

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe–Co, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН

Александров А.А.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com)
Дашевский В.Я.^{1,2}, д.т.н., профессор кафедры энергоэффективных
и ресурсосберегающих промышленных технологий, зав. лабораторией (vdashev@imet.ac.ru)
Леонтьев Л.И.^{1,2,3}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор,
главный научный сотрудник (lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

³ Президиум РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

Аннотация. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Fe–Co, содержащих титан. Впервые определены константы равновесия реакций взаимодействия титана и кислорода, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в расплавах различного состава при 1873 К. По мере роста содержания кобальта в расплаве константы равновесия реакций взаимодействия титана и кислорода уменьшаются от железа ($\lg K(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2) = -7,194$; $\lg K(\text{TiO}_2) = -6,125$; $\lg K(\text{Ti}_3\text{O}_5) = -16,793$; $\lg K(\text{Ti}_2\text{O}_3) = -10,224$) к кобальту ($\lg K(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) = -8,580$; $\lg K(\text{TiO}_2) = -7,625$; $\lg K(\text{Ti}_3\text{O}_5) = -20,073$; $\lg K(\text{Ti}_2\text{O}_3) = -12,005$). Определены значения содержаний титана в точках равновесия между оксидными фазами (Fe, Co)O·TiO₂, TiO₂, Ti₃O₅ и Ti₂O₃. Содержание титана в точке равновесия (Fe, Co)O·TiO₂ ↔ TiO₂ уменьшается от 1,0·10⁻⁴ % Ti в железе до 1,9·10⁻⁶ % Ti в кобальте. Содержание титана в точке равновесия TiO₂ ↔ Ti₃O₅ повышается от 0,0011 % Ti в железе до 0,0095 % Ti в кобальте. Содержание титана в точке равновесия Ti₃O₅ ↔ Ti₂O₃ повышается от 0,181 % Ti в железе до 1,570 % Ti в кобальте. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания кобальта и титана. Показано, что раскислительная способность титана при увеличении содержания кобальта до 20 % снижается, а затем возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В железе, сплавах Fe – 20 % Co и Fe – 40 % Co раскислительная способность титана практически одинаковая. Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах, содержащих титан, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки титана приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве. При этом, чем выше содержание кобальта в расплаве, тем резче возрастает концентрация кислорода после минимума по мере добавления титана в расплав.

Ключевые слова: расплавы Fe–Co, титан, кислород, оксидные фазы, термодинамический анализ, параметры взаимодействия, растворимость кислорода.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-230-240

Сплавы системы Fe–Co широко используют в современной технике, в частности в магнитотвердых материалах [1, 2]. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород, который находится в металле как в растворенном виде, так и в виде неметаллических включений. Присутствие кислорода в этих сплавах приводит к снижению их служебных свойств.

Титан при производстве стали и сплавов достаточно часто применяется в качестве легирующего элемента. Для практики производства сплавов системы Fe–Co представляет значительный интерес изучение влияния титана на растворимость кислорода в них. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких железе и кобальте [3, 4] позволяет оценить влияние титана на растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co.

При раскислении железокобальтовых расплавов титаном в зависимости от содержания титана в расплаве могут образовываться следующие оксиды: (Fe, Co)O·TiO₂,

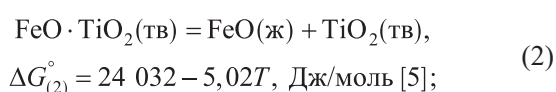
TiO₂, Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO. При весьма низких содержаниях титана в расплаве образуется оксид (Fe, Co)O·TiO₂. В этом случае процесс раскисления расплавов Fe–Co титаном можно описать реакцией



$$K_{(1)} = \frac{C_{(\text{Fe+Co})}([[\text{Ti}]]f_{\text{Ti}})([\text{O}])f_{\text{O}}^3}{a_{(\text{Fe, Co})\text{O} \cdot \text{TiO}_2}}, \quad (1a)$$

$$\text{где } C_{(\text{Fe+Co})} = \frac{100 - [\text{Ti}] - [\text{O}]}{100} \approx 1 \quad [3].$$

Реакция (1) может быть представлена как сумма следующих реакций:



$$\begin{aligned} \text{CoO} \cdot \text{TiO}_2(\text{ТВ}) &= \text{CoO}(\text{ТВ}) + \text{TiO}_2(\text{ТВ}), \\ \Delta G_{(3)}^\circ &= 24\,702 - 6,28T, \text{ Дж/моль [5];} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{FeO}(\text{ж}) &= \text{Fe}(\text{ж}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}), \\ \Delta G_{(4)}^\circ &= 239\,987 - 49,57T, \text{ Дж/моль [5];} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{CoO}(\text{ТВ}) &= \text{Co}(\text{ж}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}), \\ \Delta G_{(5)}^\circ &= 261\,884 - 85,83T, \text{ Дж/моль [5];} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{TiO}_2(\text{ТВ}) &= \text{Ti}(\text{ТВ}) + \text{O}_2(\text{г}), \\ \Delta G_{(6)}^\circ &= 939\,535 - 175,76T, \text{ Дж/моль [5];} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{Ti}(\text{ТВ}) &= [\text{Ti}]_{1\%(\text{Fe}-\text{Co})}, \\ \Delta G_{(7)}^\circ &= RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^\circ M_{\text{Fe}-\text{Co}}}{M_{\text{Ti}} \cdot 100} \right); \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} 3/2\text{O}_2(\text{г}) &= 3[\text{O}]_{1\%(\text{Fe}-\text{Co})}, \\ \Delta G_{(8)}^\circ &= 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^\circ M_{\text{Fe}-\text{Co}}}{M_{\text{O}} \cdot 100} \right); \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}(\text{ж}) &= [\text{Fe}]_{(\text{Fe}-\text{Co})}, \\ \Delta G_{(9)}^\circ &= RT \ln (X_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}}); \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{Co}(\text{ж}) &= [\text{Co}]_{(\text{Fe}-\text{Co})}, \\ \Delta G_{(10)}^\circ &= RT \ln (X_{\text{Co}} \gamma_{\text{Co}}), \end{aligned} \quad (10)$$

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

В качестве стандартного состояния для титана 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 рассчитана по уравнению

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

где k – мольная доля FeO, а $(1-k)$ – мольная доля CoO в оксидной фазе над расплавами системы Fe–Co [6].

При раскислении железокобальтовых расплавов титаном при низких концентрациях титана содержание $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ и $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ в оксидной фазе, по всей видимости, будет пропорционально содержанию FeO и CoO в оксидной фазе над расплавами Fe–Co, поскольку сродство оксида титана с оксидами железа и кобальта харак-

теризуется близкими величинами: $\Delta G_{1873\text{K}}^\circ(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2) = 14\,630$ Дж/моль; $\Delta G_{1873\text{K}}^\circ(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) = 12\,940$ Дж/моль [5]. Значения величины k приведены в табл. 1.

Константа равновесия реакции (1) может быть рассчитана по формуле

$$\ln K = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT},$$

молекулярная масса расплавов системы Fe–Co – по формуле [7]

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

а коэффициенты активности $\gamma_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^\circ$ и $\gamma_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^\circ$ – по уравнению [10]

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i(\text{Fe}-\text{Co})}^\circ &= X_{\text{Fe}} \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ + X_{\text{Co}} \ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ + \\ &+ X_{\text{Fe}} X_{\text{Co}} \left[X_{\text{Co}} (\ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Co})}^{\text{Fe}}) + \right. \\ &\left. + X_{\text{Fe}} (\ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{\text{Co}}) \right]. \end{aligned}$$

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1), значения коэффициентов активности γ_{Ti}° и γ_{O}° для железа и кобальта и рассчитанные для железокобальтовых сплавов коэффициенты активности $\gamma_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^\circ$ и $\gamma_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^\circ$ при 1873 К приведены в табл. 1. В расчетах использовали следующие значения параметров взаимодействия: $\varepsilon_{\text{Ti}(\text{Fe})}^{\text{Co}} = -4,23$ [11]; $\varepsilon_{\text{O}(\text{Fe})}^{\text{Co}} = 1,9$ [3]; $\varepsilon_{\text{O}(\text{Co})}^{\text{Fe}} = -4,1$ [4]. В справочной литературе отсутствует значение параметра взаимодействия $\varepsilon_{\text{Ti}(\text{Co})}^{\text{Fe}}$, оно принято равным нулю по аналогии с растворами титана в железоникелевых расплавах [12].

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием титана, может быть рассчитана по уравнению

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}-\text{Co}} &= \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{(\text{Fe},\text{Co})\text{O} \cdot \text{TiO}_2} - \lg [\% \text{Ti}] - \right. \\ &- \left(e_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{Ti}} + 3e_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{Ti}} \right) [\% \text{Ti}] - \\ &- \left(3e_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{O}} + e_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{O}} \right) [\% \text{O}] \right\}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $e_{i(\text{Fe}-\text{Co})}^i$ – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах [13].

Поскольку при очень низких содержаниях титана в оксидной фазе образуется только шпинель $(\text{Fe},\text{Co})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, то при 1873 К $a_{(\text{Fe},\text{Co})\text{O} \cdot \text{TiO}_2} \approx 1$. Величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (11) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(1)}}{[\% \text{Ti}]} \right)^{1/3}$, если принять в уравнении (1а), что $f_{\text{Ti}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [5]. Тогда

Таблица 1

Значения констант равновесия реакций (1), (13), (18) и (25), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe–Co при 1873 К

Table 1. Equilibrium constants for reactions (1), (13), (18), and (25), the activity coefficients, and interaction parameters for the Fe–Co melts at 1873 K

Параметр	Co, %					
	0	20	40	60	80	100
$M_{\text{Fe-Co}}$	55,847	56,438	57,042	57,659	58,289	58,933
X_{Fe}	1	0,808	0,613	0,413	0,209	0
X_{Co}	0	0,192	0,387	0,587	0,791	1,000
$\gamma_{\text{Ti}}^{\circ}$	0,00830 [7]	0,00395	0,00215	0,00135	0,00101	0,00091 [4]
$\gamma_{\text{O}}^{\circ}$	0,0103 [3]	0,0151	0,0233	0,0392	0,0738	0,1610 [4]
γ_{Fe} [8]	1,000	0,987	0,981	1,095	1,282	1,590
γ_{Co} [8]	1,051	1,199	1,226	1,097	1,024	1,000
k [6]	1,0000	0,9853	0,9607	0,9312	0,8643	0
$\lg K_{(1)}$	–7,194	–7,260	–7,430	–7,777	–8,232	–8,580
$\lg K_{(13)}$	–6,125	–6,147	–6,275	–6,540	–6,977	–7,625
$\lg K_{(18)}$	–16,793	–16,688	–16,878	–17,443	–18,474	–20,073
$\lg K_{(25)}$	–10,224	–10,098	–10,159	–10,459	–11,053	–12,005
$e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$	0,0490 [9]	0,0518	0,0547	0,0576	0,0608	0,0640
e_{O}^{Ti}	–0,3400 [9]	–0,3704	–0,4021	–0,4350	–0,4693	–0,5050 [5]
e_{Ti}^{O}	–1,0260 [9]	–1,1171	–1,2118	–1,3104	–1,4131	–1,5200 [5]
e_{O}^{O}	–0,1700 [3]	–0,1389	–0,1064	–0,0725	–0,0370	0 [4]

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-Co}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(1)} - \lg [\% \text{Ti}] - \right. \quad \text{для Fe}$$

$$\left. - \left(e_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^{\text{Ti}} + 3e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{Ti}} \right) [\% \text{Ti}] - \right. \quad \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}} = -2,398 - \frac{1}{3} \lg [\% \text{Ti}] +$$

$$\left. - \left(3e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} + e_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} \right) \left(\frac{K_{(1)}}{[\% \text{Ti}]} \right)^{1/3} \right\}. \quad (12) \quad \text{для Fe-20 \% Co} \quad + 0,324 [\% \text{Ti}] + \frac{2,049 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Ti}]^{1/3}}; \quad (12a)$$

Использованные в расчетах величины параметров взаимодействия для расплавов различного состава приведены в табл. 1. В литературе отсутствует значение параметра взаимодействия $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$ в кобальте, который был рассчитан по формуле $\varepsilon_i^j = -\frac{2\Delta\bar{H}_i}{RT}$ [5]. По данным [4] $\Delta\bar{H}_{\text{Ti}(\text{Co})} = -94\,119$ Дж/моль, откуда $\varepsilon_{\text{Ti}(\text{Co})}^{\text{Fe}} = 12,087$, а $e_{\text{Ti}(\text{Co})}^{\text{Ti}} = 0,064$. Величины параметров взаимодействия $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$, e_{O}^{Ti} и e_{O}^{O} для расплавов системы Fe–Co определяли по уравнению [7]

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

С учетом полученных значений параметров взаимодействия при 1873 К уравнение (12) примет вид:

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-20 \% Co}} = -2,420 - \frac{1}{3} \lg [\% \text{Ti}] +$$

$$+ 0,353 [\% \text{Ti}] + \frac{1,944 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Ti}]^{1/3}}; \quad (12б)$$

для Fe–40 % Co

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-40 \% Co}} = -2,477 - \frac{1}{3} \lg [\% \text{Ti}] +$$

$$+ 0,384 [\% \text{Ti}] + \frac{1,703 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Ti}]^{1/3}}; \quad (12в)$$

для Fe–60 % Co

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-60 \% Co}} = -2,592 - \frac{1}{3} \lg [\% \text{Ti}] +$$

$$+ 0,416 [\% \text{Ti}] + \frac{1,302 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Ti}]^{1/3}}; \quad (12г)$$

для Fe–80%Co

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-80\%Co}} = -2,744 - \frac{1}{3} \lg[\%Ti] + 0,449[\%Ti] + \frac{0,916 \cdot 10^{-3}}{[\%Ti]^{1/3}}; \quad (12d)$$

для Co

$$\lg[\%O]_{\text{Co}} = -2,860 - \frac{1}{3} \lg[\%Ti] + 0,484[\%Ti] + \frac{0,699 \cdot 10^{-3}}{[\%Ti]^{1/3}}. \quad (12e)$$

При более высоких содержаниях титана в железо-кобальтовых расплавах продуктом реакции раскисления будет оксид TiO_2 . В этом случае реакция раскисления



$$K_{(13)} = \frac{([\text{Ti}]f_{\text{Ti}})([\text{O}]f_{\text{O}})^2}{a_{\text{TiO}_2}} \quad (13a)$$

может быть представлена как сумма реакций (6), (7) и реакции

$$\text{O}_2(\text{г}) = 2[\text{O}]_{1\%(\text{Fe-Co})}, \quad (14)$$

$$\Delta G_{(14)}^\circ = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Fe-Co})} M_{\text{Fe-Co}}}{M_{\text{O}} \cdot 100} \right).$$

Для реакции (13) энергия Гиббса рассчитана по уравнению

$$\Delta G_{(13)}^\circ = \Delta G_{(6)}^\circ + \Delta G_{(7)}^\circ + \Delta G_{(14)}^\circ.$$

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (13) при 1873 К приведены в табл. 1.

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием титана, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-Co}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(13)} + \lg a_{\text{TiO}_2} - \lg[\%Ti] - \left(e_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^{\text{Ti}} + 2e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{Ti}} \right) [\%Ti] - \left(2e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} + e_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} \right) [\%O] \right\}. \quad (15)$$

Оксид TiO_2 при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2185 \text{ К}$ [14]), поэтому $a_{\text{TiO}_2} = 1$. Величину $[\%O]$ в правой части уравнения (15) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(13)}}{[\%Ti]} \right)^{1/2}$, если принять в уравнении (13a), что $f_{\text{Ti}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Тогда

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-Co}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(13)} - \lg[\%Ti] - \left(e_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^{\text{Ti}} + 2e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{Ti}} \right) [\%Ti] - \left(2e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} + e_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} \right) \frac{K_{(13)}}{[\%Ti]^{1/2}} \right\}. \quad (15)$$

С учетом полученных значений параметров взаимодействия при 1873 К уравнение (16) примет вид: для Fe

$$\lg[\%O]_{\text{Fe}} = -3,063 - \frac{1}{2} \lg[\%Ti] + 0,316[\%Ti] + \frac{5,913 \cdot 10^{-4}}{[\%Ti]^{1/2}}; \quad (16a)$$

для Fe–20%Co

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-20\%Co}} = -3,074 - \frac{1}{2} \lg[\%Ti] + 0,345[\%Ti] + \frac{5,889 \cdot 10^{-4}}{[\%Ti]^{1/2}}; \quad (16b)$$

для Fe–40%Co

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-40\%Co}} = -3,138 - \frac{1}{2} \lg[\%Ti] + 0,375[\%Ti] + \frac{5,190 \cdot 10^{-4}}{[\%Ti]^{1/2}}; \quad (16c)$$

для Fe–60%Co

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-60\%Co}} = -3,270 - \frac{1}{2} \lg[\%Ti] + 0,406[\%Ti] + \frac{3,907 \cdot 10^{-4}}{[\%Ti]^{1/2}}; \quad (16d)$$

для Fe–80%Co

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-80\%Co}} = -3,489 - \frac{1}{2} \lg[\%Ti] + 0,439[\%Ti] + \frac{2,414 \cdot 10^{-4}}{[\%Ti]^{1/2}}; \quad (16e)$$

для Co

$$\lg[\%O]_{\text{Co}} = -3,812 - \frac{1}{2} \lg[\%Ti] + 0,473[\%Ti] + \frac{1,171 \cdot 10^{-4}}{[\%Ti]^{1/2}}. \quad (16e)$$

Совместное решение уравнений (12) и (16) позволяет определить точку равновесия $(\text{Fe, Co})\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{TiO}_2$. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получаем

$$\frac{1}{3} \lg K_{(1)} - \frac{1}{3} \lg [\text{Ti}] = \frac{1}{2} \lg K_{(13)} - \frac{1}{2} \lg [\text{Ti}] \quad (17)$$

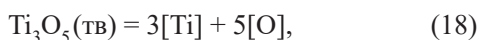
или

$$\lg [\text{Ti}]^{*1} = 3 \lg K_{(13)} - 2 \lg K_{(1)}. \quad (17a)$$

Содержание титана в этой точке ($[\% \text{Ti}]^{*1}$) для сплавов различного состава при 1873 К приведено ниже:

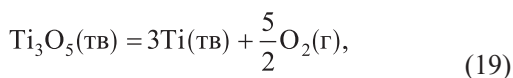
Co, %	0	20	40	60	80	100
$[\text{Ti}]^{*1}, \%$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Дальнейший рост содержания титана приводит к тому, что продуктом реакции раскисления расплавов системы Fe–Co титаном становится оксид Ti_3O_5 . В этом случае реакция раскисления



$$K_{(18)} = \frac{([\text{Ti}]f_{\text{Ti}})^3 ([\text{O}]f_{\text{O}})^5}{a_{\text{Ti}_3\text{O}_5}} \quad (18a)$$

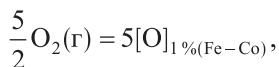
может быть представлена как сумма реакций



$$\Delta G_{(19)}^\circ = 2 \, 427 \, 004 - 414,41T, \text{ Дж/моль [5];}$$



$$\Delta G_{(20)}^\circ = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^\circ M_{\text{Fe}-\text{Co}}}{M_{\text{Ti}} \cdot 100} \right); \quad (20)$$



$$\Delta G_{(21)}^\circ = 5RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^\circ M_{\text{Fe}-\text{Co}}}{M_{\text{O}} \cdot 100} \right). \quad (21)$$

Для реакции (18) энергия Гиббса рассчитана по уравнению

$$\Delta G_{(18)}^\circ = \Delta G_{(19)}^\circ + \Delta G_{(20)}^\circ + \Delta G_{(21)}^\circ.$$

Полученные значения константы равновесия реакции (18) при 1873 К приведены в табл. 1.

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием титана, может быть рассчитана по уравнению

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}-\text{Co}} = & \frac{1}{5} \left\{ \lg K_{(18)} + \lg a_{\text{Ti}_3\text{O}_5} - \right. \\ & - 3 \lg [\% \text{Ti}] - \left(3e_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{Ti}} + 5e_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{Ti}} \right) [\% \text{Ti}] - \\ & \left. - \left(5e_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{O}} + 3e_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{O}} \right) [\% \text{O}] \right\}. \end{aligned} \quad (22)$$

Оксид Ti_3O_5 при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2050 \text{ К}$ [14]), поэтому $a_{\text{Ti}_3\text{O}_5} = 1$. Величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (22) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(18)}}{[\% \text{Ti}]^3} \right)^{1/5}$, если принять в уравнении (18a), что $f_{\text{Ti}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Тогда

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}-\text{Co}} = & \frac{1}{5} \left\{ \lg K_{(18)} - 3 \lg [\% \text{Ti}] - \right. \\ & - \left(3e_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{Ti}} + 5e_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{Ti}} \right) [\% \text{Ti}] - \\ & \left. - \left(5e_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{O}} + 3e_{\text{Ti}(\text{Fe}-\text{Co})}^{\text{O}} \right) \left(\frac{K_{(18)}}{[\% \text{Ti}]^3} \right)^{1/5} \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

С учетом полученных значений параметров взаимодействия при 1873 К уравнение (23) примет вид: для Fe

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}} = & -3,359 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + \\ & + 0,311 [\% \text{Ti}] + \frac{3,441 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}; \end{aligned} \quad (23a)$$

для Fe–20% Co

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}-20\% \text{Co}} = & -3,338 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + \\ & + 0,339 [\% \text{Ti}] + \frac{3,718 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}; \end{aligned} \quad (23б)$$

для Fe–40% Co

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}-40\% \text{Co}} = & -3,376 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + \\ & + 0,369 [\% \text{Ti}] + \frac{3,510 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}; \end{aligned} \quad (23в)$$

для Fe–60% Co

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}-60\% \text{Co}} = & -3,489 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + \\ & + 0,400 [\% \text{Ti}] + \frac{2,788 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}; \end{aligned} \quad (23г)$$

для Fe–80% Co

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}-80\% \text{Co}} = & -3,695 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + \\ & + 0,433 [\% \text{Ti}] + \frac{1,787 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}; \end{aligned} \quad (23д)$$

для Co

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Co}} = -4,015 - \frac{3}{5} \lg[\% \text{Ti}] + 0,467[\% \text{Ti}] + \frac{0,882 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}. \quad (23e)$$

Совместное решение уравнений (16) и (23) позволяет определить точку равновесия $\text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получаем

$$\frac{1}{2} \lg K_{(13)} - \frac{1}{2} \lg[\text{Ti}] = \frac{1}{5} \lg K_{(18)} - \frac{3}{5} \lg[\text{Ti}] \quad (24)$$

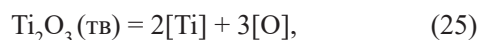
или

$$\lg[\text{Ti}]^{*2} = 2 \lg K_{(18)} - 5 \lg K_{(13)}. \quad (24a)$$

Содержание титана в этой точке ($[\text{Ti}]^{*2}$) для сплавов различных составов при 1873 К приведено ниже:

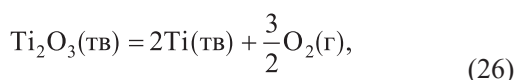
Co, %	0	20	40	60	80	100
$[\text{Ti}]^{*2}$, %	0,0011	0,0023	0,0042	0,0065	0,0087	0,0095

При более высоких содержаниях титана продуктом реакции раскисления расплавов системы Fe–Co будет оксид Ti_2O_3 . В этом случае реакция раскисления



$$K_{(25)} = \frac{([\text{Ti}]f_{\text{Ti}})^2 ([\text{O}]f_{\text{O}})^3}{a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}} \quad (25a)$$

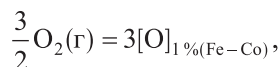
может быть представлена как сумма реакций



$$\Delta G_{(26)}^\circ = 1\,495\,105 - 251,21T, \text{ Дж/моль [5];}$$



$$\Delta G_{(27)}^\circ = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^\circ M_{\text{Fe-Co}}}{M_{\text{Ti}} \cdot 100} \right); \quad (27)$$



$$\Delta G_{(28)}^\circ = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^\circ M_{\text{Fe-Co}}}{M_{\text{O}} \cdot 100} \right). \quad (28)$$

Для реакции (25) энергия Гиббса рассчитана по уравнению

$$\Delta G_{(25)}^\circ = \Delta G_{(26)}^\circ + \Delta G_{(27)}^\circ + \Delta G_{(28)}^\circ.$$

Полученные значения константы равновесия реакции (25) при 1873 К приведены в табл. 1.

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием титана, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-Co}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(25)} + \lg a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} - 2 \lg[\% \text{Ti}] - \left(2e_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^{\text{Ti}} + 3e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{Ti}} \right) [\% \text{Ti}] - \left(3e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} + 2e_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} \right) [\% \text{O}] \right\}. \quad (29)$$

Оксид Ti_2O_3 при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2110 \text{ К [14]}$), поэтому $a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = 1$. Величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (29) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(25)}}{[\% \text{Ti}]^2} \right)^{1/3}$, если принять в уравнении (25a), что $f_{\text{Ti}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Тогда

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-Co}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(25)} - 2 \lg[\% \text{Ti}] - \left(2e_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^{\text{Ti}} + 3e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{Ti}} \right) [\% \text{Ti}] - \left(3e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} + 2e_{\text{Ti}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} \right) \left(\frac{K_{(25)}}{[\% \text{Ti}]^2} \right)^{1/3} \right\}. \quad (30)$$

С учетом полученных значений параметров взаимодействия при 1873 К уравнение (30) примет вид: для Fe

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe}} = -3,408 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Ti}] + 0,307[\% \text{Ti}] + \frac{3,338 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{2/3}}; \quad (30a)$$

для Fe–20% Co

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-20\%Co}} = -3,366 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Ti}] + 0,336[\% \text{Ti}] + \frac{3,805 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{2/3}}; \quad (30б)$$

для Fe–40% Co

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-40\%Co}} = -3,387 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Ti}] + 0,366[\% \text{Ti}] + \frac{3,755 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{2/3}}; \quad (30в)$$

для Fe–60% Co

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-60\%Co}} = -3,486 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Ti}] + 0,397[\% \text{Ti}] + \frac{3,087 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{2/3}}; \quad (30г)$$

для Fe–80 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-80\%Co}} = -3,684 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Ti}] + 0,429[\% \text{Ti}] + \frac{2,025 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{2/3}}; \quad (30d)$$

для Co

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Co}} = -4,002 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Ti}] + 0,462[\% \text{Ti}] + \frac{1,010 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{2/3}}. \quad (30e)$$

Совместное решение уравнений (23) и (30) позволяет определить точку равновесия $\text{Ti}_3\text{O}_5 \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получаем

$$\frac{1}{5} \lg K_{(23)} - \frac{3}{5} \lg[\text{Ti}] = \frac{1}{3} \lg K_{(30)} - \frac{2}{3} \lg[\text{Ti}] \quad (31)$$

или

$$\lg[\text{Ti}]^{*3} = 5 \lg K_{(30)} - 3 \lg K_{(23)}. \quad (31a)$$

Содержание титана в этой точке ($[\text{Ti}]^{*3}$) для сплавов различных составов при 1873 К приведено ниже:

Co, %	0	20	40	60	80	100
$[\text{Ti}]^{*3}$, %	0,181	0,377	0,687	1,079	1,432	1,570

Образование монооксида титана TiO при взаимодействии титана и кислорода в расплавах Fe–Co происходит при содержаниях титана существенно выше тех, какие используют для легирования данных расплавов, поэтому в настоящей работе эта область содержаний титана не рассматривается.

Зависимость констант равновесия реакций (1), (13), (18) и (25) от состава основы сплава при 1873 К показана на рис. 1. Значения констант равновесия приведены для реакции взаимодействия титана с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволяет сделать сравнение приведенных зависимостей более наглядным. Как видно из представленных данных, по мере роста содержания кобальта в расплаве константы равновесия реакций (1) и (13) постоянно уменьшаются, а константы равновесия реакций (18) и (25) незначительно увеличиваются (при 20 % Co), а далее также постоянно уменьшаются, что говорит о повышении раскислительной способности титана. Это объясняется тем, что силы связи кислорода в жидком кобальте значительно слабее, чем в жидком железе ($\gamma_{\text{O(Fe)}}^\circ = 0,0103$ [3]; $\gamma_{\text{O(Co)}}^\circ = 0,161$ [4]), хотя и увеличиваются силы связей титана в расплаве ($\gamma_{\text{Ti(Fe)}}^\circ = 0,0083$ [7]; $\gamma_{\text{Ti(Co)}}^\circ = 0,00091$ [4]).

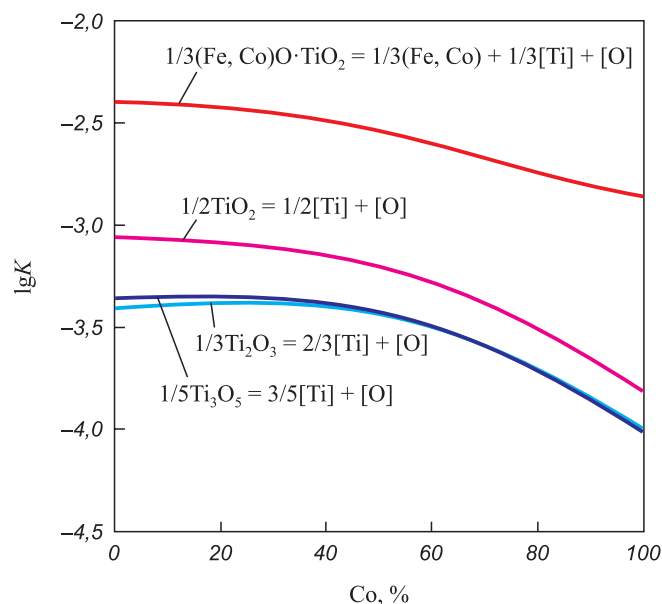


Рис. 1. Зависимость констант равновесия реакций (1), (13), (18) и (25) от состава основы сплава при 1873 К

Fig. 1. Dependence of the equilibrium constants for reactions (1), (13), (18) and (25) on the alloy base at 1873 K

Растворы кислорода в жидких железе и кобальте в присутствии титана изучены в целом ряде работ [5, 15 – 19]. Обобщенные результаты предыдущих исследований, в которых определены области существования оксидных фаз в железе и кобальте, раскисленных титаном, приведены на рис. 2. Результаты настоящей работы хорошо согласуются с литературными данными.

Рассчитанные равновесные концентрации титана и кислорода в расплавах системы Fe–Co различного состава при 1873 К приведены в табл. 2. Зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания в расплаве титана и кобальта при 1873 К показаны на рис. 3. Как видно из представленных данных, раскислительная способность титана при увеличении содержания кобальта до 20 % снижается, а затем возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В железе, сплавах Fe–20 % Co и Fe–40 % Co раскислительная способность титана практически одинаковая.

Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах проходят через минимум. Содержания титана, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [20]

$$[\% \text{R}]' = - \frac{m}{2,3(me_R^R + ne_O^R)}, \quad (32)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида R_mO_n .

Для чистого железа, сплавов Fe–20 % Co и Fe–40 % Co минимум приходится на область существования оксида Ti_2O_3 , а для остальных сплавов – на об-

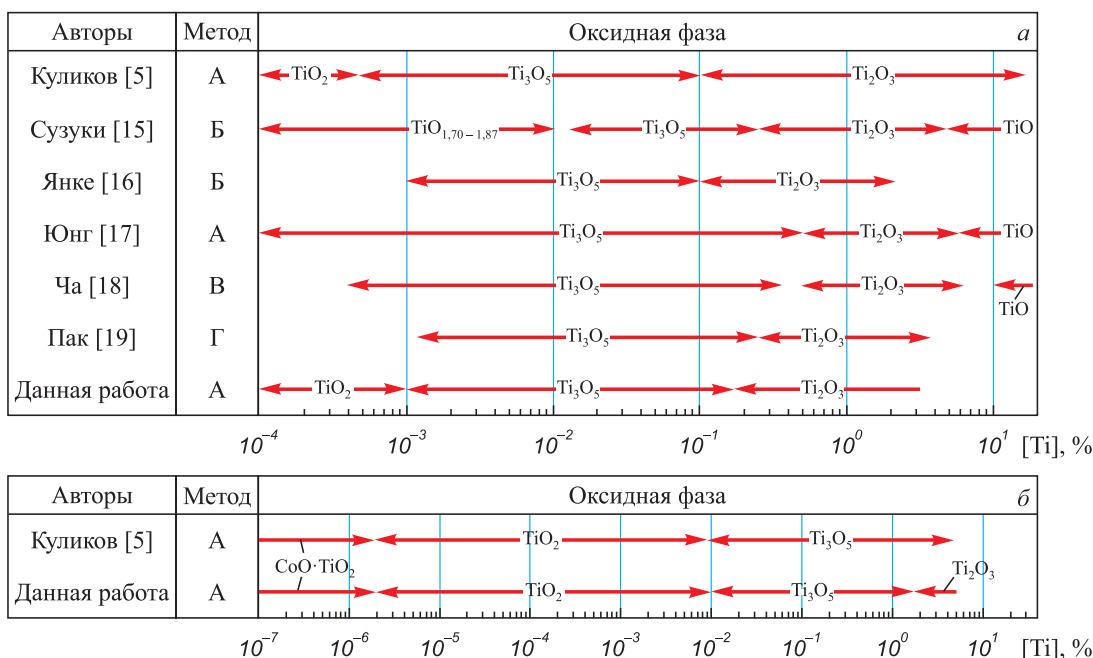


Рис. 2. Зависимость области существования оксидных фаз от содержания титана в железе (а) и кобальте (б) при 1873 К по данным различных исследований. Метод определения состава оксидной фазы:

А – расчет; Б – метод исследования равновесия; В – анализ границы раздела металл-тигель методом дифракции обратно отраженных электронов; Г – рентгеноструктурный анализ продуктов раскисления

Fig. 2. Range of existence of oxide phases depending on the titanium content in (a) iron and (b) cobalt at 1873 K according to various studies. Determination method of the oxide phase composition:

A – calculation; B – measurement of equilibrium; B – electron backscatter diffraction analysis of metal-crucible interface for equilibrium oxides; Г – XRD analysis of deoxidation products

ласть существования оксида Ti_3O_5 . В этом случае уравнение (32) примет вид:
для Ti_2O_3

$$[\% \text{Ti}]' = -\frac{2}{2,3(2e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Ti}})}; \quad (32a)$$

для Ti_3O_5

$$[\% \text{Ti}]' = -\frac{3}{2,3(3e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} + 5e_{\text{O}}^{\text{Ti}})}; \quad (32b)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнениям (32a) и (32b) значения содержаний титана в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода:

Co, %	0	20	40	60	80	100
$[\% \text{Ti}]'$	0,943	0,863	0,793	0,651	0,603	0,559
$[\% \text{O}]_{\text{мин}}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Выводы. Для расплавов системы Fe–Co различного состава, содержащих титан, при 1873 К определены константы равновесия реакций взаимодействия титана и кислорода, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия. Определены значения содержаний титана в точках равновесия между оксидными фазами

$(\text{Fe, Co})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, TiO_2 , Ti_3O_5 и Ti_2O_3 . Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания кобальта и титана. Показано, что раскислительная способность титана при увеличении содер-

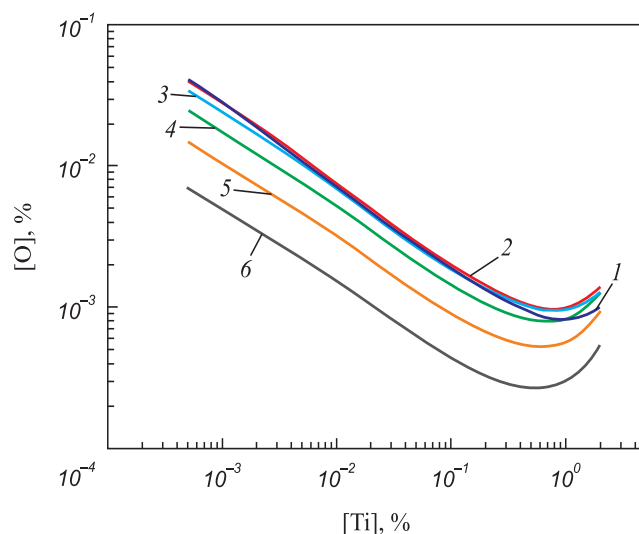


Рис. 3. Зависимость концентрации кислорода в расплавах систем Fe–Co от содержания титана при 1873 К и Co, %:
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Fig. 3. Dependence of the oxygen concentration in Fe–Co melts on the titanium content at 1873 K Co, %:
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Таблица 2

Равновесные концентрации титана и кислорода в расплавах системы Fe–Co при 1873 К

Table 2. Equilibrium concentrations of titanium and oxygen in the Fe–Co melts at 1873 K

[Ti], %	[O], %					
	Fe	Fe – 20 % Co	Fe – 40 % Co	Fe – 60 % Co	Fe – 80 % Co	Co
0,0005	0,0412	0,0401	0,0344	0,0250	0,0149	0,00698
0,0010	0,0286	0,0279	0,0239	0,0175	0,0105	0,00492
0,0011	0,0273	–	–	–	–	–
0,0020	0,0189	0,0195	0,0168	0,0123	0,00736	0,00347
0,0023	–	0,0182	–	–	–	–
0,0042	–	–	0,0115	–	–	–
0,0050	0,0108	0,0113	0,0104	0,00773	0,00465	0,00220
0,0065	–	–	–	0,00678	–	–
0,0087	–	–	–	–	0,00353	–
0,0095	–	–	–	–	–	0,00160
0,0100	0,00708	0,00744	0,00682	0,00525	0,00325	0,00155
0,0200	0,00468	0,00493	0,00452	0,00348	0,00216	0,00104
0,0500	0,00275	0,00290	0,00266	0,00206	0,00128	$6,16 \cdot 10^{-4}$
0,1000	0,00188	0,00199	0,00183	0,00142	$8,90 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$
0,1810	0,00140	–	–	–	–	–
0,2000	0,00132	0,00141	0,00131	0,00103	$6,48 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$
0,3770	–	0,00111	–	–	–	–
0,5000	$8,85 \cdot 10^{-4}$	0,00101	$9,78 \cdot 10^{-4}$	$7,81 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$
0,6870	–	–	$9,44 \cdot 10^{-4}$	–	–	–
1,0000	$7,94 \cdot 10^{-4}$	$9,34 \cdot 10^{-4}$	$9,54 \cdot 10^{-4}$	$8,17 \cdot 10^{-4}$	$5,47 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$
1,0790	–	–	–	$8,35 \cdot 10^{-4}$	–	–
1,4320	–	–	–	–	$6,74 \cdot 10^{-4}$	–
1,5700	–	–	–	–	–	$3,95 \cdot 10^{-4}$
2,0000	0,00101	0,00128	0,00139	0,00128	$9,39 \cdot 10^{-4}$	$5,28 \cdot 10^{-4}$

жания кобальта до 20 % снижается, а затем возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах, содержащих титан, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения количества кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки титана приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве. При этом, чем выше содержание кобальта в расплаве, тем резче возрастает концентрация кислорода после минимума по мере добавления титана в расплав.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. – М.: Энергия, 1980. – 224 с.
2. Беляев И.В., Баженов В.Е., Моисеев А.В., Киреев А.В. Новый сплав для монокристаллических постоянных магнитов на базе системы Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti // Физика металлов и материаловедение. 2016. Т. 117. № 3. С. 224 – 232.
3. Steelmaking Data Sourcebook. – N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. – 325 p.
4. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
5. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия. 1975. – 504 с.
6. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах систем Fe–Ni, Fe–Co и Co–Ni // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 1. С. 54 – 60.
7. Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих титан // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 11. С. 54 – 59.
8. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins etc. – Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals. 1973. – 1435 p.
9. Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Temperature dependence of Ti deoxidation equilibria of liquid iron in coexistence with Ti_3O_5 and Ti_2O_3 // ISIJ International. 2008. Vol. 48. No. 6. P. 729 – 738.
10. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd. 1990. Vol. 81. No. 7. P. 513 – 518.

11. Снитко Ю.П., Суровой Ю.Н., Лякишев Н.П. О связи параметров взаимодействия с атомными характеристиками компонентов // Доклады Академии наук. 1983. Т. 286. № 5. С. 1154 – 1156.
12. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation equilibrium of titanium in the iron-nickel melts // ISIJ International. 2010. Vol. 50. No. 1. P. 44 – 52.
13. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 179 с.
14. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Metallurgiya, 1986. – 344 с.
15. Suzuki K., Sanbongi K. Equilibrium study on deoxidation of steel with titanium // Trans. ISIJ. 1975. Vol. 15. P. 618 – 627.
16. Janke D., Fischer W.A. Desoxidationsgleichgewichte von Titan, Aluminium und Zirkonium in Eisenschmelzen bei 1600 °C // Arch. Eisenhüttenwes. 1976. B. 47. No. 4. P. 195 – 198.
17. Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. A Thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel // Metall. Mater. Trans. B. 2004. Vol. 35B. P. 493 – 507.
18. Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Identification of titanium oxide phases equilibrated with liquid Fe-Ti alloy based on EBSD analysis // ISIJ International. 2006. Vol. 46. No. 7. P. 987 – 995.
19. Pak J.J., Jo J.O., Kim S.I. etc. Thermodynamics of titanium and oxygen dissolved in liquid iron equilibrated with titanium oxides // ISIJ International. 2007. Vol. 47. No. 1. P. 16 – 24.
20. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe–Co // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. Т. 57. № 5. С. 33 – 41.

Поступила 20 июня 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. VOL. 60. NO. 3, pp. 230–240.

OXYGEN SOLUBILITY IN TITANIUM-CONTAINING Fe–Co MELTS

A.A. Alexandrov¹, V.Ya. Dashevskii^{1,2}, L.I. Leont'ev^{1,2,3}

REFERENCES

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia
² National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia
³ Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. Thermodynamic analysis of oxygen solutions in titanium-containing Fe–Co melts was carried out. The equilibrium constants of interaction of titanium and oxygen dissolved in the Fe–Co melts, the activity coefficients of titanium and oxygen at infinite dilution, and the interaction parameters characterizing these solutions for melts of different composition at 1873 K were determined for the first time. As the cobalt content in the melt grows the equilibrium constants of interaction of titanium and oxygen are decreased from iron ($\lg K(\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2) = -7,194$; $\lg K(\text{TiO}_2) = -6,125$; $\lg K(\text{Ti}_3\text{O}_5) = -16,793$; $\lg K(\text{Ti}_2\text{O}_3) = -10,224$) to cobalt ($\lg K(\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2) = -8,580$; $\lg K(\text{TiO}_2) = -7,625$; $\lg K(\text{Ti}_3\text{O}_5) = -20,073$; $\lg K(\text{Ti}_2\text{O}_3) = -12,005$). Titanium contents in equilibrium points of oxide phases $(\text{Fe,Co})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$, TiO_2 , Ti_3O_5 and Ti_2O_3 were determined. The titanium content in equilibrium point $(\text{Fe,Co})\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{TiO}_2$ decreases from $1,0 \cdot 10^{-4} \%$ Ti in the iron to $1,9 \cdot 10^{-6} \%$ Ti in cobalt. The titanium content in equilibrium point $\text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$ increases from 0,0011 % Ti in the iron to 0,0095 % Ti in cobalt. The titanium content in equilibrium point $\text{Ti}_3\text{O}_5 \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ increases from 0,181 % Ti in the iron to 1,570 % Ti in cobalt. The dependences of the oxygen solubility on the contents of cobalt and titanium in the studied melts were calculated. With increasing cobalt content in melt to 20 %, the deoxidation ability of titanium decreases and then rises with the further addition of cobalt. In iron, Fe–20 % Co and Fe–40 % Co alloys deoxidation ability of titanium is practically the same. The curves of the oxygen solubility in titanium-containing iron-cobalt melts pass through a minimum, which shifts toward lower titanium contents with increasing cobalt content of the melt. Further titanium additions leads to an increase in the oxygen concentration in the melt so that with the higher cobalt content in the melt, the increase in the oxygen content after the minimum is steeper as titanium is added to the melt.

Keywords: Fe–Co melts, titanium, oxygen, oxides phases, thermodynamic analysis, interaction parameters, oxygen solubility.

1. Sergeev V.V., Bulygina T.I. *Magnitotverdye materialy* [Hard magnetic materials]. Moscow: Energiya. 1980, 224 p. (In Russ.).
2. Belyaev I.V., Bazhenov V.E., Moiseev A.V., Kireev A.V. New Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti alloy for single-crystal permanent magnets. *Physics of Metals and Metallography*. 2016, vol. 117, no. 3, pp. 214–221.
3. *Steelmaking data sourcebook*. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988, 325 p.
4. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
5. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of Metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
6. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in the Fe – Ni, Fe – Co and Ni – Co melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, vol. 58, no. 1, pp. 54–60. (In Russ.).
7. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Oxygen solubility in titanium-containing Fe – Ni melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 11, pp. 54–59. (In Russ.).
8. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals., 1973, 1435 p.
9. Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Temperature dependence of Ti deoxidation equilibria of liquid iron in coexistence with ‘ Ti_3O_5 ’ and Ti_2O_3 . *ISIJ International*. 2008, vol. 48, no. 6, pp. 729–738.
10. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd.* 1990, vol. 81, no. 7, pp. 513–518.
11. Snitko Yu.P., Surovoi Yu.N., Lyakishev N.P. Connection of interaction parameters with the atomic characteristics of components. *DAN*. 1983, vol. 286, no. 5, pp. 1154–1156. (In Russ.).
12. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation equilibrium of titanium in the iron-nickel melts. *ISIJ International*. 2010, vol. 50, no. 1, pp. 44–52.
13. Wagner Carl. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge: Addison-Wesley press, 1952, 161 p. (Russ.ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
14. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of oxides]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 344 p.
15. Suzuki K., Sanbongi K. Equilibrium study on deoxidation of steel with titanium. *Trans. ISIJ*. 1975, vol. 15, pp. 618–627.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-3-230-240

16. Janke D., Fischer W.A. Desoxidationsgleichgewichte von Titan, Aluminium und Zirkonium in Eischmelzen bei 1600 °C. *Arch. Eisenhüttenwes.* 1976, B. 47, no. 4, S. 195–198. (In Germ.).
17. Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. A Thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. *Metall. Mater. Trans. B.* 2004, vol. 35B, pp. 493–507.
18. Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Identification of titanium oxide phases equilibrated with liquid Fe-Ti alloy based on EBSD analysis. *ISIJ International*. 2006, vol. 46, no. 7, pp. 987–995.
19. 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, vol. 47, no. 1, pp. 16–24.
20. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions at complex deoxidation of the Fe–Co

melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 5, pp. 33–41. (In Russ.).

Information about the authors:

A.A. Alexandrov, *Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher*
(a.a.aleksandrov@gmail.com)

V.Ya. Dashevskii, *Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Energy-efficient and Resource-saving Industrial Technologies”, Head of the Laboratory* (vdashev@imet.ac.ru)

L.I. Leont'ev, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher*
(lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)

Received June 20, 2016
