

УДК 541.123.34

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

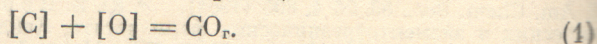
А. ГАМИЛЕЦ, Ю. А. КАРПОВ, Л. Б. КУЗНЕЦОВ, К. Ю. ПАТАНСОН,
А. В. РЕВЯКИН, академик А. М. САМАРИН

КИНЕТИКА УДАЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В ВАКУУМЕ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ, НАСЫЩЕННЫХ КИСЛОРОДОМ

В работе (1) для определения углерода в тугоплавких металлах был использован метод окислительного плавления в вакууме. Показано, что предложенная методика обладает рядом преимуществ по сравнению с классическими методами сжигания и имеются предпосылки для дальнейшего повышения чувствительности и точности определения углерода. Для реализации этих возможностей необходимо изучить механизм удаления углерода в вакууме из расплавов, насыщенных кислородом.

Исследовали титан, цирконий, ванадий, молибден и ниобий с содержанием углерода около 10^{-2} вес.%. Содержание азота в газовой фазе находилось в пределах ошибки опыта ($10^{-2}\%$), а содержание CO_2 не превышало 10 ат.%. Опыты проводили на установке для определения газов в металлах методом вакуум-плавления с масс-спектральным окончанием (2). Шихту, состоящую из 85% никеля и 15% железа, помещали в корундовый тигель, расплавляли в индукционной печи и насыщали кислородом. Затем вводили анализируемый образец. Кинетику выделения окиси углерода регистрировали на масс-спектрометре.

Удаление углерода из расплава никель — железо — кислород — углерод — анализируемый металл происходит по реакции



Скорость изменения концентрации углерода в расплаве описывается уравнением

$$-V dC_C / dt = Ak_{\text{ж}}(C_C - C_{C(s)}) = k_1 C_{\text{O}(s)} C_{C(s)} - k_2 C_{\text{CO}(s)} = Ak_{\text{г}}(C_{\text{CO}(s)} = C_{\text{CO}(\infty)}), \quad (2)$$

где V — объем расплава (см^3); A — площадь поверхности раздела металл — вакуум (см^2); C_C — концентрация углерода в объеме расплава (вес. %); $C_{C(s)}$ — концентрация углерода на поверхности (вес. %); $C_{\text{O}(s)}$ — концентрация кислорода на поверхности (вес. %); $C_{\text{CO}(s)}$ — концентрация CO на поверхности (вес. %); $C_{\text{CO}(\infty)}$ — концентрация CO в газе (вес. %); $k_{\text{ж}}$, $k_{\text{г}}$ — коэффициенты массопереноса углерода в металле и CO в газе ($\text{см}/\text{сек}$); k_1 , k_2 — константы скорости реакции (1) ($\text{см}/\text{сек}$).

В условиях опыта можно считать $C_{\text{CO}(\infty)} = 0$, и скорость растворения тугоплавкого металла в расплаве $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{O} - \text{C} - \text{Me}$ значительно выше суммарной скорости процесса. Тогда

$$k_1 C_{\text{O}(s)} C_{C(s)} = C_{\text{CO}(s)} (Ak_{\text{г}} + k_2); \quad (3)$$

$$C_{\text{CO}(s)} = k_1 C_{\text{O}(s)} C_{C(s)} / (Ak_{\text{г}} + k_2); \quad (4)$$

$$Ak_{\text{ж}} C_C = -k_2 C_{\text{CO}(s)} + k_1 C_{\text{O}(s)} C_{C(s)} + Ak_{\text{ж}} C_{C(s)} = -k_2 \left(\frac{k_1 C_{\text{O}(s)} C_{C(s)}}{Ak_{\text{г}} + k_2} \right) + k_1 C_{\text{O}(s)} C_{C(s)} + Ak_{\text{ж}} C_{C(s)}; \quad (5)$$

$$Ak_{\text{ж}} C_C = C_{C(s)} \left\{ Ak_{\text{ж}} + k_1 C_{\text{O}(s)} - \frac{k_1 k_2 C_{\text{O}(s)}}{Ak_{\text{г}} + k_2} \right\}; \quad (6)$$

$$-V \frac{dC_C}{dt} = Ak_{\text{ж}} \left\{ C_C - \frac{Ak_{\text{ж}} C_C}{Ak_{\text{ж}} + k_1 C_{\text{O}(s)} - k_1 k_2 C_{\text{O}(s)} / (Ak_{\text{г}} + k_2)} \right\}. \quad (7)$$

В условиях опыта $C_{O(S)} = \text{const}$. Тогда из (7) следует, что

$$-V \frac{dC_C}{dt} = C_C A k_{\text{ж}} \left\{ 1 - \frac{A k_{\text{ж}}}{A k_{\text{ж}} + k_1 C_{O(S)} - k_1 k_2 C_{O(S)} / (A k_{\text{г}} + k_2)} \right\}. \quad (8)$$

$$- \frac{dC_C}{dt} = B C_C. \quad (9)$$

Интегрируя уравнение (9), находим

$$\ln C_C = -Bt + \text{const}. \quad (10)$$

При $t = 0$ $\ln C_C^0 = \text{const}$; $\ln C_C = -Bt + \ln C_C^0$

$$\ln (C_C / C_C^0) = -Bt. \quad (11)$$

По условию баланса углерода в системе расплав — газ

$$V_{\text{ж}} C_C + V_{\text{г}} C_{\text{CO}} = V_{\text{ж}} C_C^0, \quad (12)$$

где $V_{\text{г}}$ — объем выделившегося CO в мл,

$$C_C = C_C^0 - (V_{\text{г}} / V_{\text{ж}}) C_{\text{CO}}; \quad (13)$$

$$C_C / C_C^0 = (1 - V_{\text{г}} C_{\text{CO}} / V_{\text{ж}} C_C^0) = (1 - Q_{\text{CO}} / Q_C^0); \quad (14)$$

$$\ln (C_C / C_C^0) = \ln [1 - Q_{\text{CO}} / Q_C^0] = -Bt, \quad (15)$$

где Q_{CO} , Q_C^0 — экспериментально определяемые количества CO и C.

В уравнении (15) использованы экспериментально найденные значения Q_{CO} , Q_C^0 , t и получена серия кривых, представленных на рис. 1.

Скорость удаления углерода из расплава железо — никель — кислород — углерод — анализируемый металл зависит от анализируемого металла (максимальная — для титана, минимальная — для ниобия). Линейный ход кривых, наблюдаемый для всех металлов, свидетельствует о правильности выбранной модели. Для каждого металла существует зависимость между степенью экстракции углерода и временем. Если принять, что необходимая степень экстракции равна 0,95, то соответствующее время для разных металлов составит: титан 2 мин., цирконий 3 мин., ванадий 5 мин., молибден 8 мин., ниобий 10 мин.

Проведенные эксперименты показали, что форма кривых практически не зависит от концентрации анализируемого металла (до 20—25%) и содержания в нем углерода. Поэтому возможно удаление углерода данным методом до весьма малых концентраций (меньших $1 \cdot 10^{-4}\%$). При исследовании возможности безуглероживания в вакууме до еще более низких содержаний углерода необходимо учитывать такие факторы, как колебания поправки холостого опыта установки и влияние на результаты эксперимента поверхностных загрязнений.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Я. Яковлев, Ю. А. Карпов и др., Сборн. Аналитическая химия редких металлов и полупроводниковых материалов, М., 1970, стр. 185. ² Г. Г. Главин, А. А. Карпов, Б. А. Олжатаев, Зав. лаб., 2, 172, 1969.

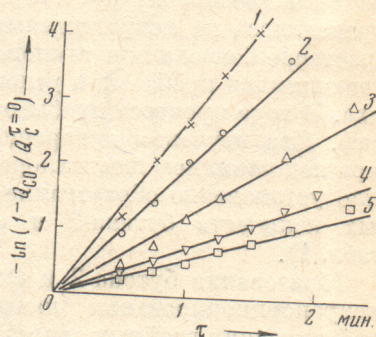


Рис. 1. Зависимость скорости удаления углерода от исследуемого металла. 1 — титан; 2 — цирконий; 3 — ванадий; 4 — молибден; 5 — ниобий