

А.А. Надточий

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОВЕДЕНИЯ  
МАРГАНЦА В СТАЛИ С ОПРЕДЕЛЕННЫМ  
СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА И ПОД ШЛАКОМ  
ИЗВЕСТНОГО СОСТАВА**

*Аннотация:* Проведена термодинамическая оценка поведения марганца в стали при различных содержаниях углерода и под шлаком известного состава. Проанализирована термодинамическая возможность восстановления марганца углеродом и железом.

*Ключевые слова:* термодинамика, активность марганца, марганец равновесный со шлаком, основность, температура.

**Введение.** Для получения металла заданного состава, удаления вредных примесей из металла до заданного уровня, необходимо иметь шлак определенного состава и необходимую температуру системы металл-шлак. Термодинамические расчеты равновесий для реакций между шлаком и металлом позволяют установить наиболее благоприятные условия для процессов рафинирования металла от нежелательных примесей. В современных процессах получения стали имеет место интенсивное перемешивание газа, металла и шлака, что обеспечивает приближение системы к равновесию. Поэтому термодинамические расчеты равновесия реакций между шлаком и металлом оказываются весьма полезными для совершенствования процессов производства стали.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Исследованию поведения марганца в процессе кислородно-конверторной плавки посвящено много работ, авторы которых пришли к противоречивым выводам. Одни [1-3] считают, что в течение продувки распределение марганца между металлом и шлаком далеко от равновесного и приближается к нему в конце продувки, другие [4] отмечают, что оно близко к равновесному в течение всей продувки. Имеются данные [5], согласно которым в процессе продувки система металл - шлак по распределению марганца не находится в равновесии и по ходу продувки

степень приближения к равновесию изменяется немонотонно и даже экстремально.

**Основной материал исследований.** Для того чтобы судить о поведении марганца под действием примесей в металле важно знать его термодинамическую активность и изменение последней под влиянием этих примесей. Коэффициенты активности марганца и других элементов в металле в данной работе определяли по методу К. Вагнера [6], с использованием известных параметров взаимодействия первого и второго порядков, приведенных в работе [7]. Результаты расчета влияния возможных примесей на коэффициент активности марганца представлены на рис. 1.

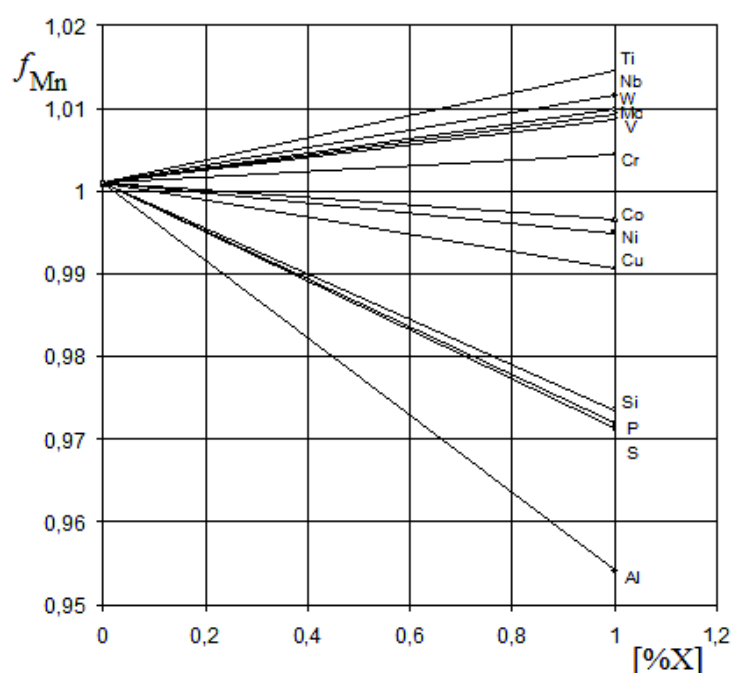


Рисунок 1 - Влияние примесей металла на коэффициент активности марганца в жидком железе при 1600 °C ( $[Mn] = 1\%$ )

Таким образом, можно сделать вывод, что такие компоненты как Ti, Nb, W, Mo, V, Cr повышают активность растворенного в железе марганца, а элементы – Co, Ni, Cu, Si, P, S и Al – снижают активность марганца.

Расчет активности марганца в металлическом расплаве показал, что к повышению активности марганца ведет понижение содержания углерода в расплаве (см. рис.2, а), увеличение содержания кислорода в металле незначительно влияет на активность марганца

(рис. 2, б), однако повышение марганца в расплаве ведет к снижению активности кислорода (см. рис. 3).

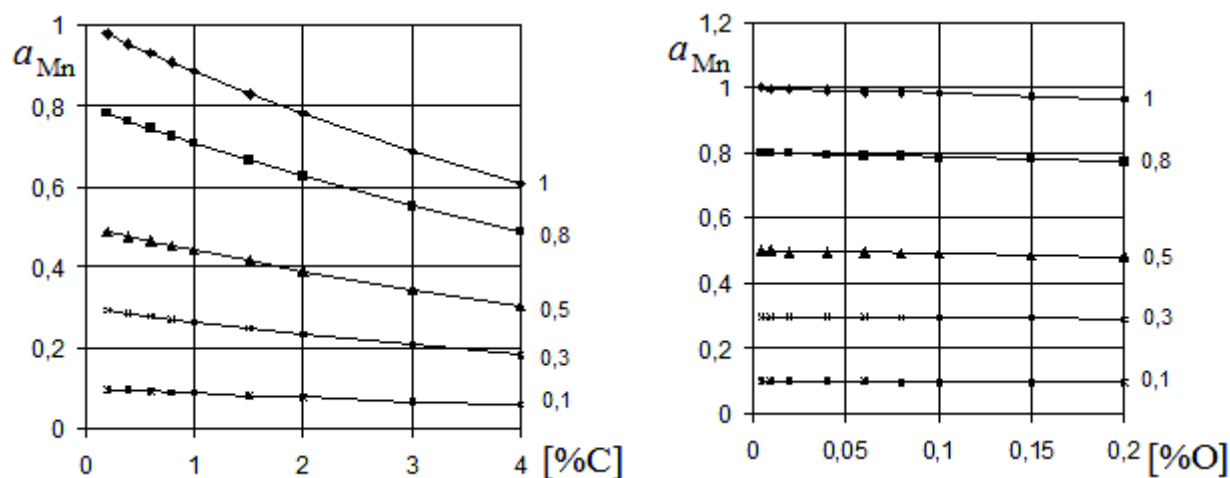


Рисунок 2 - Зависимость активности марганца от содержания углерода (а) и кислорода (б) при различных концентрациях марганца в расплаве при 1600 °С (цифры у кривых – концентрация марганца в расплаве)

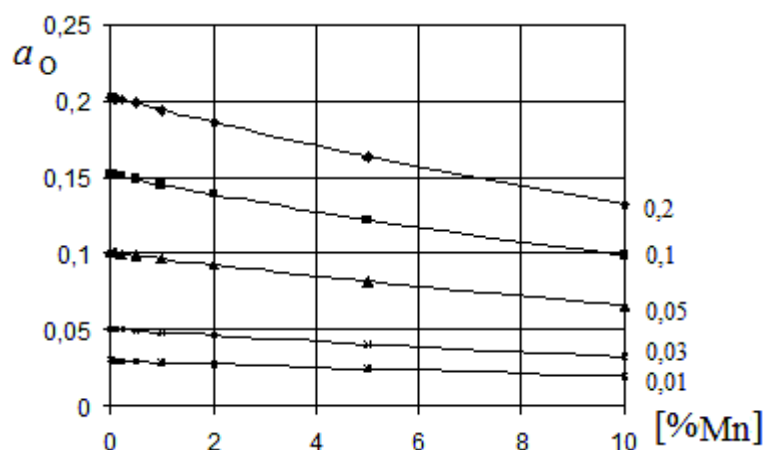


Рисунок 3 - Зависимость активности кислорода от содержания марганца при различных концентрациях кислорода в расплаве при 1600 °С (цифры у кривых - содержание кислорода в расплаве)

Проведен расчет активности оксида марганца в шлаковом расплаве, по химическому составу близкий к сталеплавильным шлакам, масс. %: 48 CaO, 16 SiO<sub>2</sub>, 2 MgO, 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на базе теории расплавленного шлака как фазы, имеющей коллективную электронную структуру [8]. Расчет произведен для температур 1300 – 1700 °С, при основности 1,5-3,5 и содержании оксида марганца в шлаке 2-12 %.

На активность оксида марганца в шлаковом расплаве влияет температура и основность. С повышением температуры активность

оксида снижается (рис.4), повышение основности шлака приводит к повышению активности оксида марганца (рис.5).

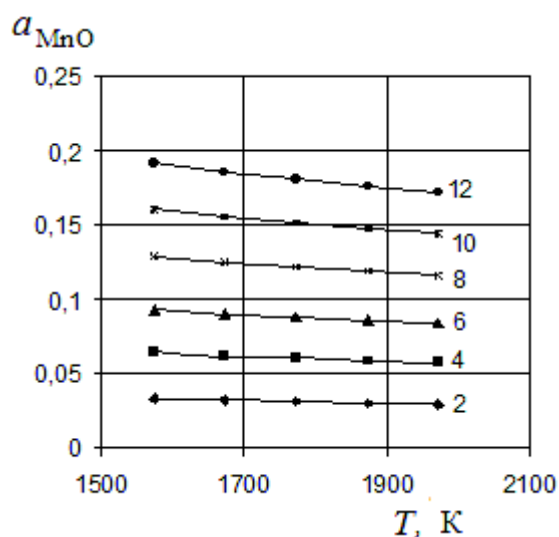


Рисунок 4 - Влияние температуры и содержания оксида марганца в шлаке на его активность (цифры у кривых - концентрация оксида марганца в шлаке)

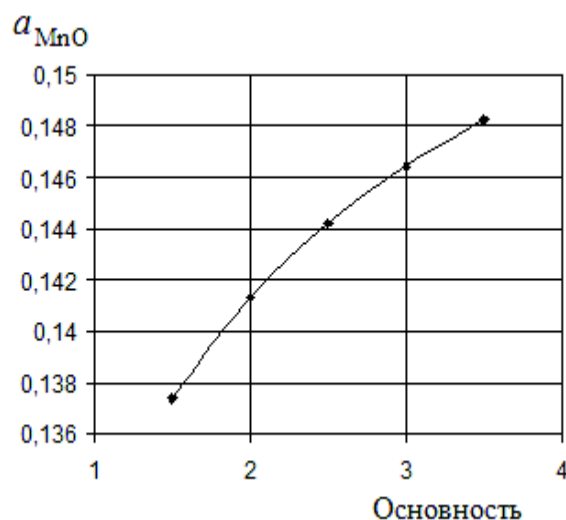


Рисунок 5 - Влияние основности на активность оксида марганца в шлаковом расплаве при  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и содержании оксида марганца в шлаке 10 %

Реакция окисления марганца, растворенного в жидком железе закисью железа шлака, записывается в виде



С учетом того, что коэффициент активности железа можно принять равным 1, равновесную концентрацию марганца [% Mn] можно определить из выражения для константы равновесия

$$[\% \text{Mn}] = \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{FeO}} \cdot K_1 \cdot f_{\text{Mn}}} \quad (2)$$

Представляет интерес термодинамическая оценка реальных значений содержания марганца в стали с определенным содержанием углерода. Поэтому проанализированы условия равновесия двух реакций, возможных на границе шлак-металл: реакции окисления марганца оксидом железа – реакция 1, и реакция восстановления оксида марганца углеродом – реакция 3.



Равновесную концентрацию марганца [% Mn] для реакции (3) можно определить из выражения

$$[\%Mn] = \frac{a_{MnO} \cdot a_C \cdot K_3}{f_{Mn}} \quad (4)$$

Уравнения изменения энергий Гиббса для приведенных реакций (1) и (3) были получены с использованием данных [9-10] и имеет следующий вид

$$\Delta G_1^0 = -105358 + 43,28 \cdot T \quad (5)$$

$$\Delta G_4^0 = 204709,5 - 105,93 \cdot T \quad (6)$$

Для определения влияния основности шлака, температуры и содержания углерода на поведение марганца по реакциям (1) и (3) взят шлак состава, масс. %: 15 MnO, 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15 FeO, 10,7 MgO, 0,3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при основности 1,5-3,5. Расчет проведен при температурах 1500, 1600 и 1700 °С и содержании углерода в металле от 0,1 до 1,2 %. Анализ результатов расчета влияния температуры и основности показал, что равновесный с железом марганец возрастает с повышением температуры и снижается со снижением концентрации углерода в металле (см. рис. 6). Влияние основности на марганец равновесный с железом не значительное.

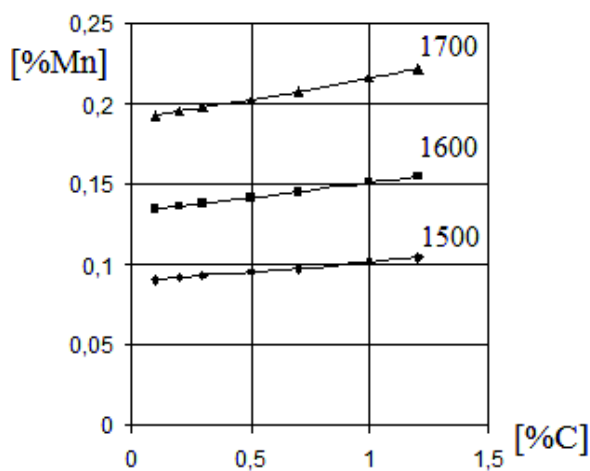


Рисунок 6 - Влияние концентрации углерода и температуры на значения равновесных с железом концентраций марганца при различных температурах (цифры у кривых – температура, °С)

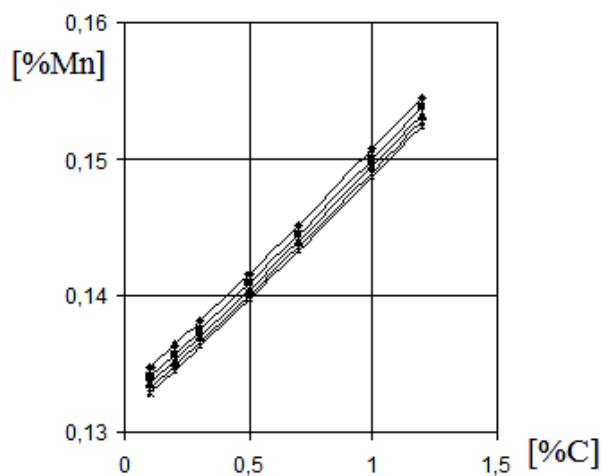


Рисунок 7 - Рассчитанные значения равновесных с железом концентраций марганца при 1600 °С и различной основности 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5 (этим основностям соответствуют линии сверху вниз)

Сопоставление результатов расчетов при температуре 1600 °С и основности 2,5 по уравнениям (2) и (4) представлены на рис. 7, на котором можно выделить три участка: первый участок – преимущест-

венного восстановления марганца железом, второй – участок равной термодинамической возможности восстановления марганца как железом, так и углеродом, третий – участок преимущественного восстановления оксидов марганца из шлака углеродом ванны.

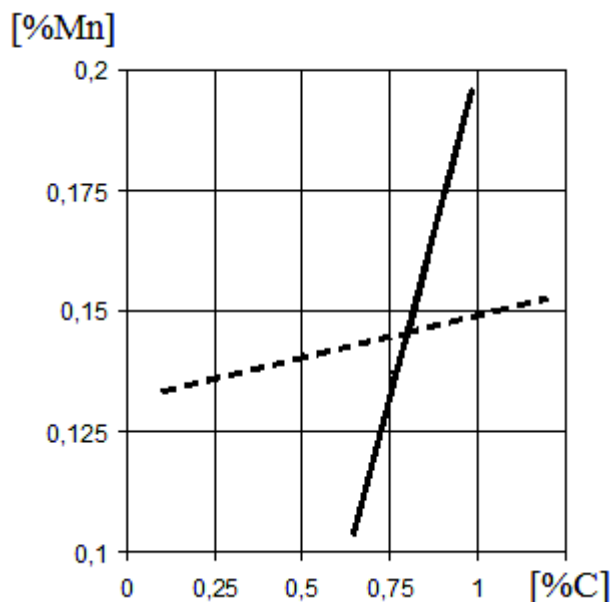


Рисунок 8 - Рассчитанные значения равновесных с углеродом (сплошные линии) и железом (пунктирные линии) концентраций марганца при 1600 °C

Как видно из рис. 8, при температуре 1600 °C около 0,13-0,15 % марганца находится в равновесии с железом, однако при содержании в стали более 0,8 % углерода восстановление марганца углеродом на границе шлак-металл протекает эффективнее.

**Выводы.** Установлено, что такие примеси стали как Ti, Nb, W, Mo, V, Cr повышают активность растворенного в железе марганца, а элементы – Co, Ni, Cu, Si, P, S и Al – снижают его активность. К повышению активности марганца также ведет понижение содержания углерода в расплаве, однако повышение марганца в расплаве ведет к снижению активности кислорода.

Установлено, что повышение температуры ведет к снижению активности оксида марганца в шлаке, а повышение основности шлака приводит к незначительному повышению активности оксида марганца.

Проанализирована термодинамическая возможность восстановления марганца углеродом и железом. Установлено, что при темпера-

туре 1600 °С около 0,13-0,15 % марганца находиться в равновесии с железом, однако при содержании в стали более 0,8 % углерода эффективнее на границе шлак-металл протекает восстановление марганца углеродом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зарвин Е.Я. О распределении марганца и фосфора между металлом и шлаком в кислородно-конверторной ванне / Е.Я. Зарвин, М.И. Волович, А.Г. Чернятевич // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1975. - № 4. - С. 63 – 67.
2. Явойский В. И. Изменение окисленности металла в кислородном конвертере по ходу плавки / В. И. Явойский, М. Ф. Панин, Л. К. Беликов, В. П. Лузгин // Теория и технология новых процессов в производстве стали : Сб. статей / МИСиС, П. И. Полухин. – М. : Металлургия, 1968. - С. 86-92.
3. Квитко М.П. Кислородно-конверторный процесс / Квитко М. П., Афанасьев С. Г. - М. : Металлургия, 1974. - 343 с.
4. Арсентьев П.П. Конверторный процесс с донным дутьем / П.П. Арсентьев, М.П. Квитко. – М. : Металлургия, 1983. – 128 с.
5. Баптизманский В. И. Физико-химические основы кислородно-конверторного процесса / Баптизманский В. И., Охотский В. Б. – Киев-Донецк : Вища школа, 1981. - 184 с.
6. Вагнер К. Термодинамика сплавов / Вагнер К. - М. : Изд-во литературы по черным и цветным металлам, 1957. – 179 С.
7. Снитко Ю. П. Соотношение между параметрами взаимодействия и атомными характеристиками компонентов / Ю. П. Снитко, Ю. Т. Суровой, Н. П. Лякишев // Доклады АН СССР. - 1983. - Т. 268. - № 5. - С. 115-117.
8. Пономаренко А. Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему / А. Г. Пономаренко // Теория физической химии. – 1974. – № 7. – С. 1950-1958.
9. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. - М. : Металлургия, 1988. - 288 с.
10. Толстогузов Н.В. Некоторые термодинамические аспекты восстановления монооксида марганца при плавке стали / Н.В. Толстогузов, Н.А. Козырев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1994. – № 12. – С. 9-11.