



УДК 669.15.621:541.12

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДА ХРОМА (II) В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Cr–Si–O

Л. П. Мойсов, Б. П. Бурылев

На основе полученной зависимости логарифма активности компонентов бинарных оксидных систем от основности шлака методом интерполяции определена активность оксида хрома (II) в системе CrO–SiO₂.

On the basis of the relation between of the logarithm of binary oxide systems components activity and basicity of slag got with interpolation method the data on chromium oxide (II) activity in the system CrO–SiO₂ have been obtained.

Ключевые слова: оксиды натрия, кальция, марганца и кремния; термодинамическая активность; основность; система оксид хрома (II) — оксид кремния (IV).

При сварке и наплавке легированных сталей, содержащих хром, формируется шлак с разным содержанием оксидов хрома Cr₂O₃ и CrO в зависимости от окислительных или восстановительных условий в шлаковой фазе.

Цель работы — на основании полученных зависимостей активностей составляющих силикатных расплавленных систем от их основности определить активность компонентов в системе CrO–SiO₂, для которой к настоящему времени нет опытных данных.

Для описания и прогнозирования физико-химических свойств шлаковых расплавов сварочного и металлургического производств и контактирующих с ними металла и газа необходимы критерии для связи состав — свойство с целью разработки новых технологий и совершенствования существующих.

Используемая часто основность шлака, для способов выражения которой только в работе [1] приводится 34 типа различных уравнений, может характеризовать состав только бинарных, квазибинарных (при постоянстве состава одного из компонентов трехкомпонентной системы) и тройных систем. Для более сложных систем вводятся часто произвольные коэффициенты перед добавляемыми компонентами.

Ранее [2] нами отмечена связь термодинамической активности компонентов с основностью шлаков, но отмечено и существенное ограничение использования основности шлака для описания его физико-химических свойств.

Недавно авторы работы [3] предложили модифицировать формулу, рекомендованную Международным институтом сварки, заменив массовые проценты на активности соответствующих компонентов. Если этим и будет учтено взаимодействие между составляющими (ранее оно учитывалось введением разных коэффициентов перед компонентами в формуле основности), то не снята основная трудность в отнесении ряда компонентов к основным или кислотным. Положение усугубляется для переходных металлов с разной степенью окисления, причем оксиды с низшей степенью проявляют основные свойства, а с высшей — кислотные. Например, оксид железа (II) имеет основной, а оксид железа (III) — кислотный характер. Такое же положение с оксидами марганца, хрома, ванадия, титана и многих других.

Основность шлаков является мерой их кислотно-основных свойств [4], которая для шлаков может быть описана различными моделями. Экспериментальные измерения ЭДС расплавленных шлаков систем CaO–Al₂O₃ и CaO–SiO₂ при температуре 1873 К могут быть использованы как измерения основности [5]. А так как ЭДС пропорциональна логарифму активности, то становится понятным, почему при небольших изменениях основности активность изменяется очень сильно [2]. Рассмотрим взаимосвязь основности с активностью компонентов для сильно взаимодействующих оксидных систем.

Система Na₂O–SiO₂. Опытные данные и расчетные формулы активностей компонентов приведены в работе [6]. Зависимости $\lg \alpha_{\text{Na}_2\text{O}}$ и $\lg \alpha_{\text{SiO}_2}$ от основности $B = x_{\text{Na}_2\text{O}}/x_{\text{SiO}_2}$ представлены на рис. 1.

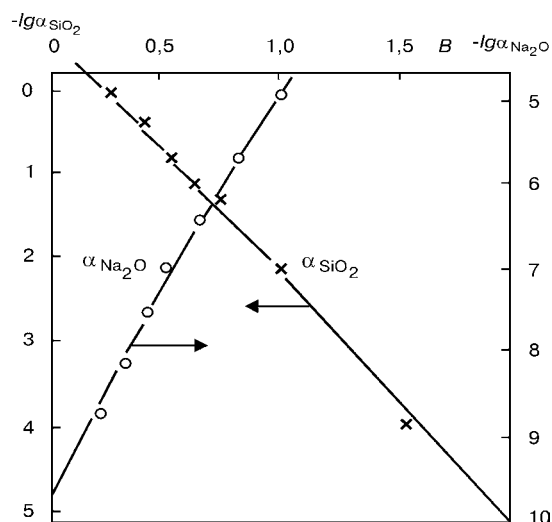


Рис. 1. Зависимость логарифма активности оксида натрия (I) и оксида кремния (IV) от их основности при температуре 1573 К

Здесь α_i — активность; x_i — мольная доля компонента i в расплаве.

Полученные зависимости описываются формулами:

$$\lg \alpha_{\text{Na}_2\text{O}} = -9,75 + 4,75 B; \quad (1)$$

$$\lg \alpha_{\text{SiO}_2} = 0,78 - 2,89 B. \quad (2)$$

Эти же уравнения могут служить для расчета основности, если известна активность компонентов:

$$B = 0,21 \lg \alpha_{\text{Na}_2\text{O}} + 2,053; \quad (3)$$

$$B = -0,35 \lg \alpha_{\text{SiO}_2} + 0,27. \quad (4)$$

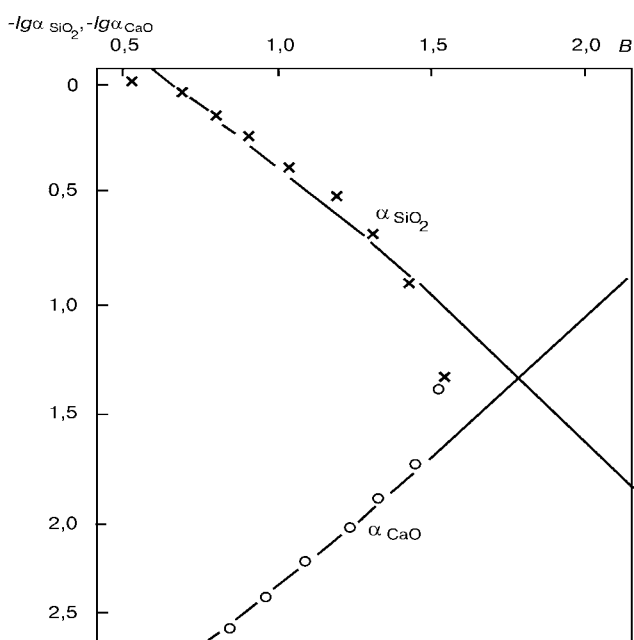


Рис. 2. Зависимость логарифма активности оксида кальция и оксида кремния (IV) от их основности при температуре 1873 К

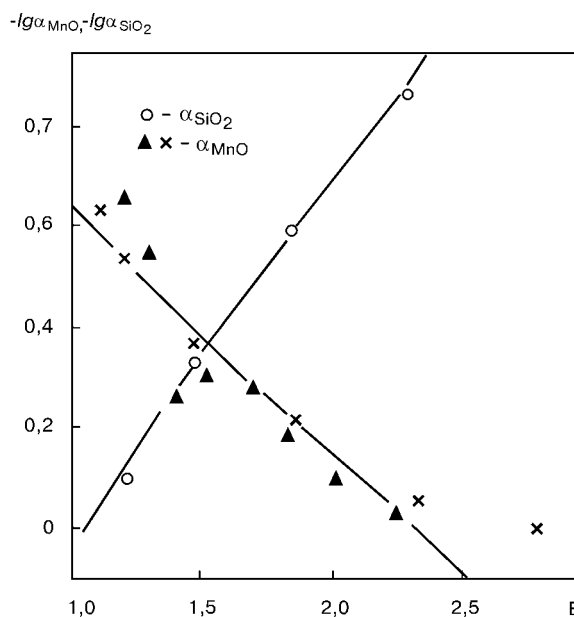


Рис. 3. Зависимость логарифма активности оксида марганца (II) и оксида кремния (IV) от их основности при температуре 1673 К

Система CaO–SiO₂. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал об активностях компонентов этой системы. Воспользуемся данными работы [7], полученными измерением ЭДС при 1873 К. Результаты определения активностей следующие:

x_{CaO}	0,34	0,39	0,43	0,46	0,49	0,52	0,54	0,56	0,58
α_{SiO_2}	1,0	0,85	0,70	0,56	0,40	0,29	0,20	0,12	0,045
α_{CaO}	0,0019	0,0025	0,0033	0,0044	0,0064	0,0090	0,012	0,018	0,039

Представленная на рис. 2 зависимость логарифмов активности компонентов от их основности $B = x_{\text{CaO}}/x_{\text{SiO}_2}$ может быть описана выражениями:

$$\lg \alpha_{\text{CaO}} = -3,375 + 1,25 B; \quad (5)$$

$$\lg \alpha_{\text{SiO}_2} = 0,82 - 1,35 B. \quad (6)$$

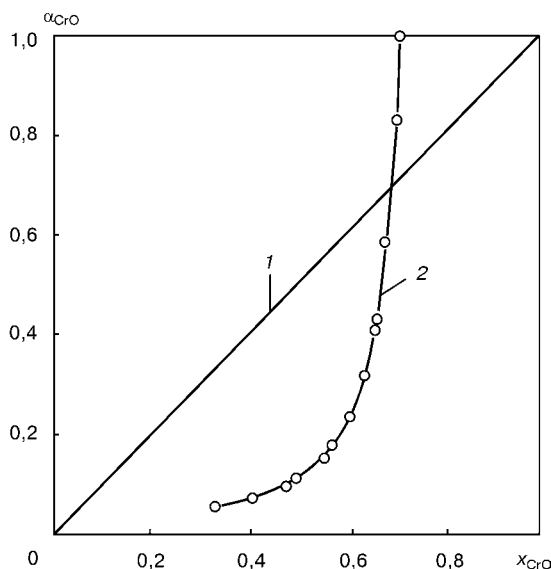


Рис. 4. Зависимость активности оксида хрома (II) от его мольной доли: 1 — теоретическая кривая (согласно закону Рауля); 2 — расчетная по уравнению (9)



Система MnO–SiO₂. Результаты экспериментальных измерений и расчетов активностей компонентов обсуждены ранее [8]. Данные более поздних исследований [9], выполненных при 1673 К методом химического равновесия, приведены на рис. 3, из которого следует, что:

$$\lg \alpha_{\text{MnO}} = -1,15 + 0,5 B; \quad (7)$$

$$\lg \alpha_{\text{SiO}_2} = 0,74 - 0,71 B. \quad (8)$$

Методом интерполяции коэффициентов уравнений (5) и (7) от порядкового номера оксидов металлов в пределах IV периода для $n = 68$ (CrO) получим

$$\lg \alpha_{\text{CrO}} = -1,595 + 0,65 \frac{x_{\text{CrO}}}{x_{\text{SiO}_2}}. \quad (9)$$

По этому выражению рассчитана концентрационная зависимость активности оксида хрома (II) от его мольной доли при температуре 1873 К (рис. 4). В системе CrO–SiO₂ наблюдаются значительные отрицательные отклонения от закона Рауля.

В приведенных уравнениях в случае различного выбора стандартного состояния для компонентов оксидной системы угол наклона всегда будет оставаться постоянным, а величина изотермической константы будет суммироваться со свободным членом уравнения активности.

Очевидная пропорциональность логарифма активности величине основности, т. е. $x_{\text{MeO}}/x_{\text{MO}}$, где MeO — основной, а MO — кислотный оксид, следует из общей теории расплавов оксидов, ранее проверенной [10] на оксидно-сульфидных расплавах.

Попытка найти количественные зависимости между активностями компонентов в тройных оксидных расплавах по данным работы [11] пока не привела к успеху.

Выводы

1. Для силикатных систем логарифм активности компонентов в бинарных расплавах пропорционален основности, что вытекает из общей теории оксидных расплавов.

2. Получены количественные зависимости логарифма активности от основности и обратная связь

основности с активностью компонентов бинарных оксидных расплавов, используемых в сварочном производстве.

3. Прогнозированы термодинамические активности оксида хрома (II) в системе CrO–SiO₂, которые свидетельствуют о больших отрицательных отклонениях от идеальности.

1. Zeke J. K spôsobu vyjadrovania zásaditosti zvárach taviv // Zvaranie. — 1980. — N 7. — S. 193–204.
2. Связь термодинамической активности компонентов с основностью шлаков и физико-химическими свойствами / Л. П. Мойсов, Б. П. Бурyleв, В. Г. Хохлов, А. И. Кретов // Применение результатов физико-химических исследований металлургических и шлаковых расплавов для разработки металлургических технологий. Тез. Всесоюз. семинара. 10–12 октября, 1985 г. — Челябинск, 1985. — С. 20–21.
3. Изучение свойств шлаковых расплавов применительно к обоснованию составов сварочных флюсов. I. Структура / В. Г. Кузьменко, В. И. Галинич, В. С. Токарев и др. // Автомат. сварка. — 1999. — № 11. — С. 38–48.
4. Ёкокава Т. Химические представления об основности расплавленных оксидов // Tetsu to Hagane. — 1982. — 68, N 1. — P. 26–33.
5. Caune E., Froberg M. G., Kapoor M. L. Über die Basizität flüssiger Schlacken der Systeme CaO–SiO₂ und CaO–Al₂O₃ // Arch. Eisenhüttenw. — 1978. — 49, N 6. — S. 271–274.
6. Бурyleв Б. П., Крицкая Е. Б., Мойсов Л. П. Расчет термодинамических функций сильно взаимодействующих расплавленных оксидных систем с помощью модельных уравнений из данных по измерению активности // Расплавы. — 1995. — № 1. — С. 58–64.
7. Sawamura K. Activity of CaO in the binary system CaO–SiO₂ // Tetsu to Hagane. J. Iron Steel Inst. Japan. — 1961. — V. 47. — P. 1873–1878.
8. Учет активностей компонентов в шлаковых расплавах на основе MnO–SiO₂ / Б. П. Бурyleв, Л. П. Мойсов, Е. Б. Крицкая, Н. Б. Костенко // Свароч. пр-во. — 1995. — № 2. — С. 21–26.
9. Sobandy A., Katayama H. G., Momono T. Thermodynamics of Mn–O interactions in liquid copper alloys and activities of MnO in MnO–SiO₂ slags // JSJI International. — 1997. — 37, N 6. — P. 552–556.
10. Бурyleв Б. П., Цемехман Л. Ш., Рябко А. Г. Термодинамические активности кислорода и серы в системах Fe–O и Fe–S // Изв. вузов. Черн. металлургия. — 1988. — № 2. — С. 3–4.
11. Бурyleв Б. П., Срывагин И. Т., Корпачев В. Г. Применение приближенных методов для расчета термодинамических свойств галогенидных, оксидных и металлургических систем. — Краснодар, 1986. — 463 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. 14.03.86. № 498-ХП-86.

ОАО «НИИМонтаж», Краснодар

Поступила 06.03.2001