

УДК 669.187:541.123

А.В. Харченко, доцент, к.т.н.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЖИДКОФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Fe-O

Запорожская государственная инженерная академия

Розглянуто термодинаміку рівноважної системи Fe-O з точки зору нової статистичної моделі конденсованої фази. Розраховано параметри моделі з використанням чотирьох різних способів. Наведено результати розрахунку складу фаз і парціальних тисків газів для системи Fe-O у області нонваріантної рівноваги.

Ключові слова: термодинаміка, рівновага, система Fe-O, рідка фаза, енергія Гіббса.

Рассмотрена термодинамика равновесной системы Fe-O с точки зрения новой статистической модели конденсированной фазы. Рассчитаны параметры модели с использованием четырех различных способов. Приведены результаты расчетов состава фаз и парциальных давлений газов для системы Fe-O в области нонвариантного равновесия.

Ключевые слова: термодинамика, равновесие, система Fe-O, жидкая фаза, энергия Гиббса.

Thermodynamics of equilibrium Fe-O system has been studied from the point of view of modern condensed phase statistical model. Model parameters have been evaluated using four different methods. Results of calculations of phase composition and gas partial pressures are presented for the Fe-O system in the area of nonvariant equilibrium.

Key words: thermodynamics, equilibrium, Fe-O system, liquid phase, Gibbs energy.

Введение. Система Fe-O является фундаментальной основой при рассмотрении многообразия явлений в теории металлургических процессов. Термодинамика металлических и шлаковых растворов базируется на взаимодействии кислорода с жидким металлом, главным компонентом которого служит железо. Разработка новой адекватной термодинамической модели конденсированной фазы (МКФ) на основе квантово-механических представлений и распределения Гиббса [1-3] значительно расширила возможности интеллектуальных систем управления плавкой и внепечной обработкой стали. Однако точная настройка ее параметров является одной из нерешенных до конца задач. Среди параметров термодинамической модели наиболее важными служат параметры, описывающие поведение элементов в двойной системе Fe-O и тройных системах Fe-Me-O, где Me – металл или металлоид. Точность параметров всех тройных систем Fe-Me-O зависит от точности определения параметров базовой системы Fe-O, которая является предметом данного исследования.

Постановка задачи. В работе ставится задача определить параметры термодинамической модели системы Fe-O различными способами и сопоставить их, а также по результатам расчета нонвариантного равновесия в системе сделать выводы о надежности параметров модели и соответствии расчетных и наблюдаемых величин.

Основная часть исследования. Рассматривали фрагмент диаграммы двойной системы Fe-O, который соответствует фазовому составу «жидкий металл» и «жидкий металл + жидкий оксид» в температурном интервале 1801...2000 К (рис. 1).

Согласно данным Фонтаны и Чипмана [4], растворимость кислорода в жидком железе в температурном интервале 1801...2000 К описывается уравнением:

$$\lg[\%O] = -\frac{6320}{T} + 2,734, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, К.

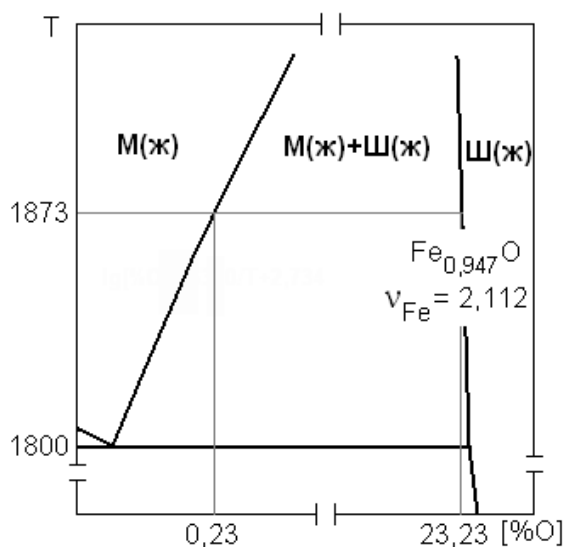


Рисунок 1 – Фрагмент диаграммы системы Fe-O в области существования жидких фаз

Известна также энергия Гиббса образования гипотетического 1 %-го раствора кислорода в жидком железе [5], Дж/моль:

$$\Delta G_{1\%} = -117150 - 2,889T, \quad (2)$$

что в пересчете на шкалу Рауля при температуре 1873 К дает величину коэффициента активности кислорода в жидком железе при бесконечном разбавлении:

$$\ln \gamma_O^\infty = \frac{\Delta G_{1\%}}{R \cdot T} + \ln \left[\frac{100M_O}{M_{Fe}} \right] = -4,5144 \text{ или } \gamma_O^\infty = 0,01096, \quad (3)$$

где M_O, M_{Fe} – соответственно атомная масса кислорода и железа; R – универсальная газовая постоянная.

В однофазной области «жидкий металл» и в двухфазной области «жидкий металл + жидкий оксид» равновесие в системе Fe-O обеспечивается равенством химических потенциалов элементов во всех фазах. Газовая фаза в интервале температур 1801...2000 К не выделяется.

Примем, что металлическая фаза описывается термодинамической моделью [1]:

$$\ln a_{[Fe]} = \ln x_{[Fe]} \cdot \psi_{[Fe]} + 1 - x_{[Fe]} \cdot \psi_{[Fe]} - x_{[O]} \cdot \psi_{[O]} \cdot \beta_{[Fe/O]}; \quad (4)$$

$$\ln a_{[O]} = \ln x_{[O]} \cdot \psi_{[O]} + 1 - x_{[O]} \cdot \psi_{[O]} - x_{[Fe]} \cdot \psi_{[Fe]} \cdot \beta_{[Fe/O]}, \quad (5)$$

где $\psi_{[Fe]} = 1/(x_{[Fe]} + x_{[O]} \cdot \beta_{[Fe/O]})$; $\psi_{[O]} = 1/(x_{[O]} + x_{[Fe]} \cdot \beta_{[Fe/O]})$; $x_{[Fe]}, x_{[O]}$ – соответственно мольная доля железа и кислорода в металле; $\beta_{[Fe/O]}$ – параметр модели, $\beta_{[Fe/O]} = \exp(-\varepsilon_{[Fe/O]}/R \cdot T)$, где $\varepsilon_{[Fe/O]}$ – энергия межатомного взаимодействия, определяем по найденному значению $\gamma_O^\infty = 0,01096$ с использованием формулы [1]:

$$\ln \gamma_O^\infty = 1 - \beta_{[Fe/O]} - \ln \beta_{[Fe/O]}. \quad (6)$$

Таким образом, получено значение параметра $\varepsilon_{[Fe/O]} = -21985$ Дж/моль.

Принимаем, что оксидная фаза также описывается моделью [1], но с учетом электронного вклада:

$$\ln a_{(Fe)} = \ln x_{(Fe)} \cdot \Psi_{(Fe)} + 1 - x_{(Fe)} \cdot \Psi_{(Fe)} - x_{(O)} \cdot \Psi_{(O)} \cdot \beta_{(Fe/O)} + \mu_e \cdot \nu_{(Fe)} ; \quad (7)$$

$$\ln a_{(O)} = \ln x_{(O)} \cdot \Psi_{(O)} + 1 - x_{(O)} \cdot \Psi_{(O)} - x_{(Fe)} \cdot \Psi_{(Fe)} \cdot \beta_{(Fe/O)} + \mu_e \cdot \nu_{(O)} , \quad (8)$$

где μ_e – окислительно-восстановительный потенциал системы; $\nu_{(Fe)}$, $\nu_{(O)}$ – соответственно валентность железа и кислорода в оксидной фазе.

Применительно к оксидной фазе используем параметризацию в виде [6]:

$$\beta_{(Fe/O)} = \exp\left(-\frac{(\sqrt{\kappa_{Fe}} - \sqrt{\kappa_O})^2}{R \cdot T}\right), \quad (9)$$

где κ_{Fe} , κ_O – атомные параметры железа и кислорода, равные соответственно 388 и 1255 кДж/моль.

Ввиду значительного отличия атомных параметров железа и кислорода под знаком экспоненты, параметр $\beta_{(Fe/O)}$ оказывается пренебрежимо малой величиной, что приводит к следующим значениям активностей в оксидной фазе:

$$\ln a_{(Fe)} = \mu_e \cdot \nu_{(Fe)} ; \quad (10)$$

$$\ln a_{(O)} = \mu_e \cdot \nu_{(O)} . \quad (11)$$

Такие выражения для активностей в шлаке не обеспечивают наблюдаемых изменений энергии Гиббса и энтальпии образования оксидной фазы (Fe_xO), так как электронный вклад в интегральных термодинамических функциях исчезает. В итоге ΔG и ΔH образования раствора – оксидной фазы – оказываются нулевыми.

При использовании традиционного стандартного состояния «чистый жидкий металл» энергия Гиббса системы «металл-шлак-газ» выражается следующим образом:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_{[i]}^0 + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^k \left[n_{[i]} \cdot \ln a_{[i]} + n_{(i)} \cdot (\ln a_{(i)} - \ln K_{[i]}) + n_{\{i\}} \cdot (\ln a_{\{i\}} - \ln K_{\{i\}}) \right], \quad (12)$$

где k – число элементов в системе; n_i , $n_{[i]}$, $n_{(i)}$, $n_{\{i\}}$ – числа молей i -го элемента соответственно в системе в целом, металле, шлаке и газе; $\mu_{[i]}^0$ – химический потенциал i -го элемента в стандартном состоянии; $a_{[i]}$, $a_{(i)}$, $a_{\{i\}}$ – активности i -го элемента соответственно в металле, шлаке и газе; $K_{[i]}$, $K_{\{i\}}$ – константы равновесия соответственно систем «металл-шлак» и «металл-газ».

Величины констант равновесия $K_{[i]}$ в данном случае корректируют недостатки принятой модели раствора в шлаке. Для любого произвольно выбранного элемента эту величину можно положить равной 1, что обычно делается для кислорода. Тогда задача сводится к определению остальных величин $K_{[i]}$. Заметим, что при использовании стандартного состояния «одноатомный идеальный газ» происходит сдвиг всех активностей в выражении (12) на величину $\ln K_{[i]}$:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_{\{i\}}^0 + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^k \left[n_{[i]} \cdot (\ln a_{[i]} + \ln K_{[i]}) + n_{(i)} \cdot (\ln a_{(i)} + \ln K_{[i]}) + n_{\{i\}} \cdot \ln a_{\{i\}} \right], \quad (13)$$

где $\mu_{\{i\}}^0$ – химический потенциал i -го элемента в газовой фазе; K_i – константы равновесия «шлак-газ».

Величину $\lg K_{[Fe]} = A/T + B$ можно определить четырьмя различными способами. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты вычисления величины $\lg K_{[Fe]} = A/T + B$

| №№ п/п | Описание способа | Результат вычисления | | Значение при 1873 К |
|-----------|---|----------------------|--------|------------------------|
| | | A | B | |
| 1 | Разложение в ряд по обратным степеням T с учетом моделей растворов МКФ в металле и шлаке, уравнения кривой растворимости [O] в железе [4] (при помощи пакета «Maple V») | 13325 | -2,884 | 4,23 |
| 2 | Анализ массива 98 плавок Уинклера-Чипмана методом наименьших квадратов с учетом моделей растворов МКФ в металле и шлаке (при помощи программы «Winkler») [2] | 13460 | -2,840 | 4,35 |
| 3 | Расчет по энергии Гиббса образования жидкой фазы ($Fe_{0,947}O$) [7] $\Delta G^0 = 53,72T - 256103$ Дж/моль | 13377 | -2,806 | 4,34 |
| 4 | Расчет ΔG^0 образования (FeO) _ж по базам данных Астра [8], в т. ч. через газовую фазу. Расчет неточен, так как не учитывается фактический состав (Fe_xO) | 12937 | -2,811 | 4,10 |

Поскольку результаты методов 1, 2 и 3 практически идентичны, можно сделать вывод о том, что в действительности константа равновесия $K_{[Fe]}$ корректирует модель оксидной фазы, так как в методе 3 расчет производится безотносительно к принятым моделям растворов. Если бы модель оксидной фазы обеспечивала требуемые значения ΔG и ΔH , соответствующая константа $K_{[Fe]}$ была бы равна 1.

Таблица 2 – Стандартная мольная энергия Гиббса атомизации жидкого железа, Дж/моль [8]

| T, К | [Fe], $\Delta H^f = -4506$ | | {Fe}, $\Delta H^f = 408294$ | | ΔG° |
|------|----------------------------|---------|-----------------------------|---------|------------------|
| | Φ | G | Φ | G | |
| 1800 | 57,13 | -107340 | 199,94 | 48402 | 155742 |
| 1900 | 59,40 | -117366 | 201,19 | 26033 | 143399 |
| 2000 | 61,60 | -127706 | 202,37 | 3554 | 131260 |
| 2100 | 63,70 | -138276 | 203,50 | -19056 | 119220 |
| 2200 | 65,71 | -149068 | 204,57 | -41760 | 107308 |
| 2300 | 67,63 | -160055 | 205,60 | -64586 | 95469 |
| 2400 | 69,48 | -171258 | 206,58 | -87498 | 83760 |
| 2500 | 71,25 | -182631 | 207,53 | -110531 | 72100 |

Стандартную энергию Гиббса атомизации жидкого железа получают обработкой данных табл. 2 для реакции $[Fe] = \{Fe\}$ или непосредственным вычислением приведенных энергий Гиббса при помощи табулированных полиномов [8].

Обработка данных табл. 1 позволяет получить мольную энергию Гиббса атомизации жидкого железа в виде уравнения, Дж/моль:

$$\Delta G^0 = -119,4T + 370246 \quad (R^2 > 0,99), \quad (14)$$

что соответствует величине логарифма константы равновесия $K_{[Fe]}$:

$$\ln K_{[Fe]} = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} = \frac{\mu_{[Fe]}^0 - \mu_{\{Fe\}}^0}{R \cdot T} = -\frac{44584}{T} + 14,386 \quad (R^2 > 0,99). \quad (15)$$

Поступление кислорода в металл сопровождается диссоциацией двухатомного газа по реакции $\{O_2\} = 2\{O\}$. Соответствующие данные приведены в табл. 3. Энергия Гиббса диссоциации может быть вычислена обработкой данных табл. 3 или непосредственным расчетом приведенных энергий Гиббса [8].

Таблица 3 – Стандартная мольная энергия Гиббса диссоциации кислорода, Дж/моль [8]

| T, К | $\{O_2\}, \Delta H^f = -8682$ | | $\{O\}, \Delta H^f = 242445$ | | ΔG^0 |
|------|-------------------------------|---------|------------------------------|---------|--------------|
| | Φ | G | Φ | G | |
| 1500 | 225,11 | -346347 | 173,8 | -18255 | 309837 |
| 1600 | 227,23 | -372250 | 175,17 | -37827 | 296596 |
| 1700 | 229,25 | -398407 | 176,46 | -57537 | 283333 |
| 1800 | 231,16 | -424770 | 177,68 | -77379 | 270012 |
| 1900 | 232,98 | -451344 | 178,83 | -97332 | 256680 |
| 2000 | 234,71 | -478102 | 179,92 | -117395 | 243312 |
| 2100 | 236,38 | -505080 | 180,95 | -137550 | 229980 |
| 2200 | 237,97 | -532216 | 181,94 | -157823 | 216570 |
| 2300 | 239,5 | -559532 | 182,88 | -178179 | 203174 |
| 2400 | 240,97 | -587010 | 183,78 | -198627 | 189756 |
| 2500 | 242,38 | -614632 | 184,64 | -219155 | 176322 |

Мольная энергия Гиббса диссоциации кислорода, Дж/моль:

$$\Delta G^0 = -133,55T + 510324 \quad (R^2 > 0,99), \quad (16)$$

что соответствует величине логарифма константы равновесия $K_{(O)}$:

$$\ln K_{(O)} = -\frac{\Delta G^0}{2R \cdot T} = \frac{\mu_{(O)}^0 - \mu_{\{O\}}^0}{R \cdot T} = -\frac{30679}{T} + 8,026 \quad (R^2 > 0,99) \quad (17)$$

Имея все исходные данные для расчетов, запишем систему уравнений, выражающую равенство химических потенциалов элементов во всех фазах:

$$\begin{cases} \ln x_{(i)} \cdot \gamma_{(i)} + \mu_e \cdot \nu_{(i)} - \ln x_{[i]} \cdot \gamma_{[i]} = \ln K_{[i]} \\ \ln x_{\{i\}} \cdot \gamma_{\{i\}} - \ln x_{[i]} \cdot \gamma_{[i]} = \ln K_{(i)} \\ \sum_i x_{(i)} \cdot \nu_{(i)} = 0 \end{cases}, \quad i = 1 \dots k, \quad (18)$$

где $\gamma_{[i]}$, $\gamma_{(i)}$, $\gamma_{\{i\}}$ – коэффициенты активности химических элементов соответственно в металле, шлаке и газе.

Данную систему $2k+1$ уравнений преобразуют к нелинейной системе трех уравнений с тремя неизвестными μ_e , Y , Z [6]:

$$\begin{cases} F_1 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i \cdot v_i}{1 + \exp(-A_i - Y + \mu_e \cdot v_i) \cdot [1 + \exp(B_i + Z)]} = 0; \\ F_2 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{1 + \exp(-A_i - Y + \mu_e \cdot v_i) \cdot [1 + \exp(B_i + Z)]} - \frac{N}{1 + \exp(-Y) \cdot [1 + \exp(Z)]} = 0; \\ F_3 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{1 + [1 + \exp(A_i + Y - \mu_e \cdot v_i)] \cdot \exp(-Z - B_i)} - \frac{N}{1 + \exp(-Z) \cdot [1 + \exp(Y)]} = 0. \end{cases} \quad (19)$$

где A_i, B_i – соответственно натуральные логарифмы консолидированной (эффективной) константы равновесия систем «металл-шлак» и «металл-газ»; $A_i = \ln(K_{[i]} \cdot \gamma_{[i]} / \gamma_{(i)})$; $B_i = \ln(K_{\{i\}} \gamma_{\{i\}} / \gamma_{\{i\}})$; Y, Z – натуральный логарифм мольной кратности соответственно шлака и газа.

Результатом решения системы (19) является набор величин μ_e, Y, Z , по которым определяют равновесные содержания элементов во всех фазах.

Применительно к рассматриваемой системе $Fe-O$ при температуре 1873 К в результате смешивания 100 т железа и 1 т кислорода получены равновесные значения, которые соответствуют наблюдаемым величинам при невариантном равновесии. Результаты расчета приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Результаты расчета невариантного равновесия в системе $Fe-O$

| Величина | Символ | Ед. изм. | Значение |
|--|--------------------|----------|----------|
| Окислительно-восстановительный потенциал системы | μ_e | RT | 4,610 |
| Мольная доля кислорода в металле | $x_{[O]}$ | | 0,007951 |
| Концентрация кислорода в металле | $[\% O]$ | масс. % | 0,2291 |
| Мольная доля железа в шлаке | $x_{(Fe)}$ | | 0,48638 |
| Мольная доля кислорода в шлаке | $x_{(O)}$ | | 0,51362 |
| Логарифм парциального давления атомарного железа | $\lg P_{\{Fe\}}$ | lg(атм) | -4,129 |
| Логарифм парциального давления атомарного кислорода | $\lg P_{\{O\}}$ | lg(атм) | -7,630 |
| Логарифм парциального давления молекулярного кислорода | $\lg P_{\{O_2\}}$ | lg(атм) | -8,003 |
| Логарифм парциального давления оксида железа | $\lg P_{\{FeO\}}$ | lg(атм) | -6,697 |
| Логарифм общего давления | $\lg P$ | lg(атм) | -4,128 |
| Масса металла | $[m]$ | т | 97,660 |
| Масса шлака | (m) | т | 3,340 |
| Масса газа | $\{m\}$ | т | 0 |
| Интегральная энтальпия смешения | ΔH^M | МДж | -13249,3 |
| Интегральная энергия Гиббса смешения | ΔG^M | МДж | -9206,8 |
| Стандартная энтальпия образования оксида железа | $(\Delta H)^\circ$ | Дж/моль | -255101 |

Выводы. Результаты расчетов для системы $Fe-O$ хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными в работах [4,7]. Вместе с тем, очевидно, что параметризация модели раствора в шлаке с использованием формулы (9) не позволяет существенно улучшить точность расчетов термодинамических величин по сравнению с моделью идеального ионного раствора. Хотя в системе $Fe-O$ этот недостаток и ком-

пенсируються температурно-зависимими константами рівноваги «металл-шлак», для більш складних систем існує потреба в подальшій розробці ефективної параметризації шлакової складової загальної термодинамічної моделі «металл-шлак-газ». Одним із варіантів може бути підхід з використанням індивідуальних парних енергій взаємодії, аналогічний методу Вагнера для металічної фази.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Харченко, А. В. Термодинамічна модель багатокомпонентної конденсованої фази [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, Е. Л. Корзун // *Металургічна і горнорудна промисловість*. – 2004. – № 8 (237). – С. 135-139.
2. Харченко, А. В. Експериментальні основи термодинамічної моделі колективізованих електронів [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко // *Збірник наукових праць ДОННТУ*. – Серія: *Металургія*. – 2003. – Вип. 66. – С. 17-24.
3. Харченко, А. В. Диференціальні коефіцієнти усвоєння в комп'ютерних системах управління плавкою і внепечною обробкою сталі [Текст] / А. В. Харченко, А. Г. Пономаренко, С. В. Довгонюк // *Металургічна і горнорудна промисловість*. – 2002. – № 10 (215). – С. 131-137.
4. Fontana, M. G. Equilibrium in the reaction of Hydrogen with Ferrous Oxide in liquid Iron at 1600 degrees Cent. [Текст] / M. G. Fontana, J. Chipman // *Trans. Amer. Soc. Metals*. – 1936. – Vol. 24. – P. 313-333.
5. Люпис, К. Хімічна термодинаміка матеріалів [Текст] / К. Люпис. – М. : *Металургія*, 1989. – 503 с. – Бібліографія в кінці кожного розділу. – ISBN 5-229-00001-5.
6. Пономаренко, А. Г. Питання термодинаміки фаз змінного складу, які мають колективну електронну систему [Текст] / А. Г. Пономаренко // *Журнал фізичної хімії*. – 1974. – Т. 48, № 7. – С. 1668-1674; № 8. – С. 1950-1958.
7. Куликов, І. С. Термодинаміка оксидів [Текст] / І. С. Куликов. – М. : *Металургія*, 1986. – 344 с. – Бібліогр. : с. 335-339.
8. Трусов, Б. Г. Астра-4/рс, версія 1.07 [Програмне забезпечення] / Б. Г. Трусов. – М. : МГТУ ім. Н. Е. Баумана, 1991.

Стаття надійшла до редакції 25.05.2013 р.
Рецензент, проф. М.Ф. Колесник