

УДК 669.014

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe – Co, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОД

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, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник,
 советник Президиума РАН (lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)

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 углерод. Определены константы равновесия реакций взаимодействия углерода и кислорода, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в расплавах различного состава при 1873 К. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания кобальта и углерода. В железокобальтовых расплавах углерод характеризуется высоким сродством к кислороду. Раскислительная способность углерода существенно возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В чистом кобальте она более, чем на порядок выше, чем в чистом железе. Продуктами реакции раскисления углеродом являются газообразные оксиды – монооксид (CO) и диоксид (CO₂) углерода. Протекание реакции взаимодействия углерода и кислорода, растворенных в расплаве, а, следовательно, раскислительная способность углерода зависят от общего давления газовой фазы над расплавом. Понижение давления газовой фазы существенно повышает раскислительную способность углерода. Минимально достигаемые концентрации кислорода для сплавов одного состава снижаются практически на порядок при понижении в 10 раз общего давления газовой фазы. Проведен расчет состава газовой фазы над расплавами системы Fe–Co и равновесных концентраций углерода и кислорода в расплаве при общем давлении газовой фазы, равном 1,0; 0,1 и 0,01 атм. Оптимальная концентрация кислорода (1 – 10 ppm) в расплавах системы Fe–Co в зависимости от общего давления газовой фазы (0,01 – 1 атм) достигается при содержаниях углерода от 0,01 до 1 %. Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах, содержащих углерод, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний углерода по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки углерода приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве, причем, чем выше содержание кобальта в расплаве, тем резче возрастает концентрация кислорода после минимума по мере добавления углерода в расплав.

Ключевые слова: железокобальтовые расплавы, кислород, углерод, термодинамический анализ, газовая фаза, давление, оксиды углерода.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-46-53

Сплавы системы Fe–Co широко используются в современной технике. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород, который находится в металле как в растворенном виде, так и в виде неметаллических включений. Кислород, содержащийся в сплавах, снижает их служебные свойства. Получение готового металла с минимальной концентрацией кислорода является основной задачей процесса выплавки этих сплавов.

При выплавке сталей и сплавов в качестве раскислителей используются элементы, характеризующиеся сродством к кислороду более высоким, чем сродство к кислороду элементов, образующих основу сплава, в данном случае железа и кобальта. Одним из таких элементов является углерод.

Растворы кислорода и углерода в расплавах на основе железа и кобальта следует рассматривать как реальные, образование которых сопровождается тепловым эффектом и изменением энтропии [1]. Уравнения, опи-

сывающие поведение компонентов в реальных растворах, можно получить из уравнений для идеальных растворов путем замены концентраций соответствующими значениями активностей ($a = \gamma X$, где γ – коэффициент активности, X – мольная доля). Чтобы учесть взаимное влияние компонентов раствора на их термодинамические характеристики, пользуются аппаратом параметров взаимодействия $\left(\varepsilon_i^j = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} \right)$, которые предложил К. Вагнер [2]. Основу метода составляет разложение соответствующей избыточной термодинамической функции (ΔG_i , ΔH_i , ΔS_i) в ряд Тейлора. В большинстве случаев требуемая точность позволяет ограничиваться членами ряда нулевой и первой степени [3]

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \sum \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} X_j = \ln \gamma_i^\circ + \sum \varepsilon_i^j X_j.$$

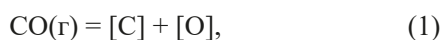
Рассмотрим процесс раскисления металлического расплава углеродом. Продуктами реакции раскисления углеродом являются газообразные оксиды – монооксид (CO) и диоксид (CO₂) углерода [4]. Для протекания реакции раскисления важным условием возможности ее протекания является образование газового пузырька CO в расплаве (рассматриваем пузырек CO, поскольку газовая фаза, как будет показано ниже, содержит не более 5 % CO₂ при содержании углерода в расплаве более 0,03 %). Давление CO в пузырьке газа, необходимое для его образования, должно подчиняться условию

$$p_{CO} \geq \frac{2\sigma}{r} + \rho_{Me}hg + P,$$

где σ – поверхностное натяжение металла; r – радиус пузырька; ρ_{Me} – плотность металла; h – высота расплава над местом образования пузырька; P – общее давление газовой фазы над расплавом.

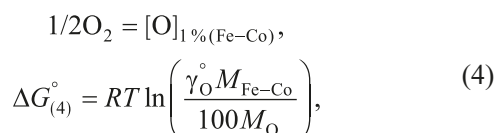
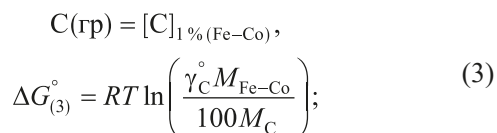
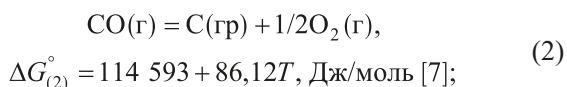
Таким образом, протекание реакции взаимодействия углерода и кислорода, растворенных в расплаве, а, следовательно, раскислительная способность углерода зависят от общего давления газовой фазы над расплавом.

Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких железе [5] и кобальте [6] позволяет оценить влияние углерода на растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co. Реакция взаимодействия углерода и кислорода в железокобальтовых расплавах с образованием монооксида углерода



$$K_{(1)} = \frac{([\% C] f_C)([\% O] f_O)}{p_{CO}} \quad (1a)$$

может быть представлена как сумма реакций:



где f_i – коэффициент активности; γ_i° – коэффициент активности при бесконечном разбавлении; M_i – молекулярная масса.

В качестве стандартного состояния для углерода и кислорода, растворенных в расплаве, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1 %-ный раствор. В качестве стандартного состояния для железа и кобальта, образующих концентрирован-

ный раствор – железокобальтовый расплав, выбраны чистые компоненты.

Молекулярная масса расплавов системы Fe–Co рассчитана по формуле

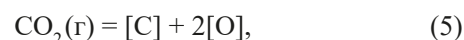
$$M_{Fe-Co} = M_{Fe} X_{Fe} + M_{Co} X_{Co},$$

а коэффициенты активности $\gamma_{C(Fe-Co)}^\circ$ и $\gamma_{O(Fe-Co)}^\circ$ – по уравнению [8]

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

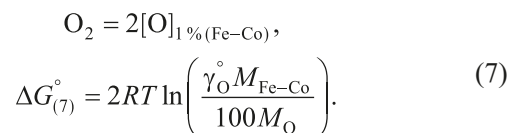
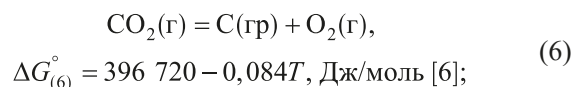
Значения коэффициентов активности γ_C° и γ_O° для железа и кобальта и рассчитанные для железокобальтовых сплавов приведены в табл. 1. В расчетах использовали следующие значения параметров взаимодействия: $\varepsilon_{C(Fe)}^{Co} = 1,765$ [5]; $\varepsilon_{O(Fe)}^{Co} = 1,9$ [5]; $\varepsilon_{C(Co)}^{Fe} = -0,23$ [6]; $\varepsilon_{O(Co)}^{Fe} = -4,1$ [6].

При взаимодействии кислорода и углерода в расплаве, наряду с образованием монооксида углерода, имеет место также реакция образования диоксида углерода



$$K_{(5)} = \frac{([\% C] f_C)([\% O] f_O)^2}{p_{CO_2}}, \quad (5a)$$

которая может быть представлена как сумма реакции (3) и реакций:



Рассчитанные значения константы равновесия реакций (1) и (5) при различных содержаниях кобальта в расплаве при 1873 К показаны в табл. 1 и на рис. 1. Значения констант равновесия приведены для реакций взаимодействия углерода с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволяет сделать сравнение приведенных зависимостей более наглядным. Как видно из приведенных данных, по мере увеличения содержания кобальта в расплаве величина констант равновесия реакций (1) и (5) существенно снижается, а, следовательно, снижаются равновесные концентрации кислорода и углерода в расплаве. Это можно объяснить существенным ослаблением сил связей в расплаве атомов кислорода ($\gamma_{O(Fe)}^\circ = 0,0103$ [5], $\gamma_{O(Co)}^\circ = 0,161$ [6]) и атомов углерода ($\gamma_{C(Fe)}^\circ = 0,538$ [5], $\gamma_{C(Co)}^\circ = 1,74$ [6]) по

Таблица 1

Значения констант равновесия реакций (1) и (5), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Fe–Co–O–C при 1873 K

Table 1. Equilibrium constants for reactions (1) and (5), activity coefficients, and interaction parameters for the Fe–Co–O–C 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
$\lg K_{(1)}$	–2,651	–2,968	–3,297	–3,644	–4,011	–4,403
$\lg K_{(5)}$	–2,572	–3,058	–3,582	–4,159	–4,806	–5,543
$\gamma_{\text{C}}^{\circ}$	0,538 [5]	0,746	1,007	1,300	1,572	1,740 [6]
$\gamma_{\text{O}}^{\circ}$	0,0103 [5]	0,0151	0,0233	0,0392	0,0738	0,161 [6]
e_{O}^{O}	–0,170 [5]	–0,139	–0,106	–0,073	–0,037	0 [6]
e_{C}^{C}	0,243 [5]	0,257	0,272	0,287	0,303	0,320 [9]
e_{O}^{C}	–0,421 [5]	–0,476	–0,533	–0,593	–0,655	–0,720 [6]
e_{C}^{O}	–0,32 [5]	–0,361	–0,403	–0,447	–0,492	–0,540 [6]

мере возрастания содержания кобальта. Для сравнения на рис. 1 приведены значения констант равновесия реакций (1) и (5) для расплавов системы Fe–Ni [10]. Близкие значения констант реакций взаимодействия углерода и кислорода в расплавах систем Fe–Co и Fe–Ni говорят о том, что в этих расплавах раскислительная способность углерода также близка.

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием углерода, для реакции (1) может быть рассчитана по уравнению

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-Co}} = \lg K_{(1)} + \lg p_{\text{CO}} - \lg [\% \text{C}] - \left[e_{\text{C}(\text{Fe-Co})}^{\text{C}} + e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{C}} \right] [\% \text{C}] - \left[e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} + e_{\text{C}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} \right] [\% \text{O}]. \quad (8)$$

Величину [% O] в правой части уравнения (8) в соответствии с уравнением (1a) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(1)} p_{\text{CO}}}{[\% \text{C}] f_{\text{C}} f_{\text{O}}} \right)$. При [% O] → 0 $f_{\text{O}} \rightarrow 1$. В связи с малостью величины [% O] можно принять $\left(\frac{K_{(1)} p_{\text{CO}}}{[\% \text{C}] f_{\text{C}} f_{\text{O}}} \right) \approx \left(\frac{K_{(1)} p_{\text{CO}}}{[\% \text{C}] f_{\text{C}}} \right)$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [7]. Тогда уравнение (8) примет вид

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-Co}} = \lg K_{(1)} + \lg p_{\text{CO}} - \lg [\% \text{C}] - \left[e_{\text{C}(\text{Fe-Co})}^{\text{C}} + e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{C}} \right] [\% \text{C}] - \left[e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} + e_{\text{C}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} \right] \left(\frac{K_{(1)} p_{\text{CO}}}{[\% \text{C}] f_{\text{C}}} \right). \quad (9)$$

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием углерода, для реакции (5) может быть рассчитана по уравнению

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-Co}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(5)} + \lg p_{\text{CO}_2} - \lg [\% \text{C}] - \left[e_{\text{C}(\text{Fe-Co})}^{\text{C}} + 2e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{C}} \right] [\% \text{C}] - \left[2e_{\text{O}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} + e_{\text{C}(\text{Fe-Co})}^{\text{O}} \right] \left(\frac{K_{(5)} p_{\text{CO}_2}}{[\% \text{C}] f_{\text{C}}} \right)^{1/2} \right\}. \quad (10)$$

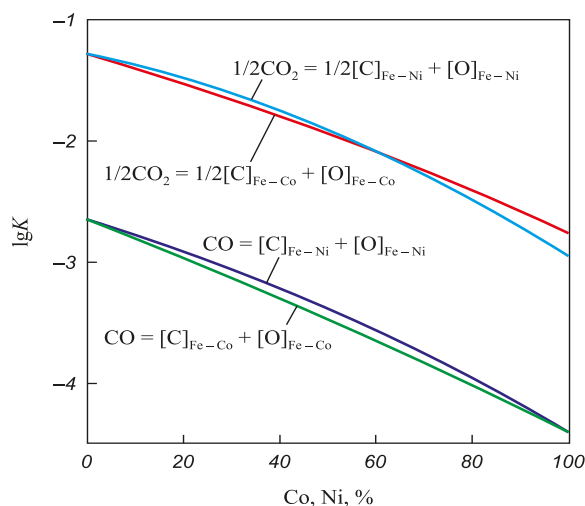


Рис. 1. Зависимость констант равновесия реакций (1) и (5) для расплавов систем Fe–Co и Fe–Ni от состава основы сплава при 1873 K

Fig. 1. Dependence of the equilibrium constants for reactions (1) and (5) for Fe–Co and Fe–Ni melts on the alloy base at 1873 K

Газовая фаза над расплавом содержит оксиды СО и СО₂. Решая совместно уравнения (9) и (10) и пренебрегая членами уравнений с параметрами взаимодействия в связи с их малостью, получим

$$\lg \left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right) = \lg [\% \text{C}] - 2 \lg K_{(1)} + \lg K_{(5)}.$$

С учетом того, что $P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$, можно рассчитать парциальные давления оксида и диоксида углерода над расплавом при различном общем давлении газовой фазы. В табл. 2 – 4 приведены результаты расчета состава газовой фазы для сплавов системы Fe–Co при общем давлении газовой фазы P , равном 1,0; 0,1 и 0,01 атм.

Равновесные концентрации кислорода и углерода для сплавов Fe–Co при различных содержаниях кобальта рассчитаны по уравнению (9). Поскольку содержание СО₂ в газовой фазе незначительно – не более 5 % при содержании углерода в расплаве более 0,03 % (табл. 2 – 4), расчет проведен только для реакции образования СО (1). Используемые в расчетах величины параметров взаимодействия $e_{\text{C(Fe-Co)}}^{\text{C}}$, $e_{\text{O(Fe-Co)}}^{\text{C}}$, $e_{\text{O(Fe-Co)}}^{\text{O}}$ и $e_{\text{C(Fe-Co)}}^{\text{O}}$ для расплавов системы Fe–Co приведены в табл. 1. Поскольку расплавы системы Fe–Co характеризуются незначительными отклонениями от идеального поведения [11], значения параметров $\varepsilon_{i(\text{Fe-Co})}^j$ определены по уравнению

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

Полученные зависимости растворимости кислорода от содержания углерода в расплавах системы Fe–Co приведены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, раскислительная способность углерода по мере увеличения содержания кобальта в расплаве возрастает. Понижение давления газовой фазы существенно повышает раскислительную способность углерода. Минимально достигаемые концентрации кислорода для сплавов одного состава снижаются практически на порядок при понижении общего давления газовой фазы в 10 раз.

Для железокобальтовых сплавов при давлении газовой фазы в 1 атм концентрация кислорода порядка 10 ppm достигается при содержании углерода 1 – 2 % (рис. 2, а). Следовательно, углерод в качестве элемента-раскислителя можно использовать только для сплавов со сравнительно высоким содержанием углерода, таких как, например, сверхтвердые сплавы на основе кобальта – стеллиты (1 – 3 % С) [12] и содержащие кобальт быстрорежущие инструментальные стали (0,5 – 0,8 % С) [13].

При давлении газовой фазы 0,1 атм концентрация кислорода порядка 1 – 10 ppm достигается при содержании углерода ~0,2 – 0,5 % (рис. 2, б). Углерод при таком давлении газовой фазы можно использовать в качестве элемента-раскислителя для сплавов на основе кобальта, работающих в условиях высоких напряжений и температур, таких, например, как сплав HE-1049 (0,4 % С) [14].

Сплавы системы Fe–Co широко применяются для изготовления магнитотвердых и магнитомягких ма-

Таблица 2

Состав газовой фазы над расплавами Fe–Co при $P = 1$ атм и 1873 К, %

 Table 2. The gaseous phase composition above Fe–Co melts at $P = 1$ atm and 1873 K, %

[C], %	Fe	Fe – 20 % Co	Fe – 40 % Co	Fe – 60 % Co	Fe – 80 % Co	Co
0,01	–	<u>89,391</u> 10,609	<u>91,803</u> 8,197	<u>93,488</u> 6,512	<u>94,552</u> 5,448	<u>95,077</u> 4,923
0,02	<u>92,106</u> 7,894	<u>94,119</u> 5,881	<u>95,560</u> 4,440	<u>96,529</u> 3,471	<u>97,126</u> 2,874	<u>97,416</u> 2,584
0,05	<u>96,532</u> 3,468	<u>97,477</u> 2,523	<u>98,127</u> 1,873	<u>98,553</u> 1,447	<u>98,810</u> 1,190	<u>98,934</u> 1,066
0,10	<u>98,205</u> 1,795	<u>98,706</u> 1,294	<u>99,046</u> 0,954	<u>99,266</u> 0,734	<u>99,398</u> 0,602	<u>99,461</u> 0,539
0,20	<u>99,086</u> 0,914	<u>99,345</u> 0,655	<u>99,518</u> 0,482	<u>99,630</u> 0,370	<u>99,697</u> 0,303	<u>99,729</u> 0,271
0,50	<u>99,631</u> 0,369	<u>99,736</u> 0,264	<u>99,806</u> 0,194	<u>99,851</u> 0,149	<u>99,878</u> 0,122	<u>99,891</u> 0,109
1,00	<u>99,815</u> 0,185	<u>99,868</u> 0,132	<u>99,903</u> 0,097	<u>99,926</u> 0,074	<u>99,939</u> 0,061	<u>99,946</u> 0,054
2,00	<u>99,907</u> 0,093	<u>99,934</u> 0,066	<u>99,951</u> 0,049	<u>99,963</u> 0,037	<u>99,970</u> 0,030	<u>99,973</u> 0,027

Примечание: в числителе содержание СО, в знаменателе – СО₂.

Таблица 3

Состав газовой фазы над расплавами Fe–Co при $P = 0,1$ атм и 1873 К, %

Table 3. The gaseous phase composition above Fe–Co melts at $P = 0.1$ atm and 1873 K, %

[C], %	Fe	Fe – 20 % Co	Fe – 40 % Co	Fe – 60 % Co	Fe – 80 % Co	Co
0,01	$\frac{98,205}{1,795}$	$\frac{98,706}{1,294}$	$\frac{99,046}{0,954}$	$\frac{99,266}{0,734}$	$\frac{99,398}{0,602}$	$\frac{99,416}{0,539}$
0,02	$\frac{99,086}{0,914}$	$\frac{99,345}{0,655}$	$\frac{99,518}{0,482}$	$\frac{99,630}{0,370}$	$\frac{99,697}{0,303}$	$\frac{99,729}{0,271}$
0,05	$\frac{99,631}{0,369}$	$\frac{99,736}{0,264}$	$\frac{99,806}{0,194}$	$\frac{99,851}{0,149}$	$\frac{99,878}{0,122}$	$\frac{99,891}{0,109}$
0,10	$\frac{99,815}{0,185}$	$\frac{99,868}{0,132}$	$\frac{99,903}{0,097}$	$\frac{99,626}{0,074}$	$\frac{99,939}{0,061}$	$\frac{99,946}{0,054}$
0,20	$\frac{99,907}{0,093}$	$\frac{99,934}{0,066}$	$\frac{99,951}{0,049}$	$\frac{99,963}{0,037}$	$\frac{99,970}{0,030}$	$\frac{99,973}{0,027}$
0,50	$\frac{99,963}{0,037}$	$\frac{99,973}{0,027}$	$\frac{99,981}{0,019}$	$\frac{99,985}{0,015}$	$\frac{99,988}{0,012}$	$\frac{99,989}{0,011}$
1,00	$\frac{99,981}{0,019}$	$\frac{99,987}{0,013}$	$\frac{99,990}{0,010}$	$\frac{99,993}{0,007}$	$\frac{99,994}{0,006}$	$\frac{99,995}{0,005}$
2,00	$\frac{99,991}{0,009}$	$\frac{99,993}{0,007}$	$\frac{99,995}{0,005}$	$\frac{99,996}{0,004}$	$\frac{99,997}{0,003}$	$\frac{99,997}{0,003}$

Примечание: в числителе содержание CO, в знаменателе – CO₂.

Таблица 4

Состав газовой фазы над расплавами Fe–Co при $P = 0,01$ атм и 1873 К, %

Table 4. The gaseous phase composition above Fe–Co melts at $P = 0.01$ atm and 1873 K, %

[C], %	Fe	Fe – 20 % Co	Fe – 40 % Co	Fe – 60 % Co	Fe – 80 % Co	Co
0,01	$\frac{99,8146}{0,1854}$	$\frac{99,8676}{0,1324}$	$\frac{99,9029}{0,0971}$	$\frac{99,9256}{0,0744}$	$\frac{99,9391}{0,0609}$	$\frac{99,9456}{0,0544}$
0,02	$\frac{99,9071}{0,0929}$	$\frac{99,9337}{0,0663}$	$\frac{99,9514}{0,0486}$	$\frac{99,9628}{0,0372}$	$\frac{99,9696}{0,0304}$	$\frac{99,9728}{0,0272}$
0,05	$\frac{99,9628}{0,0372}$	$\frac{99,9735}{0,0265}$	$\frac{99,9806}{0,0194}$	$\frac{99,9851}{0,0149}$	$\frac{99,9878}{0,0122}$	$\frac{99,9891}{0,0109}$
0,10	$\frac{99,9814}{0,0186}$	$\frac{99,9867}{0,0133}$	$\frac{99,9903}{0,0097}$	$\frac{99,9926}{0,0074}$	$\frac{99,9939}{0,0061}$	$\frac{99,9946}{0,0054}$
0,20	$\frac{99,9907}{0,0093}$	$\frac{99,9934}{0,0066}$	$\frac{99,9951}{0,0049}$	$\frac{99,9963}{0,0037}$	$\frac{99,9970}{0,0030}$	$\frac{99,9973}{0,0027}$
0,50	$\frac{99,9963}{0,0037}$	$\frac{99,9973}{0,0027}$	$\frac{99,9981}{0,0019}$	$\frac{99,9986}{0,0015}$	$\frac{99,9988}{0,0012}$	$\frac{99,9989}{0,0011}$
1,00	$\frac{99,9981}{0,0019}$	$\frac{99,9987}{0,0013}$	$\frac{99,9990}{0,0010}$	$\frac{99,9993}{0,0007}$	$\frac{99,9994}{0,0006}$	$\frac{99,9995}{0,0005}$
2,0	$\frac{99,9991}{0,0009}$	$\frac{99,9993}{0,0007}$	$\frac{99,9995}{0,0005}$	$\frac{99,9996}{0,0004}$	$\frac{99,9997}{0,0003}$	$\frac{99,9997}{0,0003}$

Примечание: в числителе содержание CO, в знаменателе – CO₂.

териалов, которые содержат 0,03 – 0,05 % C [15, 16]. Использовать углерод в качестве раскислителя при выплавке этих сплавов можно при давлении газовой фазы порядка 0,01 атм. В этом случае при требуемом

содержании углерода в сплаве возможно получить концентрацию кислорода в расплаве ≤ 1 ppm (рис. 2, в).

Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах, содержащих углерод, проходят через

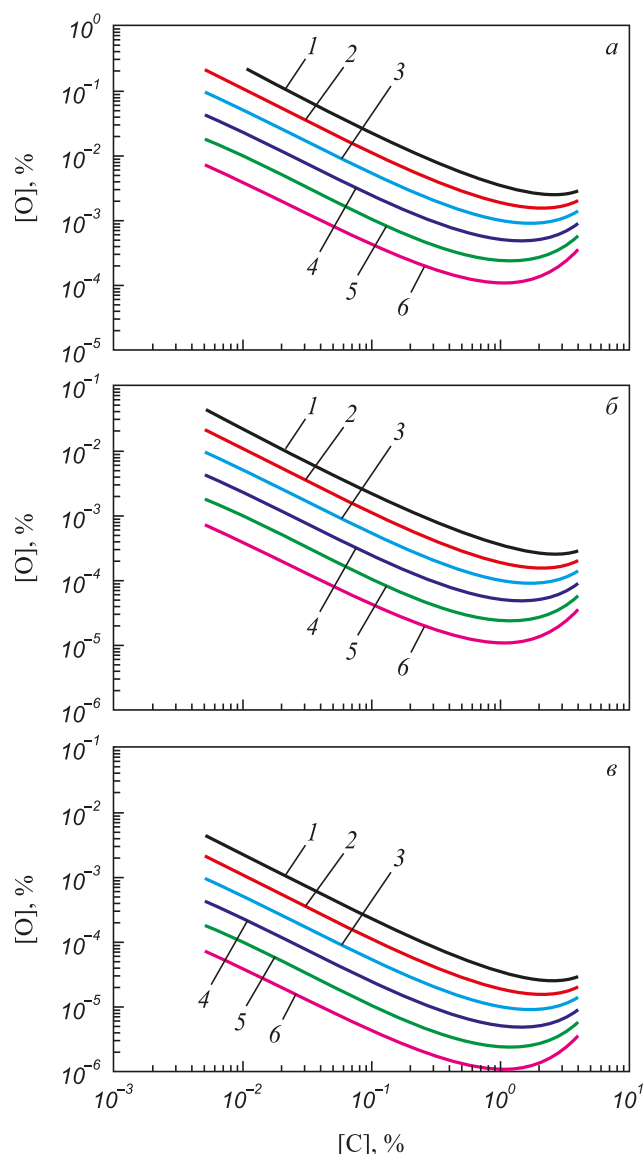


Рис. 2. Зависимость концентрации кислорода в расплавах системы Fe–Co от содержания углерода при общем давлении газовой фазы P , равном 1,0 (а); 0,1 (б) и 0,01 атм (в) и 1873 К при Co, %: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Fig. 2. Dependence of the oxygen concentration in Fe–Co melts on the carbon content at total pressure of the gaseous phase P , of 1.0 (а); 0.1 (б) and 0.01 atm (в) and 1873 K Co, %: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

минимум (рис. 2). Содержания углерода, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [17]

$$[\% R]' = -\frac{1}{2,3} \frac{m}{(me_R^R + ne_O^R)}, \quad (11)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида $R_m O_n$. В случае оксида CO уравнение (11) примет вид

$$[\% C]' = -\frac{1}{2,3} \frac{1}{(e_C^C + e_O^C)}. \quad (11a)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (11a) значения содержаний углерода в точках минимума и соответствующие им минимальные концентрации кислорода:

Co, %	[% C]'	[% O] _{min}		
		$P = 1 \text{ атм}$	$P = 0,1 \text{ атм}$	$P = 0,01 \text{ атм}$
0	2,443	$2,49 \cdot 10^{-3}$	$2,49 \cdot 10^{-4}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$
20	1,987	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$
40	1,664	$8,25 \cdot 10^{-4}$	$8,25 \cdot 10^{-5}$	$8,25 \cdot 10^{-6}$
60	1,423	$4,34 \cdot 10^{-4}$	$4,35 \cdot 10^{-5}$	$4,35 \cdot 10^{-5}$
80	1,236	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-6}$
100	1,087	$9,88 \cdot 10^{-5}$	$9,89 \cdot 10^{-6}$	$9,89 \cdot 10^{-7}$

Как видно из приведенных данных, по мере повышения содержания кобальта в расплаве содержание углерода в точках минимума снижается от железа к кобальту.

Выводы. В железокобальтовых расплавах углерод характеризуется высоким сродством к кислороду. Раскислительная способность углерода существенно возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В чистом кобальте она более, чем на порядок выше, чем в чистом железе.

Понижение давления газовой фазы существенно повышает раскислительную способность углерода. Минимально достигаемые концентрации кислорода для сплавов одного состава снижаются практически на порядок при понижении в 10 раз общего давления газовой фазы.

Кривые растворимости кислорода в железокобальтовых расплавах, содержащих углерод, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний углерода по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки бора приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве, причем, чем выше содержание кобальта в расплаве, тем резче возрастает концентрация кислорода после минимума по мере добавления углерода в расплав.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургиздат, 1963. – 676 с.
2. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
3. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавления процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
4. Карасев Р.А., Самарин А.М. К вопросу об активности углерода и кислорода в расплавах железо – углерод – кислород // Изв. АН СССР. ОТН. 1953. № 8. С. 1130 – 1136.
5. Steelmaking Data Sourcebook. – N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. – 325 p.
6. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No 2. P. 123 – 127.
7. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

8. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // *Z. Metallkd.* 1990. Vol. 81. No. 7. S. 513 – 518.
9. Katsnelson A.V., Dashevskiy V.Ya., Kashin V.I. Carbon activity in Fe-, Co-, Ni- and Mn-based melts at 1873 K // *Steel Research.* 1993. Vol. 64. No 4. P. 197 – 202.
10. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Solubility of oxygen in carbon-containing Fe-Ni Melts // *Rare Metals.* 2009. Vol. 28. October. Spec. Issue. P. 383 – 387.
11. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys / R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins etc. Metals Park, Ohio: Amer. Soc. Metals, 1973. – 1435 p.
12. Фурман И.Е. Совершенствование составов и способов литья кобальтовых стеллитов: Автореф. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург: ГОУ ВГГО УГТУ-УПИ, 2007. – 23 с.
13. Гуляев А.П. *Металловедение*. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
14. Гапонова О.П., Будник А.Ф. Сталі та сплави з особливими властивостями. – Суми: Сумський державний університет, 2014. – 240 с.
15. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. *Магнитотвердые материалы*. – М.: Энергия, 1980. – 224 с.
16. Hilzinger R., Rodewald W. *Magnetic Materials*. Erlangen, Germany: Publicis Publ. 2013. – 608 p.
17. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe-Co // *Изв. вуз. Черная металлургия.* 2014. № 5. С. 33 – 41.

Поступила 24 марта 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 1, pp. 46–53.

OXYGEN SOLUBILITY IN CARBON-CONTAINING Fe–Co MELTS

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

¹Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

²National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

³Scientific 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 carbon-containing Fe–Co melts has been carried out. The equilibrium constants of interaction of carbon and oxygen, the activity coefficients at infinite dilution, and the interaction parameters for melts of different composition at 1873 K were determined. The dependences of the oxygen solubility on the contents of cobalt and carbon in the studied melts were calculated. Carbon has a high affinity for oxygen in iron-cobalt melts. Deoxidation ability of carbon increases significantly with the increasing of cobalt content in the melt. Deoxidation ability of carbon in pure cobalt more than an order of magnitude higher than that in pure iron. Reaction products of carbon deoxidation are gaseous oxides – monoxide (CO) and carbon dioxide (CO₂). The interaction reaction of carbon and oxygen dissolved in the melt, and hence deoxidation ability of carbon depends on the total pressure of the gaseous phase above the melt. Deoxidation ability of carbon increases significantly with the gaseous phase pressure lowering. The minimum oxygen concentration achieved for alloys of the same composition decreased practically an order of magnitude at decrease 10 times the total pressure of the gaseous phase. The gaseous phase composition above Fe–Co melts and equilibrium carbon and oxygen concentrations in the melt at a total pressure of the gaseous phase *P*, of 1.0; 0.1 and 0.01 atm were calculated. Optimum oxygen concentration (1 – 10 ppm) in Fe–Co melts, depending on the total pressure of the gaseous phase (0.01 – 1 atm) is achieved at carbon contents from 0.01 to 1 %. The curves of the oxygen solubility in carbon-containing iron-cobalt melts pass through a minimum, which shifts toward lower carbon contents with increasing cobalt content in the melt. Further carbon additions leads to an increase in the oxygen concentration of the melt so that the higher cobalt content of the melt, the steeper the increase in the oxygen content after the minimum as carbon is added to the melt.

Keywords: iron-cobalt melts, oxygen, carbon, thermodynamic analysis, gaseous phase, pressure, carbon oxides.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-1-46-53

REFERENCES

1. Zhukhovitskii A.A., Shvartsman L.A. *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. Moscow: Metallurgizdat, 1963, 676 p. (In Russ.).
2. Wagner Carl. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge, Addison-Wesley press, 1952. (Russ.ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
3. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical foundations of electric steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
4. Karasev R.A., Samarin A.M. On carbon and oxygen activity in iron – carbon – oxygen melts. *Izv. AN SSSR. OTN.* 1953, no. 8, pp. 1130–1136. (In Russ.).
5. *Steelmaking Data Sourcebook*. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988, 325 p.
6. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly.* 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
7. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
8. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd.* 1990, vol. 81, no. 7, S. 513–518.
9. Katsnelson A.V., Dashevskiy V.Ya., Kashin V.I. Carbon activity in Fe-, Co-, Ni- and Mn-based melts at 1873 K. *Steel Research.* 1993, vol. 64, no. 4, pp. 197–202.
10. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Solubility of oxygen in carbon-containing Fe-Ni Melts. *Rare Metals.* 2009, vol. 28, October, Spec. Issue, pp. 383–387.
11. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. etc. *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. Metals Park, Ohio: Amer. Soc. Metals, 1973, 1435 p.
12. Furman I.E. *Sovershenstvovanie sostavov i sposobov lit'ya kobal'tovykh stellitov: avtoref. ... kand. tekhn. nauk* [Improved compositions and methods of casting stellite cobalt: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Ekaterinburg: GOU VGGO UGTU-UPI, 2007, 23 p. (In Russ.).
13. Gulyaev A.P. *Metallovedenie* [Metal science] Moscow: Metallurgiya, 1986, 544 p. (In Russ.).
14. Gaponova O.P., Budnik A.F. *Stali ta splavi z osoblivimi vlastivostyami* [Steels and alloys with special properties]. Sumi: Sums'kii derzhavnii universitet, 2014, 240 p. (In Ukr.).
15. Sergeev V.V., Bulygina T.I. *Maginitotverdye materialy* [Hard magnetic materials]. Moscow: Energiya, 1980, 224 p. (In Russ.).
16. Hilzinger R., Rodewald W. *Magnetic materials*. Erlangen, Germany: Publicis Publ., 2013, 608 p.

17. 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, 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 March 24, 2017
