

Л.Н. Белянчиков

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА

Аннотация. Показана возможность использования теории квазирегулярных растворов для пересчета молярных параметров взаимодействия элементов с одной основы сплавов на другую и на базе этого оценки термодинамических характеристик сплавов марганца, опираясь на данные, имеющиеся для сплавов железа. На основе этого для марганца рассчитаны молярные и массовые параметры взаимодействия элементов, теплоты растворения и коэффициенты активности элементов, изменение энергии Гиббса при реакциях раскисления, десульфурации, диазотации, восстановительной дефосфорации, а также при галогенном (хлоридном и фторидном) рафинировании марганца. Дана оценка возможности рафинирования марганца от примесей.

Ключевые слова: марганец, сплавы марганца, параметры взаимодействия, термодинамические расчеты, глубокое рафинирование.

CALCULATE ESTIMATION OF METALLURGICAL PROCESSES THERMODYNAMICS IN LIQUID MANGANESE-BASE MELTS

Abstract. The possibility of the use of the theory of quasiregular solutions to transfer the molar interaction parameters of elements from one base of alloys to another one and on that foundation to estimate the thermodynamic specifications of Manganese-base melts using the initial data for Iron-base alloys is shown. The molar and mass interaction parameters of elements, the heats of dissolution and the activity coefficients of elements, the change in the free (Gibbs) energy in reactions of dioxidation, desulphuration, denitrogenation, reducing conditions dephosphorisation and also halogeneous (chlorineous and fluorineous) refining of Manganese are calculated on the basis of that method. The possibility of refining of Manganese from admixtures is estimated.

Keywords: manganese, manganese-base alloys, interaction parameters, thermodynamic calculations, extreme refining.

Марганец является не только раскислителем и легирующим элементом, но и основой целого ряда функциональных и конструкционных сплавов, таких, как сплавы с высоким коэффициентом термического расширения, высококоэрцитивные, высокого демпфирования, включая так называемые «беззвучные» (не издающие звука при ударе) и т.п. При этом в качестве легирующих используются как элементы, типичные для сплавов на основе железа (Al, Ni, Cr), так и совершенно для них нетипичные (Ga, Zn, Cu).

Поскольку сплавы на основе марганца производятся на базе металлического марганца (электросиликотермического или электролитического), который достаточно чист по вредным и нежелательным примесям, вопросы рафинирования этих сплавов от примесей, как правило, не встают или не стоят так остро, как в сталеплавильном производстве. В качестве исключения можно назвать, например, необходимость очистки металла от кремния при производстве «беззвучных» сплавов на базе системы «Mn–Zn», когда в качестве сырья используется электросиликотермический марганец с достаточно высоким (0,3 – 3,0 %) содержанием кремния, ухудшающего «беззвучность» сплава.

В качестве основных примесей, присутствующих в таком марганце, следует указать, % (по массе): C (0,06 – 0,20);

Si (0,3 – 3,0); Fe (1,6 – 2,6); P (0,05 – 0,07); S (0,05); Al (0,007 – 0,09); Cu (0,002 – 0,005); Ni (0,004 – 0,006); Cr (0,05); Ti (0,005); Pb (0,002); Sn (0,001); Co (0,001); Mg (0,001 – 0,013); Ca (0,05 – 0,10); O (0,010 – 0,025); N (0,02 – 0,05) и H (10 – 22 см³/100 г) [1]. Электролитический марганец чище по этим примесям, кроме серы, попадающей в него из водного сернокислого электролита.

Высокая чистота марганца (особенно электролитического), позволявшая без особых проблем производить марганцевые сплавы с достаточным уровнем служебных свойств, не ставила перед фундаментальной наукой (в такой острой форме, как при производстве стали) вопрос о термодинамической оценке поведения элементов в жидком марганце. В результате на сегодняшний день круг представлений в данной области крайне ограничен. Имеются только данные о зависимости от температуры пределов растворимости кислорода [2], азота и водорода [3]. Для кислорода $\lg[\% \text{ O}]_{\text{пр}} = -\frac{4823}{T} + 1,15923$ [2]. $[\text{O}]_{\text{пр}}^{1573} = 0,0124 \%$.

В работе [4] для раствора азота в жидком марганце при реакции $1/2\text{N}_2 = [\text{N}]$ дана формула для 1523 – 2023 К:

$$\lg[\text{N}] = 2930/T - 0,88 + 1/2 \lg P_{\text{N}_2}.$$

На основании этого принято, что при растворении азота в жидком марганце $\Delta G^\circ = -56\,066 + 55,23T$ (при $P_{N_2} = 1$ атм). При этом упущено из виду, что в марганце, где концентрация азота составляет несколько процентов, нельзя (как это часто делается для железа) заменять в законе Сиверта активность азота на концентрацию и пренебрегать коэффициентами активности азота.

В результате ΔH° процесса растворения азота в жидком марганце в работе [4] занижена, по оценкам автора, более чем в 2 раза ($-56,066$ против $-126,9$ кДж/моль).

Перспективы создания новых материалов, в том числе и на основе марганца, а также требования к повышению качества марганцевых сплавов требуют расширения представлений о термодинамике металлургических процессов в жидких расплавах на основе марганца. Однако реальное состояние фундаментальной российской науки на сегодняшний день и обозримую перспективу не позволяет рассчитывать на получение в обозримом будущем всего требуемого объема экспериментальных данных. Для сравнения: для получения нужного объема данных для железных сплавов потребовалось несколько десятилетий упорного труда всего международного металлургического сообщества. Поэтому одним из возможных путей оценки термодинамики процессов в жидком марганце является пересчет необходимых термодинамических величин с известных значений в железе на марганец.

Автором открыта и установлена (как на базе теории квазирегулярных растворов [5], так и на базе квазихимической теории растворов [6]) фундаментальная связь между молярными параметрами взаимодействия элементов в растворах на различных основах, что позволяет пересчитывать эти параметры с железа (где они многократно определялись) на другие основы.

В свою очередь, знание этих параметров позволяет оценивать в сплавах на новой основе теплоты растворения элементов, коэффициенты их активности, массовые параметры взаимодействия и т.д., т.е. проводить оценку большинства требуемых величин и вероятности протекания металлургических процессов.

Кроме того, автором установлена [7, 8] зависимость молярных параметров взаимодействия (ε_i^j) от порядкового номера элемента в его подгруппе в Периодической системе элементов (ПСЭ). Эта зависимость имеет вид:

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i = A + B \lg Z_i + C \lg Z_j; \quad \varepsilon_i^i = A + B \lg Z,$$

где Z_i и Z_j – порядковые номера элементов i и j в ПСЭ, а величины A , B и C – функции подгрупп этих элементов в ПСЭ.

Данные зависимости позволяют методами интерполяции и экстраполяции оценивать параметры ε_i^i и ε_i^j по данным об элементах-аналогах, если данные для i и j в железе отсутствуют. На основе аналитических методов, разработанных автором в работах [5, 7, 8], была

дана оценка термодинамики процессов в расплавах на основе никеля, кобальта, титана и ниобия (Электрометаллургия. 2009. № 4, 10, 11, 12. 2011. № 11, 12).

В соответствии с этими методами, если для трех элементов i, j и Me , растворенных в железе при 1873 К, известны молярные параметры взаимодействия $\varepsilon_{i(Fe)}^{i,1873}$, $\varepsilon_{j(Fe)}^{j,1873}$, $\varepsilon_{i(Me)}^{Me,1873}$, $\varepsilon_{j(Me)}^{Me,1873}$ и $\varepsilon_{Me(Fe)}^{Me,1873}$, то в расплавах на основе элемента Me при $T = 1873$ К

$$\varepsilon_{i(Me)}^{i,1873} = \varepsilon_{i(Fe)}^{i,1873} + \varepsilon_{Me(Fe)}^{Me,1873} - \varepsilon_{i(Fe)}^{Me,1873} - \varepsilon_{j(Fe)}^{Me,1873},$$

$$\varepsilon_{i(Me)}^{i,1873} = \varepsilon_{i(Fe)}^{i,1873} + \varepsilon_{Me(Fe)}^{Me,1873} - 2\varepsilon_{i(Fe)}^{Me,1873}.$$

Температура 1873 К удобна, так как она обычно является реперной для сталеплавильных процессов.

Значения $\varepsilon_{i(Fe)}^{j,1873}$ и $\varepsilon_{i(Me)}^{i,1873}$ в связи с этим также удобно сделать реперными при последующем пересчете на другие температуры и ввести понятие реперных молярных параметров взаимодействия $E_{i(Fe)}^j$ и $E_{i(Me)}^i$, не зависящих от температуры:

$$E_{i(Fe)}^j = \varepsilon_{i(Fe)}^{j,1873}, \quad E_{i(Me)}^i = \varepsilon_{i(Me)}^{i,1873}.$$

С ростом температуры жидкие металлические растворы (расплавы) стремятся к идеальности. Это связано с тем, что с ростом температуры в металле уменьшается количество «электронного клея» – коллективных электронов, переходящих на атомные орбиты [9]. При некоторой температуре, называемой «критической» ($T_{кр}$), все ионы в металле переходят в форму несвязанных между собой нейтральных атомов, а металл из жидкости переходит в пар, который не может быть сжижен ни при каком давлении. В работе [9] показано, что во всех металлах между основными температурами – плавления ($T_{пл}$), кипения ($T_{кип}$) и $T_{кр}$ есть жесткая связь и по виду этой связи все металлы (а также С, Si и Ge), как и в ПСЭ, делятся на определенные группы и подгруппы. Для большинства металлов (включая Fe, Co, Ni, Al, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Rh, Ir, Pt, лантаноиды и актиноиды) $T_{кр} = 4T_{пл}$. Для V, Cr, Mn, Cu, Ag и Au $T_{кр} = 24/7T_{пл}$. Для Re, Ru и Os $T_{кр} = 24/5T_{пл}$. Для Zn и Cd $T_{кр} = 27/8T_{пл}$. Для Sn и Pb $T_{кр} = 72/7T_{пл}$, а для Sb и Bi $T_{кр} = 8T_{пл}$. Обозначим для удобства величину $T_{кр}$ через τ .

Считая зависимость ε_i^j и ε_i^i от температуры линейной и принимая, что при $T_{кр}$ их значения равны нулю, введем для пересчета их значений с 1873 К на другие температуры коэффициент K_T^{Me} :

$$\varepsilon_{i(Me)}^{i,T} = E_{i(Me)}^i K_T^{Me} \quad \text{и} \quad \varepsilon_{i(Me)}^{j,T} = E_{i(Me)}^j K_T^{Me},$$

$$\text{где } K_T^{Me} = \frac{1873}{T} \left(\frac{1 - \frac{T}{\tau_{Me}}}{1 - \frac{1873}{\tau_{Fe}}} \right).$$

Считая для Fe $T_{\text{пл}} = 1809$ К и $T_{\text{кр}} = \tau_{\text{Fe}} = 4T_{\text{пл}} = 7236$ К, а для Mn $T_{\text{пл}} = 1517$ К и $T_{\text{кр}} = \tau_{\text{Mn}} = 5201$ К, получаем для Mn:

$$K_T^{\text{Mn}} = \frac{2527,14}{T} - 0,485895.$$

По теории квазирегулярных растворов теплота растворения элемента i в элементе Me ($\Delta H_{i(\text{в } Me)}^\infty$) связана с молярным параметром $\varepsilon_{i(\text{в } Me)}^{i,T}$ соотношением

$$\Delta H_{i(\text{в } Me)}^\infty = -\frac{\varepsilon_{i(\text{в } Me)}^{i,T} RT}{2\left(1 - \frac{T}{\tau_{Me}}\right)},$$

то с учетом выражения для коэффициента K_T^{Mn} имеем

$$\Delta H_{i(\text{в } Me)}^\infty = -1263,57 RE_{i(\text{в } Me)}^i = -10\,505,32 E_{i(\text{в } Me)}^i, \text{ Дж/моль.}$$

И тогда для 1 %-го раствора элемента i в Mn имеем для избыточной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{i(\text{в } \text{Mn})}^\infty = \Delta H_{i(\text{в } \text{Mn})}^\infty \left(1 - \frac{T}{\tau_{\text{Mn}}}\right) + RT \ln \left(\frac{M_{\text{Mn}}}{100 M_i}\right),$$

где M_{Mn} и M_i – атомные массы элементов.

Коэффициент активности элемента i в бесконечно разбавленном растворе по отношению к чистому элементу рассчитывается по теории регулярных растворов:

$$\ln \gamma_{i(\text{в } \text{Mn})}^{\infty,T} = -\frac{\varepsilon_{i(\text{в } \text{Mn})}^{i,T}}{2} = -K_T^{\text{Mn}} \frac{E_{i(\text{в } \text{Mn})}^i}{2}.$$

В многокомпонентных реальных расплавах

$$\ln \gamma_{i(\text{в } \text{Mn})}^T = \ln \gamma_{i(\text{в } \text{Mn})}^{\infty,T} + \sum_{j=2}^n E_{i(\text{в } \text{Mn})}^{j,T} x_j + \sum_{j=2}^n \rho_{i(\text{в } \text{Mn})}^{j,T} x_j^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n \rho_{i(\text{в } \text{Mn})}^{j,k,T} x_j x_k,$$

где ρ – параметры второго порядка и перекрестные, а x_j, x_k – мольные доли элементов в расплаве.

По теории регулярных растворов

$$\rho_{i(\text{в } \text{Mn})}^{i,T} = \ln \gamma_{i(\text{в } \text{Mn})}^{\infty,T} = -\frac{\varepsilon_{i(\text{в } \text{Mn})}^{i,T}}{2} = -K_T^{\text{Mn}} \frac{E_{i(\text{в } \text{Mn})}^i}{2}.$$

По квазихимической теории

$$\rho_i^i = -\frac{\varepsilon_i^i}{2} + 3 \frac{(\varepsilon_i^i)^2}{z},$$

где z – координационное число в расплаве. Считая, что в расплаве Mn сохраняется ближний порядок решетки ОЦК (как у δ -Mn), можно принять для жидкого Mn $z = 8$.

По этой же теории

$$\rho_i^j = \frac{(\varepsilon_j^i)^2}{2z} + \varepsilon_j^i \frac{\varepsilon_j^j}{z} - \frac{\varepsilon_j^j}{2};$$

$$\rho_i^{j,k} = \frac{1}{2} (\varepsilon_j^i \varepsilon_k^j + \varepsilon_k^i \varepsilon_j^k + \varepsilon_i^k \varepsilon_j^i) - \varepsilon_k^i.$$

Для пересчета на массовые параметры взаимодействия первого (e_i^i, e_j^j, e_k^k) и второго (r_i^i, r_j^j, r_k^k) порядков и перекрестных существуют формулы Сигворта и Эллиотта [2]. Применительно к Mn:

$$e_i^j = \frac{M_{\text{Mn}}}{230,3 M_j} \left(\varepsilon_i^j - 1 + \frac{M_j}{M_{\text{Mn}}} \right);$$

$$e_j^i = \frac{M_{\text{Mn}}}{230,3 M_i} \left(\varepsilon_j^i - 1 + \frac{M_i}{M_{\text{Mn}}} \right);$$

$$r_i^j = \frac{\left\{ \frac{M_{\text{Mn}}^2}{230,3} \left[\rho_i^j - \frac{\left(1 - \frac{M_j}{M_{\text{Mn}}}\right)^2}{2} \right] - e_i^j M_j (M_{\text{Mn}} - M_j) \right\}}{100} M_j^2;$$

$$r_i^{j,k} = \left\{ \frac{\frac{M_{\text{Mn}}^2}{230,3} \left[\rho_i^{j,k} - \frac{\left(1 - \frac{M_j}{M_{\text{Mn}}}\right) \left(1 - \frac{M_k}{M_{\text{Mn}}}\right)}{2} \right] - \frac{e_i^j M_j (M_{\text{Mn}} - M_k)}{2} - \frac{e_j^k M_k (M_{\text{Mn}} - M_j)}{2}}{100} \right\} M_j M_k.$$

Достоверность получаемых расчетных результатов определяется двумя обстоятельствами:

– подчиняется ли данная система «Mn– i – j – k ...» правилам квазирегулярных растворов;

– насколько достоверны принимаемые за основу значения ε_i^i и ε_i^j в железе.

Правилам квазирегулярных растворов подчиняются десятки бинарных систем на самых разных основах. Поэтому можно с достаточной долей вероятности считать, что эти правила справедливы и для сплавов марганца. Труднее оценить наиболее вероятные значения величин ε_i^i и ε_i^j в железе, так как данные различных исследователей могут отличаться не только по величине, но и даже по знаку. Имеются попытки давать такие оценки на основе методов математической статистики, но чаще всего приходится основываться на многолетнем опыте металлургического сообщества. Одно можно бесспорно утверждать, что среднеарифметические данные не обязательно самые достоверные. В данной работе исходные значения ε_i^i и ε_i^j в железе при 1873 К брались из обзорной работы [10], где собраны данные различных авторов.

Значения параметров для элементов-аналогов в подгруппах ПСЭ нормировались по правилу наимень-

ших квадратов в соответствии с законом $\varepsilon_i^j = A + B \lg z_i$ и $\varepsilon_i^j = A + B \lg z_j$. Также по этому логарифмическому закону определялись параметры для Ga, Ge, Hf и Ra, отсутствующие в работе [10].

Расчетные значения реперных параметров E_i^j и E_j^i в марганце для элементов, характерных для сплавов марганца, приведены в табл. 1. В табл. 2 для легирующих и примесных элементов в марганце приведены значения $\Delta G_{i(\text{в Mn})}^\infty$, $\gamma_{i(\text{в Mn})}^\infty$, $e_{i(\text{в Mn})}^j$, а также данные о давлении насыщенного пара этих элементов (p_i^0), что позволяет оценивать вероятность испарительного рафинирования марганца от этих элементов по так называемому «коэффициенту Оллетте» α_i^∞ :

$$\alpha_i^\infty = \frac{\gamma_i^\infty p_i^0}{p_{\text{Mn}}^0} \left(\frac{M_{\text{Mn}}}{M_i} \right)^{1/2}.$$

При испарении сплав очищается от элемента i , если $\alpha_i^\infty > 1$. При $\alpha_i^\infty < 1$ сплав этим элементом обогащается, а при $\alpha_i^\infty = 1$ состав не меняется.

Из данных о α_i^∞ при $T = 1573$ К следует, что за счет испарения Mn может очищаться только от щелочноземельных металлов (ЩЗМ) (кроме Be), Pb и Zn. Предпочтительное по отношению к Mn испарение Zn следует иметь ввиду при производстве сплавов системы Mn–Fe.

В связи с ограниченными возможностями испарительного рафинирования представляет интерес рассмотрение возможностей окислительного рафинирования марганца как кислородом (табл. 3), так и галогенами (хлором и фтором) и галогенидными флюсами (табл. 4).

При кислородном рафинировании удаляются из Mn, а также могут быть раскислителями Mn все ЩЗМ, Zr и Hf, в меньшей степени Ti и в очень малой степени Al, Ga и редкоземельные металлы (РЗМ) (Ce). Углерод может быть раскислителем, только если $C > 1$ %, а давление $P_{\text{CO}} < 1 \cdot 10^{-3}$ атм, когда уже идет интенсивное испарение Mn (рис. 1).

Удаление углерода из жидкого марганца возможно при продувке его газообразным кислородом (процесс MOR при получении рафинированного ферромарганца) и фтором (см. табл. 4).

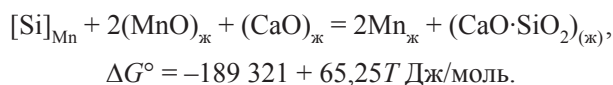
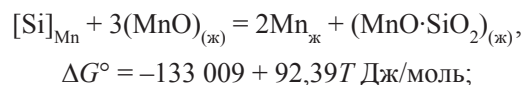
Для реакции $[C] + 1/2 O_2 = CO_{(г)}$ в марганце $\Delta G^\circ = -66\,850 - 67,95T$ Дж/моль, а в железе $\Delta G^\circ = -140\,600 - 42,10T$, т.е. в марганце процесс идет менее интенсивно.

Фторидные процессы для черной металлургии не характерны, но они лежат в основе атомной металлургии, которую в отличие от «оксидной» черной, часто называют «фторидной». Технологические процессы и оборудование в данном случае полностью отвечают требованиям безопасности труда и экологии.

Для реакции $[C] + 2F_2 = CF_{4(г)}$ в марганце $\Delta G^\circ = -870\,076 + 165,13T$ Дж/моль, т.е. фторидное обезуглероживание марганца эффективнее кислородного. Хлоридное обезуглероживание марганца невоз-

можно. Кремний в марганце хорошо окисляется всеми газообразными окислителями: кислородом, хлором, фтором. При этом хлор и фтор переводят его в газовую фазу в виде $SiCl_4$ и SiF_4 . Для реакции $[Si] + O_2 = SiO_{2(г)}$ в марганце $\Delta G^\circ = -797\,208 + 201,94T$ Дж/моль, а в железе $\Delta G^\circ = -815\,200 + 215,32T$ Дж/моль, т.е. процессы практически равноинтенсивны.

При электросиликотермическом производстве металлического марганца с точки зрения удаления кремния на последней стадии интересны две реакции:



В первом случае с учетом массового параметра взаимодействия $e_{Si}^{\text{Si}} = \frac{305}{T} - 0,06287$ для интервала температур $1573 - 1673$ К равновесный кремний $[Si]_{\text{Mn}} = 1,575 - 1,585$ %. Во втором случае $[Si]_{\text{Mn}} = (1,3 - 3,2) \cdot 10^{-3}$ %. Реальные значения для марганца марки Mn965 лежат в пределах $0,3 - 3,0$ % [1], что говорит о том, что вторая реакция даже при одновременном выпуске металла и шлака в ковши, стоящие каскадом, не получает полного развития.

Удаление кремния в виде газообразного хлорида $SiCl_4$ при обработке марганца хлоридом $MnCl_2$ термодинамически невозможно (см. табл. 4), а при обработке жидким фторидом MgF_2 (в шлаке, при продувке порошками) возможна. При такой обработке при $T = 1573 - 1673$ К ($1300 - 1400$ °C) равновесный кремний $[Si]_{\text{Mn}} = 0,24 - 0,26$ %, т.е. ультранизкие значения не достигаются.

Глубокое рафинирование марганца с получением газообразных и жидких галогенидов при продувке металла хлором возможно от As, Bi, Fe, Pb, Si, а при продувке фтором – от As, Bi, Fe, P, Pb, S, Sb, т.е. от широкого спектра примесей, удаление которых другими методами невозможно или затруднительно. Таким образом, одним из возможных путей получения ультрачистого металлического марганца является использование методов атомной фторидной металлургии.

Проблема десульфурации возникает обычно при производстве тех сплавов на основе марганца, в которых требуется иметь $S \leq 0,02$ % (например, 75ГНД), так как даже в электролитическом марганце сера может достигать $0,05 - 0,10$ %, а в электросиликотермическом $0,05$ %. В этих случаях обычно рекомендуется вести плавку под шлаками системы $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ –криолит. Оценка термодинамической возможности перевода серы марганца в сульфиды дана в табл. 5.

Предел растворимости серы в марганце определяется из G° реакции

Таблица 1

Реперные молярные параметры взаимодействия элементов E_i^i и E_j^j в жидком марганце при $T = 1873$ К

j	i															
	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	Mo	Nb	Ni	Si	Ta	Ti	Zr
Al	10,33	11,30	0,09	2,35	-1,22	1,83	13,29	9,22	-2,25	2,82	2,58	-0,09	10,48	3,60	0,57	2,53
As	8,00	15,00	0,77	-0,08	-1,75	1,41	8,32	7,72	-30,90	0,87	-4,54	0,90	10,64	-4,56	-13,40	3,86
B	7,08	10,60	0,11	-0,32	0,93	-1,15	8,92	8,50	-5,79	-0,90	-0,95	1,27	9,32	-1,59	-5,43	-1,84
Ba	-8,00	-18,50	-25,60	5,69	-72,10	-1,95	-6,03	-52,8	24,80	11,77	11,25	-24,71	-17,30	18,00	9,05	8,35
Be	5,60	9,59	8,93	-4,37	9,93	0,55	5,92	7,05	3,31	1,83	9,33	8,83	1,19	11,30	6,76	3,35
Bi	-5,09	19,45	-1,79	2,57	-12,70	2,32	-16,80	-11,10	-46,60	5,76	-1,32	-1,29	9,51	-2,25	-18,20	-3,68
C	11,30	12,10	3,45	-1,89	5,93	-1,05	11,90	16,20	-41,50	-3,83	-16,27	5,66	14,41	-21,10	-31,50	-11,40
Ca	-6,11	-7,56	-12,10	1,76	-40,10	-0,97	4,40	-29,40	15,35	7,89	10,47	-11,28	-6,08	14,40	9,20	14,00
Ce	-4,94	-60,80	-10,60	0,33	-27,00	0,30	5,13	-52,20	15,96	3,98	10,76	-14,92	-10,31	13,70	4,66	11,98
Co	0,09	3,45	0,75	-1,65	0,41	-1,05	0,06	0,05	-9,99	-2,13	-3,48	1,64	1,45	-4,00	-5,54	-2,98
Cr	2,35	-3,00	-1,65	-1,38	0,41	-1,05	4,73	1,00	2,16	-3,02	0,02	-0,80	1,00	0,48	0,95	-0,44
Cu	-1,22	5,93	-0,36	0,41	-4,18	0,80	-3,17	-8,18	-11,90	0,04	-0,99	0	-0,13	0,35	-5,12	-2,32
Fe	1,83	1,02	-0,01	-1,05	0,80	-0,52	4,54	2,24	-2,41	-1,64	-1,62	0,70	1,71	-1,65	-1,82	-1,60
Ga	13,29	11,90	0,06	4,78	-3,17	4,54	15,12	9,37	23,20	6,20	5,79	-1,33	11,50	8,31	6,03	6,50
Ge	9,22	16,20	0,05	16,20	-8,18	2,24	9,37	11,84	-21,10	2,18	-1,32	-0,42	13,90	0,86	6,02	-0,79
H	4,31	6,18	0,40	-1,04	-0,64	-0,11	5,43	5,04	-7,93	-1,39	-2,77	1,11	5,75	-2,95	-5,06	-2,65
Hf	-2,25	-41,50	-9,99	2,16	-11,90	-2,41	0,97	-9,25	6,63	3,91	15,09	-14,23	3,11	11,00	12,90	15,40
La	-6,59	-48,70	-10,70	3,35	-44,40	-0,82	5,41	-83,60	10,66	7,78	9,15	-15,80	-38,70	12,30	8,28	6,21
Mg	0,47	-2,11	-5,43	-0,18	-24,20	-0,49	0,94	-17,90	11,54	5,46	10,10	-4,89	-0,38	13,50	8,43	2,31
Mo	2,82	-4,79	-2,13	-3,02	0,04	-1,64	6,20	2,18	3,91	-2,76	0,55	-1,21	0,42	1,15	1,44	-0,90
N	5,85	7,16	6,40	-1,96	9,44	3,89	3,40	9,84	-329,00	-1,65	-25,10	8,48	12,30	-29,30	-101,00	-18,90
Nb	2,58	-16,80	-3,48	0,02	-0,99	-1,62	5,79	-1,32	15,10	0,55	1,04	-4,11	-1,35	4,56	4,76	2,01
Ni	-0,09	5,61	1,64	-0,80	0	0,70	-1,33	-0,42	-14,23	-1,21	-4,11	2,37	1,84	-4,93	-7,31	-3,29
O	-253,00	-10,40	7,39	-0,86	1,47	5,10	-467,00	-5,75	-828,00	-2,01	-39,90	8,32	-6,89	-52,10	-72,00	-39,90
P	9,30	11,00	3,76	-0,89	2,32	3,03	11,75	13,00	-20,90	-4,70	-3,15	5,23	14,40	-2,57	-8,02	-3,72
Pb	6,28	18,40	-1,54	2,81	-17,30	3,16	5,64	4,68	-35,10	5,32	-1,34	-0,69	10,20	2,45	-11,50	-0,51
Ra	-11,80	-23,40	-29,60	7,41	-85,10	-2,38	-8,08	-63,00	28,50	13,50	11,60	-30,50	-20,50	19,15	9,35	9,21
S	11,40	11,20	5,04	1,34	7,46	4,10	4,73	12,10	-20,75	3,36	-2,51	5,88	14,00	-3,96	-15,20	-1,11
Sb	7,28	17,10	-0,44	0,88	2,74	1,84	6,90	-1,06	-40,00	2,44	-3,00	-0,13	10,36	-1,34	-15,20	-3,77
																4,28
																-27,70

Таблица 1 (продолжение)

j	i															
	Al	C	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	Mo	Nb	Ni	Si	Ta	Ti	Zr
Si	11,00	14,40	1,45	1,00	-0,13	1,71	11,50	13,90	3,11	0,42	-1,35	1,84	16,50	-0,31	-4,59	0,70
Sn	7,45	17,30	-0,70	3,54	-12,50	2,76	7,24	7,77	-21,60	3,94	-1,29	-2,67	11,30	2,04	-7,44	-14,60
Sr	-7,05	-14,40	-18,90	3,73	-59,80	-1,46	-4,28	-44,00	21,20	9,83	10,86	-18,00	-11,70	16,20	9,10	15,20
Ta	3,60	-21,10	-4,00	0,48	0,35	-1,65	8,31	0,86	11,00	1,15	4,56	-4,93	0,31	3,52	6,25	8,65
Ti	0,57	-31,50	-5,54	0,95	-5,12	-1,82	6,03	6,02	12,90	1,44	4,76	-7,31	-4,59	6,25	4,02	8,48
V	2,53	-11,40	-2,98	-0,44	-2,32	-1,60	6,50	-0,80	6,07	-0,90	2,01	-3,29	-0,87	2,82	3,10	4,60
W	3,29	-6,42	-1,94	-4,67	0,34	-2,23	6,95	3,01	3,94	-4,56	-0,89	-2,16	1,68	-0,61	1,07	2,52
Zr	-0,85	-36,60	-7,78	1,78	-8,52	-2,12	14,70	-7,68	-0,56	2,70	6,75	-10,8	-0,70	8,65	8,48	3,92

Таблица 2

Термодинамические данные о жидких разбавленных (1 %-ных) растворах на основе марганца

i	ΔG_i^∞ , Дж/Моль	e_i^j	$\lg \gamma_i^\infty$	$\lg P_i^\circ$, Па	$T = 1573 \text{ К}$			
					e_i^j	γ_i^∞	P_i° , Па	α_i
Al	-108 520 – 11,52 T	261/T – 0,0553	-5668/T + 1,0898	-13 310/T + 10,715	0,1106	3,065 · 10 ⁻³	179	4,14 · 10 ⁻³
1/4As ₄	76 690 – 55,62 T	966/T – 0,0174	—	—	0,5970	—	—	—
B	-53 160 – 14,55 T	282/T – 0,0720	-2776/T + 0,5338	-28 160/T + 11,710	0,1073	5,88 · 10 ⁻²	6,43 · 10 ⁻⁷	4,5 · 10 ⁻¹⁰
Ba	268 370 – 97,50 T	-92/T + 0,0231	14 015/T – 2,6948	-7800/T + 9,107	-0,0354	1,64 · 10 ⁶	1,41 · 10 ⁴	7,73 · 10 ⁷
Be	13 816 – 25,91 T	-75/T – 0,02889	722/T – 0,1388	-16 180/T + 10,738	-0,3366	2,09	2,83	7,73 · 10 ⁻²
Bi	-188 580 – 13,14 T	52/T – 0,0068	-9850/T + 1,8937	-10 450/T + 11,001	0,0263	4,23 · 10 ⁻⁵	2,28 · 10 ⁴	2,37 · 10 ⁻³
C _{гp}	-51 020 – 15,83 T	-608/T – 0,1324	-2665/T + 0,05124	-37 280/T + 13,07	0,2541	6,61 · 10 ⁻²	2,34 · 10 ⁻¹¹	1,75 · 10 ⁻¹⁴
Ca	169 060 – 68,17 T	-230/T + 0,0426	8830/T – 1,6977	-8000/T + 9,571	-0,1036	8,24 · 10 ³	3,06 · 10 ⁴	1,56 · 10 ⁶
Ce	-52 310 – 36,01 T	21/T – 0,0015	-2730/T + 0,5251	-19 630/T + 10,308	0,01185	6,16 · 10 ⁻²	6,74 · 10 ⁻³	1,39 · 10 ⁻⁷
Co	-7880 – 37,35 T	8/T – 0,0012	-412/T + 0,0791	-16 100/T + 9,696	0,0039	0,656	0,289	9,7 · 10 ⁻⁴
Cr	14 500 – 40,62 T	-16/T + 0,0028	757/T – 0,1456	-16 700/T + 11,075	-0,0074	2,166	2,87	3,38 · 10 ⁻²
Fe	5500 – 39,48 T	-6/T + 0,0010	287/T – 0,0553	-18 480/T + 10,652	-0,0028	1,323	8,01 · 10 ⁻²	5,56 · 10 ⁻⁴
Ga	-158 870 – 9,77 T	131/T – 0,0242	-8297/T + 1,5954	-13 426/T + 10,327	0,0591	2,09 · 10 ⁻⁴	61,9	6,1 · 10 ⁻⁵
Ge	-124 370 – 16,69 T	98/T – 0,0179	-6496/T + 1,2490	-17 817/T + 10,748	0,0444	1,32 · 10 ⁻³	0,264	1,6 · 10 ⁻⁶
1/2 H ₂	88 600 – 13,45 T	133/T – 0,260	—	—	-0,1754	—	—	—

Таблица 2 (продолжение)

i	ΔG_i° , Дж/Моль	e_i^j	$\lg \gamma_i^\infty$	$\lg P_i^\circ$, Па	$T = 1573 \text{ K}$			
					e_i^j	γ_i^∞	P_i° , Па	α_i
Hf	-69 720 – 34,68 T	22/T – 0,0013	-3641/T + 0,7001	-29 820/T + 11,126	0,0127	2,43 · 10 ⁻²	1,47 · 10 ⁻⁸	1,05 · 10 ⁻¹²
Mg	119 788 – 54,54 T	-268/T + 0,0460	6256/T – 1,2028	-7120/T + 10,154	-0,1244	5,95 · 10 ²	4,24 · 10 ⁵	2,0 · 10 ⁶
Mn	0	0	0	-12 079/T + 9,955	0	1	189	1
Mo	28 995 – 48,50 T	-17/T + 0,0052	1514/T – 0,2911	-28 100/T + 10,545	-0,0056	4,69	4,8 · 10 ⁻³	9,0 · 10 ⁻¹⁰
1/2 N ₂	-126 900 + 62,54 T	520/T – 0,11272	–	–	0,218	–	–	–
Nb	-10 925 – 40,55 T	7/T – 0,0005	-571/T + 0,1097	-35 700/T + 12,127	0,004	0,558	2,7 · 10 ⁻¹¹	6,1 · 10 ⁻¹⁴
Ni	-24 900 – 34,05 T	24/T – 0,0044	-1300/T + 0,2500	-19 100/T + 11,367	0,0109	0,256	0,168	2,3 · 10 ⁻⁴
1/2 O ₂	-315 930 – 67,79 T	-332/T + 0,0531	–	–	-0,158	–	–	–
1/2 P ₂	-135 940 – 7,39 T	188/T – 0,0396	–	–	0,0799	–	–	–
Pb	75 380 – 63,82 T	-21/T + 0,0072	3937/T – 0,7570	-9190/T + 9,57	-0,0062	55,7	5,34 · 10 ³	8,1 · 10 ²
Ra	311 970 – 110,03 T	-79/T + 0,0185	16 293/T + 3,1327	-7149/T + 9,033	-0,0317	1,68 · 10 ⁷	3,11 · 10 ⁴	1,36 · 10 ⁹
1/2 S ₂	-183 680 – 26,88 T	113/T + 0,0196	–	–	0,0554	–	–	–
Sb	-170 700 – 12,08 T	81/T – 0,0131	-8915/T + 1,7140	-10 180/T + 10,949	0,0384	1,11 · 10 ⁻⁴	3,00 · 10 ⁴	1,18 · 10 ⁻²
Si	-149 530 – 3,96 T	305/T – 0,0629	-7809/T + 1,5015	-8660/T + 8,385	0,131	3,44 · 10 ⁻⁴	7,58 · 10 ²	2,71 · 10 ⁻³
Sn	-44 590 – 36,12 T	22/T – 0,0018	-2329/T + 0,4477	-14 800/T + 10,926	0,0122	9,27 · 10 ⁻²	26,1	8,71 · 10 ⁻³
Sr	230 960 – 77,12 T	-144/T + 0,0293	12 063/T – 2,3193	-7350/T + 9,453	-0,0622	2,24 · 10 ⁵	6,03 · 10 ⁴	5,66 · 10 ⁷
Ta	-36 980 – 41,09 T	12/T – 0,0008	-1931/T + 0,3714	-39 350/T + 11,98	0,0068	0,14	9,21 · 10 ⁻¹⁴	3,76 · 10 ⁻¹⁷
Ti	-42 230 – 29,03 T	51/T – 0,0104	-2205/T + 0,4240	-19 000/T + 10,605	0,022	0,105	3,36 · 10 ⁻²	2,0 · 10 ⁻⁵
V	-14 180 – 34,93 T	16/T – 0,0034	-741/T + 0,1424	-23 875/T + 6,482	0,0068	0,469	2,01 · 10 ⁻⁹	5,18 · 10 ⁻¹²
W	41 500 – 56,31 T	-13/T + 0,0055	2168/T – 0,4168	-38 600/T + 11,255	-0,0028	9,15	5,2 · 10 ⁻¹⁴	1,38 · 10 ⁻¹⁵
Zn	43 510 – 34,59 T	-38/T + 0,0080	2273/T – 0,4370	-6163/T + 10,233	-0,0162	10,2	2,07 · 10 ⁶	1,02 · 10 ⁵
Zr	-10 925 – 40,55 T	26/T – 0,0033	-2151/T + 0,4135	-26 100/T + 11,625	0,0132	0,111	1,08 · 10 ⁻⁵	4,9 · 10 ⁻⁹

Таблица 3

Термодинамика процессов раскисления в жидких (1 %-ных) растворах на основе марганца*

Реакция	ΔG° , Дж/моль	e_{Me}^{Me}	e_0^{Me}	e_{Me}^0
$2/3[Al] + [O] = 1/3 Al_2O_{3(r)}$	$-171\,927 + 47,87T$	$260/T - 0,05533$	$-5639/T + 1,07971$	$-9517/T + 1,81903$
$2/3[B] + [O] = 1/3 B_2O_{3(r)}$	$-55\,170 + 9,80T$	$280/T - 0,071984$	$-433/T + 0,06552$	$-293/T + 0,045673$
$[Ba] + [O] = BaO_{(r)}$	$-507\,306 + 130,70T$	$-92/T + 0,023140$	$-168\,350/T + 32,372$	$-1\,445\,100/T + 277,84$
$[Be] + [O] = BeO_{(r)}$	$-316\,760 + 62,11T$	$-75/T + 0,288860$	$-519\,930/T + 99,94$	$-292\,790/T + 56,28$
$[C] + [O] = CO_{(r)}$	$249\,080 - 135,74T$	$608/T - 0,132425$	$-116/T + 0,00677$	$-87/T + 0,006171$
$[Ca] + [O] = CaO_{(r)}$	$-475\,904 + 99,26T$	$-230/T + 0,042573$	$-397\,230/T + 76,374$	$-995\,550/T + 191,41$
$1/2[Ce] + [O] = 1/2 CeO_{2(r)}$	$-172\,285 + 57,20T$	$21/T - 0,001481$	$-3555/T + 0,68609$	$-31\,125/T + 5,9739$
$[Fe] + [O] = FeO_{(ж)}$	$70\,510 + 24,68T$	$-6/T + 0,00115$	$55/T - 0,01051$	$192/T - 0,04752$
$2/3[Ga] + [O] = 1/3 Ga_2O_{3(r)}$	$-152\,950 + 39,82T$	$131/T - 0,0242$	$-4038/T + 0,7736$	$-17\,600/T + 3,3790$
$1/2[Ge] + [O] = 1/2 GeO_{2(ж)}$	$35\,730 + 19,49T$	$98/T - 0,01785$	$-104/T + 0,02101$	$-470/T + 0,080$
$2[H] + [O] = H_2O_{(r)}$	$-112\,212 + 16,75T$	$120/T + 0,26667$	$3322/T - 0,8730$	$208/T - 0,0505$
$1/2[Hf] + [O] = 1/2 HfO_{2(r)}$	$-211\,802 + 39,03T$	$22/T - 0,0013$	$-2797/T + 0,54066$	$-31\,200/T + 5,9877$
$[Mg] + [O] = MgO_{(r)}$	$-398\,723 + 92,43T$	$-268/T + 0,045972$	$-508\,630/T + 97,79$	$-772\,480/T + 148,51$
$[Mn] + [O] = MnO_{(r)}$	$-92\,474 + 22,10T$	0	0	0
$[Mn] + [O] = MnO_{(ж)}^{**}$	$-38\,046 - 4,35T$	0	0	0
$2/5[Nb] + [O] = 1/5 Nb_2O_{5(r)}$	$-64\,210 + 34,58T$	$7/T + 0,00048$	$-259/T + 0,05207$	$-1504/T + 0,27851$
$1/2[Si] + [O] = 1/2 SiO_{2(r)}$	$-82\,674 + 33,18T$	$305/T - 0,06287$	$-158/T + 0,02637$	$-280/T + 0,0436$
$1/2[Sn] + [O] = 1/2 SnO_{2(r)}$	$10\,625 + 73,91T$	$22/T - 0,001814$	$-76/T + 0,017$	$-566/T + 0,09822$
$[Sr] + [O] = SrO_{(r)}$	$-505\,244 + 109,93T$	$-144/T + 0,029296$	$-232\,990/T + 44,8$	$-1\,275\,900/T + 245,31$
$2/5[Ta] + [O] = 1/5 Ta_2O_{5(r)}$	$-75\,828 + 31,03T$	$12/T + 0,00077$	$-174/T + 0,03645$	$-1964/T + 0,36708$
$2/3[Ti] + [O] = 1/3 Ti_2O_{3(r)}$	$-161\,987 + 40,01T$	$51/T - 0,010367$	$-906/T + 0,173608$	$-2713/T + 0,51108$
$1/2[Ti] + [O] = TiO_{2(r)}$	$-140\,225 + 39,57T$	$51/T - 0,010367$	$-906/T + 0,173608$	$-2713/T + 0,51108$
$2/3[V] + [O] = 1/3 V_2O_{3(r)}$	$-83\,913 + 39,64T$	$16/T - 0,003404$	$-472/T + 0,09036$	$-1503/T + 0,27851$
$1/2[Zr] + [O] = 1/2 ZrO_{2(r)}$	$-213\,900 + 42,23T$	$26/T - 0,003255$	$-2994/T + 0,57740$	$-17\,070/T + 3,2715$

* $e_0^0 = -332/T + 0,05311$.

** При $T > 2058\text{ K}$ (1785 °C).

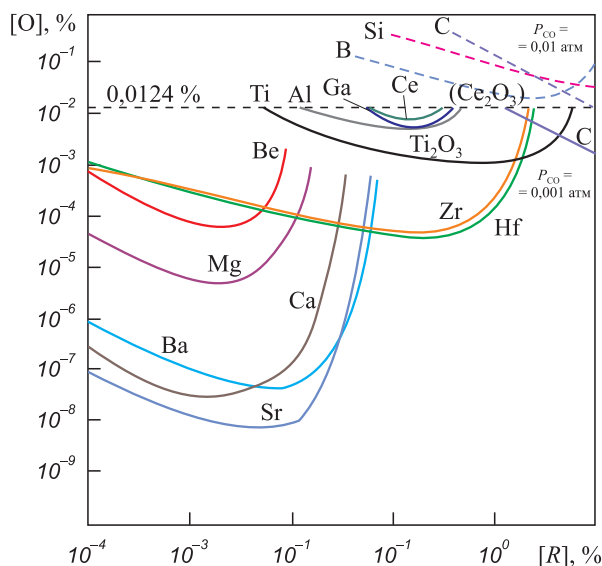


Рис. 1. Раскислительная способность элементов в жидком марганце при 1573 К

$MnS_{ж} = Mn_{ж} + [S]_{Mn}$, $\Delta G^\circ = 65\,941 - 21,49T$ Дж/моль;

$$\lg K = \lg a_S = -\frac{3444}{T} + 1,12236; e_S^S = -\frac{118}{T} + 0,0196.$$

Отсюда при 1573 К $a_S = 0,0857\%$, а $[S]_{np} = 0,08664\%$.
При 1623 К $a_S = 0,1\%$, а $[S]_{np} = 0,10125\%$, при 1673 К $a_S = 0,11582\%$, а $[S]_{np} = 0,11743\%$.

Анализ данных о ΔG° реакций сульфидообразования с учетом коэффициентов активностей реагентов показывает, что снизить серу в марганце ниже $[S]_{np}$ возможно только при введении в металл Mg, Ca, Ba и Sr.

На рис. 2 показана зависимость равновесной концентрации растворенной серы от остаточного содержания ШЗМ при 1573 К. Из рис. 2 следует, что все упомянутые ШЗМ при остаточной концентрации ниже 0,1 % являются десульфураторами марганца. Однако с учетом плотности жидкого Mn (5,73 г/см³) и сульфидов, г/см³:

Таблица 4

Оценка термодинамической возможности галогенного рафинирования расплавов на основе марганца

Реакция	ΔG° , Дж/моль	ΔG_{1573}° , Дж/моль	Реакция	ΔG° , Дж/моль	ΔG_{1573}° , Дж/моль
$Mn_{(ж)} + Cl_2 = MnCl_{2(г)}$	-395 589 + 3,88T	-289 486	$Mn_{(ж)} + F_2 = MnF_{2(г)}$	-759 821 + 109,75T	-587 184
$[C] + 2Cl_2 = CCl_{4(г)}$	-57 920 + 165,96T	203 135	$[C] + 2F_2 = CF_{4(г)}$	-870 076 + 165,13T	-610 327
$[Si] + 2Cl_2 = SiCl_{4(г)}$	-533 337 + 166,32T	-271 716	$[Si] + 2F_2 = SiF_{4(г)}$	-1 466 993 + 176,79T	-1 188 902
$[Fe] + Cl_2 = FeCl_{2(г)}$	-193 487 - 62,96T	-292 523	$[Fe] + F_2 = FeF_{2(ж)}$	-665 758 - 165,94T	-926 782
$[Bi] + 3/2 Cl_2 = BiCl_{3(г)}$	-111 823 + 136,45T	102 812	$[Bi] + 3/2 F_2 = BiF_{3(ж)}$	-675 157 + 189,32T	-377 357
$[Sb] + 3/2 Cl_2 = SbCl_{3(г)}$	-175 301 + 101,53T	-15 594	$[Sb] + 3/2 F_2 = SbF_{3(ж)}$	-702 000 + 174,26T	-427 889
$[Pb] + Cl_2 = PbCl_{2(г)}$	-292 880 + 134,39T	-81 485	$[Pb] + F_2 = PbF_{2(г)}$	-573 326 + 117,10T	-389 198
$[S] + Cl_2 = SCl_{2(г)}$	93 302 - 54,73T	7212	$[S] + 2F_2 = SF_{4(г)}$	-594 589 + 160,23T	-342 547
$[P] + 3/2 Cl_2 = PCl_{3(г)}$	-213 658 + 233,06T	152 945	$[P] + 3/2 F_2 = PF_{3(г)}$	-863 659 + 152,67T	-623 509
$[As] + 3/2 Cl_2 = AsCl_{3(г)}$	-413 413 + 135,17T	-200 790	$[As] + 3/2 F_2 = AsF_{3(г)}$	-1 028 036 + 143,12T	-802 903
$[C] + 2 MnCl_{2(г)} = 2 Mn_{(ж)} + CCl_{4(г)}$	533 258 + 158,20T	782 107	$[C] + 2 MnF_{2(ж)} = 2 Mn_{(ж)} + CF_{4(г)}$	649 566 - 54,37T	564 042
$[Si] + 2 MnCl_{2(г)} = 2 Mn_{(ж)} + SiCl_{4(г)}$	57 841 + 56,68T	147 000	$[Si] + 2 MnF_{2(ж)} = 2 Mn_{(ж)} + SiF_{4(г)}$	52 649 - 42,71T	-14 534
$[Fe] + MnCl_{2(г)} = Mn_{(ж)} + FeCl_{2(г)}$	102 102 - 66,84T	-3037	$[Fe] + MnF_{2(ж)} = Mn_{(ж)} + FeF_{2(ж)}$	94 063 + 56,19T	182 450
$[Bi] + 3/2 MnCl_{2(г)} = 3/2 Mn_{(ж)} + BiCl_{3(г)}$	331 560 + 130,63T	537 041	$[Bi] + 3/2 MnF_{2(ж)} = 3/2 Mn_{(ж)} + BiF_{3(ж)}$	464 575 + 24,69T	503 412
$[Sb] + 3/2 MnCl_{2(г)} = 3/2 Mn_{(ж)} + SbCl_{3(г)}$	268 080 + 116,94T	452 027	$[Sb] + 3/2 MnF_{2(ж)} = 3/2 Mn_{(ж)} + SbF_{3(г)}$	437 732 + 9,43T	452 565
$[Pb] + MnCl_{2(г)} = Mn_{(ж)} + PbCl_{2(г)}$	2709 + 130,51T	208 001	$[Pb] + MnF_{2(ж)} = Mn_{(ж)} + PbF_{2(г)}$	186 425 + 7,35T	197 987
$[S] + MnCl_{2(г)} = Mn_{(ж)} + SCl_{2(г)}$	388 890 - 58,61T	296 696	$[S] + 2 MnF_{2(ж)} = 2 Mn_{(ж)} + SF_{4(г)}$	925 053 - 59,27T	831 821
$[P] + 3/2 MnCl_{2(г)} = 3/2 Mn_{(ж)} + PCl_{3(г)}$	229 726 + 227,24T	587 175	$[P] + 3/2 MnF_{2(ж)} = 3/2 Mn_{(ж)} + PF_{3(г)}$	276 073 - 11,96T	257 268
$[As] + 3/2 MnCl_{2(г)} = 3/2 Mn_{(ж)} + AsCl_{3(г)}$	29 971 + 129,35T	233 439	$[As] + 3/2 MnF_{2(ж)} = 3/2 Mn_{(ж)} + AsF_{3(г)}$	111 696 - 21,51T	77 861

Таблица 5

Термодинамика сульфидообразования в жидком марганце (1 %-ные растворы)*

Реакция	ΔG° , Дж/моль	e_{Me}^{Me}	e_S^{Me}	e_{Me}^S
$[Ba] + [S] = BaS_{(r)}$	$-619\,816 + 188,41T$	$-92/T + 0,023140$	$-72\,120/T + 13,87$	$-309\,540/T + 59,51$
$[Be] + [S] = BeS_{(r)}$	$-142\,302 + 96,18T$	$-75/T + 0,288860$	$558\,990/T - 107,5$	$157\,390/T - 30,26$
$[Ca] + [S] = CaS_{(r)}$	$-510\,182 + 136,58T$	$-230/T + 0,042573$	$-101\,640/T + 19,541$	$-127\,370/T + 24,486$
$2/3[Ce] + [S] = 1/3Ce_2S_{3(r)}$	$-271\,635 + 118,87T$	$21/T - 0,001481$	$-528/T + 0,1042$	$-2312/T + 0,4414$
$1/2[Ce] + [S] = 1/2CeS_{2(r)}$	$-181\,670 + 104,93T$	$21/T - 0,001481$	$-528/T + 0,1042$	$-2312/T + 0,4414$
$[Mg] + [S] = MgS_{(r)}$	$-337\,100 + 116,25T$	$-268/T + 0,045972$	$-48\,708/T + 9,3602$	$-36\,990/T + 7,109$
$Mn_{(ж)} + [S] = MnS_{(r)}$	$-92\,318 + 36,12T$	0	0	0
$Mn_{(ж)} + [S] = MnS_{(ж)}$	$-65\,940 + 21,49T$	0	0	0
$[Sr] + [S] = SrS_{(r)}$	$-573\,560 + 156,207T$	$-144/T + 0,029296$	$-88\,012/T + 16,924$	$-240\,930/T + 46,22$

* $e_S^S = -118/T + 0,0196$

$MnS - 2,31$; $CaS - 2,8$; $SrS - 5,36$; $BaS - 7,06$ наиболее сильным десульфуратором следует считать стронций, а наиболее рациональным – кальций при остаточной концентрации 0,001 – 0,050 %, что ниже его обычного содержания в электросиликотермическом металле (0,05 – 0,10 %).

Азот в функциональных сплавах марганца может считаться вредной примесью. По данным работы [1] в электросиликотермическом марганце $Mn95$ $[N] = 0,02 - 0,05$ %, в электролитическом $Mn997$ $[N] = 0,008 - 0,010$ %. В тоже время растворимость азота в жидком марганце много выше [3, 4] и достигает нескольких процентов. По расчетным данным для реакции растворения азота в жидком марганце

$1/2 N = [N]_{Mn}$ имеем $\Delta G^\circ = -126\,900 + 62,54T$ Дж/моль.

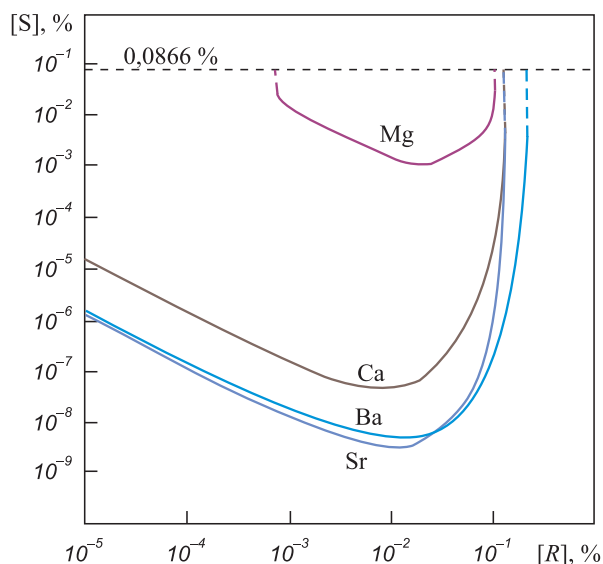


Рис. 2. Десульфурующая способность ЦЗМ в жидком марганце при 1573 К

При этом ΔH° этой реакции в точности совпадает с ΔH° образования нитрида Mn_4N . Константа этой реакции $K = \frac{a_N}{P_{N_2}^{1/2}}$ и $\lg K = \frac{6628}{T} - 3,26617$. Отсюда $[N]$, % (по мас-

се) = $\lg K - e_N^N[N] + 1/2 \lg P_{N_2}$. По расчетным данным $\varepsilon_{N(Mn)}^N = \frac{30193}{T} - 5,80527$ и $e_N^N = \frac{514}{T} - 0,11162$.

Ниже приведены расчетные данные в сравнении с экспериментальными, приведенными в работе [3] при $P_{N_2} = 1$ атм:

T , К	$[N]$, % [3]	a_N , % (расчет)	ε_N^N	$[N]$, % (расчет)
1513	3,4	13,02	0,2281	3,18
1573	2,8	8,86	0,2151	2,51
1673	1,9	4,961	0,1956	2,00
1773	1,6	2,966	0,1783	1,55
1873	1,1	1,873	0,1628	1,19
1973	1,1	1,239	0,1489	0,905

Расчетные данные о реакции нитридообразования приведены в табл. 6. Анализ этих данных с учетом коэффициентов активности реагентов позволяет оценить круг элементов, способных снижать растворимость азота в жидком марганце (рис. 3, $T = 1573$ К). В расчетах автора (как и в других) РЗМ представлены только церием, так как для других РЗМ данные об их параметрах ε_i^i в железе или отсутствуют, или недостаточно надежны. Из ЦЗМ к этому кругу относятся только Be, Ca и Sr, причем видно, что именно Ca при его концентрации в $Mn95$ порядка 0,05 % определяет концентрацию азота (0,02 – 0,05 %) в этом сплаве. Стронций эффективнее кальция и «работает» в более широком интервале остаточных концентраций (0,01 – 1,00 %).

Таблица 6

Термодинамика нитридообразования в жидком марганце (1 %-ные растворы)*

Реакция**	ΔG° , Дж/моль	e_{Me}^{Me}	e_N^{Me}	e_{Me}^N
$[B] + [N] = BN_{(r)}$	$-90\,130 + 47,56T$	$282/T - 0,071984$	$476/T - 0,10929$	$368/T - 0,0834$
$3/2[Be] + [N] = 1/2Be_3N_{2(r)}$	$-195\,824 + 74,33T$	$-75/T + 0,288860$	$4269/T - 0,8430$	$2748/T - 0,5410$
$3/2[Ca] + [N] = 1/2Ca_3N_{2(ж)}$	$-335\,246 + 140,05T$	$-230/T + 0,042573$	$-2432/T + 0,46591$	$-6958/T + 1,325078$
$[Ce] + [N] = CeN_{(r)}$	$-156\,110 + 71,50T$	$21/T - 0,001481$	$-218/T + 0,04458$	$-2183/T + 0,407047$
$[Hf] + [N] = HfN_{(r)}$	$-195\,180 + 73,44T$	$22/T - 0,0013$	$-1112/T + 0,216729$	$-14\,173/T + 2,71227$
$[Nb] + [N] = NbN_{(r)}$	$-119\,095 + 65,61T$	$7/T - 0,00048$	$-163/T + 0,033094$	$-1081/T + 0,195133$
$3/4[Si] + [N] = 1/4Si_3N_{4(r)}$	$181\,216 - 30,90T$	$305/T - 0,06287$	$265/T - 0,055105$	$530/T - 0,114543$
$3/2[Sr] + [N] = 1/2Sr_3N_{2(r)}$	$-428\,258 + 178,33T$	$-144/T + 0,029296$	$-1431/T + 0,276831$	$-8958/T + 1,709733$
$[Ta] + [N] = TaN_{(r)}$	$-95\,520 + 65,14T$	$12/T - 0,00077$	$-98/T + 0,02179$	$-1262/T + 0,22991$
$[Ti] + [N] = TiN_{(r)}$	$-184\,170 + 55,18T$	$51/T - 0,010367$	$-1271/T + 0,24379$	$-4350/T + 0,82360$
$[V] + [N] = VN_{(r)}$	$-87\,560 + 60,11T$	$16/T - 0,003404$	$-224/T + 0,042669$	$-814/T + 0,14380$
$[Zr] + [N] = ZrN_{(r)}$	$-242\,475 + 77,47T$	$26/T - 0,0033$	$-1428/T + 0,276218$	$-9302/T + 1,77581$

* $e_N^N = 514/T - 0,11162$.** Нитрид Ba_3N_2 при нагревании разлагается, образование нитридов Si_3N_4 и VN в расплаве Mn термодинамически невозможно.

Термодинамическая оценка возможности восстановительной дефосфорации расплавов марганца (а также Cr , Fe , Co и Ni) при введении в них различных ЦЗМ была дана в работе [11] (рис. 4, табл. 7).

Теоретически наибольшей дефосфорирующей способностью обладает барий, но с учетом плотности фосфидов и их способности к всплыванию в жидком марганце наиболее рациональным дефосфоратором следует считать стронций.

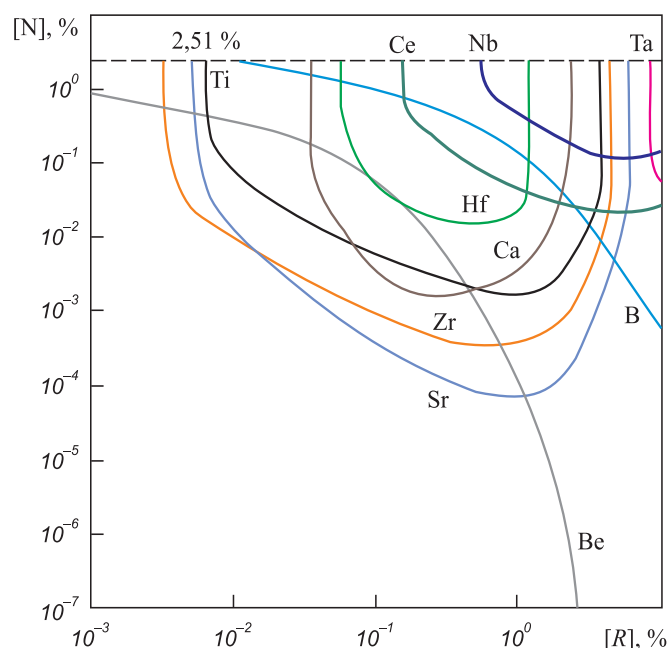


Рис. 3. Деазотирующая способность элементов в жидком марганце при 1573 К

В целом, как следует из анализа рассмотренных процессов, глубокое рафинирование марганца от нежелательных и вредных примесей возможно с использованием как традиционных, так и нетрадиционных методов.

В качестве еще одного возможного пути получения марганца высокой чистоты следует рассматри-

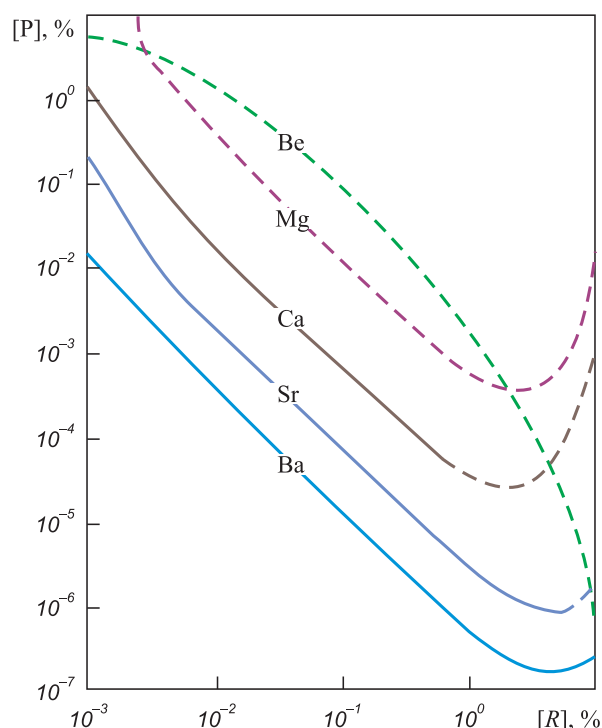


Рис. 4. Дефосфорирующая способность ЦЗМ в жидком марганце при 1600 К

Таблица 7

Термодинамика фосфидообразования ЦЗМ в жидком марганце (1 %-ные растворы)*

Реакция	ΔG° , Дж/моль	$e_{Me}^{Me^{**}}$	e_P^{Me}	e_{Me}^P
$3/2[Be] + [P] = 1/2Be_3P_{2(т)}$	$-152\,271 + 44,60T$	$-35/T - 0,015425$	$610/T - 0,139617$	$178/T - 0,037549$
$3/2[Mg] + [P] = 1/2Mg_3P_{2(т)}$	$-263\,189 + 98,62T$	$-230/T - 0,038791$	$-244/T + 0,041510$	$-192/T + 0,033505$
$3/2[Ca] + [P] = 1/2Ca_3P_{2(т)}$	$-343\,723 + 124,35T$	$-242/T + 0,042527$	$-393/T + 0,074011$	$-509/T + 0,089490$
$3/2[Sr] + [P] = 1/2Sr_3P_{2(т)}$	$-477\,202 + 174,97T$	$-70/T + 0,014953$	$-240/T + 0,047837$	$-680/T + 0,127397$
$3/2[Ba] + [P] = 1/2Ba_3P_{2(т)}$	$-470\,251 + 171,66T$	$-102/T + 0,022287$	$-181/T - 0,037436$	$-803/T + 0,151102$

* $e_P^P = 188,4/T - 0,039590$.

** Расчет по ненормированным значениям в железе; данные расчетов по нормированным значениям приведены в табл. 2, 3, 5, 6.

вать электролиз хлоридных расплавов с растворимым анодом из электросиликотермического марганца, т.е. процесс, аналогичный промышленному методу получения электролитического железа. Электролитом могут служить расплавы систем $KCl + NaCl$ или $KCl + NaCl + MgCl_2$ с добавлением (вместо $FeCl_2$) 12 – 14 % $MnCl_2$ ($t_{пл} = 650\,^\circ C$, $t_{кип} = 2067\,^\circ C$). При получении особо чистого железа процесс ведут в азоте при 750 – 900 $^\circ C$. Для марганца условия должны быть близкими. Такой процесс в отличие от классического электролиза водных растворов серноокислого марганца позволяет получать металл, чистый по Si, P, C и кислороду. Для сравнения: в порошке электролитического железа содержится 99,90 – 99,94 % Fe, < 0,05 % O, < 0,005 % C, < 0,002 % P, < 0,01 % Si. Процесс идет при плотности тока, в 40 – 100 раз большей, чем при электролизе водных растворов, что уменьшает габариты электролизеров и обеспечивает их высокую производительность.

Выводы. Использование аналитических методов оценки термодинамики расплавов на основе марганца с использованием пересчета термодинамических характеристик с расплавов на основе железа позволяет оценивать возможность протекания важнейших окислительно-восстановительных процессов при производстве

сплавов марганца, в том числе и сплавов повышенной чистоты по примесям.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ферросплавы: Справоч. изд. / В.Г. Мизин, Н.А. Чирков, В.С. Игнатьев и др. – М.: Металлургия, 1992. – 415 с.
2. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М.: Металлургия, 1986. – 222 с.
3. Смитлз К.Дж. Металлы: Справоч. изд. Пер. с англ. 1980. – 447 с.
4. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отд., 1988. – 320 с.
5. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2009. № 1. С. 23 – 29.
6. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2010. № 3. С. 42 – 47.
7. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2009. № 2. С. 29 – 38.
8. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2011. № 2. С. 25 – 29.
9. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2001. № 8. С. 22 – 34.
10. Балковой Ю.В., Алеев Р.А., Баканов В.К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: Обзор. информ. – М.: Ин-т «Черметинформация», 1987. – 42 с.
11. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2011. № 4. С. 38 – 45.

© 2013 г. Л.Н. Белянчиков
Поступила 5 сентября 2013 г.