- Васильев Л.Л., Танаева С.А. Теплофизические свойства пористых материалов – Минск: Наука и техника, 1971. – 265 с.
- Зальцман Э.С. Теплообмен отливки и формы Электросталь: ЭПИ МГИСиС, 2006. 260 с.
   Васими Ю.П., Поманикар, В.А. // Цитейчески произволяте.
- **13.** Васин Ю.П., Лонзингер В.А. // Литейное производство. 1987. № 2. С. 20 21.

УДК 669-154

 Александров В.М., Кулаков Б.А., Лонзингер В.А. // Литейное производство. 1984. № 4. С. 19 – 21.

> © 2013 г. И.О. Леушин, В.А. Ульянов, Л.И. Леушина Поступила 12 сентября 2013 г.

### Е.В. Шильников<sup>1</sup>, А.В. Алпатов<sup>2</sup>, С.Н. Падерин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Металлургический завод «Электросталь»

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 08X18H10T

Аннотация. Определены фактические активности кислорода в жидком металле во время внепечной обработки высоколегированной стали 08X18H10T при помощи кислородных датчиков. Рассчитаны активности компонентов металлического и оксидного растворов с использованием моделей псевдосубрегулярного раствора для жидкого металла и псевдорегулярного ионного раствора для жидкого шлака, величины энергетических параметров которых определены и опубликованы в предыдущих работах авторов. Получено и использовано уравнение для расчета активности кислорода, равновесного с компонентами жидкой стали Fe–Cr–Ni–Mn–Si–C–Al–Ti, восьмикомпонентного шлака FeO–MnO–CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–CrO<sub>1,5</sub>–AlO<sub>1,5</sub>–TiO<sub>2</sub> и газовой фазы. На исследованных плавках показано, что система «металл-шлак-газовая фаза» в конце процесса раскисления металла значительно ближе к состоянию равновесия, чем в конце окислительного процесса. Рассчитаны движущие силы процесса раскисления по разности химических потенциалов фактического и равновесного кислорода.

Ключевые слова: активность кислорода, термодинамические модели, коррозионностойкая сталь, шлак, внепечная обработка.

## THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF OXYGEN BEHAVIOR DURING LADLE TREATMENT OF HIGH ALLOYED CORROSION RESISTANT STEEL 08X18H10T

*Abstract.* The actual activities of oxygen in liquid metal during ladle treatment high alloyed steel have been determined with using oxygen sensors. Activities of components of liquid steel and slag with using pseudosubregular solution for liquid metal and psevdoregular ion solution for liquid slag have been calculated. An equation has been obtained and used to calculate the oxygen activity in equilibrium with components of liquid steel Fe–Cr–Ni–Mn–Si–C–Al–Ti, slag FeO–MnO–CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–CrO<sub>1.5</sub>–AlO<sub>1.5</sub>–AlO<sub>1.5</sub>–TiO<sub>2</sub> and gas phases. The study showed that the system "metal–slag–gas phase" at the end of the process of deoxidation of the metal is much closer to equilibrium than at the end of the oxidation process.

Keywords: activity of oxygen, thermodynamical models, corrosion resistant steel, slag, ladle treatment.

По современной технологии производства высоколегированной стали раскисление металла производят в период внепечной обработки. Поэтому актуальным является теоретическое и экспериментальное исследование поведения кислорода в жидких многокомпонентных растворах, к которым относятся высоколегированные стали, в восстановительных условиях.

Исследованию поведения кислорода в бинарных и многокомпонентных жидких металлических растворах посвящено большое количество работ как в отечественной, так и в зарубежной литературе. Однако термодинамический анализ активности кислорода в жидкой восьмикомпонентной металлической системе Fe-Cr-Ni-Mn-Si-C-Al-Ti применительно к восстановительному периоду выплавки коррозионностойкой стали 08X18H10T в литературе отсутствует.

В сталеплавильном цехе завода «Электросталь» на трех опытных плавках стали 08Х18Н10Т (условные номера 1, 2 и 3) исследовано поведение кислорода в металле в 20-т ковше в период внепечного рафинирования металла на агрегате вакуумной обработки стали (ABOC). Одновременно с отбором проб металла и шлака выполнены замеры ЭДС. и температуры металла. На рисунке показана схема внепечной обработки и отбора проб жидкой стали и жидкого шлака.

Замеры ЭДС выполнены кислородными датчиками из твердого электролита  $ZrO_2$ , стабилизированного MgO, с электродом сравнения из смеси порошков Cr + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фактические активности кислорода по результатам измерений рассчитаны с учетом электронной проводимости твердого электролита по уравнению

$$a_{\underline{O}} = P_{O_2(x)}^{1/2} = \left[ \left( P_e^{1/4} + P_{O_2(c)}^{1/4} \right) \exp\left( -\frac{FE}{RT} \right) - P_e^{1/4} \right]^2, \quad (1)$$

где  $a_{\underline{O}} = P_{O_2(x)}^{1/2}$  – активность кислорода в исследуемом расплаве;  $P_{O_2(c)}$  – парциальное давление кислорода в электроде сравнения (ln  $P_{O_2(c)}$  = -89 545/*T* + 20,21);  $P_a$  – параметр электронной проводимости твердого элект-



Схема внепечной обработки стали 08Х18Н10Т на заводе «Электросталь»

ролита ( $\ln P_e = -171\ 250/T + 56,23$ );  $F = 96\ 485\ Kn/моль -$  постоянная Фарадея; E – электродвижущая сила, B;  $R = 8,314\ Дж/(моль \cdot K)$  – универсальная газовая постоянная; T – температура, K.

В табл. 1, 2 представлен химический состав металла и шлака для двух проб (проба 1 – начало, проба 2 – конец внепечной обработки) трех опытных плавок № 1, 2 и 3 стали 08Х18Н10Т.

В восстановительный период происходит взаимодействие кислорода с компонентами жидкой стали с образованием оксидов. В табл. 3 приведены реакции взаимодействия кислорода с компонентами жидкой стали 08X18H10T, термодинамические данные для которых приведены в работах [1, 2]. За стандартные состояния железа и растворенных в нем компонентов (Cr, Ni, Mn, Si, Al, Ti) приняты чистые жидкие вещества, для углерода – чистый твердый углерод. Для растворенного в жидкой легированной стали кислорода за стандартное состояние принят чистый газообразный кислород под давлением  $P_{O_2}^{1/2} = 1$ . В этом случае  $a_{\underline{O}} = P_{O_2}^{1/2}$  и для определения активности кислорода не требуются термодинамические данные реакции  $1/2O_{(r)} = [O]_{1\%}^{(Me)}$ , в отличие от стандартного состояния «гипотетический однопроцентный раствор», что позволяет избежать сложностей в выборе компонентарастворителя.

Таблица 1

Номер плавки	Проба	Cr	Ni	Mn	Si	С	Al	Ti
1	1	17,6	10,41	1,67	0,38	0,07	0,23	0,6
	2	17,58	10,46	1,77	0,4	0,075	0,2	0,6
2	1	17,64	10,66	0,56	0,32	0,06	0,14	0,63
	2	17,58	10,55	1,14	0,33	0,06	0,12	0,65
3	1	17,24	10,21	1,1	0,36	0,07	0,18	0,59
	2	17,23	10,18	1,1	0,38	0,07	0,16	0,6

Состав металла, % (по массе) в начале и в конце внепечной обработки стали 08Х18Н10Т

Таблица 2

Состав шлака, % (по массе) в начале и в конце внепечной обработки стали 08Х18Н10Т

Номер плавки	Проба	FeO	MnO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
1	1	0,65	0,39	45,10	16,00	2,17	0,39	24,65	10,23
	2	0,70	0,12	44,40	11,37	1,63	0,32	31,64	9,30
2	1	1,20	-	52,50	10,50	2,00	-	18,36	14,48
	2	0,79	-	52,50	11,75	2,00	-	17,85	14,48
3	1	0,64	0,22	40,50	15,80	2,40	0,28	22,60	12,30
	2	0,50	0,14	40,20	15,60	2,55	0,25	25,00	12,10

Реакция	$\Delta G^{\circ}$ , Дж/моль	$\ln K_{\rm p} = A/T + B$	Источник
$\underline{Fe}_{(m)} + \underline{O} = FeO_{(m)}$	-239 286 + 49,54 <i>T</i>	28 781/ <i>T</i> – 5,960	[1]
$2/3\underline{\mathrm{Cr}}_{(\mathrm{x})} + \underline{\mathrm{O}} = 2/3\mathrm{Cr}\mathrm{O}_{1,5(\mathrm{x})}$	-338 110 + 71,16 <i>T</i>	40 668/ <i>T</i> - 8,631	[1]
$\underline{Ni}_{(m)} + \underline{O} = NiO_{(m)}$	$-202\ 500+73,5T$	24 348/T - 8,838	[1]
$\underline{Mn}_{(w)} + \underline{O} = MnO_{(w)}$	-352 418 + 61,67 <i>T</i>	42 389/ <i>T</i> - 7,418	[1]
$1/2\underline{\mathrm{Si}}_{(\mathrm{x})} + \underline{\mathrm{O}} = 1/2\mathrm{SiO}_{2(\mathrm{x})}$	-466 928 + 95,5 <i>T</i>	56 152/ <i>T</i> - 11,490	[1]
$\underline{\mathbf{C}}_{(\mathbf{r})} + \underline{\mathbf{O}} = \mathbf{CO}_{(\mathbf{r})}$	-114 390 - 85,8 <i>T</i>	13 759/ <i>T</i> + 10,320	[1]
$2/3\underline{\mathrm{Al}}_{(\mathrm{x})} + \underline{\mathrm{O}} = 2/3\mathrm{AlO}_{1,5(\mathrm{x})}$	-522 947 + 91,97 <i>T</i>	62 900/ <i>T</i> - 11,060	[1]
$1/2\underline{\mathrm{Ti}}_{(\mathrm{x})} + \underline{\mathrm{O}} = 1/2\mathrm{TiO}_{2(\mathrm{x})}$	-445000 +76,74T	53 524/ <i>T</i> - 9,230	[2]

Термодинамические данные для реакций взаимодействия кислорода с компонентами жидкой стали

#### Активность кислорода в жидкой восьмикомпонентной системе Fe–Cr–Ni–Mn–Si–C–Al–Ti

В работе [2] при расчетах раскисления жидкого металла ограничиваются расчетом активности кислорода в равновесии с каким-либо одним компонентом (раскислителем), при этом влиянием шлака пренебрегают. Для того, чтобы получить уравнение активности кислорода, равновесного со всеми компонентами жидкой стали, жидкого шлака и  $P_{\rm CO}$  в газовой фазе использованы выражения констант равновесия реакций из табл. 3:

$$K_{\text{FeO}} = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\underline{O}}a_{\text{Fe}}} \Longrightarrow a_{\text{FeO}} = K_{\text{FeO}}a_{\underline{O}}a_{\text{Fe}}; \qquad (2)$$

$$K_{\rm CrO_{1,5}} = \frac{a_{\rm CrO_{1,5}}^{2/3}}{a_{\rm O}a_{\rm Cr}^{2/3}} \Longrightarrow a_{\rm CrO_{1,5}}^{2/3} = K_{\rm CrO_{1,5}}a_{\rm Q}a_{\rm Cr}^{2/3};$$
(3)

$$K_{\rm NiO} = \frac{a_{\rm NiO}}{a_{\rm O} a_{\rm Ni}} \Longrightarrow a_{\rm NiO} = K_{\rm NiO} a_{\underline{\rm O}} a_{\rm Ni}; \qquad (4)$$

$$K_{\rm MnO} = \frac{a_{\rm MnO}}{a_{\rm Q} a_{\rm Mn}} \Longrightarrow a_{\rm MnO} = K_{\rm MnO} a_{\rm Q} a_{\rm Mn}; \qquad (5)$$

$$K_{\rm SiO_2} = \frac{a_{\rm SiO_2}^{1/2}}{a_{\rm O} a_{\rm Si}^{1/2}} \Longrightarrow a_{\rm SiO_2}^{1/2} = K_{\rm SiO_2} a_{\rm O} a_{\rm Si}^{1/2};$$
(6)

$$K_{\rm CO} = \frac{P_{\rm CO}}{a_{\rm O} a_{\rm C}} \Longrightarrow P_{\rm CO} = K_{\rm CO} a_{\underline{O}} a_{\rm C}; \tag{7}$$

$$K_{\text{AlO}_{1,5}} = \frac{a_{\text{AlO}_{1,5}}^{2/3}}{a_{\underline{0}}a_{\text{Al}}^{2/3}} \Longrightarrow a_{\text{AlO}_{1,5}}^{2/3} = K_{\text{AlO}_{1,5}}a_{\underline{0}}a_{\text{Al}}^{2/3};$$
(8)

$$K_{\text{TiO}_{2}} = \frac{a_{\text{TiO}_{2}}^{1/2}}{a_{\Omega}a_{\text{Ti}}^{1/2}} \Longrightarrow a_{\text{TiO}_{2}}^{1/2} = K_{\text{TiO}_{2}}a_{\Omega}a_{\text{Ti}}^{1/2}, \qquad (9)$$

где  $K_{MeO}$  – константа равновесия соответствующей реакции;  $a_{\rm M}$  и  $a_{\rm MO}$  – активности компонентов метал-

лического и оксидного растворов, соответственно;  $P_{\rm CO}$  – парциальное давление оксида углерода в газовой фазе.

Суммированием левых и правых частей выражений (2) - (9) получено уравнение равновесной активности кислорода со всеми компонентами металла, шлака и  $P_{\rm CO}$  в газовой фазе:

$$a_{\underline{O}} = \left(a_{\text{FeO}} + a_{\text{CrO}_{1,5}}^{2/3} + a_{\text{NiO}} + a_{\text{MnO}} + a_{\text{SiO}_{2}}^{1/2} + P_{\text{CO}} + a_{\text{AlO}_{1,5}}^{2/3} + a_{\text{TiO}_{2}}^{1/2}\right) / \left(K_{\text{FeO}}a_{\text{Fe}} + K_{\text{CrO}_{1,5}}a_{\text{Cr}}^{2/3} + K_{\text{NiO}}a_{\text{Ni}} + K_{\text{MnO}}a_{\text{Mn}} + K_{\text{SiO}_{2}}a_{\text{Si}}^{1/2} + K_{\text{CO}}a_{\text{C}} + K_{\text{AlO}_{1,5}}a_{\text{Al}}^{2/3} + K_{\text{TiO}_{2}}a_{\text{Ti}}^{1/2}\right). (10)$$

По уравнению (10) в работе рассчитана активность кислорода, равновесного со всеми компонентами легированного расплава, шлака и  $P_{\rm CO}$  в газовой фазе.

#### Активности компонентов жидкой стали 08X18H10T

Для расчета активности железа, хрома, никеля, марганца, кремния и углерода использована термодинамическая модель псевдосубрегулярного раствора для жидкой шестикомпонентной системы Ni–Cr–Fe–Mn–Si–C [3, 4]. В табл. 4 представлены энергетические параметры модели, использованные в расчетах. Результаты расчета активности этих компонентов для проб опытных плавок, отобранных во время внепечной обработки стали 08X18H10T, приведены в табл. 5. Активности алюминия и титана рассчитаны по мольным параметрам взаимодействия  $\varepsilon_i^j$ , полученным путем пересчета массовых параметров взаимодействия с использованием величин  $e_i^j$  [5]:

$$\ln \gamma_{AI} = \ln \gamma_{AI}^{\infty} + \varepsilon_{AI}^{AI} x_{AI} + \varepsilon_{AI}^{Cr} x_{Cr} + \varepsilon_{AI}^{Ni} x_{Ni} + \varepsilon_{AI}^{Mn} x_{Mn} + \\ + \varepsilon_{AI}^{Si} x_{Si} + \varepsilon_{AI}^{C} x_{C} + \varepsilon_{AI}^{Ti} x_{Ti}, \qquad (11)$$

$$\begin{split} & \text{где} \ \gamma_{Al}^{\infty} = 0,049; \ \epsilon_{Al}^{Al} = 5,3; \ \epsilon_{Al}^{Si} = 7; \ \epsilon_{Al}^{C} = 5,3; \ \epsilon_{Al}^{Cr} = {}_{Al}^{Ni} = \epsilon_{Al}^{Mn} = \\ & = \epsilon_{Al}^{Ti} = 0. \end{split}$$

#### Таблица 4

	Энергия смешения $Q_{ij}$ , кДж/моль									
	Cr	Ni	Si	Mn	С					
Fe	+2,2	$-7,5x_{\rm Fe} - 16x_{\rm Ni}$	$-112x_{\rm Fe} - 61x_{\rm Si}$	+5	$-5x_{\rm Fe} + 103x_{\rm C}$					
	Cr	-12	-88	$-12,5+0,0105 \cdot T$	-32					
		Ni	$-162x_{\rm Ni} - 107x_{\rm Si}$	$(-77 + 0.0109T)x_{\rm Ni} + (-64.5 + 0.0109T)x_{\rm Mn}$	+35					
			Si	$-63x_{\rm Si} - 134x_{\rm Mn}$	+81					
				Mn	$-35x_{\rm Mn} + 71x_{\rm C}$					
					С					

# Энергетические параметры модели псевдосубрегулярного раствора для жидкой шестикомпонентной системы Fe–Cr–Ni–Si–Mn–C [3, 4]

#### Таблица 5

Коэффициенты активности и активности компонентов в жидкой стали 08Х18Н10Т во время внепечной обработки

Номер плавки	Проба	$\gamma_{Fe}$	a <sub>Fe</sub>	$\gamma_{\rm Cr}$	a <sub>Cr</sub>	$\gamma_{Ni}$	a <sub>Ni</sub>	$\gamma_{Mn}$	a <sub>Mn</sub>
Номер плавки 1 2 3 Номер плавки 1 2 3 4 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	1	1,02	0,688	1,07	0,198	0,54	0,0529	0,99	0,0165
	2	1,02	0,688	1,07	0,198	0,54	0,0526	0,98	0,0173
2	1	1,01	0,697	1,06	0,198	0,58	0,0574	0,99	0,00554
2	2	1,01	0,695	1,07	0,198	0,55	0,0546	0,98	0,0112
2	1	1,01	0,700	1,07	0,194	0,56	0,0530	0,99	0,0109
3	2	1,01	0,700	1,07	0,194	0,55	0,0526	0,99	0,0109
Номер плавки	Проба	$\gamma_{Si}$	a <sub>si</sub>	$\gamma_{\rm C}$	$a_{\rm C}$	$\gamma_{Al}$	a <sub>Al</sub>	$\gamma_{Ti}$	a <sub>Ti</sub>
1	1	0,00099	0,0000073	0,80	0,00257	0,052	0,00024	0,021	0,000145
1	2	0,00092	0,0000072	0,81	0,00275	0,051	0,00021	0,022	0,000152
2	1	0,00116	0,0000073	0,80	0,00217	0,056	0,00016	0,020	0,000146
2	2	0,00093	0,0000060	0,79	0,00214	0,051	0,00012	0,018	0,000130
2	1	0,00097	0,000068	0,81	0,00258	0,052	0,00019	0,020	0,000135
3	2	0,00094	0,000070	0,81	0,00259	0,051	0,00017	0,022	0,000150

$$\ln \gamma_{\mathrm{Ti}} = \ln \gamma_{\mathrm{Ti}}^{\infty} + \varepsilon_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{Ti}} x_{\mathrm{Ti}} + \varepsilon_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{Cr}} x_{\mathrm{Cr}} + \varepsilon_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{Ni}} x_{\mathrm{Ni}} + \varepsilon_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{Mn}} x_{\mathrm{Mn}} + \varepsilon_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{Si}} x_{\mathrm{Si}} + \varepsilon_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{C}} x_{\mathrm{C}} + \varepsilon_{\mathrm{Ti}}^{\mathrm{Al}} x_{\mathrm{Al}}, \qquad (12)$$

 $\begin{array}{l} \text{где } \gamma_{Ti}^{\infty} = 0,004; \, \epsilon_{Ti}^{Ti} = 8,45; \, \epsilon_{Ti}^{Si} = 243,7; \, \epsilon_{Ti}^{Mn} = 9,7; \, \epsilon_{Ti}^{Mn} = \overset{Ni}{_{Ti}} = \\ = \epsilon_{Ti}^{C} = \epsilon_{Ti}^{Al} = 0. \end{array}$ 

#### Активности компонентов шлака

Для расчета активности оксидов в шлаке использована модель псевдорегулярного ионного раствора [6]. В табл. 6 представлены величины энергетических параметров модели псевдорегулярного ионного раствора, которые использованы для расчета активности компонентов шлака, а в табл. 7 приведены результаты расчета по каждому оксиду для проб опытных плавок стали 08X18H10T. Энергии смешения компонентов жидкого шлака с оксидами титана приняты равными нулю.

#### Термодинамический анализ восстановительного периода выплавки легированной стали 08X18H10T

Рассчитанные активности компонентов жидкой стали и шлака позволили по константам равновесия реакций взаимодействия с кислородом (см. табл. 3) и по измеренной температуре металла определить равновесную активность кислорода в жидкой стали 08X18H10T во время внепечной обработки по предложенному в работе уравнению (10). В табл. 8 представлено сравнение экспериментально измеренной [уравнение (1) по ЭДС и температуре] и равновесной активности кислорода [уравнение (10)] во время внепечной обработки стали 08X18H10T.

Во время внепечной обработки (продувка аргоном, вакуумирование, доводка до заданного состава и до заданной температуры) значения активности кислорода, как экспериментально измеренной, так и равновесной, понижаются. Ранее был исследован окислительный период на тех же опытных плавка стали 08X18H10T [7].

Энергия смешения Q <sub>ij</sub> , кДж/моль										
	MnO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	CrO <sub>1,5</sub>	AlO <sub>1,5</sub>	TiO <sub>2</sub>			
FeO	+15	-5	0	0	-116+0,056T	-63+0,038 <i>T</i>	0			
	MnO	-18	-26	-675 + 0,335T	0	-23	0			
		CaO	+42 -0,012 <i>T</i>	-141	-46	-108	0			
			MgO	-99	0	-25	0			
				SiO <sub>2</sub>	+175 - 0,103T	+194 - 0,087T	0			
					CrO <sub>1,5</sub>	+15	0			
						AlO <sub>1,5</sub>	0			

# Параметры модели псевдорегулярного ионного раствора для жидкой восьмикомпонентной системы FeO-MnO-CaO-MgO-SiO,-CrO<sub>15</sub>-AlO<sub>15</sub>-TiO, [6]

Таблица 7

### Коэффициенты активности и активности компонентов оксидного раствора во время восстановительного периода опытных плавок стали 08X18H10T

Номер плавки	Проба	$\gamma_{Fe^{2^+}}$	a <sub>FeO</sub>	$\gamma_{Mn^{2^+}}$	a <sub>MnO</sub>	$\gamma_{Si^{4+}}$	$a_{\rm SiO_2}$
1	1	2,32	0,011	0,64	0,0019	0,02	0,00039
1	2	2,96	0,016	0,79	0,0007	0,045	0,00065
2	1	2,07	0,019	0,68	0	0,012	0,00022
Z	2	1,97	0,012	0,62	0	0,0098	0,00018
2	1	2,21	0,011	0,61	0,0011	0,022	0,00049
3	2	2,35	0,009	0,63	0,0007	0,027	0,00064
Номер плавки	Проба	$\gamma_{Cr^{3+}}$	$a_{\rm CrO_{1,5}}$	$\gamma_{Al^{3+}}$	$a_{AlO_{1,5}}$	$\gamma_{Ti^{4^+}}$	a <sub>TiO2</sub>
1	1	0,83	0,0022	0,084	0,0218	2,34	0,16076
1	2	1,12	0,0026	0,115	0,0383	2,93	0,18464
2	1	0,56	0	0,051	0,0102	2,15	0,21874
2	2	0,54	0	0,044	0,0086	2,11	0,21324
	1	0,83	0,0017	0,093	0,0233	2,23	0,19449
3	2	0,92	0,0017	0,105	0,0286	2,36	0,19856

Выполненные электрохимические измерения в жидкой стали показали, что активность кислорода в течение восстановительного периода уменьшается на четыре порядка со значений  $a_{\Omega} \approx 300 \div 500 \cdot 10^6$  (конец окислительного периода [7]) до значений  $a_{\Omega} \approx 0.05 \div 0.2 \cdot 10^6$  (после обработки металла на АВОС). Система «металл-шлак-газовая фаза» в конце процесса раскисления приближается к состоянию равновесия.

Рассчитаны движущие силы [8] процесса раскисления в начале и в конце обработки жидкой стали на ABOC (см. табл. 8) по разности химических потенциалов фактического и равновесного кислорода:

$$A = \mu_{\underline{O}}^{\phi_{\mathrm{BKT}}} - \mu_{\underline{O}}^{p_{\mathrm{BBH}}} = RT \ln a_{\underline{O}}^{(E,T)} - RT \ln a_{\underline{O}}^{p_{\mathrm{BBH}}} =$$
$$= RT \ln \frac{a_{\underline{O}}^{(E,T)}}{a_{\underline{O}}^{p_{\mathrm{BBH}}}}.$$
(13)

Как видно из табл. 8, движущая сила процесса раскисления в конце внепечной обработки не превышает 10 кДж, что в 3 раза меньше движущей силы окислительного процесса (A = 30 кДж/моль [7]). Во время восстановительного периода активность кислорода значительно понижается, но не достигает равновесных значений. Процесс раскисления не достигает состояния термодинамического равновесия.

**Выводы.** Выполнен термодинамический анализ поведения кислорода при внепечной обработке легированной стали 08Х18Н10Т с использованием экспериментально измеренной (фактической) и расчетной (равновесной) активности кислорода. Установлено, что и фактическая и равновесная активности кислорода снижаются во время восстановительного периода плавки.

Рассчитанная по разности фактического и равновесного химического потенциалов кислорода движущая

#### Таблица 8

Номер	Пробо	Температура		ЭДС,	Активность ки	А,	
плавки	проба	°C	К	мВ	фактическая	равновесная	кДж/моль
1	1	1580	1853	-150	0,051	0,040	3,7
1	2	1560	1833	-147	0,045	0,031	5,7
C	1	1640	1913	-120	0,184	0,142	4,1
2	2	1575	1848	-135	0,068	0,054	3,5
2	1	1581	1854	-80	0,214	0,048	23
3	2	1570	1843	-129	0,073	0,042	8,5

#### Сравнение экспериментально измеренной и равновесной активности кислорода в жидкой стали 08X18H10T во время внепечной обработки

сила процесса раскисления в конце восстановительного периода не превышает 10 кДж/моль, что в 3 раза меньше движущей силы процесса окисления в конце продувки жидкой стали 08Х18Н10Т кислородом.

Показано, что активность кислорода при внепечной обработки стали 08Х18Н10Т уменьшается на четыре порядка, но процесс раскисления не достигает состояния равновесия.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
- Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

- 3. Алпатов А.В., Падерин С.Н. // Металлы. 2009. № 5. С. 21 – 29.
- Алпатов А.В., Падерин С.Н. // Электрометаллургия. 2009. № 9. С. 28 – 36.
- Steelmaking data source book, revised edition by the Japan Society for the Promotion of Science the 19th Committee on Steelmaking: Gordon and Breach Science Publishers. 1988. – 292 p.
- Падерин С.Н., Алпатов А.В // Электрометаллургия. 2008. № 9. С. 34 – 41.
- 7. Шильников Е.В., Алпатов А.В., Падерин С.Н. // Электрометаллургия. 2013. № 7. С. 25 – 31.
- **8.** Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. – М.: Мир, 2002. – 461 с.

© 2013 г. Е.В. Шильников, А.В. Алпатов, С.Н. Падерин Поступила 9 сентября 2013 г.