

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co

А.А. Александров, В.Я. Дашевский, Л.И. Леонтьев

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-327-342

Развитие новых отраслей техники требует резкого повышения качества металлов и сплавов, в значительной степени определяемого чистотой металла по примесям, в частности по кислороду. Проблема разработки основ производства высококачественных сплавов различного состава и назначения требует глубокой проработки физико-химических основ процессов их получения.

Кислород является непреходящим участником процессов производства металлов и сплавов. Кислород, содержащийся в металлах и сплавах, снижает их служебные свойства. Получение расплава с минимальной концентрацией кислорода является основной задачей процесса раскисления. В процессе раскисления достигается снижение концентрации растворенного кислорода. Степень понижения концентрации растворенного кислорода, при прочих равных условиях, обусловлена раскислительной способностью элемента-раскислителя. Раскислительная способность элемента может быть определена как концентрация растворенного в расплаве кислорода, находящегося при данной температуре в равновесии с определенным содержанием элемента-раскислителя, также растворенного в расплаве. Большой раскислительной способностью обладает тот элемент, которому при данной температуре и одинаковом содержании в расплаве соответствует более низкая концентрация кислорода.

Физико-химические параметры растворов кислорода в расплавах железа и кобальта изучены достаточно подробно [1–4]. Однако этого оказалось недостаточно, поскольку в настоящее время качественные сплавы характеризуются более сложным составом основы. Это вызвало необходимость проведения дальнейших исследований процессов раскисления железокобальтовых расплавов.

Сплавы на основе системы Fe-Co нашли широкое применение в современной технике. Изучение физико-химических свойств растворов кислорода в расплавах этой системы и процессов их раскисления имеет не только теоретическое, но существенное практическое значение, поскольку позволит оптимизировать процессы получения этих сплавов. Расширение

объектов исследования позволит получить информацию об отклонении от идеального поведения как в хорошо изученных расплавах, так и целом ряде других расплавов и изучить влияние легирующих элементов на активность кислорода, что имеет существенное значение для разработки технологии рафинировочных процессов.

Термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах Fe-Co-R-O

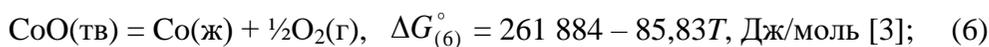
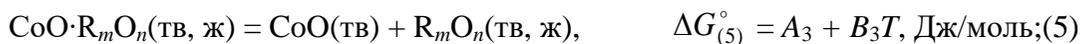
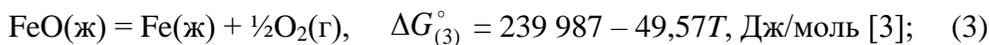
Процесс раскисления расплавов системы Fe-Co при низком содержании элемента-раскислителя (R) может быть описан реакцией

$$(Fe, Co)O \cdot R_m O_n (тв, ж) = (Fe, Co)(ж) + m[R] + (n + 1)[O], \quad (1)$$

$$K_{(1)} = \frac{C_{(Fe+Co)} ([\%R] \cdot f_R)^m ([\%O] \cdot f_O)^{n+1}}{a_{(Fe, Co)O \cdot R_m O_n}}, \quad (1a)$$

где $C_{(Fe+Co)} = \frac{100 - [\%R] - [\%O]}{100}$ – концентрация железа и кобальта в расплаве, поскольку концентрация кислорода в расплаве существенно ниже содержания элемента-раскислителя, можно принять, что $C_{(Fe+Co)} \approx \frac{100 - [\%R]}{100}$ [4].

Реакция (1) может быть представлена как сумма реакций



(8)



где γ_i° – коэффициент активности элемента i в расплаве при бесконечном разбавлении; γ_i – коэффициент активности; M_i – молекулярная масса; X_i – мольная доля.

В качестве стандартного состояния для элемента-раскислителя и кислорода, растворенных в железокобальтовом расплаве, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1%-ный раствор. В качестве стандартного состояния для железа и кобальта, образующих концентрированный раствор – железокобальтовый расплав, выбраны чистые компоненты.

Для реакции (1) энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{(1)}^\circ = k \Delta G_{(2)}^\circ + k \Delta G_{(3)}^\circ + \Delta G_{(4)}^\circ + (1 - k) \Delta G_{(5)}^\circ + (1 - k) \Delta G_{(6)}^\circ + \Delta G_{(7)}^\circ + \Delta G_{(8)}^\circ + k \Delta G_{(9)}^\circ + (1 - k) \Delta G_{(10)}^\circ,$$

где k – мольная доля FeO, а $(1 - k)$ – мольная доля CoO в оксидной фазе над расплавами системы Fe-Co. При раскислении железокобальтовых расплавов содержание в оксидной фазе шпинелей $\text{FeO} \cdot R_m \text{O}_n$ и $\text{CoO} \cdot R_m \text{O}_n$, по всей видимости, пропорционально содержанию FeO и CoO в оксидной фазе над расплавами системы Fe-Co-O [5]. Молекулярная масса расплавов системы Fe-Co может быть рассчитана по формуле [6]

$$M_{\text{Fe-Co}} = M_{\text{Fe}} X_{\text{Fe}} + M_{\text{Co}} X_{\text{Co}},$$

а коэффициенты активности $\gamma_{\text{R(Fe-Co)}}^\circ$ и $\gamma_{\text{O(Fe-Co)}}^\circ$ – по уравнению [7]

$$\ln \gamma_{i(\text{Fe-Co})}^\circ = X_{\text{Fe}} \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ + X_{\text{Co}} \ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ + X_{\text{Fe}} X_{\text{Co}} \left[X_{\text{Co}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Co})}^{\text{Fe}} \right) + X_{\text{Fe}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{\text{Co}} \right) \right],$$

где ε_i^j – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в мольных долях.

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием элемента-раскислителя, может быть рассчитана по уравнению

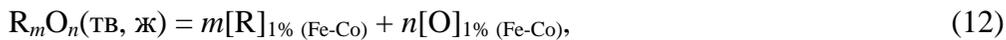
$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-Co}} = \frac{1}{n+1} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{(\text{Fe,Co})\text{O} \cdot R_m \text{O}_n} - \lg C_{(\text{Fe+Co})} - m \lg [\% \text{R}] - \left[m e_{\text{R(Fe-Co)}}^{\text{R}} + (n+1) e_{\text{O(Fe-Co)}}^{\text{R}} \right] [\% \text{R}] - \left[(n+1) e_{\text{O(Fe-Co)}}^{\text{O}} + m e_{\text{R(Fe-Co)}}^{\text{O}} \right] [\% \text{O}] \right\}, \quad (11)$$

где e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах. Величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (11) можно выразить через отношение

$(K_{(1)}/C_{(Fe+Co)} [\%R]^m f_R^m f_O^n)^{1/(n+1)}$. При $[\%O] \rightarrow 0$ коэффициент активности $f_O \rightarrow 1$. В связи с малостью величины $[\%O]$ можно принять $(K_{(1)}/C_{(Fe+Co)} [\%R]^m f_R^m f_O^n)^{1/(n+1)} \approx (K_{(1)}/C_{(Fe+Co)} [\%R]^m f_R^m)^{1/(n+1)}$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [3]. Тогда уравнение (11) примет вид

$$\lg [\%O]_{Fe-Co} = \frac{1}{n+1} \{ \lg K_{(1)} + \lg a_{(Fe, Co)O, R_m O_n} - \lg C_{(Fe+Co)} - m \lg [\%R] - [m e_{R(Fe-Co)}^R + (n+1) e_{O(Fe-Co)}^R] [\%R] - [(n+1) e_{O(Fe-Co)}^O + m e_{R(Fe-Co)}^O] (K_{(1)}/C_{(Fe+Co)} [\%R]^m f_R^m)^{1/(n+1)} \}, \quad (11a)$$

Реакция раскисления расплавов системы Fe-Co при более высоких содержаниях элемента-раскислителя



$$K_{(12)} = \frac{([\%R] \cdot f_R)^m ([\%O] \cdot f_O)^n}{a_{R_m O_n}} \quad (12a)$$

может быть представлена как сумма реакций (4), (7) и реакции

$$^{n/2}O_2(\text{г}) = n[O]_{1\% (Fe-Co)}, \quad \Delta G_{(13)}^\circ = nRT \ln \left(\frac{\gamma_{O(Fe-Co)}^\circ M_{Fe-Co}}{M_O \cdot 100} \right). \quad (13)$$

Энергия Гиббса реакции (12) рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{(12)}^\circ = \Delta G_{(4)}^\circ + \Delta G_{(7)}^\circ + \Delta G_{(13)}^\circ.$$

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием элемента-раскислителя в случае более высоких его содержаний, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg [\%O]_{Fe-Co} = \frac{1}{n} \{ \lg K_{(12)} + \lg a_{R_m O_n} - m \lg [\%R] - [m e_{R(Fe-Co)}^R + n e_{O(Fe-Co)}^R] [\%R] - [n e_{O(Fe-Co)}^O + m e_{R(Fe-Co)}^O] (K_{(12)}/[\%R]^m f_R^m)^{1/n} \}. \quad (14)$$

В ряде случаев, чтобы учесть взаимное влияние компонентов раствора на их термодинамические характеристики, используют параметры взаимодействия второго порядка r_O^R и r_R^O . Тогда уравнение (14) следует записать следующим образом

$$\lg [\%O]_{Fe-Co} = \frac{1}{n} \{ \lg K_{(12)} + \lg a_{R_m O_n} - m \lg [\%R] - [m e_{R(Fe-Co)}^R + n e_{O(Fe-Co)}^R] [\%R] - [n e_{O(Fe-Co)}^O + m e_{R(Fe-Co)}^O] (K_{(12)}/[\%R]^m f_R^m)^{1/n} - n r_{O(Fe-Co)}^R [\%R]^2 - m r_{R(Fe-Co)}^O (K_{(12)}/[\%R]^m f_R^m)^{2/n} \}. \quad (14a)$$

Поскольку расплавы системы Fe-Co характеризуются незначительными отклонениями от идеального поведения [8], значение величины параметров взаимодействия $e_{i(\text{Fe-Co})}^j$ можно рассчитывать по уравнению [6]

$$\varepsilon_{i(\text{Fe-Co})}^j = \varepsilon_{i(\text{Fe})}^j X_{\text{Fe}} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^j X_{\text{Co}}.$$

Совместное решение уравнений (11) и (14) позволяет определить содержание элемента-раскислителя $[\%R]^*$ в точке равновесия $(\text{Fe, Co})\text{O} \cdot R_m\text{O}_n \leftrightarrow R_m\text{O}_n$. Пренебрегая членами уравнений, содержащими параметры взаимодействия, по причине их малости, получим

$$\frac{1}{n+1} \{ \lg K_{(1)} + \lg a_{(\text{Fe,Co})\text{O} \cdot R_m\text{O}_n} - \lg C_{(\text{Fe+Co})} - m \lg [\%R] \} = \frac{1}{n} \{ \lg K_{(12)} + \lg a_{R_m\text{O}_n} - m \lg [\%R] \}$$

или

$$\lg [\%R]^* = \frac{n+1}{m} \{ \lg K_{(12)} + \lg a_{R_m\text{O}_n} \} - \frac{n}{m} \{ \lg K_{(1)} + \lg a_{(\text{Fe,Co})\text{O} \cdot R_m\text{O}_n} - \lg C_{(\text{Fe+Co})} \}.$$

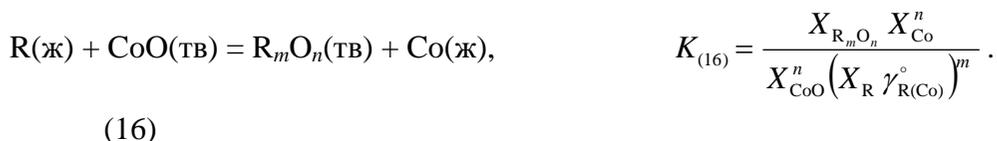
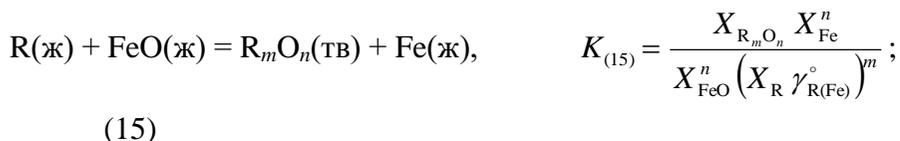
Такой подход носит, естественно, формальный характер, так как смена механизма реакции раскисления происходит в некотором интервале концентраций элемента-раскислителя.

Равновесные концентрации кислорода в расплавах системы Fe-Co при содержаниях элемента-раскислителя ниже $[\%R]^*$ рассчитывают по уравнению (11а), а при содержаниях выше $[\%R]^*$ – по уравнению (14а). Если в зависимости от содержания элемента-раскислителя меняется формула оксида, как, например, в случае титана (TiO_2 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3), то следует рассматривать равновесное состояние металл – оксидная фаза для каждого оксида и определять точку смены механизма реакции раскисления по приведенной выше схеме [6].

Обсуждение результатов

Был проведен термодинамический анализ растворимости кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих хром [9], марганец [10], ниобий [11], ванадий [12], углерод [13], бор [14], кремний [15], титан [16], цирконий [17] и алюминий [18]. Для этих элементов была рассчитана величина $[\%R]^*$. Расчеты показали, что, исходя из реально присутствующих содержаний элементов-раскислителей в расплаве, только в случае хрома и ванадия следует рассматривать процесс образования шпинелей. Для остальных элементов величина $[\%R]^*$ меньше реально используемых содержаний этих элементов, поэтому реакции образования шпинелей не рассматривали.

В случае марганца и бора оксидная фаза помимо MnO и B_2O_3 содержит FeO и CoO [19], поэтому следует рассматривать реакции



Для реакций (15) и (16) для оксидной фазы в приближении совершенных растворов можно записать

$$\frac{X_{R_mO_n}}{X_{FeO}^n} = \frac{K_{(15)} (X_R \gamma_{R(Fe)}^\circ)^m}{X_{Fe}^n}, \quad \frac{X_{R_mO_n}}{X_{CoO}^n} = \frac{K_{(16)} (X_R \gamma_{R(Co)}^\circ)^m}{X_{Co}^n}, \quad X_{R_mO_n} + X_{FeO} + X_{CoO} = 1,$$

что позволяет рассчитать мольную долю MnO и B_2O_3 в оксидной фазе для сплавов различного состава [10, 14].

В результате анализа получены данные о термодинамических функциях реакции растворения кислорода в железокобальтовых расплавах и реакций взаимодействия элементов-раскислителей с кислородом, растворенным в этих расплавах. Ниже приведены обобщенные результаты проведенных исследований по раскислительной способности хрома, марганца, ванадия, ниобия, кремния, бора, углерода, титана, циркония и алюминия в железокобальтовых расплавах.

Значения констант равновесия реакции (12) взаимодействия элемента-раскислителя с кислородом, растворенным в расплаве, приведены в табл. 1 и на рис. 1. Значения констант равновесия приведены для реакции взаимодействия элементов с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволяет сделать сравнение приведенных зависимостей более наглядным.

Как видно из приведенных данных, величина константы равновесия реакции (12) в случае хрома, марганца, ванадия, кремния, бора и углерода снижается по мере увеличения содержания кобальта в расплаве, и, следовательно, снижаются равновесные концентрации кислорода в расплаве. Это можно объяснить существенным ослаблением сил связей с основой атомов кислорода в расплаве ($\gamma_{O(Fe)}^\circ = 0,0103$; $\gamma_{O(Co)}^\circ = 0,161$) по мере возрастания содержания кобальта и слабым изменением сил связей с основой расплава атомов хрома ($\gamma_{Cr(Fe)}^\circ = 1,14$; $\gamma_{Cr(Co)}^\circ = 0,60$), марганца

($\gamma_{\text{Mn(Fe)}}^{\circ} = 1,44$; $\gamma_{\text{Mn(Co)}}^{\circ} = 1,0$), ванадия ($\gamma_{\text{V(Fe)}}^{\circ} = 0,1$; $\gamma_{\text{V(Co)}}^{\circ} = 0,06$), кремния ($\gamma_{\text{Si(Fe)}}^{\circ} = 1,3 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_{\text{Si(Co)}}^{\circ} = 1,7 \cdot 10^{-3}$), бора ($\gamma_{\text{B(Fe)}}^{\circ} = 0,022$; $\gamma_{\text{B(Co)}}^{\circ} = 0,0646$) и углерода ($\gamma_{\text{C(Fe)}}^{\circ} = 0,538$; $\gamma_{\text{C(Co)}}^{\circ} = 1,74$). В случае ниобия, титана, циркония и алюминия при увеличении содержания кобальта в расплаве до 40–50% наблюдается незначительное снижение раскислительной способности этих элементов, затем раскислительная способность начинает расти. Это можно объяснить тем, что по мере возрастания содержания кобальта, с одной стороны, существенно ослабляются силы связей атомов кислорода в расплаве, с другой, – значительно возрастают силы связей с основой расплава атомов ниобия ($\gamma_{\text{Nb(Fe)}}^{\circ} = 0,174$; $\gamma_{\text{Nb(Co)}}^{\circ} = 0,0039$), титана ($\gamma_{\text{Ti(Fe)}}^{\circ} = 8,3 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_{\text{Ti(Co)}}^{\circ} = 9,1 \cdot 10^{-4}$), циркония ($\gamma_{\text{Zr(Fe)}}^{\circ} = 4,59 \cdot 10^{-4}$; $\gamma_{\text{Zr(Co)}}^{\circ} = 5,37 \cdot 10^{-5}$) и алюминия ($\gamma_{\text{Al(Fe)}}^{\circ} = 0,049$; $\gamma_{\text{Al(Co)}}^{\circ} = 0,005$).

Величина коэффициента активности при бесконечном разбавлении γ_i° характеризует величину сил связей между растворенным элементом и основой расплава. Зависимость величины γ_i° от состава сплава для изученных элементов-раскислителей приведена в табл. 1 и на рис. 2. У кобальта сродство к кислороду существенно ниже, чем у железа: от железа к кобальту величина коэффициента $\gamma_{\text{O}}^{\circ}$ возрастает больше чем на порядок. В случае марганца, хрома, углерода, ванадия, бора и кремния величина коэффициента γ_i° от железа к кобальту меняется слабо, т.е. состав железокобальтового сплава незначительно влияет на величину сил связей этих элементов в расплаве. В случае ниобия, алюминия, титана и циркония величина коэффициента γ_i° снижается, это говорит о том, что в связи с упрочнением сил связей этих элементов в расплаве их раскислительная способность не будет возрастать в той мере, которая ожидаема в связи со снижением сил связей кислорода в расплаве по мере увеличения содержания кобальта.

Значения констант равновесия реакций раскисления и коэффициентов активности при бесконечном разбавлении для расплавов системы Fe-Co при 1873 К

Параметр	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
$\lg K_{Cr} (Cr_2O_3)$ [9]	-3,907	-3,911	-4,381	-5,173	-6,120	-7,029
$\lg K_{Mn} (MnO)$ [10]	-1,274	-1,637	-1,797	-1,983	-2,224	-2,554
$\lg K_{Nb} (NbO_2)$ [11]	-3,335	-3,432	-3,510	-3,618	-3,809	-4,145
$\lg K_V (V_2O_3)$ [12]	-5,596	-5,871	-6,321	-6,955	-7,787	-8,830
$\lg K_C (CO)$ [13]	-2,651	-2,968	-3,297	-3,644	-4,011	-4,403
$\lg K_B (B_2O_3)$ [14]	-7,100	-7,698	-8,595	-9,667	-10,770	-11,740
$\lg K_{Si} (SiO_2)$ [15]	-4,643	-4,948	-5,357	-5,871	-6,487	-7,204
$\lg K_{Ti} (TiO_2)$ [16]	-6,125	-6,147	-6,275	-6,540	-6,997	-7,625
$\lg K_{Ti} (Ti_3O_5)$ [16]	-16,793	-16,688	-16,878	-17,443	-18,474	-20,073
$\lg K_{Ti} (Ti_2O_3)$ [16]	-10,224	-10,098	-10,159	-10,459	-11,053	-12,005
$\lg K_{Zr} (ZrO_2)$ [17]	-8,351	-8,270	-8,388	-8,700	-9,19	-9,879
$\lg K_{Al} (Al_2O_3)$ [18]	-13,808	-13,889	-13,964	-14,160	-14,619	-15,501
γ_O°	0,0103 [4]	0,0151	0,0233	0,0392	0,0738	0,161 [2]
γ_{Cr}°	1,14 [4]	0,630	0,551	0,617	0,695	0,60 [2]
γ_{Mn}°	1,44 [4]	1,390	1,275	1,145	1,042	1 [2]
γ_{Nb}°	0,174 [3]	0,0984	0,0477	0,0209	0,0089	0,0039 [3]
γ_V°	0,1 [4]	0,0758	0,0647	0,0604	0,0597	0,06 [2]
γ_C°	0,538 [4]	0,746	1,007	1,300	1,572	1,74 [2]
γ_B°	0,022 [4]	0,0241	0,0342	0,0524	0,0701	0,0646 [20]
γ_{Si}°	$1,3 \cdot 10^{-3}$ [4]	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$ [2]
γ_{Ti}°	$8,3 \cdot 10^{-3}$ [21]	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$ [2]
γ_{Zr}°	$4,59 \cdot 10^{-4}$ [4]	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$9,15 \cdot 10^{-5}$	$6,42 \cdot 10^{-5}$	$5,33 \cdot 10^{-5}$	$5,37 \cdot 10^{-5}$ [3]
γ_{Al}°	0,049 [4]	0,0297	0,0165	0,0093	0,0060	0,005 [2]

Этот факт следует учитывать при выборе элемента-раскислителя с целью получения требуемой низкой концентрации кислорода в расплаве.

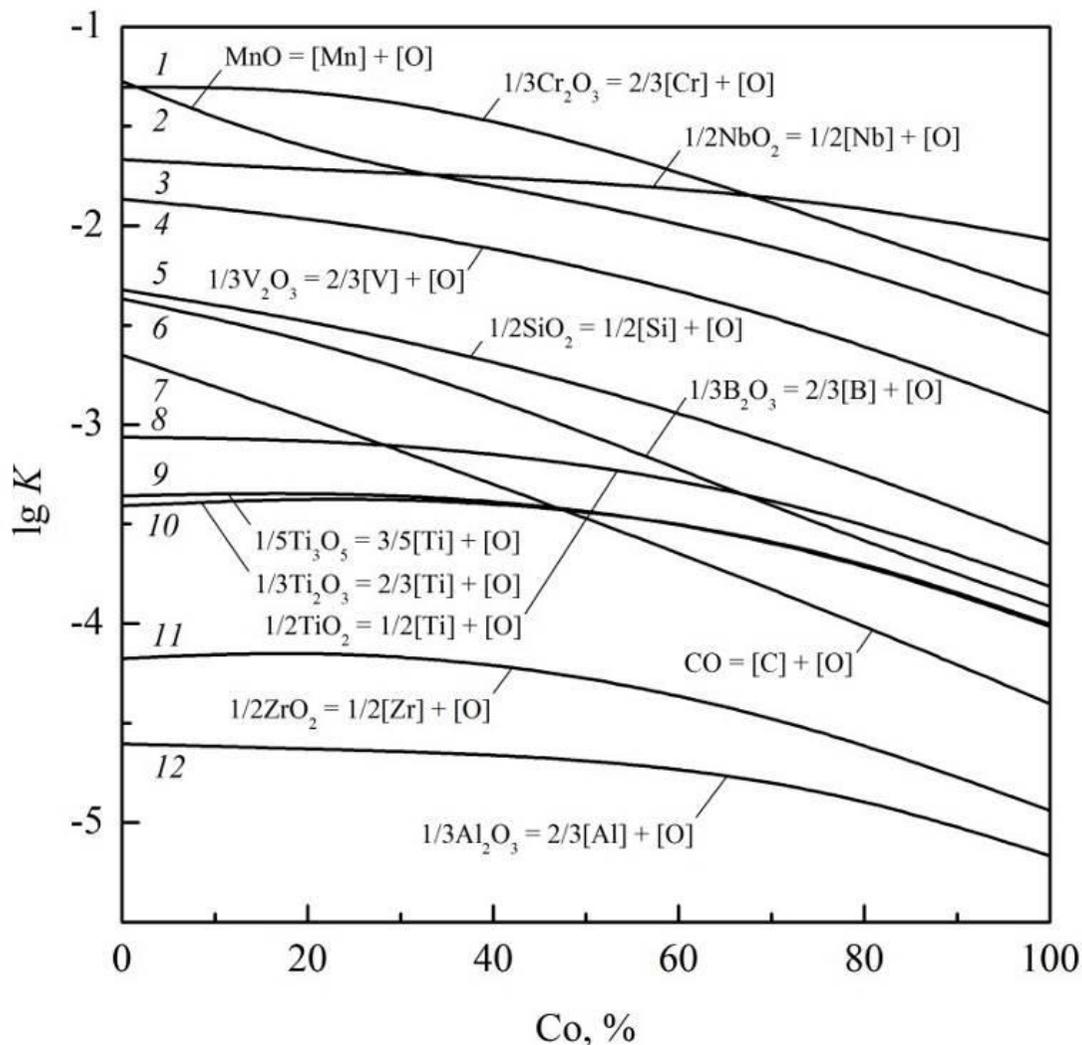


Рис.1. Зависимость константы равновесия реакции раскисления расплавов системы Fe-Co хромом (1), марганцем (2), ниобием (3), ванадием (4), кремнием (5), бором (6), углеродом (7), титаном (8–10), цирконием (11) и алюминием (12) от состава основы сплава при 1873 К

Полученные зависимости концентрации кислорода в расплаве от содержания элемента-раскислителя для расплавов системы Fe-Co различного состава, содержащих хром, марганец, ниобий, ванадий, углерод, бор, кремний, титан, цирконий и алюминий, приведены на рис. 3. Горизонтальными штриховыми линиями на рис. 3 показана растворимость кислорода в железокобальтовых расплавах данного состава [5].

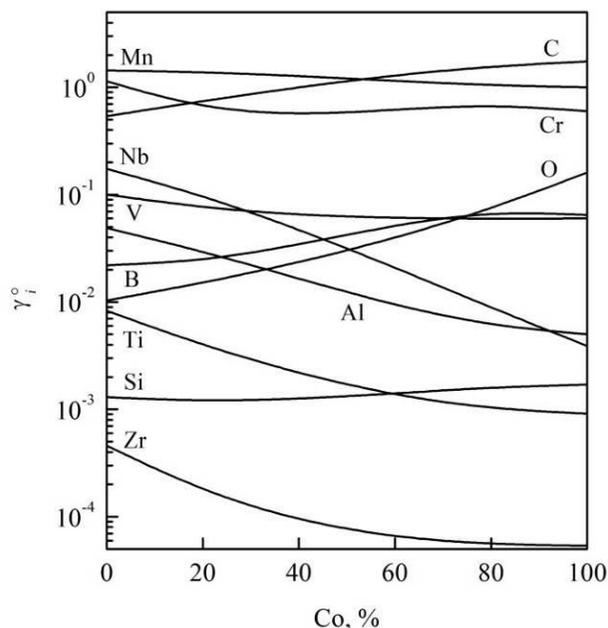


Рис.2. Зависимость величины коэффициента активности при бесконечном разбавлении γ_i° в расплавах системы Fe-Co для кислорода, марганца, хрома, углерода, ниобия, ванадия, алюминия, бора, титана, кремния и циркония от состава основы сплава при 1873 К

В чистом железе (рис. 3а) из изученных элементов наибольшая раскислительная способность наблюдается у алюминия и циркония, меньшая, но достаточно высокая раскислительная способность у титана. В порядке убывания раскислительной способности остальные элементы можно расположить в ряд: углерод, кремний, бор, ванадий, ниобий, хром, марганец. В сплаве Fe-20% Co (рис. 3б) раскислительная способность алюминия и циркония по-прежнему высокая. Раскислительная способность титана ниже, а бора и углерода выше, чем в железе. В сплаве Fe-40% Co (рис. 3в) возрастает раскислительная способность углерода и бора. Раскислительная способность остальных элементов практически остается без изменения. В сплавах Fe-60% Co и Fe-80% Co (рис. 3г, д) у всех изученных элементов раскислительная способность несколько повышается, положение элементов относительно друг друга сохраняется за исключением углерода, раскислительная способность которого выше, чем у титана, раскислительная способность циркония такая же, как и у алюминия. В чистом кобальте (рис. 3е) раскислительная способность всех изученных элементов значительно выше, чем в чистом железе, раскислительная способность циркония выше, чем и у алюминия. Изменение раскислительной способности элементов по мере возрастания

содержания кобальта в расплаве связано как с изменением сил связей элементов-раскислителей и кислорода с основой ($\gamma_{R(Fe-Co)}^{\circ}$, $\gamma_{O(Fe-Co)}^{\circ}$) (табл. 1), так и с изменением их активности в расплаве ($e_{O(Fe-Co)}^O$, $e_{R(Fe-Co)}^R$, $e_{O(Fe-Co)}^R$, $e_{R(Fe-Co)}^O$) (табл. 2).

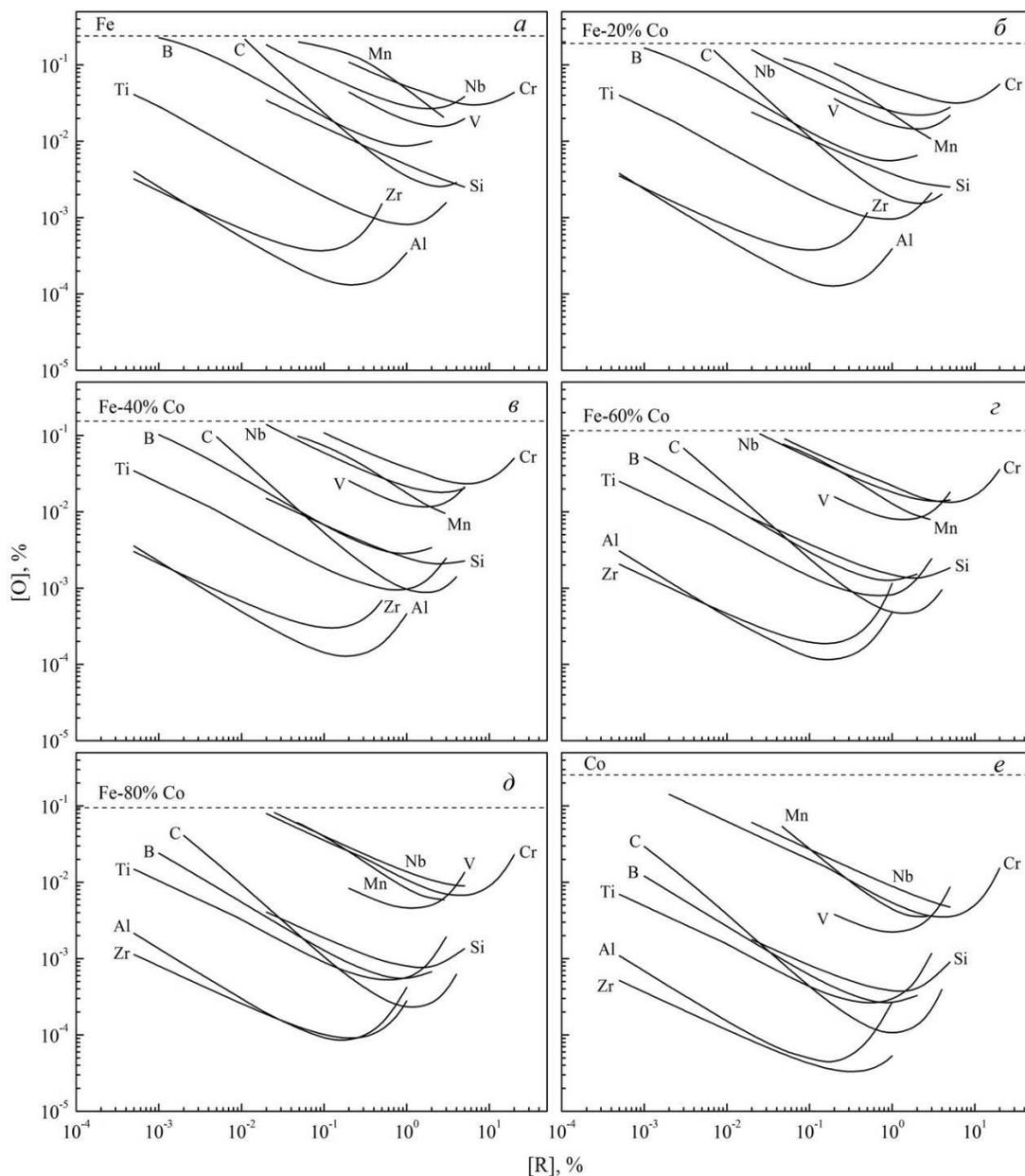


Рис.3. Зависимости концентрации кислорода в расплавах системы Fe-Co от содержания элемента-раскислителя при 1873 К

Кривые растворимости кислорода в случае всех изученных систем проходят через минимум (рис. 3). Содержание элемента, которому соответствует минимальная концентрация кислорода, может быть определено по уравнению [24]

$$[\%R]' = - \frac{m}{2,3(m e_{\text{R}}^{\text{R}} + n e_{\text{O}}^{\text{R}})}, \quad (17)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида R_mO_n . Рассчитанные по уравнению (17) значения содержаний элементов в точках минимума и соответствующие им минимальные концентрации кислорода приведены в табл. 3. Графически зависимость содержания элементов-раскислителей в точках минимума на кривых растворимости кислорода от содержания кобальта в расплаве приведена на рис. 4. В случае марганца, кремния, хрома, ванадия, углерода, бора, титана и алюминия по мере повышения содержания кобальта в расплаве концентрация элемента-раскислителя в точке минимума уменьшается, а в случае ниобия и циркония – увеличивается.

Таблица 2.

Значения параметров взаимодействия для расплавов системы Fe-Co при 1873 К

Параметр	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
e_{O}^{O}	-0,17 [4]	-0,139	-0,106	-0,073	-0,0337	0 [2]
$e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}}$	0 [4]	0	0	0	0	0 [20]
e_{O}^{Cr}	-0,052 [4]	-0,0553	-0,0588	-0,0624	-0,0661	-0,07 [2]
e_{Cr}^{O}	-0,178 [4]	-0,189	-0,2201	-0,214	-0,227	-0,24 [2]
r_{O}^{Cr}	$5,758 \cdot 10^{-4}$ [4]	$4,745 \cdot 10^{-4}$	$3,667 \cdot 10^{-4}$	$2,520 \cdot 10^{-4}$	$1,299 \cdot 10^{-4}$	0 [2]
$e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}$	0 [4]	0	0	0	0	0 [3]
e_{O}^{Mn}	-0,021 [4]	-0,0538	-0,0881	-0,124	-0,161	-0,2 [2]
e_{Mn}^{O}	-0,083 [4]	-0,196	-0,314	-0,437	-0,566	-0,7 [2]
$e_{\text{Nb}}^{\text{Nb}}$	0 [4]	0,0053	0,0109	0,0167	0,0227	0,029 [3]
e_{O}^{Nb}	-0,12 [4]	-0,104	-0,088	-0,071	-0,053	-0,338 [3]
e_{Nb}^{O}	-0,71 [4]	-0,620	-0,526	-0,427	-0,325	-0,217 [3]
e_{V}^{V}	0,022 [4]	0,0209	0,0198	0,0186	0,0173	0,016 [0]
e_{O}^{V}	-0,14 [4]	-0,166	-0,193	-0,220	-0,250	-0,28 [2]
e_{V}^{O}	-0,46 [4]	-0,541	-0,625	-0,713	-0,805	-0,9 [2]

e_C^C	0,243 [4]	0,257	0,272	0,287	0,303	0,32 [22]
e_O^C	-0,421 [4]	-0,476	-0,533	-0,593	-0,655	-0,72 [2]
e_C^O	-0,32 [4]	-0,361	-0,403	-0,447	-0,492	-0,54 [2]
e_B^B	0,038 [4]	0,0524	0,0675	0,0832	0,0995	0,117 [20]
e_O^B	-0,31 [4]	-0,325	-0,342	-0,358	-0,376	-0,394 [20]
e_B^O	-0,21 [4]	-0,220	-0,231	-0,241	-0,253	-0,265 [20]
e_{Si}^{Si}	0,103 [4]	0,0933	0,0832	0,0726	0,0616	0,05 [2]
e_O^{Si}	-0,066 [4]	-0,0917	-0,118	-0,146	-0,176	-0,206 [3]
e_{Si}^O	-0,119 [4]	-0,164	-0,211	-0,260	-0,312	-0,365 [3]
e_{Ti}^{Ti}	0,049 [21]	0,0518	0,0547	0,0576	0,0608	0,064 [16]
e_O^{Ti}	-0,34 [23]	-0,370	-0,402	-0,435	-0,469	-0,505 [3]
e_{Ti}^O	-1,026 [23]	-1,117	-1,212	-1,310	-1,413	-1,52 [3]
e_{Zr}^{Zr}	2,25 [4]	1,848	1,428	0,989	0,531	0,052 [3]
e_O^{Zr}	-3,54 [4]	-3,019	-2,474	-1,906	-1,311	-0,60 [3]
e_{Zr}^O	-20,21 [4]	-17,238	-14,133	-10,889	-7,498	-3,955 [3]
e_{Al}^{Al}	0,043 [4]	0,0491	0,0554	0,0620	0,0688	0,076 [2]
e_O^{Al}	-1,17 [4]	-1,259	-1,351	-1,446	-1,546	-1,65 [3]
e_{Al}^O	-1,98 [4]	-2,129	-2,283	-2,444	-2,612	-2,786 [3]

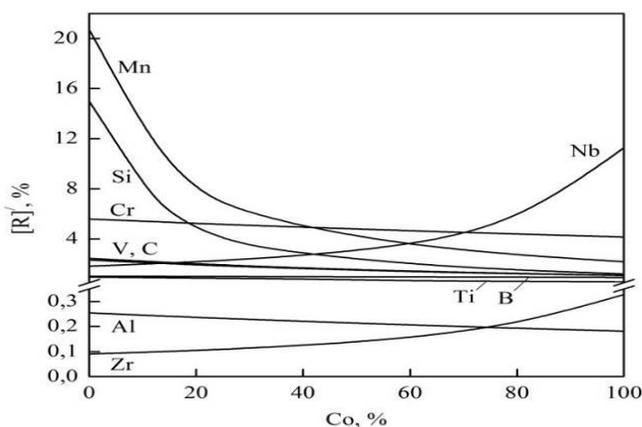


Рис.4. Зависимость содержания элемента-раскислителя в точке минимума ($[R]'$) на кривых растворимости кислорода от содержания кобальта в расплавах Fe-Co при 1873 К

Таблица 3.

Содержание элементов-раскислителей в точках минимума [%R]' на кривых растворимости кислорода в расплавах системы Fe-Co при 1873 К и соответствующие им минимальные концентрации кислорода, %

Элемент	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
[Cr]'	5,547	5,238	4,931	4,647	4,384	4,141
[O] _{Cr} ^{min}	0,0299	0,0315	0,0230	0,0131	6,6·10 ⁻³	3,4·10 ⁻³
[Mn]'	20,704 [25]	8,075	4,935	3,511	2,699	2,174
[O] _{Mn} ^{min}	6,9·10 ⁻³ [25]	7,7·10 ⁻³	8,6·10 ⁻³	7,9·10 ⁻³	5,9·10 ⁻³	3,5·10 ⁻³
[Nb]'	1,81	2,14	2,64	3,49	5,27	11,26
[O] _{Nb} ^{min}	0,0269	0,0220	0,0180	0,0138	9,0·10 ⁻³	4,0·10 ⁻³
[V]'	2,313	1,909	1,616	1,393	1,217	1,076
[O] _V ^{min}	0,0153	0,0141	0,0111	7,5·10 ⁻³	4,4·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³
[C]'	2,443	1,987	1,664	1,423	1,236	1,087
[O] _C ^{min} (p _{CO} = 1 атм)	2,49·10 ⁻³	1,48·10 ⁻³	8,25·10 ⁻⁴	4,34·10 ⁻⁴	2,15·10 ⁻⁴	9,88·10 ⁻⁵
[B]'	1,018	0,998	0,977	0,957	0,937	0,918
[O] _B ^{min}	8,25·10 ⁻³	5,29·10 ⁻³	2,69·10 ⁻³	1,20·10 ⁻³	5,23·10 ⁻⁴	2,52·10 ⁻⁴
[Si]'	14,99	4,83	2,83	1,97	1,50	1,20
[O] _{Si} ^{min}	2,03·10 ⁻³	2,52·10 ⁻³	2,06·10 ⁻³	1,36·10 ⁻³	7,7·10 ⁻⁴	3,8·10 ⁻⁴
[Ti]'	0,943	0,863	0,793	0,651	0,603	0,559
[O] _{Ti} ^{min}	7,9·10 ⁻⁴	9,3·10 ⁻⁴	9,4·10 ⁻⁴	7,7·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴
[Zr]'	0,090	0,104	0,123	0,154	0,208	0,327
[O] _{Zr} ^{min}	3,69·10 ⁻⁴	3,77·10 ⁻⁴	3,01·10 ⁻⁴	1,88·10 ⁻⁴	9,10·10 ⁻⁵	3,31·10 ⁻⁵
[Al]'	0,254	0,236	0,221	0,206	0,193	0,181
[O] _{Al} ^{min}	1,21·10 ⁻⁴	1,20·10 ⁻⁴	1,18·10 ⁻⁴	1,06·10 ⁻⁴	7,8·10 ⁻⁵	4,1·10 ⁻⁵

Заклучение

Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих хром, марганец, ниобий, ванадий, углерод, бор, кремний, титан, цирконий и алюминий. Определены константы равновесия реакций раскисления изученных расплавов указанными элементами. Рассчитаны коэффициенты активности при бесконечном

разбавлении и параметры взаимодействия элементов-раскислителей в сплавах различного состава.

Получены концентрационные зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от состава основы сплава и содержания элемента-раскислителя. Показано, что по мере увеличения содержания кобальта в расплаве раскислительная способность всех изученных элементов возрастает. В чистом кобальте раскислительная способность элементов значительно выше, чем в чистом железе.

Определены содержания элементов-раскислителей в точках минимума на кривых растворимости кислорода и соответствующие им минимальные концентрации кислорода.

Работа выполнялась по государственному заданию №007-00129-18-00.

Литература

1. Sigworth G.K., Elliott J.F. The Thermodynamics of Liquid Dilute Iron Alloys // Metal Science. 1974. V. 8. No. 1. P. 298–310.
2. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. V. 15. No. 2. P. 123–127.
3. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Металлургия. 1975. 504 с.
4. Steelmaking Data Sourcebook. N.Y.-Тоkyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. 325 p.
5. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах систем Fe-Ni, Fe-Co и Co-Ni // Изв. вузов. Черная металлургия. 2015. № 1. С. 54–60.
6. Дашевский В.Я. Физико-химические основы раскисления железоникелевых сплавов. М.: Физматлит. 2011. 152 с.
7. Frohberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd 1990. V. 81. H. 7. S. 513–518.
8. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Metals Park, Ohio: Amer. Soc. Metals. 1973. 1435 p.
9. Александров А.А., Дашевский В.Я., Линчевский Б.В. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих хром // Металлы. 2014. № 5. С. 3–9.
10. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих марганец // Металлы. 2014. № 1. С. 3–11.
11. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих ниобий // Доклады РАН. 2015. Т. 464. № 2. С. 180–183.
12. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих ванадий // Доклады РАН, 2015, Т. 461, № 3. С. 291–294.

13. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Растворимость кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих углерод // Изв. вузов. Черная металлургия. 2018. № 1. С. 46–53.
14. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих бор // Металлы. 2015. № 5. С. 45–51.
15. Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих кремний // Металлы. 2013. № 6. С. 21–25.
16. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих титан // Доклады РАН. 2016. Т. 471. № 1. С. 53–57.
17. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих цирконий // Доклады РАН. 2015. Т. 462. № 6. С. 671–674.
18. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих алюминий // Металлы. 2014. № 2. С. 16–22.
19. Turkdogan E.T. Review paper: deoxidation of steel // Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Symposium 1971. London: ISI. 1973. P. 153–170.
20. Белянчиков Л.Н. Оценка параметров взаимодействия, коэффициентов активности и теплот растворения элементов в сплавах на основе кобальта методом пересчета с их значений в сплавах железа // Электromеталлургия. 2009. № 4. С. 16–22.
21. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A.. Deoxidation Equilibrium of Titanium in the Liquid Iron-Nickel Melts // ISIJ International, 2010. V. 50. No 1. P. 44–52.
22. Katsnelson A.M., Dashevskii V.Ya., Kashin V.I. Carbon activity Fe-, Co-, Ni- and Mn-based melts at 1873 K // Steel Research. 1993. No 4. P. 197–202.
23. Pak J.J., Jo J.O., Kim S.I., Kim W.Y., Chung T.I., Seo S.M., Park J.H., Kim D.S. Thermodynamics of Titanium and Oxygen Dissolved in Liquid Iron Equilibrated with Titanium Oxides // ISIJ International. 2007. V. 47. №1. P. 16–24.
24. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe-Co // Изв. вузов. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 33–41.
25. Пивоваров Ю.Н., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах Fe-Mn // Металлы. 2006. № 4. С. 11–16.