

## АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ «ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА – УГЛЕРОД – СО – СО<sub>2</sub>»

Г.Г. Михайлов, Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина, А.С. Чернуха

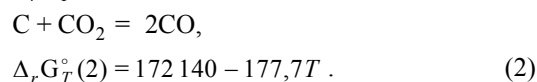
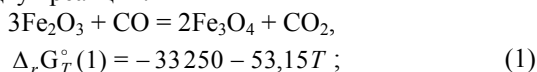
При расчетах равновесных параметров, реализующихся при восстановлении оксидов железа в атмосфере «СО–СО<sub>2</sub>» в присутствии углерода, использовались термодинамические характеристики реакций восстановления оксидов железа, реакции газификации углерода и диаграмм состояния «железо – кислород» и «железо – углерод». Определены не только состав газовой фазы, но и составы конденсированных фаз (вюстита и насыщенного углеродом железа). Температура полного восстановления железа 955 К. Равновесная температура появления жидкого железа при косвенном восстановлении оксидов железа около 1427 К. Получающееся при восстановлении железо насыщено углеродом, равновесная концентрация которого при температурах выше 955 К соответствует диаграмме состояния «железо – углерод».

Термодинамические параметры процессов цементации железа и обезуглероживания сталей и чугунов согласуются с равновесной фазовой диаграммой системы «FeO<sub>1+x</sub>–Fe–CO–CO<sub>2</sub>–углерод».

*Ключевые слова:* оксиды железа, углерод, восстановление, фазовые равновесия, активность углерода, насыщенные растворы.

При анализе процессов косвенного восстановления оксидов железа в газовой смеси СО–СО<sub>2</sub> в присутствии углерода ограничиваются иллюстративной информацией, дополненной сведениями о температурах восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, о температурах начала и конца восстановления вюстита FeO<sub>1+x</sub>. В статье приводится полная количественная информация о равновесных параметрах таких систем. В расчетах использовались справочные данные о стандартном изменении энергии Гиббса (ΔG<sub>T</sub>, Дж) реакций, приведенные в монографии [1].

Четырехфазная невариантная система «Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–С–СО–СО<sub>2</sub>» характеризуется равновесием двух реакций:



Для определения равновесных параметров решается система трех уравнений:

$$K_p(1) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\circ(1)}{RT}} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}};$$

$$K_p(2) = e^{-\frac{\Delta_r G_T^\circ(2)}{RT}} = \frac{x_{\text{CO}}^2 P}{x_{\text{CO}_2}};$$

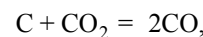
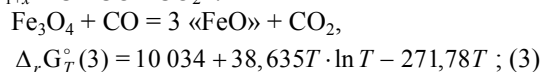
$$x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1.$$

Результат решения с учетом равенства  $x_{\text{CO}}(1) = x_{\text{CO}}(2)$  таков:

$$1 - \sqrt{1 + 4P \exp\left(\frac{20705}{T_A} - 21,374\right)} + 2 \exp\left(\frac{4000}{T_A} + 6,393\right) = 0.$$

При  $P = 1$  атм следуют такие параметры восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:  $T_A = 371$  К,  $p_{\text{CO}} = 3,59 \cdot 10^{-8}$  атм,  $x_{\text{CO}_2} \approx 1$ .

Аналогичные соотношения характеризуют четырехфазную невариантную систему «Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–FeO<sub>1+x</sub>–С–СО–СО<sub>2</sub>»:



$$\Delta_r G_T^\circ(2) = 172140 - 177,7T;$$

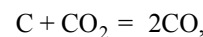
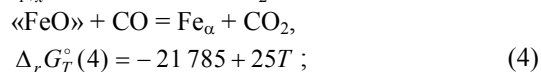
$$K_p(3) = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}; \quad K_p(2) = \frac{x_{\text{CO}}^2 P}{x_{\text{CO}_2}}; \quad x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1;$$

$$1 - \sqrt{1 + 4P \exp\left(\frac{20705}{T_B} - 21,374\right)} + 2 \exp\left(\frac{1207}{T_B} + 4,647 \ln T_B - 32,69\right) = 0;$$

$$T_B = 917 \text{ К}; \quad x_{\text{CO}} = 0,419; \quad x_{\text{CO}_2} = 0,581;$$

$$p_{\text{CO}} = 0,419 \text{ атм}$$

и четырехфазную невариантную систему «FeO<sub>1+x</sub>–Fe–С–СО–СО<sub>2</sub>»:



$$\Delta_r G_T^\circ(2) = -172140 - 177,7T;$$

$$K_p(4) = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}; \quad K_p(2) = \frac{x_{\text{CO}}^2 P}{x_{\text{CO}_2}}; \quad x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} = 1;$$

$$1 - \sqrt{1 + 4P \exp\left(\frac{20705}{T_C} - 21,374\right)} +$$

$$+ 2 \exp\left(\frac{2620}{T_C} - 3,007\right) = 0;$$

$$T_C = 955 \text{ K}; x_{\text{CO}} = 0,566; x_{\text{CO}_2} = 0,434;$$

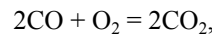
$$p_{\text{CO}} = 0,566 \text{ атм.}$$

Эта хорошо известная информация в научной и учебной литературе приводится в виде двух совмещенных графиков, представленных на рис. 1. На этом рисунке линии  $a'a$ ,  $a'Ca'''$  и  $aBa''$  следует проводить пунктиром, так как в присутствии углерода они характеризуют не реализующиеся равновесия. Кроме трех точек  $A$ ,  $B$  и  $C$ , характеризующих рассмотренные выше системы, на кривой Белла–Будуара при температурах ниже 1500 К есть еще две точки, координаты которых соответствуют параметрам равновесия двух четырехфазных невариантных систем: «насыщенное углеродом  $\text{Fe}_\alpha$  – насыщенное углеродом  $\text{Fe}_\gamma$  – C – CO – CO<sub>2</sub>» (точка  $D$ ) и «насыщенное углеродом  $\text{Fe}_\gamma^*$  – насыщенное углеродом  $\text{Fe}_\delta$  – C – CO – CO<sub>2</sub>» (точка  $E$ ), рис. 2. Для полного определения параметров состояния невариантных систем следует привлечь диаграммы состояния систем «Fe–O» и «Fe–C».

Фрагмент диаграммы состояния системы «железо–кислород», представляющий область гомогенности вюстита  $\text{FeO}_{1+x}$ , дает возможность более полно охарактеризовать четырехфазные невариантные системы « $\text{Fe}_3\text{O}_4$ – $\text{FeO}_{1+x}$ –C–CO–CO<sub>2</sub>» (точка  $B$ ) и « $\text{FeO}_{1+x}$ –Fe–C–CO–CO<sub>2</sub>» (точка  $C$ ), а также трехфазную моновариантную систему « $\text{FeO}_{1+x}$ –C–CO–CO<sub>2</sub>» (линия  $BC$ ).

Результаты многочисленных исследований свойств вюстита  $\text{FeO}_{1+x}$  наиболее полно обобщены в монографии [2]. На рис. 3 представлена область гомогенности вюстита по результатам фундаментальной работы Даркена и Гарри [3] и по результа-

там более поздних работ [4–9]. Даркен и Гарри окисляли при фиксированной температуре пластинки железа в потоке газовой смеси «CO–CO<sub>2</sub>» заданного состава до появления слоя вюстита. Вюстит окислялся при медленном охлаждении и заданном отношении  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  до появления слоя магнетита, либо при постоянной температуре с медленным повышением отношения  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ . По зависимости отношения  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$  от температуры и результатам микроскопических исследований шлифов окисленных пластинок железа определялись границы области гомогенности вюстита и соответствующие им отношения  $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ . Равновесные давления кислорода рассчитывались с использованием стандартного изменения энергии Гиббса реакции:



$$\Delta_r G_T^\circ = -565\,390 + 175,17 T; \quad (5)$$

$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{29\,530}{T} + 9,1486 + 2 \lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}. \quad (6)$$

Авторы работ [4–6] дополнили методику Даркена и Гарри измерениями электропроводности, а в работах [7–9] исследование свойств вюстита и определение границ области гомогенности проводились методом ЭДС (табл. 1 и рис. 3).

Данные по вюститу делают возможным получение более полной информации по четырехфазным невариантным системам « $\text{Fe}_3\text{O}_4$ – $\text{FeO}_{1+x}$ –C–CO–CO<sub>2</sub>» (точка  $B$ ) и « $\text{FeO}_{1+x}$ –Fe–C–CO–CO<sub>2</sub>» (точка  $C$  на рис. 2). По известным координатам точек  $B$  (917 К,  $x_{\text{CO}} = 0,419$ ) и  $C$  (955 К,  $x_{\text{CO}} = 0,566$ ) по уравнению (6) вычислены равновесные давления кислорода, которые (табл. 1) хорошо согласо-

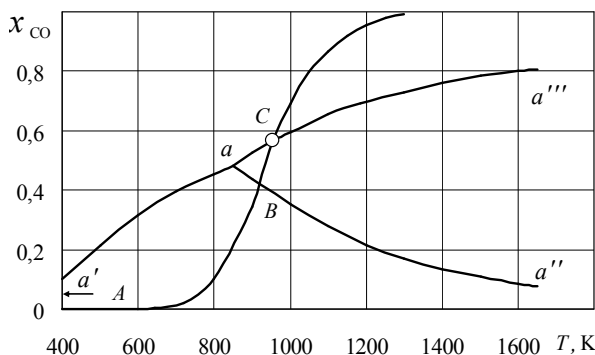


Рис. 1. Совмещенные диаграммы фазовых равновесий систем «оксиды железа – CO – CO<sub>2</sub>» и «CO – CO<sub>2</sub> – C»

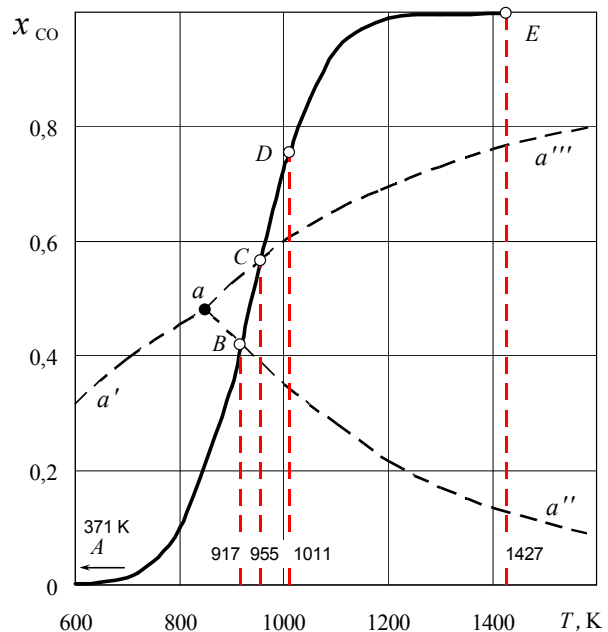


Рис. 2. Параметры равновесия систем «оксиды железа – C – CO – CO<sub>2</sub>» и «железо – C – CO – CO<sub>2</sub>»

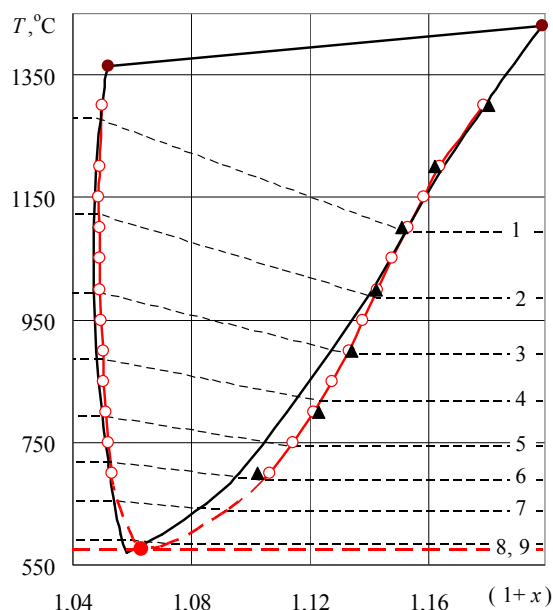


Рис. 3. Область гомогенности вюстита: — — данные Даркена и Гарри [3], ▲ — данные работ [4–6], о — данные работ [7–9];  $-\lg [p_{O_2}, \text{атм}]$ : 1 – 11, 2 – 13, 3 – 15, 4 – 17, 5 – 19, 6 – 21, 7 – 23, 8 – 25, 9 – 25,5

Таблица 1

Равновесные давления кислорода вдоль границ области гомогенности вюстита

T, °C	Вюстит – железо			Вюстит – магнетит		
	$p_{CO_2}/p_{CO}$	$-\lg [p_{O_2}, \text{атм}]$		$p_{CO_2}/p_{CO}$	$-\lg [p_{O_2}, \text{атм}]$	
		[3]	[6–9]*		[3]	[6–9]*
600	0,895	24,796	24,76	1,23	24,520	24,50
700	0,667	21,574	21,55	1,84	20,692	20,67
800	0,532	18,938	18,92	2,56	17,574	17,55
900	0,460	16,726	16,70	3,47	14,971	14,95
1000	0,396	14,885	14,85	4,62	12,751	12,72
1100	0,355	13,300	13,26	6,12	10,827	10,79
1200	0,322	11,935	11,88	8,02	9,142	9,09
1300	0,297	10,742	10,678	10,79	7,620	7,56
1350	0,285	10,204	10,14	–	–	–
1400	–	–	–	15,03	6,222	6,15

\* – определены методом ЭДС.

ются с результатами работ [3–9]. Для системы « $Fe_3O_4-FeO_{1+x}-C-CO-CO_2$ » (точка B) равновесные параметры при  $P = 1$  атм:  $T = 917$  К,  $x_{CO} = 0,419$ ,  $(1+x') = 1,092$ ,  $\lg [p_{O_2}, \text{атм}] = -22,74$ ; системы « $FeO_{1+x}-Fe-C-CO-CO_2$ » (точка C):  $T = 955$  К,  $x_{CO} = 0,566$ ,  $(1+x'') = 1,054$ ,  $\lg [p_{O_2}, \text{атм}] = -22,00$ .

Фрагмент линии Белла–Будуара AB характеризует равновесные параметры трехфазной моновариантной системы « $Fe_3O_4-C-CO-CO_2$ », фрагмент линии BC характеризует равновесные параметры трехфазной моновариантной системы « $FeO_{1+x}-C-CO-CO_2$ ». С ростом температуры от

917 до 955 К уменьшается индекс нестехиометрии вюстита от 1,092 до 1,054 и увеличивается равновесное давление кислорода от  $10^{-22,74} = 1,82 \cdot 10^{-23}$  до  $10^{-22,00} = 10 \cdot 10^{-23}$  атм. Парадокс увеличения равновесного давления кислорода при восстановлении вюстита оказывается кажущимся, так как это связано с увеличением упругости диссоциации оксида при повышении температуры. Изменения состояния системы « $FeO_{1+x}-C-CO-CO_2$ » по линии BC на рис. 2 могут быть сопоставлены с линией BC на рис. 4.

Выше температуры 955 К в присутствии углерода в газовой смеси « $CO-CO_2$ » полностью восстановится вюстит, причем железо в состоянии равновесия должно быть насыщенным углеродом. Для

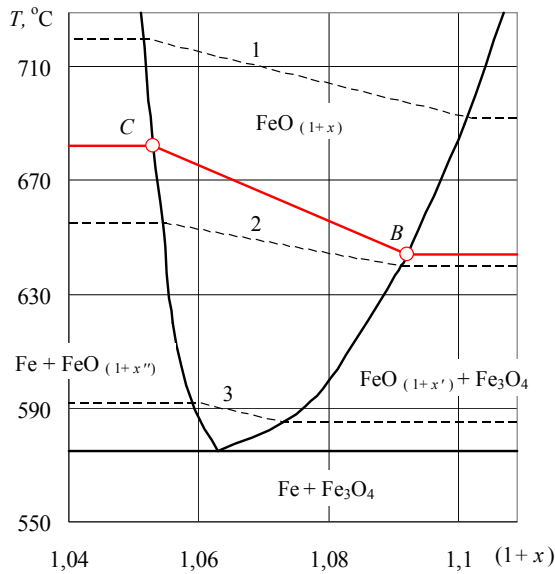


Рис. 4. Низкотемпературная область гомогенности вюстита:  $-\lg [p_{O_2}, \text{атм}]$ : 1 – 21, 2 – 23, 3 – 25; точка В – 644 °С,  $p_{O_2} = 10^{-22,74} = 1,82 \cdot 10^{-23}$  атм,  $(1 + x') = 1,092$ ; точка С – 682 °С,  $p_{O_2} = 10^{-22,0} = 10 \cdot 10^{-23}$  атм,  $(1 + x'') = 1,054$

характеристики систем в этом случае необходимо использовать стабильную диаграмму состояния «железо – углерод», рис. 5. При температуре 955 К конода на этой диаграмме характеризует равновесие углерода с насыщенным раствором его в Fe<sub>α</sub> с очень небольшим содержанием (~0,001 мас. %, точка *c* на рис. 5). Поэтому к представленным выше равновесным параметрам четырехфазной невариантной системы при 955 К следует добавить концентрацию углерода в Fe<sub>α</sub>: «FeO<sub>1,054</sub> – Fe<sub>α</sub> (~0,001 % С) – С – СО – СО<sub>2</sub>». При 955 К вюстит восстанавливается полностью. При нагревании до 1011 К (линия *CD* на рис. 2) концентрация  $x_{CO}$  изменяется от 0,566 до 0,755, а концентрация углерода в насыщенном растворе Fe<sub>α</sub>(C) повышается до величины ~0,002 %, соответствующей координате точки *d* на рис. 5. При эвтектидной температуре 1011 К насыщенное углеродом Fe<sub>α</sub> находится в равновесии с насыщенным аустенитом (~0,69 % С), точка *d'*. Точка *D* на кривой Белла – Будуара соответствует таким параметрам системы «Fe<sub>α</sub> (~0,002 % С) – Fe<sub>γ</sub> (0,69 % С) – С – СО – СО<sub>2</sub>»: 1 атм, 1011 К, смесь феррита (~0,002 % С), аустенита (0,69 % С) и углерода, газовая смесь  $x_{CO} = 0,755$ ,  $x_{CO_2} = 0,245$ ,  $\lg [p_{O_2}, \text{атм}] = -21,04$ ,  $p_{O_2} = 9,2 \cdot 10^{-22}$  атм.

При нагревании от 1011 К до эвтектической температуры 1427 К (линия *DE* на рис. 2) происходит повышение концентрации углерода в аустените до 2,08 % в соответствии с зависимостью растворимости углерода в Fe<sub>γ</sub> – линия *d'e'* на диаграмме плавкости на рис. 5. Насыщенный аустенит

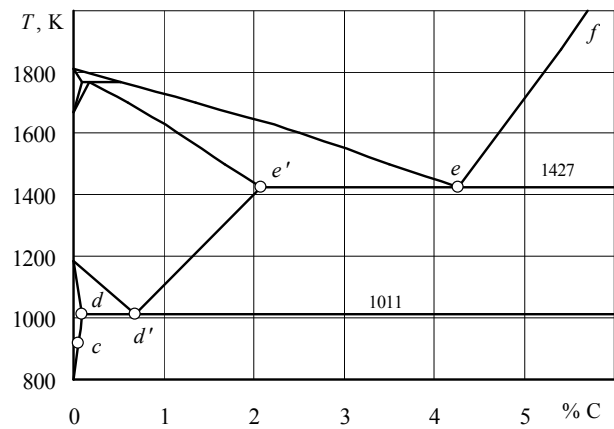


Рис. 5. Схема диаграммы состояния системы «Fe – С»

Fe<sub>γ</sub> (2,08 % С) при 1427 К находится в равновесии с жидким железом, содержащим 4,26 % С (точка эвтектики *e* на диаграмме плавкости). На кривой Белла – Будуара точка *E* соответствует четырехфазной невариантной системе «Fe<sub>γ</sub> (2,08 % С) – Fe<sub>ж</sub> (4,26 % С) – С – СО – СО<sub>2</sub>» с такими равновесными параметрами: 1 атм, 1427 К, конденсированные фазы – аустенит (2,08 % С), жидкое железо (4,26 % С) и углерод, газовая смесь с концентрацией  $x_{CO} = \sim 0,998$ ,  $\lg [p_{O_2}, \text{атм}] = -21,84$ ,  $p_{O_2} = 1,46 \cdot 10^{-22}$  атм. Дальнейшее нагревание приведет к повышению концентрации углерода в жидком железе в соответствии с линией растворимости *ef* на диаграмме плавкости.

В металлургической литературе на поле *EDCa'''* рис. 2, наносятся линии постоянной активности (или концентрации) углерода в феррите и аустените, рис. 6. Эти линии к равновесным параметрам процессов восстановления оксидов железа в присутствии углерода никакого отношения не имеют. На самом деле рис. 6 является наложением друг на друга двух разных графиков. Один из них рис. 2, как было показано выше, характеризует равновесные параметры косвенного восстановления оксидов железа в присутствии углерода. Другой определяет параметры процессов цементации или обезуглероживания. Из термодинамического анализа реакции Белла – Будуара (2) следует, что для системы «СО – СО<sub>2</sub> – С» параметры, определяемые точками выше и ниже кривой (рис. 7), характеризуют неравновесные состояния:

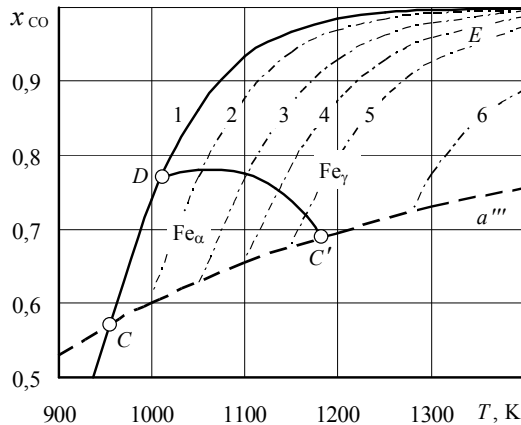


Рис. 6. Равновесия процессов обезуглероживания (цементации) железа: активность углерода: 1 – 1; 2 – 0,5; 3 – 0,2; 4 – 0,1; 5 – 0,05; 6 – 0,01

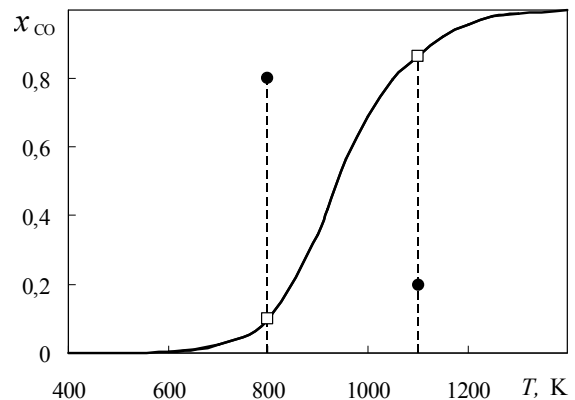


Рис. 7. Образование углерода при 800 К и газификация углерода при 1100 К: точки • – фактические, □ – равновесные отношения ( $p_{CO}/p_{CO_2}$ )

$T_1 = 800 \text{ K}$ :

$$\Delta_r G_{T_1} = RT_1 \left[ \ln \left( \frac{x_{CO}^2 P}{x_{CO_2}} \right)_{\bullet} - \ln \left( \frac{x_{CO}^2 P}{x_{CO_2}} \right)_{\square} \right] > 0,$$

$$2CO \rightarrow CO_2 + C; \quad (7)$$

$T_2 = 1100 \text{ K}$ :

$$\Delta_r G_{T_2} = RT_2 \left[ \ln \left( \frac{x_{CO}^2 P}{x_{CO_2}} \right)_{\bullet} - \ln \left( \frac{x_{CO}^2 P}{x_{CO_2}} \right)_{\square} \right] < 0,$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO. \quad (8)$$

Как следует из соотношения (7), при любой температуре выше 955 К на поверхности железа в системе « $Fe_{\alpha}$  (или  $Fe_{\gamma}$ ) –  $CO - CO_2$ » при давлении 1 атм и величинах  $(p_{CO}/p_{CO_2})_{\text{факт}} > (p_{CO}/p_{CO_2})_{\text{равн}}$  выделяется сажастый углерод, который будет растворяться в железе. Конечный результат процесса будет зависеть от количественного соотношения фаз в системе. В закрытой системе при большом количестве железа и малом количестве газа в системе устанавливается равновесие

$$[C]_{Fe} + CO_2 = 2CO. \quad (9)$$

Активность углерода меньше единицы и параметры системы будут определяться точкой, лежащей в области  $EDCC'a'''$  (рис. 6). Это используется в технологиях цементации. Если при температурах выше 955 К газовая смесь « $CO - CO_2$ » с по-

стоянным соотношением  $(p_{CO}/p_{CO_2})_{\text{факт}}$  больше  $(p_{CO}/p_{CO_2})_{\text{равн}}$  пропускается достаточно большое время над железом, то концентрация углерода будет определяться линиями насыщения  $cd$  и  $d'e'$  на диаграмме (рис. 5), а активность углерода в железе равна единице. Если при температурах  $T$ , определяемых точками в области  $EDCC'a'''$ , над железом пропускать газовую смесь « $CO - CO_2$ » с заданным отношением  $(p_{CO}/p_{CO_2})_{\text{факт}}$  больше отношения  $(p_{CO}/p_{CO_2})_{\text{равн}}$ , соответствующего равновесию реакции восстановления  $FeO$  (линия  $CC'a'''$ ), то активность углерода будет меньше единицы и определяться точкой пересечения горизонтали  $(p_{CO}/p_{CO_2})_{\text{факт}}$  и вертикали  $T$ .

Координаты линий, соответствующих разным активностям углерода, можно рассчитать. Расчет состоит из двух этапов. Сначала следует рассчитать координаты линий, определяющих равновесие реакции (9) для разных активностей углерода. Результаты таких расчетов приведены в табл. 2, а на рис. 6 показаны фрагменты линий выше кривой  $CC'a'''$  – равновесия системы « $FeO_{1+x} - Fe - CO - CO_2$ ».

Затем рассчитываются координаты границы, определяющие равновесия систем « $Fe_{\alpha}(a_C) - Fe_{\gamma}(a_C) - CO - CO_2$ ». При  $a_C = 1$  эта граница соответствует точке  $D$ . Координаты границы при  $a_C < 1$  опреде-

Таблица 2  
Равновесие реакции обезуглероживания (цементации) железа в атмосфере  $CO - CO_2$  при  $P = 1$  атм

$T, \text{ K}$		1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1400
$x_{CO}$	$a_C = 1$	0,740	0,860	0,933	0,966	0,985	0,993	0,996	0,998
	$a_C = 0,5$	0,614	0,772	0,879	0,939	0,969	0,984	0,992	0,997
	$a_C = 0,2$	–	0,626	0,739	0,870	0,930	0,962	0,979	0,996
	$a_C = 0,1$	–	–	0,660	0,787	0,875	0,930	0,960	0,987
	$a_C = 0,05$	–	–	–	0,681	0,800	0,875	0,926	0,974
	$a_C = 0,01$	–	–	–	–	–	0,653	0,755	0,890

ляются границами области двухфазного равновесия «Fe<sub>α</sub>(a<sub>C</sub>)–Fe<sub>γ</sub>(a<sub>C</sub>)» на диаграмме состояния «железо – углерод», рис. 6 и 8. Для расчета параметров такого равновесия воспользуемся формулами, полученными Хиллертом и Стефенсоном с использованием подрешеточной модели и полиномами Редлиха – Кистера [1]. Химические потенциалы компонентов железоуглеродистых растворов определяются такими уравнениями:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Fe}} &= \mu_{\text{Fe}}^0 + rRT \cdot \ln(1 - y_{\text{C}}) + \\ &+ y_{\text{C}}^2 \left[ L_{\text{Fe:C,V}}^0 + (3 - 4y_{\text{C}})L_{\text{Fe:C,V}}^1 \right] + \mu_{\text{Fe}}^{\text{mag}}; \\ \mu_{\text{C}} &= \mu_{\text{C}}^* + RT \cdot \ln \frac{y_{\text{C}}}{(1 - y_{\text{C}})} + \\ &+ \frac{1}{r} (1 - 2y_{\text{C}})L_{\text{Fe:C,V}}^0 + (6y_{\text{C}}^2 - 6y_{\text{C}} + 1)L_{\text{Fe:C,V}}^1. \end{aligned} \quad (10)$$

Стандартные состояния углерода ( $\mu_{\text{C}}^*$ ) – гипотетические соединения, в которых все вакансии в решетке железа заняты углеродом: для раствора углерода в Fe<sub>α</sub> – «FeC<sub>3</sub>» ( $r = 3$ ), а для растворов углерода в Fe<sub>γ</sub> – «FeC» ( $r = 1$ ). Для пересчета на активности относительно стандартного состояния «чистый компонент» необходимо знать изменение энергии Гиббса при переходе углерода из одного стандартного состояния в другое, табл. 3. В этой же таблице приведены энергетические параметры модели.

Величина магнитной составляющей в уравне-

нии для химического потенциала железа рассчитывается по уравнениям:

$$\mu_{\text{Fe}}^{\text{mag}} = RTf(\tau) \ln(\beta + 1); \quad (11)$$

$$\begin{aligned} f(\tau) &= 1 - 0,90530\tau^{-1} - 0,153\tau^3 - \\ &- 6,8 \cdot 10^{-3}\tau^9 - 1,53 \cdot 10^{-3}\tau^{15} \quad (\tau \leq 1); \\ f(\tau) &= -6,417 \cdot 10^{-2}\tau^{-5} - 2,037 \cdot 10^{-3}\tau^{-15} - \\ &- 4,278 \cdot 10^{-4}\tau^{-25} \quad (\tau > 1), \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\tau = T/T_{\text{C}}$  – отношение температуры к температуре Кюри, для железа  $T_{\text{C}} = 1043$  К.

Из условия двухфазного равновесия

$$\mu_{\text{Fe}}^{\alpha} = \mu_{\text{Fe}}^{\gamma} \quad \text{и} \quad \mu_{\text{C}}^{\alpha} = \mu_{\text{C}}^{\gamma}$$

с учетом соотношений (10)–(12) и условий нормировки получаем систему четырех уравнений для расчета параметров равновесия «Fe<sub>α</sub>(a<sub>C</sub>)–Fe<sub>γ</sub>(a<sub>C</sub>)». Решения системы уравнений при заданной температуре определяют значения  $y_{\text{C}}^{(\alpha)}$  и  $y_{\text{C}}^{(\gamma)}$ . Для пересчета этих величин на молярные доли и массовые проценты углерода в равновесных фазах использовали соотношения [1]:

$$x_{\text{C}} = \frac{y_{\text{C}}}{1 + y_{\text{C}}}; \quad [\% \text{ C}] = \frac{12x_{\text{C}}}{55,847(1 - x_{\text{C}}) + 12x_{\text{C}}} \cdot 100.$$

По найденным концентрациям вычисляются активности углерода. Варьируя температуру, можно определить концентрации равновесных фаз при

Таблица 3

Энергетические параметры модели и изменения энергии Гиббса при переходе углерода в гипотетическое соединение [1]

Фаза (f)	$L_{\text{Fe:C,V}}^0$	$L_{\text{Fe:C,V}}^1$	$G_{\text{C}}^{*(f)} - G_{\text{C}}^{o(\text{гп})}$
α, δ	0	0	108 299 – 39,603T
γ	-21 079 – 11,555T	0	67 194 – 7,623T

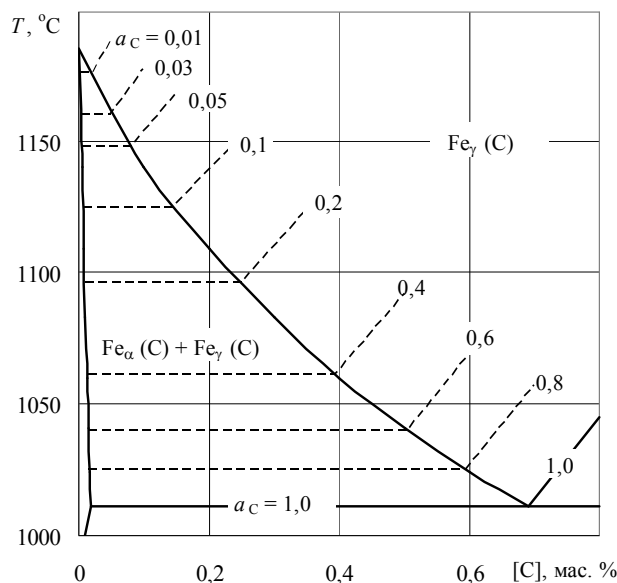


Рис. 8. Фрагмент диаграммы состояния «Fe – C»

«круглых» значениях активности. Результаты расчетов представлены на рис. 6 и 8.

#### Заключение

Рассчитаны параметры равновесия оксидов железа с газовой смесью CO–CO<sub>2</sub> и углеродом при температурах ниже 1500 К. Кроме традиционной для учебной литературы информации о природе фаз и температуре приводятся составы равновесных фаз: концентрации газовой смеси, составы вюстита и концентрации углерода в насыщенных растворах его в α-железе, γ-железе и жидком железе. Показана связь параметров равновесия с диаграммами состояния систем железо – кислород и железо – углерод. Описана процедура расчета активности углерода в феррите и аустените с использованием современной статистической теорией растворов, основанной на подрешеточной модели Хиллберта – Стефенсона и полиномах Редлиха – Кистера.

#### Литература

1. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонич, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.
2. Физико-химические свойства вюстита и его растворов / А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень и др. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.

3. Darken, L.S. The system iron – oxygen. 1. The wustite field and related equilibria / L.S. Darken, R. Gurry // J. Amer. Chem. Soc. – 1945. – Vol. 67. – P. 1398–412; 1946. – Vol. 68. – P. 798–816.

4. Vallet, P. Valeurs des grandeurs thermodynamiques de la wustite et de la magnétite solides / P. Vallet, C. Carel, P. Raccah // C. r. Acad. Sci., Paris. – 1964. – Vol. 258. – P. 4028–4031.

5. Vallet, P. Sur les limites du domaine de la wustite solide et le diagramme général qui en résulte / P. Vallet, P. Raccah // C. r. Acad. Sci., Paris. – 1964. – Vol. 258. – P. 3679–3682.

6. Vallet, P. Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques du protoxide de fer solide / P. Vallet, P. Raccah // Mém. Sci. Rev. Mét. – 1965. – Vol. 62, № 1. – P. 1–29.

7. Кузнецов, Ю.С. Термодинамические свойства твердых растворов нестехиометрических закисей железа и марганца: дис. ... канд. техн. наук / Ю.С. Кузнецов. – Челябинск: ЧПИ, 1969.

8. Лыкасов, А.А. Изучение термодинамических свойств вюстита и твердых растворов окиси магния в вюстите: дис. ... канд. техн. наук / А.А. Лыкасов. – Челябинск: ЧПИ, 1969.

9. Лыкасов, А.А. Термодинамика вюстита / А.А. Лыкасов, Ю.С. Кузнецов, Е.И. Пилько // Журн. физ. химии. – 1969. – Т. 43, № 12. – С. 3124–3125.

**Михайлов Геннадий Георгиевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет. Тел.: (351)2656205. E-mail: mikhailov-gg@mail.ru.

**Кузнецов Юрий Серафимович**, кандидат технических наук, профессор кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. Тел.: (351)2679491.

**Качурина Ольга Ивановна**, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, Южно-Уральский государственный университет.

**Чернуха Александр Сергеевич**, студент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет.

**Bulletin of the South Ural State University  
Series "Metallurgy"**

**2013, vol. 13, no. 1, pp. 6–13**

## ANALYSIS OF PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEM "IRON OXIDE – CARBON – CO – CO<sub>2</sub>"

**G.G. Mikhailov, Yu.S. Kuznetsov, O.I. Kachurina, A.S. Chernukha**

At calculations of the equilibrium parameters realized at reduction of iron oxides in an atmosphere «CO – CO<sub>2</sub>» in presence of carbon, thermodynamic characteristics of reactions of reduction of oxides, reaction of gasification of carbon and phase diagrams of "iron – oxygen" and "iron – carbon" systems were used. Were determined not only compositions of the gas phase, but also compositions of the condensed phases (wustite and carbon-saturated iron). Temperature of full reduction of iron is 955 K. Equilibrium temperature of occurrence of liquid iron at indirect reduction of iron oxides is near 1427 K. The iron obtained by reduction is saturated by carbon, and its equilibrium concentration at temperatures above 955 K corresponds to the phase diagram of "iron – carbon" system.

Thermodynamic parameters of processes of carburization of iron and decarburization of steels and cast irons correspond to the equilibrium phase diagram of the “FeO<sub>1+x</sub>–Fe–CO–CO<sub>2</sub>–carbon” system.

*Keywords: iron oxides, carbon, reduction, phase equilibria, carbon activity, saturated solutions.*

**Mikhaylov Gennadiy Georgievich**, doctor of engineering science, professor, head of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 7(351)2656205. E-mail: mikhailov-gg@mail.ru.

**Kuznetsov Yuriy Serafimovich**, candidate of engineering science, professor of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: (351)2679491.

**Kachurina Ol'ga Ivanovna**, candidate of chemical science, associate professor of the Inorganic Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080.

**Chernukha Aleksandr Sergeevich**, student of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080.

*Поступила в редакцию 4 марта 2013 г.*