

УДК 669.18: 621.746.5.047

©Харлашин П.С.¹, Гаврилова В.Г.², Григорьева М.А.³

АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКИХ СПЛАВАХ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО – МЫШЬЯК

В работе выполнен термодинамический анализ состояния бинарной системы железо-мышьяк при различных температурных условиях. Экспериментально установлена зависимость парциального давления паров мышьяка и фосфора и активности указанных элементов от их молярных долей, в расплавах на основе железа.

Ключевые слова: термодинамический анализ, активность, парциальное давление паров мышьяка и фосфора, металлический расплав, уравнение Ленгмюра.

Харлашин П.С., Гаврилова В.Г., Григор'єва М.О. Активність компонентів у рідких сплавах бінарної системи залізо-миш'як. У роботі виконаний термодинамічний аналіз стану бінарної системи залізо-миш'як при різних температурних умовах. Експериментально встановлено залежність парциального тиску парів миш'яка та фосфору та активності вказаних елементів від їх молярних долей в розчинах на основі заліза.

Ключові слова: термодинамічний аналіз, активність, парциальний тиск парів миш'яка та фосфору, металевий расплав, рівняння Ленгмюра.

P.S. Kharlashin, V.G. Gavrilova., M.O. Grigoreva. Activity of components in the liquid alloys of the binary system iron-arsenic. A thermo-dynamical analysis of the state of iron-arsenic system at various temperature conditions was carried out in the article .Dependence of partial pressure of arsenic and phosphorous vapours and the activity of the described elements upon their mole shares inside melts based upon iron was experimentally evaluated.

Keywords: Thermodynamics analysis, activity, steams' partial pressure of arsenic and phosphorus, metallic fusion, Lengmur's equalization.

Постановка проблемы. В настоящее время данные по термодинамическим свойствам металлических расплавов, содержащих мышьяк, весьма ограничены. Определение активностей компонентов в металлических расплавах при высоких температурах является актуальным для усовершенствования процессов сталеплавильного производства.

Анализ последних исследований и публикаций. Представлены данные по активности компонентов Fe-As, Fe-P расплавов, выполненные на экспериментальной установке с использованием уточненных методик исследований. Приведены значения термодинамических характеристик расплавов Fe-As, полученных впервые. За последние 15 лет материалы по данной теме не публиковались.

Цель статьи. На основе экспериментальных данных установление закономерности изменения термодинамической активности мышьяка и фосфора в системах Fe-As, Fe-P.

Изложение основного материала. Процессы, протекающие в расплавленном металле, исследуют термодинамическим методом. Независимо от механизма реакций термодинамика устанавливает закономерную связь между конечным и начальным состояниями системы. В металлургии, где на любой стадии передела имеется жидкий металл, который можно представить как раствор, широко используют как теоретические, так и экспериментальные термодинамические методы исследований. Если принять, что силы, действующие на частицу компонента в растворе, аналогичны силам, действующим на нее, когда этот компонент находится в чистом состоянии, то такой раствор можно считать идеальным и успешно применять для его исследования термодинамическую теорию идеальных растворов.

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

³ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

В физической химии различают идеальные и реальные системы. К идеальным относят разреженные газы и бесконечно разбавленные растворы.

При изучении физико-химических закономерностей таких систем можно пренебречь объемом растворенных частиц и силой их взаимодействия до столкновения.

Реальными системами являются концентрированные растворы или расплавы и сжатые газы (при давлении свыше 5 МПа). В этих системах необходимо учитывать собственный объем частиц и силу их взаимодействия (притяжения или отталкивания) до столкновения.

В реальных растворах действуют различные химические силы, в них взаимодействие между частицами значительно сложнее. Рассматривать металлические растворы как идеальные нельзя, поскольку их поведение отклоняется от простых закономерностей идеальных систем, и применение к ним статической термодинамики - задача весьма трудная. Следует учитывать, что в реальных растворах существенную роль играют такие их свойства, как давление, концентрация, температура, которые и представляют межчастичное взаимодействие. Поэтому в экспериментальные термодинамические методы, применяемые для таких систем, Г. Льюисом была введена новая термодинамическая функция - активность.

Термодинамическую активность мышьяка в системе Fe - As исследовали методом измерения давления пара, методика проведения исследований и экспериментальная установка представлены в работах [1-5]. В качестве примера приведен расчет активности мышьяка по диаграмме плавкости системы Fe - As и энергии Гиббса образования арсенида железа, а также по данным поверхностного натяжения расплавов Fe-As, измеренного методом большой капли (рис.1).

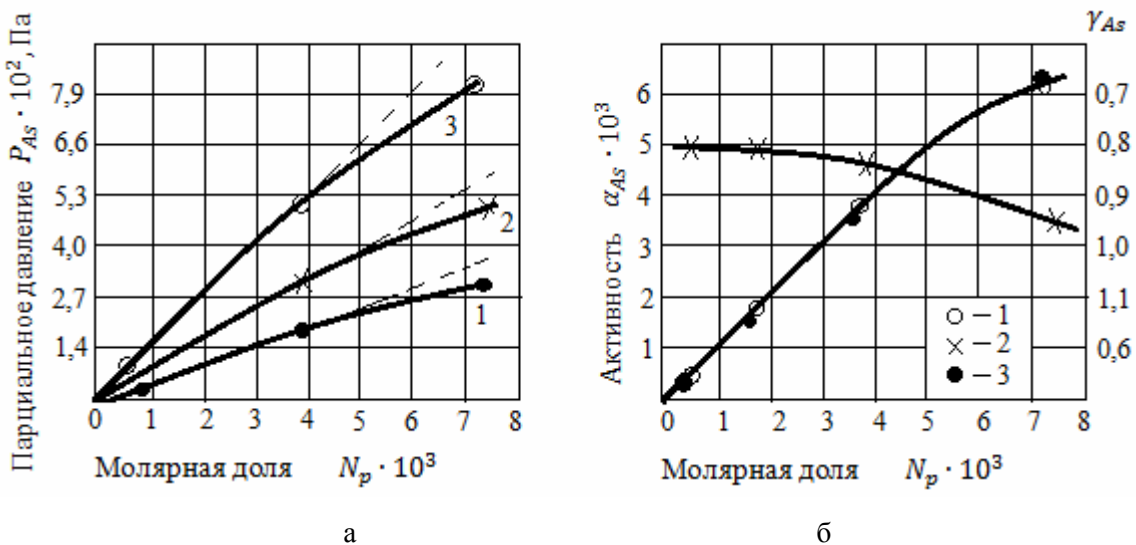


Рис. 1 - Зависимость парциального давления пара мышьяка P_{As} (а) и активности мышьяка α_{As} (б) от его молярной доли N_{As} в расплавах Fe-As при различных температурах: 1- 1813 К; 2- 1863 К; 3-1913 К

Экспериментально найденные значения парциальных давлений паров мышьяка и железа приведены в таблице 1. Результаты, относящиеся к упругости пара жидкого железа, близки как к экспериментальным данным, полученным другими методами и занимают как бы промежуточное положение между ними, так и к значениям, вычисленным по приведенным термодинамическим потенциалам. При этом температурную зависимость можно выразить уравнением

$$\lg P_{Fe} = 7,79 - \frac{17150}{T} \quad (1)$$

а значения парциальных давлений паров мышьяка в интервале его концентраций выведены из приведенных на рис.1. графиков зависимости $\lg P_{Fe}$ от $1/T$ и имеют вид:

$$\lg P_{As=0,105\%} = 3,9 - \frac{15440}{T}; \quad \lg P_{As=0,213\%} = 4,2 - \frac{15420}{T};$$

$$\lg P_{As=0,523\%} = 4,4 - \frac{15000}{T}; \quad \lg P_{As=0,981\%} = 4,6 - \frac{14840}{T}.$$

Таблица 1

Экспериментальные значения парциальных давлений паров компонентов
 системы железо – мышьяк

$C_{As}\%$	$N_{As} \cdot 10^3$, мол. доля	$P_{As} \cdot 10^3$, Па			$N_{Fe} \cdot 10^3$, мол. доля	$P_{Fe} \cdot 10^3$, Па		
		1540 °C	1590 °C	1640 °C		1540 °C	1590 °C	1640 °C
0,000	0,000	-	-	-	1000	2,79	4,99	8,93
0,105	0,782	3,72	6,43	10,31	999,218	2,66	4,85	8,76
0,213	1,596	7,24	7,04	19,83	998,404	2,64	4,76	8,57
0,523	3,922	18,89	31,33	51,14	996,078	2,61	4,68	8,42
0,987	7,411	30,94	52,02	82,26	992,589	2,59	4,59	8,19

Как следует из данных таблицы 1, увеличение массовой доли мышьяка до ~ 1 % слабо влияет на парциальное давление пара железа.

Используя приведенный на рис. 1.1, а график зависимости P_{As} от содержаний мышьяка в расплаве при температурах 1540, 1590 и 1640 °C, можно вычислить активность α_{As} и коэффициент активности f_{As} по соотношениям (2) и (3)

$$\alpha_{As} = \frac{P_{As}}{P_{As}^* \cdot N_{As}}; \quad (2)$$

$$f_{As} = \frac{\alpha_{As}}{N_{As}} = \frac{P_{As}}{P_{As}^*}, \quad (3)$$

где P_{As}^* - парциальное давление пара мышьяка над расплавом, обладающим свойствами бесконечно разбавленного раствора при молярной доле мышьяка N_{As} .

Парциальное давление пара As и его молярную долю можно определить по данным рис. 1,а, из которого видно, что все три кривые имеют прямолинейный участок до концентрации мышьяка $N_{As}=0,004$. Следовательно, при содержании мышьяка меньше ~0,5 % железомышьяковистые расплавы по своим свойствам соответствуют бесконечно разбавленным растворам, в которых мышьяк подчиняется закону Генри и имеет активность, совпадающую по величине с его молярной долей в расплаве. При более высоких концентрациях мышьяка линейная зависимость P_{As} от N_{As} нарушается, причем направление отклонений от закона Генри свидетельствует о том, что силы взаимодействия между частицами растворителя и растворенного вещества меньше, чем между частицами растворителя, т. е. $F_{Fe-As} < F_{Fe-Fe}$.

Найденные значения активности мышьяка α_{As} в расплавах Fe - As приведены на рис. 1,б. Как следует из полученных результатов, в исследованном интервале концентраций мышьяка влияние температуры на его активность в расплаве не проявляется. Поэтому для каждого состава расплава в пределах температур 1540÷1640 °C определены значения коэффициента активности γ_{As} . Зависимость γ_{As} от молярной доли мышьяка также показана на рис. 1,б. По зависимости $\lg \gamma_{As}$ от N_{As} в исследованном интервале содержания мышьяка определена величина параметра взаимодействия $\varepsilon_{As} = \frac{d \cdot \lg f_{As}}{d \cdot N_{As}}$, которая приблизительно равняется - 1,9.

Аналогичные соотношения получены и для системы Fe-P на основе экспериментальных данных о скорости испарения фосфора из железосфосфористых расплавов в вакууме при температурах 1540÷1620 °C. При обработке этих данных учитывалось наличие в паровой фазе не только молекулярного, но и атомарного фосфора. С этой целью с применением метода приведенных потенциалов и использованием справочных данных выполнены термодинамические

расчеты и получено уравнение, связывающее состав газовой фазы с температурой и содержанием фосфора в расплавах Fe-P:

$$\lg\left(\frac{\%P}{\%P_2}\right) = (T - 1800) \cdot 0,78 \cdot 10^{-3} - 1,026 \cdot \lg N_{A_{P_2}} - 1,29. \quad (4)$$

При выводе этого уравнения принималось, что фосфор в жидком железе находится в виде фосфида Fe₂P. По величине отношения %P/%P₂ определена средняя молекулярная масса парового фосфора M_p^{cp} , которую подставляли в уравнение Ленгмюра для расчета суммарного давления пара фосфора над расплавами Fe-P:

$$\Sigma P_p = \omega_p \left(\frac{2\pi RT}{M_p}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

где ω_p - удельная скорость молекулярного испарения фосфора, кг/(м² · с).

Результаты расчетов ΣP_p и α_p графически представлены на рис.2.

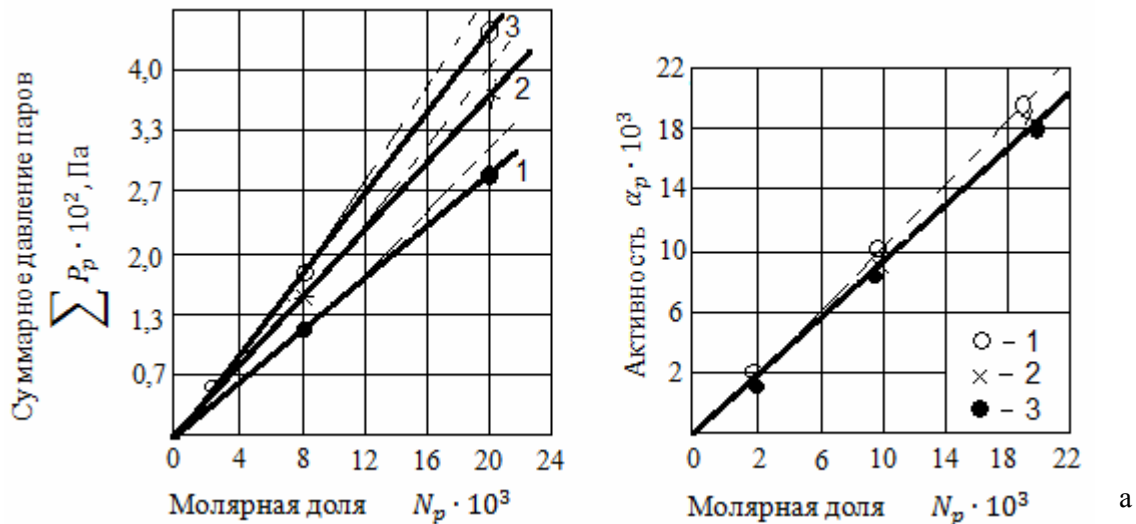


Рис. 2 - Зависимость суммарного давления паров фосфора ΣP_p (а) и активности фосфора α_p (б) от его молярной доли в расплавах Fe-P при различных температурах: 1-1813К;2- 1868К; 3-1893К

Кривые имеют прямолинейные участки до массовой доли фосфора $N_p=0,01$ (~0,55%).

При $N_p = 0,02$ активность фосфора $\alpha_p = 0,019$ (рисунок 2), что соответствует коэффициенту активности фосфора $\gamma_p = 0,95$. Такое значение коэффициент активности мышьяка в расплавах Fe-As имеет, как следует из концентрационной зависимости α_{As} , уже при $N_{As} = 0,005$. Вместе с тем из сопоставления рис. 1,а и 2,а следует, что парциальное давление пара мышьяка выше давления пара фосфора при одинаковых температурах и содержаниях их в железе. Из этого анализа следует, что мышьяк легче и в большей степени должен улетучиваться при вакуумировании чугуна и стали, чем фосфор.

По найденным значениям α_{As} рассчитано $\Delta\mu_{As}$ - изменение химического потенциала мышьяка при растворении его в железе:

$$\Delta\mu_{As} = \mu_{As} - \mu_{As}^0 = RT \ln \alpha_{As}. \quad (6)$$

где μ_{As}^0 - химический потенциал мышьяка в стандартном состоянии, когда его активность равна 1.

Определено парциальное изменение энтропии мышьяка $\Delta\bar{S}_{As}$ и изменение его энтальпии $\Delta\bar{H}_{As}$ при образовании исследуемых расплавов с использованием графиков зависимости $\Delta\mu_{As}$ от температуры и соотношений

$$\Delta\mu_{As} = \Delta\bar{H}_{As} - T\Delta\bar{S}_{As}; \quad (7)$$

$$\frac{d\Delta\mu_{As}}{dT} = -\Delta S. \quad (8)$$

Температурная зависимость $\Delta\mu_{As}$ для всех составов исследованных расплавов оказалась линейной, что указывает на постоянство величин $\Delta\bar{H}_{As}$ и $\Delta\bar{S}_{As}$ в температурном интервале 1540÷1640 °С.

Таблица 2

Значения термодинамических характеристик расплавов Fe – As

$N_{As} \cdot 10^3$, мол. доля	$\alpha_{As} \cdot 10^3$			f_{As}	- $\Delta\mu_{As}$ кДж/моль			$\Delta\bar{S}_{As}$, $\frac{Дж}{(моль \cdot К)}$	$\Delta\bar{H}_{As}$, $\frac{кДж}{(моль)}$
	1540, °С	1590, °С	1640, °С		1540, °С	1590, °С	1640, °С		
0,782	0,771	0,793	0,783	1,000	107,8	110,3	113,4	55,0	23,10
1,596	1,500	1,528	1,504	0,947	97,8	100,2	102,7	50,0	20,80
3,922	3,915	3,876	3,887	0,993	83,5	15,8	88,0	45,0	14,15
7,411	6,410	6,427	6,290	0,861	76,0	78,0	80,2	42,0	11,32

Вычисленные значения $\Delta\mu_{As}$, $\Delta\bar{H}_{As}$, $\Delta\bar{S}_{As}$ приведены в таблице 2. Из них следует, что растворение мышьяка в железе является эндотермическим процессом, характерным для растворов, дающих положительные отклонения от закона Рауля.

Выводы

1. На основе экспериментальных данных установлена термодинамическая активность мышьяка и фосфора в системе Fe-As, Fe-P.
2. На основе полученной зависимости парциального давления от молярного содержания мышьяка в расплаве при различных температурах рассчитана активность мышьяка α_{As} и коэффициент активности f_{As} . Установлено, что при высоких концентрациях мышьяка - выше $4 \cdot 10^3$ мол. долей, линейная зависимость парциального давления от молярной доли указанного элемента нарушается.
3. На основе анализа зависимости паров фосфора и активности фосфора показано, что парциальное давление пара мышьяка выше парциального давления фосфора при одинаковых температурах и содержания их в сплаве, следовательно, мышьяк в большей степени должен улетучиваться при вакуумировании чугуна и стали, чем фосфор.
4. Полученные результаты можно применять для совершенствования процессов доменного и сталеплавильного производства.

Список использованных источников:

1. Еременко В.Н. Применение метода «большой» капли для определения давления пара жидких металлов / В.Н. Еременко, В.И. Ниженко, Л.Н. Скляренко // Изв. АН СССР, Металлы.-1967.- №6 - С.216-218.
2. Харлашин П.С. Плотность и свободная поверхностная энергия расплавов Fe-As./П.С. Харлашин, Г.Д. Молонов // Изв. АН СССР, Металлы.- 1977. - №3- С.83-88.
3. Харлашин П.С. Экспериментальное определение термодинамических характеристик расплавов системы Fe-As / П.С. Харлашин, Г.Д. Молонов, Ю.И. Кирюшкин // Журн. физ. хим. – 1983. - Т.57, №8 -С. 1901-1904.
4. А.С. 1772691 СССР, МКИ Ж 01 М 13/02. Способ определения поверхностных свойств расплавов и устройство для его осуществления / П.С. Харлашин.- №4754055/25; заявл. 13.08.90; опубл.30.10.92, Бюл.№4.
5. Харлашин П.С. Устройство для комплексного определения поверхностных свойств расплавов / П.С. Харлашин // Заводская лаборатория. - 1992.- №6.- С.34-37.

Bibliography:

1. Eremenko V.N. Application of method of «large» drop for the decision of pressure of steam of liquid metals / V.N. Eremenko, V.I. Niженко, L.N. Sklyarenko // News of AS USSR, Metals.-1967. - №6 - P.216-218. (Rus.)

2. Kharlashin P.S. Closeness and free superficial energy of fusions of Fe-As. / P.S. Kharlashin, G.D. Molonov / News of AS USSR, Metals.-1977. - №3 - P.83-88. (Rus.)
3. Kharlashin P.S. Experimental decision of thermodynamics descriptions of fusions of the system of Fe-As/ P.S. Kharlashin, G.D. Molonov, Yu.I. Kirushkin // Journal physics-chemistry, 1983.-Vol.57, №8- P. 1901-1904.(Rus.)
4. С.С. 1772691 USSR, MKI G01M13/02. Method of decision of superficial properties of fusions and device for its realization / P.S. Kharlashin. №4754055/25; declared. 13.08.90; pub.30.10.92, Bul.№4. (Rus.)
5. Kharlashin P.S. Device for the complex decision of superficial properties of fusions / P.S. Kharlashin // Factory laboratory.- 1992.- №6.- P.34-37. (Rus.)

Рецензент: В.А. Маслов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 20.11.2011

УДК 669.18: 621.746.5.047

©Харлашин П.С.¹, Григорьева М.А.², Гаврилова В.Г.³

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ МЫШЬЯКА В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В работе выполнен анализ литературных данных и рассчитана активность мышьяка в системе железо - мышьяк при различных условиях. Установлена зависимость между поверхностным натяжением и расчетными значениями активности мышьяка расплавов Fe-As.

Ключевые слова: энергия Гиббса, активность, поверхностное натяжение, свободная поверхностная энергия, теория регулярных растворов.

Харлашин П.С., Григор'єва М.О., Гаврилова В.Г. Визначення активності миш'яка в рідкому залізі аналітичним методом. У роботі виконаний аналіз літературних даних та розрахована активність миш'яка в системі залізо- миш'як при різних умовах. Встановлено залежність між поверхневим натягненням та розрахунковими значеннями активності расплавів Fe-As.

Ключові слова: енергія Гіббса, активність, поверхнєве натягнення, вільна поверхнева енергія, теорія регулярних розчинів.

P.S. Kharlashin, M.O. Grigoreva, V.G. Gavrilova. Evaluation of arsenic's activity in liquid iron by analytical method. *In the article the analysis of literary data and activity of arsenic was carried out and arsenic activity was evaluated inside iron--arsenic systems at different conditions. The dependence between surface tension and evaluated values of Fe-As melts' activity was determined.*

Keywords: *Gibb's energy, activity, surface-tension, free superficial energy, theory of regular solutions.*

Постановка проблемы. Недостаточная изученность физико-химических свойств и термодинамических характеристик железомышьяковистых расплавов при высоких температурах

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

³ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь