихимической теории вряд ли будет оправданным. Поэтому в данном случае можно ограничиться теорией регулярных растворов.

На рис. 30 приведены активности компонентов исследованных сплавов, вычисленных по уравнениям регулярных растворов:

$$\lg f_1 = \frac{Q_{12}}{2,3RT} N_2(1-N_1) + \frac{Q_{13}}{2,3RT} N_3(1-N_1) - \frac{Q_{23}}{2,3RT} N_2 N_3,$$

$$\lg f_2 = \frac{Q_{12}}{2,3RT} N_1(1-N_2) + \frac{Q_{23}}{2,3RT} N_3(1-N_2) - \frac{Q_{13}}{2,3RT} N_1 N_3, \quad (3.24)$$

$$\lg f_3 = \frac{Q_{13}}{2,3RT} N_1(1-N_3) + \frac{Q_{23}}{2,3RT} N_2(1-N_3) - \frac{Q_{12}}{2,3RT} N_1 N_2.$$

При этом теплота смешения Mg и Si принималась равной $Q_{12} = -12\,000$ кал/г-ат, а для железа и кремния $Q_{13} = -1800$ кал/г-ат. Что же касается теплоты смешения железа и магния, то, как показали предварительные расчеты, наиболее удовлетворительные результаты можно получить, приняв $Q_{23} = 5,0$ кал/г-ат. Подставляя их в уравнения (3.39)–(3.41), получим следующие выражения коэффициентов активности:

$$\lg f_{Mg} = (1-N_{Mg}) - 1,62 N_{Si} (1-N_{Mg}) - 2,43 N_{Fe} N_{Si},$$

$$\lg f_{Si} = 1,62 N_{Mg} (1-N_{Si}) - 2,43 N_{Fe} (1-N_{Si}) - 0,672 N_{Mg} N_{Fe}, \quad (3.25)$$

$$\lg f_{Fe} = 0,672 N_{Mg} (1-N_{Fe}) - 2,43 N_{Si} (1-N_{Fe}) + 1,62 N_{Mg} N_{Si}.$$

Из сопоставления экспериментальных значений a_i с вычисленными по формулам регулярных растворов (см. рис. 33, 34) следует, что последние лишь в грубом приближении характеризуют картину отклонений расплавов от идеальных растворов. Объясняется это тем, что присутствующие в системе компоненты резко отличаются своим поведением. Действительно, системы Fe-Si и Mg-Si, с одной стороны, и Fe-Mg – с другой, сильно различаются своей природой. Первые две характеризуются наличием прочных, конгруэнтно плавящихся химических соединений FeSi и Mg₂Si, а в последней наблюдается ограниченная растворимость в жидком состоянии.

Растворимость магния в металлических сплавах связывают обычно с типом кристаллической структуры растворителя по относительным размерам его атомов, с валентными и электрохимическими факторами [119]. Железо (α) обладает ОЦК решеткой, резко отличающейся по типу структуры от решетки магния. Это различие в структурах приводит к ограничению взаимной растворимости этих элементов в жидком состоянии. К такому же выводу приводит сопоставление атомных размеров железа и магния. Так, атомы железа на 19–20% меньше атомов магния. Можно полагать, что фактор валентности незначительно влияет на пределы растворимости, поскольку валентности магния и железа одинаковы.

Для стабильного получения высокопрочного чугуна с заданными свойствами и структурой необходимо иметь в нем определенное остаточное содержание элемента-модификатора. В литературе имеются некоторые рекомендации по учету потерь элемента-модификатора, в частности магния, при растворении его в жидком чугуне. Так, например, потери магния от взаимодействия с серой, газами и другими элементами

ми К.И.Вашенко и А.И.Софрони [120] предлагают определять по выражению

$$Mg_{\text{соед}} = 0,76(S_1 - S_2) + k, \quad (3.26)$$

в котором S_1 — содержание серы в чугуна до модифицирования; S_2 — содержание серы после модифицирования; 0,76 — отношение атомных весов магния и серы; k — количество магния, вступающего во взаимодействие с газами и растворенными элементами. Эта константа будет различной для каждого состава чугуна. Она не поддается теоретическому расчету и по данным [120] не превышает 0,01 мас.% магния.

Влияние Si и C на степень усвоения магния П.В.Степин [121] предлагает учитывать следующим образом:

$$Mg_{\text{ост}} = 0,001C(1 + 0,4Si). \quad (3.27)$$

Н.Г.Гиршович [122] приводит выражения, позволяющие учитывать толщину стенки (R)

$$Mg_{\text{ост}} = 0,008(C + Si) + 0,00015R \quad (3.28)$$

и потери магния при выдержке металла в ковше

$$Mg_{\text{пот}} = 0,002(R^2/4q^2 + \tau) = 2 \cdot 10^{-6} R^2 + 0,002\tau. \quad (3.29)$$

Здесь q — константа затвердевания; τ — время выдержки металла в ковше.

Общее количество магния, необходимое для получения шаровидной формы графита в чугуна, вычисляется по формулам [39]

$$Mg = (Mg_{\text{ост}} + Mg_{\text{соед}} + Mg_{\text{пот}}) / A \cdot 100$$

или

$$Mg = [0,08(C + Si) + 0,00015R + 0,76(S_1 - S_2) + k + 2 \cdot 10^{-6} R^2 + 0,002\tau] / A. \quad (3.30)$$

В них A — коэффициент усвоения магния, который определяется опытным путем. Во все приведенные выше формулы входит большое число эмпирических коэффициентов; они не отражают физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии модификатора с расплавленным металлом и, следовательно, носят сугубо приближенный, качественный характер.

Для экспериментального изучения влияния элементов, растворенных в чугуна, на кинетику растворения магниевых сплавов использовался гальванический элемент с промежуточным электролитом из твердой окиси магния. Стандартным электродом служил сплав Mg-Ni (3–15 мас.% Mg), а вторым электродом — жидкий чугун, в который вводилось заданное количество магния.

Правомерность использования MgO в качестве твердого электролита требует, чтобы доля ионной проводимости в ней при температурах опыта была близка к единице. Исчерпывающих сведений о природе провод-

мости твердой окиси магния в настоящее время не имеется. Мэнефилд, например, [123], измеряя электропроводность MgO в интервале температур 873–1373 К, пришел к заключению, что последняя является дырочным полупроводником. Митоф в одной из работ [124] указывает, что до 1573 К MgO обладает электронной проводимостью, причем число носителей тока определяется числом вакантных мест в решетке кристалла. Шмальцрид [125] измерил ЭДС в гальваническом элементе Pt | Fe, FeO | MgO | Ni, NiO | Pt, которая при 1373 К равнялась $0,285 \pm 0,1$ В. Такую же величину ЭДС получили Киуккола и Вагнер [126] в подобной ячейке с твердым электролитом (CaO + ZrO₂), обладающим заведомо ионной проводимостью Pt | Fe, FeO | ZrO₂ + CaO | Ni, NiO | Pt. Совпадение этих результатов позволило автору [125] сделать заключение о ионной проводимости MgO при высоких температурах. Проверив данные Шмальцрида, Митоф [124] также пришел к выводу, что при высоких температурах окись магния обладает преимущественно ионной проводимостью.

Конструкция гальванической ячейки, используемая в работах [127–130], приведена на рис. 31. В печь угольного сопротивления помещалась магниевая ячейка с двумя отделениями диаметром 25 мм и высотой 75–80 мм. Вольфрамовые токоотводы подводились к ячейке снизу и присоединялись к измерительной схеме. После расплавления чугуна и стандартного сплава над первым отделением устанавливалась графитовая трубка, закрываемая сверху такой же пробкой с винтовой нарезкой. В трубку через отверстие в пробке на стальном стержне помещался жестяной патрончик с магнием или лигатурой. После определения начальной ЭДС и температуры ячейки в чугун вводился патрончик со сплавом и продолжалось измерение электродвижущих сил.

На рис. 32 приведены типичные кривые, полученные при подобных измерениях [127]. Начальный участок этих кривых отвечает достижению устойчивых исходных потенциалов в исследуемой цепи. Величина их равна разности двух потенциалов: ϕ_1 — на границе Mg, Ni | MgO и ϕ_2 — на границе Fe, C | MgO. Первый из них можно считать постоянным, поскольку состав стандарта практически не изменился. Оба потенциала определяются одним и тем же процессом $MgO = Mg^{2+} + 2e$, но протекающем в различных направлениях. Значения этих потенциалов соответственно равны

$$\phi_1 = \phi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Mg}^0}{a_{Mg}}, \quad (3.31)$$

$$\phi_2 = \phi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Mg}}{a_{Mg}^0},$$

отсюда ЭДС элемента выражается уравнением

$$\phi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Mg}^0}{a_{Mg}}. \quad (3.32)$$

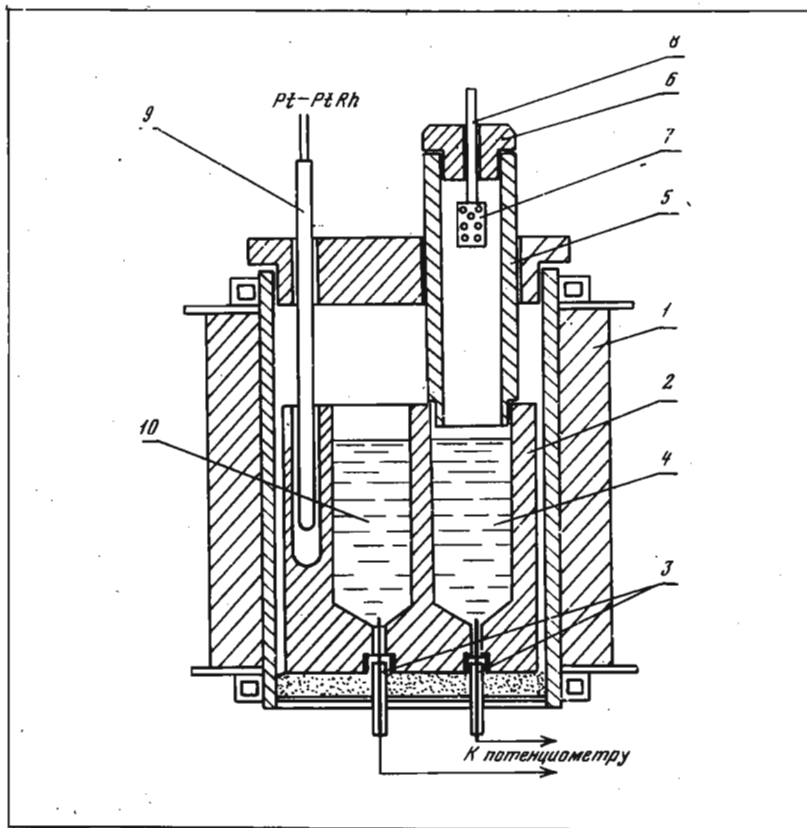


Рис. 31. Схема гальванической ячейки для изучения растворения магниевых лигатур в железоуглеродистых расплавах

1 - печь угольного сопротивления; 2 - электролитическая ячейка из плавленой магнезита; 3 - вольфрамовые токоотводы; 4 - исследуемый чугун; 5 - графитовая пробка; 6 - верхняя пробка; 7 - жестяной патрончик; 8 - металлический стержень; 9 - термопара; 10 - стандартный расплав Mg-Ni

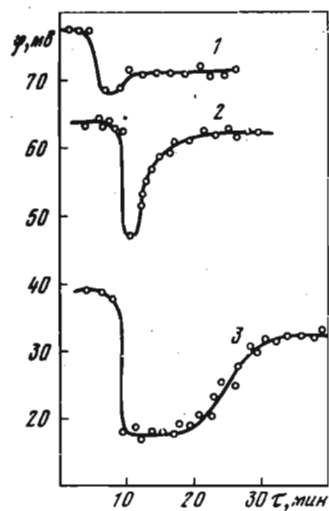


Рис. 32. Изменение ЭДС при растворении Mg в железоуглеродистом расплаве

1 - 0,7; 2 - 2,5; 3 - 4,0 мас. % С

Термодинамический анализ процесса восстановления окиси магния жидким железом показывает [131], что при 1873 К константа равновесия реакции



равна $1,5 \cdot 10^{-7}$. Поскольку концентрация магния в исходном чугуна мала по сравнению с таковой в стандартном сплаве, то можно было бы ожидать при этом большие величины ЭДС. Однако если учесть, что растворимость магния в жидких Fe-C сплавах не превышает нескольких долей процента, то активность магния даже при малых его концентрациях может быть сравнима с таковой в стандарте. Второй участок кривой - резкий спад ЭДС - начинается после введения магния в металл. Чем больше магния растворяется в чугуна, тем значительнее падение ЭДС на этом участке. Следующий за спадом постепенный подъем ЭДС определяется уменьшением концентрации магния в расплаве после обработки. Уравнение (3.32) позволяет рассчитать изменение активности магния в модифицируемом сплаве во времени. На рис. 33 приведено изменение активности магния при введении его в расплав, содержащий С. Кривые 1, 2 рис. 34 относятся к сплаву Fe-C-Mn. На рис. 35 отмечено изменение a_{Mg} по времени в расплавах. Наконец, на рис. 36 отражено

изменение активности магния при введении в расплав лигатур Mg-Cu, содержащих соответственно 25, 60, 70, 80 ат. % Mg. При этом общее количество вводимого магния оставалось постоянным и составляло 0,3 мас. %.

Для того чтобы перейти от известной активности магния к его остаточной концентрации по ходу модифицирования, необходимо знать коэффициент активности f_{Mg} в исследуемых расплавах. В литературе имеется необходимый материал по параметрам взаимодействия ϵ_i^j и по энергиям смешения компонентов Q_{ij} , позволяющий оценить f_{Mg} в железоуглеродистых расплавах.

При расчете коэффициента активности f_e компонента l в сплаве, состоящем из k компонентов, может быть использована известная формула регулярных растворов

$$RT \ln f_e = \sum_{i=1}^{l-1} x_i Q_{le} + \sum_{i=l-1}^k x_i Q_{li} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j Q_{ij}, \quad (3.34)$$

в которой x_i - атомные доли компонентов; Q_{ij} - энергия смешения компонентов i и j .

Для системы Fe-C-Mg это выражение имеет вид

$$RT \ln f_{Mg} = x_{Fe} Q_{Fe-Mg} + x_C Q_{C-Mg} - x_{Fe} x_C Q_{Fe-C} - x_{Fe} x_Mg Q_{Fe-Mg} - x_C x_Mg Q_{C-Mg} \quad (3.35)$$

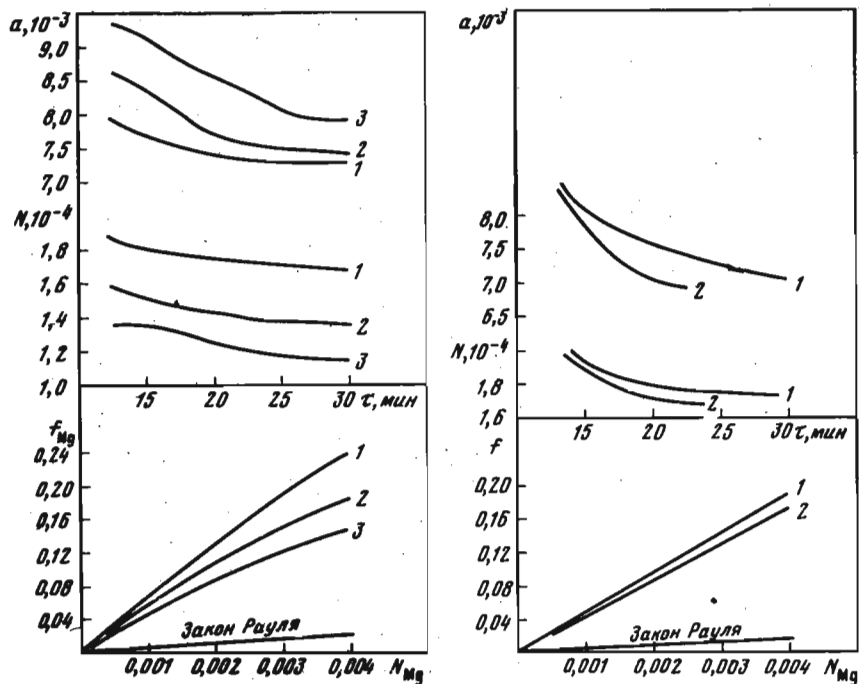


Рис. 33. Изменение активности, концентрации и коэффициента активности Mg в железоуглеродистых расплавах
1 - 4,4; 2 - 2,5; 3 - 1,8 мас.% C

Рис. 34. Изменение активности, концентрации и коэффициента активности Mg в расплавах Fe-C-Mn-Mg
1 - 4 мас.% Mn; 2 - 2 мас.% Mn

Для четверной системы Fe-C-Mn-Mg оно преобразуется в следующую зависимость:

$$\begin{aligned}
 RT \ln f_{Mg} = & x_{Fe} Q_{Fe-Mg} + x_C Q_{C-Mg} + x_{Mn} Q_{Mn-Mg} - \\
 & - x_{Fe} x_C Q_{Fe-C} - x_{Mn} x_C Q_{Mn-C} - x_{Fe} x_{Mn} Q_{Fe-Mn} - \\
 & - x_C x_{Mn} Q_{C-Mn} - x_{Fe} x_{Mg} Q_{Fe-Mg} - x_C x_{Mg} Q_{C-Mg} - \\
 & - x_{Mn} x_{Mg} Q_{Mn-Mg}
 \end{aligned} \quad (3.36)$$

и для расплавов Fe-C-Si-Mg

$$RT \ln f_{Mg} = x_{Fe} Q_{Fe-Mg} + x_C Q_{C-Mg} + x_{Si} Q_{Si-Mg} - x_{Fe} x_C Q_{Fe-C} -$$

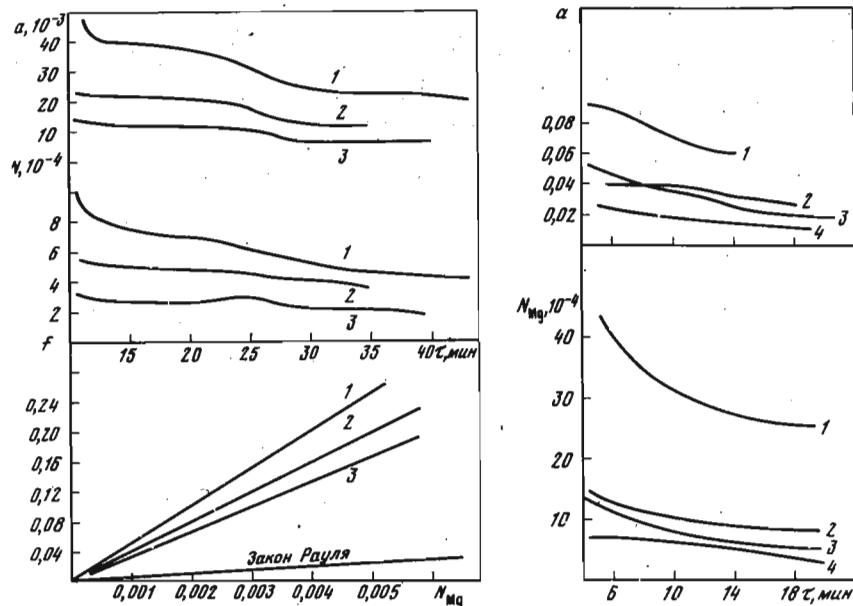


Рис. 35. Изменение активности, концентрации Mg и его коэффициента активности в железоуглеродистых сплавах, содержащих Si
1 - 4,0; 2 - 2,0; 3 - 1,8 мас.% Si при насыщенном углероде

Рис. 36. Изменение активности и концентрации Mg в железоуглеродистых расплавах при растворении в последних Mg-Si лигатур с переменным содержанием магния
1 - 0,25; 2 - 0,60; 3 - 0,70; 4 - 0,80 ат.% Mg

$$\begin{aligned}
 -x_{Si} x_C Q_{Si-C} - x_{Fe} x_{Si} Q_{Fe-Si} - x_C x_{Si} Q_{C-Si} - x_{Fe} x_{Mg} Q_{Fe-Mg} - \\
 -x_C x_{Mg} Q_{C-Mg} - x_{Si} x_{Mg} Q_{Si-Mg}
 \end{aligned} \quad (3.37)$$

Величины энергий смешения (ккал/г-ат), принятые в расчетах, следующие: $Q_{Fe-Mg} = 14,0$ [13]; $Q_{C-Mg} = -17,1$ [13]; $Q_{Fe-C} = 23,4$ [132]; $Q_{Mn-Mg} = 14,8$; $Q_{Mn-C} = -31,0$ [53]; $Q_{Si-Mg} = -13,0$; $Q_{Si-C} = 10,0$; $Q_{Fe-Si} = -40$ [52]. Поскольку $Q_{Fe-Mn} = 0$ [132], то можно принять $Q_{Fe-Mg} = Q_{Mn-Mg} = 14,8$ ккал/г-ат.

Приведенные ранее активности компонентов в системе MgSi могут быть использованы для определения Q_{Si-Mg} . Действительно, для расплавов Mg-Si

$$\ln f_{Si} = (1 - x_{Si})^2 Q_{Si-Mg} / RT. \quad (3.38)$$

Из этого уравнения следует, что $Q_{Si-Mg} = -13$ ккал/г-ат по величинам Q_{ij} [133] и уравнениям (3.35)–(3.37) определены коэффициенты активности в исследованных системах, которые приведены на рис. 34–36. Для всех расплавов наблюдаются значительные положительные отклонения от идеальности. Наибольшее влияние на коэффициент активности магния оказывает углерод и наименьшее – марганец. Это следует также из теплот смешения Q_{ij} , заложенных в расчетные уравнения.

Концентрация остаточного магния по ходу модифицирования в исследуемых расплавах также помещена на рис. 34–36. Сопоставление этих кривых показывает, что введение кремния в чугуны почти на порядок повышает активность магния и существенно увеличивает его концентрацию в первые 20 мин после ввода в чугуны, хотя к концу модифицирования концентрация остаточного магния во всех расплавах приблизительно одинакова.

3.2. ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО ЧУГУНА НА ФОРМИРОВАНИЕ ГЛОБУЛЯРНОГО ГРАФИТА

Работа образования глобулы графита может быть оценена затратами энергии на диффузию углерода из сферы металла к центру кристаллизации и образование зародыша критического размера.

Критический радиус глобулы в жидком чугуне, содержащем 4,5 мас.% С при расчете по формулам [134], можно принять равным 0,5 мкм. Количество атомов углерода, необходимое для формирования кристалла данного размера, составляет

$$N = N_0 \rho V / M = 4,74 \cdot 10^{10}. \quad (3.39)$$

Здесь V – объем зародыша радиусом 0,53 мкм; ρ – плотность графита 1,5 г/см³ [135]; N_0 – число Авогадро; M – молекулярный вес углерода.

Основное количество углерода из жидкого чугуна заданного состава выделяется при охлаждении в период эвтектического превращения, при этом зародыш графита находится в равновесии с аустенитом, содержащем 2 мас.% С. Поэтому в металле, окружающем зародыш, концентрация углерода изменяется с 4,5 до 2,0 мас.%. Радиус сферы металла, изменение концентрации углерода в которой обеспечивает формирование зародыша графита критического размера, составляет $R_2 = 1,12 \cdot 10^{-4}$ см.

Полагая, что концентрация углерода постоянна и равна средней концентрации углерода в чугуне, объемная концентрация углерода внутри сферы радиуса R_2 равна

$$C = 3N / 4\pi R_2^3. \quad (3.40)$$

Общий путь, проходимый атомами углерода из этой сферы до поверхности зародыша, можно вычислить из выражения

$$S_{\text{общ}} = C \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{R_2}^{R_1} r^2 (r - R_1) dr, \quad (3.41)$$

в котором θ, ϕ – углы сферических координат; R_1, R_2, r – соответственно радиусы зародыша, сферы и расстояние атомов углерода от центра зародыша.

Считая радиус зародыша R неизменным, после интегрирования получаем

$$S_{\text{общ}} = \frac{3N}{R_2^3} \left(\frac{R_2^4}{4} - \frac{R_2^3 R_1}{3} + \frac{R_1^4}{12} \right). \quad (3.42)$$

Путь атомов углерода, рассчитанный по этому выражению, будет меньше действительного, поскольку не учитывается перемещение атомов при росте зародыша от 0 до R_1 . Увеличение пути атомов углерода в связи с изменением радиуса зародыша можно учесть, если вместо R_1 использовать значение $R_1/2^{1/3}$, соответствующее радиусу границы раздела объема зародыша. Тогда из выражения (3.42) общий путь, проходимый атомами углерода, составит $2,4 \cdot 10^6$ см. Работа A' переноса атомов углерода к поверхности зародыша определится как

$$A' = S_{\text{общ}} \eta S \frac{dV}{dx}. \quad (3.43)$$

В этом уравнении η – вязкость; S – площадь соприкосновения слоев; dV/dx – градиент скорости. Скорость V находится из первого закона Фика в зависимости от градиента концентрации

$$\frac{d\theta}{dt} = DS \frac{dc}{dx}, \quad 4\rho\pi r^2 \frac{dx}{dt} = 4D\pi r^2 \frac{dc}{dx}, \quad (3.44)$$

$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{\rho} \frac{dc}{dx}.$$

Полагая, что коэффициент диффузии D остается постоянным при изменении концентрации углерода в рассматриваемых пределах, а также взяв производную от выражения (3.44) и подставив ее в уравнение (3.43), получим зависимость, позволяющую вычислить работу переноса углерода к поверхности зародыша графита:

$$A = S_{\text{общ}} \eta S \frac{D}{\rho} \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (3.45)$$

После подстановки имеющихся данных ($D = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с [135]; $\rho = 1,5$ г/см³; $\Delta c = 2,5$ мас.% С; $\eta = 0,035$ г/см·с) для рассматриваемо-

го случая получим значение работы переноса атомов углерода: $A = 3,05 \cdot 10^9$ Дж к зародышу критического размера.

Работа переноса атомов углерода к поверхности зародыша графита может быть также оценена по энергии активации диффузионного переноса

$$A' = E_{\text{диф}} N / N_0 \quad (3.46)$$

Энергия активации диффузии углерода в жидком железе составляет 14 ккал/моль [136]. Вычисленная по этому уравнению $A = 4,8 \cdot 10^{-8}$ Дж.

Работа образования зародыша критического размера без учета подвода частиц углерода к поверхности кристалла определяется по Гиббсу:

$$A = \frac{1}{3} \sigma S = 5,8 \cdot 10^{-14} \text{ Дж.} \quad (3.47)$$

В этом уравнении σ — межфазное натяжение на границе Fe—C; S — поверхность раздела. Из приведенных расчетов следует, что лимитирующим этапом в образовании и росте графитовых зародышей является диффузия углерода к их поверхности.

В работе [137] приведены данные по изменению плотности чугуна после обработки его магнием, которые могут служить дополнительной информацией о характере процессов растворения магниевых сплавов.

Плотность исходного чугуна, содержащего 3,3 мас.% Si, 3,26 мас.% C, 0,64 мас.% Mn, 0,16 мас.% P и 0,05 мас.% S, изменяется линейно (рис. 37). Температурный коэффициент плотности $\gamma = d\rho/dT$, характеризующий термическое расширение расплава и определяющийся прочностью связей между атомами, составляет — 0,0085.

На рис. 38 приведено изменение плотности чугуна, обработанного магнием при 1360 и 1450°C. После обработки чугуна магнием его объем заметно увеличивается. Так, если при 1360°C его удельный объем составлял 0,143 см³/г, то через 20 мин после обработки — 0,147 — 0,148 см³/г. Подобная закономерность имеет место и при 1450°C. Через 10–12 мин после начала модифицирования плотность чугуна начинает заметно снижаться. По-видимому, к этому времени магний начинает выделяться в газовую фазу в виде мелких пузырьков, равномерно распределенных в массе металла. Интересно отметить, что изменение плотности чугуна в начальный период обработки при 1360°C больше, чем при 1450°C, т.е. с увеличением температуры общий объем пузырьков, растворенных в металле, уменьшается, хотя растворимость магния в чугуне должна возрастать. Очевидно, с ростом температуры повышается разность $T_{\text{чуг}} - T_{\text{кип}}^{\text{Mg}}$, а, следовательно, большее количество магния переходит в газовую фазу в начальный период обработки. На 15–20-й минуте после ввода магния кривые плотностей пересекаются, и происходит увеличение плотности, более значительное для чугуна, обработанного при высоких температурах. Последний имеет пониженную вязкость, способствующую коагуляции и выделению пузырьков в газовую фазу. Подобные же зависимости наблюдаются при измерении плотности чугунов, обработанных Mg—Ni и Mg—Si сплавами (рис. 38).

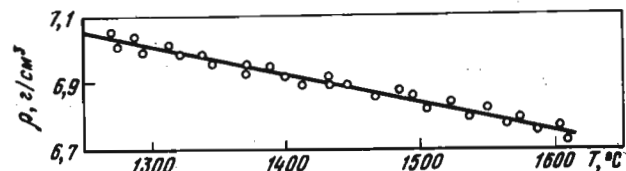


Рис. 37. Плотность чугуна в интервале температур 1260–1620°C

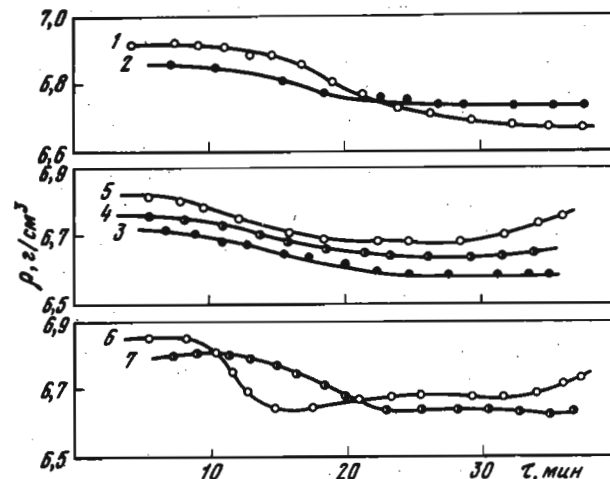


Рис. 38. Изменение плотности чугуна, обработанного магнием (1, 2), Mg—Ni (3–5) и Mg—Si (6, 7) сплавами

1 — 1360°C; 2 — 1450°C; 3 — 20; 4 — 70; 5 — 90; 6 — 15; 7 — 80 мас.% Mg

Плотность жидких чугунов, обработанных чистым магнием, несколько выше, чем чугунов, обработанных его сплавами, а уменьшение магния в лигатуре приводит к более заметному уменьшению плотности чугуна. Следовательно, чем выше содержание магния в сплаве, тем большая доля его испаряется из чугуна в начальный период после обработки.

3.3. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ДЕМОДИФИКАТОРОВ НА КИНЕТИКУ РАСТВОРЕНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ И АКТИВНОСТЬ МАГНИЯ

Небольшие добавки элементов-демоцификаторов вряд ли могут сильно изменить вязкость расплавов. Наибольшее влияние их обусловлено резким снижением поверхностного натяжения металла и связанного с ним падения межфазного натяжения $\sigma_{\text{ТЖ}}$ на границе графит — металл [138], а также уменьшением растворимости углерода.

Для проверки этих предположений изучалось влияние элементов-демоцификаторов Ti, Sb, Pb на поверхностное натяжение чугуна, обработанного магнием, а также на кинетику растворения и активность магния, вводимого в чугун.

На рис. 39 приведены результаты измерения поверхностного натяжения чугуна, содержащего 4,5 мас.% С; 0,1 мас.% Mn; 0,02 мас.% P и 0,015 мас.% S. При 1300°C поверхностное натяжение его равно 1000 Дж/см. Введение магния в первые 3–4 мин резко повышает σ , а затем наблюдается незначительное ее снижение (1). Остальные кривые относятся к железоуглеродистым расплавам с расчетными добавками 0,1 мас.% Ti (2), 0,1 мас.% Sb (3) и 0,12 мас.% Pb (4).

Как и следовало ожидать, введение этих элементов снижает поверхностное натяжение как исходного расплава, так и расплава, обработанного магнием. Повышение поверхностного натяжения чугуна после модифицирования магнием объясняют обычно уменьшением содержания капиллярно-активных примесей в поверхностном слое [120]. Понижение поверхностного натяжения в присутствии элементов-демоцификаторов обусловлено тем, что, будучи сами капиллярно-активными, они вытесняются в поверхностный слой, снижая σ .

Изучение кинетики растворения и активности вводимого в чугун магния под влиянием растворенных элементов проводилось методом ЭДС при помощи описанного ранее гальванического элемента. Изменения σ в зависимости от времени для чугунов, содержащих элементы-демоцификаторы, приведены на рис. 39. Сопоставление полученных кривых показывает, что остаточное содержание магния и скорость его испарения в значительной степени зависят от присутствия элемента-демоцификатора. Так, в железоуглеродистом расплаве (1) удаление магния (подъем кривой) происходит сравнительно медленно и горизонтальный участок, соответствующий постоянной остаточной концентрации магния, достигается через 10–15 мин после начала модифицирования. В присутствии элементов-демоцификаторов магний удаляется значительно быстрее.

Из рис. 40 следует, что все изученные элементы-демоцификаторы понижают термодинамическую активность магния. Возможно также, что имеет место адсорбция атомов этих элементов на поверхности графитовых зародышей и это препятствует их росту.

При рассмотрении вопроса влияния физико-химических свойств жидкого металла на скорость роста зародыша мы несколько упростим задачу. Примем, как это ранее показано, что скорость формирования глобуля определяется только диффузионным этапом. Тогда концентрация углерода вблизи частицы графита определяется его растворимостью. Последняя для мелких частиц сферической формы подчиняется, как известно, уравнению Томпсона – Фрейндлиха

$$\ln \frac{a_r}{a} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r} \quad (3.48)$$

в котором a_r , a – активность углерода в равновесии с частицами радиуса r и ∞ .

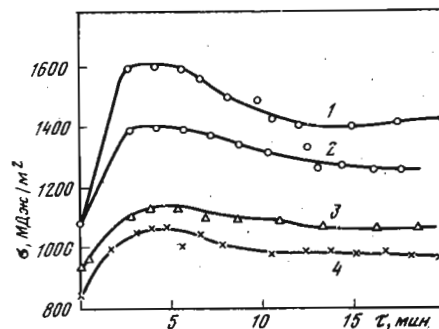


Рис. 39. Поверхностное натяжение магнивого чугуна, содержащего элементы-демоцификаторы
1 – чугун с 0,3 мас.% Mg; 2 – 0,1 мас.% Ti; 3 – 0,1 мас.% Sb; 4 – 0,1 мас.% Pb

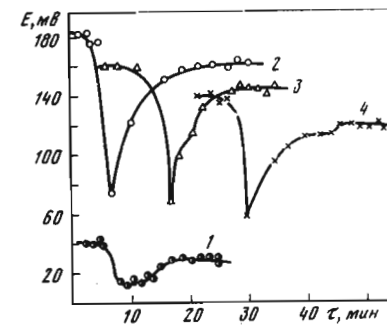


Рис. 40. Изменение ЭДС при обработке чугуна магнием, содержащего демоцификаторы (0,1 мас.%)
1 – для расплавов Fe-C; 2 – Fe-C-Sb; 3 – Fe-C-Pb; 4 – Fe-C-Ti

Далее проанализируем поведение двух частичек: растворяющейся $r_1 < r_{кр}$ и образующегося глобуля $r_2 > r_{кр}$. Для каждой из них используем уравнение (3.48). Пусть диффузия атомов углерода в жидком металле является стационарной. Тогда ее скорость можно описать уравнением Фика

$$dQ/d\tau = D(B/x)(a_{r_1} - a_{r_2}),$$

где B/x – отношение поверхности к пути диффузии; $\partial Q/\partial \tau$ – масса, переносимая в единицу времени; D – коэффициент диффузии.

Используя уравнение (1.31) для преобразования (1.32), получим

$$\frac{dQ}{d\tau} = D \left(\frac{B}{x} \right) a \left\{ \exp \left(\frac{2M\sigma}{RT\rho r_1} \right) - \exp \left(\frac{2M\sigma}{RT\rho r_2} \right) \right\} \quad (3.49)$$

Перейдем от изменения массы к приращению радиуса и после подстановки в выражение (1.33) значения коэффициента диффузии из уравнения Стокса – Эйнштейна

$$D = kT/3\pi d\eta$$

получим

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{kTa}{12\pi^2 r^2 \eta \rho d} \left(\frac{B}{x} \right) \left\{ \exp \left(\frac{2M\sigma}{RT\rho r_1} \right) - \exp \left(\frac{2M\sigma}{RT\rho r_2} \right) \right\} \quad (3.50)$$

в котором d – диаметр диффундирующей частицы.

Таким образом, скорость формирования глобуля графита увеличивается вместе с межфазным натяжением графит – металл и активностью углерода; она обратно пропорциональна вязкости расплава, его плотности и диаметру диффундирующей частицы.

Конечно, уравнение (3.50) лишь в первом приближении отражает процесс формирования глобулей, так как при модифицировании наряду с диффузией накладываются эффекты интенсивного перемешивания металла, изменение содержания примесей и т.д. Все же оно позволяет в какой-то степени проследить влияние физико-химических свойств чугуна на процесс роста зародыша графита в расплаве.

3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ГЛУБИНЫ ПОГРУЖЕНИЯ ЛИГАТУРЫ В ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ ПРИ ЕЕ РАСТВОРЕНИИ

Из практики получения высокопрочных чугунов известно, что соотношение между количеством усвоенного магния и выделившегося из жидкого металла в виде паров определяется термодинамическими свойствами сплава. Однако до настоящего времени отсутствуют даже качественные зависимости между свойствами лигатуры и количеством магния, теряющегося с газовой фазой. Представляет поэтому интерес оценить критические размеры пузырьков газообразного магния, образующихся на поверхности растворяющейся лигатуры, определить оптимальную глубину ее погружения в жидкий металл в зависимости от состава и других физико-химических свойств. Решение этого вопроса позволит более обоснованно подойти к выбору композиций и состава лигатур для модифицирования с целью максимального использования элемента-модификатора.

Интенсивность образования пузырьков газа, содержащих пары магния или кальция, на поверхности сплава в общем виде, согласно теории Фольмера [139], можно выразить уравнением

$$\frac{dn}{dr} = \frac{NkT}{h} \exp \left\{ - \frac{(\Delta f_0^* + W_{\max})}{kT} \right\}, \quad (3.51)$$

в котором n – число пузырьков на единицу поверхности; Δf_0^* – энергия перемещения молекулы относительно соседних молекул в направлении к поверхности раздела фаз; W_{\max} – работа, необходимая для образования зародыша критических размеров на плоскости раздела фаз.

Последняя может быть написана в следующем виде [140]:

$$W_{\max} = \frac{16\pi\sigma_{жг}^3}{3(\Delta P)^2} f(\theta). \quad (3.52)$$

Величина Δf_0^* может быть найдена из известного отношения

$$D_{Mg} = D_{Mg}^0 \exp \left\{ - \frac{\Delta f_0^*}{kT} \right\},$$

$$\Delta f_0^* = kT \frac{D_{Mg}}{D_{Mg}^0}, \quad (3.53)$$

тогда

$$\frac{dn}{dr} = \frac{NkT}{nD_0} \exp \left\{ \left[\frac{16\pi\sigma_{жг}}{3(\Delta P)^2} \right] f \left(\frac{\theta}{kT} \right) \right\}. \quad (3.54)$$

Проанализируем вклад каждого члена и способы их нахождения.

Отношение D/D_0 находится экспериментальным путем из температурной зависимости коэффициентов диффузии для каждого исследуемого состава. Величина $\sigma_{жг}$ представляет собой поверхностное натяжение на границе жидкий сплав – газ и находится также из экспериментальных данных.

Вклад от $f(\theta)$ представляется функцией краевого угла при отрыве пузырька. Эта функция может быть вычислена из следующих условий. Отдельный пузырек, образовавшийся на поверхности раздела, продолжает расти, например, за счет испарения элемента при неизменном краевом угле. До тех пор, пока поверхностное натяжение превышает подъемную силу, пузырек находится на поверхности раздела. При достижении максимального допустимого размера, называемого отрывным объемом V_A , пузырек отрывается от поверхности, на которой он сформировался. Васфорт и Адамс [141] произвели приближенное интегрирование дифференциальных уравнений, описывающих состояние газового пузыря до момента отрыва. С помощью приведенных ими таблиц оказалось возможным представить графически зависимость максимального размера пузыря $V_{\max} = f(\theta)$ путем введения безразмерной величины a .

Для нашего случая

$$a = (2\sigma_{жг}/g(\rho_{ж} - \rho_{г}))^{1/2}. \quad (3.55)$$

Зная a и θ , можно с помощью функции θ вычислить размер пузыря $V_{\max} = V_A$, при котором он отрывается от поверхности раздела.

Следующий член уравнения (3.54) ΔP представляет перепад давлений между упругостью пара магния в растворяющемся сплаве и давлением паров магния в пузырьке. Входящие в него параметры могут быть использованы для нахождения необходимой глубины погружения в жидкий металл сплавов, содержащих, например, кальций и магний; при которой отсутствуют выбросы металла и пирозффект сведен к минимуму.

При погружении магния в жидкий металл начинается его испарение с образованием пузырьков вследствие высокой упругости пара магния P_{Mg} , которая существенно возрастает с температурой. Упругости пара магния противостоят два фактора: высота столба жидкого металла γh и атмосферное давление $P_{атм}$. Увеличивая, например, $P_{атм}$ (автоклавный процесс), можно добиться равенства

$$P_{Mg} = P_{атм} + \gamma h, \quad (3.56)$$

при котором растворение магния в металле будет протекать без существенного кипения. Достичь равенства (3.51) можно изменением и

другого слагаемого (γh) – увеличением высоты столба металла при постоянном атмосферном давлении. Величина упругости пара магния в зависимости от температуры может быть вычислена из уравнения

$$\lg P = AT^{-1} + B \lg T + CT + D \quad (\text{мм рт. ст.}), \quad (3.57)$$

в котором $A=7844,23$; $B=2,72798$; $C \cdot 10^3=0,25484$ и $D=16,79743$. Графическая зависимость $\lg P_{\text{Mg}} = f(T)$ приведена на рис. 41. Влияние третьего члена в уравнении (3.56) (γh) при атмосферном давлении позволяет оценить рис. 42. Здесь на оси абсцисс нанесена высота столба металла, а по оси ординат – создаваемое им давление в мм рт. ст. Сопоставление этих двух графиков дает возможность выбрать условия, при которых растворение магния в металле будет протекать без заметного кипения. Так, например, если температура процесса задана 1500 К, то упругость паров магния составляет при этом 1700 мм рт. ст. (пунктирные линии на рис. 41). Задав по оси ординат эту величину, находим на оси абсцисс значение 1800 мм (пунктирные линии на рис. 42). Таким образом, для того чтобы при атмосферном давлении и температуре 1500 К процесс протекал без кипения, его необходимо погрузить в металл на глубину 1800 мм. Если процесс растворения проводится в автоклаве под давлением, например, 2 атм, то для расчета на оси абсцисс (рис. 42) откладывается величина $1700 - 760 = 940$ мм рт. ст. В этом случае растворимый металл необходимо погружать в растворитель уже на глубину лишь 300–400 мм.

Перейдем теперь к определению глубины погружения магния в жидкий металл в виде сплава. Упругости пара над сплавом, которые значительно ниже, чем над чистым магнием, могут быть вычислены из приведенных ранее термодинамических характеристик сплавов по известному уравнению

$$P_{\text{Mg}}^{\text{спл}} = P_{\text{Mg}}^0 a_{\text{Mg}}$$

Здесь $P_{\text{Mg}}^{\text{спл}}$ – упругость паров магния над сплавом; P_{Mg}^0 – упругость паров жидкого магния (рис. 41), a_{Mg} – активность магния в сплаве. На рис. 43 приведены упругости магния в исследованных сплавах, которые могут быть использованы далее для оценки глубины погружения магния в металл для растворения предложенным выше методом, как и для чистого магния.

Уравнение (3.16) может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{NkTD}{\eta D_0} \exp \left\{ - \frac{16\pi\sigma_{\text{жг}}^3}{[P_{\text{Mg}}^0 a_{\text{Mg}} - (P_{\text{атм}} + \gamma h)]^2} \right\} \frac{f(\theta)}{kT}, \quad (3.58)$$

из которого следует, что интенсивность образования пузырей на поверхности раздела жидкий металл – растворяющийся сплав зависит от коэффициента диффузии модификаторов в сплаве, поверхностного натяжения, активности испаряющегося элемента, а также плотности металла, высоты его столба и геометрии зародыша.

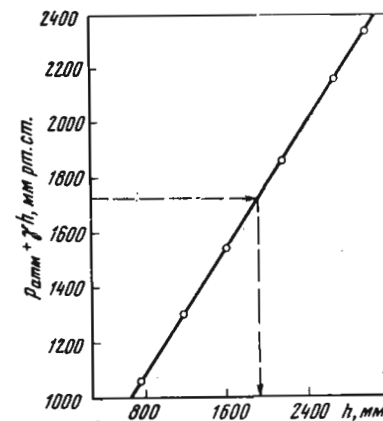
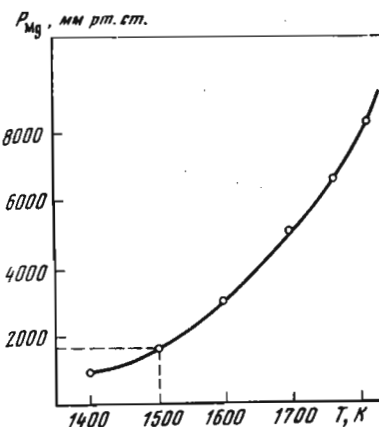


Рис. 41. Зависимость упругости пара Mg от температуры

Рис. 42. Зависимость между высотой столба металла h и создаваемым им давлением

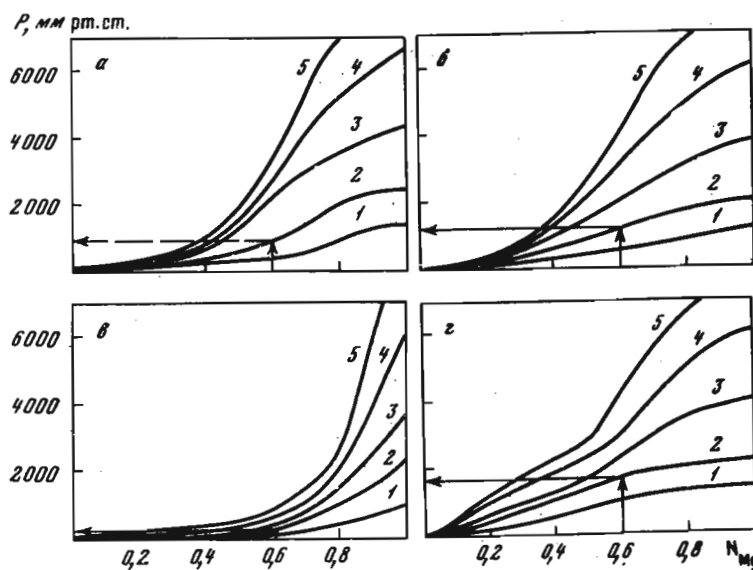


Рис. 43. Упругости паров Mg в сплаве при различных температурах и переменном содержании Mg в лигатуре в системах Mg–Ni (а), Mg–Si (б), Mg–Pb (в) и Mg–Cu (г)
1 – 1400; 2 – 1500; 3 – 1600; 4 – 1700; 5 – 1800 К

3.5. РАСТВОРЕНИЕ ЦЕРИЯ В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВАХ

Для изучения кинетики растворения церия в железоуглеродистых расплавах использовались две методики. В одной из них замерялось изменение температур чугуна и введенной навески церия в процессе ее растворения. Разность между этими температурами, с учетом соответствующих теплотерь, обусловлена суммой тепловых эффектов растворения церия и его взаимодействия с элементами, присутствующими в жидком чугуне. Изменяя условия опыта (химический состав расплава, атмосферу печи) и зная тепловые эффекты взаимодействия церия с растворенными элементами при данной температуре, можно оценить количество церия, пошедшего на образование химических соединений с растворенными элементами, и его количество, перешедшее в железоуглеродистый расплав. Другой метод определения концентрации растворяемого элемента в жидких расплавах основан на измерении электродвижущих сил в высокотемпературных гальванических ячейках, описанный выше.

Метод тепловых замеров. Схема установки измерения тепловых эффектов приведена на рис. 44. опыты проводились в печи угольного сопротивления, в графитовый нагреватель которой устанавливался алундовый чехол для создания нейтральной атмосферы. Тигель с навеской 150 г металла помещался в изотермическую зону печи. В реакционную зону вводилось две термопары. Горячий спай одной из них помещался над поверхностью чугуна, а после расплавления последнего вводился внутрь металла. На спае другой термопары закреплялась навеска церия и до расплавления металла помещалась в верхней части печи, на уровне молибденовых экранов. Холодные спаи термопар через переключатели соединялись с потенциометром или шлейфовым осциллографом Н-700. В процессе разогрева и плавления металла включался форвакуумный насос и из печи откачивался газ до разряжения 10^{-2} мм рт. ст., а затем вводился аргон, содержащий 0,0001 об. % кислорода.

При достижении температуры 1400°C термопара переключалась с потенциометра на осциллограф, и на фотопленке регистрировались исходные показатели температуры жидкого чугуна. Затем вторая термопара с навеской церия 0,8 г на горячем спае вводилась в жидкий чугун и ее показания, т.е. процесс нагрева и растворения церия в жидком чугуне, также фиксировался на ленте осциллографа, пропускаемой со скоростью 40 мм/с. Относительная ошибка измерений температуры составляла $\pm 2^{\circ}$.

На рис. 45 приведены осциллограммы измерения температуры металла и навески церия в процессе ее растворения. Вначале изучалось влияние атмосферы печи на кинетику растворения Се в армо-железе. Кривая 1 рис. 45 относится к растворению Се в железе, расплавленном в окислительной атмосфере, а кривая 2 – в атмосфере очищенного аргона. Их сопоставление показывает, что в начальный период (60–75 с) окислительная атмосфера несколько влияет на повышение температуры растворителя. Естественно предположить, что концентрация кислорода

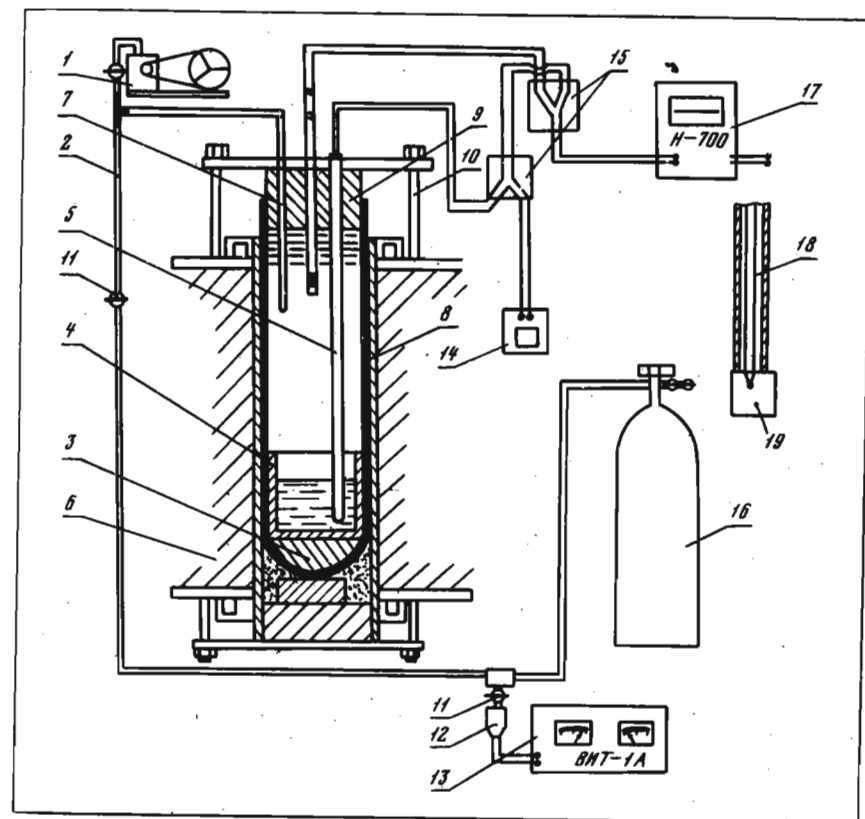


Рис. 44. Схема установки для определения растворимости Се в чугуне. 1 – форвакуумный насос; 2 – вакуумная трубка; 3 – алундовая засыпка; 4 – тигель с чугуном; 5 – термопара для измерения температуры чугуна; 6 – печь сопротивления; 7 – алундовая трубка для дегазации системы; 8 – алундовый чехол; 9 – резиновая трубка; 10 – поджимные винты; 11 – система кранов; 12, 13 – вакуумметры; 14 – потенциометр ЭПП-1; 15 – переключатели; 16 – резервуары с аргоном; 17 – трансформатор 20 кв; 18 – осциллограф Н-700; 19 – навеска церия

в металле в первом случае несколько выше и при растворении часть Се связывается в окислы с выделением тепла. Этот процесс окисления в основном заканчивается на второй минуте с начала растворения, и дальнейший процесс протекает без существенных тепловых эффектов, хотя за счет незначительного окисления сохраняется некоторая разность температур между навеской церия и расплавленным железом. При растворении церия в железе, расплавленном в нейтральной атмосфере, теплота растворения превалирует над экзотермическими реакциями и в течение всего процесса температура растворяемой навески не превышает температуры жидкого металла (рис. 45, 2). Сравнение кри-

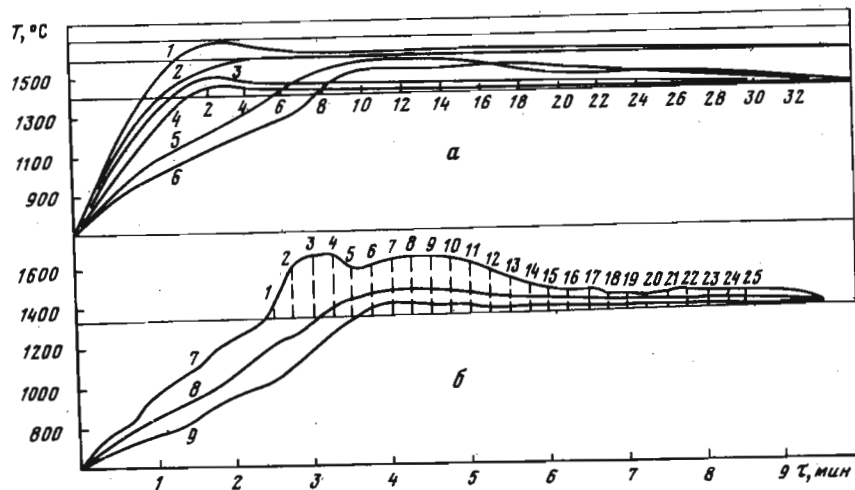
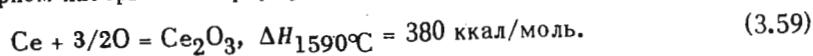


Рис. 45. Изменение температуры навески Ce в процессе ее растворения

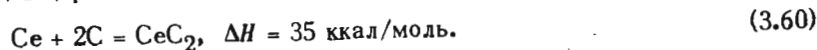
1, 2 – армо-железо под окислительной и нейтральной атмосферой; 3 – расплав Fe–C под нейтральной атмосферой; 4 – ферроцерий в чугуна; 5 – Fe–C_{нас} с 2,5 мас. % Si; 6 – Fe–C_{нас} с 45 мас. % Si; 7 – чугун с 1,2 мас. % S; 8 – 0,55 мас. % S; 9 – чугун с 0,36 мас. % S

вых 1 и 2 позволяет объяснить их различие за счет окисления церия. Предпочтение отдается соединению Ce₂O₃, как имеющему наименьшую свободную энергию образования из элементов в исследуемом температурном интервале по формуле

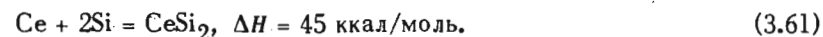


Оказалось, что суммарное количество тепла за 140 с составляет 27,5 кал и выделяется при взаимодействии 0,22 г Ce с 0,0034 г O₂. Так как содержание кислорода в железе при температуре 1590°C меняется от 0,03 до 0,21 об. % [142, 143], количество раскисленного церием железа за этот же период изменяется от 1,7 до 11 г. Следовательно, по мере растворения церия граница его взаимодействия с кислородом перемещается от поверхности растворяемого тела в глубь металла, и через 140 с тепловой эффект от окисления Ce термпарой не улавливается, хотя процесс взаимодействия Ce с кислородом, растворенным в железе, продолжается и далее.

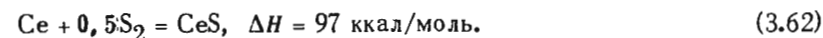
При растворении церия в железе, насыщенном углеродом (рис. 45, 3) и расплавленном в нейтральной атмосфере, температура растворяющейся навески почти 8 мин остается на 35–40° выше температуры чугуна, что можно объяснить экзотермической реакцией образования карбидов церия



По окончании взаимодействия Ce и C температуры навески и чугуна становятся равными. Кривая 4 относится к растворению ферроцерия в жидком чугуна. Как и следовало ожидать, теплота растворения этого сплава значительно выше, чем чистого церия, и почти сопоставима с тепловым эффектом образования карбидов CeC₂. Поэтому температура навески Fe–Ce в процессе взаимодействия с расплавом мало отличается от температуры чугуна; после окончания взаимодействия они становятся равными. И, наконец, кривые 5, 6 отражают кинетику растворения церия в Fe–C расплавах, содержащих 2,5 и 45 мас. % Si. В этом случае температура навески растворяющегося Ce существенно превышает температуру растворителя и пропорциональна концентрации в расплаве, что может быть объяснено протеканием экзотермической реакции образования карбидов и силицидов церия



Кривые 7–9, приведенные на рис. 45, относятся к изменению температуры навески церия при растворении ее в расплавах Fe–C, содержащих соответственно 1,2; 0,55 и 0,3 мас. % S. В данном случае температура навески существенно превышает температуру чугуна, причем температура навески тем выше, чем больше серы содержится в металле. Тепловой эффект при взаимодействии навески с металлом получается в данном случае за счет образования сульфидов Ce. Оценка теплового эффекта образования сульфидов Ce приведена применительно к соединению CeS, для которого имеются следующие термодинамические данные:



При анализе процесса взаимодействия церия с расплавленным чугуном важно оценить изменение веса растворяющейся навески во времени, определить количество растворяющегося церия в расплаве и провзаимодействовавшего с примесями чугуна, рассчитать энергии активации процесса растворения и установить его режимы.

Для решения этих вопросов можно использовать следующий метод расчета. Балансовое уравнение, связывающее $\Delta Q_{\text{хим}}$ – количество тепла, выделяющееся в результате взаимодействия церия с растворенными элементами, с количеством тепла, пошедшего на нагрев жидкого чугуна ΔQ_4 , растворяемого вещества ΔQ_M , а также теплотой его растворения ΔQ_R , смешения $\Delta Q_{\text{см}}$ можно записать в следующем виде:

$$\Delta Q_{\text{хим}} = \Delta Q_4 + \Delta Q_M + \Delta Q_R - \Delta Q_{\text{см}} \quad (3.63)$$

или

$$\frac{\Delta H_T}{M} \Delta x_{\text{вз}} = \Delta Q_4 + \Delta Q_M + \frac{Z}{M} (\Delta g - \Delta x_{\text{вз}}) - \frac{Q_{\text{см}}}{M} \Delta x_{\text{вз}}, \quad (3.64)$$

в котором ΔH_T – тепловой эффект реакции взаимодействия церия с растворенным элементом; M – молекулярный вес церия; Z – скрытая теплота плавления церия; $\Delta x_{\text{вз}}$ – весовое количество церия, пошедшее

го на реакцию за период $\Delta\tau$; Δg – весовое количество церия, израсходованное в процессе растворения на период $\Delta\tau$.

Уравнение (3.64) позволяет определить $\Delta x_{\text{вз}}$ – количество Се, пошедшего на химическое взаимодействие. Для нахождения последнего необходимо, однако, знать Δg и суммарное количество выделившегося при этом тепла за каждый отрезок времени $\Delta\tau$.

Полагая, что общее количество прореагировавшего из навески вещества пропорционально количеству тепла, пошедшего на нагрев растворяемого вещества, и количеству выделившегося тепла, характеризуемого площадью $S_{\text{Тек}}$, ограниченной линиями температуры растворяемого образца, температуры чугуна и абсциссой времени (рис. 45), введем коэффициент пропорциональности k , определяемый отношением первоначальной массы растворяемой навески G_M к $S_{\text{Об}}$:

$$k = G_M / S_{\text{Об}}$$

Масса прореагировавшего церия g к моменту времени τ в первом приближении (в дальнейшем g корректируется с учетом расхода тепла растворяемой навески на собственный нагрев, теплоту растворения и смешения) определится из соотношения

$$g = k S_{\text{Тек}} \quad (3.65)$$

откуда находится Δg по разности граничных значений g для $\Delta\tau$. Член ΔQ_4 , входящий в уравнение (3.63), можно рассчитать из следующего выражения:

$$\Delta Q_4 = \alpha F_M (t_M - t_H) \Delta\tau \quad (3.66)$$

Поверхность растворяемой навески F_H для каждого момента времени рассчитывается по количеству прореагировавшего вещества и из условия неизменности ее формы.

Коэффициент поверхностной теплопередачи α между жидким чугуном и растворяемым веществом находится из условия равенства теплот нагрева через поверхность F_H за период $d\tau$ и аккумулированной растворяемым образцом

$$\alpha F_H (t - t_H) d\tau = G_H C d t_H$$

или

$$\alpha = \frac{G_H C_H}{F_H (t - t_H)} \frac{d t_H}{d\tau} \quad (3.67)$$

По условиям опыта измерялась температура в центре растворяемого образца. Для определения температуры его поверхности t_H использовалось известное соотношение [144]

$$t_H = t_y + QR/2\lambda, \quad (3.68)$$

в котором

$$Q = \frac{G_H C_H}{F_H} \frac{d t_H}{d\tau} \quad (3.69)$$

Величина $d t_H / d\tau$, входящая в уравнения (3.67), (3.69), определялась по углу наклона кривой температуры образца в области, близкой к температуре чугуна. При расчете по уравнению (3.67) берется среднеарифметическая разность температур t_H и t , вычисленная из данных опыта (рис. 45). Следующий член уравнения (3.64) ΔQ_H определяется из соотношений

$$\begin{aligned} \Delta Q_{H(n)} &= Q_{H(n+1)} - Q_{H(n)} + \Delta g_n C_H (t_H - t_{\text{ч}}), \\ Q &= (G_H - g) C_H (t_H - t_{\text{ч}}). \end{aligned} \quad (3.70)$$

Решая уравнение (3.64), находим $\Delta x_{\text{вз}}$ и Δg . Суммированием теплот $\Delta Q_{\text{ч}}$, ΔQ_M , ΔQ_D за период $\Delta\tau$ определяется количество теплоты, выделяемой в результате химического взаимодействия церия с элементами $\Delta Q_{\text{хим}}$, сложение которых по времени дает общее количество выделяющегося тепла за процесс в целом $Q_{\text{хим}}$. По величинам $\Delta Q_{\text{хим}}$, $Q_{\text{хим}}$ производится корректировка, учитывающая расход церия на теплоту растворения и собственный нагрев:

$$\Delta g_n = \frac{G_H}{Q_{\text{хим}}} \Delta Q_{\text{хим}(n)} \quad (3.71)$$

Полученные данные позволяют по уравнению (3.64) определить количество химически провзаимодействовавшего ($\Delta x_{\text{вз}}$) и растворенного ($\Delta g - \Delta x$) церия в чугуне для последовательно текущего времени $\Delta\tau$. Изменение массы церия, погруженного в жидкий чугун, вычисленное на основании полученных экспериментальных данных по уравнению (3.64), представлено на рис. 46.

Кривые 1–3 рис. 46 относятся к растворению навески церия в железоуглеродистых расплавах, содержащих S, а 4–6 отражают изменение навески церия в расплавах Fe–C_{нас}–Si.

Анализ данных кривых позволяет утверждать, что изменение навески Се в чугуне подчиняется экспоненциальной зависимости

$$g = G(1 - e^{k\tau}). \quad (3.72)$$

Максимальная скорость изменения массы наблюдается в начале процесса и понижается в конце. Около 80% образца растворяется в первые четыре минуты, а весь процесс для данных условий продолжается 7–9 мин. Влияние элементов, присутствующих в чугуне, на особенности кинетики его растворения также можно отметить лишь для начального периода растворения. Действительно, как повышение кремния, так и снижение серы в Fe–C расплаве задерживает начало растворения Се, хотя заканчивается процесс практически в одно и то же время. Кривые 4–6 характеризуют высокое количество Се, перешедшего в расплав без химического взаимодействия с примесями, растворенными в чугуне. Для сплавов Fe–C максимальная скорость растворения наблюдается в начальный период процесса (2–4 мин) и составляет 0,2–0,3 г/мин. К

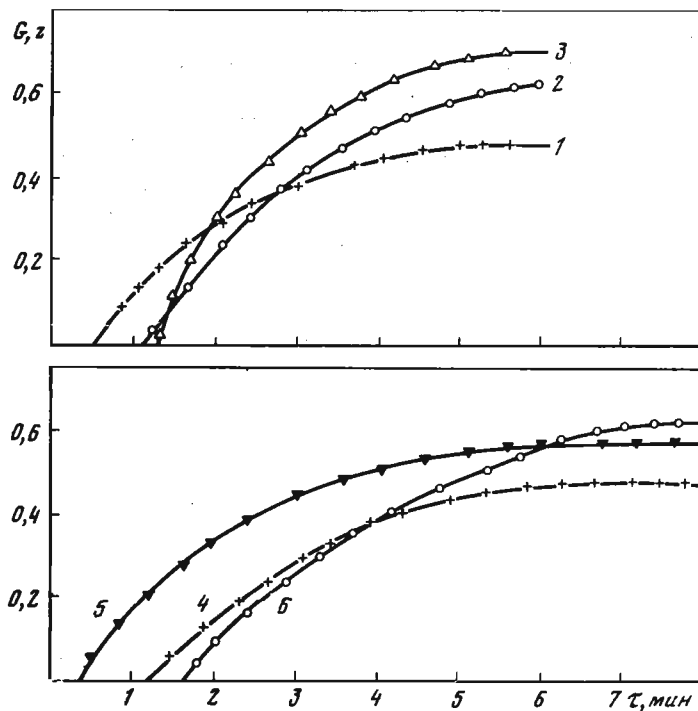


Рис. 46. Скорость растворения Се в расплавах
 1 — чугуны с 1,2 мас. % S; 2 — 0,55 мас. % S; 3 —
 0,36 мас. % S; 4 — Fe-C; 5 — Fe-C — 2,5 мас. % Si; 6 —
 Fe-C — 45 мас. % Si

к концу процесса скорость растворения резко уменьшается ввиду сокращения поверхности реагирования и объема растворимой навески.

Количество растворенного Се заметно уменьшается с увеличением содержания серы в расплаве (рис. 29, 4-6). Так, при содержании в чугуне 0,35 мас. % S количество Се, усвоенное расплавом, составило 87 мас. % от растворимого образца, а при содержании серы 1,2 мас. % оно понизилось до 60 мас. %. В соответствии с этим увеличилось количество церия, пошедшее на химическое взаимодействие и образование сульфидов.

Если принять, что растворение церия происходит в прилегающем микрообъеме чугуна, имеющем температуру навески, а изменение содержания серы в чугуне с 0,36 до 1,2 мас. % не оказывает влияния на диффузию растворенного церия, то можно оценить энергию активации скорости растворения k при различных температурах. Как уже отмечалось выше, скорость поступления в раствор атомов растворимого вещества в условиях кинетического режима равна

$$g = G \left[1 - \exp \left(-\beta \frac{F}{V} \tau \right) \right], \quad (3.73)$$

а для диффузионного процесса

$$g = G \left[1 - \exp \left(-\frac{D}{\sigma} \frac{F}{V} \tau \right) \right]. \quad (3.74)$$

Здесь F/V — отношение площади границы раздела к объему раствора; D — коэффициент диффузии атомов растворимого вещества в растворителе; β — коэффициент, характеризующий частоту актов отрыва атома от поверхности твердой фазы.

Преобразуем уравнение (4.73) в равенство

$$\frac{G}{G-g} = \exp \left(-\beta \frac{F}{V} \tau \right).$$

После его логарифмирования и замены $\beta F/V$ коэффициентом k получим выражение

$$\ln [G/(G-g)] = k\tau. \quad (3.75)$$

характеризующее относительное изменение навески растворимого вещества в зависимости от времени растворения τ , в котором k является константой скорости реакции. Построив график в координатах $\ln[G/(G-g)] - \tau$, можно определить величину k . Из расчетов следует, что константа k в рассматриваемом интервале концентраций почти не изменяется по ходу процесса. Это свидетельствует о том, что растворение церия в чугуне представляет собой реакцию первого порядка. Энергия активации растворения Се, вычисленная по этим данным, невелика и составляет 2,0 ккал/моль, что свидетельствует о диффузионном характере процесса.

На рис. 47 приведено количество тепла $Q_{\text{хим}}$, выделяющееся в процессе взаимодействия с серой, растворенной в металле. Как видно, с увеличением содержания серы в металле с 0,36 мас. % (3) до 1,2 мас. % (1) количество химического тепла, выделяющегося в результате взаимодействия Се с S, возрастает с 54 до 230 кал, в результате чего увеличивается разность между температурами навески и чугуна. Обратная зависимость наблюдается между теплотой растворения и содержанием серы в чугуне. Чем выше процент серы в расплаве, тем меньше Q_p и тем меньше растворимого вещества усваивается чугуном.

В расплавах Fe-C и Fe-C-Si основная масса навески, как и для расплава Fe-C-S, растворяется в первые 3-4 мин. Процесс заканчивается приблизительно за 8 мин и к концу периода растворения скорость u_p постоянна и не зависит от содержания кремния в чугуне. Количество выделяющегося тепла в результате химического взаимодействия Се с растворенным в чугуне углеродом и кремнием представлено на рис. 48. Для данных расплавов также наблюдается прямая зависимость между содержанием кремния в расплаве Fe-C и $Q_{\text{хим}}$, следовательно, и количеством растворимого вещества, пошедшего на образование силицидов церия.

Метод электродвижущих сил. На рис. 49 приведены кривые, отображающие изменение ЭДС по времени при растворении церия в железо-

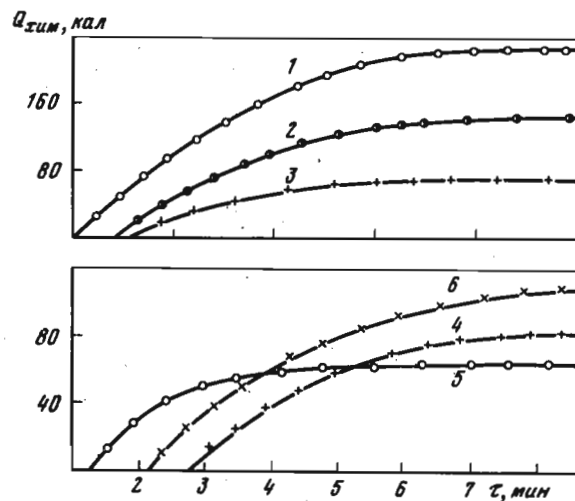


Рис. 47. Теплота, выделяющаяся в результате химического взаимодействия церия с серой и с растворенными элементами в кремнистых чугунах
Обозначения см. на рис. 46

углеродистых расплавах (1), в расплавах Fe-C_{нас}-Si с 0,9 мас. % Si (2) и в Fe-C-S, содержащем 0,28 мас. % S (3). Форма кривых однотипна и каждую из них можно разделить на три участка. Первый ($\Delta E = 410 \div 430$ мВ) относится к исходным потенциалам, до ввода церия в исследуемый чугун. На этом участке величины ЭДС в различных опытах отличаются друг от друга на 10–15 мВ, что обусловлено наличием паразитных потенциалов [145] и присутствием в исследуемых расплавах серы или кремния. Средний участок кривых начинается после введения церия и характеризует кинетику его растворения в чугуне. ЭДС элемента на этом участке снижается, поскольку происходит выравнивание концентраций по церию в обоих отделениях ячейки. Последний участок фиксирует величину установившейся ЭДС, отвечающей насыщению металлического расплава церием.

Сравнивая эти участки на кривых 1–3, можно отметить некоторые особенности растворения церия. Так, максимальное снижение ЭДС наблюдается для расплавов Fe-C; несколько меньшее понижение ЭДС отвечает расплавам Fe-C-Si и минимальное – в железоуглеродистых расплавах, содержащих серу. Подобная закономерность обусловлена, по-видимому, тем, что в системе Fe-C-S часть вводимого церия связывается в сульфиды. Для проверки высказанных положений и нахождения количественных значений a_{Ce}^C , a_{Ce}^{Si} и a_{Ce}^S были проведены дополнительные измерения по определению a_{Ce} в железоуглеродистых расплавах, в присутствии углерода, кремния и серы. Вычисленные активности Ce в зависимости от N_{Ce} в металле приведены на рис. 49.

Как и следовало ожидать, наибольшее изменение величины a_{Ce} при $a_{Ce} = const$ наблюдается в расплавах Fe-C, а наименьшее – в Fe-C-S. Используя данные рис. 49, 50, были рассчитаны концентрации растворенного церия в исследованных расплавах. Из уравнения

$$E = E_0 + \frac{BT}{nF} \ln \frac{C_{Ce} f_{Ce}}{C'_{Ce} f'_{Ce}}$$

имеем

$$C'_{Ce} f'_{Ce} = C_{Ce} f_{Ce} \exp \left(-\frac{\Delta E nF}{RT} \right). \quad (3.76)$$

Поскольку наиболее устойчивым из окислов Ce является Ce₂O₃, можно принять $n = 3$. Коэффициенты активности церия в стандарте f_{Ce} определялись по кривым насыщения его в чугуне (рис. 50). Определив, что $a_{Ce} = 1$ при $N_{Ce} = 1,4 \cdot 10^{-3}$; $8,0 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ соответственно для расплавов Fe-C, Fe-C-Si и Fe-C-S (1–3), проводилась нормировка стандарта относительно насыщенных концентраций церия и по ним рассчитывались a_{Ce} и f_{Ce} в разбавленных растворах. Подставляя вычисленные таким образом f_{Ce} , по уравнению (3.76) и рис. 50 определяли концентрацию церия, растворенного в исследуемом расплаве в каждый промежуток времени. Результаты этих расчетов приведены на рис. 50 и показывают, что при 1370–1380°C минимальное содержание Ce растворяется в чугуне, содержащем серу ($N_{Ce} = 0,4 \cdot 10^{-4}$), и максимальное – в расплаве Fe-C ($N_{Ce} = 1,0 \cdot 10^{-3}$). Для сравнения результатов на рис. 50 нанесены кривые 4–6, полученные на основании данных об изменении температур чугуна и введенной навески Ce в процессе

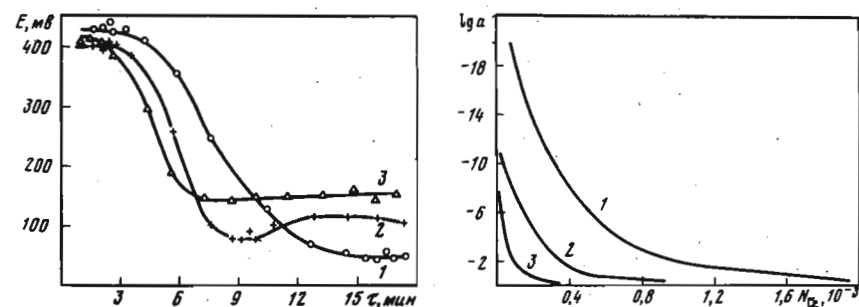


Рис. 48. Изменение ЭДС ячейки при растворении Ce в расплавах
1 – Fe-C_{нас}, 1370°C; 2 – Fe-C_{нас} с 0,9 мас. % Si, 1380°C; 3 – Fe-C_{нас} с 0,28 мас. % S, 1380°C

Рис. 49. Активность Ce в железоуглеродистых расплавах при 1380°C
Обозначения см. на рис. 48.

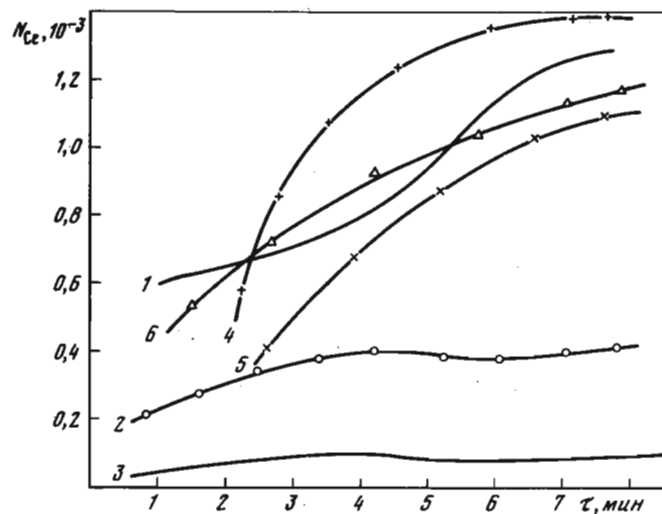


Рис. 50. Изменение концентрации Се в железоуглеродистых расплавах по ходу модифицирования при 1380°C

растворения в расплавах Fe-C_{нас}-S (0,35 мас.%), Fe-C_{нас}-Si (2,6 мас.%) и Fe-C_{нас}.

Согласно кривым 3, 4 содержание церия, определенное разными методами, в расплавах Fe-C_{нас}-S отличается на порядок величины. Предпочтение следует отдать, по-видимому, данным, полученным методом ЭДС. Завышенное содержание Се в расплаве Fe-C-S (4) получено из-за отсутствия учета влияния на коэффициент поверхностной теплопередачи резкого изменения температуры введенной навески Се за счет взаимодействия с серой и возникающего при этом интенсивного перемешивания металла. Значительно лучшее соответствие получено для данных о содержании церия в расплавах Fe-C-Si (кривые 2, 5), но и здесь расчеты на основе замера температур и введенной навески дали несколько высокие результаты. По-видимому, это в какой-то мере связано с различием состава расплавов по содержанию Si и вызываемому им изменению количества насыщенного углерода. Хорошее соответствие результатов изменения концентрации Се получено для расплавов Fe-C_{нас} (кривые 1, 6). Проведенное сравнение результатов, полученных различными методами, позволяет положительно относиться к применению метода тепловых замеров для исследования только спокойно протекающих процессов растворения без резкого подъема температуры растворяемой навески.

Полученные методом электродвижущих сил закономерности позволяют оценить порядок реакции растворения церия в металле. Продифференцировав уравнение (3.75) во времени τ , имеем

$$V_E = \frac{dE}{d\tau} = -\frac{RT}{3F} \frac{1}{a_{\text{Ce}(\tau)}} \frac{da_{\text{Ce}(\tau)}}{d\tau}, \quad (3.77)$$

скорость растворения Се в общем виде можно записать следующим образом:

$$da_{\text{Ce}(\tau)} / d\tau = k S a_{\text{Ce}(\tau)}^n. \quad (3.78)$$

Здесь k – константа скорости; S – поверхность растворяемой навески; n – порядок реакции.

Совместное решение уравнений (3.75), (3.77), (3.78) дает выражение

$$V_E = -\frac{RT}{3F} k S a_{\text{Ce}(\tau)}^{n-1}$$

или

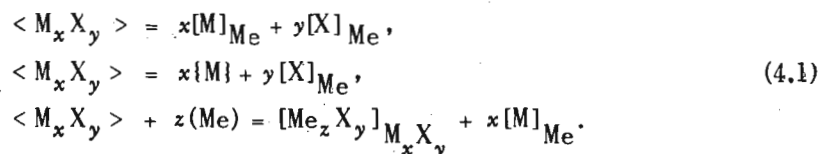
$$V_E = -\frac{RT}{3F} k S a_{\text{Ce}}^{n-1} \exp\left[-\Delta E \frac{3F}{RT} (n-1)\right]. \quad (3.79)$$

За порядок реакции принимается такое значение n , при котором обеспечивается постоянство значения константы скорости k . В нашем случае для второго участка кривых линейная зависимость k от поверхности растворяемой навески и скорости растворения Се наблюдается при $n=1$, т.е. исследуемая реакция имеет первый порядок. Этот вывод совпадает с ранее сделанным заключением о порядке реакции на основе данных о растворении церия в чугунах и значении константы скорости.

РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ОКИСЛОВ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

Большинство реакций, протекающих в металлургических агрегатах, являются гетерогенными и проходят на границе раздела газ – шлак, шлак – металл, металл – футеровка и т.д. Изучение скоростей этих реакций позволяет выявить неиспользованные резервы интенсификации металлургических процессов и наметить пути повышения стойкости огнеупорных материалов.

В данной главе рассматриваются процессы взаимодействия твердых окислов с расплавленным металлом, которые в общем случае могут быть записаны в виде обычных стехиометрических уравнений [146]



Приведенные в скобках символы означают: $\langle \rangle$ – твердое; $()$ – жидкое, $\{ \}$ – газообразное состояние; $[]$ – раствор.

Примером первой реакции может служить взаимодействие жидкого железа с алундовым огнеупором. При взаимодействии Fe с MgO (вторая реакция) равновесие не достигается из-за непрерывного испарения Mg и эта реакция протекает до полного исчезновения окисной фазы. И, наконец, в качестве примера для третьей реакции может служить взаимодействие окиси бериллия с жидким ураном.

Как уже отмечалось ранее, гетерогенные процессы протекают в несколько этапов. К ним относятся:

- 1) подвод реагентов к поверхности раздела фаз, который осуществляется молекулярной или конвективной диффузией;
- 2) собственно химический акт: разрушение кристаллической решетки, перераспределение электронов, адсорбция и десорбция частиц и т.д.;
- 3) отвод реагентов от поверхности взаимодействия путем диффузии.

От соотношения скоростей этих этапов зависит режим процесса. Выяснение его лимитирующих стадий позволяет найти эффективные методы его ускорения, а также там, где это необходимо, наметить возможные пути его замедления.

Характерные закономерности этого плана взаимодействий рассмотрены на примере растворения наиболее важных в практическом отношении систем, содержащих окислы хрома, кремния и алюминия.

4.1. РАСТВОРЕНИЕ ОКИСЛОВ ХРОМА
В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО СПЛАВАХ

Кинетика растворения окиси хрома в жидком железе изучалась в работах [2–6] растворением диска из исследуемого окисла в жидком металле. Несмотря на общность методов, в них по-разному оценен лимитирующий этап реакции. Им считали диффузию хрома в пленке жидкого шлака [147, 149], диффузию углерода [150] или кислорода [151] в объеме расплава. Подобные расхождения вызваны, по-видимому, недостаточным строгим соблюдением краевых условий задачи для вращающегося диска в жидкости, возможной эрозией контактирующей поверхности окисла с расплавом и, следовательно, заметными расхождениями в получаемых результатах.

Рассмотрим некоторые данные, приведенные на рис. 51 из работ [147, 148]. Прямые 1, 2 относятся соответственно к растворению Cr_2O_3 в жидком железе при 1600 и 1700°C, а прямые 3–5 описывают растворение Cr_2O_3 в железоуглеродистых расплавах при 1600°C, содержащих 0,5; 1,0 и 1,7 мас.% C. Растворение Cr_2O_3 линейно зависит от скорости вращения образца и увеличивается с ростом температуры и содержания углерода в расплаве. Процесс протекает в диффузионном режиме, и его лимитирующим этапом является диффузия продуктов реакции в жидком металле. При анализе структуры продольного разреза образцов из чистой Cr_2O_3 после взаимодействия с жидким металлом отмечается четкая поверхность раздела с образованием пленки незначительной толщины более темного цвета. В этом случае тормозящей стадией реакции является отвод хрома из диффузионной пленки в объем жидкости. По данным минералогического анализа, наряду с растворением твердого образца происходит частичное восстановление Cr_2O_3 до CrO за счет окисления углерода и железа.

Исходя из этого предположения проведен расчет коэффициентов диффузии хрома при растворении его из образца в жидкий металл. Поскольку углы наклона прямых на рис. 51 малы, а коэффициент диффузии углерода в жидком металле сравнительно высок [36], то можно полагать, что подвод углерода из объема металла не является лимитирующим этапом процесса. Наиболее вероятной тормозящей стадией реакции может быть отвод хрома из диффузионной пленки в объем жидкости. Поэтому в расчетном уравнении учитывали равновесную концентрацию хрома, рассчитанную из константы равновесия реакции восстановления Cr_2O_3 растворенным в металле углеродом.

Коэффициенты диффузии хрома в окисной пленке, рассчитанные по скорости растворения Cr_2O_3 в металле, следующие:

	1600°C	1700°C	1600°C	1600°C
C, мас.%	0,1	0,1	0,5	1,0
D, 10 ⁻⁶ см ² /с	0,38	0,47	0,33	0,11

Полученные данные подтверждают вывод о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия реагирующего вещества через окисную пленку, образующуюся на поверхности образца.

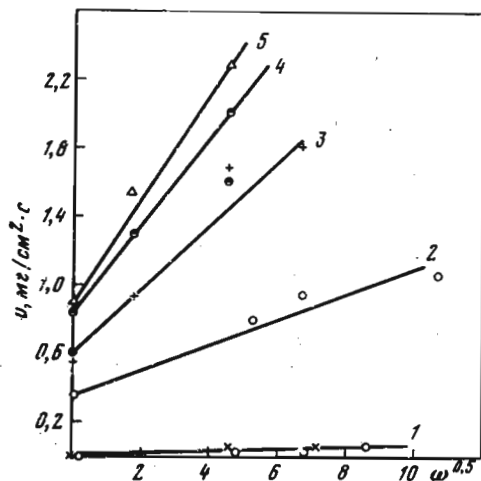
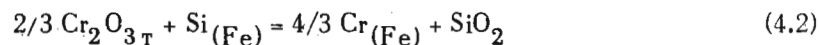


Рис. 51. Зависимость скорости растворения образцов Cr_2O_3 в жидком железе

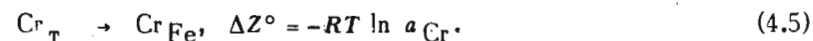
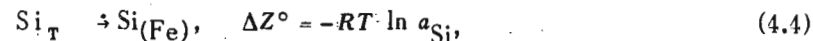
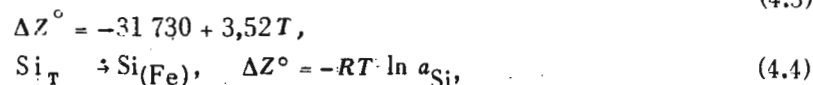
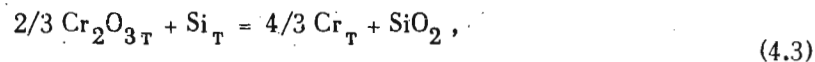
1 — 0,1 мас.% С (крестики) и 0,5 мас.% С (кружки), 1600°C ; 2 — 0,1 С, 1700°C ; 3 — 0,5 С, 1600°C ; 4 — 1 С, 1600°C ; 5 — 1,7 мас.% С, 1600°C

Растворение твердой окиси хрома зависит также и от содержания примесей, присутствующих в жидком металле. Об этом, в частности, свидетельствуют термодинамические параметры реакций взаимодействия Cr_2O_3 с углеродом, кремнием и алюминием, растворенными в жидком железе.

Реакцию взаимодействия окислов хрома с кремнием, растворенным в жидком железе,



можно рассматривать как результат следующих взаимодействий:



Для суммарной реакции (4.2) ΔZ° запишется в виде

$$\Delta Z^\circ = -31730 + 3,52T + RT (4/3 \ln a_{\text{Cr}} - \ln a_{\text{Si}}).$$

Аналогичным образом можно определить с учетом стехиометрии стандартные изобарные потенциалы взаимодействия окислов хрома с углеродом с последующим образованием металлического хрома, растворенного в железе:

$$\Delta Z^\circ = -130340 - 86,11T + RT (4/3 \ln a_{\text{Cr}} - 2 \ln a_{\text{C}}).$$

Изобарный потенциал реакции восстановления окиси хрома алюминием

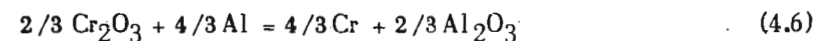
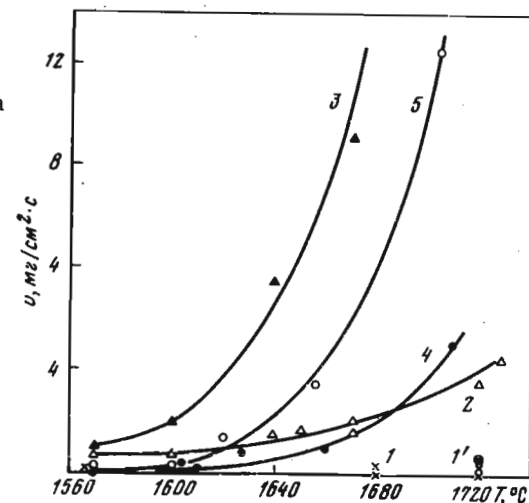


Рис. 52. Температурная зависимость скорости растворения образцов из Cr_2O_3 в расплавах железа

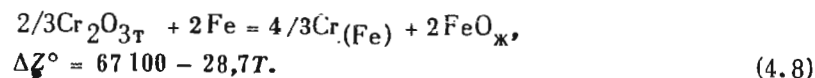
1, 1' — 1 мас.% Al; 2, 3 — 1 мас.% С, 4, 5 — 1 мас.% Si, 1, 1', 2, 4 — $\omega^{0,5} = 0$; 3, 5 — $\omega^{0,5} = 5,5$



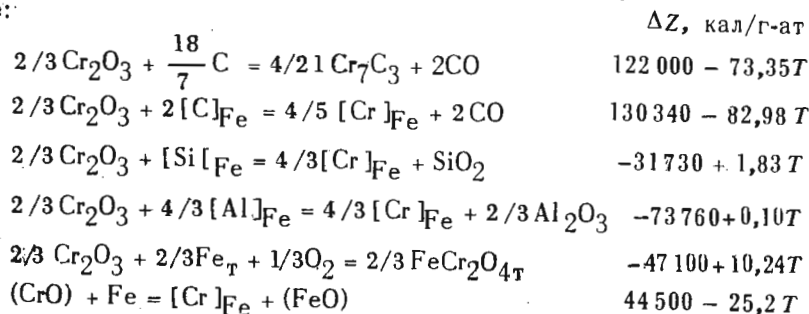
выражается следующей зависимостью:

$$\Delta Z^\circ = -73760 + 0,09T + RT (4/3 \ln a_{\text{Cr}} - 4/3 \ln a_{\text{Al}}). \quad (4.7)$$

И, наконец, представляет интерес оценить термодинамическую возможность взаимодействия Cr_2O_3 с жидким железом



Стандартные изменения изобарного потенциала реакций восстановления окислов хрома различными элементами, растворенными в железе (при содержании восстановителя в железе 1 мас.%), представлены ниже:



Из этих данных следует, что изменение изобарных потенциалов рассмотренных реакций отрицательно в интервале температур $1500-1700^\circ\text{C}$. Наиболее предпочтительным взаимодействием при температурах $1500-1700^\circ\text{C}$ является восстановление Cr_2O_3 растворенным алюминием; с 1500 до 1640°C восстановление растворенным кремнием протекает с меньшими энергетическими затратами, чем углеродом.

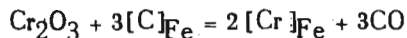
При температурах 1640°C абсолютная величина изобарного потенциала реакции восстановления углеродом становится больше, чем для реакции (4.2), и наименее вероятна реакция восстановления Cr_2O_3 растворенным углеродом с образованием карбидов. Что же касается реакции взаимодействия Cr_2O_3 с жидким железом, то ее протекание возможно при $T > 2000^\circ\text{C}$; правда, при растворении в железе не более 0,03 мол.% Cr реакция идет уже при $T > 1600^\circ\text{C}$.

Результаты опытов по изучению кинетики растворения Cr_2O_3 в жидком железе, содержащем 1 мас.% Si, C или Al, приведены на рис. 52 [147, 149]. Кривые 1–3 получены в опытах без вращения образца, а 4–5 – относятся к расплавам, содержащим Si и C при $\omega^{0,5} = 5,5$. При температурах 1560–1580°C скорость растворения во всех случаях относительно невысока и незначительно зависит от количества растворенных элементов. С повышением температуры скорость растворения заметно возрастает, особенно для расплавов, содержащих кремний и углерод. До температуры 1690°C скорость растворения Cr_2O_3 в железоуглеродистых расплавах выше, чем в железе с добавками кремния. Выше этой температуры наблюдается обратная зависимость. Повышение интенсивности перемешивания резко увеличивает скорость растворения Cr_2O_3 .

Обращают на себя внимание низкие скорости растворения Cr_2O_3 в металле, содержащем алюминий. Несмотря на то, что термодинамические расчеты указывают на наиболее возможную вероятность взаимодействия Cr_2O_3 с металлическим алюминием, при температурах опыта возникают определенные кинетические затруднения, которые тормозят процесс. Одним из наиболее вероятных лимитирующих этапов является образование пленки на поверхности реагента, что подтверждается фотографией микрошлифа поверхности раздела металл – покрытие.

Дополнительная информация о кинетике взаимодействия окиси хрома с жидким железоуглеродистым расплавом получена термовесовым методом [152], в котором изучалось изменение веса тигля из Cr_2O_3 , заполненного исследованным расплавом.

На рис. 53 помещены кинетические кривые, полученные при различных температурах и переменном содержании углерода в металле. Они описываются параболической зависимостью с достижением равновесия через 20–40 мин. Константы равновесия реакции



для 1500 и 1653° составляют $2,28 \cdot 10^3$ и $7,63 \cdot 10^4$, а кажущаяся энергия активации процесса равна 272 кДж/моль.

Линейная зависимость убыли веса Cr_2O_3 с расплавами, содержащими переменную концентрацию углерода (рис. 54), свидетельствует о первом порядке преакции по углероду. Скорости расхода Cr_2O_3 на единицу поверхности контакта с металлом составляют 0,58–0,6 мг/см². с.

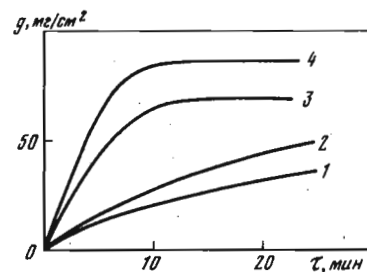


Рис. 53

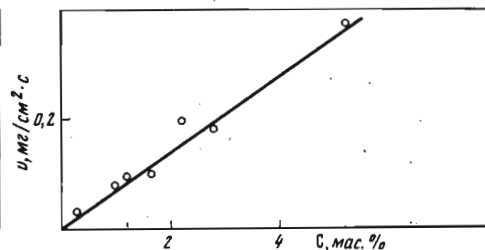


Рис. 54

Рис. 53. Изменение массы образцов из Cr_2O_3 в железоуглеродистых расплавах при температурах 1360°C (1), 1400°C (2) и 1500°C (3, 4).

1, 4 – 2,8 мас.% C; 2, 3 – 2,2 мас.% C

Рис. 54. Влияние углерода, растворенного в металле, на скорость растворения Cr_2O_3 при 1500°C

Рис. 55. Изменение содержания хрома и элемента восстановителя в металле при восстановлении Cr_2O_3 однопроцентными растворами C, Si и Al в железе при 1700°C

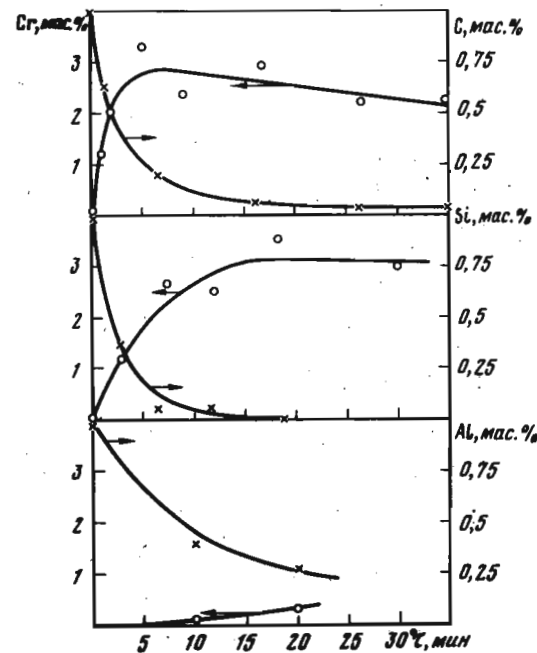
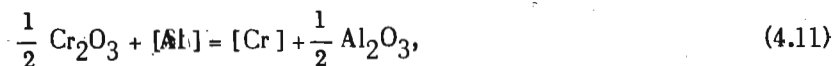
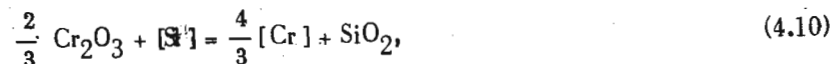
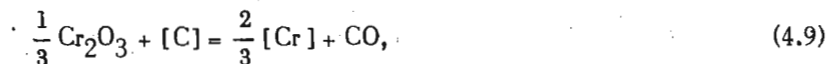


Рис. 55

Результаты растворения твердых окислов хрома в этих же расплавах, полученные по данным химического анализа изменения содержания во времени хрома и растворенных примесей в жидком металле, приведены на рис. 55. В этих опытах образцы при растворении оставались неподвижными. При растворении окиси хрома в металле, содержащем алюминий, в первые 10 мин скорость растворения близка к нулю, а через 20 мин расплав содержал уже 0,4 мас.% Cr.

Растворение Cr_2O_3 в углеродистом расплаве заканчивается через 5 мин, после достижения содержания хрома в расплаве 3 мас.%. В кремнийсодержащем растворе восстановление продолжается в течение 10–15 мин, после чего концентрация хрома в расплаве также равняется около 3 мас. %.

Полученные данные позволяют рассчитать начальные скорости реакций, которые оказались соответственно равны 2,7; 0,97 и 0,5 мг/см²·с. Эти же скорости, определенные по убыли массы образцов



равны 2,5; 2,7 и 0,2 мг/см². Сопоставление данных показывает, что скорости взаимодействия, определенные для реакции (4.9), близки для обоих методов. В то же время скорости, рассчитанные по химическому анализу для реакций (4.10) и (4.11), заметно меньше скоростей, определенных из убыли веса Cr_2O_3 , что свидетельствует о существенном значении эрозии в этих процессах.

При изучении кинетики растворения бинарных систем на основе Cr_2O_3 в жидком железе первичную информацию о характере взаимодействия окислов могут дать диаграммы состояния $\text{Me}_x\text{O}_y - \text{Cr}_2\text{O}_3$ которые приведены на рис. 56.

В системе $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ наблюдается образование двух конгруэнтно плавящихся соединений $2\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ с температурами плавления 2100 и 1300°C. Составу, содержащему 55 мас. % Cr_2O_3 , отвечает эвтектика с температурой плавления 1000°C [153].

Подобный вид имеет диаграмма состояния $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Здесь также имеются два химических соединения, отвечающие составу 80 и 88 мас. % Cr_2O_3 с температурами плавления 2300 и 2380°C и три эвтектики, имеющие соответственно температуры плавления 2200, 2210 и 2090°C. В системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ имеет место неограниченная растворимость компонентов с перитектическим превращением при 2080°C [154].

Можно предположить, что скорость растворения будет зависеть от соотношения компонентов в исследуемом образце, и если отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MeO}$ будет соответствовать химическим соединениям с высокой температурой плавления, то скорость их будет меньше, чем чистых компонентов, или смесей, соответствующих эвтектическим составам образца.

Результаты измерения скорости растворения образцов Cr_2O_3 с добавками CaO и MgO приведены на рис. 57 [155]. В системе $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ скорость растворения линейно увеличивается с числом оборотов образца. Подобные же закономерности получены для систем $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Здесь также отмечается возрастание v с увеличением концентрации Fe_2O_3 в образцах, а также с повышением температуры и числа оборотов. Для таблетки из чистой Cr_2O_3 , контактирующей с расплавом, содержащим 1 мас. % С при 1570°C (рис. 58), наблюдается чет

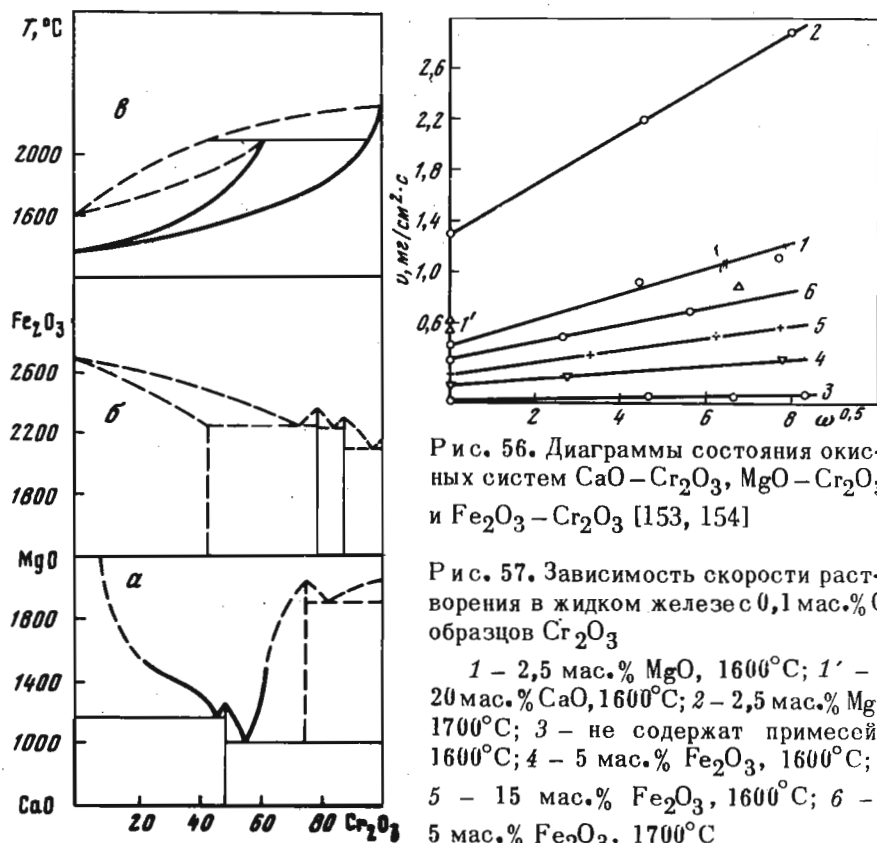


Рис. 56. Диаграммы состояния окисных систем $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ [153, 154]

Рис. 57. Зависимость скорости растворения в жидком железе с 0,1 мас. % образцов Cr_2O_3

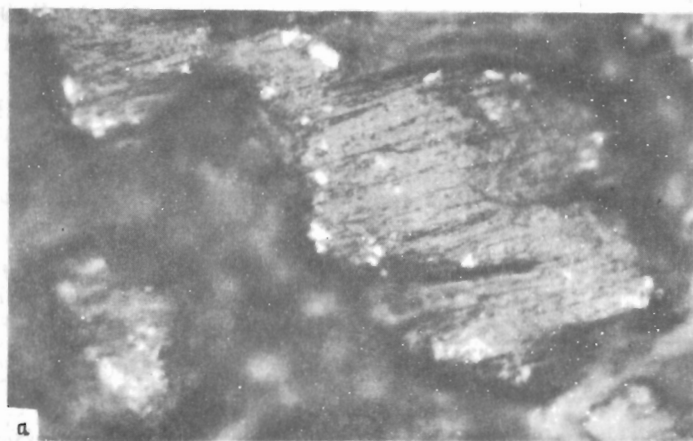
1 - 2,5 мас. % MgO , 1600°C; 1' - 20 мас. % CaO , 1600°C; 2 - 2,5 мас. % MgO , 1700°C; 3 - не содержат примесей, 1600°C; 4 - 5 мас. % Fe_2O_3 , 1600°C; 5 - 15 мас. % Fe_2O_3 , 1600°C; 6 - 5 мас. % Fe_2O_3 , 1700°C

кая поверхность раздела с образованием пленки более темного цвета. При растворении смеси $\text{FeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ основная масса состоит из хромита $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - светлый фон - и цементирующей связки - темные включения (рис. 59). Поверхность раздела в этом случае по минералогическим показателям представляет магнетит с характерными образованиями гематита. Следовательно, восстановление Cr_2O_3 из образца происходит одновременно с растворением этой пленки и диффузией через нее Cr_2O_3 . Минералогическим анализом показано также, что в образцах $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ основная масса представлена Cr_2O_3 с вкрапленными кристаллами шпинели $\text{MgO} \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ вытянутой, веретенообразной формы (рис. 60). На поверхности раздела на отдельных участках наблюдается гематит в виде сетчатых образований и тонких пластинок хромита.

Коэффициенты диффузии хрома, рассчитанные по скорости растворения образцов, содержащих добавки окислов, оказались несколько выше, чем при растворении чистой окиси хрома. Присутствующие в твердой фазе окислы кальция, магния и железа растворяются отчасти в об-



Рис. 58



а



б

Рис. 59

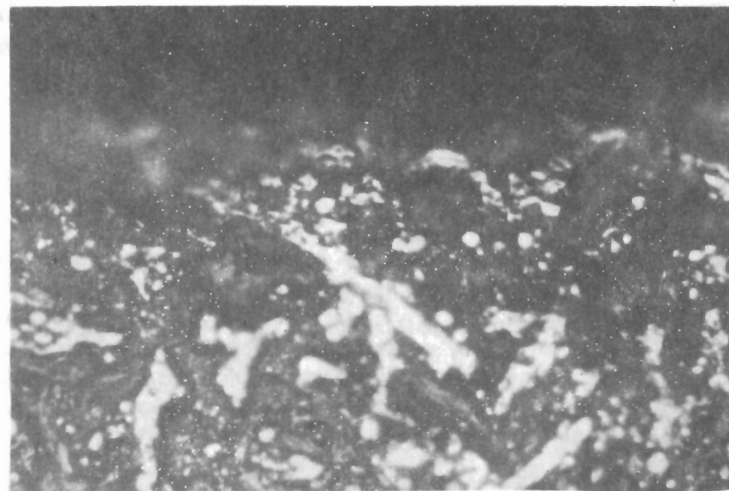


Рис. 60. Структура продольного разреза образца из Cr_2O_3 с 2,5 мас. % MgO

Поверхность образца, ув. $125 \times 4/5$

разужающейся жидкой пленке, снижая ее вязкость и температуру плавления, и тем самым повышают скорость растворения хрома в жидком металле.

Влияние углерода и кремния, присутствующих в жидком железе, на кинетику растворения бинарных оксидных смесей рассмотрено на примере $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$. На рис. 61 представлено изменение скорости растворения образцов этой системы в расплаве железа, содержащего углерод (1) или кремний (2), в зависимости от содержания MgO . Если в первом случае имеет место монотонная тенденция к снижению v , то в кремнийсодержащих расплавах первые добавки MgO к Cr_2O_3 приводят к увеличению v за счет образования на границе с расплавом более легкоплавкой пленки окислов, включающей SiO_2 .

Наряду с влиянием углерода и кремния для системы $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ изучалось растворение образцов в расплавах железа, содержащих 0,6 мас. %

Рис. 58. Структура продольного разреза образца из чистой Cr_2O_3 , контактирующего с расплавом, содержащим 1 мас. % С при 1570°C и $\omega^{0,5} = 5,5$. Ув. $125 \times 4/5$

Рис. 59. Структура продольного разреза образца из Cr_2O_3 с 15 мас. % (а) и 5 мас. % (б) Fe_2O_3

а – основная масса образца, ув. $125 \times 4/5$; б – поверхность разреза, ув. $360 \times 4/5$.

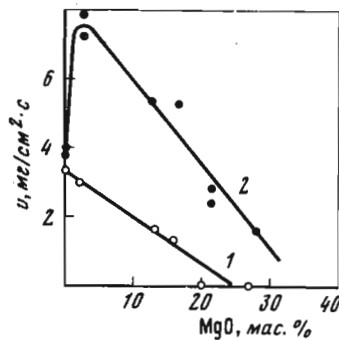
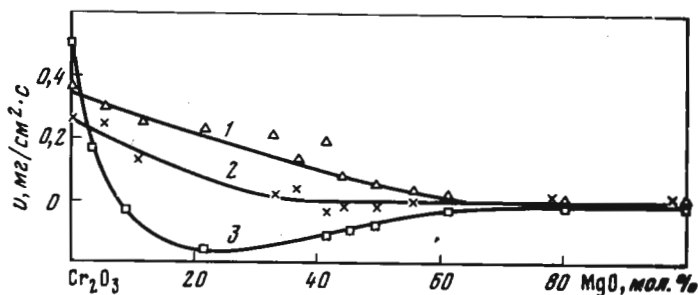


Рис. 61. Скорость растворения при 1700°С образцов Cr_2O_3 , содержащих MgO в расплаве железа

1 — 1 мас. % С; 2 — 1 мас. % Si (без вращения)

Рис. 62. Зависимость скорости растворения неподвижных образцов Cr_2O_3 — MgO в расплавах Fe—Mn

1 — 0,6 мас. % Mn; 2 — 0,4 мас. % Mn, 1600°С; 3 — 10 мас. % Mn, 1600°С. 1 — атмосфера аргона; 2, 3 — атмосфера $\text{CO} + \text{CO}_2$



марганца. Растворимость неподвижных образцов (кривая 1, рис. 62) снижается монотонно с повышением содержания MgO , а скорость растворения v может быть описана уравнением

$$v = 0,0038 - 0,0061N_{\text{MgO}} \quad (4.12)$$

Уменьшение содержания Mn в расплаве до 0,4 мас.%, так же как и повышение его до 10 мас.%, приводит к снижению убыли массы (2 и 3). В последнем случае даже имеет место прибыль веса, начиная с 10 мас. % MgO в исследуемой системе.

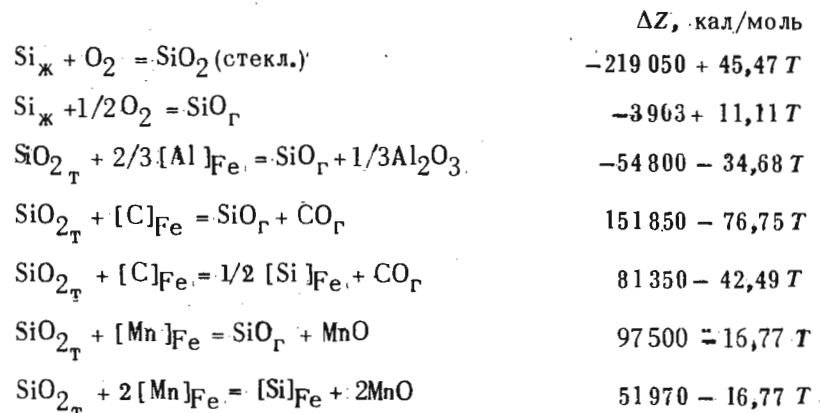
Поскольку давление паров Mn при 1600°С в 700 раз выше давления паров железа [156], то наряду с процессом растворения возможно также и проникновение металла в образец, которое приводит к прибыли массы. Эти предположения подтверждаются измерением сопротивления образцов, а также сопоставлением краевых углов смачивания, полученных методом лежащей капли и приведенных ниже:

Материал подложки	Материал капли	Угол смачивания, град
Cr_2O_3	Fe	128
Cr_2O_3	Fe + 10 мас. % Mn	80
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 10 \text{ мас. \% MgO}$	Fe + 0,6 мас. % Mg	121
MgO	Fe + 0,6 мас. % Mn	135

Работа адгезии марганцевых сплавов, вычисленная по этим данным, возрастает с увеличением Mn в расплаве от 600 до 1515 мДж/м². По-видимому, при этом повышается испарение марганца и увеличение роли промежуточной фазы.

4.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНЕЗЕМА С ЭЛЕМЕНТАМИ, РАСТВОРЕННЫМИ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

Кинетика взаимодействия кремнезема с жидким железом и растворенными в нем элементами представляет большой интерес для доменного, сталеплавильного и ферросплавного производства. Как и для окиси хрома, растворение кремнезема в жидком железе зависит от присутствия в металле примесей, способных восстанавливать кремний. Термодинамические характеристики реакций восстановления элементами, растворенными в жидком железе, приведены ниже:



По термодинамическим данным [157, 158] из возможных схем взаимодействия кремнезема с растворенным в железе алюминием наиболее вероятным процессом является реакция с образованием газообразного SiO и окиси алюминия. Ее протеканию способствует то обстоятельство, что продуктом реакции является не твердый глинозем, а жидкая окисная фаза Al_2O_3 , насыщенная кремнеземом [159].

По данным [160] в присутствии железа с низким содержанием кремния при 1600°С восстановление SiO_2 углеродом расплава до SiC

практически невозможно, и оно протекает по реакциям, приведенным выше. На основании анализа фазовых равновесий в системе MnO— SiO_2 [109] следует, что восстановление SiO_2 растворенным в железе марганцем происходит также с образованием оксидной фазы MnO, насыщенной кремнеземом.

Для изучения кинетики взаимодействия кремнезема с растворенными в железе элементами авторы [161] использовали метод вращающегося диска. На рис. 63 помещены экспериментальные данные по удельным скоростям растворения кремнезема (v_{SiO_2}) в зависимости от со-

держания элемента-восстановителя в металле при 1600°C. Характерно, что изменение скорости вращения образца от 0 до 600 об/мин не влияет на скорость исследованных взаимодействий, т.е. процесс восстановления во всех случаях протекает в кинетическом режиме. Из рис. 63 следует также, что при одинаковой концентрации элемента-восстановителя в жидком железе максимальная скорость растворения имеет место при восстановлении алюминием, а минимальная — марганцем.

При протекании реакции с алюминием можно записать

$$v_{\text{SiO}_2} = k' P_{\text{SiO}}^{\text{равн}} / k P_{\text{SiO}}^{\text{факт}}$$

поскольку $P_{\text{SiO}}^{\text{факт}} = 1$ атм,

$$P_{\text{SiO}}^{\text{равн}} = k' N_{\text{Al}}^{2/3}, \quad (4.13)$$

где k' — множитель, пропорциональный константе равновесия реакции.

Скорость восстановления SiO_2 увеличивается линейно с ростом содержания углерода в расплаве до $N_{\text{C}} \approx 0,1$ (рис. 64). При дальнейшем росте N_{C} величина v_{SiO_2} остается постоянной, что свидетельствует о адсорбционном характере этого взаимодействия [162], соглас-

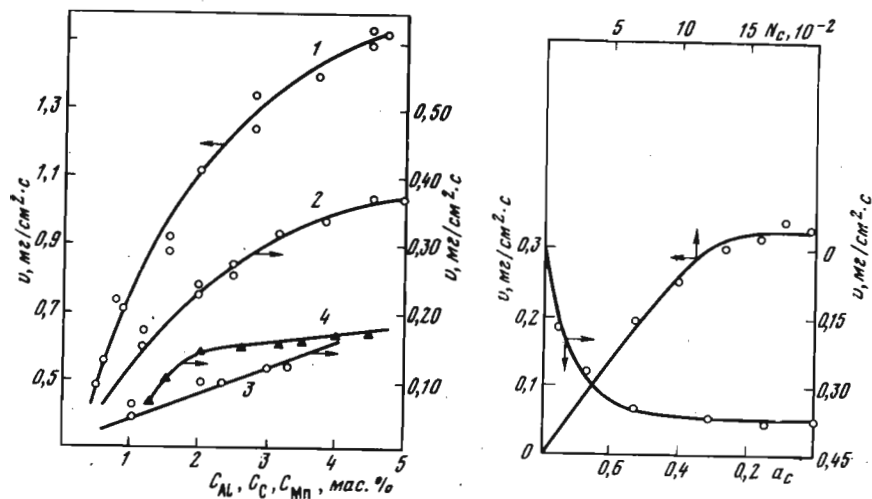


Рис. 63. Удельные скорости взаимодействия (1600°C) стеклообразного кремнезема при 1600°C

1 — [Al]_{Fe}; 2 — [C]_{Fe}; 3 — [Mn]_{Fe}; 4 — [C]_{Fe} при 1620°C, [162]

Рис. 64. Зависимость v_{SiO_2} от концентрации (1) и активности (2) углерода в расплаве

но линейному закону можно также записать, что

$$v_{\text{SiO}_2} = k P_{\text{CO}}^{\text{равн}} P_{\text{CO}}^{\text{факт}}$$

учитывая, что $P_{\text{CO}}^{\text{факт}} = 1$ атм,

$$v_{\text{SiO}_2} = k P_{\text{CO}}^{\text{равн}}, \quad (4.14)$$

с другой стороны,

$$P_{\text{CO}}^{\text{равн}} = k a_{\text{C}}$$

и

$$v_{\text{SiO}_2} = k' a_{\text{C}}. \quad (4.15)$$

Последняя зависимость отражается двумя линейными участками на кривой 2 — рис. 64.

Расплавы Fe—Mn удовлетворительно следуют законам идеальных растворов. Для данной системы атомные концентрации компонентов совпадают с массовыми, поэтому линейный характер зависимости v_{SiO_2} от C_{Mn} свидетельствует о том, что данная реакция имеет первый порядок по марганцу, а лимитирующим этапом данного взаимодействия авторы [161] полагают возникновение монооксида кремния. Значения энергий активации E процессов восстановления кремнезема алюминием, углеродом и марганцем, соответственно составляют 50,0; 83,5 и 104,0 ккал/моль.

П.М. Шурьгин и В.И. Крюк [162] также использовали метод вращающегося диска для изучения кинетики восстановления кремнезема железоуглеродистым расплавом. Их данные на рис. 63 представлены кривой 4. Независимость v от числа оборотов также подтверждает вывод о том, что процесс протекает в кинетическом режиме и возрастает с увеличением концентрации углерода в расплаве, а его скорость описывается уравнением

$$v_{\text{SiO}_2} = 7,25 \cdot 10^6 \frac{a_{\text{C}}}{a_{\text{C}} + 0,067} \exp \left\{ \frac{409\,000 \pm 46\,000}{6,31T} \right\}. \quad (4.16)$$

Подобные же закономерности по влиянию растворенных в железе кремнийуглерода, кремния, марганца, хрома, алюминия и других элементов на скорость восстановления кремнезема получены в работах [163—166] обычным тигельным методом.

4.3. КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ МАРГАНЦА ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫМ РАСПЛАВОМ

Взаимодействие окислов марганца с железоуглеродистым расплавом исследовано в работе [162] также с применением методики вращающегося диска. Как и при растворении кремнезема, в данном случае скорость растворения не зависит от числа оборотов и, по-видимому,

РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛОВ В ОКСИДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ РАСПЛАВАХ

5.1. РАСТВОРЕНИЕ Fe, Co и Ni В ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА

Растворение металлов в расплавленных шлаках изучалось методом вращающегося диска с равнодоступной поверхностью. Полученные закономерности для растворения железного образца приведены на рис.66. Кривая 1 относится к растворению железа в стандартном шлаке, принятом за эталон и не содержащем окислов железа (40 мас.% CaO, 40 мас.% SiO₂ и 20 мас.% Al₂O₃) при 1400°C. Такие же скорости растворения (v) получены и для шлаков, содержащих 10 мас. % окислов железа (I^*) при проведении опытов в железном тигле и температуре 1400°C. Невысокие величины скорости растворения в данном случае обусловлены быстрым насыщением расплава ионами Fe²⁺ и достижением равновесия со стенками металлического тигля при данной температуре.

Следующие три кривые (2-4) относятся к растворению образца в железистых шлаках (10 мас. % Fe₂O₃), помещенных в алундовый тигель, соответственно при температурах 1220, 1400, 1480°C. С повышением температуры наблюдается резкое возрастание скорости растворения железа. Кривая 3 (1400°C) состоит из двух участков, первый из которых относится к диффузионному режиму растворения, а второй не зависит от скорости оборотов образца, что свидетельствует о кинетическом режиме процесса. Точки, относящиеся к растворению образца в шлаках, содержащих 25 и 40 мас. % Fe₂O₃ (5, 6), укладываются на одну прямую, указывающую на независимость скорости растворения от концентрации Fe₂O₃ в расплавах, содержащих 25 мас.% Fe₂O₃.

Полученные зависимости скорости растворения от числа оборотов (ω) позволяют определить коэффициент диффузии реагентов в шлаковом расплаве в условиях диффузионного режима [33]

$$v - v_0 = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} (c_0 - c) \omega^{0,5} \quad (5.1)$$

В данном уравнении v_0 — скорость растворения при $\omega = 0$; D — коэффициент диффузии; ν — кинематическая вязкость расплава; c_0 и c —

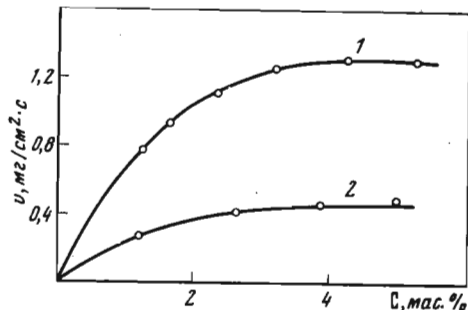


Рис. 65. Зависимость скорости восстановления окислов марганца от содержания углерода в расплаве [162]
1 — 1570°C; 2 — 1450°C

не лимитируется доставкой веществ к фронту взаимодействия, а общий процесс протекает в кинетическом режиме. Об этом же свидетельствует большая величина энергии активации, которая практически не зависит от содержания углерода в расплаве, составляет 290 кДж/моль и близка к значениям E для процесса восстановления MnO твердым углеродом.

Скорость восстановления MnO возрастает по мере увеличения содержания углерода в расплаве (рис. 65). Дробный порядок реакции по углероду

$$v = k \cdot C^n,$$

где $n = 0,16 \pm 0,20$, указывает на адсорбционный характер процессов восстановления. В этом случае скорость реакции определяется концентрацией углерода на границе раздела фаз и соответственно равна

$$v = k \Gamma_0 \frac{a_C}{a_C + A} \quad (4.17)$$

В этом уравнении Γ_0 — адсорбция насыщения, г-ат/см²; a_C — активность углерода в расплаве; A — отношение констант скоростей адсорбции и десорбции.

Переписав уравнение (4.17) в виде

$$1/v = 1/k\Gamma_0 + A/k\Gamma_0 a_C$$

и построив зависимость, авторы [162] находят, что для растворения MnO при 1570°C $1/k\Gamma_0 = 730 \text{ с/см}^2 \cdot \text{г-ат}$ и $A = 0,0131$, а общее уравнение скорости растворения этого окисла имеет вид

$$v = 7,28 \cdot 10^3 \frac{a_C}{a_C + 0,0137} \exp \left\{ \frac{280\,000 \pm 25\,000}{8,31 T} \right\} \quad (4.18)$$

Приведенные выше закономерности, а также большие значения E реакций растворения по сравнению с теплотой адсорбции указывают на то, что, хотя восстановление происходит через адсорбционный акт, ее скорость не лимитирует реакцию.

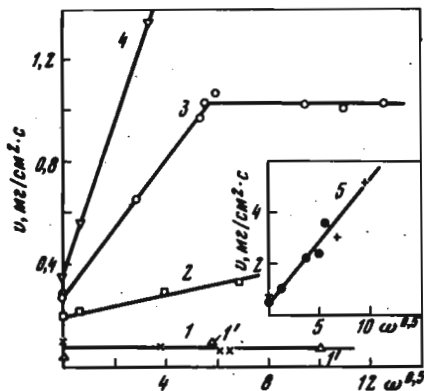


Рис. 66. Скорость растворения железных образцов в оксидных расплавах при различных температурах и составах шлака

1 – безжелезистый шлак; 1' – шлак с 10 мас.% Fe₂O₃, 1400°C; 2 – 10 Fe₂O₃, 1220°C; 3 – 10 Fe₂O₃, 1400°C; 4 – 10 Fe₂O₃, 1480°C; 5 – 25 Fe₂O₃, 1400°C; 6 – 40 мас.% Fe₂O₃, 1400°C

соответственно равновесная и объемная концентрации растворяющего вещества.

При анализе процесса взаимодействия металлического железа со шлаком обычно оперируют с эффективными коэффициентами диффузии, отражающими суммарную диффузию ионов Fe³⁺ к зоне реакции и ионов Fe²⁺ от поверхности металла в расплав. Эффективный коэффициент диффузии можно записать в следующем виде [167]:

$$D_{\text{эф}} = \left[\frac{2c_{\text{Fe}^{2+}} D_{\text{Fe}^{2+}}^{2/3} + 3c_{\text{Fe}^{3+}} D_{\text{Fe}^{3+}}^{2/3}}{2c_{\text{Fe}^{2+}} + 3c_{\text{Fe}^{3+}}} \right]^{3/2} \quad (5.2)$$

Он представляет среднюю величину между $D_{\text{Fe}^{2+}}$ и $D_{\text{Fe}^{3+}}$, которая тем ближе к каждому из них, чем выше концентрация соответствующего иона. В.А. Григорян и др. [168], рассматривая диффузионные потоки катионов $\Pi_{\text{Fe}^{3+}}$ и $\Pi_{\text{Fe}^{2+}}$ с учетом действия поля двойного слоя, вывели следующее уравнение для эффективного коэффициента диффузии:

$$D_{\text{эф}} = \frac{D_{\text{Fe}^{2+}} D_{\text{Fe}^{3+}}}{N_{\text{Fe}^{2+}} D_{\text{Fe}^{2+}} + N_{\text{Fe}^{3+}} D_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (5.3)$$

В выражениях (5.2), (5.3) коэффициенты $D_{\text{Fe}^{2+}}$ и $D_{\text{Fe}^{3+}}$ остаются неопределенными.

Используя данные о вязкости [169], плотности [170] железистых шлаков и подставляя в уравнение (5.1) равновесную концентрацию окислов железа по данным химического анализа, получаем для нашего случая $D_{\text{эф}} = 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Количество ионов Fe³⁺ (v_3), непрерывно проходящих через единицу поверхности в единицу времени из объ-

ма расплава в тонкую пленку шлака, равновесного с контактирующим металлом, равно

$$v_3 = D_3 \frac{\Delta c_3}{\Delta x} \quad (5.4)$$

Здесь $D_3 = D_{\text{Fe}^{3+}}$, а $\Delta c_3/\Delta x$ – градиент концентрации ионов трехвалентного железа, $D_2 = D_{\text{Fe}^{2+}}$. Полагая, что переход атомов железа в расплав происходит по реакции $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{FeO}$, получаем $v_2 = 1,5 v_3$, $v_2 - v_3 = v$ – скорость растворения железа в данном расплаве. Следовательно,

$$D_3 = \frac{2v}{\Delta c_3/\Delta x}; \quad D_2 = \frac{3v}{\Delta c_2/\Delta x}$$

В полученных выражениях толщина диффузионного слоя Δx находилась из уравнения

$$\Delta x = \Delta x_0/a,$$

Δx_0 – толщина гидродинамического слоя [33],

$$\Delta x = 3,6 (v/\omega)^{1/2}. \quad (5.5)$$

Постоянная a для выбранных условий может быть принята равной $3 \cdot 10^2$, тогда при $\omega = 3$ толщина диффузионного слоя $\Delta x = 9,8 \cdot 10^3$ см. На основании приведенных уравнений рассчитаны коэффициенты диффузии $D_{\text{Fe}^{2+}}$ и $D_{\text{Fe}^{3+}}$ в расплавах, содержащих 10 мас.% Fe₂O₃.

(табл. 7).

Таблица 7

Коэффициенты диффузии при различных температурах

T, °C	$D_{\text{эф}}$ по (5.3), 10^{-5} см ² /с	$D_{\text{эф}}$ по (5.2), 10^{-5} см ² /с	$D_{\text{эф}}$ по (5.1), 10^{-5} см ² /с	$D_{\text{Fe}^{2+}}$, 10^{-5} см ² /с	$D_{\text{Fe}^{3+}}$, 10^{-5} см ² /с
1220	7,6	1,07	0,076	0,42	1,6
1400	4,7	6,58	1,0	2,6	1,0
1480	9,3	12,0	4,2	5,1	2,0
1400*	2,5	2,83	0,9	2,2	3,1

* Шлак, содержащий 4 мас.% Fe₂O₃.

Величины $D_{Fe^{2+}}$ и $D_{Fe^{3+}}$ были использованы затем для определения эффективного коэффициента диффузии по уравнениям (5.2), (5.3). В этой таблице помещены также $D_{эф}$, вычисленные по уравнению (5.1) из экспериментальных данных. Из полученных результатов обращает на себя внимание более высокая величина $D_{Fe^{3+}}$ по сравнению с $D_{Fe^{2+}}$. Обычно принято считать, что ион Fe^{3+} , обладая большим зарядом, склонен к комплексообразованию, вследствие чего следовало ожидать меньшей его подвижности по сравнению с Fe^{2+} . Нельзя не учитывать того обстоятельства, что форма комплексных ионов в значительной степени зависит от состава шлака, а радиус Fe^{2+} несколько больше, чем у Fe^{3+} .

Если учесть, что железистые шлаки обладают полупроводниковыми свойствами [171], то относительно высокие коэффициенты диффузии ионов Fe^{3+} , найденные из экспериментальных данных, можно объяснить наличием электронной составляющей проводимости. Действительно, при растворении металлического железа в шлаках образующиеся ионы Fe^{2+} диффундируют в объем жидкой фазы, выравнивая градиент концентраций между поверхностью раздела и массой расплава. Необходимая концентрация ионов Fe^{3+} в зоне реакции, или "окислительный потенциал" поддерживается диффузией электронов или, точнее, электронным обменом из объема шлака к межфазной границе.

Для проверки этого предположения были проведены опыты по растворению железа в расплавах, содержащих 4 мас.% Fe_2O_3 , в которых по данным [172] отсутствует электронная проводимость. Как и следовало ожидать, в данном случае коэффициенты диффузии $D_{Fe^{2+}}$ и $D_{Fe^{3+}}$ имеют одинаковый порядок. Таким образом, при растворении металла в высокожелезистых шлаках лимитирующим этапом является отвод ионов Fe^{2+} из зоны реакции в объем расплава.

Аналогичные закономерности получены при растворении железа в расплавах, содержащих окислы ванадия, титана и хрома при 1400°C. Сопоставление кривых, приведенных на рис. 67, показывает, что добавление 10 мас.% V_2O_5 или TiO_2 к стандартному шлаку существенно повышает скорость растворения металлического железа. Более того, если растворение металла в стандартном шлаке протекает в режиме, близком к кинетическому, а в расплавах с 10 мас.% Fe_2O_3 — в диффузионном, то в шлаках, содержащих V_2O_5 и TiO_2 , растворение идет в смешанном режиме, причем добавление V_2O_5 несколько эффективнее влияет на растворение железа, чем TiO_2 .

На рис. 68 показано влияние концентрации добавляемых окислов в шлак на скорость растворения железных образцов. Опыты проводились при 1400°C и скорости вращения $\omega^{0,5} = 5,5$. Здесь при содержа-

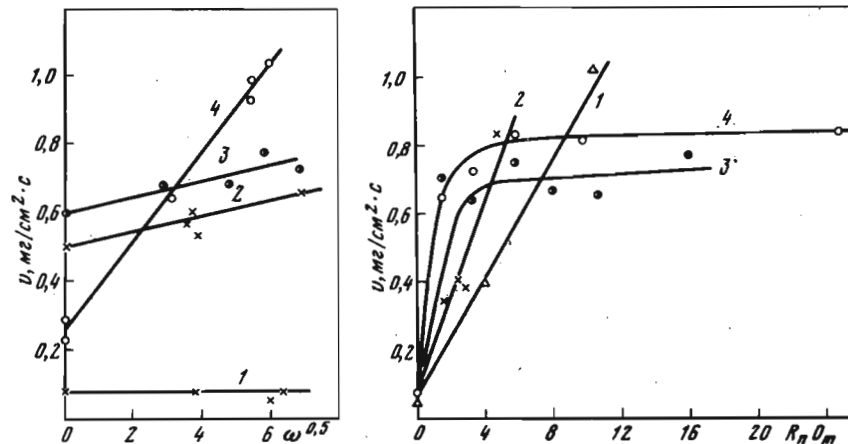


Рис. 67. Скорость растворения железных образцов при 1400°C в оксидных расплавах

1 — 40 мас.% CaO, 40 мас.% SiO_2 , 20 мас.% Al_2O_3 ; 2 — тот же расплав с добавкой 3 мас.% V_2O_5 ; 3 — с добавлением 25 мас.% V_2O_5 ; 4 — 10 мас.% Fe_2O_3

Рис. 68. Зависимость скорости растворения железных образцов при 1400°C и $\omega^{0,5} = 5,5$ в оксидных расплавах 40 мас.% CaO, 40 мас.% SiO_2 , 20 мас.% Al_2O_3

1 — Fe_2O_3 ; 2 — Cr_2O_3 ; 3 — TiO_2 ; 4 — V_2O_5

V_2O_5 или TiO_2 более 5 мас.% скорость растворения остается практически постоянной и не зависит от концентрации добавляемых окислов. Коэффициенты диффузии $D_{V^{5+}}$ и $D_{V^{3+}}$ определены по уравнениям,

приведенным ранее для оценки $D_{Fe^{2+}}$ и $D_{Fe^{3+}}$. Равновесное отношение V^{5+}/V^{3+} оценивалось по прибыли веса шлака, прокаленного в атмосфере кислорода при 1000°C. Найдено, что для шлака, содержащего 25 мас.% V_2O_5 $D_{Fe^{2+}} = 3 \cdot 10^{-6}$, а $D_{V^{5+}} = D_{V^{3+}} = 3,3 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Скорости растворения образцов Fe, Ni и Co в безжелезистом шлаке (CaO — 40 мас.%, SiO_2 — 40 мас.% и Al_2O_3 — 20 мас.%) приведены на рис. 69. При $P_{O_2} = 0,21$ атм они соответственно составляют 0,1; 0,5; 0,58 мг/см² · с. Полученные величины коррелируются с теплотами образования FeO, NiO и CoO, которые равны соответственно —126,5; —115 и —114,2 ккал/моль [173]. Параметры решеток Fe, Ni и Co составляют 3,63; 3,517 и 2,407 Å. Из экспериментальных данных следует, что лучше других в стандартном шлаке растворяются металлы с наименьшими параметрами решетки. Добавление 10 мас.% закиси желе-

за к исходному расплаву приводит к росту скорости окисления железных образцов. При этом процесс из кинетического переходит в диффузионный. Как уже отмечалось, лимитирующим этапом реакции является отвод ее продуктов. Появление в расплаве окислов железа практически не изменяет характера и скорости растворения кобальта и никеля. Скорость растворения рассматриваемых металлов в железистом шлаке в нейтральной атмосфере близка к нулю, следовательно, окисляющим агентом является кислород, растворенный в шлаке. Более того, в условиях опыта скорости реакций



весьма малы, хотя по термодинамическим данным они и возможны.

При окислении Fe, Co и Ni на воздухе имеет место параболическая зависимость скорости растворения от времени ($v \sim \tau$)

$$v^2 = k\tau, \quad (5.8)$$

в которой k изменяется с температурой по экспоненте

$$k = Ae^{-Q/RT}.$$

Используя экспериментальные значения A и Q для окисления Fe, Co и Ni на воздухе [173], получаем для 1400°C следующие значения v : $v_{\text{Fe}} = 4,3 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$, $v_{\text{Co}} = 1,0 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$, $v_{\text{Ni}} = 0,2 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$. Экспериментальные значения при растворении металлов в железистых шлаках при $\omega^{0,5} = 5$ составляют $v_{\text{Fe}} = 0,9$, $v_{\text{Co}} = 0,65$ и $v_{\text{Ni}} = 0,4 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$.

Одинаковый порядок величин скоростей окисления металлов газом и шлаковым расплавом свидетельствует о том, что растворение металлов в шлаках протекает через образование окисной пленки. Таким образом, взаимодействие твердого металла с жидким шлаком можно разделить на две стадии: формирование окисной пленки на границе раздела металл — расплав и растворение ее в жидком шлаке. Общая скорость процесса будет определяться наиболее медленной стадией. В первый момент контакт металла с жидким шлаком на границе раздела адсорбируется кислород из газовой фазы. Последующий рост пленки возможен за счет диффузии электронов и ионов к поверхности шлака и обратной диффузии ионов O^{2-} . По мере увеличения толщины пленки скорость ее роста уменьшается и со временем будет равна скорости растворения в шлаке, что соответствует стационарному режиму растворения. Скорость растворения пленки (k_p) зависит от концентрации кислорода в расплаве и фазе. Используя уравнение Вагнера [173], можно записать

$$k_p = 2,3 \cdot 2,0 \cdot 0,0795 \int_{p_1}^{p_0} D_{\text{Fe}^{2+}} d \lg P_{\text{O}_2}. \quad (5.9)$$

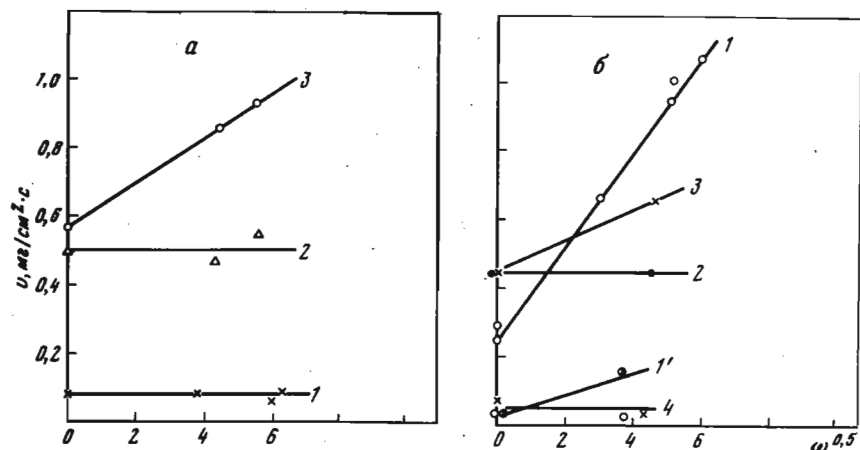
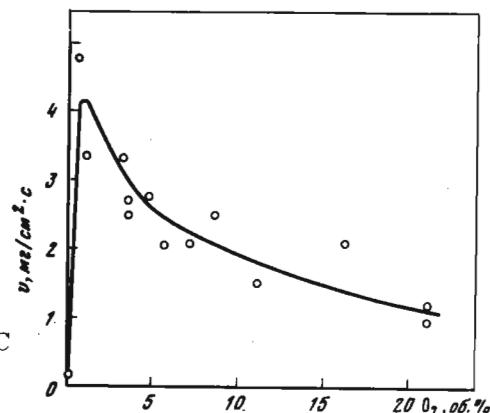


Рис. 69. Растворимость элементов в стандартном расплаве 40 мас.% CaO, 40 мас.% SiO₂, 20 мас.% Al₂O₃ (а) и расплаве с 10 мас.% Fe₂O₃ (б)

1 — Fe; 1' — Fe(He); 2 — Ni; 3 — Co; 4 — Co и Ni(He)

Рис. 70. Зависимость скорости растворения армко-железа в железистом шлаке при 1400°C и $n = 290$ об/мин от содержания кислорода в газовой фазе



По приведенным выше расчетам $D_{\text{Fe}^{2+}} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1400°C и $P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм получаем $k_p = 2,45 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$. Эта величина до-

статочно близка к вычисленной из наших экспериментальных данных [174], т.е. с учетом ранее полученных диффузионных характеристик результат расчета ближе совпадает с экспериментальными данными.

Влияние газовой фазы на скорость растворения железа в шлаковом расплаве, содержащем 37 мас.% CaO, 37 мас.% SiO₂, 16 мас.% Al₂O₃ и 10 мас.% Fe₂O₃, приведено на рис. 70. В нейтральной атмосфере она близка к нулю, а присутствие в ней 0,5 мас.% кислорода ведет к резкому росту. Последующее повышение концентрации кислорода в атмосфере почти приводит к плавному снижению скорости растворения. Экспериментальный характер кривой качественно коррелируется с изомермами электропроводности подобных расплавов [172]. Так, рост k с уменьшением P_{O_2} в газовой фазе авторы связывают с появлением

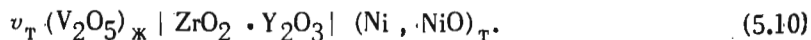
электронной проводимости, а в области максимума предполагают существование собственной проводимости. Поскольку растворение металла в окисном расплаве определяется явлениями переноса через полупроводниковую плавку, то отмеченная закономерность растворения обусловлена, по-видимому, изменением доли электронной составляющей проводимости, изменяющей отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} в прилегающей к металлу оксидной пленке.

5.2. РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВАНАДИЯ В РАСПЛАВЕ ЕГО ОКИСЛОВ

За последние годы значительно повысился интерес к физико-химическим свойствам шлаков, содержащих окислы переменной валентности. Исследованы полупроводниковые характеристики расплавов, содержащих окислы хрома [175–177], ванадия [178, 179], титана [180, 181], ниобия [182], железа [183, 109]. Были предприняты также попытки найти соотношение между разновалентными ионами в зависимости от температуры, состава шлака и парциального давления кислорода в газовой фазе [184, 185].

Значительно меньше изучены кинетические особенности окислительно-восстановительных реакций, протекающих на границе раздела фаз [186]. В данном разделе приводятся результаты изучения взаимодействия металлического ванадия с жидким шлаком, содержащим его окислы. Для решения поставленной задачи был выбран метод измерения ЭДС в высокотемпературных элементах, который в настоящее время применяется для изучения кинетики металлургических процессов [128, 129]. Гальваническая ячейка составлялась таким образом, что в качестве электролита использовался твердый раствор ($0,9 ZrO_2, 0,1 Y_2O_3$), обладающий ионной проводимостью при высоких температурах [125]. Стандартным кислородным электродом служил металлический никель, сосуществующий с закисью никеля [187]. Для проверки работы гальванического элемента и стандартного электрода были выполнены определения содержания кислорода в расплавленной меди, а также кинетика окисления и раскисления расплавленной меди.

Исследуемым электродом в опытах по растворению ванадия служила жидкая пентаокись ванадия, находящаяся в контакте с металлическим ванадием. Таким образом реализовалась гальваническая цепь, которую можно записать в следующем виде:



Возникающая в ней ЭДС определяется разностью давлений кислорода в стандартном и исследуемом электродах. Выбор потенциалопределяющего процесса по кислороду обусловлен тем, что в данном случае изменение доли электронной проводимости при диспропорционировании V_2O_5 не будет искажать получаемые результаты.

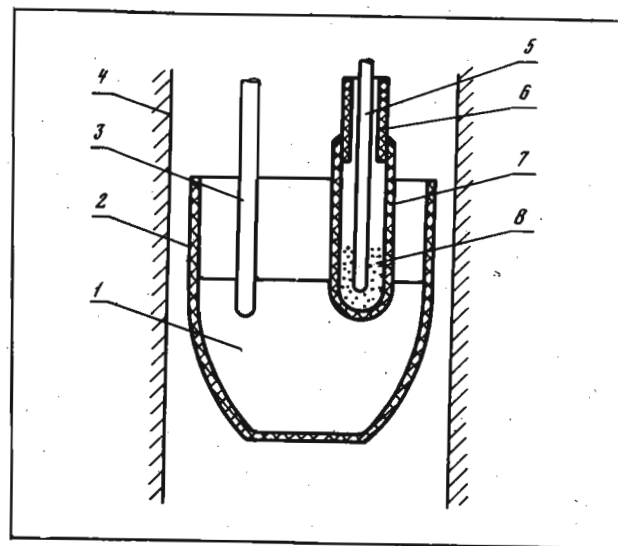


Рис. 71. Схема измерительной ячейки для изучения растворения ванадия в его расплавленных окислах
1 – исследуемый расплав; 2 – алундовый тигель; 3 – токоподвод из металлического ванадия; 4 – графитовый нагреватель; 5 – токоподвод из металлического никеля; 6 – алундовая трубка; 7 – твердый электролит; 8 – смесь порошков ($Ni + NiO$)

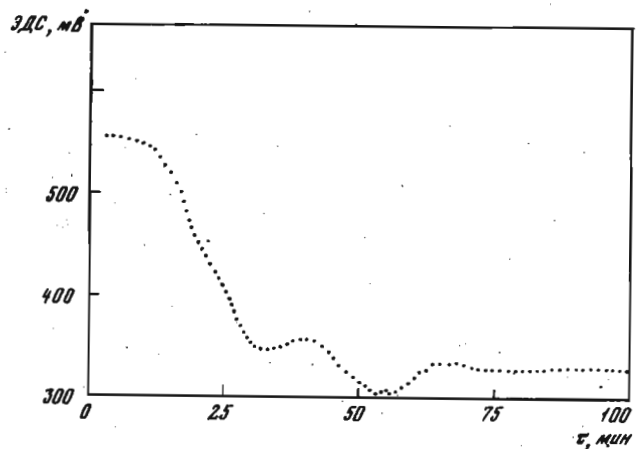
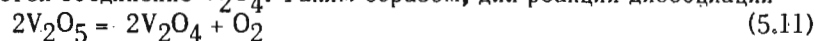


Рис. 72. Изменение ЭДС в ячейке с расплавом V_2O_5 и металлическим ванадием при $800^\circ C$

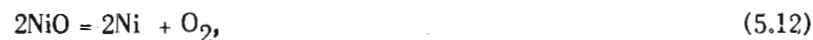
Схема измерительной ячейки приведена на рис. 71. Опыты проводились в электрической печи сопротивления [188] в атмосфере аргона. Исследуемый расплав находился в алундовом тигле, в который помещался ванадиевый токоотвод. Стандартный электрод монтировался в колпачке из твердого электролита, заполненного смесью (Ni + NiO), в которую помещался токоотвод. Электроды и твердый электролит погружали в шлак после его расплавления и установления постоянной температуры 800°C. Последняя измерялась Pt—PtRh термпарой, горячей спай которой помещался в исследуемый расплав. Электродвижущую силу цепи измеряли обычным компенсационным методом, в которую вносилась корректировка на термоЭДС системы V—Ni при соответствующих температурах.

Изменение ЭДС по времени приведено на рис. 72. Ее исходные значения составляют 550—560 мВ при 800°C и отвечают концентрации кислорода в расплаве, соответствующей стехиометрической формуле V_2O_5 .

По данным [189] в жидком V_2O_5 при температурах 800—1125°C появляется соединение V_2O_4 . Таким образом, для реакции диссоциации



можно из известных термодинамических данных рассчитать $k_p = P'_{O_2}$, а также подобную величину для стандартного электрода



для которой $k_p = P'_{O_2}$. Полученные данные позволяют вычислить теоретические значения ЭДС по уравнению

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}$$

Рассчитанные таким образом величины ЭДС удовлетворительно совпадают с экспериментом при $n = 4$.

Наклонный участок кривой отражает кинетику процесса растворения ванадия и последующего восстановления расплавленной пятиокиси ванадия. При этом происходит снижение активности кислорода, в результате чего в расплаве появляются ионы ванадия с валентностью меньше четырех. Это может иметь место лишь в случае образования непрерывного ряда растворов низших окислов в V_2O_5 .

При вычислении величины ЭДС по приведенной схеме, исходя из присутствия в расплаве V_2O_3 , ее значения равняются 270 мВ, что несколько ниже экспериментальных величин $E = 340$ мВ. Это свидетельствует о присутствии в расплаве ионов как V^{4+} , так и V^{3+} , отношением которых при газовой фазе заданного состава и определяется равновесный потенциал.

5.3. РАСТВОРЕНИЕ В ЖИДКИХ ШЛАКАХ ЖЕЛЕЗА С НАНЕСЕННЫМИ НА НЕГО ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

С развитием электролитической теории жидких шлаков [190, 45, 29, 30] осуществляются новые методы электрохимического восстановления элементов из оксидных расплавов [191—193]. В связи с этим представляет интерес разработка способа электролитического нанесения покрытий в среде расплавленных окислов. В данном методе высокие температуры должны способствовать интенсификации диффузионных процессов на границе металла с покрытием и повышению сцепления с материалом подложки.

В данном разделе приводятся результаты работ по изучению условий нанесения термостойких покрытий из синтетических оксидных расплавов, содержащих окислы легирующих элементов. Здесь же сравнивается их стойкость в агрессивных расплавах, приводится структура покрытий, их характер сцепления с основным металлом, а также рассматриваются особенности их взаимодействия с жидкими шлаками.

Для нанесения покрытий использовался электролит $K_2CO_3 : B_2O_3$ (1:1). К нему добавлялось по 10% окислов, металл которых может служить защитным покрытием (MoO_3 , WO_3 , Cr_2O_3 , CuO , TiO_2). Покрытия наносились при постоянной плотности тока 2 A/cm^2 в течение 30 мин. Для оценки качества полученных покрытий изучалась скорость их растворения в жидком агрессивном шлаке, содержащем 36 мас.% CaO , 36 мас.% SiO_2 , 18 мас.% Al_2O_3 и 100 мас.% FeO , методом вращающегося диска с равнодоступной поверхностью. Опыты проводились при 1400°C, образцы вращались в шлаке в течение 3 мин со скоростью 270 об/мин. После электролиза и растворения проводился металлографический анализ темплета катода и "свидетеля".

В табл. 8 приведены результаты исследований стойкости покрытий, полученных при электролизе в различных электролитах.

Сопоставление убыли массы катодов с растворением чистого железа показывает, что имеет место повышение стойкости катода, обработанного в электролите, содержащем окислы титана и хрома. В то же время обработка в остальных электролитах дала менее эффективные результаты. Металлографический анализ поверхностного слоя показал, что после электролиза в титансодержащих и хромсодержащих расплавах на поверхности катода образуется неравномерный по толщине слой новой металлической фазы, плотно сцепленный с подкладкой, который практически полностью растворяется после его испытаний в заданных условиях. Поэтому в дальнейшем была поставлена задача выявления оптимальных условий получения хромистых покрытий достаточной толщины и прочности сцепления с подкладкой.

Для того чтобы снизить долю электронной проводимости расплава и повысить выход по току, в исходном составе хромсодержащего электролита концентрация Cr_2O_3 была снижена до 3,0 мас.%. Опыты про-

Таблица 8

Убыль массы образцов при растворении в железистом шлаке ($T = 1400^\circ\text{C}$, $n = 270$ об/мин)

Состав электролита	Убыль массы мг	Повышение стойкости, %
$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$	93,5	31,0
$\text{V}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3$	136	0
„ „ WO_3	113	17,5
„ „ Cr_2O_3	55	59,5
„ „ CuO	173	-12,7
„ „ TiO_2	80	41,0
„ „ Nb_2O_5	126	7,0
Fe (стандарт)	136	0

водились при более низких ($0,03-0,4$ А/см²) плотностях тока в атмосфере аргона, а продолжительность электролиза увеличена до двух часов (рис. 73). Кроме того, выполнялось электрохимическое восстановление хрома из электролита (II), содержащего 28,8 мас.% CaO , 28,8 мас.% SiO_2 , 19,4 мас.% Al_2O_3 , 3,0 мас.% Cr_2O_3 при 1350°C и плотности тока $0,1$ А/см². Металлографический анализ поверхностного слоя позволил установить, что при осаждении хрома из электролита (I) при плотности тока $0,03$ А/см² и 1000°C толщина покрытия составляет всего 2 мкм, а при $0,1$ А/см² — 24 мкм, с ровной границей раздела. Его твердость, определенная на ПМТ-3 при $H = 20$, равна 210 кгс/мм², что в $1,5$ раза выше твердости исходного образца (140 кгс/мм²).

Для изучения прочности сцепления хромистого покрытия с поверхностью железного образца был выполнен рентгеновский анализ образцов на микроанализаторе. В поверхностном слое катода, обработанного в расплаве $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, образуется покрытие толщиной 70 мкм, содержание хрома в котором постоянно (~ 15 мас.%) (рис. 74). Сравнительно низкая концентрация хрома обусловлена, по видимому, соосаждением железа при электролизе. Состав этой части покрытия близок к эвтектическому для системы Fe-Cr-C , в котором при $0,1$ мас.% C появляется жидкая фаза уже при 1380°C [194,195]. Далее, на расстоянии 100 мкм обнаружено равномерное понижение содержания хрома до нуля. Подобное же распределение хрома наблюдается и на рис. 74, хотя его содержание на порядок меньше, чем в катоде. Полученный характер распределения хрома подтверждается анализом на распределение железа (рис. 74, 2) и существенно отличается от строения поверхностного слоя, получаемого при диффузионном насыщении (рис. 74, 5) [195]. Рентгеновский микроанализ покрытия, по-

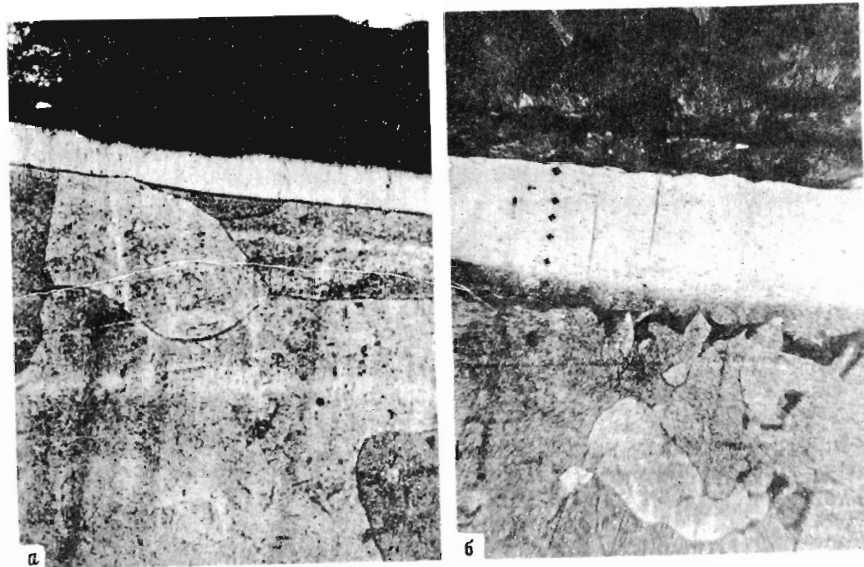


Рис. 73. Электроосаждение хрома из расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при 1000°C (а) и $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при 1350°C (б). Ув. $200\times 2/3$

лученного из расплава I при 1000°C , показывает, что зоны с постоянной концентрацией хрома не получается, а наблюдается непрерывное уменьшение его содержания с ростом расстояния от поверхности (рис. 74, 4).

При взаимной диффузии в системе Fe-Cr преимущественное направление потока следует ожидать от хрома к железу [196]. Экспериментальная кривая (рис. 74, 1) позволяет оценить коэффициент диффузии хрома в железе в предположении постоянства начальной концентрации хрома в поверхностном слое. Он составляет по нашим данным $6 \cdot 10^{-9}$ см²/с при 1350°C , что несколько ниже имеющихся в литературе величин [197-199]. Коэффициент диффузии хрома в железе зависит от соотношения объемной диффузии и диффузии по границам зерен [200]. Это отношение определяется структурой образца. В наших условиях отсутствие линейной зависимости логарифма концентрации от глубины слоя (рис. 75) свидетельствует о преобладании объемных процессов [200].

Представляет интерес сравнить полученные результаты с технологическими характеристиками известных методов высокотемпературного хромирования. Так, при бессточковом покрытии [201] в расплавах $\text{KCl-NaCl-3 мас.} \% \text{ NaF - 3 мас.} \% \text{ CuCl}_2$, содержащих металлический хром, покрытие на железе толщиной 10 мкм получается лишь за 25 ч. При электролизе в хлоридных расплавах [202], содержащих хром, получается сплошной осадок толщиной около 100 мкм лишь за

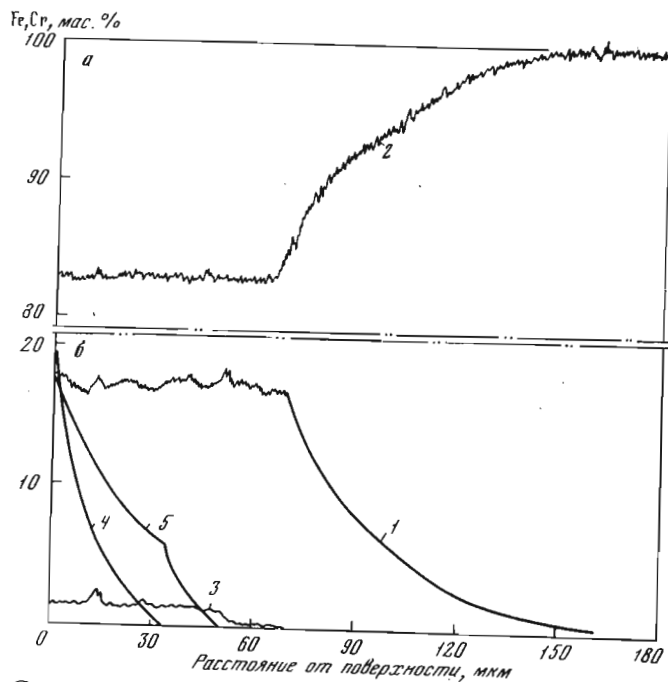


Рис. 74. Содержание хрома (а) и железа (б) в поверхностном слое железа Армко по результатам рентгеновского микроанализа

1 — при электроосаждении хрома из расплава II; 2 — распределение железа; 3 — при осаждении хрома на "свидетеле"; 4 — при электроосаждении хрома из расплава I; 5 — при термодиффузионном осаждении хрома при 950°C [195]

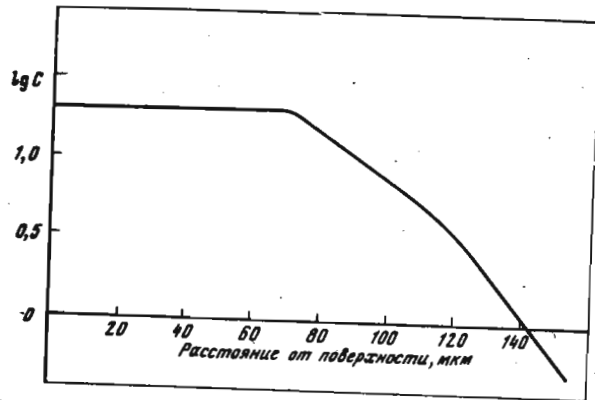


Рис. 75. Логарифмическая зависимость концентрации хрома от глубины слоя

8 ч. Оптимальный режим вакуумного термохромирования стали осуществляется при 1150°C за 6 ч [203]. При этом толщина покрытий получается равной 50–70 мкм. Повышение температуры на 20° ведет к сильному спеканию порошка хрома со сталью, а при увеличении выдержки с 6 до 10 ч. толщина покрытия не изменяется.

Таким образом, электролитическое нанесение хромовых покрытий из оксидных расплавов обладает рядом преимуществ по сравнению с существующими в настоящее время способами.

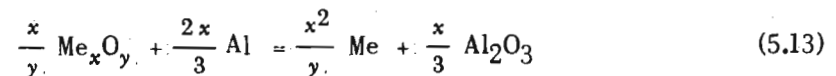
5.4. РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ВАНАДИЯ, ЖЕЛЕЗА И НИОБИЯ

В ряде алюмотермических процессов получения ферросплавов имеет место растворение металлического алюминия в жидких шлаках. Этот процесс сопровождается предварительным плавлением алюминия и химической реакцией восстановления окислов из расплавленного шлака.

Эти процессы протекают за короткие промежутки времени при высоких температурах, что чрезвычайно усложняет непосредственное измерение концентрации веществ в ходе реакции. В то же время кинетические особенности их можно проследить, фиксируя в ходе реакции величину какого-либо параметра, замеры которого позволяют получить однозначную информацию, количественно характеризующую изменение концентрации реагирующих веществ во времени. Высокая экзотермичность алюмотермического восстановления делает целесообразным использование в качестве такого параметра температуры расплава, изменение которой в процессе взаимодействия может рассматриваться как функция изменения какого-либо реагента, например алюминия.

Для этой цели использовалась установка, схема которой приведена на рис. 76. Опыты проводили в печи угольного сопротивления 1, экранированной кварцевой трубкой 2 для создания окислительной атмосферы. Тигель 3 с исследуемым шлаком 4 помещали на алундовую подставку 5 в изотермическую зону печи и нагревали до температуры начала опыта (1300–1400°C). Затем в шлак опускали вольфрамовую термопару 6, на горячем спае которой находилась навеска алюминия 7 весом 200 мг. При выдержке металла в шлаковом расплаве происходит взаимодействие алюминия со шлаком, протекающее с большим выделением тепла. Температуру шлакового расплава контролировали термопарой 8. По осциллограммам рассчитывали скорость взаимодействия и другие кинетические характеристики.

Зависимость между количеством израсходованного алюминия по реакции



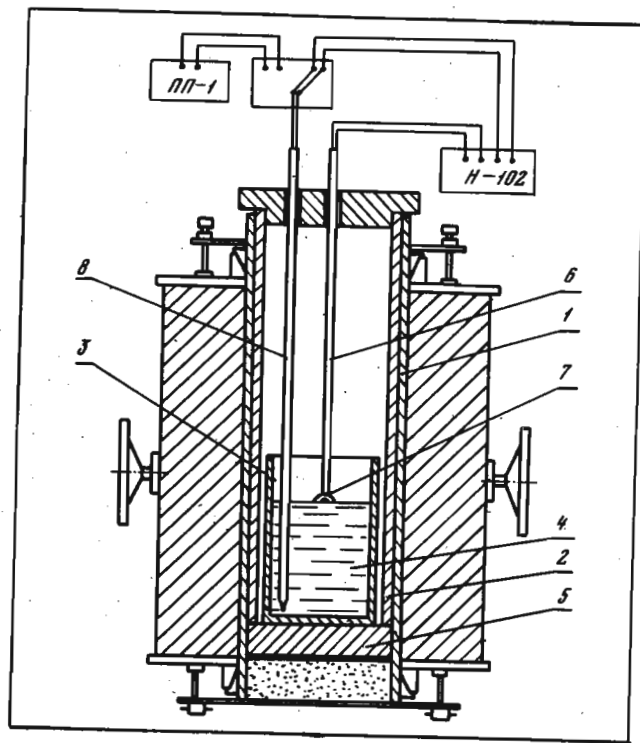


Рис. 76. Схема установки для изучения кинетики высокотемпературных процессов, протекающих с большими скоростями

и температурой металлической капли может быть получена из уравнений теплового баланса

$$Q_{Al} = (C_{Me} + C_{Al_2O_3} + C'_{Al}) (T_p - T_n) + L_{Me} + L_{Al_2O_3} + Q_{Me}, \quad (5.14)$$

где Q_{Al} — тепловой эффект реакции (5.13) при температуре начала процесса T_n ; C_{Me} — теплоемкость жидкого металла, получаемого по реакции (5.13); C_{Al} — теплоемкость непрореагировавшего алюминия при температуре опыта; L_{Me} — теплота плавления получаемого металла; $L_{Al_2O_3}$ — теплота плавления окиси алюминия; Q_{Me} — теплота растворения образующегося металла в алюминии.

Из уравнения теплового баланса получаем

$$C'_{Al} = \frac{Q_{Al} - L_{Me} - L_{Al_2O_3} - Q_{Me}}{T_p - T_n} - (C_{Me} + C_{Al_2O_3}). \quad (5.15)$$

Разделив обе части этого уравнения на величину теплоемкости γ -ат алюминия, участвующего в реакции, получаем выражение

$$\alpha = \frac{C'_{Al}}{C_{Al}} = \frac{Q_{Al} - L_{Me} - L_{Al_2O_3} - Q_{Me}}{C_{Al}(T_p - T_n)} - \frac{C_{Me} + C_{Al}}{C_{Al}}. \quad (5.16)$$

В этом уравнении α представляет собой отношение количества жидкого алюминия, остающегося в металле при достижении расплавом температуры T_p , к массе алюминия, израсходованного на восстановление окисла. Зная величину начального количества алюминия и вычислив соотношение между оставшимся и прореагировавшим металлом, нетрудно рассчитать и скорость взаимодействия по реакции (5.13).

Подставляя в уравнение (5.16) числовые значения, получим

$$\alpha = \frac{475600}{39,15(T_p - 1670)} - 3,3. \quad (5.17)$$

Аналогичный расчет приводит к следующему, связывающему отношению между оставшимся и прореагировавшим алюминием с температурой металлической капли, при протекании реакции с образованием жидкого глинозема ($T_p > 2313 \text{ K}$)

$$\alpha = \frac{612000 - 128,5 T_p}{39,3 (T_p - 1670)}. \quad (5.18)$$

Фактическое количество прореагировавшего алюминия несколько превышает значения, определяемые по уравнениям (5.17), (5.18), так как в них не учтены затраты тепла, а следовательно, и расход алюминия на покрытие тепловых потерь. В связи с весьма малым временем опыта единственным видом теплоотвода, который оказывает заметное влияние на результаты расчета, являются потери тепла лучеиспусканием. Их можно оценить по уравнению

$$Q_{изл} = \sigma F \left[\left(\frac{T_p}{100} \right)^4 - \left(\frac{1670}{100} \right)^4 \right], \quad (5.19)$$

в котором σ — коэффициент излучения расплава, равный $1,26 [204]$; F — излучающая поверхность. Полагая, что излучение происходит через половину поверхности капли, обращенной к газовой фазе, и принимая плотность жидкого алюминия равной $2,1 \text{ г/см}^3 [157]$, найдем $F = 0,305 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Так, при взаимодействии 1 г алюминия V_2O_5 выделяется $13,6 \text{ Дж/моль}$. Количество алюминия, необходимое для компенсации тепловых потерь за 2 с , подсчитывается по уравнению

$$\delta_{Al} = 0,259 \cdot 10^{-5} [(T_p/100)^4 - (1670/100)^4]. \quad (5.20)$$

Из приведенной на рис. 77 экспериментальной кривой (1) следует, что эта зависимость имеет три различных участка. Периоды I — V характеризуются от 0 до 10 с, наблюдается подъем температуры до 2300—2330 К; на втором участке кривой (от 10 до 16 с) температура не изменяется; на третьем участке (16—24 с) происходит дальнейший подъем температуры. Отсутствие изменения температуры на втором участке кривой 1 (рис. 77) указывает на фазовый переход. На основании близости температурной остановки к точке плавления чистой окиси алюминия можно допустить, что на первом участке процесс протекает с накоплением твердого глинозема непосредственно возле границы металл—шлак; образующийся глинозем, вероятно, полностью не успевает раствориться в шлаковом расплаве. Учитывая небольшое время протекания восстановительных процессов на этом участке и значительный объем шлака, окружающего каплю, можно допустить, что на первом участке процесс должен протекать в условиях нестационарной диффузии, подтверждаемой характером зависимости рис. 78. Наличие температурной остановки на втором участке не позволяет получить изменение скорости со временем. Можно лишь предположить, что в конце 10 с, перед остановкой роста температуры, скорость должна быть минимальной, так как в этот момент имеется наибольшее количество твердой окиси алюминия; затем, по мере ее растворения скорость увеличивается и уже через 2 с после температурной остановки она превышает исходную. На третьем участке процесс идет с расплавлением образующейся окиси алюминия. Кажущаяся энергия активации, определенная по зависимости $\lg v_{Al} - 1/T$ (рис. 79) для этого участка, равна 134 кДж/моль.

По полученным данным можно оценить коэффициент массопередачи через жидкую пленку Al_2O_3 . Скорость процесса в диффузионном режиме может определяться подводом реагентов (ионов ванадия из шлака) к поверхности раздела и отводом продуктов реакции. Коэффициент диффузии ионов ванадия в шлаке оценим по уравнению

$$m = DS \frac{dc}{dx} \Delta r, \quad (5.21)$$

принимая $m = V_{Me} S$ ($S = 1 \text{ м}^2$) и $\Delta r = 1 \text{ с}$, получаем более простую формулу

$$D = m dx/dc = V_{Me} dx/dc, \quad (5.22)$$

в которой $dc = c - c_0$ — разность концентраций ионов Me^{n+} в шлаковом расплаве и на границе раздела фаз; dx — толщина диффузионного слоя. Считая толщину этого слоя равной 10^{-3} см [205], найдем, что коэффициент массопередачи ванадия при температуре 2150°C составляет $2,0 \cdot 10^{-6}$, а при 3170°C равен $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Из сравнения отношений z/r (где z — заряд иона, а r — его радиус) для ванадия и алюминия соответственно 9,0 и 5,2 можно предположить,

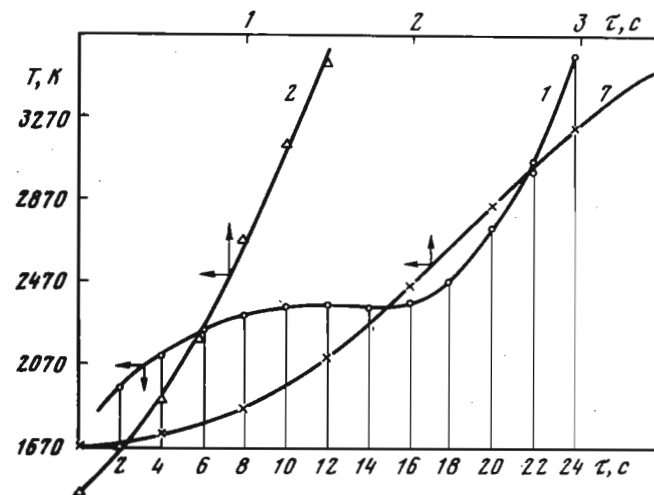


Рис. 77. Зависимость температуры капли от времени при взаимодействии алюминия с пятиокисью ванадия (1), окислами железа (2) и пятиокисью ниобия (3)

что ванадий более прочно связан с расплавом, и, следовательно, его коэффициент диффузии должен быть меньше, чем у алюминия. Поэтому наиболее вероятным лимитирующим этапом является диффузия ионов ванадия в шлаковом расплаве, т.е. подвод реагирующих веществ. В пользу этого предположения говорит близость порядка величины коэффициента массопередачи, полученной по экспериментальным данным и имеющейся в литературе, величина коэффициента диффузии ванадия в жидких шлаках при 1800°C $D_V = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ [157].

Полученный порядок величины скорости реакции v_{Al} интересно сопоставить со скоростями реальных алюмотермических процессов. Характеристика времени хода промышленной плавки приводится по такой величине, как скорость проплавления шихты, т.е. по весу шихтовых материалов, проплавленных в течение 1 мин на поверхности плавильного агрегата, равной 1 м^2 . Если допустить, что граница раздела реагентов лимитируется величиной поверхности наиболее крупного компонента шихты (которым в большинстве случаев оказывается алюминиевый порошок), то на основании имеющихся литературных данных по скоростям проплавления шихты можно определить скорость реакции v_{Al} . Так, согласно работе [206], скорость проплавления ванадий-алюминиевой лигатуры (85 мас.% V, 14 мас.% Al) составляет $190 \text{ кг}/\text{м}^2 \cdot \text{мин}$; температура расплава в момент окончания восстановительных реакций близка к 2500 К . Расчет скорости реакции приводит к значению $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$, а полученная экспериментальная величина v_{Al} равна при этих температурах $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$.

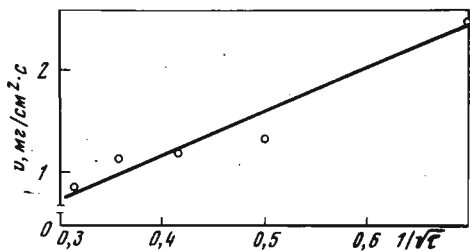
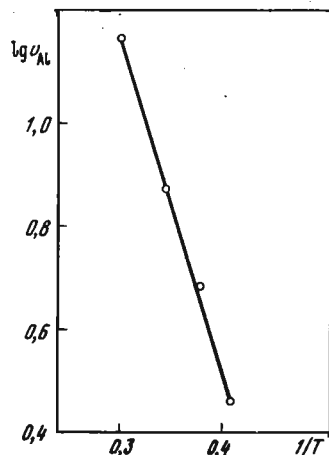


Рис. 78. Зависимость скорости реакции на первом участке кривой от величины $1/\sqrt{\tau}$

Рис. 79. Температурная зависимость скорости взаимодействия алюминия с пентоокисью ванадия в шлаке



Близость величины скорости реакции при производстве ванадийалюминиевой лигатуры к полученной при изучении кинетики алюмотермического восстановления пентоокси ванадия позволяет предположить, что при осуществлении промышленной выплавки этого сплава восстановительные реакции протекают главным образом на границе раздела жидких реагентов в условиях, близких к условиям проведенного исследования.

При взаимодействии алюминия с окислами железа и ниобия температурных остановок не обнаружено; температура на протяжении всего опыта непрерывно повышается (кривые 2, 3 рис. 77). В зависимости от скорости подъема температуры величина периодов для удобства расчетов принята различной: 0,5 с — для Nb_2O_5 и 0,25 с — для Fe_2O_3 .

Близость скоростей реакции, коэффициентов массопередачи и кажущейся энергии активации при восстановлении окислов железа и ниобия позволяет предполагать, что скорость протекания обеих реакций определяется одной и той же стадией. Следует считать, что наиболее вероятным лимитирующим звеном процессов является диффузия ионов железа и ниобия в жидких шлаках. Это подтверждается, в частности, близостью энергий активации восстановления и вязкого течения E_η у известково-железистых расплавов [207]. Величина радиуса Fe^{3+} (0,67 Å) незначительно отличается от радиуса Nb^{5+} (0,60 Å) [47]. Поэтому в соответствии с уравнением Стокса-Эйнштейна близость их коэффициентов диффузии определяет близость вязкости известково-железистых и известково-ниобистых расплавов, что и подтверждается экспериментальными данными.

Таким образом, полученные результаты показывают, что высокотемпературные алюмотермические реакции протекают в диффузионной области. Скорости химического взаимодействия, возрастающие с увеличением температуры по показательной функции, по-видимому, значительно выше скоростей диффузионных процессов, которые имеют линейную зависимость от температуры.

5.5. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В РАСПЛАВАХ FeS И FeS-FeO

Результаты изучения скоростей растворения металлов и окислов в сульфидах могут быть полезны при рассмотрении процессов формирования сульфидных включений в стали, технологии цветных металлов, коррозионной стойкости материалов в средах, содержащих расплавленные сульфиды.

Скорость растворения твердого железа в расплавах его сульфида в зависимости от перемешивания расплава, температуры и состава изучена в работе [208] методом вращающегося диска. Данные, приведенные на рис. 80, свидетельствуют об уменьшении скорости растворения при увеличении содержания железа от 62 до 64 мас.%. В указанной области практически отсутствует зависимость скорости растворения от перемешивания расплава. По-видимому, в области существования химического соединения лимитирующим этапом является кинетика процесса на границе расплава с твердым железом. Скорость диффузии в рассматриваемой области выше скорости химического акта, т.е. разрушение кристаллической решетки твердого образца и формирование новых связей с атомами расплава происходят медленнее, чем перенос частиц в

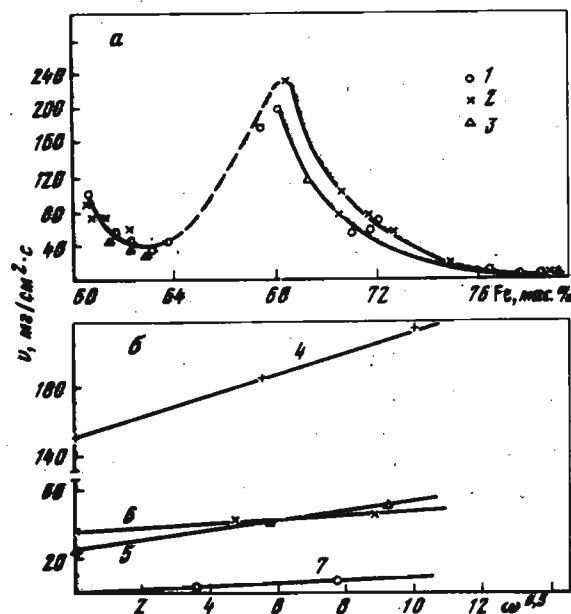


Рис. 80. Зависимость скорости растворения железа в расплавах Fe-S от содержания железа (а) и угловой скорости вращения образцов при $1300^\circ C$ (б)

1 — $\omega^{0,5} = 0$; 2 — $\omega^{0,5} = 5$; 3 — $\omega^{0,5} = 0$; 4 — 68,5; 5 — 70,5; 6 — 71,5; 7 — 77,8 мас.% Fe. 1, 2 — атмосфера CO; 3 — атмосфера He

расплаве. Действительно, если предположить, что в сульфиде данного состава имеются микрогруппировки Fe-S, то ввиду занятости химических связей атомов следует ожидать понижения агрессивности расплава, что должно приводить к затруднениям кинетического характера и, следовательно, к снижению скорости химического взаимодействия.

При составе сульфида, близком к эвтектическому, наблюдается максимальная скорость растворения и имеет место зависимость v от угловой скорости вращения образца. Наклон кривых уменьшается при изменении состава от эвтектического до соответствующей точке пересечения изотермы с линией ликвидуса на диаграмме состояния.

Из графической зависимости $v - \omega^{0,5}$ можно оценить эффективные коэффициенты диффузии мигрирующих частиц

$$v - v_0 = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \left(c_{\text{H}}^{\text{Fe}} - c_{\text{v}}^{\text{Fe}} \right); \quad (5.23)$$

здесь в качестве краевых условий следует принять, что $v_0 \neq 0$ при $\omega = 0$. Подобная оценка коэффициентов диффузии не учитывает потока второго компонента в направлении твердого образца. Следует дополнительно учитывать, что при растворении железа в расплавленном сульфиде имеет место взаимная диффузия компонентов: железо диффундирует в виде двухвалентного иона Fe^{2+} с радиусом $0,8 \text{ \AA}$ и сера - в виде иона S^{2-} с радиусом $1,78 \text{ \AA}$. Если принять, что коэффициенты диффузии обратно пропорциональны радиусам диффундирующих частиц, как это следует из соотношения Стокса - Эйнштейна, то D_{Fe} окажется в 2,2 раза выше D_{S} . Скорость процесса растворения в этом случае будет определяться суммой потоков

$$v - v_0 = J_1 + k J_2. \quad (5.24)$$

В этом уравнении J_1 - поток, обусловленный непосредственной диффузией железа через диффузионный слой; J_2 - поток, возникающий вследствие встречной диффузии серы через диффузионный слой; k - коэффициент пропорциональности.

Тогда

$$v - v_0 = J_1 + k J_2 = D_{\text{Fe}} \left(\frac{c_{\text{H}}^{\text{Fe}} - c_{\text{v}}^{\text{Fe}}}{\delta} \right) + \frac{A_{\text{Fe}}}{A_{\text{S}}} \left(\frac{c_{\text{v}}^{\text{S}} - c_{\text{H}}^{\text{S}}}{\delta} \right), \quad (5.25)$$

поскольку $\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$, то для вращающегося диска

$$v - v_0 = 0,62 D_{\text{Fe}}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \left[\left(c_{\text{H}}^{\text{Fe}} - c_{\text{v}}^{\text{Fe}} \right) + \frac{A_{\text{Fe}}}{A_{\text{S}}} \left(\frac{r_{\text{Fe}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} \right)^{2/3} \left(c_{\text{v}}^{\text{S}} - c_{\text{H}}^{\text{S}} \right) \right]. \quad (5.26)$$

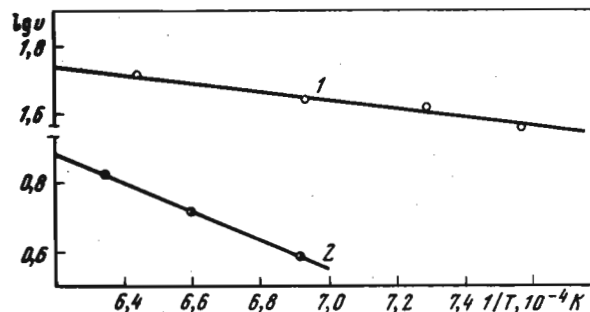


Рис. 81. Температурная зависимость скорости растворения железа в расплавах Fe-S
1 - 70,0 мас.% Fe; 2 - 77,0 мас.% Fe; $\omega^{0,5} = 5$

В этом уравнении c_{v}^{S} - концентрация серы в объеме расплава, c_{H}^{S} - в слое, насыщенном железом. Оно позволяет учесть градиент концентрации по железу и сере в диффузионном слое, а также оценить коэффициенты диффузии отдельных компонентов. Результаты расчетов представлены в табл. 9. Из таблицы следует, что при составе, близком к эвтектическому, коэффициенты диффузии принимают экстремальные значения. Измерения температурной зависимости скорости растворения приведены на рис. 81. Для области, соответствующей 10 мас.% Fe в расплаве, наблюдается незначительное ускорение растворения с температурой. Величина энергии активации, рассчитанная по углу наклона прямой, составляет 11 кДж/моль. При повышении концентрации железа до 77 мас.% отмечается более заметная температурная зависимость скорости растворения. Величина энергии активации 76,5 кДж/моль в этом случае хорошо согласуется с данными [209].

Результаты измерения скоростей растворения железа Армо в расплавах FeS-FeO, содержащих 20-80 мас.% Fe-O, помещены на рис. 82. С ростом содержания FeO в расплаве скорость растворения резко понижается от величины $90 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$, характерной для чистого сульфида железа, до $1,5 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$ при 80 мас.% Fe-O в расплаве. Скорость перемешивания незначительно влияет на v в расплавах с высоким содержанием FeO.

Эффективные коэффициенты диффузии, рассчитанные по уравнению (5.25) при 1300°C , приведенные ниже, понижаются с увеличением содержания FeO в расплаве:

FeO, мас.%	FeS, мас.%	$D_{\text{эф}}, 10^{-5}$ см/с	FeO, мас.%	FeS, мас.%	$D_{\text{эф}}, 10^{-5}$ см/с
40	60	8,9	60	40*	2,3
50	50	3,2	60	40**	6,5

* $E = 70 \text{ кДж/моль}$. ** $T = 1400^\circ\text{C}$.

Таблица 9

Коэффициент диффузии D , 10^{-5} см²/с, ионов Fe²⁺, S²⁻ и O²⁻ жестких сфер и из экспериментальных данных по формулам

Fe, мас. %	S, мас. %	(5.27)	(5.28)	(5.26)
		Fe ²⁺		
65,0	35,0	5,8	-	10
69,0	31,0	1,57	42	22
70,0	30,0	1,07	45,5	8,3
70,0	30,0*	-	-	-
71,5	28,5	0,52	54,0	5,0

* $T = 1673$ К, остальные 1573 К.

Для аналитической оценки коэффициентов диффузии использовали два варианта модели жестких сфер, подробно рассмотренные в работах [210–213]. Исходное уравнение для расчета может быть записано в следующем виде:

$$D = \frac{r}{2} \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{1/2} 0,73 \frac{\delta_{пл}}{\delta_T} / \left(z_{пл} \frac{T_{пл}}{T} \frac{\rho_T}{\rho_{пл}} - 1 \right), \quad (5.27)$$

в котором r – радиус твердой сферы соответствующего элемента; m – атомная масса; z – сжимаемость; δ – фактор упаковки; ρ – плотность.

Два последующих уравнения также вытекают из модели жестких сфер и позволяют определить коэффициенты самодиффузии D_1 и D_2 компонентов в бинарной системе [210]:

$$D_1 = kT \left[\frac{16\pi N}{3v} \left\{ x_1 \sigma_{11}^2 g_{11} \left(\frac{m_1 kT}{4\pi} \right)^{1/2} + x_2 \sigma_{12}^2 g_{12} \left(\frac{m_1 m_2 kT}{2\pi(m_1 + m_2)} \right)^{1/2} \right\} \right]^{-1} c(\eta_m), \quad (5.28)$$

$$D_2 = kT \left[\frac{16\pi N}{3v} \left\{ x_2 \sigma_{22}^2 g_{22} \left(\frac{m_2 kT}{4\pi} \right)^{1/2} + x_1 \sigma_{12}^2 g_{12} \left(\frac{m_1 m_2 kT}{2\pi(m_1 + m_2)} \right)^{1/2} \right\} \right]^{-1} c(\eta_m). \quad (5.29)$$

в расплавленных сульфидах железа, рассчитанных по модели (5.26) – (5.28)

(5.27)	(5.28)	(5.26)	(5.27)	(5.26)
S ²⁻			O ²⁻	
18,9	-	4,0	20,3	5,3
5,0	22,6	10,0	-	-
3,5	25,0	3,7	-	-
-	-	-	4,16	4,12
1,67	29,7	2,3	-	-

Здесь N – число Авогадро; V – молярный объем смеси; x_1 и x_2 – концентрации соответствующих компонентов в мольных долях; g_{11} , g_{12} и g_{22} – функции распределения взаимодействующих пар соответствующих атомов; $c(\eta_m)$ – молекулярно-динамический фактор.

Приведенные в табл. 9 $D_{Fe^{2+}}$, $D_{S^{2-}}$ и $D_{O^{2-}}$ соответствуют расплавам, бесконечно разбавленным по кислороду. Ближе всего экспериментальным величинам D соответствуют данные, полученные по уравнению (5.28). Температурная зависимость коэффициентов диффузии рассматриваемых ионов в расплаве FeS, содержащем 70 мас.% Fe, вычисленная по уравнению (5.28), описывается следующими выражениями:

$$\begin{aligned} D_{Fe^{2+}} &= 1,26 \cdot 10^{-4} \exp\{-3260/RT\}, \\ D_{S^{2-}} &= 2,33 \cdot 10^{-4} \exp\{-5220/RT\}, \\ D_{O^{2-}} &= 4,01 \cdot 10^{-4} \exp\{-20\,200/RT\}. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Из этих уравнений следует, что максимальная энергия активации диффузии отнесется к иону кислорода, а для ионов серы и железа они приблизительно равны. Близки к этим данным и значения D_S для расплавов Fe–C–S, содержащих не выше 1 мас.% серы [214]. Коэффициент диффузии кислорода в железе равен $1,0 \cdot 10^{-4}$ см²/с [215, 216], а величины энергии активации E составляют 12–19,5 ккал/моль. Нами отмечалось ранее [34], что добавки до 5 ат.% серы к железу почти вдвое снижают коэффициент диффузии кислорода.

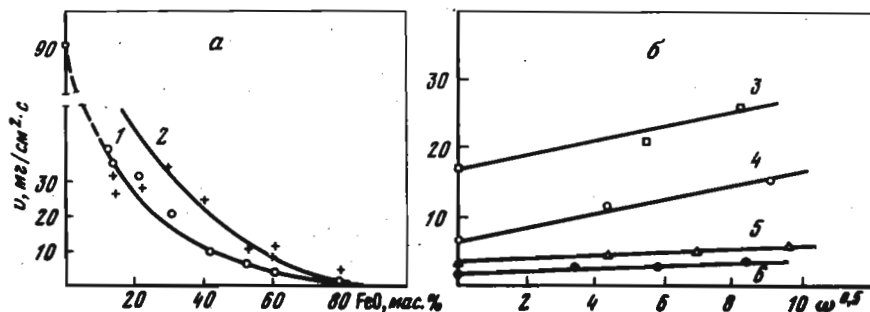


Рис. 82. Зависимость скорости растворения железа в расплавах FeS–FeO от содержания FeO (а) и угловой скорости вращения образцов при 1350°C (б)

1 – $\omega^{0,5} = 0$; 2 – $\omega^{0,5} = 5$; 3 – 40 мас.% FeO; 4 – 50 FeO; 5 – 60 FeO, 1350°C; 6 – 60 мас.% FeO, 1400°C

Полученные результаты могут быть использованы для оценки величины единичного перемещения или "элементарного скачка" диффундирующего атома [217]:

$$D = \frac{Ed^2}{Nh} \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\} \quad (5.31)$$

Вычисленная из экспериментальных данных величина элементарного скачка составляет 0,4–0,6 Å. Если учесть, что $r_{S^{2-}} = 1,84 \text{ Å}$, а $r_{Fe^{2+}} = 0,75 \text{ Å}$, то следует отдать предпочтение кооперативному механизму перемещения диффундирующих частиц по сравнению с дырочными моделями.

5.6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСЛОВ, СУЛЬФИДОВ И СТАЛЕЙ С РАСПЛАВЛЕННЫМИ СУЛЬФИДАМИ

Взаимодействие твердых окислов с расплавленными сульфидами изучали П.М.Шурыгин и В.И.Крюк [218, 219] методом вращающегося диска. Полученные этими авторами данные по скоростям взаимодействия окисла и сульфида, а также энергии активации растворения свидетельствуют о том, что при температурах 1050–1200°C имеет место не собственно химическая реакция

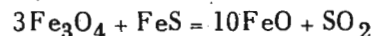


а растворение окислов в сульфидах. Для сульфида железа реакция (5.32) протекает с ничтожной скоростью, так как $P_{SO_2} = 3,6 \cdot 10^{-7}$ и

$5,0 \cdot 10^{-6}$ ат соответственно для температур 1127 и 1327°C [220]. Окисление сульфида железа закисью становится заметным при температурах выше 1400°C [221]. В случае гетерогенного взаимодействия твердых окислов с жидкими сульфидами реакции окисления при относительно низких температурах предшествует процесс растворения окисла в сульфиде. Скорость физического растворения в данном случае значительно больше таковой для окисления сульфида. Последнее тормозится, по-видимому, кинетическими затруднениями, связанными с образованием газовой фазы SO_2 внутри гомогенного расплава или на границе между фазами.

Кинетика растворения магнетита в сульфидных расплавах изучена нами методом вращающегося диска. Зависимость v от содержания железа в расплаве помещена на рис. 83. Кривая 1 относится к опытам, проведенным с неподвижным образцом, а кривая 2 – для условий, в которых $\omega^{0,5} = 9$. Их сопоставление свидетельствует о том, что имеет место снижение скорости растворения с увеличением концентрации железа в расплаве. Такую зависимость и следовало ожидать, поскольку уменьшение разности концентраций растворяемого элемента в насыщенном слое и объеме приводит к уменьшению v согласно расчетному уравнению (5.23). Скорость растворения (v) возрастает с перемешиванием, и процесс протекает в диффузионном режиме. Наклон прямых в координатах $v - \omega^{0,5}$ уменьшается с повышением концентрации железа, при 77,0 мас.% Fe в расплаве скорость процесса практически не зависит от перемешивания.

Температурная зависимость скорости растворения магнетита в сульфидных расплавах имеет несколько необычный характер (рис. 84). В интервале температур 1250–1350°C скорость растворения близка к нулю в пределах ошибок измерений. Это не противоречит термодинамике, согласно которой в указанной области температур изобарный потенциал реакции



положителен. Начиная с 1350°C имеет место резкое возрастание v с температурой. И хотя этот процесс характеризуется высокой величиной энергии активации (690 кДж/моль), линейная зависимость в координатах $v - \omega^{0,5}$ (рис. 84) свидетельствует о его диффузионном контроле.

Для рассматриваемого случая уравнение (5.26) может быть переписано в следующем виде:

$$v - v_0 = 0,62 D_{Fe^{2+}}^{2/3} \omega^{-1/6} \left[\left(\frac{r_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{2+}}} - c_{Fe^{2+}} \right) + \left(\frac{r_{Fe^{2+}}}{r_{O^{2-}}} \right)^{2/3} \times \left(\frac{c_{O^{2-}}}{c_{Fe^{2+}}} - c_{Fe^{2+}} \right) + \frac{A_{Fe} + A_O}{A_S} \left(\frac{r_{Fe^{2+}}}{r_{S^{2-}}} \right)^{2/3} \left(c_{S^{2-}} - c_{S^{2-}} \right) \right]$$

В этом уравнении A_{Fe} , A_S , A_O – атомные веса, а r – радиусы соответствующих элементов.

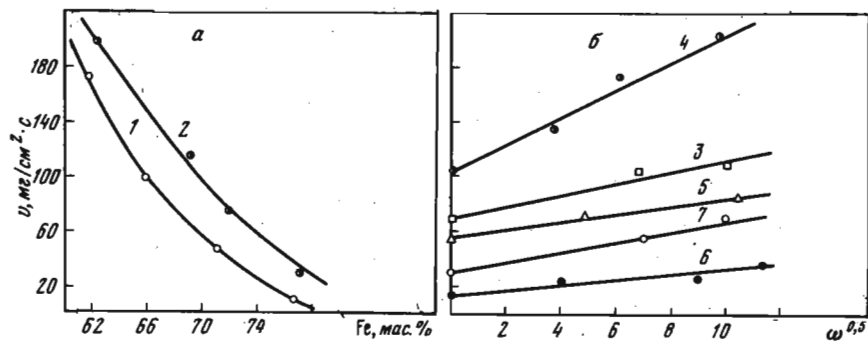


Рис. 83. Зависимость скорости растворения магнетита в расплавах FeS и FeS-FeO от содержания Fe (а) и угловой скорости вращения образцов (б)

1 - $\omega^{0,5} = 0$; 2 - $\omega^{0,5} = 9$; 3 - 70 мас.% Fe; 4 - 62 Fe, 1400°C; 5 - 70 Fe, 1380°C; 6 - 77 мас.% Fe; 7 - FeS + 40 мас.% FeO; 1400°C

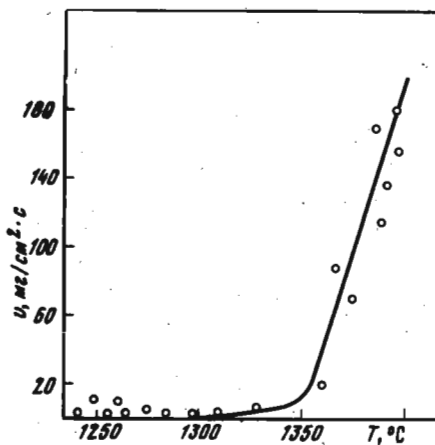


Рис. 84. Зависимость скорости растворения магнетита в расплавленном FeS (70 мас.% Fe) от температуры

Ниже помещены значения $D_{Fe^{2+}}$, $D_{S^{2-}}$ и $D_{O^{2-}}$, полученные по данным растворения магнетита в сульфидных расплавах:

Fe, мас.%	T, °C	$D_{эфф}$, 10^{-4} см ² /с	$D_{Fe^{2+}}$, 10^{-5}	$D_{S^{2-}}$, 10^{-5}	$D_{O^{2-}}$, 10^{-5}
62,0	1400	2,00	10,0	4,0	5,3
70,0	1380	1,95	7,6	3,0	4,0
70,0	1400	2,30	7,9	3,16	4,17
77,0	1380	1,80	9,2	3,7	4,85

Сравнение этих величин с коэффициентами диффузии ионов, найденных при изучении кинетики растворения железа в сульфидных расплавах, показывает, что они расходятся между собой на величину, не превышающую ошибку эксперимента.

Как уже отмечалось ранее, процесс растворения твердого тела в жидкости происходит через неподвижный ламинарный слой или тонкую

пленку и один из этапов сводится в конечном счете к взаимодействию двух жидких фаз. Не составляет исключения и процесс растворения твердых окислов в расплавленных сульфидах. Для более детального анализа этого этапа рассмотрим кинетику взаимодействия сульфидов меди, никеля и кобальта с окислами, которая была изучена методом анодной поляризации и электрокапиллярного движения [222, 223].

Система Cu_2O-Cu_2S . Кривые 1-3 на рис. 85 отражают изменение поляризации в зависимости от плотности тока для анода из сульфида меди. Величина i , А/см², является мерой скорости процесса, а наличие поляризации свидетельствует о существовании диффузионных или кинетических затруднений.

В рассматриваемом случае наиболее вероятно протекание двух электродных реакций: разряда ионов кислорода шлака на поверхности сульфида с последующим образованием SO_2



и анодного растворения меди



Оба эти процесса являются в известном смысле составными частями реакции



Кривые 1-3 рис. 85 отражают одновременное течение процессов (5.33) и (5.34). Для того чтобы иметь возможность с известной степенью точности рассматривать их раздельно, были сняты в идентичных условиях

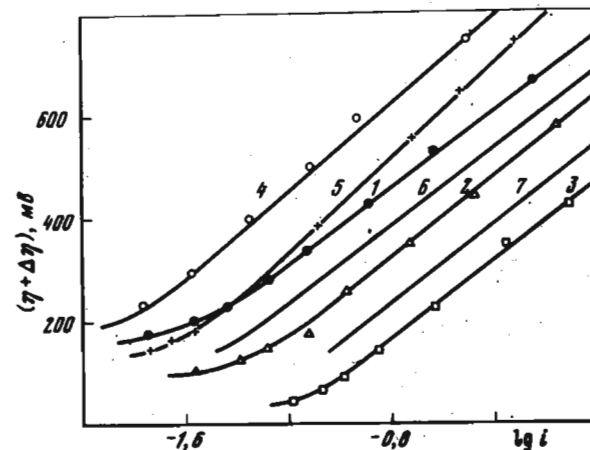


Рис. 85. Поляризационные кривые при разных температурах для сульфида меди (1-3), металлической меди (4, 5) и по их разности (6, 7)
1 - 1380°C; 2 - 1450°C; 3 - 1510°C; 4 - 1450°C; 5 - 1510°C; 6 - 1450°C; 7 - 1510°C

поляризационные кривые (рис. 85, 4, 5) на аноде из металлической меди. Они характеризуют кинетические затруднения электродной реакции (5.34). По-видимому, основным препятствием в этом случае является медленная диффузия ионов Cu^+ от анода в глубь шлака, поскольку установившиеся после спада плотности тока близки к вычисленным по уравнению диффузионной поляризации [224]:

$$i_D = \frac{a}{r^{0,5}} = \frac{i_1 - i_2}{(r^{-0,5} - r^{-0,5})} r^{-0,5} \quad (5.36)$$

Сказанное подтверждается также характером зависимости поляризации от плотности тока. В процессе (5.34) концентрационная поляризация может возникнуть только за счет накопления ионов Cu^+ около анода. Поэтому для нее справедливо уравнение

$$\eta_k \approx \frac{RT}{F} \ln(1 + ki), \quad (5.37)$$

в котором коэффициент k обратно пропорционален начальной концентрации Cu^+ в шлаке. Так как последняя мала, то при достаточно больших плотностях выражение (5.37) принимает вид

$$\eta_k \approx \frac{RT}{F} 2,3 \lg i + \text{const.}$$

Наблюдаемая на опыте поляризация (кривые 4, 5 рис. 85) описывается подобным уравнением

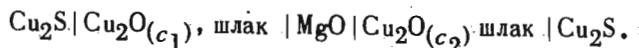
$$(\eta + \Delta\eta) = a + b \lg i.$$

При этом коэффициент $b = 0,48 \div 0,50$ не слишком превосходит значение $2,3 RT/F = 0,36$, соответствующее чисто концентрационной поляризации.

Таким образом, при анодном растворении меди поляризация определяется медленностью диффузии ионов Cu^+ в шлаке.

Иначе обстоит дело, когда анодом является сульфид меди. Здесь концентрационная поляризация привносится процессом (5.34). Электродная реакция (5.33) его, по-видимому, не сопровождается разрядом, что согласуется с большой концентрацией ионов кислорода в шлаке и серы в сульфиде.

Для оценки скорости реакции (5.35) в работе [17] использовался гальванический элемент без переноса, электродвижущая сила которого определялась отношением концентрации ионов Cu^+ ,



Подбирая соответствующий ток и пропуская его через ячейку, можно переводить из сульфида в шлак такое количество ионов меди, какое расходуется в результате протекания реакции (5.35). В этом случае концентрация Cu_2O останется равной начальной, а ЭДС не будет меняться во времени. Как следует из рис. 86, скорость реакции (5.35) пропорциональна (Cu^+) в дробной степени, т.е.

$$v = k(\text{Cu}^+)^{0,4}.$$

а зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением

$$k = 5,43 \exp\{-8400/RT\}.$$

Поскольку наряду с реакцией (5.35) на границе раздела может протекать и физическое растворение сульфида, в работе [223] методом электрокапиллярного движения изучалось отношение скоростей этих процессов.

В предварительных опытах оценивалась скорость физического растворения сульфида v_p и его окисления v_0 атмосферой печи. При этом предполагалось, что вся убыль металла обусловлена его растворением вместе с серой в виде сульфида, а остальное уменьшение серы происходило в результате окисления газообразным кислородом. В последующих опытах наряду с физическим растворением сульфида сера окислялась не только атмосферой печи, но и окислом металла, введенным в шлак. Для Cu_2S оказалось, что $v_p = 3,6 \text{ мг S/см}^2\text{-мин}$, т.е. примерно той же величине, что и без Cu_2O , а остальная убыль увеличилась почти в 2 раза. Если принять, что значение v_p осталось прежним, то скорость v_x реакции сульфидов с Cu_2O составит $7,5 \text{ мг S/см}^2\text{-мин}$.

В третьей серии опытов под действием постоянного тока происходило электрокапиллярное движение капли, обеспечивающее непрерывное обновление шлака, контактирующего с сульфидом. При увеличении U от 0 до 10 В/см скорость V_x сначала возрастает, а затем остается постоянной и равной $14-20 \text{ мг S/см}^2\text{-мин}$; скорость растворения v_p также сначала повышается, а затем колеблется около среднего значения $\sim 20 \text{ мг/см}^2\text{-мин}$.

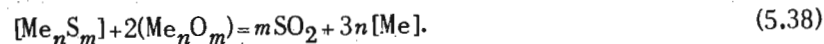
Сказанное свидетельствует о том, что физическое растворение сульфида и его реакция с окислом протекают в режиме, близком к кинетическому.

Системы $\text{NiO-Ni}_2\text{S}_3$ и $\text{CoO-Co}_2\text{S}_3$. В известной мере аналогичные результаты были получены при анодном растворении сульфидов никеля и кобальта. Полученные результаты [223] приведены на рис. 87.

Как видно, связь между $\lg v$ и $\lg N$ линейна, т.е.

$$v = k_1 (N_{\text{Me}^{2+}})^a.$$

Постоянная k для сульфида никеля и кобальта составляет соответственно 0,140 и 0,068, а показатель степени a имеет дробный порядок 0,26 и 0,22. Кинетика обменных взаимодействий в общем виде может быть представлена уравнением



Как и для медьсодержащих расплавов, в рассматриваемых системах кинетика процесса (5.38) определяется в основном двумя электрохимическими этапами: разрядом ионов кислорода с последующим образованием сернистого ангидрида и осаждением металла из шлака. Скорости каж-

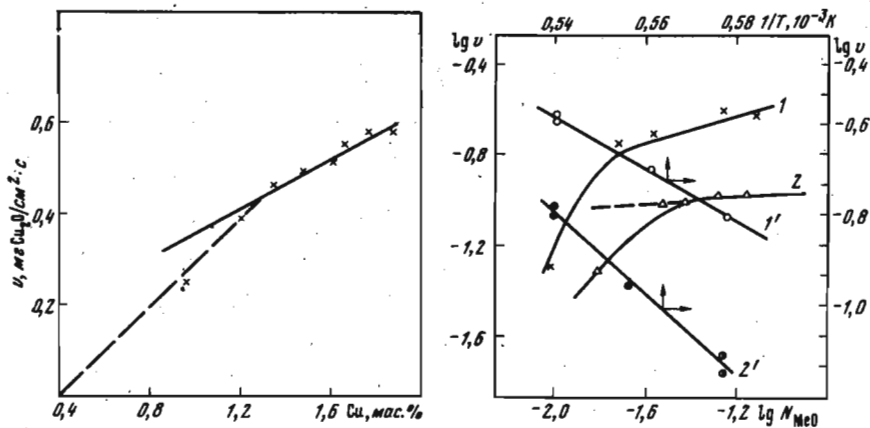


Рис. 86. Зависимость скорости реакции от концентрации закиси меди в шлаке при 1400°C

Рис. 87. Зависимости скорости процесса от концентрации MeO в шлаке при 1510°C (1, 2) и температуры (1', 2')

1, 1' – сульфид никеля; 2, 2' – сульфид кобальта

дого из них, без учета обратной реакции, могут быть представлены [224] уравнениями

$$v_0 = k_0 (O^{2-}) \exp\{-2\alpha E\phi/RT\},$$

$$v_{Me} = k_{Me} (Me^{n+}) \exp\{n\beta E\phi/RT\}. \quad (5.39)$$

В этих уравнениях (O^{2-}) и (Me^{n+}) – концентрации соответствующих веществ на границе раздела сульфида со шлаком; α и β – положительные дробные коэффициенты; ϕ – электродный потенциал.

Так как в установившемся процессе $v_0 = v_{Me}$, то, исключая с помощью уравнений (5.39) величину ϕ и учитывая, что (O^{2-}) практически постоянная, получим

$$v = k (Me^{n+})^{n\alpha/(n\beta+2\alpha)} = k (Me)^c. \quad (5.40)$$

Зная коэффициенты α и $(1-\beta)$ [222] для анодного растворения Cu, Ni и Co в шлаках, можно вычислить значение c и сравнить его с полученным при изучении зависимости v от содержания MeO. Из сопоставления поляризационных (c) и кинетических (a) коэффициентов видно, что величина c заметно больше, чем a , особенно для меди:

Сульфид	$\alpha_{Me} = 1 - \beta_{Me}$	β_{Me}	a_0	c	a	b
Меди	0,17	0,3	0,40	0,73	0,40	0,55
Никеля	0,3	0,7	0,38	0,35	0,26	0,74
Кобальта	0,3	0,7	0,30	0,32	0,22	0,69

Возможно, это обусловлено тем, что концентрация ионов Me^{2+} на границе раздела фаз связана с их объемной концентрацией уравнением Фрейндлиха

$$(Me^{n+}) = k'(Me)^b, \quad (5.41)$$

в котором $b = a/c < 1$.

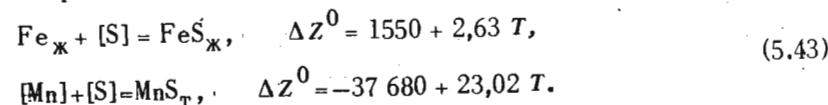
Поскольку сера капиллярно-активна, ее концентрация в поверхностном слое, а следовательно, и скорость процесса (5.38) мало чувствительны к изменению содержания серы в объеме сульфида. Опыты с сульфидами никеля и кобальта подтвердили это предположение. Влияние температуры на скорость реакции (5.38) показано на рис. 104. Для сульфида никеля и кобальта они соответственно выражаются уравнениями

$$k_1 = 15,0 \exp\{-66\,800/RT\},$$

$$k_2 = 68,8 \exp\{-108\,500/RT\}. \quad (5.42)$$

Уменьшение скоростей процесса в ряду сульфидов меди, никеля и кобальта отчасти может быть обусловлено различным значением энергии активации (соответственно 33,4; 66,8 и 108,5 кДж/моль). В соответствии с компенсационным эффектом [225] предэкспоненциальный множитель растет вместе с величиной E .

Форма, состав и расположение сульфидных включений в сталях существенно влияют на ее краснотекучесть, пластичность и ударную вязкость [226, 227]. Образование сульфидов железа и марганца происходит по реакциям [228]



Согласно (5.43) образование сульфида железа в жидком железе можно объяснить ликвационными явлениями, образование сульфида марганца возможно лишь ниже 1350°C. Сродство марганца к сере, а следовательно, и отношение MnS/FeS в сульфидной фазе возрастают с понижением температуры и зависят от содержания марганца в расплаве [227, 229]. Авторы работы [230] считают, что первичные сульфиды в сталях представляют FeS , а образование системы $FeS - MnS$ происходит за счет взаимодействия FeS с растворенным в стали марганцем. Твердо-жидкое состояние сульфидов сохраняется в системе $Fe - Mn$ до 1180–1300°C [229].

Высказанные предположения основаны на косвенных доказательствах – таких, как изучение строения и формы сульфидных включений в охлажденном металле и термодинамический анализ этих процессов.

В работе [231] приводятся результаты изучения взаимодействия легированных сталей с расплавленными сульфидами железа и марганца.

Зависимость скорости растворения сталей от скорости перемешивания расплавов FeS и температуры приведена на рис. 88, 89. Процесс взаимодействия сталей с сульфидом лимитируется диффузией в расплаве. Скорость растворения стали 34ХНЗМ при 1350°C оказалась та-

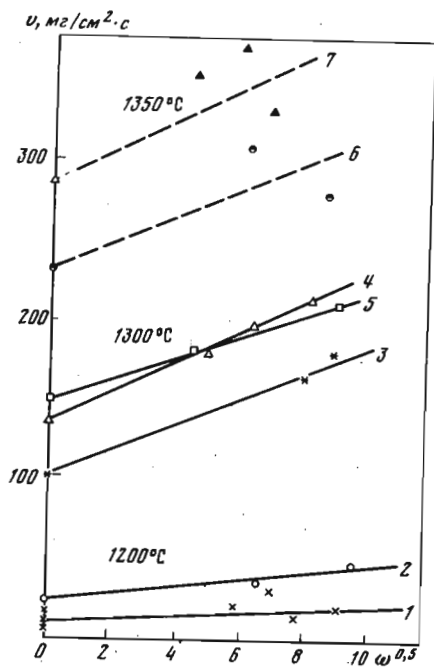


Рис. 88

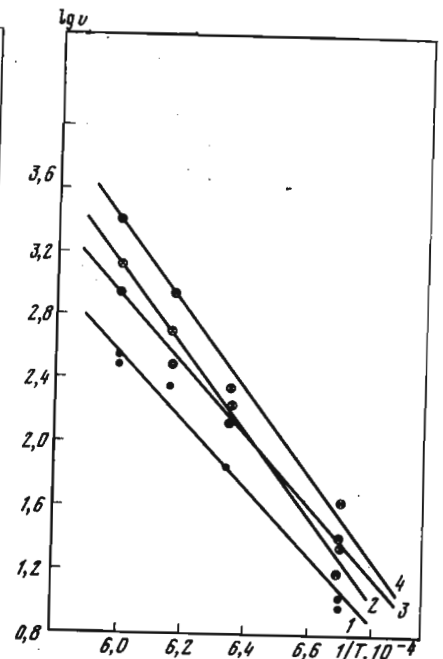


Рис. 89.

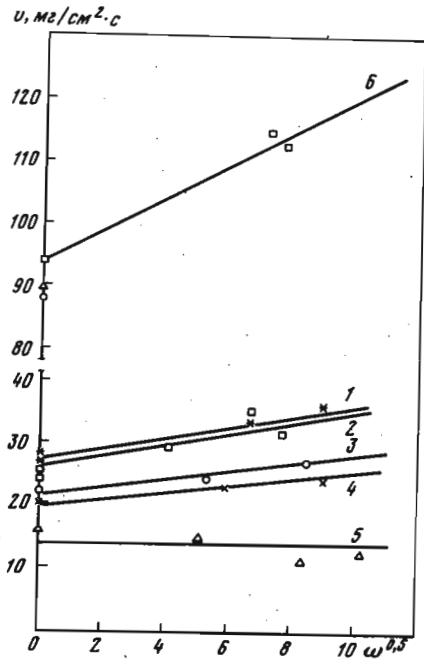


Рис. 90

Рис. 88. Зависимость скорости растворения сталей в расплаве FeS от угловой скорости вращения образцов и температуры
1, 3, 6 – 9Х2МФ; 2, 4, 7 – 34ХНЗМ; 5 – железо Армко

Рис. 89. Температурная зависимость скоростей растворения сталей в расплаве FeS
1, 2 – 9Х2МФ при $\omega^{0,5} = 0$ и 8; 3, 4 – 34ХНЗМ при тех же условиях

Рис. 90. Зависимость скоростей растворения сталей в расплавах от угловой скорости вращения образцов, 1300°C
1 – железо Армко, 50 мас. % FeS+50 мас. % MnS; 2 – 34ХНЗМ, 50 FeS+50 MnS; 3 – 9Х2МФ, 50 FeS+50 MnS; 4 – 34ХНЗМ, 30 FeS + 70 MnS; 5 – 9Х2МФ, 30 FeS + 70 MnS; 6 – 34ХНЗМ 80 мас. % FeS+20 мас. % MnS

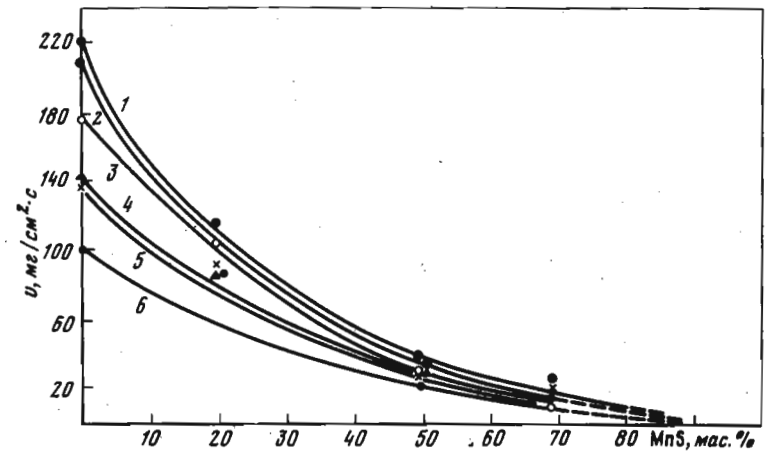


Рис. 91. Зависимость скоростей растворения сталей в расплавах FeS – MnS от содержания MnS при 1300°C
1 – 34ХНЗМ; 2 – железо Армко; 3 – 9Х2МФ; 4 – железо Армко; 5 – 34ХНЗМ; 6 – 9Х2МФ, 1, 3 – $\omega^{0,5} = 9$; 4–6 – $\omega^{0,5} = 0$

кой же, как и армко-железа, а образцы стали 9Х2МФ растворялись с меньшей скоростью, по-видимому, вследствие более высокого содержания хрома и углерода.

Температурная зависимость v свидетельствует о том, что даже при небольшом перегреве над линией ликвидуса системы Fe–S величина v составляет 10–15 мг/см²·с. При температурах выше 1350°C скорости растворения достигают значений 200–400 мг/см²·с и результаты становятся неустойчивыми.

Скорость растворения стали в расплаве FeS – MnS отражена на рис. 90. Увеличение содержания MnS в расплаве понижает v и наклон прямых в координатах $v - \omega^{0,5}$. Для обеих сталей наклоны прямых меньше, чем при растворении в сульфиде железа. При анализе зависимости (рис. 91) следует, что кривые сливаются в области, близкой к 90 мас. % MnS в расплаве сульфидов FeS – MnS. Этот состав сульфидов отвечает равновесию на границе кристаллизующийся металл – остаточный сульфидный расплав.

Обогащенные марганцем сульфиды отмечаются при микроанализе твердых включений. Процесс обогащения сульфидных включений марганцем связан с явлением так называемой восходящей диффузии [232] и возможен в том случае, если химический потенциал марганца в кристаллизующемся металле выше, чем во включениях.

Поскольку коэффициент активности марганца в железе может быть принят равным единице [233], то

$$\mu_1^0 + RT \ln [N_1] > \mu_2^0 + RT \ln [y_2 N_2]. \quad (5.44)$$

Примем $\mu_1^0 = \mu_2^0$, тогда

$$\lg[N_1] > \lg[N_2\gamma_2].$$

Если принять, что в металлической основе стального слитка содержится 0,4 мас.% Mn, а в сульфидной области — до 50 мол.% MnS, то

$$\lg(0,004) > \lg(\gamma_2 0,5), \quad \gamma_2 < 0,008.$$

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что при взаимодействии сталей с сульфидными расплавами лимитирующим этапом являются диффузионные процессы в жидкой пленке на границе фаз.

Глава 6

РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ОКСИДОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКАХ

Растворение твердых оксидов и оксидных систем в жидких шлаках представляет собой один из наиболее важных для металлургии и интересных высокотемпературных коррозионных процессов. Действительно, стойкость футеровки почти всех металлургических агрегатов определяется скоростью ее растворения в шлаковых расплавах.

Несмотря на то, что изучению этого процесса посвящено большое количество работ, до настоящего времени нет надежных научных критериев для выбора огнеупора, наиболее стойкого к заданному оксидному расплаву. Поступающие из твердой фазы компоненты имеют почти во всех случаях неограниченную растворимость в расплаве и значительно изменяют его физико-химические свойства. Из них следует выделить два наиболее важных: вязкость и основность.

При оценке влияния вязкости шлака на коррозионную стойкость огнеупора может быть реализовано несколько случаев.

Шлак имеет высокую вязкость и либо не взаимодействует с твердой фазой, либо из нее поступают компоненты, повышающие вязкость расплава. В этом случае полутвердый слой шлака утолщается, в нем задерживаются частицы огнеупора и происходит "зарастание".

Поступающие из огнеупора компоненты снижают вязкость расплава. При этом ускоряются диффузионные процессы, которые, как правило, являются лимитирующим звеном суммарной реакции и последняя идет с ускорением. Для практики такой случай нежелателен.

Растворяемые из футеровки компоненты повышают вязкость расплава. Это способствует повышению ее стойкости, однако иногда отрицательно сказывается на общий технологический процесс, в частности на обменные взаимодействия между металлом и шлаком.

Шлак имеет низкую вязкость. Растворение протекает в кинетическом режиме, и скорость его невысока. Этот вариант наиболее целесообразен для практики. "Основность" шлака также влияет на стойкость огнеупора. Кислотно-основные свойства металлургических шлаков и стекла подробно рассмотрены в работе [234].

Для оценки основности шлаков используют теорию кислот и оснований по Льюису [235], которая затем была уточнена Люксом [236], Сунгом и Сильверменом [237]. Согласно последним типичным основанием в оксидных системах является ион кислорода O^{2-} , играющий роль донора электронной пары. Следовательно, реакции нейтрализации в оксидных

расплавах протекают тем более энергично, чем сильнее удерживает акцептор—кислота электронную пару иона кислорода. Это позволяет судить о кислотности окислов по энергии связи данного элемента с кислородом.

Из работы [234], где приведены теплоты диссоциации окислов на газообразные атомы и значения энергии, приходящиеся на одну связь элемент — кислород, следует, что наиболее прочно связаны с кислородом атомы бора, кремния, германия, фосфора, ванадия. Энергия взаимодействия элемента с кислородом тем больше, чем меньше размер атома и меньше число атомов кислорода, находящихся в непосредственном соседстве, и чем больше заряд элемента.

Характерной особенностью всех кислотных окислов является их стремление к образованию более или менее устойчивых пространственных группировок. Для сложных оксидных систем можно отметить, что чем выше их степень полимеризации, тем более кислотными они являются.

При оценке шлакоустойчивости огнеупора следует учитывать, что переходящие из футеровки в расплав компоненты изменяют его кислотно-основные свойства, поэтому средняя энергия, приходящаяся на связь металл — кислород, должна быть мала.

Растворение огнеупорных материалов в оксидных расплавах может быть реализовано в режиме молекулярной диффузии, свободной или регулируемой конвекции. Кинетический режим этого процесса встречается значительно реже. Для стационарных образцов начальная стадия растворения определяется диффузией, искаженной конвективными потоками. Этот случай может быть описан уравнением [238]

$$f(a) = \pi^{1/2} \exp a^2 \operatorname{erf} a = -\bar{V}_i \frac{c_i - c_\infty}{1 - \bar{V}_i c_i}, \quad (6.1)$$

$$a = \frac{Y}{2} \sqrt{D\tau},$$

где Y — изменение толщины образца при растворении; D — эффективный коэффициент диффузии; τ — время; c — концентрация; \bar{V}_i — парциальный объем образца в шлаке. Последний параметр может быть выражен как отношение плотностей растворяемого вещества ρ_A и растворителя:

$$\bar{V}_i \approx \rho_A / \rho.$$

Таким образом, растворение можно выразить и через массовые доли W_i :

$$f(a) = \pi^{1/2} \exp a^2 \operatorname{erf} a \approx \left(\frac{W_i - W_\infty}{1 - W_i} \right). \quad (6.2)$$

Концентрация W_i в этом уравнении находится из анализа кривых ликвидуса системы растворителя. Функция $f(a)$ табулирована [239], и a легко находится, если известна $f(a)$. Далее, если известно изменение тол-

щины образца во времени, то при заданной a определяется и эффективный коэффициент диффузии

$$\bar{D} = Y^2 / (2a)^2 \tau.$$

Зависимость между эффективным коэффициентом диффузии \bar{D} и локальной диффузией D представлена в работе [240] через выражение Стокса — Эйнштейна, связывающее этот параметр с вязкостью:

$$\frac{\bar{D}}{D} = \frac{2}{(c_i - c_\infty)^2} \int_{c_\infty}^{c_i} \frac{\eta_c}{\eta_\infty} (c - c_\infty) dc. \quad (6.3)$$

В этом случае, когда растворение образца сопровождается свободной конвекцией, обусловленной различными плотностями растворителя на границе раздела с растворяемым образцом и объемом, вследствие температурного или концентрационного градиента, то процесс протекает в неустойчивом режиме свободной конвекции. Когда массоперенос является определяющей стадией, можно использовать выражение [8]

$$J = \frac{\partial Y}{\partial \tau} = \frac{D(c_i - c_\infty)}{\delta(1 - c_i \bar{V}_i)} \approx \frac{D}{\delta} \bar{c}, \quad (6.4)$$

$$\bar{\delta} \approx (c_i - c_\infty) / (\partial c / \partial Y)_i;$$

$(\partial c / \partial Y)_i$ — градиент концентрации в пограничном слое. Для вертикального цилиндра

$$\bar{\delta} = 1,96 \left(\frac{D_i \nu_i x}{g \Delta \rho} \right)^{1/4} \left\{ \exp - \frac{2\bar{\delta}}{2R + 1/2\bar{\delta}} \right\}. \quad (6.5)$$

Здесь ν — кинематическая вязкость; R — радиус растворяемого образца, а x — расстояние от дна тигля. При подстановке в уравнение (6.4) получаем

$$J = 0,505 \left(\frac{g \Delta \rho}{\nu_i x} \right)^{1/4} D^{3/4} \bar{c} \exp \left\{ \frac{\bar{\delta}}{R + (\bar{\delta}/4)} \right\}. \quad (6.6)$$

Что касается вынужденной конвекции, то она имеет место, например, при использовании диска с равнодоступной поверхностью и основные ее уравнения рассмотрены в предыдущих разделах.

6.1. РАСТВОРЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА И ГЛИНОЗЕМА

Результаты изучения кинетики растворения твердого кремнезема в расплавленных силикатах лития, натрия и свинца [242] представлены на рис. 92. Скорость растворения SiO_2 в силикатах лития и свинца не зависит от числа оборотов диска, в пределах $\omega = 1 - 10$, и возрастает с повышением температуры, а энергия активации этого процесса составляет 88 кДж/моль. И наоборот, растворение кремнезема в мета-

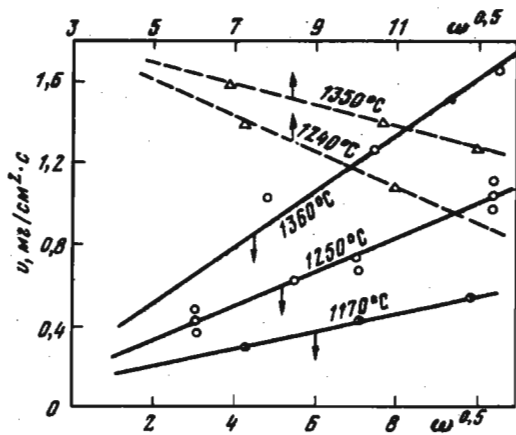


Рис. 92. Кинетика растворения SiO_2 в расплавах метасиликата натрия (сплошные) и глинозема в расплавах силиката лития (пунктир) при различных температурах.

силикате натрия возрастает с увеличением скорости вращения образца, т.е. разрушение кристаллической решетки кремнезема осуществляется быстрее, чем транспорт частиц внутри расплава.

Авторы [242] считают, что в силикате натрия этот процесс осуществляется легче, чем в силикате свинца и лития, потому что отношение числа зарядов к радиусу ионов натрия является наименьшим. Вследствие этого связи кислорода в расплаве, содержащем относительно слабый катион Na^+ , перераспределяются легче, чем в силикате свинца и лития, где значительные энергетические затруднения процесса обуславливают кинетический режим растворения. При растворении кремнезема в трехкомпонентных расплавах $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ отмечен диффузионный режим этого процесса [243], а его приведенная скорость $v/\omega^{0,5}$ понижается с ростом содержания кремнезема и повышением отношения FeO/CaO в жидкой фазе (рис. 93). Скорость растворения SiO_2 в расплавах $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ уменьшается с ростом содержания кремнезема [244, 245] и составляет $0,17-0,2$ $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$. Она лимитируется транспортом частиц внутри расплава и увеличивается с ростом перемешивания. Энергия активации этого процесса составляет $370-550$ $\text{кДж}/\text{моль}$ и хорошо описывается экспоненциальными зависимостями. Коэффициенты диффузии D_{SiO_2} имеют порядок $(0,7-0,8) \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$ и увеличиваются по мере возрастания основности шлака и снижения его вязкости.

Относительно высокие величины диффузии SiO_2 не могут быть просто сведены к их комплексному строению. В отличие от стационарных форм существования $\text{Si}_x\text{O}_g^{z-}$ [246, 51] авторы полагают, что структурной единицей диффузии являются простейшие ионы расплава.

По данным [242], скорость растворения глинозема в силикате лития лимитируется диффузией (рис. 92, прямые 4, 5). Значение коэффициента диффузии D_{Al_3+} оказалось равным $5,4 \cdot 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{с}$ и близким к определенным для расплавов $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ методом радиоактивных

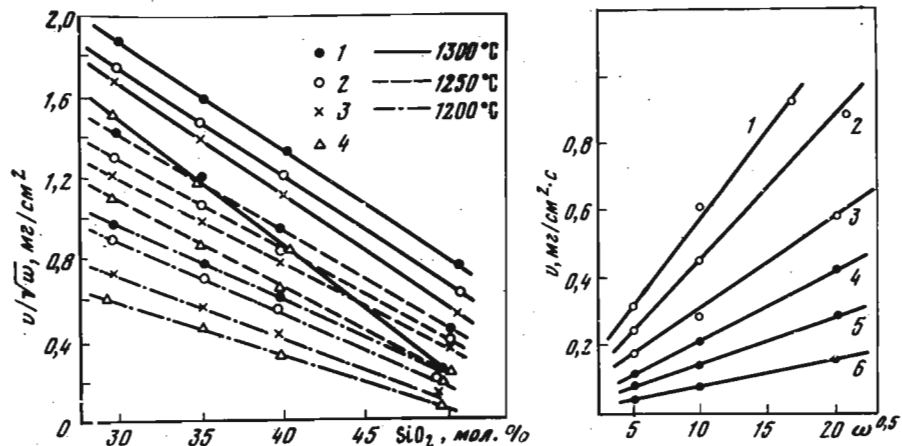


Рис. 93. Зависимость приведенной скорости растворения SiO_2 от содержания SiO_2 в шлаке

1 - $\text{FeO}/\text{CaO} = 2:1$; 2 - $2,5:1$; 3 - $3:1$; 4 - $4:1$

Рис. 94. Кинетика растворения образцов в шлаковых расплавах [242] 1, 2 - глинозем в ортосиликате железа при 1410 и 1320°C ; 3 - в расплаве $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; 4-6 - окись магния в ортосиликате железа при 1400 , 1320 и 1230°C

изотопов [247]. Кобаяси и Ояма [248] измеряли скорость растворения поликристаллической Al_2O_3 в жидкой FeO в условиях свободной и принудительной конвекции. В интервале температур $1400-1600^\circ\text{C}$ и скорости вращения 100 об/мин процесс растворения лимитируется диффузией ионов Al в жидком граничном слое, а энергия активации растворения составляет 55 $\text{ккал}/\text{моль}$. Коэффициент диффузии D_{Al} равен $(1,4 \div 2,1) \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2/\text{с}$. Растворение Al_2O_3 в расплавах системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ изучалось в работах [244, 245, 249, 250]. Некоторые из этих измерений представлены на рис. 94. Результаты, полученные в условиях принудительной конвекции, хорошо согласуются с теорией: скорость растворения прямо пропорциональна $\omega^{0,5}$, при постоянной угловой скорости вращения скорость растворения постоянна во времени. Как и следовало ожидать, скорости растворения возрастают с повышением температуры.

6.2. РАСТВОРЕНИЕ ОКИСИ МАГНИЯ

В интервале температур $1250-1430^\circ\text{C}$ кинетика растворения окиси магния в метасиликатах натрия и лития лимитируется скоростью диффузии в расплаве [244]. Подобные же закономерности получены нами при изучении растворения плавяной MgO в железистых шлаках [251].

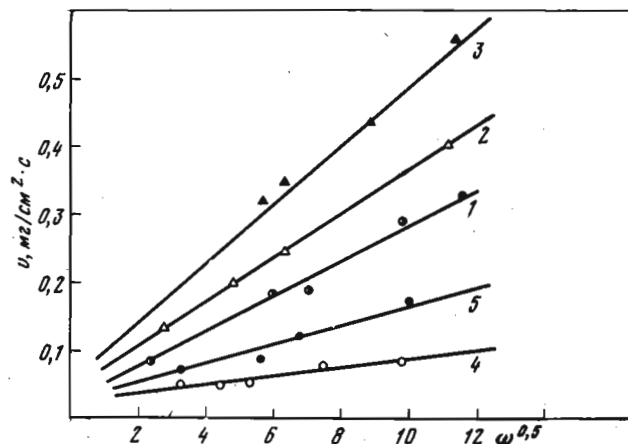


Рис. 95. Кинетика растворения MgO в расплавах метасиликата лития (2, 3) и натрия (4, 5) при различных температурах
1, 4 - 1250°C; 2, 5 - 1350°C; 3 - 1430°C

Прямые, описывающие процесс растворения MgO в силикате лития (рис. 95), лежат выше соответствующих линий для силиката натрия [244]. По-видимому, скорость диффузии в метасиликате лития выше, чем в натриевом расплаве. Энергия активации растворения MgO в $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ меньше, чем для кинетики, в которой принимает участие силикат натрия, так как ионы лития сильнее поляризуют анионы кислорода, вследствие чего связь последних с катионами уменьшается. Из приведенных данных следует, что коэффициенты диффузии катионов Mg^{2+} , Al^{3+} и Si^{4+} в расплавленном $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ больше, чем в $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, несмотря на сопоставимые значения вязкости. Следовательно, чем прочнее связан анион кислорода катионами, тем медленнее протекает собственно акт растворения твердого окисла и, наоборот, тем быстрее происходит диффузия примесных катионов и Si^{4+} . Для кремнезема это приводит к кинетическому режиму растворения. Рост отношения заряда к радиусу транспортируемых катионов усиливает их связь с анионом кислорода, и уменьшается коэффициент диффузии. Ниже представлены данные по растворению MgO, Al_2O_3 и SiO_2 в расплаве, содержащем 45,3 мол.% CaO, 42,3 мол.% SiO_2 и 12,4 мол.% Al_2O_3 [244]:

	$T, ^\circ\text{C}$	$10^{-2}k=V/\sqrt{\omega}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$	$D, 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$	$E, 10^{-3} \text{ Дж/моль}$
MgO	1530	7,5	1,10	320
	1480	2,5		
	1400	1,2		
Al_2O_3	1540	3,5	0,17	330
	1480	1,8		

	$T, ^\circ\text{C}$	$10^{-2}k=V/\sqrt{\omega}, \text{ мг/см}^2 \cdot \text{с}$	$D, 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}$	$E, 10^{-3} \text{ Дж/моль}$
SiO_2	1480	2,0	0,72	375
	1360	1,3		
	1300	0,8		

Для данных систем скорости растворения SiO_2 максимальные, а Al_2O_3 и MgO - минимальные. Они возрастают с повышением температур. При сопоставлении приведенных коэффициентов диффузии необходимо учитывать взаимную связь потоков заряженных частиц. Из условий электронейтральности расплава движение зарядов одного знака должно сопровождаться перемещением ионов противоположного знака. Следовательно, в случае растворения SiO_2 и Al_2O_3 , т.е. тех окислов, содержание которых в расплаве велико, их коэффициент диффузии может заметно отличаться от значений D для отдельных ионов. В том случае, когда концентрация диффундирующих ионов в слое невелика (например, MgO), опыт дает величину отдельного иона.

6.3. АССИМИЛЯЦИЯ ИЗВЕСТИ ШЛАКОВЫМИ РАСПЛАВАМИ

Растворение извести в жидких шлаках является лимитирующим этапом в основном мартеновском процессе [252-254]. Влияние состава шлака на скорость растворения диска из окиси кальция приведена на рис. 94-96 [255]. Из этих данных следует, что с увеличением отношения $\text{FeO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ от 0,11 до 0,25 происходит увеличение скорости растворения извести почти в 2 раза. Дальнейшее увеличение этого отношения от 0,25 до 1 сопровождается незначительным ростом скорости растворения извести в шлаке. Характерной особенностью этого акта является образование на границе контакта тугоплавкой реакционной каемки из ортосиликата кальция [255, 256], особенно при пониженном содержании закиси железа в расплаве. При повышении Fe-O возможно растворение благодаря образованию легкоплавких ферритов кальция и способности FeO давать легкоплавкую эвтектику с известью [257]. Следовательно, известь следует присаживать в жидкую ванну в тот период, когда шлак имеет высокую концентрацию закиси железа. Для конвертерной плавки, например, это соответствует первому периоду продувки. С увеличением отношения SiO_2/MnO (рис. 96) от 0,44 до 1,00 скорость ассимиляции извести в расплаве $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ при 1600°C уменьшилась с 9,0 до 5 мг/см²·с, а скорость ее растворения в расплаве FeO-SiO₂ при этих же условиях увеличения отношения SiO_2/FeO понизилась с 11,8 до 6,6 мг/см²·с. Следовательно, окислы MnO и FeO способствуют увеличению скорости растворения извести в шлаке вследствие понижения вязкости и температуры плавления расплава.

В работе [243] отмечается, что приведенная скорость растворения CaO в расплаве FeO-CaO-SiO₂ понижается с увеличением кремнезема и уменьшением отношения FeO/CaO. Влияние окиси магния на растворимость CaO в расплавах CaO-Al₂O₃-SiO₂ рассмотрено в работе [254]

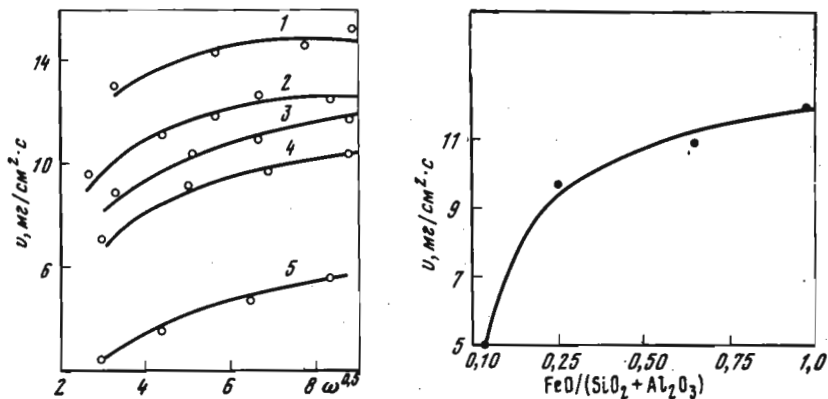


Рис. 96. Влияние концентрации закиси железа в шлаке на скорость ассимиляции извести в нем при 1600°C

1 - 96FeO, 4Fe₂O₃; 2 - 50FeO, 25Al₂O₃, 25SiO₂; 3 - 40FeO, 30Al₂O₃, 30SiO₂; 4 - 20FeO, 40Al₂O₃, 40SiO₂; 5 - 10 мас. % FeO, 45 мас. % Al₂O₃, 45 мас. % SiO₂

Рис. 97. Влияние отношения в шлаке FeO/(SiO₂ + Al₂O₃) на скорость ассимиляции извести в нем

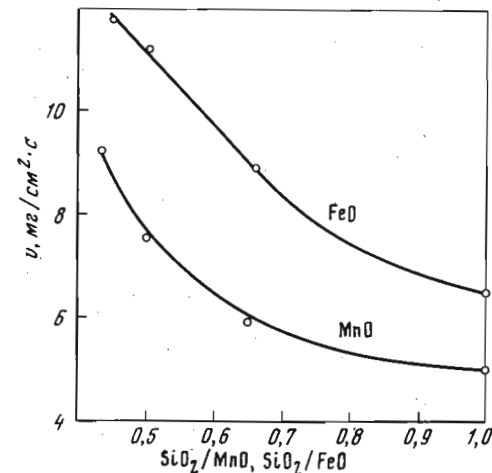
(рис. 97). С повышением содержания MgO растворимость CaO уменьшается. Независимо от концентрации MgO при насыщении суммарное содержание CaO и MgO остается примерно постоянным и составляет 42–43 мас. % при 1400°C, 51–52 мас. % при 1500°C и 56–57 мас. % при 1600°C. Такие же значения растворимости CaO при соответствующей температуре получаются при расчете ее исходя из диаграммы состояния системы CaO–SiO₂–Al₂O₃. Это свидетельствует о равновесном влиянии окислов кальция и магния на температуру затвердевания шлака [258].

Подтверждением эквивалентности катионов кальция и магния в оксидном расплаве могут служить результаты расчетов [259] энергии связи в группировках Ca–O–Si и Mg–O–Si. Независимо от вида химических соединений, в которых эти катионы замещают друг друга, значение энергии связи остается постоянным.

6.4. ПРОПИТКА ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАСПЛАВЛЕННЫМИ ШЛАКАМИ

Растворение огнеупорных материалов в оксидных расплавах в ряде случаев сопровождается обратным процессом – пропиткой их жидкой фазой. Рассмотрим вслед за [259] зависимость скорости пропитки от физико-химических свойств расплава и огнеупора. Из рис. 98 следует, что капиллярная сила k_c , определяющая интенсивность пропитки, урав-

Рис. 98. Влияние отношения SiO₂/FeO и SiO₂/MnO на скорость ассимиляции извести в шлаковых расплавах FeO–SiO₂ и MnO–SiO₂ при T = 1600°C



новешивается двумя противодействующими силами: силой трения k_R и силой тяжести k_g , т.е.

$$k_c = k_R + k_g, \quad (6.7)$$

в том случае, когда шлак проникает в горизонтальные поры, принимается, что $k_g = 0$.

Из физико-химической гидродинамики известно, что

$$k_c = \pi r_0^2 \frac{2\sigma}{r} \cos \theta,$$

$$k_R = -\eta 2\pi r^* \times \frac{1}{\xi} \frac{du}{dr^*}, \quad (6.8)$$

$$k_g = \pi r_0^2 g \rho x,$$

где r_0 – средний радиус пор; σ – поверхностное натяжение шлака; ρ – плотность шлака; h – высота зоны пропитки; x – длина пор; ξ – лабиринтный фактор ($0 < \xi < 1$); η – вязкость шлака; u – скорость движения шлака; r^* – радиальная координата; θ – краевой угол смачивания.

В случае радиального распределения скорости $u(r^*)$ имеет место параболический закон

$$u = b(r_0^2 - r^{*2}),$$

$$\frac{\partial u}{\partial r^*} = -br_0,$$

тогда

$$k_R = 2\pi\eta x \frac{1}{\xi} \bar{u}. \quad (6.9)$$

Подстановка рассмотренных сил в уравнение (6.7) дает

$$2\pi r_0 \sigma \cos\theta - \pi r_0^2 x \rho g - 2\pi\eta x \frac{1}{\xi} \frac{dx}{dr} = 0. \quad (6.10)$$

После интегрирования это уравнение имеет вид

$$-\frac{1}{\rho g} x - \frac{2\sigma \cos\theta}{r_0 \rho^2 g^2} \lg \left(1 - \frac{r_0 g \rho}{2\sigma \cos\theta} x \right) = \frac{\xi r_0^2}{2\eta} r, \quad (6.11)$$

для которого справедливы следующие краевые условия:

$$\begin{aligned} r = 0, \quad x &= 0; \\ r = \infty, \quad x &= 2\sigma \cos\theta / r_0 \rho g. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Анализ этого уравнения позволяет заключить, что в начальный момент времени, когда $x \ll 2\sigma \cos\theta / r_0 \rho g$, только первый член играет определяющую роль, и наоборот, в конце пропитки скорость подъема шлага по капиллярам определяется вторым членом, стоящим в левой части уравнения. В том случае, когда сила тяжести отсутствует, уравнение (6.10) упрощается:

$$2\pi r_0 \sigma \cos\theta - 2\pi\eta x \frac{1}{\xi} \frac{dx}{dr},$$

интегрирование его с учетом краевых условий $x = 0$ при $r = 0$ дает

$$x = \sqrt{2\sigma r_0 \xi \cos\theta / \eta}. \quad (6.13)$$

Таким образом, скорость данного процесса определяется размером (радиусом) пор r_0 , вязкостью шлага η , его поверхностным натяжением σ и краевым углом смачивания θ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Dahlke O., Knacke O. - Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, 26, N 7, 373-378.
2. Еременко В.Н., Натанзон Я.В. Вісник АН УРСР, 1973, № 9, 17-22.
3. Рист А., Чипман Д. - В кн.: Физическая химия сталеварения. Пер. с англ. М., Metallurgizdat, 1963.
4. Владимиров Л.Г. - Изв. вузов. Черная металлургия, 1970, № 1, 18-21.
5. Marshall S., Chipman J. - Trans. Amer. Soc. Metals, 1942, 30, 695-741.
6. Kubaschewsky O., Evans E. Metallurgical thermochemistry. London, 1951.
7. Richardson F., Dennis W. - Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 171-180.
8. Etemad G.A. - Trans. ASME, 1955, 77, N 8, 1283-1289.
9. Dropkin D., Garmi A. - Soc. Mech. Engrs, 1957, 79, 741-749.
10. Gzumi K. - Nippon kak. Roubuusu, 1951, 17, 95-99.
11. Бурyleв Б.П. - В кн.: Термодинамика и физическая кинетика структурообразования в стали и чугуна, вып. 3. М., Машгиз, 1967, с. 3-13.
12. Бурyleв Б.П. - ЖФХ, 1969, 43, № 6, 1365-1379.
13. Гельд П., Баум Б., Петрушевский М. Расплавы ферросплавного производства. М., "Металлургия", 1973.
14. Neumann F., Schenck H. - Arch. Eisenhüttenwesen, 1959, 30, N 1, 477-483.
15. Schenck H. - Rev. Met., 1960, 57, 1-12.
16. Sanbongi K., Ohtani M. - Tetsu-to-Hagane, 1962, 2, N 1, 63-71.
17. Chipman J., Alfred T., Gott L. e.a. - Trans. Amer. Soc. Metals, 1952, Preprint N 4W, 16μ.
18. Turkdogan E.T., Hancock R.A., Herlitz S.J. e.a. - J. Iron and Steel Inst., 1956, 183, N 1, 69-72.
19. Schurmann E., Kramer D. - Giessereiforschung, 1969, 21, N 1, 29-42.
20. Вертман А.А., Самарин А.М. - Изв. АН СССР, Металлы, 1965, № 1, 46-49.
21. Kitchen J.A., Boikris J'om, Spratt D.A. - Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 608-17.
22. Cachile J.A., Kirschenbaum A.D., Grosse A.V. - Amer. Soc. Metals, Trans. Quart, 1964, 57 (z), 417-26.
23. Turkdogan E.T., Leake L.E. - J. Iron Steel Inst., 1955, 179, 39-43.
24. Mori T., Akita K., Ono H. e.a. - J. Iron and Steel Inst. Japan, 1959, 45, N 9, 929-930; 1960, 46, N II, 1429-1437.
25. Sanbongi K., Otani M., Toita K. - Sci. Repts Res. Inst., Tohoku Univ. Ser. A, 1957, 9, 147-58.
26. Бурyleв Б.П. - Изв. вузов. Черные металлы, 1964, № 10, 5-12.
27. F. Neimann, H. Schenck. - Gesserei Techn.-Wiss. Beih., 1962, 14, N 1, 21-29.
28. Кожеуров В.А., Бурyleв Б.П. - Изв. вузов. Черные металлы, 1966, № 1, 83-93.
29. Бурyleв Б.П. - Изв. вузов. Черные металлы, 1967, № 3, 20-22.
30. Elliott J., Gleiser M., Ramarkrichna V. Thermochemistry for steelmaking, v. 2. Addison - Wasley Publ. Co., 1963.
31. Moelwin - Huges E. The kinetics of reactions in solution. 2nd ed. Clarendon Press, 1947, p. 373.

32. Minoura S., Kosaka M., Yamada M. e.a. — Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku, 1965, 14 [10], 365–71.
33. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
34. Лепинских Б.М., Кайбичев А.В., Савельев Ю.А. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. М., "Наука", 1975.
35. Olsson R.G., Koump V., Perzak T.F. — Trans. Met. Soc. AIME, 1966, 236, (4), 426–428.
36. Шурьгин П.М., Крюк В.И. — Изв. вузов. Черные металлы, 1963, № 12, 14–20.
37. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. М., "Металлургия", 1976.
38. Сельский В.И., Меджибожский М.Я. — Изв. АН СССР. Металлы, 1971, № 6, 65.
39. Kosaka M., Minoura S. — Tetsu-to-Hagane, 1966, 52 (12), 1748–62.
40. Григорян В.А., Каршин В.Л., Алексеев Р.Л. — В кн.: Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. Киев, "Наукова думка", 1975, с. 131–134.
41. Григорян В.А., Паршин В.Л., Алексеев Р.Л. — Изв. вузов. Черные металлы, 1974, № 5, 55–58.
42. Krzeszewski R. — Pr. Inst. odlew., 1964, 13, N 1, 1–32.
43. Баркин Л.Н., Шаптарин В.Д., Уточкин В.В. и др. — Изв. вузов. Черные металлы, 1968, № 6, 5–9.
44. Суrowsкий В.М., Нехрасов Н.К. — Изв. вузов. Черные металлы, 1973, № 7, 5–7.
45. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М., Metallurgizdat, 1962, ч. 1.
46. Явойский В.И. Теория процессов производства стали. М., Metallurgia, 1967.
47. Eisenberg M., Tobias C., Wilke C. — Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1955, 51, N 16, 1–16.
48. Delans A.E., Skaria J.A. — J. Metals, 1967, 19, N 4, 37–40.
49. Remy R. — Circ. inform. techn. Center docum. sider., 1967, 24, N 3, 691–703.
50. Цибульничков А.И., Умрихин П.В., Правдин Б.А. и др. — Изв. вузов. Черные металлы, 1971, № 1, 44–47.
51. Есин О.А., Лепинских Б.М. — Изв. АН СССР, ОТН, 1954, № 2, 62–66.
52. Лепинских Б.М., Есин О.А., Мусихин В.И. — Труды ИМЕТ УНЦ АН СССР, 1958, вып. 4, 9–13.
53. Есин О.А., Гаврилов Л.К. — Изв. АН СССР. ОТН, 1951, № 8, 1234–1242.
54. Chipman J. — J. Iron and Steel Inst., 1955, 180, 97–106.
55. Ватолин Н.А., Есин О.А. — ЖОХ, 1956, 26, № 6, 1543–1548.
56. Turkdogan E.T., Hancock R.A. — J. Iron and Steel Inst., 1955, 179, 155–159.
57. Мусихин В.И., Есин О.А., Лепинских Б.М. — Труды ИМЕТ УФАИ АН СССР, 1951, вып. 4, 5–7.
58. Минова С., Косака М. — J. Iron and Steel Inst. Japan., 1964, 50, N 8, 1175–1181.
59. Darby J., Jugle D., Kleppa O. — Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1963, 227, N 1, 179–185.
60. Grace R., Derge G. — Trans. Met. Soc. AIME, 1958, 212, 331–337.
61. Grant N., Chipman J. — Metals Technol., 1946, 13, N 3, 1–16.
62. Schenck H., Froberg M., Hoffmann K. — Arch. Eisenhüttenwesen, 1963, 34, N 2, 93–99.
63. Chipman J., Fullon J., Goncen N. e.a. — Acta met., 1954, 2, 439–50.
64. Востряков А.А., Каццын Ю.Г., Лепинских Б.М. — Кинетика взаимодействия карбида кремния с железоуглеродистыми расплавами. Деп. ВИНТИ, № 3159–76.
65. Еременко В.Н., Гнесин Г.Г., Чураков М.М. — Порошковая металлургия, 1972, № 6, 55–59.
66. Saxton H., Sherby O. — Trans. Amer. Soc. Metals, 1962, 55, N 1, 826–843.
67. Еременко В.Н., Найдич Ю.В. Змочування рідкими металами поверхню тугоплавких сполук. Киев, Изд-во АН УССР, 1958.
68. Engel W. — Metal Progr., 1951, 59, 664–667.
69. Шурьгин П.М., Шаптарин В.Д. — Изв. вузов. Черные металлы, 1963, № 10, 5–11.
70. Ясинская Г.А. — Огнеупоры, 1965, № 2, 20–23.
71. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
72. Eiji I., Morooka A., Mori T. — Trans. Mining and Metallurg. Assoc., 1971, 17, N 5, 212–222.
73. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Козина Г.К. и др. — Порошковая металлургия, 1972, № 7, 66–70.
74. Самсонов Г.В. — Порошковая металлургия, 1966, № 12, 49–60.
75. Журавковский Е.А., Василенко Н.Н. — В кн.: Тугоплавкие карбиды. Киев, "Наукова думка", 1970, с. 106–110.
76. Востряков А.А., Лепинских Б.М., Каццын Ю.Г. Кинетика взаимодействия карбидов хрома, ванадия и титана с железоуглеродистыми расплавами. Деп. ВИНТИ, № 2196–75.
77. Кайбичев А.В., Каццын Ю.Г. — Труды ИМЕТ УНЦ АН СССР, 1974, вып. 28, 61–75.
78. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Козина Г.К. и др. — В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства твердых тел. Киев, "Наукова думка", 1972, с. 95–98.
79. Гольдшидт Х.Д. Сплавы внедрения. М., "Мир", 1971.
80. Nelson J., Willmore T., Womeldorf R. — J. Electrochem. Soc., 1951, 98, 465–473.
81. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Р. Теория абсолютных скоростей реакций. М., ИЛ, 1960.
82. Никитин В.Н. Физико-химические явления при взаимодействии жидких металлов с твердыми. М., Атомиздат, 1967.
83. Журавский А.А. ЖФХ, 1945, 19, вып. 7, 8, 337–349.
84. Еременко В.Н., Натанзон Я.В. — В кн.: Смачиваемость и поверхностные свойства. Киев, "Наукова думка", 1972, с. 108–111.
85. Шурьгин П.М., Шаптарин В.Д. — Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1964, № 2, 38–40.
86. Богачев Н.Н. Металлография чугуна. М., Машгиз, 1962.
87. Данилов В.Н., Овсиенко Д.Е. — ЖЭТФ, 1951, 8, 879.
88. Гиринович Н.Г. Чугунное литье. М., Машгиз, 1949.
89. Храпов А.Я., Чернобровкин В.П. — Изв. вузов. Черные металлы, 1958, № 5, 41–49.
90. Авакьян С.В. и др. ЖФХ, 1943, 23, № 6, 729–735.
91. Бунин К.П., Дзильская Л.А. — Литейное производство, 1953, № 3, 21–23.
92. Горшкис А.А. — Литейное производство, 1955, № 3, 17–20.
93. Karsay J. — Acta techn. Acad. Sci. hung., 1956, 15, N 1–2, 99–125.
94. Григорьев И.И. Высокопрочный чугун. М., Машгиз, 1954.
95. Schiffers H. — Giesserei, 1954, 41, 661–672, 693–699.
96. Брайнин Ч.В., Шаповалов С.И. — ФММ, 1957, 4, № 1, 115–122.
97. Roos A. — Chimie ind., 1954, 71, 277–280.
98. Вертман А.А., Самарин А.М. Свойства расплавов железа. М., "Наука", 1969.
99. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. М., "Металлургия", 1976.
100. Лепинских Б.М., Срыгалин И.Т., Тихомиров А.А. — ЖФХ, 1966, 40, № 7, 1551–1559.
101. Срыгалин И.Т., Есин О.А., Лепинских Б.М. — ЖФХ, 1964, 38, № 5, 1166–1171.

102. Клибус А.В., Ленинских Б.М., Горшков А.А. — ДАН УССР, 1967, № 5, 536-539.
103. Клибус А.В., Горшков А.А., Ленинских Б.М. — Труды ИМЕТ УФАН СССР, 1969, вып. 18, 55-59.
104. Schmahl N., Sieben P. — Phys. Chem. Metallic Solutions and Intermetallic Compounds. New York, N.Y., Chem. Publ. Co., 1960, v.1, p. 268-282, 292-310.
105. Срывалин И.Т., Есин О.А., Хлынов В.В. — ЖНХ, 1959, 4, № 4, 877-883.
106. Есин О.А., Срывалин И.Т. — Изв. вузов. Черные металлы, 1962, № 9, 10-16.
107. Лантрахов М.Ф. — ЖНХ, 1959, 4, № 6, 1415-1419.
108. Бурyleв Б.П. — Изв. вузов. Черные металлы, 1965, № 6, 5-9.
109. Кожуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. М., Металлургия, 1955.
110. Kawakata M. — J. Iron and Steel Inst. Japan, 1968, 54, N 4, 354-351.
111. Seith W., Kubaschewski O. — Z. Elektrochem., 1937, 43, 743-749.
112. Агеев Н.В. — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1965, 1, № 10, 1629-1634.
113. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М., ИЛ, 1957.
114. Schuhmann R. — Acta met., 1955, 3, N 3, 219-226.
115. Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. М., Металлургия, 1958.
116. Сой Цзэнцзи, Поляков А.Ю., Самарин А.М. — Изв. вузов. Черные металлы, 1961, № 1, 12-20.
117. Срывалин И.Т., Есин О.А. — Изв. вузов. Черные металлы, 1963, № 5, 5-9.
118. Левченко Ю.Н. Литейное производство, 1966, № 9, 36-37.
119. Sagaralla L. — Metal Progr., 1945, 48, 297-307.
120. Ващенко К.И., Софронь А.И. Магнийевый чугун. М., Машгиз, 1960.
121. Степкин П.В. Условия получения в дитье структуры чугуна с шаровидным графитом. М., Машгиз, 1952.
122. Гуринович Н.Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. М., "Машиностроение", 1966.
123. Mansfield R. — Proc. Phys. Soc., 1953, 66B, N 7, 612-614.
124. Mitoff S. — J. Chem. Phys., 1959, 31, 1261-1269.
125. Schmalzried H. — J. Chem. Phys., 1960, 33, 940-943.
126. Kiikkola K., Wagner C. — J. Electrochem. Soc., 1957, 104, 379-387.
127. Ленинских Б.М., Есин О.А., Анашкин А.А. — Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, № 4, 117-120.
128. Ленинских Б.М., Есин О.А. — Завод. лаб., 1964, № 5, 568-570.
129. Ленинских Б.М., Есин О.А. — Литейное производство, 1964, № 2, 24-25.
130. Ленинских Б.М., Анашкин А.А. — В кн.: Высокопрочный чугун. Киев, "Наукова думка", 1964.
131. Бротцман К. — Проблемы современной металлургии, 1960, 52, № 4.
132. Бурyleв Б.П. — Изв. вузов. Черные металлы, 1959, № 6, 9-14; 1961, № 6, 5-10; 1964, № 3, 7-15.
133. Уманский Я.С., Финкельштейн Б.Н., Блаштер М.Е. и др. — Физическое металловедение. М., Металлургия, 1955.
134. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М., "Мир", 1965.
135. Герцрикен С.К., Дехтяр И.Г. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М., Физматгиз, 1960.
136. Morgan D., Kitchener J. — Trans. Faraday Soc., 1954, 50, 51-60.
137. Ленинских Б.М., Анашкин А.А. — Литейное производство, 1965, № 1, 27-28.
138. Кукин Л.Л. Поверхностные явления в металлах. М., Металлургия, 1955.
139. Volmer M. — Z. Electrochem., 1929, 35, 555-561.
140. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945.
141. Bashforth Fr., Adams J. Capillary action. Cambridge, 1883.
142. Taylor C., Chipman J. — Trans. Amer. Min. and Met. Eng., 1943, 154, 228-247.
143. Филиппов С.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Конверторная плавка стали. М., Металлургия, 1959.
144. Китаев Б.И., Ярошенко М.Г., Сучков В.Т. Теплообмен в шахтных печах. М., Металлургия, 1959.
145. Coll-Palagos M., Masson C. — Trans. Faraday Soc., 1961, 57, 1621-1626.
146. Kubaschewski O. — Rev. int. hautes temperat. et refract., 1966, 3, N 3, 229-233.
147. Востряков А.А., Ленинских Б.М., Покровский В.А. — Труды ИМЕТ УФАН СССР, 1969, вып. 18, 275-292.
148. Дьяконов В.И., Попель С.И. — Изв. вузов. Черные металлы, 1966, № 3, 5-7.
149. Востряков А.А., Ленинских Б.М., Покровский В.А. — Литейное производство, 1968, № 7, 23-24.
150. Баршин Л.Н., Сошкин А.И., Плышевский А.А. и др. — Изв. вузов. Черные металлы, 1968, № 8, 20-23.
151. Oeters F., Heyer K., Vardag S. — Arch. Eisenhüttenwesen, 1967, 38, N 2, 83-90.
152. Востряков А.А., Ленинских Б.М. — Изв. АН СССР. Металлы, 1975, № 5, 12-13.
153. Ford W., Rees W. — Trans. Brit. Ceram. Soc., 1948, 47, 207-231.
154. Muan A., Somiya Sh. — J. Amer. Ceram. Soc., 1959, 42, 603-612.
155. Покровский В.А., Яковлев В.И., Ленинских Б.М. — Сталь, 1969, № 11, 989-994.
156. Рослей М. Технология и оборудование литейного производства. Экспресс-информация, 1970, № 47, 19-28.
157. Eldrott J., Gleiser M. Thermochemistry for steelmaking. Addison - Wesley Publ. Co., 1960, N 1.
158. Kelley K.K. Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. Bull., Washington, 1960, 584 s.
159. Ardmaki Sh., Roy R. — J. Amer. Ceram. Soc., 1962, 45, 229-242.
160. Rein R., Chipman J. — J. Phys. Chem., 1963, 67, N 4, 839-841.
161. Нодозатский И.А., Ершов Г.С. — ЖФХ, 1967, 41, № 7, 1731-1737.
162. Шурцын П.М., Крюк В.И. — Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, № 1, 36-40.
163. Sakagami R., Sasai T. — J. Iron and Steel Inst. Jap., 1971, 57, N 14, 2197-2206.
164. Kato M., Mitsuda M., Minova S. — Repts Govt. Ind. Res. Inst. Nagoya, 1962, 11, N 5.
165. Minova S., Kato M., Mitsuda M. — Repts Govt. Ind. Res. Inst. Nagoya, 1962, 11, N 7, 384-396.
166. Крамаров А.Д. Физико-химические процессы производства стали. М., Металлургия, 1954.
167. Борзенков В.Н., Есин О.А., Шурцын П.М. — ДАН СССР, 1963, 151, № 4, 872-874.
168. Григорьев В.А., Хань Чи-ян, Михалек Е.М. — Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, 1962, № 2, 36-41.
169. Бардин И.П., Цылев Л.М., Руднева А.В. и др. — Вязкость и минералогический состав первичных доменных шлаков. М., Изд-во АН СССР, 1951.
170. Попель С.И., Есин О.А. — ЖФХ, 1956, 29, № 5, 651-655.
171. Пастухов Э.А., Есин О.А., Ватолин Н.А. — Труды ИМЕТ УФАН СССР, 1969, вып. 18, 115-133.
172. Пастухов Э.А., Есин О.А., Чучмарев С.К. — Электрохимия, 1965, 1, 78-83.
173. Кубашевский О., Гопкинс К. Окисление металлов. М., "Наука", 1965.

174. *Востряков А.А., Лепинский Б.М.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1968, № 4, 33-37.
175. *Есин О.А., Захаров И.Н.* — Изв. СО АН СССР, 1958, № 11, 3-8.
176. *Лепинский Б.М., Мусихин В.И., Коркия И.Л.* — Труды ИМЕТ УФАН СССР, 1969, вып. 18, 247-259.
177. *Захаров И.Н., Есин О.А.* — ДАН СССР, 1959, 126, № 3, 605-607.
178. *Есин О.А., Зяев В.Л.* — Изв. АН СССР. ОТН, 1958, № 6, 7-11.
179. *Маляков А.И., Есин О.А., Лепинский Б.М.* — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., "Наука", 1964, с. 148-153.
180. *Балихин В.С., Резниченко В.А.* — В кн.: Титан и его сплавы, вып. 8. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 41-48.
181. *Мусихин В.И., Лепинский Б.М., Фомичев Ю.А.* — Труды ИМЕТ УФАН СССР, 1969, вып. 18, 293-297.
182. *Есин О.А., Маляков А.И., Лепинский Б.М.* — ДАН СССР, 1962, 142, 1124-1126.
183. *Есин О.А., Кирьянов А.В.* — Изв. АН СССР. ОТН, 1956, № 8, 20-27.
184. *Есин О.А., Лепинский Б.М., Мусихин В.И.* — Изв. АН СССР. ОТН, № 2, 1964, 1162-1166.
185. *Лантес Д.М., Кожеуров В.А.* — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., "Наука", 1964, с. 84-87.
186. *Клибус А.В., Лепинский Б.М., Горшков А.А.* — ДАН УССР, 1967, 6, 536-539.
187. *Savapnagh Ch., Elliott J.* — Trans. Met. Soc. AIME, 1964, 230, N 4, 633-638.
188. *Востряков А.А., Лепинский Б.М.* — Труды ИМЕТ УФАН СССР, 1969, вып. 20, 204-208.
189. *Маляков А.И., Есин О.А., Лепинский Б.М.* — ЖНХ, 1962, 7, № 9, 2220-2225.
190. *Есин О.А.* Электrolитическая природа жидких шлаков. Свердловск, УПИ, 1946.
191. *Лепинский Б.М., Маляков А.И., Панкратов В.А.* — ЖПХ, 1967, 2, 236-239.
192. *Лепинский Б.М., Есин О.А., Мусихин В.И., Ватолин Н.А.* — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., Изд-во АН СССР, 1961, с. 238-241.
193. *Гончаров А.В., Маляков А.И., Лепинский Б.М.* и др. — Труды ИМЕТ УФАН СССР, 1969, вып. 18, 261-275.
194. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов, т. I, М., ГИТИ, 1962, с. 556-557.
195. *Davies G., Fonter A., Menzies J.* — Acta met., 1967, 15, N 12, 1799-1804.
196. *Sen V.* — Compt. rend., 1934, 199, 1189-1190.
197. *Павликов Л.В., Исаджанов Е.А., Смирнов В.П.* — ФММ, 1968, 25, № 5, 959-960.
198. *Борисов В.Т., Голиков В.М., Дубинин Г.И.* — Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, № 4, 147-152.
199. *Сулаев И.Е., Курасов А.Н., Карпов И.А.* и др. — Изв. АН СССР. Металлы 1970, № 4, 209-213.
200. *Андрюшечкин В.И., Кидин И.И.* — ФММ, 1967, 23, № 1, 165-167.
201. *Илякченко Н.Г., Анфиногенов А.И., Беллеса Г.И.* и др. — В кн.: Жаростойкие и теплоустойчивые покрытия. Л., "Наука", 1969, с. 105-120.
202. *Барабошкин А.Н., Тарасова К.П., Ксенофонтова Т.Б.* — В кн.: Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов. М., "Наука", 1969, с. 96.
203. *Горбунов Н.С., Лавриченко И.А., Пилипенко Н.Л.* — В кн.: Температуроустойчивые защитные покрытия. Л., "Наука", 1968, с. 180-186.
204. *Несский А.С.* Теплообмен излучением в металлургических печах и топках котлов. М., Металлургиздат, 1958.
205. *Мусихин В.И., Есин О.А.* — ДАН СССР, 1961, 136, № 2, 388-390.
206. *Плинер Ю.Л., Сучьяльников С.И., Рубинштейн Е.А.* «Алюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М., Металлургиздат, 1963.
207. *Корпачев В.Ф., Попель С.И., Есин О.А.* — Изв. вузов. Черные металлы, 1962, № 1, 41-47.
208. *Востряков А.А., Лепинский Б.М., Шибанова Л.Н.* Кинетика растворения железа в расплавах его сульфида. Деп. ВИНТИ, № 2013-75.
209. *Бороненков В.Н., Шурьгин П.М., Шантарин В.Д.* — Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, № 6, 97-102.
210. *Al-Chalabi H., Mc Laughlin E.* — Mol. Phys., 1970, 19, N 5, 703-715.
211. *Protopapas P., Andersen H., Parlee N.* — J. Chem. Phys., 1973, 59, N1, 15-25.
212. *Vadovic Ch., Colven C.* — Phil. Mag., 1971, 24, N 189, 509-514.
213. *Thiele E.* — J. Chem. Phys., 1963, 39, N 2, 474-479.
214. *Heisterkamp F., Löhberg K.* — Arch. Eisenhüttenwesen, 1966, 37, N 10, 813-819.
215. *Новоохотский И.А., Ершов Г.С.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1967, № 2, 43-46.
216. *Schwerdtfeger K.* — Met. Soc. AIME, 1967, 239, N 2, 134-137.
217. *Зайт В.* Диффузия в металлах. М., ИЛ, 1958.
218. *Шурьгин П.М.* Автореф. дис. на соиск. учен. степени докт. техн. наук. Свердловск, УПИ, 1963.
219. *Крюк В.И.* Исследование конвективной диффузии в металлах и сульфидах. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Свердловск, УПИ, 1964.
220. *Чижиков Д.М.* Металлургия тяжелых цветных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1948.
221. *Лебедь Б.В., Смирнов В.И.* — ДАН СССР, 1962, 146, № 4, 864-867.
222. *Сергин Б.И., Есин О.А., Лепинский Б.М.* — Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, № 1, 87-90; 1964, № 2, 45-50.
223. *Сергин Б.М., Есин О.А., Лепинский Б.М.* Изв. вузов. Цветные металлы, 1967, № 2, 18-23.
224. *Фрумкин А.Н., Левич В.Г.* — ЖФХ, 1945, 19, 573-600.
225. *Розинский С.З., Хайт Ю.Л.* — ДАН СССР, 1963, 153, № 1, 147-150.
226. *Виноград М.И., Громова Г.П.* Включения в легированных сталях и сплавах. М., "Металлургия", 1972.
227. *Мчедlishvili В.А., Любимова Г.А., Самарин А.М.* Роль марганца в устранении вредного влияния серы на качество стали. М., Металлургиздат, 1960.
228. *Ichise E., Murooka A., Mori T.* — Trans. Mining and Met. Assoc., 1971, 17, N 5, 212-222.
229. *Ефимов В.А., Наконечный Н.Ф., Лесникова Е.В.* и др. — Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 1, 201-206.
230. *Намао Х., Кархелди Д.* — В кн.: Физико-химические основы производства стали. М., "Наука", 1971, 32-39.
231. *Востряков А.А., Шибанова Л.Н., Соколов В.Е.* и др. Взаимодействие сталей 9Х2МФ и 34ХНЗМ с расплавами сульфидов железа и марганца. Деп. ВИНТИ, № 2988-76.
232. *Кривтал М.А.* Механизм диффузии в железных сплавах. М., "Металлургия" 1972.
233. *Явский В.И.* Теория процессов производства стали. М., "Металлургия", 1967.
234. *Шварцман Л.А., Томилин И.А.* — В кн.: Металлургические шлаки и применение их в строительстве. М., Госстройиздат, 1969, 63-81.
235. *Lewis G.N.* — J. Franklin Inst., 1938, 226, 293-313.
236. *Лух Н.* — Z. Electrochem., 1939, 45, 303-309.

ОГЛАВЛЕНИЕ

237. Sun K., Silverman H. — J. Amer. Ceram. Soc., 1945, 28, N 1, 8–11.
 238. Cooper A. — Trans. Faraday Soc., 1962, 58, N 12, 2468–2472.
 239. Crank J. Mathematics of diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1956.
 240. Philip J.R. — Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 2, 885–892.
 241. Cooper A. — J. Chem. Phys., 1963, 38, 284–285.
 242. Шурьгин П.М., Бармин Л.Н., Есин О.А. — Изв. вузов. Черные металлы, 1962, 12, 3–5.
 243. Сомиров Б., Ванюков А., Маринов А. и др. — Рудодобив. Metallургия, Болгария, 1968, № 5, 45–50.
 244. Шурьгин П.М., Бороненков В.Н. — Огнеупоры, 1963, № 12, 561–566.
 245. Шурьгин П.М., Бороненков В.Н. — Литейное производство, 1963, № 8, 22–25.
 246. Есин О.А., Лепинский Б.М., Гаерлов Д.Н. — ДАН СССР, 1953, 88, № 4, 713–716.
 247. Гендерсон Л., Янг Л., Дерги Д. — Проблемы современной металлургии, 1961, 5 (59), 3–8.
 248. Kobayashi H., Oyama T. — J. Ceram. Soc. Japan, 1975, 83, N 954, 97–102.
 249. Cooper A., Kingery W. — J. Amer. Ceram. Soc., 1964, 47, N 1, 37–43.
 250. Ершов Г.С., Попова Э.А. — Изв. АН СССР. Metallургия и горное дело, 1968, № 5, 73–79.
 251. Лепинский Б.М., Есин О.А. — Завод. лаб., 1957, 23, № 6, 752–753.
 252. Умрихин П.В. Шлакообразование в основном мартеновском процессе. М., Metallургиздат, 1958.
 253. Шварцман Л.А. — Завод. лаб., 1958, 24, № 8, 915–921.
 254. Трубин К.Ф., Ойкс Г.А. Metallургия стали. М., Metallургиздат, 1956.
 255. Ершов Г.С., Умрихин П.В., Арзамасцев Е.И. — Изв. вузов. Черные металлы, 1966, № 1, 71–73.
 256. Клейн А.Л., Умрихин П.В. — Изв. вузов. Черные металлы, 1958, № 5, 13–20.
 257. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М., ИЛ, 1964.
 258. Плышевский А.А., Добровинский И.Б., Бурылев Б.П. и др. — Изв. вузов. Черные металлы, 1972, № 10, 21–23.
 259. Ермолаев Е.В., Стрюх И.Г. — В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков, ч. 1. Киев, "Наукова думка", 1969, с. 32–39.

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. РАСТВОРЕНИЕ УГЛЕРОДА В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ И ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВАХ	4
1.1. Термодинамические характеристики реакции растворения	—
1.2. Формально-кинетический анализ процесса растворения углерода в железе	7
1.3. Определение лимитирующей стадии процесса растворения углерода в железе и коэффициент массопереноса	9
1.4. Влияние поверхностно-активных веществ на кинетику растворения углерода	15
1.5. Взаимодействие графитовой формы с металлическим расплавом	17
Глава 2. КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ КАРБИДОВ И ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСПЛАВАХ Fe и FeC	22
2.1. Растворение карбида кремния	—
2.2. Взаимодействие карбидов хрома, ванадия и титана с расплавами Fe и FeC	28
2.3. Растворение легирующих элементов	36
Глава 3. РАСТВОРЕНИЕ МОДИФИКАТОРОВ, РАСКИСЛИТЕЛЕЙ И КОМПЛЕКСНЫХ ЛИГАТУР В РАСПЛАВАХ Fe и FeC	37
3.1. Растворение магния и магниевых сплавов в железоуглеродистых расплавах	—
3.2. Влияние физико-химических свойств жидкого чугуна на формирование глобулярного графита	56
3.3. Влияние элементов-демоцификаторов на кинетику растворения магниевых сплавов и активность магния	59
3.4. Определение оптимальной глубины погружения лигатуры в жидкий металл при ее растворении	62
3.5. Растворение церия в железоуглеродистых расплавах	66
Глава 4. РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ОКИСЛОВ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ	78
4.1. Растворение окислов хрома в жидком железе и его сплавах	79
4.2. Взаимодействие кремнезема с элементами, растворенными в жидком железе	89
4.3. Кинетика восстановления окислов марганца железоуглеродистым расплавом	91
Глава 5. РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛОВ В ОКИСДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ РАСПЛАВАХ	93
5.1. Растворение Fe, Co и Ni в окисдных расплавах, содержащих окислы железа	147

5.2. Растворение металлического ванадия в расплаве его окислов . .	
5.3. Растворение в жидких шлаках железа с нанесенными на него защитными покрытиями	103
5.4. Растворение алюминия в шлаковых расплавах, содержащих окислы ванадия, железа и ниобия	107
5.5. Кинетика растворения железа в расплавах FeS и FeS-FeO . . .	113
5.6. Взаимодействие окислов сульфидов и сталей с расплавленными сульфидами	118
Глава 6. РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ОКИСЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ШЛАКАХ	120
6.1. Растворение кремнезема и глинозема	131
6.2. Растворение окиси магния	133
6.3. Ассимиляция извести шлаковыми расплавами	135
6.4. Пропитка огнеупорных материалов расплавленными шлаками . . .	136
ЛИТЕРАТУРА	139

Борис Михайлович Лепинских Андрей Алексеевич Востряков

РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ

Утверждено к печати Институтом металлургии Уральского научного центра Академии наук СССР

Редактор издательства *М.С. Райкова*, Обложка художника *И.В. Талановой*
Художественный редактор *С. А. Литвак*, Технический редактор *Л.В. Русская*

ИБ № 7523

Подписано к печати 06. 07. 78. Т — 13019. Усл.печ.л. 9,3. Уч.-изд.л. 9,4
Формат 60 х 90 1/16. Бум. офс. № 1. Тираж 1000 экз. Тип. зак. 261 Цена 1 р. 40 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94^а
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12