

Исследования фазовых равновесий в металлических системах Cr-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S

¹НУРГАЛИ Нуржан Зулхарнаевич, к.т.н., старший преподаватель, n.nurgali@yandex.kz,

²АЛМАГАМБЕТОВ Марал Сарсенбаевич, к.т.н., начальник лаборатории, iic-aktobe@mail.ru,

²ШОТАНОВ Азамат Елемесович, инженер, Azamat.shotanov@erg.kz,

¹КЕЛАМАНОВ Бауыржан Сатыбалдыұлы, к.т.н., ассоциированный профессор, Kelamanov-b@mail.ru,

¹САРИЕВ Отеген Рафхатович, к.т.н., ассоциированный профессор, rafhatsson@mail.ru,

^{1*}ӘБДІРАШИТ Асылбек Мирамханұлы, м.т.н., преподаватель, asik_942017@mail.ru,

¹Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, Казахстан, 030000, Актюбе,
пр. А. Молдагуловой, 34,

²ТОО «Научно-исследовательский инжиниринговый центр ERG», Казахстан, 010017, Нур-Султан,
ул. Кунаева, 2,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Цель статьи – показать применимость осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма как для областей кристаллизации бинарных систем с участием хрома. Осуществлены расчеты на базе полей кристаллизации диаграмм состояния Cr-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S, на основе которых показаны особенности взаимной растворимости компонентов приведенных систем и их соединений. В результате проведенных исследований систем Cr-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S, с точки зрения концепции Бьеррума-Гуггенгейма, показаны зависимости и характеры растворимости их компонентов. Таким образом, Si и Al обладают крайне малой растворимостью в хроме. Касательно системы Cr-P, то радиус фосфора ($r_p = 0,13$ нм) крайне не ограничивает растворимость его в твердом хроме, то же самое касается и S, где ее растворимость практически отсутствует. При низких концентрациях углерода в системе Cr-C присутствуют низшие карбиды хрома, находящиеся в равновесии с твердым раствором углерода в хроме (со стороны хрома), образуя $Cr_{23}C_6$.

Ключевые слова: диаграмма, термодинамика, фаза, коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма, ван-дер-ваальсовские силы, рафинированный феррохром.

Введение

Для термодинамических знаний бинарных систем, имеющих в своем составе двойные соединения, немаловажным является два фактора воздействия компонентов при их взаимном растворении на температуру плавления образующихся соединений:

- а) повышение температуры плавления;
- б) понижение температуры плавления.

При соблюдении обоих условий (а и б) линии ликвидуса и солидуса в бинарных системах создают общую точку: в первом случае образуя максимум, во втором – минимум (рисунок 1) [1-5].

Материалы и методы

При условии (а) твердая фаза устойчива в среднем диапазоне концентраций, тогда как жидкая фаза устойчива в областях составов, прилегающих к компонентам А и В [1]. При условии (б) в среднем диапазоне концентраций устойчива

жидкая фаза, а в областях, прилегающих к компонентам А и В, устойчив твердый раствор. В точках max и min составы жидкой и твердой фаз равны, т.е.

$$X_B^L = X_B^S.$$

Термодинамическая классификация растворов основывается на особенностях зависимостей для химических потенциалов компонента системы [2-5]. В идеальной системе для них справедливо выражение:

$$\mu_i^{id}(T, P, X) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln X_i, \quad (1)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал i -го соединения в стандартном состоянии; X_i – мольная концентрация i -компонента в данном растворе; $RT \ln X_i$ – соответствует изменению химического потенциала в результате смешения.

По аналогии с уравнением (1) взаимодействие химических потенциалов неидеальной системы

от концентрации можно записать в следующем виде:

$$\mu_i(T, P, X) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \gamma_i X_i, \quad (2)$$

где γ_i – коэффициент активности.

Общая закономерность идеальности заключается в том, что для идеальной системы во всей области концентраций справедливо условие:

$$\gamma_i(T, P, X_1, \dots, X_{k-1}) = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, k), \quad (3)$$

полуэмпирические зависимости для расчета линий ликвидуса и солидуса каждой кристаллизующейся фазы рассматриваемой системы:

$$\ln X_i^L = \frac{\Delta H_{m,i} \left(\frac{1}{T_{m,i}^0} - \frac{1}{T} \right)}{\Phi_i^L}, \quad (4)$$

$$\ln X_i^S = \frac{\Delta H_{m,i} \left(\frac{1}{T_{m,i}^0} - \frac{1}{T} \right) \cdot \left(\frac{1}{\Phi_i^S} - \frac{1}{\Phi_i^L} \right)}{\Phi_i^S}. \quad (5)$$

Прямолинейный характер изменения величин Φ_i^L и Φ_i^S чаще обнаруживается в системах, в расплавах которых преобладают только ван-дер-ваальсовские силы взаимодействия между элементарными структурными единицами. Когда же в расплавах будет иметь место образование различных группировок (ассоциатов) из исходных элементов или, наоборот, диссоциация изучаемого соединения, то коэффициент Бьеррума-Гуттенгейма описывается зависимостью:

$$\Phi_i = A_i + B_i \cdot a_i^{L(S)} + \frac{C_i}{(a_0 - a_i^{L(S)})}. \quad (6)$$

Как известно, в составе рафинированного феррохрома, кроме железа, присутствуют кремний, а также в незначительных количествах углерод, фосфор и сера, содержание которых строго лимитируется согласно ГОСТ 4757-91 (ISO 5448-81) [6].

Результаты и обсуждение

Основным источником поступления кремния в расплав служит в основном восстановитель (ферросиликохром), в меньшем количестве хромовая

руда. Обычно увеличение содержания кремния в металле на производстве связано с неоправданным перерасходом ферросиликохрома сверх стехиометрического либо плохим качеством извести, что ведет к образованию «кремнистых» ванн. Для выравнивания процесса при закремливании сплава в большинстве случаев снижают навеску восстановителя с систематической присадкой в печь небольших порций рудноизвестковой смеси или извести, с наведением более основных шлаков, способных снизить активность кремнезема в них.

Осуществленные нами расчеты на базе диаграмм Cr-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S, с позиции концепции Бьеррума-Гуттенгейма, показывают прямолинейный характер хода кривых (рисунки 2-5), что чаще обнаруживается в системах, в расплавах которых преобладают только ван-дер-ваальсовские силы взаимодействия между элементарными структурными единицами, не подверженными значительной ассоциации (диссоциации) [7,8].

Другим основным определяющим фактором качества рафинированного феррохрома является содержание в нем углерода, от которого напрямую зависит его марочный состав.

Из ранее проведенных работ известно о росте степени растворения углерода в жидком хrome с увеличением температуры расплава. Однако в настоящее время в литературе содержатся незначительные количества экспериментальных работ, посвященных исследованию растворимости углерода в жидких расплавах хрома, с которыми можно было бы сравнить расчетные. Кроме этого, при использовании ФСА в восстановительных процессах наряду с кремнием участвует и алюминий, который также является нежелательной примесью и его содержание в составе рафинированного феррохрома регламентируется ГОСТом.

При этом выявлено, что в металлических системах Cr-Si, Cr-Al примесные элементы Si и Al в области богатых хромом сплавов испытывают положительные отклонения от идеальности. Это по-

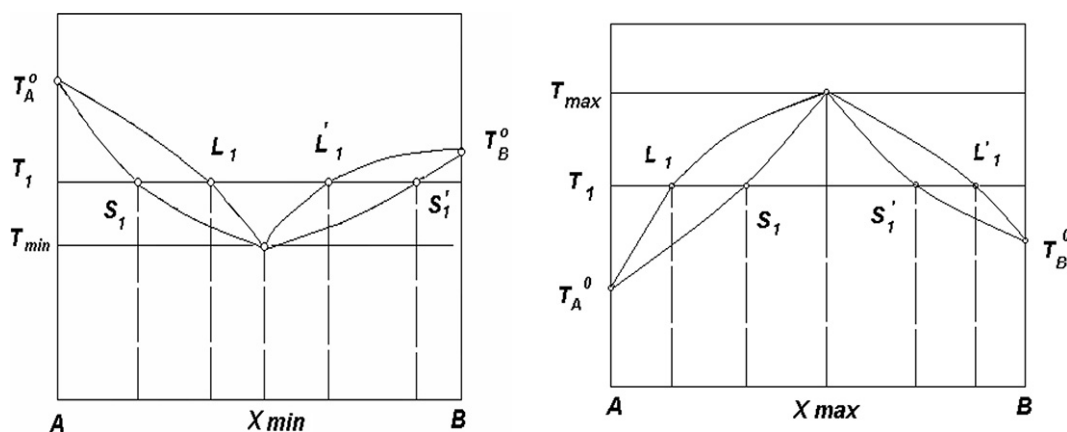


Рисунок 1 – Бинарные систем с непрерывным рядом твердых и жидких растворов, где образуются общие точки максимума (max) и минимума (min) на линиях ликвидуса и солидуса

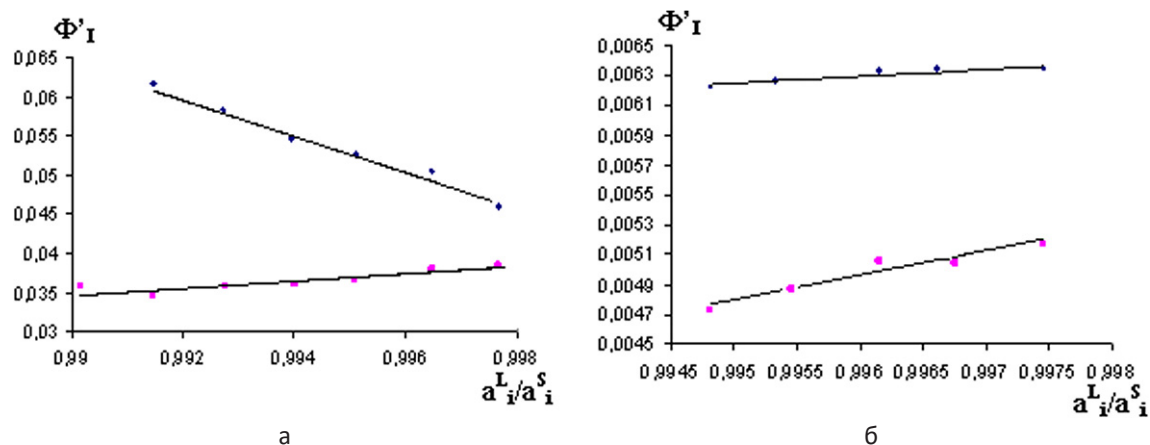


Рисунок 2 – Область кристаллизации Cr (а) на участке Cr-Cr₃Si и Cr₃Si (б) на участке Cr₃Si-Cr₅Si₃ диаграммы Cr-Si

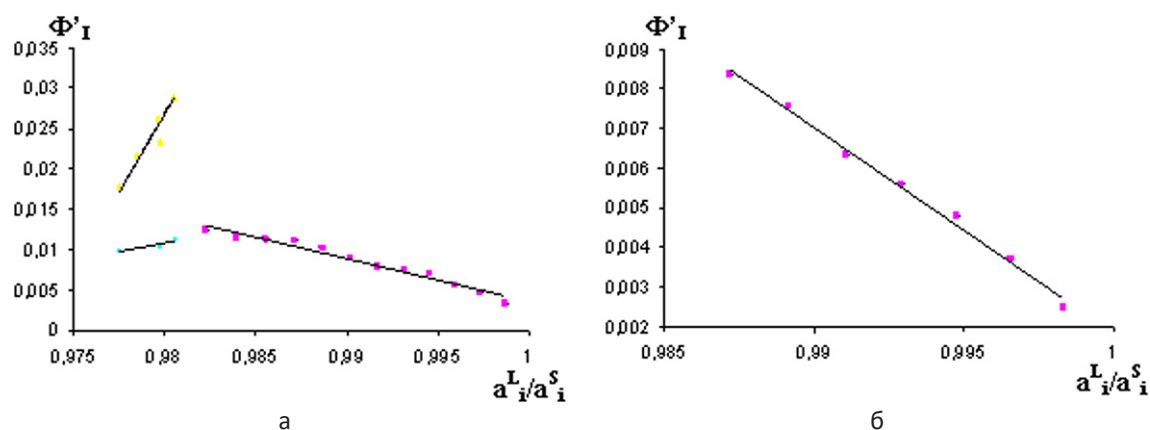


Рисунок 3 – Область кристаллизации Cr₅Si₃ (а) на участке Cr₅Si₃-CrSi₂ и CrSi₂ (б) на участке CrSi₂-Si диаграммы Cr-Si

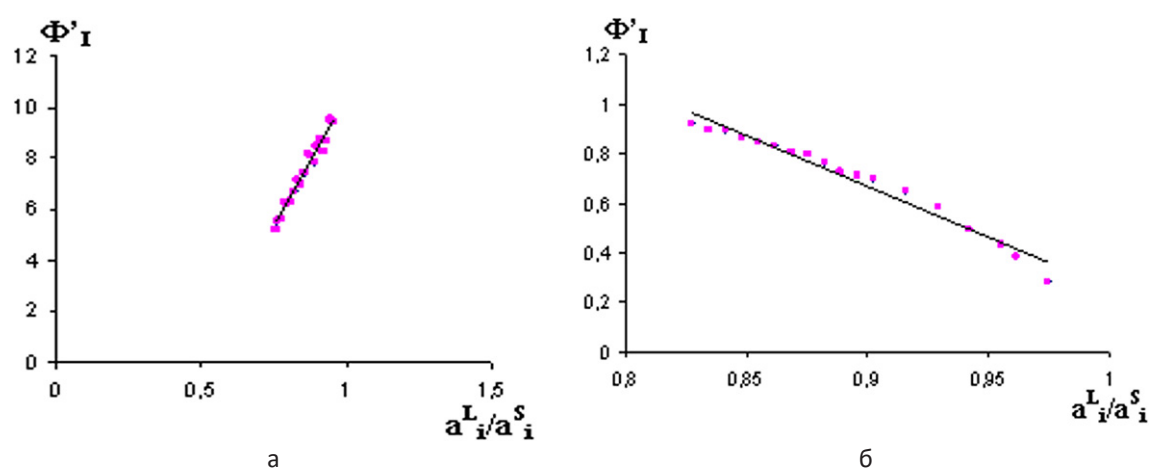


Рисунок 4 – Область кристаллизации Cr на участке Cr-Cr₂₃C₆ (а) диаграммы Cr-C и на участке Cr-Cr₃P (б) диаграммы Cr-P

звояет сделать выводы о возможности глубокого рафинирования феррохрома от этих элементов, особенно от алюминия, при применении ФСА.

При рафинировочных процессах вышеперечисленные элементы обладают крайне малой растворимостью в ведущем элементе (хроме), и в этом

плане применение ФСА как восстановителя не вызывает определенных трудностей.

Что касается фосфора, то по диаграмме состояния системы Cr-P (рисунок 6 а) установлено, что из-за большого атомного радиуса фосфора ($r_p=0,13\text{ нм}$) растворимость его в твердом хrome крайне ограничена. Упругость пара фосфора и его состав над сплавами системы Cr-P зависит от содержания последнего в них.

При получении рафинированного феррохрома источниками поступления фосфора являются все три компонента шихты – хромитовая руда, известь и кремнистый восстановитель. Содержащийся в них фосфор полностью переходит в сплав вследствие протекающих окислительно-восстановительных реакций в процессе плав-

ки. Дефосфорация жидкого рафинированного феррохрома вне печи специальными флюсами и синтетическими шлаками не может обеспечить получение удовлетворительных результатов. Одним из оптимальных решений данной проблемы может стать подбор состава хромитовой руды и извести с более низким содержанием фосфора. Однако добываемая на ДГОКе хромитовая руда с низких горизонтов характеризуется более высоким содержанием фосфора. В данном случае подбор хромитовой руды по содержанию фосфора экономически неприемлем.

В показанной на рисунке 6 (б) диаграмме Cr-S (до 70% S) отмечено, что растворимость серы в твердом хrome должна быть очень малой или даже совсем отсутствовать.

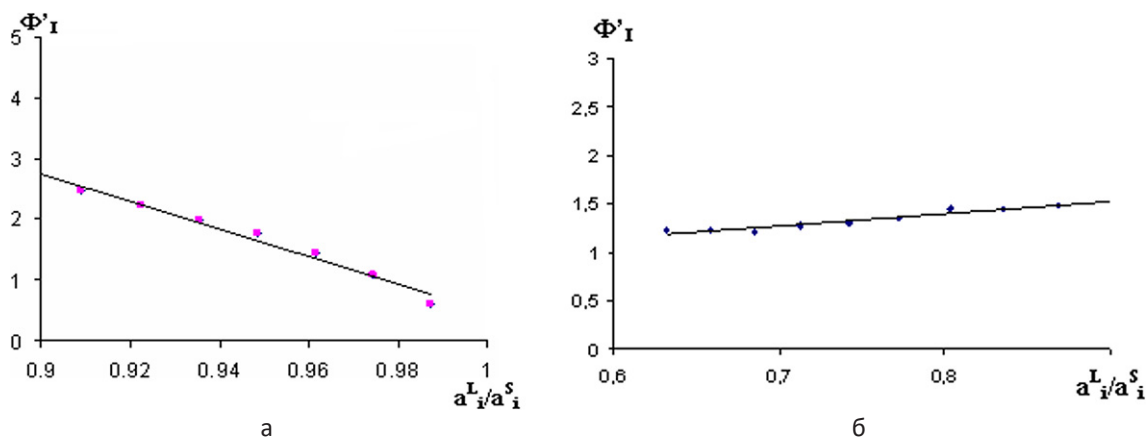


Рисунок 5 – Область кристаллизации хрома на участке Cr-CrS (а) диаграммы Cr-S и на участке Cr-Cr₃Al (б) диаграммы Cr-Al

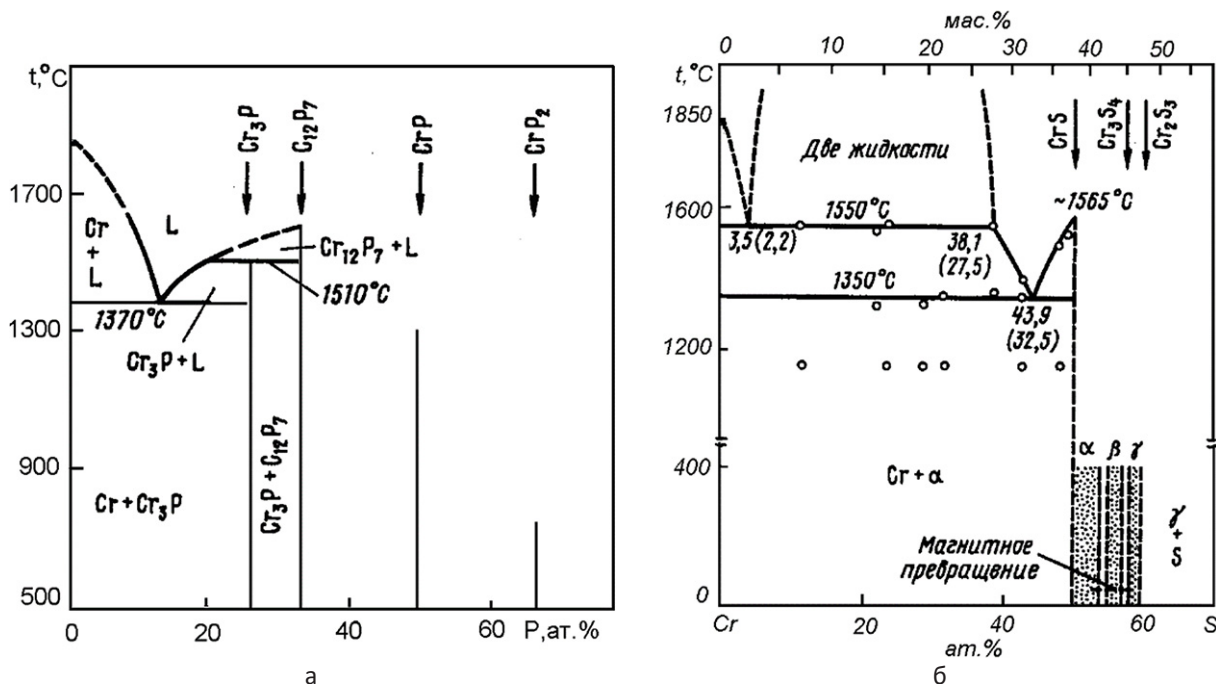


Рисунок 6 – Диаграммы состояния Cr-P (а) и Cr-S (б)

Указано на существование эвтектики (43,9 мол. % S), а также области несмешиваемости хрома и серы в жидком состоянии, которая простирается от 2,2 до 27,5 мас. % Cr при монотектической температуре 1550°C. Здесь производство феррохрома с нормированным содержанием серы не сопряжено с особыми трудностями из-за практического отсутствия её в восстановителе и относительно низкого содержания в обожженной извести и хромитовой руде [9, 10]. При обеспечении оптимальной основности шлака, содержащей минимальное количество оксидов хрома и железа, шлак будет обладать высокой десульфурующей способностью, тем самым более глубоко рафинировать расплав от серы.

Выводы

В результате проведенных исследований систем Cr-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S, с точки зрения концепции Бьеррума-Гуттенгейма, показаны зависимости и характеры растворимости их компонентов. Таким образом, Si и Al обладают крайне малой растворимостью в хроме. Касательно системы Cr-P, то радиус фосфора ($r_p = 0,13$ нм) крайне ограничивает растворимость его в твердом хроме, то же самое касается и S, где ее растворимость практически отсутствует. При низких концентрациях углерода в системе Cr-C присутствуют низшие карбиды хрома, находящиеся в равновесии с твердым раствором углерода в хроме (со стороны хрома), образуя $Cr_{23}C_6$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алмагамбетов М.С., Байсанов С.О., Избембетов Д.Д., Нурғали Н.З. Термодинамическое описание изоморфной системы Cr-Fe // Межд. науч.-практ. конф. «Повышение качества образования и научных исследований». – Экибастуз, 2007. – С. 271-275.
2. Алмагамбетов М.С., Байсанов С.О., Абдулабеков Е.Э. и др. Фазовое состояние процесса плавки рафинированных сортов феррохрома // Межд. науч.-практ. конф., посвящ. 80-летию Е.А. Букетова «Академик Е.А. Букетов – ученый, педагог, мыслитель». – Караганда, 2005. Т. 3. – С. 314-321.
3. Абдулабеков Е.Э., Байсанов С.О., Алмагамбетов М.С. Особенности кристаллизации магниохромита, шпинели и форстерита в квазибинарных и квазитройных системах // Тез. докл. Межд. науч.-практ. конф. «Жидкость на границе раздела фаз – теория и практика». – Караганда, 2006. – С. 592-599.
4. Байсанов С.О., Нурумғалиев А.Х., Абишев Д.Н. Закономерности фазового равновесия твердое – жидкость в бинарных неизомерных системах / ДАН СССР. – 1986. – Т. 289. – № 6. – С. 1399-1403.
5. Толоконникова В.В., Байсанов С.О., Куликов И.С. Обобщенные уравнения линии солидуса и ликвидуса в двойных системах на основе железа // Металлы. – 1989. № 2. – С. 34-37.
6. ГОСТ 4757-91. Феррохром. Технические требования и условия поставки.
7. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справочное издание / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
8. Григорян В.А., Стомахин А.Я., Пономаренко А.Г. и др. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: Уч. пособ. для вузов. М.: Металлургия, 1989. 288 с.
9. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома. М.: ЭЛИЗ, 1999. 454 с.
10. Алмагамбетов М.С., Байсанов С.О., Нурғали Н.З. и др. Неметаллические включения в жидких хромсодержащих расплавах // Тез. докл. Межд. науч.-практ. конф. «Жидкость на границе раздела фаз – теория и практика» – Караганда, 2006. – С. 600-604.

CR-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S металл жүйелеріндегі фазалық тепе-теңдікті зерттеу

¹НУРГАЛИ Нуржан Зулхарнаевич, т.ғ.к., аға оқытушы, n.nurgali@yandex.kz,

²АЛМАГАМБЕТОВ Марал Сарсенбаевич, т.ғ.к., зертхана басшысы, iic-aktobe@mail.ru,

³ШОТАНОВ Азамат Елемесович, инженер, Azamat.shotanov@erg.kz,

¹КЕЛАМАНОВ Бауыржан Сатыбалдыұлы, т.ғ.к., қауымдастырылған профессор, Kelamanov-b@mail.ru,

¹САРИЕВ Отеген Рафхатович, т.ғ.к., қауымдастырылған профессор, rafhatsson@mail.ru,

¹*ӘБДІРАШИТ Асылбек Мирамханұлы, т.ғ.м., оқытушы, asik_942017@mail.ru,

¹Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Қазақстан, 030000, Ақтөбе, Ә. Молдағұлова даңғылы, 34,

²«ERG ғылыми-зерттеу және инжиниринг орталығы» ЖШС, Қазақстан, 010017, Нұр-Сұлтан, Қонаев көш., 2.

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Мақаланың мақсаты – хром қосылған бинарлы жүйелердің кристалдану аймақтары үшін Бьеррум-Гуттенгеймнің осмотикалық коэффициентінің қолданылуын көрсету. Есептеулер Cr-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S күй диаграммаларының кристалдану өрістері негізінде жүргізілді, олардың негізінде жоғарыда аталған жүйелер компоненттерінің және олардың қосылыстарының өзара ерігіштігінің ерекшеліктері көрсетілген. Cr-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S жүйелеріне жүргізілген зерттеу нәтижесінде Бьеррум-Гуттенгейм тұжырымдама-сы тұрғысынан олардың компоненттерінің ерігіштігі мен сипаттамалары көрсетілген. Осылайша, Si және Al хромда өте аз ерігіштігі бар. Cr-P жүйесіне келетін болсақ, фосфор радиусы ($r_p = 0,13$ нм) оның қатты

хромдағы ерігіштігін өте шектейді, бұл S-ге де қатысты, мұнда оның ерігіштігі іс жүзінде жоқ. Cr-S жүйесінде көміртектің төмен концентрациясында $Cr_{23}C_6$ түзетін хромдағы (хром жағынан) қатты көміртегі ерітіндісімен тепе-теңдікте болатын хромның төменгі карбидтері болады.

Кілт сөздер: диаграмма, термодинамика, фаза, Бьеррум-Гуггенгейм коэффициенті, ван-дер-вааль күштері, тазартылған феррохром.

Studying Phase Equilibria in Cr-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S Metal Systems

¹**NURGALI Nurzhan**, Cand. Tech. Sci., Senior Lecturer, n.nurgali@yandex.kz,

²**ALMAGAMBETOV Maral**, Cand. Tech. Sci., Head of the Laboratory, iic-aktobe@mail.ru,

²**SHOTANOV Azamat**, Engineer, Azamat.shotanov@erg.kz,

¹**KELAMANOV Bauyrzhan**, Cand. Tech. Sci., Associate Professor, Kelamanov-b@mail.ru,

¹**SARIYEV Otegen**, Cand. Tech. Sci., Associate Professor, rafhatsson@mail.ru,

^{1*}**ABDRASHIT Asylbek**, Mast. Tech. Sci., Lecturer, asik_942017@mail.ru,

¹K. Zhubanov Aktobe Regional University, Kazakhstan, 030000, Aktobe, A. Moldagulova ave., 34,

²ERG Research and Engineering Center LLP, Kazakhstan, 010017, Nur-Sultan, Kunayev str., 2.

*corresponding author.

Abstract. The article shows applicability of the Bjerrum-Guggenheim osmotic coefficient for both crystallization regions of binary systems with participation of chromium. Calculations grounded on the crystallization fields of state diagrams of Cr-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S have been carried out, on the basis of which the features of the mutual solubility of the components of the given systems and their compounds have been shown. As a result of studying the Cr-Si, Cr-C, Cr-Al, Cr-P, Cr-S systems from the point of view of the Bjerrum-Guggenheim concept, the dependences and solubility patterns of their components have been shown. Thus, Si and Al have extremely low solubility in chromium. Regarding the Cr-P system, the radius of phosphorus ($r_p = 0.13$ nm) extremely limits its solubility in solid chromium, the same applies to S, where its solubility is practically absent. At low carbon concentrations in the Cr-C system, lower chromium carbides are present, which are in equilibrium with the solid solution of carbon in chromium (on the chromium side), forming $Cr_{23}C_6$.

Keywords: diagram, thermodynamics, phase, Bjerrum-Guggenheim coefficient, van der Waals forces, refined ferrochrome.

REFERENCES

1. Almagambetov M.S., Bajsanov S.O., Izbembetov D.D., Nurgali N.Z. Termodinamicheskoe opisanie izomorfnoj sistemy Cr-Fe // Mezhd. nauch.-prakt. konf. «Povyshenie kachestva obrazovaniya i nauchnyh issledovaniy». – Ekibastuz, 2007. – S. 271-275.
2. Almagambetov M.S., Bajsanov S.O., Abdulabekov E.E. i dr. Fazovoe sostoyanie processa plavki rafinirovannyh sortov ferrohroma // Mezhd. nauch.-prakt. konf., posvyashch. 80-letiyu E.A. Buketova «Akademik E.A. Buketov – uchenyj, pedagog, myslitel'». – Karaganda, 2005. T. 3. – S. 314-321.
3. Abdulabekov E.E., Bajsanov S.O., Almagambetov M.S. Osobennosti kristallizatsii magneziohromita, shpineli i forsterita v kvazibinarnykh i kvazitroynykh sistemakh // Tez. dokl. Mezhd. nauchn.-prakt. konf. «Zhidkost' na granice razdela faz – teoriya i praktika». – Karaganda, 2006. – S. 592-599.
4. Bajsanov S.O., Nurumgaliev A.X., Abishev D.N. Zakonomernosti fazovogo ravновesiya tverdoe – zhidkost' v binarnykh neizomorfnykh sistemakh / DAN SSSR. – 1986. – T. 289. – № 6. – S. 1399-1403.
5. Tolokonnikova V.V., Bajsanov S.O., Kulikov I.S. Obobshchennye uravneniya linii solidusa i likvidusa v dvoynykh sistemakh na osnove zheleza // Metally. – 1989. № 2. – S. 34-37.
6. GOST 4757-91. Ferrohrom. Tekhnicheskie trebovaniya i usloviya postavki.
7. Kubashevski O. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh sistem na osnove zheleza: Spravochnoe izdanie / Per. s angl. M.: Metallurgiya, 1985. 184 s.
8. Grigoryan V.A., Stomahin A.Ya., Ponomarenko A.G. i dr. Fiziko-himicheskie raschety elektrostaleplavil'nykh processov: Uch. posob. dlya vuzov. M.: Metallurgiya, 1989. 288 s.
9. Lyakishev N.P., Gasik M.I. Metallurgiya hroma. M.: ELIZ, 1999. 454 s.
10. Almagambetov M.S., Bajsanov S.O., Nurgali N.Z. i dr. Nemetallicheskie vkluyecheniya v zhidkiy hromsoderzhashchih rasplavah // Tez. dokl. Mezhd. nauchn.-prakt. konf. «Zhidkost' na granice razdela faz – teoriya i praktika» – Karaganda, 2006. – S. 600-604.