



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

А.Н. Смирнов
М.А. Шерстобитов
С.В. Юдина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

*Методические указания для студентов
по дисциплине "Физическая химия металлургических процессов"*

Магнитогорск
2013

Рецензенты:

Кандидат технических наук,
доцент кафедры промышленной экологии и безопасности
жизнедеятельности,
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова»

А.Ю. Перятинский

Кандидат технических наук,
старший менеджер ОАО «ММК»

С.М. Шерстобитов

Смирнов А.Н., Шерстобитов М.А., Юдина С.В.

Определение активности компонентов металлических расплавов

[Электронный ресурс] : методические указания для студентов по дисциплине "Физическая химия металлургических процессов" / Андрей Николаевич Смирнов, Михаил Афанасьевич Шерстобитов, Светлана Владимировна Юдина ; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (0,25 Мб) – Магнитогорск : ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Методические указания предназначены для изучения дисциплины «Физическая химия металлургических процессов». Описаны основные положения термодинамики растворов, их свойства; рассмотрены способы выбора стандартного состояния раствора, типы (модели) растворов.

Методические указания разработаны для студентов следующих направлений подготовки:

150400.62 Металлургия. Металлургия черных металлов. Степень – бакалавр техники и технологии. Область профессиональной деятельности: процессы переработки руд и других материалов с целью получения концентратов, процессы получения металлов и сплавов, металлических изделий требуемого качества, а также процессы обработки, при которых изменяются химический состав и структура металлов (сплавов) для достижения определенных свойств.

240100.62 Химическая технология. Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов Степень – бакалавр техники и технологии. Область профессиональной деятельности: методы, способы и средства получения веществ и материалов с помощью физических, физико-химических и химических процессов, производство на их основе изделий различного назначения; создание, внедрение и эксплуатацию

промышленных производств основных неорганических веществ, строительных материалов, продуктов основного и тонкого органического синтеза, полимерных материалов, продуктов переработки нефти, газа и твердого топлива, лекарственных препаратов, энергонасыщенных материалов и изделий на их основе.

УДК 541.1

© Смирнов А.Н., Шерстобитов М.А.,
Юдина С.В., 2013

© ФГБОУ ВПО «Магнитогорский
государственный технический
университет им. Г.И. Носова», 2013

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Общие определения

Раствором называют однородную смесь, состоящую из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно меняться в некоторых пределах (фаза переменного состава). С термодинамической точки зрения все составляющие раствора равноценны. Деление их на растворитель и растворенное вещество является условным. Обычно *растворителем* называют преобладающий в количественном соотношении компонент, добавление которого не приводит к образованию гетерогенной системы. Если один из компонентов при данных условиях находится в жидком агрегатном состоянии, а другие в твердом или газообразном, то растворителем принято считать жидкость даже в том случае, если остальные вещества присутствуют в большем количестве. *Молям раствора* называют такое его количество, при котором сумма мольных долей каждого компонента равна единице.

1.2 Химический потенциал, активность

Основным вопросом термодинамики растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов, в частности, определение способности компонентов раствора реагировать с другими веществами. Если реагирующие вещества находятся не в чистом виде, а в растворенном состоянии, то их способность к взаимодействию зависит и от их концентрации в растворе.

Существует несколько способов определения состава раствора, т.е. способов выражения концентрации. Общепринятыми являются: мольная (молярная) доля i -го компонента – x_i (атомный процент), массовая доля – w_i (массовый процент [%]), молярность – c_i , моляльность – m_i . В очень разбавленных растворах концентрации компонентов, выраженные в различных единицах, пропорциональны друг другу, но при увеличении концентрации компонентов прямая пропорциональность нарушается.

Свойства растворов характеризуются термодинамическими функциями, например: энтальпией – H , энтропией – S , энергией Гиббса – G . Эти свойства являются экстенсивными и относятся ко всему раствору как целому. Если обозначить какое – либо экстенсивное свойство раствора через Z , то для оценки изменения этого экстенсивного свойства при изменении лишь одного компонента (n_i) при условии, что

количество всех других компонентов (n_j), а также давление и температура, остаются неизменными. Льюисом была введена *парциальная мольная величина* $\bar{Z}_i$:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} \quad (1)$$

Эта величина - $\bar{Z}_i$, отображает вклад данного компонента в общее свойство раствора и позволяет выразить зависимость равновесных свойств раствора от состава и свойств компонентов его составляющих. Например, в случае бинарного раствора, зависимость общего свойства Z одного моля раствора, будет иметь вид:

$$Z = X_1 \bar{Z}_1 + X_2 \bar{Z}_2 = X_1 \bar{Z}_1 + (1 - X_1) \bar{Z}_2 \quad (2)$$

Среди парциальных мольных величин особое значение имеет парциальная мольная энергия Гиббса ($\bar{G}_i$), которая соответствует химическому потенциалу компонента - μ_i ¹:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} = \mu_i \quad (3)$$

Если рассматриваемая система многофазна (например, поликомпонентный шлак или сплав на основе железа), то равенство химических потенциалов данного компонента в каждой сосуществующей фазе является условием химического равновесия. Поскольку химический потенциал не является непосредственно измеряемой величиной, то на практике используют соотношения, где химический потенциал выражен через экспериментально определяемые значения, например, парциальные давления или концентрации.

Выражение для химического потенциала i -го компонента в идеальном растворе газов - $\mu_{i(T,P)}$ имеет вид:

$$\mu_{i(T,P)} = \mu_{i(T)}^{cm} + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^{cm}} \right), \quad (4)$$

¹ Химический потенциал может быть найден как частная производная характеристической

функции: $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{P,V,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}}$, но

только последнее выражение дает явную зависимость рассматриваемой функции состояния от числа молей.

где $\mu_i^{cm}(T)$ - химический потенциал чистого i -го компонента при температуре T и стандартном давлении P_i^{cm} (зависит только от температуры), а P_i – парциальное давление i -го компонента в идеальном растворе газов при той же температуре. Если в качестве стандартного состояния при данной температуре выбрано состояние, в котором $P_i^{cm} = 1$ атм., то уравнение (4) будет иметь вид:

$$\mu_i = \mu_i^{cm} + RT \ln \left(\frac{P_i}{1 \text{ атм}} \right) = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad (5)$$

здесь P_i - безразмерная величина, численно совпадающая с давлением газа в атмосферах.

Для того чтобы сделать возможным применение законов идеальных растворов к реальным системам, вместо концентрации растворенных веществ используют значения их *активности* в растворе. В качестве определения *активности* компонента раствора используется, как тождество, следующее соотношение:

$$\mu_{i(T,P,\text{состав})} = \mu_{i(T,P,\{X_j\})} = \mu_i^{cm} + \ln a_{i(T,P,\{X_j\})}, \quad (6)$$

где $a_{i(T,P,\{X_j\})}$ - *активность i -го компонента*; μ_i^{cm} - химический потенциал этого компонента в состоянии, принимаемом за стандартное.

Активность $a_{i(T,P,\{X_j\})}$ - сложная функция температуры, давления и состава раствора. Для систем, рассматриваемых при постоянном давлении и температуре, достаточно учесть ее зависимость от состава раствора. Функцию $a_{i(\{X_j\})} = a_i$ обычно записывают в виде

произведения концентрации на коэффициент активности $a_i = \gamma_i X_i$, который и выражает суммарно степень отклонения раствора от

идеальности ($\gamma_{i(X_i)} = \frac{a_i}{X_i}$ - молярный коэффициент активности, $\gamma_{i(C_i)} = \frac{a_i}{C_i}$

- молярный коэффициент активности, $\gamma_{i(m_i)} = \frac{a_i}{m_i}$ - моляльный

коэффициент активности). Поскольку для фаз, находящихся в термодинамическом равновесии (например, газовая – (ε) и конденсированная – (κ)) должно выполняться равенство:

$$\mu_i^\varepsilon = \mu_i^\kappa, \text{ и, следовательно } a_i^\varepsilon = a_i^\kappa, \quad (7)$$

при условии, что a_i^c и a_i^k отнесены к одному и тому же стандартному состоянию, то из уравнений (4), (6) и (7) следует, что активность i - го компонента в растворе определяется соотношением:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{cm}} \quad (8)$$

В стандартном состоянии $\mu_i = \mu_i^{cm}$ и активность $a_i = 1$. Для разных типов растворов наиболее удобны следующие стандартные состояния.

1.1. Выбор стандартного состояния, типы (модели) растворов

В качестве стандартного состояния может быть выбрано любое состояние раствора или компонентов, входящих в состав раствора. Выбор стандартного состояния определяется удобством нахождения для этого состояния давления насыщенного пара или другой термодинамической величины и зависит от области концентраций, для которой определяется активность компонента в растворе. На практике наибольшее распространение получили следующие способы выбора стандартных состояний.

1. В качестве стандартного состояния выбираются чистые компоненты при температуре раствора. В этом случае все компоненты являются как бы равноправными, и такой способ выбора стандартного состояния называют симметричной системой сравнения.

2. В качестве стандартного состояния выбирается бесконечно – разбавленный раствор. В этом случае компоненты в растворе как бы не равноправны, и такой способ выбора стандартного состояния называют несимметричной системой сравнения

3. Состояние вещества в растворе, отвечающее 1% - ной массовой концентрации компонента.

В первом случае, когда в качестве стандартного состояния выбирают чистое вещество, активность характеризует степень отклонения от закона Рауля. Если использовать индекс “R” в обозначении свойств, относящихся к растворам подчиняющимся закону Рауля, то в случае бинарного раствора «A – B» активность и коэффициент активности компонента “B” запишутся, соответственно, в виде:

$$a_B = \frac{P_B}{P_B^0}, \quad \gamma_B = \frac{P_B}{P_B^R} \quad \text{и} \quad a_B = \gamma_B X_B \quad (9)$$

где P_B – давление насыщенного пара компонента B над раствором с определенной концентрацией B (рис. 1, например X_B); P_B^0 - давление насыщенного компонента B над чистым веществом B при той же

температуре; P_B^R - давление насыщенного пара компонента B , рассчитанное по закону Рауля. При таком выборе стандартного состояния $\gamma_i = 1$ при $X_i = 1$. В случае отрицательных отклонений от закона Рауля $\gamma_i < 1$ (случай, показанный на рис. 1), для положительных отклонений от закона Рауля $\gamma_i > 1$. Обычно первый способ выбора стандартного состояния более удобен, когда компоненты смешиваются друг с другом во всем интервале концентраций.

Применительно к растворам различных компонентов в металлах, когда речь идет, как правило, о разбавленных растворах этих компонентов, используют второй способ выбора стандартного состояния. Состояние растворителя (металла) в бесконечно разбавленном растворе практически не отличается от состояния растворителя, взятого в чистом виде, тогда как состояние растворенных веществ сильно отличается от того, какое эти вещества имели бы в чистом виде. В таких разбавленных растворах термодинамические характеристики растворенного вещества пропорциональны его концентрации, несмотря на значительные отклонения от закона Рауля (рис.1). Такое поведение растворенного вещества в разбавленном растворе соответствует закону Генри

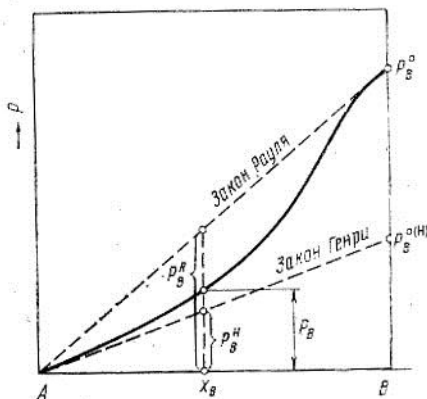


Рис.1. Давление насыщенного пара компонента B в бинарном растворе A - B (P_B) и отклонение величины P_B от значения, рассчитанного по закону

Рауля (P_B^R) и Генри (P_B^H)

(для таких компонентов будем использовать индекс “Н”). Гипотетическое стандартное состояние вещества (Генриevo гипотетическое состояние) получают экстраполяцией закона Генри от крайне низких концентраций $X_B \rightarrow 0$ до значения $X_B \rightarrow 1$. Это состояние

(точка $P_B^{0(H)}$ на рис. 1) представляет собой чистое вещество B в гипотетическом, нереальном состоянии, в котором оно существовало бы как чистый компонент, если бы подчинялось закону Генри во всем интервале концентраций, вплоть до чистого вещества. Иными словами, если бы вещество в чистом виде характеризовалось теми же свойствами, что и в бесконечно разбавленном растворе. Активность и коэффициент активности компонента B (f_B) запишутся, соответственно, в виде:

$$a_B = \frac{P_B}{P_B^{0(H)}}, \quad f_B = \frac{P_B}{P_B^H} \quad \text{и} \quad a_B = f_B X_B \quad (10)$$

где P_B – давление насыщенного пара компонента B над раствором с определенной концентрацией B (рис. 1, например X_B); $P_B^{0(H)}$ – давление насыщенного компонента B в Генриевом гипотетическом состоянии при той же температуре, а P_B^H – давление насыщенного пара компонента B , рассчитанное по закону Генри. Использование для обозначения коэффициента активности веществ в разбавленных растворах символа f_B введено для того, чтобы отличить этот коэффициент активности, показывающий отклонение от закона Генри от коэффициента активности γ_B , показывающего отклонение от закона Рауля. Для растворенных веществ при данном выборе стандартного состояния принимается, что $f_i \rightarrow 1$ при $X_i \rightarrow 0$. В случае отрицательных отклонений от закона Генри $f_i < 1$, для положительных отклонений от закона Генри $f_i > 1$ (случай, показанный на рис. 1). Данный (второй) способ выбора стандартного состояния более удобен в тех случаях, когда растворимость ограничена.

Третий способ выбора стандартного состояния – отвечающий 1% - ной массовой концентрации компонента, широко используется в практических расчетах металлургических процессов с участием разбавленных растворов. Поскольку в очень разбавленных растворах концентрации компонентов, выраженные в различных единицах, пропорциональны друг другу, то это устраняет необходимость перевода процентов по массе, которыми обычно выражают состав растворов, в молярные доли. Активность растворенного компонента “ B ” по отношению к 1% - ному стандартному состоянию ($a_{B(1\%)}$) запишется в виде:

$$a_{B(1\%)} = f_B [\%B], \quad (11)$$

где f_B - коэффициент активности для этого стандартного состояния. Значение коэффициента активности f_B равно коэффициенту активности для Генриевского гипотетического состояния, поскольку оба они характеризуют отклонение действительного поведения растворенного вещества B в растворе от его идеального поведения в бесконечно разбавленном растворе, т.е. от закона Генри (рис. 2). Если коэффициент активности f_B остается равным единице при увеличении концентрации до 1 %, то активность $a_{B(1\%)}$ будет равна единице при концентрации компонента B , равной 1% по массе. Такой (реальный) 1% - ный раствор будет стандартным состоянием для рассматриваемого случая. Если же коэффициент активности f_B отклоняется от единицы уже при концентрациях ниже 1 % (рис. 2), то стандартным состоянием для такого случая будет гипотетический 1 % - ный раствор с таким же коэффициентом активности, как при бесконечном разбавлении.

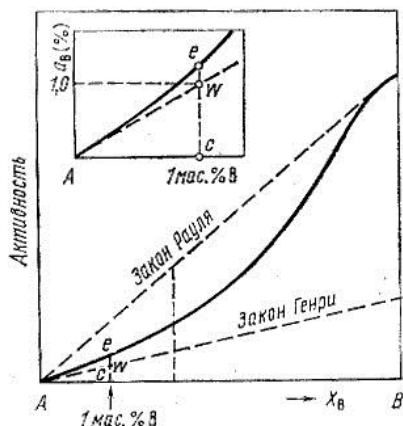


Рис.2. Активность компонента B в бинарном растворе $A - B$ и ее отклонение от идеального поведения

Модель «идеальный раствор» (раствор, в котором выполняется закон Рауля для любого компонента) предусматривает энергетическую неразличимость частиц, составляющих раствор:

$$\Delta E_{12} = \Delta E_{11} = \Delta E_{22} \quad (12)$$

В уравнении (12) E – потенциальная энергия взаимодействия частиц, а индексы 1 и 2 означают компоненты раствора. Поскольку потенциальная энергия E определяется электронным строением, условие (12) соблюдается весьма редко; это изомеров и изотопов. В реальных растворах возникают отклонения от закона Рауля. Различают три типа

таких отклонений: отрицательные, положительные и знакопеременные. Отрицательные отклонения возникают в растворах, где разнородные взаимодействия (E_{ij}) значительно сильнее однородных (E_{ii}):

$$E_{12} > 0,5 (E_{11} + E_{22}) \quad (13)$$

В таких системах, как правило, образуются химические соединения, и раствор образуется с выделением теплоты ($\Delta H_{\text{смеш}} < 0$) и уменьшением объема ($\Delta V_{\text{смеш}} < 0$). Отрицательные отклонения характерны для систем: вода - минеральные кислоты, железо - кремний, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. В них активность компонентов меньше мольной доли.

Положительные отклонения возникают в системах, где разнородные взаимодействия значительно слабее однородных:

$$E_{12} < 0,5 (E_{11} + E_{22}) \quad (14)$$

В таких системах, когда различия в однородных взаимодействиях значительно часто имеет место расслоение раствора на две фазы (ограниченная растворимость в жидком состоянии). Примером таких систем являются: вода-фенол, железо-медь, железо-свинец, железо-серебро. Такие смеси образуются с поглощением теплоты, а активности компонентов больше их мольной доли.

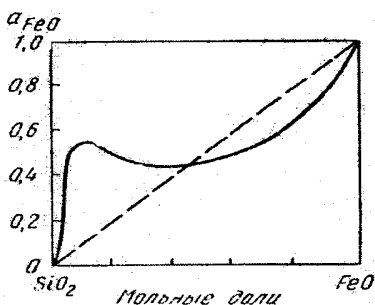


Рис. 3. Активность FeO в расплавах системы FeO – SiO₂ при 1600⁰C

1.3 Определение активности компонентов в шлаковых расплавах и многокомпонентных сплавах на основе железа

Шлаки – это оксидные системы. В расплавленном состоянии они находятся в контакте с металлическими сплавами в ходе технологического процесса и играют большую роль в процессах получения металлов, в литейном производстве. Главными компонентами шлаков являются оксиды металлов. Активности компонентов шлака определяют, исходя из различных моделей. Простейшая модель используется в молекулярной теории шлаков. Согласно этой теории жидкий шлак состоит из молекул оксидов и их соединений. Например, из

молекул оксидов (свободные оксиды): CaO , MgO , FeO , SiO_2 , P_2O_5 и их соединений: $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ и других. Соединения считаются полностью или частично диссоциированными на оксиды. Полагается, что в химических реакциях с металлом принимают участие только свободные оксиды, и активность любого оксида определяется концентрацией его молекул. Молекулярная теория относительно проста и (ранее имела широкое распространение) получила широкое применение в металлургической практике. Главным ее недостатком (такого описания их поведения является несоответствие его физико-химической сущности ионного строения и механизма взаимодействия шлаков) отсутствие экспериментальных доказательств о наличии в шлаках молекул, т.е. группировок атомов с замкнутыми химическими связями.

Доказано, что шлаки – ионные расплавы. Известны различные теории строения шлаков: теория совершенных ионных растворов, теория регулярных ионных растворов, полимерная теория шлаков и другие. Эти теории сложнее молекулярной и имеют свою теоретическую и экспериментальную базу. Они позволяют рассчитывать активности компонентов шлака, на основе методов математического моделирования.

Имеются достаточно достоверные справочные данные об активности компонентов сталеплавильных шлаков [1,2]. Для поликомпонентных сталеплавильных шлаков активность FeO можно определить по диаграмме Чипмана [1]. На ней шестикомпонентный шлак, состоящий из оксидов кальция, магния, марганца, железа, кремния и фосфора, представлен как трехкомпонентный; $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO}$, FeO , $\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5$. Содержание компонентов выражено в мольных процентах. Диаграмма активности FeO в такой квазитройной системе приведена на рисунке 4.

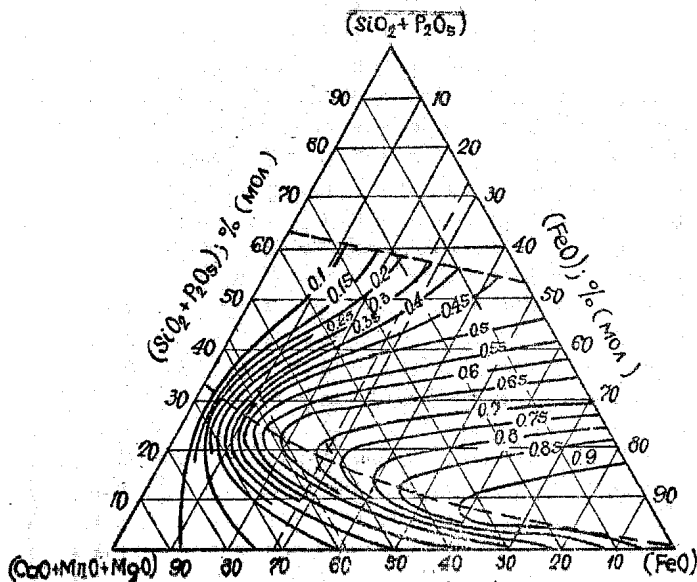


Рис. 4. Линии изоактивности для FeO (a_{FeO}) в сталеплавильных шлаках (диаграмма Чипмана)

Если концентрация компонента очень мала, то растворенное вещество ведет себя как идеальный газ. Реальные расплавы с малым содержанием примесей (чугуны, стали) не являются бесконечно-разбавленными и не подчиняются закону Генри. Поэтому в качестве стандартного состояния примеси удобнее принять, как отмечалось ранее, бесконечно-разбавленный раствор с 1 % примеси.

Известно, что активность компонента B в растворе $A - B$, где A является растворителем, обычно изменяется при добавлении в раствор других компонентов (C , D и т.д.). Для расплавов на основе железа (A) Вагнером был предложен метод, позволяющий определять активность любого компонента - примеси поликомпонентного сплава известного состава. Исходным положением является зависимость коэффициента активности компонента B f_B от концентраций всех элементов-примесей:

$$\lg f_B = f(x_B, x_C, x_D, \dots, x_i) \quad (15)$$

Уравнение концентрационной зависимости десятичного логарифма коэффициента активности записывается в виде ряда:

$$\begin{aligned} \ell gf_B = \ell gf_B^0 + \left\{ \frac{\partial \ell gf_B}{\partial [\% B]} \right\}_{[\% B] \rightarrow 0} \cdot [\% B] + \left\{ \frac{\partial \ell gf_B}{\partial [\% C]} \right\}_{[\% C] \rightarrow 0} \cdot [\% C] + \dots \\ + \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ell gf_B}{\partial [\% B]^2} \right\}_{[\% B] \rightarrow 0} \cdot [\% B]^2 + \left\{ \frac{\partial^2 \ell gf_B}{\partial [\% B] \partial [\% C]} \right\}_{[\% B] \rightarrow 0; [\% C] \rightarrow 0} \cdot [\% B][\% C] \end{aligned}$$

Производные $\left\{ \frac{\partial \ell gf_B}{\partial [\% B]} \right\}_{[\% B] \rightarrow 0}$, $\left\{ \frac{\partial \ell gf_B}{\partial [\% C]} \right\}_{[\% C] \rightarrow 0}$ и т.д. называют

параметрами взаимодействия первого порядка. Они показывают влияние добавляемых компонентов (C , D и т.д.) на коэффициент активности рассматриваемого компонента B при не больших концентрациях компонента B . В общем случае их обозначают:

$$\varepsilon_i^j = \left\{ \frac{\partial \ell gf_i}{\partial [\% j]} \right\}_{[\% j] \rightarrow 0} \quad (17)$$

Производные $\left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ell gf_B}{\partial [\% B]^2} \right\}_{[\% B] \rightarrow 0}$ и $\left\{ \frac{\partial^2 \ell gf_B}{\partial [\% B] \partial [\% C]} \right\}_{[\% B] \rightarrow 0; [\% C] \rightarrow 0}$

называют параметрами взаимодействия второго порядка и в общем случае обозначают как:

$$r_i^j = \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ell gf_i}{\partial [\% j]^2} \right\}_{[\% j] \rightarrow 0} \quad (18)$$

$$r_i^{j,k} = \left\{ \frac{\partial^2 \ell gf_i}{\partial [\% j] \partial [\% k]} \right\}_{[\% j] \rightarrow 0; [\% k] \rightarrow 0} \quad (19)$$

Параметры взаимодействия второго порядка показывают характер изменения параметров взаимодействия первого порядка (ε_i^j) под влиянием увеличения концентрации компонентов в расплаве.

При невысоких концентрациях растворенных компонентов (C , D , ..) слагаемыми, включающими параметры взаимодействия второго порядка r_i^j , $r_i^{j,k}$, можно пренебречь. Тогда выражение (16), с учетом того, что $f_B^0 = 1$, запишется в виде:

$$\ell gf_B = \varepsilon_B^B [\% B] + \varepsilon_B^C [\% C] + \varepsilon_B^D [\% D] + \dots \quad (20)$$

2. ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАНИЯ

2.1. Определить активность оксида железа (FeO) в поликомпонентном шлаке (табл. 1);

2.2. Определить активность компонентов в сплавах на основе железа (табл. 2,3).

Таблица 1

Состав шлакового расплава масс. %

Вариант	CaO	MgO	MnO	FeO	SiO ₂	P ₂ O ₅
1	35,0	5,0	3,0	30,0	25,0	2,0
2	40,0	5,0	3,0	25,0	25,0	2,0
3	42,0	5,0	3,0	23,0	25,0	2,0
4	42,0	5,0	3,0	20,0	28,0	2,0
5	40,0	6,0	2,0	22,0	26,0	2,0
6	45,0	4,0	6,0	25,0	18,0	2,0
7	35,0	5,0	5,0	30,0	23,0	2,0
8	30,0	3,0	7,0	35,0	24,0	1,0
9	35,0	5,0	5,0	30,0	22,0	3,0
10	35,0	4,0	6,0	25,0	27,0	3,0
11	30,0	5,0	5,0	27,0	31,0	2,0
12	33,0	4,0	6,0	30,0	24,0	3,0
13	30,0	3,5	5,5	35,0	24,0	2,0
14	28,0	4,0	4,5	36,0	28,0	1,5
15	25,0	4,5	5,5	35,0	28,0	2,0
16	28,0	4,0	5,0	29,0	32,0	2,0
17	30,0	3,0	6,0	33,0	25,0	3,0
18	42,0	5,0	4,0	31,0	16,0	2,0
19	38,0	6,0	5,5	29,0	20,0	1,5
20	40,0	5,5	2,5	28,5	22,0	1,5

Таблица 2

Химический состав железных сплавов (масс. %)

Вариант	C	Si	Mn	Cr	S	P	O
1	0,05	0,25	0,35	0,10	0,040	0,035	0,052
2	0,08	0,30	0,40	0,15	0,045	0,035	0,047
3	0,12	0,30	0,45	0,17	0,40	0,040	0,051
4	0,15	0,35	0,48	0,20	0,035	0,045	0,046
5	0,20	0,32	0,52	0,22	0,033	0,050	0,048
6	0,25	0,40	0,55	0,25	0,029	0,024	0,057
7	0,25	0,45	0,65	0,30	0,027	0,030	0,043
8	0,30	0,45	0,60	0,25	0,025	0,056	0,042
9	0,35	0,50	0,65	0,30	0,050	0,022	0,049
10	0,40	0,35	0,70	0,35	0,015	0,045	0,055
11	0,40	0,20	0,45	0,38	0,019	0,028	0,035
12	0,45	0,25	0,50	0,43	0,023	0,031	0,038
13	0,45	0,35	0,60	0,78	0,018	0,046	0,045
14	0,50	0,28	0,55	0,85	0,022	0,039	0,039
15	0,55	0,45	0,65	0,90	0,028	0,046	0,054
16	0,80	0,50	0,65	0,82	0,033	0,043	0,033
17	1,10	0,20	0,76	0,93	0,021	0,052	0,035
18	2,50	0,58	0,83	0,45	0,031	0,098	0,036
19	3,30	0,60	0,75	0,56	0,039	0,104	0,055
20	0,50	0,35	0,46	0,15	0,018	0,038	0,045

Таблица 3

Параметры взаимодействия ε_i^j компонентов сплавов
на основе железа при 1600 °C

Элемент i	Элемент J						
	C	Si	Mn	Cr	S	P	O
C	0,14	0,08	– 0,12	– 0,024	0,046	0,051	– 0,34
Si	0,18	0,11	0,002	– 0,0003	0,056	0,11	– 0,23
Mn	– 0,07	0	0	0	– 0,048	– 0,0035	– 0,083
Cr	– 0,12	– 0,0043	0	– 0,0003	– 0,048	– 0,0035	– 0,083
S	0,11	0,063	– 0,026	– 0,011	– 0,028	0,29	– 0,27
P	0,13	0,12	0	– 0,03	0,028	0,062	0,13
O	– 0,45	– 0,131	– 0,021	– 0,04	– 0,133	0,07	– 0,20

3. ПРИМЕР РЕШЕНИЯ ЗАДАНИЯ (ВАРИАНТ 20)

3.1. Задача 1:

Определить активность FeO в шлаке, содержащем 40 % CaO; 5,5 % MgO; 2,5 % MnO; 28,5 % FeO; 22 % SiO₂; 1,5 % P₂O₅ по диаграмме Чипмана.

Следует пересчитать массовые проценты компонентов шлака ([%]) в мольные.

Исходим из 100 г шлака. Он содержит 40 г. CaO, 5,5 г. MgO, 2,5 г. MnO, 28,5 г. FeO, 22 г. SiO₂ и 1,5 г. P₂O₅. Определим количество молей каждого компонента (n_i):

$$n_i = 100 \frac{m_i}{\mu_i}$$

где μ_i – относительная молярная масса оксида, а m_i его масса. Если n – сумма молей оксидов шлака, то мольный процент X (%) каждого компонента равен:

$$X (\%) = 100 \frac{n_i}{n}$$

Результаты пересчета концентраций оксидов шлака приведены в таблице 4.

Таблица 4

Пересчет состава шлака в мольные проценты

Состав	CaO	MgO	MnO	FeO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Сумма
[%]	40,0	5,5	2,5	28,5	22,0	1,5	100
M , г/моль	56,0	40,3	71,0	71,8	60,0	152,0	
n_i , моль	0,714286	0,136476	0,035211	0,396936	0,366667	0,009868	1,659
X, %	43,04367	8,224224	2,121871	23,91981	22,09575	0,594682	100

Таким образом, сумма основных оксидов CaO+MgO+MnO составит 53,4 мол. %. Сумма кислотных оксидов SiO₂+P₂O₅: 22,7 мол. % и 23,9 мол. % FeO. По диаграмме Чипмана такому составу шлака отвечает активность $a_{FeO} = 0,66$ и коэффициент активности $\gamma_{FeO} = 0,66/0,239 = 2,79$.

3.2. Задача 2:

Определить активности компонентов – примесей железного сплава, содержащего 0,5 %C, 0,35 % Si, 0,46 % Mn, 0,15 % Cr, 0,018 %S, 0,038 %P, 0,045 %O.

Активности компонентов железного сплава определим по методу Вагнера, используя параметры взаимодействия первого порядка, приведенные в таблице 3.

Уравнение (20) для углерода запишется так:

$$\lg f_c = \varepsilon_c^c [C] + \varepsilon_c^{Si} [Si] + \varepsilon_c^{Mn} [Mn] + \varepsilon_c^{Cr} [Cr] + \varepsilon_c^S [S] + \varepsilon_c^P [P] + \varepsilon_c^O [O] = \\ = 0,14 \cdot [C] + 0,08 \cdot [Si] - 0,12 \cdot [Mn] - 0,024 \cdot [Cr] + 0,046 \cdot [S] + 0,051 \cdot [P] - \\ - 0,34 \cdot [O] = 0,14 \cdot 0,5 + 0,08 \cdot 0,35 - 0,12 \cdot 0,46 - \\ - 0,024 \cdot 0,15 + 0,046 \cdot 0,018 + 0,051 \cdot 0,036 - 0,34 \cdot 0,045 = 0,0763.$$

$$f_c = 1,192; a_c = 1,192 \cdot 0,50 = 0,596.$$

$$\lg f_{Si} = \varepsilon_{Si}^c [C] + \varepsilon_{Si}^{Si} [Si] + \varepsilon_{Si}^{Mn} [Mn] + \varepsilon_{Si}^{Cr} [Cr] + \varepsilon_{Si}^S [S] + \varepsilon_{Si}^P [P] + \varepsilon_{Si}^O [O] = \\ = 0,18 \cdot [C] + 0,11 \cdot [Si] + 0,02 \cdot [Mn] - 0,0003 \cdot [Cr] + 0,056 \cdot [S] + 0,011 \cdot [P] - \\ - 0,23 \cdot [O] = 0,18 \cdot 0,5 + 0,11 \cdot 0,35 + 0,02 \cdot 0,46 - 0,0003 \cdot 0,15 + 0,056 \cdot 0,018 + \\ + 0,011 \cdot 0,036 - 0,23 \cdot 0,045 = 0,1278.$$

$$f_{Si} = 1,342; a_{Si} = 1,342 \cdot 0,35 = 0,470.$$

$$\lg f_{Mn} = \varepsilon_{Mn}^c [C] + \varepsilon_{Mn}^{Si} [Si] + \varepsilon_{Mn}^{Mn} [Mn] + \varepsilon_{Mn}^{Cr} [Cr] + \varepsilon_{Mn}^S [S] + \varepsilon_{Mn}^P [P] + \\ + \varepsilon_{Mn}^O [O] = - 0,07 \cdot [C] + 0,0 \cdot [Si] - 0,0 \cdot [Mn] - 0,0 \cdot [Cr] - 0,048 \cdot [S] - \\ - 0,0035 \cdot [P] - 0,083 \cdot [O] = - 0,07 \cdot 0,5 - 0,048 \cdot 0,018 - 0,0035 \cdot 0,036 - \\ - 0,083 \cdot 0,045 = - 0,0397.$$

$$f_{Mn} = 0,913; a_{Mn} = 0,913 \cdot 0,46 = 0,420.$$

$$\lg f_{Cr} = \varepsilon_{Cr}^c [C] + \varepsilon_{Cr}^{Si} [Si] + \varepsilon_{Cr}^{Mn} [Mn] + \varepsilon_{Cr}^{Cr} [Cr] + \varepsilon_{Cr}^S [S] + \varepsilon_{Cr}^P [P] + \\ + \varepsilon_{Cr}^O [O] = - 0,12 \cdot [C] - 0,0043 \cdot [Si] - 0,0 \cdot [Mn] - 0,0003 \cdot [Cr] - 0,048 \cdot [S] - \\ - 0,0035 \cdot [P] - 0,083 \cdot [O] = - 0,12 \cdot 0,5 - 0,0043 \cdot 0,35 + 0,0 \cdot 0,46 - 0,0003 \cdot 0,15 - \\ - 0,048 \cdot 0,018 - 0,0035 \cdot 0,036 - 0,083 \cdot 0,045 = - 0,0702.$$

$$f_{Cr} = 0,851; a_{Cr} = 0,851 \cdot 0,15 = 0,128.$$

$$\lg f_S = \varepsilon_S^c [C] + \varepsilon_S^{Si} [Si] + \varepsilon_S^{Mn} [Mn] + \varepsilon_S^{Cr} [Cr] + \varepsilon_S^S [S] + \varepsilon_S^P [P] + \varepsilon_S^O [O] = \\ = 0,11 \cdot [C] + 0,063 \cdot [Si] - 0,026 \cdot [Mn] - 0,011 \cdot [Cr] - 0,028 \cdot [S] + 0,29 \cdot [P] - \\ - 0,27 \cdot [O] = 0,11 \cdot 0,5 + 0,06343 \cdot 0,35 - 0,026 \cdot 0,46 - 0,011 \cdot 0,15 - 0,028 \cdot 0,018 \\ + 0,29 \cdot 0,036 - 0,27 \cdot 0,045 = 0,0618.$$

$$f_S = 1,153; a_S = 1,153 \cdot 0,018 = 0,0207.$$

$$\lg f_P = \varepsilon_P^c [C] + \varepsilon_P^{Si} [Si] + \varepsilon_P^{Mn} [Mn] + \varepsilon_P^{Cr} [Cr] + \varepsilon_P^S [S] + \varepsilon_P^P [P] + \varepsilon_P^O [O] = \\ = 0,13 \cdot [C] + 0,12 \cdot [Si] - 0,0 \cdot [Mn] - 0,03 \cdot [Cr] + 0,028 \cdot [S] + 0,062 \cdot [P] + 0,13 \cdot [O] \\ = 0,13 \cdot 0,5 + 0,12 \cdot 0,35 + 0,0 \cdot 0,46 - 0,03 \cdot 0,15 + 0,028 \cdot 0,018 + 0,062 \cdot 0,036 + \\ + 0,13 \cdot 0,045 = 0,1112.$$

$$f_P = 1,291; a_P = 1,291 \cdot 0,036 = 0,0491.$$

$$\lg f_O = \varepsilon_O^c [C] + \varepsilon_O^{Si} [Si] + \varepsilon_O^{Mn} [Mn] + \varepsilon_O^{Cr} [Cr] + \varepsilon_O^S [S] + \varepsilon_O^P [P] + \varepsilon_O^O [O] = - \\ - 0,45 \cdot [C] - 0,131 \cdot [Si] - 0,021 \cdot [Mn] - 0,04 \cdot [Cr] - 0,133 \cdot [S] + 0,07 \cdot [P] -$$

$$0,20 \cdot [\text{O}] = -0,45 \cdot 0,5 - 0,131 \cdot 0,35 - 0,021 \cdot 0,46 - 0,04 \cdot 0,15 - 0,133 \cdot 0,018 + 0,07 \cdot 0,036 - 0,20 \cdot 0,045 = -0,292.$$

$$f_{\text{O}} = 0,511; \quad a_{\text{O}} = 0,511 \cdot 0,045 = 0,0230.$$

Таблица 5

Активности компонентов-примесей железного расплава
при 1600 °С

Состав	C	Si	Mn	Cr	S	P	O
Мас. %	0,50	0,35	0,46	0,15	0,018	0,038	0,045
lg f	0,076346	0,127806	0,03973	- 0,07022	0,061806	0,11121	- 0,292
Кэфф. f	1,191956	1,341722	0,912668	0,850854	1,152754	1,291472	0,5104
Активность	0,595978	0,469603	0,419827	0,127628	0,02075	0,049076	0,02297

Пример титульного листа

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова»

Определение активности компонентов металлургических расплавов

Домашнее задание по дисциплине
«Физическая химия металлургических процессов»

Выполнил:

Студент гр.

А.А.Иванов

Проверил:

Магнитогорск
2012

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989. 392 с.
2. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 288 с
3. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986. 463 с..
4. Schlackenatlas. Dusseldorf: Stahleisen M.B.H., 1981.

Учебное текстовое электронное издание

**Смирнов Андрей Николаевич
Шерстобитов Михаил Афанасьевич
Юдина Светлана Владимировна**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

*Методические указания для студентов
по дисциплине "Физическая химия металлургических процессов"*

Издается полностью в авторской редакции
0,25 Мб
1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2013 год
ФГБОУ ВПО «МГТУ»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра химической технологии неметаллических материалов и
физической химии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru