

7. Modification of nonmetallic inclusions in steel with yttrium / L.I. Tarasyuk [and others.] // Journal of University of Science and Technology, Beijing. – 1989. – Vol. 11, № 6. – P. 539 – 543.
8. Du Ting. Thermodynamics of Deoxidation, desulfuration and deoxysulfuration of Yttrium in Liquid Iron / Du Ting, Wang Longmei // Proc. of Inter. Conf. On RE Development and Application. – 1985. – Vol. 2. – P. 1238.

Рецензент: С.Л.Макуров
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПДТУ»

Статья поступила 30.11.2011

УДК 669.11

©Тарасюк Л. И.¹, Морнева В. В.², Казачков Е. А.³

ТЕРМОДИНАМИКА РАСКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИТТРИЕМ

Проведены исследования термодинамики раскисления железа иттрием на основе изучения изменения активности кислорода с помощью концентрационных гальванических элементов. Определены экспериментальным путем основные термодинамические характеристики системы Fe-Y-O.

Ключевые слова: термодинамика, раскисление, иттрий, активность кислорода.

Тарасюк Л.И., Морнева В.В., Казачков Е.О. Термодинаміка розкислення заліза іттрієм. Проведені дослідження термодинаміки розкислення заліза іттрієм на основі вивчення зміни активності кисню за допомогою концентраційних гальванічних елементів. Визначені експериментальним шляхом основні термодинамічні характеристики системи Fe-Y-O.

Ключові слова: термодинаміка, розкислення, іттрій, активність кисню.

L.I. Tarasyuk, V.V. Morneva, E.A. Kazachkov. Thermodynamics of liquid iron deoxidation with Yttrium . Investigated was the thermodynamics of liquid iron deoxidation with yttrium the liquid iron, by investigating changes in oxygen activity, by means of concentration galvanic elements. The principal thermo- dynamical characteristics of Fe-Y-O system were determined experimentally.

Key words: thermodynamics, deoxidation, yttrium, oxygen activity.

Постановка проблемы. Представления об условиях образования и удаления неметаллических включений (НВ) с каждым годом становятся все более полными и точными, поэтому все больший интерес металлургов вызывает использование комплексных раскислителей и модификаторов. Этому в значительной мере способствует появление новых типов раскислителей и модификаторов, представляющих собой проволоки (ленты) с различными наполнителями, такими как редкоземельные металлы и другие компоненты.

Применение комплексных раскислителей ставит своей целью решение ряда важных металлургических проблем, а именно: минимизация содержания кислорода с целью повышения чистоты стали по НВ; повышение эффективности использования одного из компонентов комплексного раскислителя за счет его защиты другими компонентами; изменение морфологии и термовременной природы образования НВ с целью облегчения их удаления из металла и уменьшения их влияния на свойства готовой продукции.

В связи с этим расширились исследования термодинамики процессов раскисления и десульфурации стали с участием редкоземельных металлов. В литературе имеется большое коли-

¹ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

³ д-р. техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

чество работ как теоретического, так и экспериментального плана, посвященных изучению термодинамики взаимодействия редкоземельных металлов (особенно церия и лантана) с кислородом, серой, и другими элементами, растворенными в железе. Значительно меньше работ, посвященных изучению термодинамики системы Fe-Y-O.

Анализ последних исследований и публикаций. В работах [1, 3, 4] проведен теоретический анализ термодинамики процесса раскисления металла при 1600 °С и концентрациях иттрия 1% [1, 2] и < 0,1% [4, 6]. Расчетные значения массовых параметров взаимодействия кислорода по иттрию составили $e_{[O]}^{[Y]} = -0,6$ и $-1,75$ [1, 2], $e_{[O]}^{[Y]} = -9$ [3, 4]. Экспериментальные исследования термодинамики раскисления железа иттрием при 1600 °С выполнены авторами работ [5, 6] для расплавов с содержанием иттрия 0,2 – 2,0 % [5], <0,15 % и < 0,1 % [6]. Экспериментальные значения массовых параметров взаимодействия кислорода по иттрию составили $e_{[O]}^{[Y]} = -0,46$ [5], $e_{[O]}^{[Y]} = -0,7$ и $-8,5$ [6]. Надо отметить, что результаты экспериментального исследования термодинамики раскисления железа иттрием при содержаниях иттрия меньших 0,1 % не опубликованы в печати, а сведения о значениях параметра взаимодействия $e_{[O]}^{[Y]}$ (при концентрациях иттрия < 0,1 %) приводятся в работе [4] со ссылкой на рукопись Бужека З. и Масочека М. «Изучение влияния иттрия на коэффициенты активности кислорода в железе при 1600 °С и в широких изменениях концентрации иттрия». Расширяют наши знания термодинамики процессов взаимодействия иттрия с кислородом и серой в жидком железе результаты работ [7, 8, 9]. Авторами выявлены особенности взаимодействия иттрия с кислородом и серой на основе анализа поверхности растворимости компонентов в металле для системы Fe-Y-O-S, построенной ими. В системах Fe-Y-O-S и Fe-Y-O-S-C итрий связывает серу лишь при низких концентрациях кислорода в металле. Поэтому сульфидные включения можно модифицировать только в глубоко раскисленном металле.

В одной из последних работ, посвященной термодинамике раскисления железа иттрием [10], также приведены данные со ссылками на работы Куликова [1] и Бужека [5].

Таким образом, термодинамика раскисления железа иттрием в пределах концентраций иттрия, характерных для процессов модифицирования стали (< 0,15 %) экспериментально изучена недостаточно. Полученные теоретические и экспериментальные значения параметров взаимодействия кислорода по иттрию существенно отличаются друг от друга, поэтому дальнейшее экспериментальное исследование системы Fe-Y-O необходимо.

Цель статьи. Исследование термодинамики раскисления железа иттрием (в пределах концентраций иттрия < 0,15 %) на основе изучения изменения активности кислорода с помощью концентрационных гальванических элементов. Экспериментальным путем получить: уравнение зависимости константы раскисления от концентрации иттрия при 1600 °С и содержании иттрия менее 0,15 %, константу равновесия, массовый и молярный параметры взаимодействия первого порядка кислорода по иттрию, а также уравнение изотермы кислорода в системе Fe-Y-O при 1600 °С.

Изложение основного материала. Исследования проводили в печи Таммана. Очищенный аргон подавали в рабочее пространство печи снизу, в рабочем пространстве печи создавали некоторое избыточное давление аргона. Замер температуры осуществляли платиноплатинородиевой термопарой (погрешность измерения температуры ± 5 °С), вторичный прибор – потенциометр ПП-63. Определение содержания кислорода в металле осуществляли методом регистрации ЭДС датчика окисленности с последующим расчетом активности кислорода. При этом использовали датчики, в которых в качестве твердого электролита используется ZrO₂, стабилизированный Y₂O₃ (17 %), а в качестве электрода сравнения применяется смесь молибдена и оксида молибдена (Mo, MoO₂). Вторичным прибором служил электронный потенциометр КСП-4 с делителем напряжения (до 800 mV).

Плавки металла массой 0,25 кг проводили в циркониевых тиглях. Химический состав карбонильного железа, подвергнутого раскислению иттрием (чистотой 99,93 %) следующий: 0,001 % C; 0,002 % Si; 0,004 % S; 0,003 % O; 0,0001 % Al; 0,0001 Mg; 0,0001 % Pb; As, P, Mn – не обнаружены.

Карбонильное железо, помещенное в циркониевый тигель, расплавляли в печи Таммана, рабочее пространство которой герметизировали, а затем начинали подачу очищенного аргона.

Температуру в печи выдерживали на уровне 1600 °С. При данных условиях в металл вводили датчик окисленности металла и фиксировали ЭДС. Рассчитывали активность кислорода по формуле:

$$a_{[O]} = \left(10^{1,3428 - \frac{5,04 \cdot E + 2831}{t + 273}} - 10^{2,984 - \frac{9568,9}{t + 273}} \right),$$

где $a_{[O]}$ активность кислорода в стали, % по массе;

E - ЭДС, mV;

t - температура металла, °С.

По рассчитанной активности кислорода рассчитывали необходимое количество иттрия и вводили навеску иттрия в металл. Через 3 – 5 минут выдержки проводили замер ЭДС. После этого печь выключали, остывший металл анализировали на содержание иттрия.

Результаты измерений приведены в таблице 1, эти данные позволяют рассчитать параметры взаимодействия кислорода по иттрию $\varepsilon_{[O]}^{[Y]}$ и $\varepsilon_{[O]}^{[Y]}$ в системе Fe-Y-O, константу равновесия реакции раскисления железа иттрием при 1600 °С, а также получить упрощенное уравнение изотермы кислорода в рассматриваемой системе.

Таблица 1

Значения ЭДС, активности кислорода в расплавах и $\lg K'_{[a_o], Y_2O_3}$ при различном содержании иттрия при температуре 1600 °С

Номер плавки	Содержание иттрия [% Y], %	ЭДС (E), mV	$a_{[O]}$	$\lg K'_{[a_o], Y_2O_3}$
1	0,001	520	$3,8 \cdot 10^{-4}$	- 16,26
	0,001	510	$4,3 \cdot 10^{-4}$	- 16,10
2	0,005	577	$1,3 \cdot 10^{-4}$	- 16,27
	0,005	570	$1,5 \cdot 10^{-4}$	- 16,05
3	0,011	598	$9,7 \cdot 10^{-5}$	- 15,95
	0,011	595	$9,6 \cdot 10^{-5}$	- 16,02
4	0,017	605	$7,0 \cdot 10^{-5}$	- 16,00
	0,017	603	$7,5 \cdot 10^{-5}$	- 16,00
5	0,018	605	$7,0 \cdot 10^{-5}$	- 15,95
	0,018	603	$7,5 \cdot 10^{-5}$	- 15,85
6	0,048	620	$5,3 \cdot 10^{-5}$	- 15,45
	0,048	620	$5,2 \cdot 10^{-5}$	- 15,55
7	0,070	625	$4,4 \cdot 10^{-5}$	- 15,35
	0,070	628	$4,1 \cdot 10^{-5}$	- 15,45
8	0,137	620	$5,2 \cdot 10^{-5}$	- 14,60
	0,137	620	$5,3 \cdot 10^{-5}$	- 14,55

Для определения параметров взаимодействия кислорода по иттрию в системе Fe-Y-O необходимо знать константу равновесия реакции раскисления металла иттрием:



Причем реакция взаимодействия иттрия с кислородом сопровождается образованием оксид Y_2O_3 в твердом виде, что в опытах, хорошо наблюдается по образованию на поверхности металла твердой пленки оксидов после ввода иттрия в металл:



Константа равновесия выразится уравнением:

$$K_{[a_o], Y_2O_3} = \frac{a_{[Y]}^2 \cdot a_{[O]}^3}{a_{(Y_2O_3)}}.$$

Так как продукт реакции образуется в твердом виде, то $a_{(Y_2O_3)} = 1$, а константа равновесия выразится уравнением:

$$K_{[a_o],Y_2O_3} = a_{[Y]}^2 \cdot a_{[O]}^3; \lg K_{[a_o],Y_2O_3} = 2 \cdot \lg a_{[Y]} + 3 \cdot \lg a_{[O]}$$

Результаты экспериментального исследования процесса раскисления железа иттрием представлены на рис. 1 и в таблице 1. Обработка результатов методом наименьших квадратов позволила описать зависимость константы равновесия от содержания иттрия уравнением:

$$\lg K'_{[a_o],Y_2O_3} = -16,26 + 12,8 \cdot [\%Y],$$

при изменении концентрации [% Y] от 0,001 % до 0,137 % массовых. При содержании иттрия, равном нулю, определяется константа равновесия при 1600 °С:

$$\lg K_{[a_o],Y_2O_3} = -16,26.$$

Молярный параметр взаимодействия кислорода по иттрию рассчитываем, используя полуэмпирическое уравнение И.С. Куликова:

$$\lg(-\varepsilon_{[O]}^{[R]}) = -0,43 \cdot \left(\lg K_{[a_o],R_mO_n} - \frac{2 \cdot m}{n} + \frac{m}{n} \cdot \lg \frac{A_{Me}}{A_R} \right);$$

$$\lg(-\varepsilon_{[O]}^{[Y]}) = -0,43 \cdot \left(-5,42 - \frac{2 \cdot 2}{3} + \frac{2}{3} \cdot (\lg 56 - \lg 89) \right) = 2,96;$$

$$\varepsilon_{[O]}^{[Y]} = -912.$$

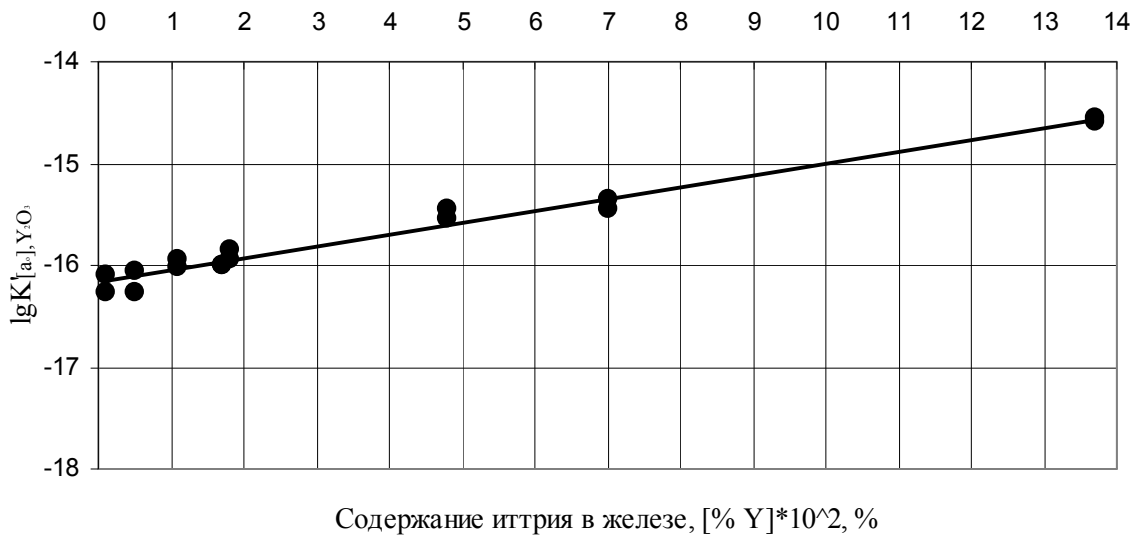


Рис. 1 – Зависимость $\lg K'_{[a_o],Y_2O_3}$ от содержания иттрия

Значение массового параметра взаимодействия кислорода по иттрию при 1600 °С рассчитываем по уравнению:

$$e_{[O]}^{[R]} = \frac{A_{Me}}{230 \cdot A_R} \cdot \varepsilon_{[O]}^{[R]},$$

$$e_{[O]}^{[Y]} = \frac{56}{230 \cdot 89} \cdot (-912) = -2,49.$$

Полученные значения $\varepsilon_{[O]}^{[Y]}$ и $e_{[O]}^{[Y]}$ для концентраций иттрия меньше 0,15% отличаются от значений, полученных в работах [3, 6], но они одного порядка. Различие значений $e_{[O]}^{[Y]}$ объясняется тем, что в эксперименте крайне трудно избежать погрешностей в измерениях температуры, э.д.с. концентрационного гальванического элемента, доли ионной проводимости твердого электролита. Установлено, что погрешность в определении активности кислорода в расплаве

методом ЭДС не менее 34-48 %. На точность определения параметров взаимодействия также оказывает влияние точность анализов на содержание иттрия в расплаве и процесс взаимодействия иттрия с материалом тигля.

Применительно к системе Fe-Y-O, где концентрация кислорода существенно меньше концентрации иттрия слагаемыми, содержащими кислород, можно пренебречь, упрощенное уравнение кислорода в металле имеет вид [1]:

$$\lg[O] = \lg K_{[a_O], R_m O_n} - \frac{m}{n} \cdot \lg[R] + \frac{1}{n} \cdot \lg a_{R_m O_n} - [R] \cdot (e_{[O]}^{[R]} + \frac{m}{n} \cdot e_{[R]}^{[R]}).$$

Массовый параметр взаимодействия иттрия по иттрию равен $e_{[R]}^{[R]} = 0,03$, а произведение $\frac{m}{n} \cdot e_{[Y]}^{[Y]} = \frac{2}{3} \cdot 0,03 = 0,02$, т.е. на два порядка меньше параметра взаимодействия кислорода по иттрию. Слагаемым $\frac{m}{n} \cdot e_{[Y]}^{[Y]}$ можно пренебречь и упрощенное уравнение изотермы кислорода в системе Fe-Y-O будет иметь вид:

$$\lg[O] = -5,42 - \frac{2}{3} \cdot \lg[Y] + 2,49 \cdot [Y] + \frac{1}{3} \cdot \lg a_{Y_2 O_3}.$$

Исследование термодинамики раскисления карбонильного железа иттрием показывает, что минимум содержания кислорода в железе $\approx 3,1 \cdot 10^{-5}$ % масс. достигается при концентрациях иттрия в железе $\approx 0,115$ % масс. (рис. 2). Это свидетельствует о том, что иттрий является одним из самых сильных раскислителей и способен менять термовременную природу образования и морфологию неметаллических включений.

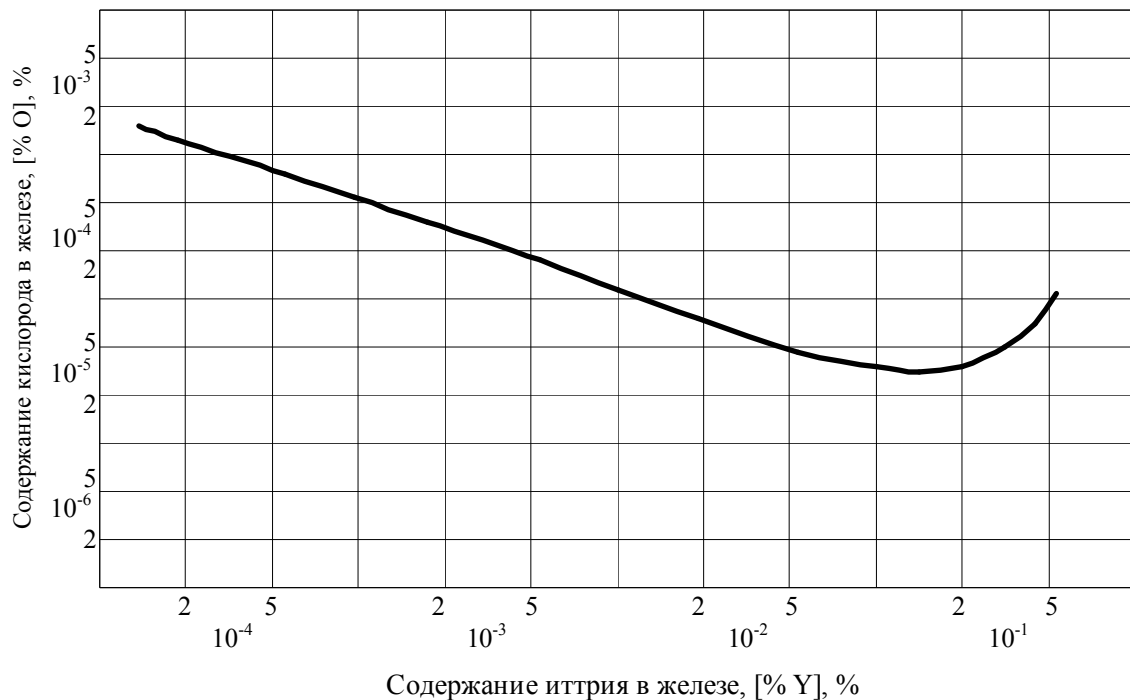


Рис. 2 – Изотерма кислорода в железе при 1600 °С и раскислении иттрием

Выводы

1. Разработана методика исследования термодинамики раскисления железа иттрием на основе изучения изменения активности кислорода с помощью концентрационных гальванических элементов.
2. Получено уравнение зависимости константы равновесия от концентрации иттрия при 1600 °С и содержании иттрия менее 0,15 %:

$$\lg K'_{[a_O], Y_2 O_3} = -16,26 + 12,8 \cdot [Y].$$

3. Определены: константа равновесия $\lg K_{[a_o],Y_2O_3}$, массовый ($e_{[O]}^{[Y]}$) и молярный ($\varepsilon_{[O]}^{[Y]}$) параметры взаимодействия первого порядка кислорода по иттрию:

$$\lg K_{[a_o],Y_2O_3} = -16,26; \quad (e_{[O]}^{[Y]}) = -2,49; \quad (\varepsilon_{[O]}^{[Y]}) = -912.$$

4. Получено упрощенное уравнение изотермы кислорода в системе Fe-Y-O при 1600 °C:

$$\lg [O] = -5,42 - \frac{2}{3} \cdot \lg [Y] + 2,49 \cdot [Y] + \frac{1}{3} \cdot \lg a_{Y_2O_3}.$$

Список использованных источников:

1. Куликов И. С. Раскисление металлов / И. С. Куликов. – М.: Metallurgiya, 1975. – 504 с.
2. Schindlerova V. The Effect of Aluminium, Titanium, Manganese, Zirconium and Cerium on the Solubility and Activity of Sulfur in Molten Iron at 1600°C / V. Schindlerova, Z. Buzek // Freiburger Forschungshefte. – German, 1969. – B.117. – S. 43 – 58.
3. Buzek Z. In Pouziti KVZ v Hutnictvi zeleza CVTS / Z. Buzek, V. Schindlerova // CUHZ. – Praha, 1974.
4. Бужек З. О влиянии редкоземельных металлов на активность серы, кислорода, водорода и азота в железе при 1600 °C / З. Бужек // Hutnicke Listy. – 1977. – № 10. – С. 718 – 722.
5. Бужек З. Влияние переходных металлов на активность и растворимость кислорода в железе при 1600 °C / З. Бужек, М. Мацощэк, И. Шлауер // Hutnicke Listy. – 1972. – № 8. – С. 547 – 556.
6. Buzek Z. Urceni vlivu y na soucinital activity kysliku v zeleze pri 1600 °C sirokem koncentracnim rozmezi / Z. Buzek, M. Macoszek // Hutnicke Listy. – 1972. – T. 18, № 8. – S. 547 – 557.
7. Modification of nonmetallic inclusions in steel with yttrium / L.I. Tarasyuk [e.a.] // Journal of University of Science and Technology Beijing. – 1989. – Vol. 11, № 6. – P. 539 – 543.
8. Сенин А.В. Термодинамика процессов взаимодействия иттрия с кислородом и серой в жидком железе / А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1987. – № 9. – С. 59 – 63.
9. Михайлов Г.Г. Взаимодействие иттрия с кислородом и серой в жидком железе / Г.Г. Михайлов, А.В. Сенин, В.Д. Поволоцкий // Физико-химические исследования металлургических процессов : межвуз. сб. науч. тр. – Свердловск, 1985. – С. 59 – 64.
10. Ромашкин А. Н. Раскисление железа иттрием, лантаном и церием / А. Н. Ромашкин // http://steelcast.ru/rare_earth_elements_steel_deoxidation.

Bibliography:

1. Kulikov S.I. Deoxidation of metal / S.I.Kulikov. - Moscow: Metallurgiya, 1975. – 504 P. (Rus.)
2. Schindlerova V. The Effect of Aluminium, Titanium, Manganese, Zirconium and Cerium on the Solubility and Activity of Sulfur in Molten Iron at 1600 °C. / V. Schindlerova, Z. Buzhek // Freiburger Forschungshefte. - German, 1969. - B.117. - P. 43 - 58.
3. Buzhek Z. Use of RE in metallurgy of iron./Z.Buzhek, V. Schindlerova //CUHZ.-Praha.1970.-214P.(Czech)
4. Buzhek Z. Effect of rare earth metals on the activity of sulfur, oxygen, hydrogen and nitrogen in iron at 1600 0 C / Z. Buzhek // Hutnicke Listy. - 1977. - № 10. - P. 718 - 722. .(Czech)
5. Buzhek Z. Effect of transition metals on the activity and solubility of oxygen in iron at 1600 OC / Z. Buzhek [and others]// Hutnicke Listy. - 1972. - № 8. - P. 547 - 556. .(Czech)
- 6.Buzhek, Z. Evaluation of the Y on activity of oxygen in iron at 1600 OC at wide-scatter of other concentration / Buzhek, Z., M. Macoszek // Steel sheets. - The 1972nd - T. 18, № 8th - P. 547 – 557. (Czech)
7. Modification of nonmetallic inclusions in steel with yttrium / LI Tarasyuk [and others] // Journal of University of Science and Technology Beijing. - 1989. - Vol. 11, № 6. - P. 539 - 543.
8. Senin, A.V. Thermodynamics of processes of interaction of yttrium with oxygen and sulfur in liquid iron / A.V/ Senin, G.G. Mikhailov // Izv. high schools. Iron and steel industry. - 1987. - № 9. - P. 59 - 63. (Rus.)
9. Mikhailov G.G. The interaction of yttrium with oxygen and sulfur in liquid iron / G.G. Mikhailov [and others] // Physical and chemical studies of metallurgical processes: Intercollege. Sat scientific. tr. - Sverdlovsk, 1985. - P. 59 - 64. (Rus.)

10. Romashkin A.N. Deoxidation of iron by yttrium, lanthanum and cerium / A.N. Romashkin // http://steelcast.ru/rare_earth_elements_steel_deoxidation. (Rus.)

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

Статья поступила 30.11.2011