

ТЕРМОДИНАМИКА УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ

О.И. Качурина, Б.И. Леонович, О.В. Платонова

Описаны термодинамические свойства растворов внедрения на основе железа. Раствор внедрения рассматривался как состоящий из двух подрешеток, одна из которых полностью заполнена основным элементом, в другой субрешетке часть мест занимают растворенные атомы, а вакансии рассматриваются как дополнительный «компонент» системы.

В черной металлургии при анализе процессов восстановления оксидов, науглероживания металла, образования карбидных и оксидных фаз основополагающими являются системы железо–углерод и железо–кислород. Для количественного описания этих процессов необходимо знать термодинамические характеристики как компонентов внедрения, так и растворителя. Однако системный анализ поведения этих элементов в различных гомогенных фазах в широком интервале концентраций и температур практически отсутствует. При расчетах преимущественно используется теория Вагнера для разбавленных растворов. Возможность обобщенного подхода к определению термодинамических характеристик появляется при аналитическом описании фазовых равновесий и построении соответствующей диаграммы состояния.

В настоящей работе описаны термодинамические свойства растворов внедрения на основе железа. При этом раствор внедрения рассматривается как состоящий из двух подрешеток [1]. Одна из них полностью заполнена основным элементом, в другой субрешетке часть мест занимают растворенные атомы, а вакансии (v) рассматриваются как дополнительный «компонент» системы.

При расчетах фазовых диаграмм необходимо знать концентрационную зависимость термодинамических функций раствора. Для растворов замещения обычно используется полиномиальная модель Редлиха–Кистера, согласно которой зависимость избыточной энергии Гиббса от состава для двойных систем имеет вид [2]:

$$G_m^{\text{изб}} = x_1 x_2 \sum^h L(x_1 - x_2)^h \quad (1)$$

где $^h L$ – коэффициенты полинома; x_1, x_2 – мольные доли компонентов раствора.

Хиллерт с сотрудниками [1, 3] применили это соотношение к металлическим растворам внедрения. В рамках этой подрешеточной модели мольная энергия Гиббса «трехкомпонентного» раствора выражается уравнением

$$G_m = y_i y_v G_{i,v}^0 + y_i y_j G_{i,j}^0 + RT \left[y_i \ln y_i + z(y_j \ln y_j + y_v \ln y_v) \right] + y_i y_j y_v ({}^0 L + (y_j - y_v) {}^1 L) + G_m^{\text{mag}}. \quad (2)$$

Здесь y_i, y_j – концентрации компонентов, пересчитанные с учетом вакансий: $y_i = x_i / (1 - x_j) = 1$, $y_j = (1/z)[x_j / (1 - x_j)]$, $y_v + y_j = 1$; x_i и x_j – мольные доли основного компонента и элемента внедрения соответственно; z – число позиций для внедрения элемента j в расчете на один атом растворителя i (для жидких расплавов и ГЦК-структур $z = 1$, для структуры с ОЦК-решеткой $z = 3$); $G_{i,v}^0$ и $G_{i,j}^0$ – стандартные значения энергии Гиббса гипотетического бинарного сплава; G_m^{mag} – магнитная составляющая энергии Гиббса, значение которой рассчитывали по формуле [4]

$$G_m^{\text{mag}} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau), \quad (3)$$

где $\tau = T/T_c$; $T_c = 1043$ К – критическая температура магнитного превращения железа; $\beta = 2,22$;

$$f(\tau) = \begin{cases} 1 - 0,90530\tau^{-1} - 0,153\tau^3 - 6,8 \cdot 10^{-3}\tau^9 - 1,53 \cdot 10^{-3}\tau^{15} & (\tau < 1); \\ -6,417 \cdot 10^{-2}\tau^{-5} - 2,037 \cdot 10^{-3}\tau^{-15} - 4,278 \cdot 10^{-4}\tau^{-25} & (\tau > 1). \end{cases} \quad (4)$$

Подставив в выражение (2) значения y_i , получим:

$$G_m = y_v G_{i_v}^0 + y_j G_{i_j}^0 + zRT(y_j \ln y_j + y_v \ln y_v) + y_j y_v [{}^0L + (y_j - y_v) {}^1L] + G_m^{\text{mar}}. \quad (5)$$

В соответствии с этой функцией уравнения парциальных молярных энергий Гиббса (химических потенциалов) компонентов бинарного металлического раствора на основе железа будут иметь вид

$$\bar{G}_j = G_{\text{Fe}_j}^0 + RT \ln \frac{y_j}{1 - y_j} + (1 - 2y_j) {}^0L_{jv}^{\text{Fe}} + (6y_j - 6y_j^2 - 1) {}^1L_{jv}^{\text{Fe}}, \quad (6)$$

$$\bar{G}_{\text{Fe}} = G_{\text{Fe}_v}^0 + zRT \ln(1 - y_j) + y_j^2 [{}^0L_{jv}^{\text{Fe}} + (4y_j - 3) {}^1L_{jv}^{\text{Fe}}] + G_{\text{Fe}}^{\text{mar}}.$$

Температурная зависимость параметров модели 0L и 1L , а также изменение энергии Гиббса при фазовом переходе элемента внедрения в железе относительно выбранного стандартного состояния приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температурная зависимость параметров гомогенных фаз системы

Фаза*	0L , Дж/моль	1L , Дж/моль	$G_j^0 - G_j^{0\text{ст}}$, Дж/моль
Система железо–углерод			
Ж	$-12223 - 17,669T$	0	$40245 - 1,648T$
α, δ	0	0	$108299 - 39,603T$
γ	$-21079 - 11,555T$	0	$67194 - 7,628T$
Система железо–кислород			
Ж_2	$433531,8 - 723,032T$	$-348172,5 + 358,1885T$	$-460697,5 + 522,6667T$
W	$-827292,3 + 52,745T$	$351027 - 71,943T$	$226174,5 + 97,103T$
Ж_1	$478592,3 - 201,009T$	0	$-595751,7 + 226,087T$
α, δ	0	0	$-185708,4 + 95,575T$
γ	0	0	$-152640,5 + 69,976T$

*Ж и Ж_1 – жидкий металлический расплав; α, δ, γ – твердый раствор на основе модификаций железа; Ж_2 – раствор жидких оксидов железа; W – вюстит FeO_{1+x}

При расчете координат линий двухфазного равновесия решали систему уравнений

$$\bar{G}_{i(l)}^{(f)} = \bar{G}_{i(l)}^{(f')} + \Delta_r G_{i(l)}^0(f' \rightarrow f), \quad (7)$$

где $\Delta_r G_{i(l)}^0(f' \rightarrow f) = G_{i(l)}^{0(f)} - G_{i(l)}^{0(f')}$ – изменение стандартной энергии Гиббса i -го (или j -го) компонента при фазовом переходе.

Температурные зависимости фазовых переходов железа определяли по формулам [4]:

$$G_{\text{Fe}}^{0(\text{Ж})} - G_{\text{Fe}}^{0(\gamma)} = -11274 + 163,878T - 22,03T \ln T + 0,0041755T^2, \quad \text{Дж/моль}, \quad (8)$$

$$G_{\text{Fe}}^{0(\alpha)} - G_{\text{Fe}}^{0(\gamma)} = 1462,4 - 8,282T + 1,15T \ln T - 0,00064T^2 + G_{\text{Fe}}^{\text{mar}}, \quad \text{Дж/моль}, \quad (9)$$

где $G_{\text{Fe}}^{\text{mar}}$ рассчитывается по уравнению (3).

Система железо–углерод. Изучению растворимости углерода в жидком железе (Ж), аустените (γ) и феррите (δ, α) посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования. При этом авторами предлагаются различные полиномиальные и интерполяционные уравнения для расчета численных значений активности углерода [5, 6]. Термодинамический расчет диаграммы состояния Fe–C с использованием настоящей модели впервые проведен Чипманом [7] и Агреном [8].

Парциальные энергии Гиббса компонентов бинарного раствора системы Fe–C в соответствии с уравнениями (6) будут иметь вид

$$\bar{G}_C = \bar{G}_{\text{Fe}_C} - \bar{G}_{\text{Fe}_v} = RT \ln \frac{y_C}{1 - y_C} + (1 - 2y_C) {}^0L_{Cv}^{\text{Fe}} + (6y_C - 6y_C^2 - 1) {}^1L_{Cv}^{\text{Fe}} + (G_{Cv}^0 - G_C^{0\text{rp}}), \quad (10)$$

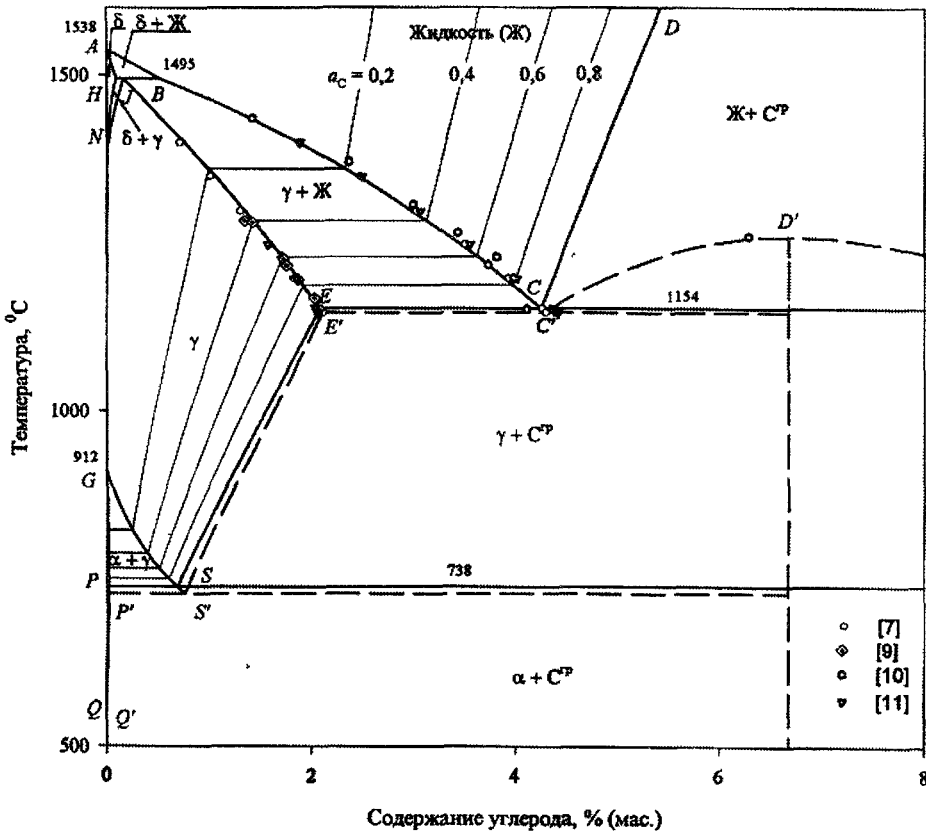
$$\bar{G}_{\text{Fe}} \equiv \bar{G}_{\text{Fe}_v} = G_{\text{Fe}_v}^0 + zRT \ln(1 - y_C) + y_C^2 {}^0L_{Cv}^{\text{Fe}} + y_C^2 (4y_C - 3) {}^1L_{Cv}^{\text{Fe}} + G_{\text{Fe}}^{\text{mar}}.$$

При расчетах координат линий двухфазных равновесий системы железо–углерод использованы параметры ${}^0L_{Cv}^{\text{Fe}}$ и ${}^1L_{Cv}^{\text{Fe}}$, а также энергии Гиббса фазовых переходов углерода относительно стан-

дартного состояния графита ($G_{Cv}^{0(f)} - G_C^{0rp}$) (f – индекс фазы) (табл. 1), приведенные в работе [8]. Результаты расчета, полученные при использовании этих зависимостей, анализировались по экспериментальным данным температурной зависимости концентрации углерода на линии двухфазного равновесия аустенит (HE) + жидкий расплав (BC) [7, 9–11], предельной растворимости углерода в аустените (ES) [12] и в жидком расплаве (CD) [7, 13], а также по данным о концентрационной зависимости активности углерода в гомогенных фазах при различных температурах [6, 14].

При расчете метастабильных равновесий с участием цементита принята следующая температурная зависимость изменения энергии Гиббса при образовании Fe_3C [8]:

$$\Delta_f G_T^0(Fe_3C) = G_{Fe_3C}^0 - 3G_{Fe}^{0\gamma} - G_C^{0rp} = 39828 - 193,296T + 22,3452T \ln T, \text{ Дж/моль.} \quad (11)$$



Результаты расчета представлены на диаграмме состояний системы железо–углерод (рис. 1), а значения координат точек невариантных превращений и тип этих превращений приведены в табл. 2.

Рис. 1. Диаграмма состояния системы Fe–C

Таблица 2

Характеристика невариантных превращений в системе железо–углерод

Реакция*	Концентрация углерода в равновесных фазах, % мас.			T, °C	Тип реакции
Система железо–углерод					
$Fe(ж) \leftrightarrow \delta-Fe$	0	0	–	1538	Кристаллизация
$\delta-Fe \leftrightarrow \gamma-Fe$	0	0	–	1394,5	Полиморфное превращение
$\gamma-Fe \leftrightarrow \alpha-Fe$	0	0	–	911,76	
$\delta + Ж \leftrightarrow \gamma$	0,09	0,52	0,18	1495	Перитектическая
$Ж \leftrightarrow \gamma + C^{rp}$	4,26	2,08	100	1154	Эвтектическая
$\gamma \leftrightarrow \alpha + C^{rp}$	0,69	0,02	100	738	Эвтектоидная
Система железо–цементит					
$Fe_3C(тв) \leftrightarrow Fe_3C(ж)$	7,67	7,67	–	1262	Плавление
$Ж \leftrightarrow \gamma-Fe_3C$	4,29	2,10	7,67	1148	Эвтектическая
$\gamma \leftrightarrow \alpha-Fe_3C$	0,77	0,02	7,67	727	Эвтектоидная

* Значения концентрации углерода приведены для последовательности фаз в уравнении для химической реакции.

Система железо–кислород. Система Fe–O остается наиболее важной для металлургии. Однако, несмотря на многочисленные исследования физико-химических свойств веществ этой системы, её диаграмма состояния полностью не изучена [18–21]. Недостаточной и противоречивой является информация о системе при температурах ниже 700 °С и выше ~1200 °С, при которых экспериментальные исследования свойств её затруднены. Усложняет анализ системы и то обстоятельство, что конденсированные вещества являются соединениями переменного состава; их свойства зависят не только от внешних параметров, но и от химического состава. В этой связи попытки теоретического описания свойств системы представляют значительный интерес.

Парциальные молярные энергии Гиббса кислорода и железа в твердых и жидких растворах выражаются формулами аналогичными системе Fe–C. Первое из уравнений соотношения (6) и найденные значения ${}^0L_{Ov}^{Fe}$, ${}^1L_{Ov}^{Fe}$ и $(G_{Ov}^0 - \frac{1}{2}G_{O_2}^0)$ (табл. 1) дают возможность получить температурную зависимость равновесного давления кислорода (атм.) над его растворами в железе:

$$\lg p_{O_2}^{ж_1} = 2 \lg c_O + c_O \left(-\frac{1000}{T} + 0,42 \right) - \frac{12240}{T} - 1,38; \quad [18] \quad (12)$$

$$\lg p_{O_2}^{\alpha,\delta} = 2 \lg c_O - \frac{19401,5}{T} + 5,0308; \quad (13)$$

$$\lg p_{O_2}^{\gamma} = 2 \lg c_O - \frac{15946,8}{T} + 3,31062, \quad (14)$$

где c_O – концентрация кислорода в растворе, выраженная в мол. %.

При растворении газообразного кислорода парциальная молярная энергия Гиббса (химический потенциал) кислорода в вюстите (W) и расплаве ($Ж_2$) с комплексной решеткой по кислороду может быть выражена уравнением

$$\bar{G}_O = \frac{1}{2} RT \ln p_{O_2} = RT \ln(1 - y_{Fe}) + y_{Fe}^2 [{}^0L_{Fev}^O + (4y_{Fe} - 3) {}^1L_{Fev}^O] + \left(G_{Ov}^0 - \frac{1}{2} G_{O_2}^0 \right), \quad (15)$$

где $G_{Ov}^0 - \frac{1}{2} G_{O_2}^0$ – изменение энергии Гиббса при растворении кислорода в оксидной фазе; $G_{O_2}^0$ – энергия Гиббса чистого газообразного кислорода при давлении 1 атм.

Если состав вюстита выражать формулой FeO_{1+x} , то уравнение (15) будет иметь вид:

$$\bar{G}_O = RT \ln \frac{x}{1+x} + \left(\frac{1}{1+x} \right)^2 {}^0L_{Fev}^O + \frac{1-3x}{(1+x)^3} {}^1L_{Fev}^O + \left(G_{Ov}^0 - \frac{1}{2} G_{O_2}^0 \right). \quad (16)$$

Полученные термодинамические соотношения позволили рассчитать диаграмму состояния системы железо – кислород в области существования вюстита и растворов кислорода в жидком и твердом железе. Результаты расчета представлены на рис. 2. Координаты точек невариантных превращений и их тип приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика невариантных превращений в системе железо–кислород

Реакция	Концентрация кислорода в равновесных фазах, % мол.			T, °C	Тип реакции
$\gamma + W \leftrightarrow \alpha$	0,00069	51,27	0,0027	912	Перитектоидная
$\delta \leftrightarrow \gamma + Ж_2$	0,027	0,018	50,87	1392	Метатектическая
$Ж_1 \leftrightarrow \delta + Ж_2$	0,58	0,032	50,49	1528	Монотектическая
$Ж_2 \leftrightarrow \gamma + W$	50,94	0,017	51,22	1371	Эвтектическая
$W \leftrightarrow \alpha + Fe_3O_4$	51,61	~0	57,14	558	Эвтектоидная
$Ж_2 + Fe_3O_4 \leftrightarrow W$	54,14	~57,14	54,36	1424	Перитектическая
$Ж_2 \leftrightarrow Fe_3O_4$	57,143	57,143	–	1597	Кристаллизация

При определении границ сосуществования гомогенного вюстита, жидких оксидов и растворов кислорода в железе в различных полиморфных и агрегатных состояниях использовали следующие уравнения для давления p_{O_2} (атм), отвечающего равновесию двух конденсированных фаз, указанных в надстрочном индексе:

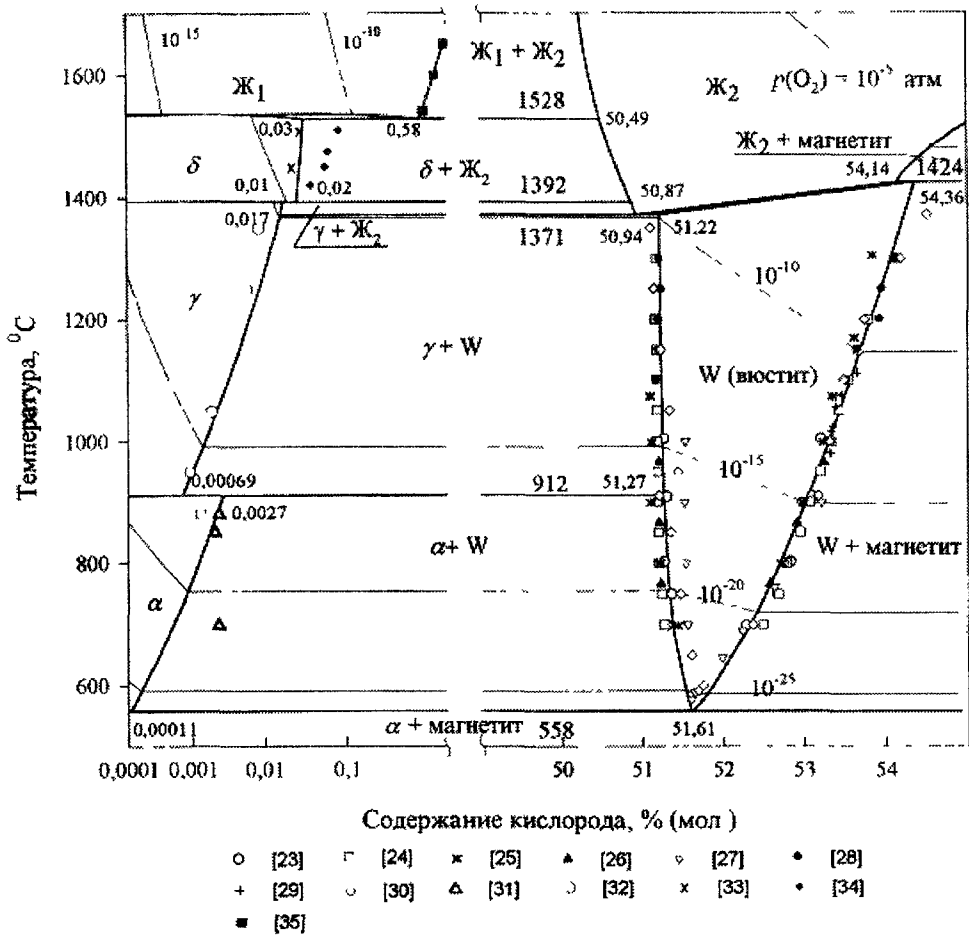


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Fe–C

$$\lg p_{\text{O}_2}^{\alpha/W} = -\frac{27258,5}{T} + 6,53828; \quad (17)$$

$$\lg p_{\text{O}_2}^{\gamma/W} = -\frac{27637,333}{T} + 6,85789; \quad (18)$$

$$\lg p_{\text{O}_2}^{\gamma/\text{Ж}_2} = -\frac{23189,9}{T} + 4,15265; \quad (19)$$

$$\lg p_{\text{O}_2}^{\delta/\text{Ж}_2} = -\frac{23120,6}{T} + 4,11104; \quad (20)$$

$$\lg p_{\text{O}_2}^{\text{Ж}_1/\text{Ж}_2} = -\frac{24410,3}{T} + 4,82716; \quad (21)$$

$$\lg p_{\text{O}_2}^{W/\text{Fe}_3\text{O}_4} = -\frac{28485,77}{T} + 9,293487 \lg T - 19,24324; \quad (22)$$

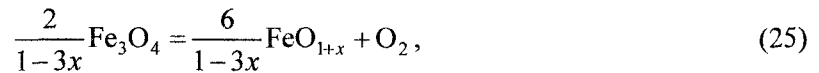
$$\lg p_{\text{O}_2}^{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3} = -\frac{21158}{T} + 8,257 \lg T - 14,4926. \quad (23)$$

В приведенных соотношениях и далее давление кислорода (и других газов) выражено в атмосферах, а температура в Кельвин. Уравнения (17)–(22) были получены обработкой результатов расчетов соответствующих равновесий, а зависимость (23) заимствована из работы [22]. Результаты расчета хорошо согласуются с опытными данными Даркена и Гурри [21] и оценками этих линий, приведенными в работе [19]

Система железо–углерод–кислород. Процессы взаимодействия оксидов металлов с углеродом неоднократно были предметом экспериментального и теоретического исследования и доста-

точно подробно изложены в литературе [16, 17]. При этом надежно определены температуры начала процессов восстановления оксидов и составы равновесной газовой фазы. Однако количественный расчет состава образующегося при восстановлении металла представляет определенные трудности, поскольку связан с выбором термодинамической модели, адекватно описывающей поведение двух элементов внедрения (углерода и кислорода) в металлической подрешетке.

В бинарной системе железо–кислород существуют оксиды: Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнетит и FeO_{1+x} – вюстит, диссоциацию которых можно описать следующими уравнениями химических реакций:



Температурная зависимость равновесного давления кислорода, отвечающая приведенным реакциям, определяется уравнениями (17)–(23). Комбинирование равновесий реакций (24)–(26) позволяет определить характер фазовых превращений в исследуемой системе в зависимости от равновесного давления кислорода и температуры. При заданной температуре имеется только одно значение кислородного потенциала, обеспечивающее равновесное сосуществование трех конденсированных фаз.

Значение кислородного потенциала может быть также задано составом газовой смеси $\{\text{CO}-\text{CO}_2\}$



$$\lg K_{p(27)} = \frac{29791}{T} + 1,69 \cdot 10^{-4} T - \frac{32400}{T^2} - 9,495 \quad [15].$$

Комбинирование констант равновесия реакций (24)–(26) и (27) позволяет выявить термодинамические закономерности восстановления оксидов железа углеродсодержащими газовыми смесями. В присутствии углерода соотношение $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ в газовой фазе (и кислородного потенциала p_{O_2}) задается реакцией



$$\lg K_{p(28)} = -\frac{9369,54}{T} - 0,502766 \lg T - 1,47 \cdot 10^{-4} T + \frac{42207,11}{T^2} + 11,20291 \quad [15].$$

Если в системе присутствует свободный углерод, то кривая Будуара отвечает равновесию графита с магнетитом, вюститом либо насыщенными железоуглеродистыми растворами в модификации α , γ и жидким расплавом (Ж_1). В случае гомогенной металлической фазы при вычислении константы равновесия $K_{p(28)}$ необходимо учитывать активность растворенного в металле углерода. Внедрение углерода в железную матрицу, содержащую растворенный кислород, существенно меняет характер границ двухфазных областей в металле.

На рис. 3 представлены значения $\lg p_{\text{O}_2}$, соответствующие сосуществованию двух конденсированных фаз, в зависимости от температуры. Кривые на этом рисунке определяют области устойчивости двух оксидов или металлических фаз, металла и оксидов либо насыщенных углеродом растворов на основе железа. Штриховые линии обозначают границы фазовых областей металла в различных агрегатных состояниях, соответствующих системе железо–кислород.

В области гомогенности вюстита FeO_{1+x} и жидких оксидов тонким линиям отвечают изоконцентрационные составы. Значения x в нестехиометрическом вюстите (W) и жидких оксидах (Ж_2) определяли по зависимости давления кислорода от температуры и состава равновесной фазы, представленной уравнением (16).

Состояние металлической фазы в зависимости от состава углеродсодержащей газовой фазы и температуры представлено на рис. 4. Координаты линий двухфазного равновесия в металле ($\alpha + \gamma$, $\gamma + \delta$, $\delta + \text{Ж}_1$, $\gamma + \text{Ж}_1$) и металла с оксидами рассчитывали по значениям K_p реакции (28) и значениям парциальных молярных энергий Гиббса компонентов трехкомпонентного раствора железо–углерод–кислород

$$\begin{aligned} \bar{G}_{Fe} &= G_{Fe}^0 + zRT \ln(1 - y_C - y_O) + y_C^2 \cdot {}^0L_{Cv}^{Fe} + y_O^2 \cdot {}^0L_{Ov}^{Fe} + G_{Fe}^{Mar}, \\ \bar{G}_C &= RT \ln \frac{y_C}{1 - y_C - y_O} + (1 - 2y_C - y_O) {}^0L_{Cv}^{Fe} + (G_{Cv}^0 - G_C^{0gp}), \\ \bar{G}_O &= RT \ln \frac{y_O}{1 - y_O - y_C} + (1 - 2y_O - y_C) {}^0L_{Ov}^{Fe} + (G_{Ov}^0 - \frac{1}{2}G_{O_2}^0). \end{aligned} \quad (29)$$

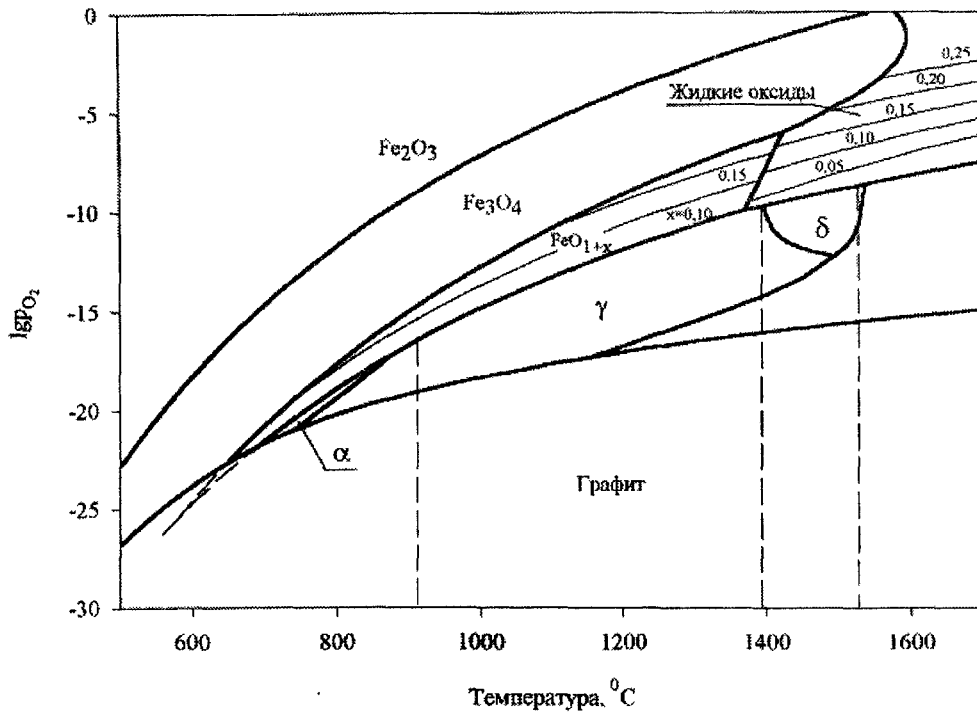


Рис. 3. Влияние углерода на фазовые равновесия в системе Fe-C

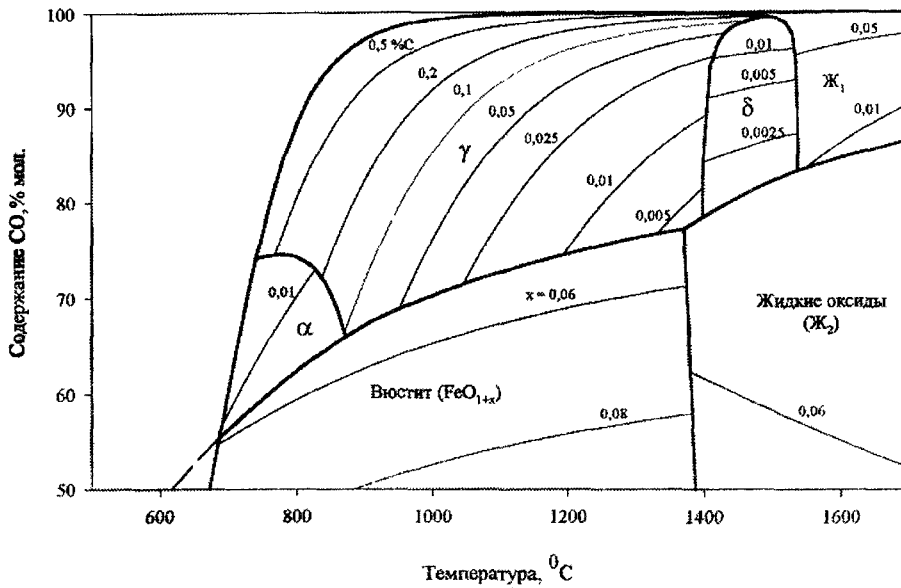


Рис. 4. Науглероживание железа при восстановлении оксидов

Рассчитанные по уравнениям (29) значения активности углерода позволяют определить из соотношения для $K_{p(28)}$ при заданной температуре (или концентрации CO в газовой фазе) равновесное содержание CO (мол. %) (либо температуру двухфазного равновесия). Таким образом, задаваясь температурой и составом газовой фазы, можно предсказать значение равновесной концентрации углерода в металлической фазе.

Более полное представление о характере фазовых равновесий можно получить из диаграммы, построенной в координатах температура–содержание углерода в металле (рис. 5). В этом случае диаграмма представляет собой политермическую поверхность растворимости углерода и кислорода в железе. Тонкими линиями отвечают изобары кислорода, равновесного с конденсированными фазами. Правая часть диаграммы отвечает состоянию насыщенных железоуглеродистых сплавов. При низких концентрациях углерода металлические фазы будут находиться в равновесии с жидкими и твердыми оксидами. В табл. 4 приведены результаты расчета содержания углерода в металле и $\lg p_{O_2}$ в газовой фазе для невариантных равновесий в системе Fe–C–O.

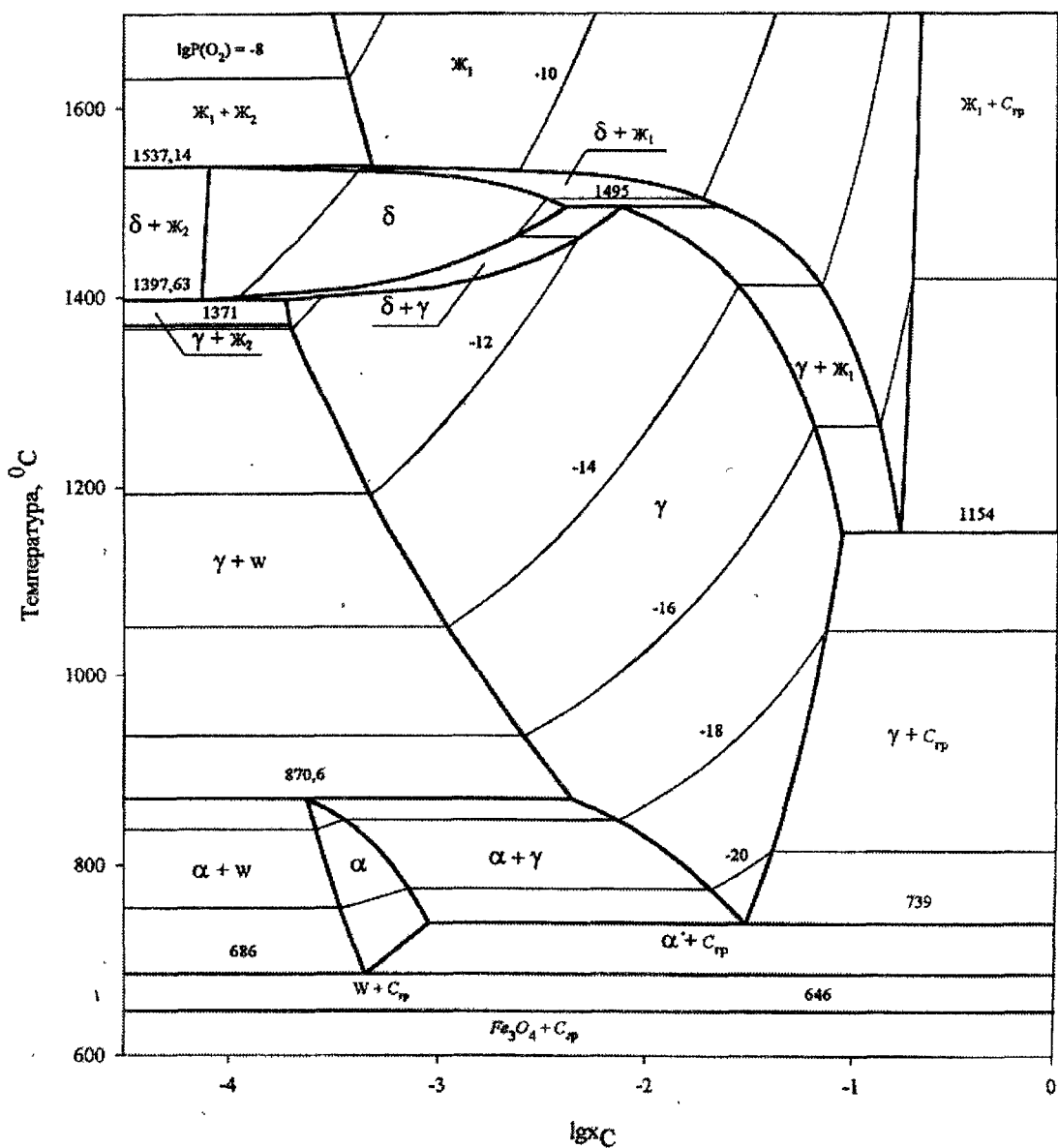


Рис. 5. Фазовые равновесия в системе Fe–C–O

Нонвариантные равновесия в системе Fe–C–O

$t, ^\circ\text{C}$	Реакция	$\lg p_{\text{O}_2}, (\text{атм})$	Содержание углерода, % мас.			Тип превращения
1537,14	$\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2 \leftrightarrow \delta$	-8,66	0,0103	–	0,0017	Синтектическое
1495	$\delta + \text{Ж}_1 \leftrightarrow \gamma$	-12,25	0,0898	0,518	0,1669	Перитектическое
1397,63	$\delta \leftrightarrow \text{Ж}_2 + \gamma$	-9,73	0,0016	–	0,0040	Метатектическое
1371	$\text{Ж}_2 \leftrightarrow \text{W} + \gamma$	-9,95	–	–	0,0042	Эвтектическое
1154	$\text{Ж}_1 \leftrightarrow \gamma + \text{C}_{\text{гр}}$	-17,33	4,256	2,085	100	Эвтектическое
870,6	$\gamma + \text{W} \leftrightarrow \alpha$	-17,30	0,09635	–	0,00505	Перитектоидное
739	$\gamma \leftrightarrow \alpha + \text{C}_{\text{гр}}$	-21,00	0,678	0,0196	100	Эвтектоидное
686	$\alpha \leftrightarrow \text{W} + \text{C}_{\text{гр}}$	-21,90	0,00997	–	100	Эвтектоидное

Выводы

С использованием термодинамической модели растворов внедрения рассчитаны и построены диаграммы состояния железо – углерод, железо – кислород и железо –углерод – кислород. Определены значения концентраций и температур, отвечающих нонвариантным равновесиям в этих системах. Установлены концентрационные и температурные пределы равновесного сосуществования оксидов железа с металлическими фазами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по проекту р2001 ур чел-02-17.

Литература

- Hillert M., Staffanson L.I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // Acta Chemica Scandinavica. – 1970. – V. 24, № 10. – P. 3618–3626.
- Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. – М.: Металлургия, 1987. – 240 с.
- Hillert M., Jansson B., Sundman B., Agren J. A two-sublattice model for molten Solutions with different tendency for ionization // Met. Trans. – 1985. – V. 16A. – P. 261–266.
- Hertzman S., Sundman B. A thermodynamic analysis of the Fe–Cr system // Met. Transaction. – 1987. – V. 18A. – P. 175–187.
- Ban-Ya S., Elliott J., Chipman J. Thermodynamics of austenitic Fe–C alloys // Metall. Trans. – 1970. – V. 1. – P. 1313–1320.
- Бурылев Б.П. Термодинамика металлических растворов внедрения. – Изд-во Ростовского университета, 1984. – 160 с.
- Chipman J. Thermodynamics and phase diagram of the Fe–C system // Metall. Trans. – 1972. – V. 3. – P. 56–63.
- Agren J. A Thermodynamic Analysis of the Fe–C and Fe–N Phase Diagrams // Metal. Trans. – 1979. – V. 10A. – P. 1847–1852.
- Benz M., Elliott J. Линия солидуса аустенита и пересмотр диаграммы железо–углерод // Trans. TMS-AIME. – 1961. – V. 221. – P. 323–331.
- Buckley R.A., Hume-Rothery W.J. Liquidus and Solidus relations in iron-rich iron-carbon alloys // Iron Steel Inst. – 1960. – V. 196, № 12. – P. 403–406.
- Chicco B., Thorpe W.R. Experimental determination of the austenite + liquid phase boundaries of the Fe–C system // Met. Trans. – 1982. – V. 13A, № 7. – P. 1293–1297.
- Шюлер П., Эркенс Г.-В. Измерение активности углерода в сплавах Fe–X–C в интервале температур от 900 до 1100 °С при метано-водородной равновесной системе. Пер. № В-64287. – М.: Всесоюзный центр переводов научно-технической литературы и документации, 1981. – 23 с.
- Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. – М., Металлургия, 1973. – 760 с.
- Gocken N. A. Comments on the activity of carbon in liquid iron // Steel research. – 1994. – V. 65, № 4. – P. 125–127.
- Краткий справочник физико-химических величин: Изд. 8-е, перераб. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 233 с.

16. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 1. Реакции между газообразными и твердыми фазами.
17. Леонидова М.Н., Шварцман Л.А., Шульц М. Физико-химические основы взаимодействия металлов с контролируруемыми атмосферами. – М.: Metallurgia, 1980. – 264 с.
18. Wriedt H.A. The Fe–O (Iron-Oxygen) System // Journal of Phase Equilibria. – 1991. – V. 12, № 2. – P. 170–200.
19. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н., Варшавский М.Т., Михайлов Г.Г. Физико-химические свойства вюститита и его растворов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.
20. Sundman B. An Assessment of the Fe–O System // Journal of Phase Equilibria. – 1991. – V. 12, № 1. – P. 127–140.
21. Darken L.S., Gurry R.W. The System Iron-Oxygen. I. The wustite field and related equilibria // J. Amer. Chem. Soc. – 1945. – V. 67. – P. 1398–1412; The system iron-oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases // J. Amer. Chem. Soc. – 1946. – V. 68. – P. 798–816.
22. Jacobsson E. Solid state em Studies of the Systems FeO–Fe₃O₄ and Fe₃O₄–Fe₂O₃ in the temperature range 1000–1600 K // Scand. J. Metallurgy. – 1985. – V. 14. – P. 252–256.
23. Ackermann R.J., Sandford R.W. A Thermodynamic Study of the Wustite Phase // USAEC, Argonne Nat. Lab., Rep. ANL-7250. – 1966.
24. Лыкасов А.А., Кузнецов Ю.С., Пилько Е.И., Шишков В.И., Кожеуров В.А. Термодинамика вюститита // ЖФХ. – 1969. – Т. 43, № 12. – С. 3124–3125.
25. Campserveux J., Boureau G., Picard C., Gerdanian P. Determination of the Boundaries of the Iron Protoxide Domain at High Temperature // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. – 1969. – V. 6. – P. 165–174.
26. Rizzo F.E., Smith J.V. Coulometric Titration of Wustite // J. Physi. Chem. – 1968. – V. 72, № 2. – P. 485–488.
27. Asao H., Ono K., Yamaguchi A., Moriyama J. Thermodynamic Properties of Wustite (FeO_{1+y}) // Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ. – 1970. – V. 33. – P. 66–70.
28. Takayama E., Kimizuka N. Thermodynamic Properties and Subphases of Wustite Field Determined by Means of Thermogravimetric Method the Temperature Range of 1100–1300 °C // J. Electrochem. Soc. – 1980. – V. 127(4). – P. 970–976.
29. Giddings R.A., Gordon R.S. Solid-State Coulometric Titration: Critical Analysis and Application to Wustite // J. Electrochem. Soc. – 1974. – V. 121, № 6. – P. 793–800.
30. Vallet P. The Fe–O (Iron-Oxygen) Phase Diagram in the Range of the Nonstoichiometric Monoxide and Magnetite at the Fe-Rich Limit: Reduction Diagrams // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1989. – V. 10, № 3. – P. 209–218.
31. Sifferlen R. On the Subject of the Insolubility of Oxygen in Zone-Refined α -Iron // C.R. Acad. Sci. (Paris). – 1958, № 247. – P. 1608–1611.
32. Swisher J.H., Turkdogan E.T. Solubility, Permeability and Diffusivity of Oxygen in Solid Iron // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1967, № 239. – P. 426–431.
33. Hepworth M.T., Smith R.P., Turkdogan E. T. Solubility, Permeability and Diffusivity of Oxygen in BCC Iron // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1966, № 236. – P. 1278–1283.
34. Tankins E.S., Gokcen N.A. Solubility of Oxygen in Delta Iron // Trans. ASM. – 1961, № 53. – P. 843–852.
35. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами: Справочник. – М., Metallurgia, 1975. – 296 с.