

УДК 669.014

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe–Ni, СОДЕРЖАЩИХ БОР*

Александров А.А.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com)
Дашевский В.Я.^{1,3}, 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 Президиум РАН
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Сплавы системы Fe–Ni широко используются в современной технике. Бор является одним из легирующих компонентов в этих сплавах. Одной из вредных примесей в сплавах системы Fe–Ni 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 характеристик. Для практики производства сплавов представляет значительный интерес изучение термодинамики растворов кислорода в расплавах этой системы, содержащих бор. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Fe–Ni, содержащих бор. Определены константы равновесия реакции взаимодействия бора с кислородом, растворенных в железоникелевых расплавах, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в расплавах различного состава. При взаимодействии бора с кислородом в расплавах системы Fe–Ni оксидная фаза, помимо B_2O_3 , содержит FeO и NiO. Рассчитаны значения мольных долей B_2O_3 , FeO и NiO в оксидной фазе для различных концентраций бора в расплавах системы Fe–Ni при 1873 К. В случае расплава железа при низких содержаниях бора мольная доля оксида бора составляет ~0,1. По мере увеличения в расплавах содержания никеля и бора мольная доля оксида бора в оксидной фазе возрастает и в случае чистого никеля близка к единице. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания никеля и бора. Раскислительная способность бора существенно возрастает по мере увеличения содержания никеля в расплаве. Кривые растворимости кислорода в расплавах системы Fe–Ni, содержащих бор, проходят через минимум, значение которого смещается в сторону более высоких содержаний бора по мере увеличения никеля в расплаве. Определено содержание бора в точках минимума на кривых растворимости кислорода и соответствующие им минимальные концентрации кислорода.

Ключевые слова: железоникелевые расплавы, кислород, бор, термодинамический анализ, параметры взаимодействия, оксидная фаза, мольная доля.

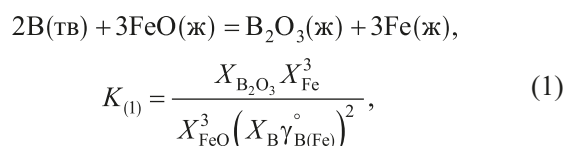
DOI: 10.17073/0368-0797-2018-3-201-210

Сплавы системы Fe–Ni широко используются в современной технике [1]. Одним из легирующих компонентов в этих сплавах является бор. Небольшие добавки бора вызывают значительное измельчение зерен, резкое улучшение прокаливаемости, повышение жаропрочности в результате упрочнения границ зерен боридными, возрастает твердость и износостойкость, горячая пластичность слитков, улучшается свариваемость [2 – 4].

Одной из вредных примесей в сплавах системы Fe–Ni 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 характеристик. Для практики производства сплавов представляет значительный интерес изучение термодинамики растворов кислорода в расплавах этой системы, содержащих бор. Опре-

деление равновесных концентраций бора и кислорода в расплавах позволит предотвратить окисление присадок бора путем предварительного раскисления расплавов.

Система Fe–B–O. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода и бора в жидком железе [5] позволяет определить равновесные концентрации кислорода и бора в расплавах железа. При взаимодействии бора и кислорода, растворенных в жидком железе, оксидная фаза, помимо B_2O_3 ($T_{пл} = 743$ К [6]), содержит FeO, поэтому следует рассматривать реакцию

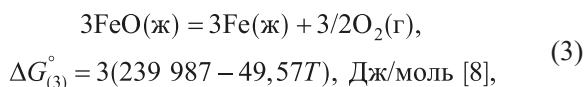
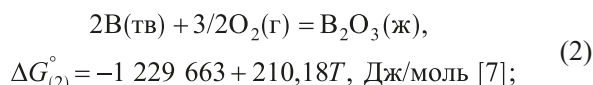


где X_{Fe} и X_B – мольные доли железа и бора в металлическом расплаве; X_{FeO} и $X_{B_2O_3}$ – мольные доли оксидов

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

железа и бора в оксидной фазе; $\gamma_{\text{B(Fe)}}^{\circ}$ – коэффициент активности бора в железе при бесконечном разбавлении.

Реакция (1) может быть представлена как сумма реакций



откуда для реакции (1) при 1873 К: $\Delta G_{(1)}^{\circ} = -394\,569$ Дж/моль, $K_{(1)} = 1,037 \cdot 10^{11}$.

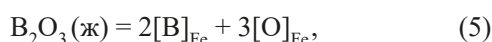
Для реакции (1) в приближении совершенных растворов для оксидной фазы можно записать

$$\frac{X_{\text{B}_2\text{O}_3}}{X_{\text{FeO}}^3} = \frac{K_{(1)} \left(X_{\text{B}} \gamma_{\text{B(Fe)}}^{\circ} \right)^2}{X_{\text{Fe}}^3}, \quad (4)$$

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3} + X_{\text{FeO}} = 1.$$

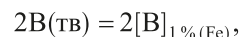
При 1873 К $\gamma_{\text{B(Fe)}}^{\circ} = 0,022$ [5]. Рассчитанные по уравнению (4) значения мольной доли оксида бора в оксидной фазе для различных содержаний бора в расплаве приведены в табл. 1.

Реакция взаимодействия бора и кислорода, растворенных в жидком железе

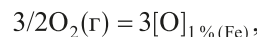


$$K_{(5)} = \frac{([\% \text{B}] f_{\text{B(Fe)}})^2 ([\% \text{O}] f_{\text{O(Fe)}})^3}{X_{\text{B}_2\text{O}_3}}, \quad (5a)$$

может быть представлена как сумма реакции (2) и реакций



$$\Delta G_{(6)}^{\circ} = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{B(Fe)}}^{\circ} M_{\text{Fe}}}{M_{\text{B}} \cdot 100} \right); \quad (6)$$



$$\Delta G_{(7)}^{\circ} = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O(Fe)}}^{\circ} M_{\text{Fe}}}{M_{\text{O}} \cdot 100} \right), \quad (7)$$

где M_{Fe} и M_{B} – молекулярная масса железа и бора соответственно. В качестве стандартного состояния для бора и кислорода, растворенных в расплаве железа, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1 %-ный раствор. В качестве стандартного состояния для железа выбран чистый компонент.

Для реакции (5) при 1873 К $\Delta G_{(5)}^{\circ} = 254\,313$ Дж/моль, а $\lg K_{(5)} = -7,100$. Зная величины $e_{\text{B(Fe)}}^{\text{B}} = 0,38$ [5], $e_{\text{O(Fe)}}^{\text{B}} = -0,31$ [5], $e_{\text{B(Fe)}}^{\text{O}} = -0,21$ [5], $e_{\text{O(Fe)}}^{\text{O}} = -0,17$ [5], можно рассчитать равновесную концентрацию кислорода с заданным содержанием бора

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(5)} + \lg X_{\text{B}_2\text{O}_3} - 2 \lg [\% \text{B}] - \right.$$

$$\left. - (2e_{\text{B(Fe)}}^{\text{B}} + 3e_{\text{O(Fe)}}^{\text{B}}) [\% \text{B}] - (3e_{\text{O(Fe)}}^{\text{O}} + 2e_{\text{B(Fe)}}^{\text{O}}) [\% \text{O}] \right\}, \quad (8)$$

где e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах.

Таблица 1

Состав оксидной фазы и равновесные концентрации бора и кислорода в жидких железе и никеле при 1873 К

Table 1. Composition of the oxide phase and equilibrium concentrations of boron and oxygen in liquid iron and nickel at 1873 K

[B], %	Fe			Ni		
	X_{B}	$X_{\text{B}_2\text{O}_3}$	X_{FeO}	X_{B}	$X_{\text{B}_2\text{O}_3}$	X_{NiO}
0,001	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,0982	0,9018	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,9829	0,0171
0,002	0,0001	0,2376	0,7624	0,0001	0,9892	0,0108
0,005	0,0003	0,4776	0,5224	0,0003	0,9941	0,0059
0,010	0,0005	0,6377	0,3623	0,0005	0,9963	0,0037
0,020	0,0010	0,7582	0,2418	0,0011	0,9977	0,0023
0,050	0,0026	0,8631	0,1369	0,0027	0,9987	0,0013
0,100	0,0051	0,9122	0,0878	0,0054	0,9992	0,0008
0,200	0,0102	0,9442	0,0558	0,0108	0,9995	0,0005
0,500	0,0253	0,9697	0,0303	0,0266	0,9997	0,0003
1,000	0,0496	0,9810	0,0190	0,0520	0,9998	0,0002
2,000	0,0954	0,9883	0,0117	0,0997	0,9999	0,0001

Величину [% O] в правой части уравнения (5) можно выразить через отношение $\left(K_{(5)} \frac{X_{B_2O_3} f_{B(Fe)}^2 f_{O(Fe)}^3}{[\% B]^2} \right)$.

При [% O] $\rightarrow 0$ $f_O \rightarrow 1$. В связи с малостью величины [% O] можно принять $\left(K_{(5)} \frac{X_{B_2O_3} f_{B(Fe)}^2 f_{O(Fe)}^3}{[\% B]^2} \right) \approx$

$\approx \left(K_{(5)} \frac{X_{B_2O_3} f_{B(Fe)}^2}{[\% B]^2} \right)$. Такая замена не вносит заметной

погрешности в расчеты [8]. Тогда уравнение (8) примет вид:

$$\lg [\% O]_{Fe} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(5)} + \lg X_{B_2O_3} - 2 \lg [\% B] - \right. \\ \left. - (2e_{B(Fe)}^B + 3e_{O(Fe)}^B) [\% B] - (3e_{O(Fe)}^O + 2e_{B(Fe)}^O) \times \right. \\ \left. \times \left(K_{(5)} \frac{X_{B_2O_3} f_{B(Fe)}^2}{[\% B]^2} \right) \right\}. \quad (8a)$$

Полученные для 1873 К значения [% O]_{Fe} приведены в табл. 2.

Система Ni–B–O. Данные о термодинамике растворов бора в жидком никеле в литературе отсутствуют. В работе [9], на основе теории о параметрах взаимодействия элементов $\left(\varepsilon_i^j = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} \right)$ [10], предложена ме-

тодика оценки значений параметров взаимодействия в никеле методом их пересчета в железе. Приведены формулы пересчета:

$$e_{i(Ni)}^j = K_T \frac{M_{Ni}}{M_{Fe}} \left(e_{i(Fe)}^j + e_{Ni(Fe)}^{Ni} - e_{i(Fe)}^{Ni} - e_{j(Fe)}^{Ni} \right) + \\ + \frac{1}{230} \left(K_T \frac{M_{Ni}}{M_{Fe}} - 1 \right) \left(\frac{M_{Ni}}{M_j} - 1 \right); \\ e_{i(Ni)}^i = K_T \frac{M_{Ni}}{M_{Fe}} \left(e_{i(Fe)}^i + e_{Ni(Fe)}^{Ni} - 2e_{i(Fe)}^{Ni} \right) + \\ + \frac{1}{230} \left(K_T \frac{M_{Ni}}{M_{Fe}} - 1 \right) \left(\frac{M_{Ni}}{M_i} - 1 \right); \\ 1 - \frac{1873}{\tau_{Fe}} \\ K_T = \frac{\tau_{Ni}}{1 - \frac{1873}{\tau_{Fe}}} = 0,983,$$

где τ – критическая температура, равная $4T_{пл}$; $\tau_{Fe} = 7248$ К; $\tau_{Ni} = 6904$ К.

Значения параметров $e_{O(Fe)}^B$, $e_{B(Fe)}^O$, $e_{B(Fe)}^B$ приведены выше, значения параметров $e_{Ni(Fe)}^{Ni} = 0,0007$ [5], $e_{O(Fe)}^{Ni} = 0,006$ [5], $e_{B(Fe)}^{Ni} = -0,0021$ [11] приведены в литературе. Расчет по приведенным выше формулам дает: $e_{O(Ni)}^B = -0,323$, $e_{B(Ni)}^O = -0,22$, $e_{B(Ni)}^B = 0,363$.

При взаимодействии бора и кислорода, растворенных в жидком никеле, оксидная фаза, помимо B_2O_3 , содержит NiO, поэтому следует рассматривать реакцию

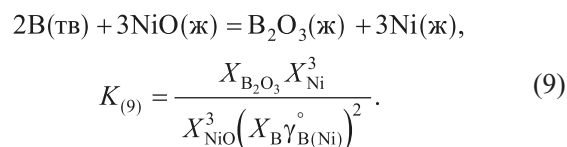


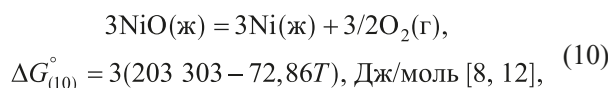
Таблица 2

Равновесные концентрации бора и кислорода в расплавах системы Fe–Ni при 1873 К

Table 2. Equilibrium concentrations of boron and oxygen in Fe–Ni melts at 1873 K

[B], %	[O], %					
	Fe	Fe–20 % Ni	Fe–40 % Ni	Fe–60 % Ni	Fe–80 % Ni	Ni
0,001	0,2286	0,2119	0,1465	0,0825	0,0409	0,0191
0,002	0,1893	0,1694	0,1123	0,0599	0,0278	0,0121
0,005	0,1251	0,1086	0,0699	0,0360	0,0159	0,0066
0,010	0,0849	0,0730	0,0465	0,0237	0,0103	0,0041
0,020	0,0560	0,0478	0,0304	0,0153	0,0066	0,0026
0,050	0,0318	0,0271	0,0171	0,0086	0,0036	0,0014
0,100	0,0209	0,0177	0,0111	0,0055	0,0023	$9,1 \cdot 10^{-4}$
0,200	0,0142	0,0119	0,0074	0,0037	0,0015	$5,8 \cdot 10^{-4}$
0,500	0,0094	0,0077	0,0047	0,0022	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
1,000	0,0083	0,0065	0,0037	0,0017	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
2,000	0,0100	0,0072	0,0038	0,0016	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$

Реакция (9) может быть представлена как сумма реакции (2) и реакции



откуда для реакции (9) при 1873 К $\Delta G_{(9)}^\circ = -635\,487$ Дж/моль, $K_{(9)} = 5,522 \cdot 10^{17}$.

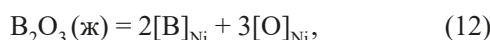
В приближении совершенных растворов для оксидной фазы для реакции (9) можно записать

$$\frac{X_{\text{B}_2\text{O}_3}}{X_{\text{NiO}}^3} = \frac{K_{(9)}(X_{\text{B}}\gamma_{\text{B(Ni)}}^\circ)^2}{X_{\text{Ni}}^3}, \quad (11)$$

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3} + X_{\text{NiO}} = 1.$$

При 1873 К $\gamma_{\text{B(Ni)}}^\circ = 0,011$ [9]. Рассчитанные по уравнению (11) значения мольной доли оксида бора в оксидной фазе для различных концентраций бора в расплаве приведены в табл. 1.

Реакция взаимодействия бора и кислорода, растворенных в жидком никеле



$$K_{(12)} = \frac{([\% \text{B}]\gamma_{\text{B(Ni)}}^\circ)^2([\% \text{O}]\gamma_{\text{O(Ni)}}^\circ)^3}{X_{\text{B}_2\text{O}_3}}, \quad (12a)$$

может быть представлена как сумма реакции (2) и реакций

$$2\text{B(тв)} = 2[\text{B}]_{1\%(\text{Ni})},$$

$$\Delta G_{(13)}^\circ = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{B(Ni)}}^\circ M_{\text{Ni}}}{M_{\text{B}} \cdot 100} \right); \quad (13)$$

$$3/2\text{O}_2(\text{г}) = 3[\text{O}]_{1\%(\text{Ni})},$$

$$\Delta G_{(14)}^\circ = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O(Ni)}}^\circ M_{\text{Ni}}}{M_{\text{O}} \cdot 100} \right). \quad (14)$$

Для реакции (12) при 1873 К $\Delta G_{(12)}^\circ = 399\,544$ Дж/моль, а $\lg K_{(12)} = -11,155$. Зная величины $e_{\text{B(Ni)}}^\text{B}$, $e_{\text{O(Ni)}}^\text{B}$, $e_{\text{B(Ni)}}^\text{O}$, $e_{\text{O(Ni)}}^\text{O} = 0$ [13], можно рассчитать равновесную концентрацию кислорода с заданным содержанием бора

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ni}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(12)} + \lg X_{\text{B}_2\text{O}_3} - 2 \lg[\% \text{B}] - \right.$$

$$\left. - (2e_{\text{B(Ni)}}^\text{B} + 3e_{\text{O(Ni)}}^\text{B})[\% \text{B}] - (3e_{\text{O(Ni)}}^\text{O} + 2e_{\text{B(Ni)}}^\text{O})[\% \text{O}] \right\}. \quad (15)$$

Как показано выше, величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (15) можно выразить через отношение $\left(K_{(12)} \frac{X_{\text{B}_2\text{O}_3} f_{\text{B(Ni)}}^2}{[\% \text{B}]^2} \right)$, тогда уравнение (15) примет вид

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ni}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(12)} + \lg X_{\text{B}_2\text{O}_3} - 2 \lg[\% \text{B}] - \right.$$

$$\left. - (2e_{\text{B(Ni)}}^\text{B} + 3e_{\text{O(Ni)}}^\text{B})[\% \text{B}] - (3e_{\text{O(Ni)}}^\text{O} + 2e_{\text{B(Ni)}}^\text{O}) \times \right.$$

$$\left. \times K_{(12)} \frac{X_{\text{B}_2\text{O}_3} f_{\text{B(Ni)}}^2}{[\% \text{B}]^2} \right\}. \quad (15a)$$

Полученные для 1873 К значения $\lg[\% \text{O}]_{\text{Ni}}$ приведены в табл. 2.

Система Fe–Ni–B–O. Для расплавов системы Fe–Ni значения коэффициента активности $\gamma_{i(\text{Fe–Ni})}^\circ$ рассчитывали по уравнению [14]

$$\ln \gamma_{i(\text{Fe–Ni})}^\circ = X_{\text{Fe}} \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ + X_{\text{Ni}} \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ +$$

$$+ X_{\text{Fe}} X_{\text{Ni}} \left[X_{\text{Ni}} (\ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{\text{Fe}}) + \right.$$

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

а молекулярной массы по формуле [15]

$$M_{\text{Fe–Ni}} = M_{\text{Fe}} X_{\text{Fe}} + M_{\text{Ni}} X_{\text{Ni}}.$$

В расчетах использовали следующие значения параметров взаимодействия: $\varepsilon_{\text{B(Fe)}}^{\text{Ni}} = -0,57$ [11]; $\varepsilon_{\text{B(Ni)}}^{\text{Fe}} = 1,0$ [9]; $\varepsilon_{\text{O(Fe)}}^{\text{Ni}} = 0,270$ [16]; $\varepsilon_{\text{O(Ni)}}^{\text{Fe}} = -5,179$ [16], где ε_i^j – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в мольных долях.

Результаты расчета приведены ниже:

Ni, %	$M_{\text{Fe–Ni}}$	X_{Fe}	X_{Ni}	γ_{B}°	γ_{O}°
0	55,847	1,000	0	0,0220 [5]	0,0103 [5]
20	56,393	0,808	0,192	0,0197	0,0128
40	56,950	0,612	0,388	0,0176	0,0214
60	57,519	0,412	0,588	0,0155	0,0457
80	58,098	0,208	0,792	0,0133	0,1171
100	58,6934	0	1,000	0,011 [9]	0,337 [13]

Коэффициент активности при бесконечном разбавлении γ_i° характеризует силу связи между растворенным элементом и основой расплава. Зависимости величин γ_{B}° и γ_{O}° от состава сплава при 1873 К приведены выше и на рис. 1. От железа к никелю коэффициент γ_{B}° снижается в два раза, а коэффициент γ_{O}° возрастает больше, чем на порядок, поскольку сродство к кислороду у никеля существенно ниже, чем у железа. На рис. 1 приведены для сравнения также зависимости от состава сплава при 1873 К величин γ_i° для марганца, хрома, углерода, ниобия, ванадия, алюминия, титана, кремния и циркония [15, 17, 18].

Взаимодействие бора с оксидами железа и никеля может быть представлено реакциями (1) и (9). В приближении совершенных растворов для оксидной фазы для реакций (1) и (9) можно записать

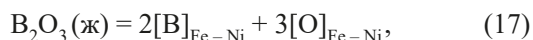
$$\frac{X_{B_2O_3}}{X_{FeO}^3} = \frac{K_{(1)} (X_B \gamma_{B(Fe)}^\circ)^2}{X_{Fe}^3},$$

$$\frac{X_{B_2O_3}}{X_{NiO}^3} = \frac{K_{(9)} (X_B \gamma_{B(Ni)}^\circ)^2}{X_{Ni}^3},$$

$$X_{B_2O_3} + X_{FeO} + X_{NiO} = 1. \quad (16)$$

Рассчитанные по уравнению (16) значения мольных долей B_2O_3 , FeO и NiO в оксидной фазе для различных концентраций бора в расплавах системы $Fe-Ni$ при 1873 К приведены в табл. 3. Зависимости мольной доли оксида бора в оксидной фазе от содержания бора и никеля в расплаве приведены на рис. 2. В случае расплава железа при низких содержаниях бора мольная доля оксида бора составляет $\sim 0,1$. По мере увеличения в расплавах содержания никеля и бора мольная доля оксида бора в оксидной фазе возрастает и в случае чистого никеля близка к единице (см. табл. 1).

Реакция взаимодействия бора и кислорода, растворенных в расплавах системы $Fe-Ni$



$$K_{(17)} = \frac{([\% B] f_{B(Fe-Ni)})^2 ([\% O] f_{O(Fe-Ni)})^3}{X_{B_2O_3}}, \quad (17a)$$

может быть представлена как сумма реакции (2) и реакций

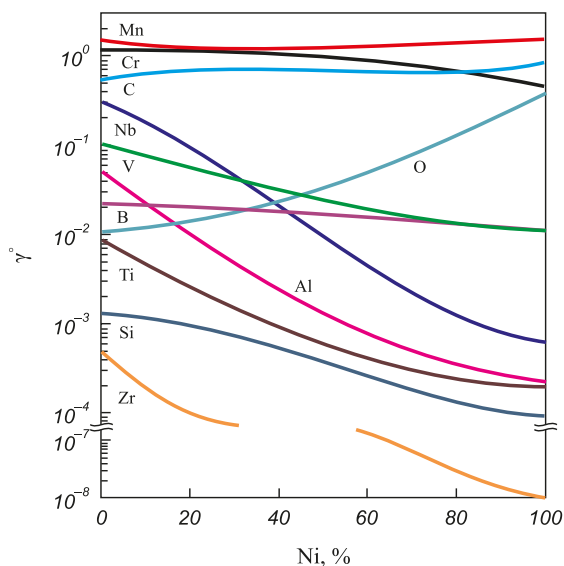


Рис. 1. Зависимость величины коэффициента активности при бесконечном разбавлении γ° в расплавах системы $Fe-Ni$ для бора, кислорода, марганца, хрома, углерода, ниобия, ванадия, алюминия, титана, кремния, циркония от содержания никеля при 1873 К

Fig. 1. Dependence of the activity coefficients at infinite dilution γ° in $Fe-Ni$ melts for boron, oxygen, manganese, chromium, carbon, niobium, vanadium, aluminum, titanium, silicon, zirconium on the nickel content at 1873 K

$$2B(TB) = 2[B]_{1\% (Fe-Ni)},$$

$$\Delta G_{(18)}^\circ = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{B(Fe-Ni)}^\circ M_{Fe-Ni}}{M_B \cdot 100} \right); \quad (18)$$

$$3/2O_2(г) = 3[O]_{1\% (Fe-Ni)},$$

$$\Delta G_{(19)}^\circ = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{O(Fe-Ni)}^\circ M_{Fe-Ni}}{M_O \cdot 100} \right). \quad (19)$$

Рассчитанные для реакции (17) значения $\Delta G_{(17)}^\circ$ и $\lg K_{(17)}$ при 1873 К для сплавов различного состава приведены ниже:

Ni, %	$\Delta G_{(17)}^\circ$	$\lg K_{(17)}$	e_B^B	e_O^B	e_B^O	e_O^O
0	254 313	-7,100	0,038 [5]	-0,31 [5]	-0,21 [5]	-0,17 [5]
20	261 793	-7,309	0,098	-0,313	-0,212	-0,139
40	283 017	-7,902	0,160	-0,315	-0,214	-0,106
60	315 222	-8,801	0,225	-0,318	-0,216	-0,072
80	355 258	-9,918	0,293	-0,320	-0,218	-0,037
100	399 544	-11,155	0,363	-0,323	-0,220	0 [13]

Зависимость константы равновесия реакции (17) от содержания в расплаве бора и никеля при 1873 К приведена на рис. 3. Как видно из приведенных данных, константа равновесия реакции (17) уменьшается по мере увеличения в расплаве содержания никеля, что говорит о повышении раскислительной способности бора. На рис. 3 показаны для сравнения также зависи-

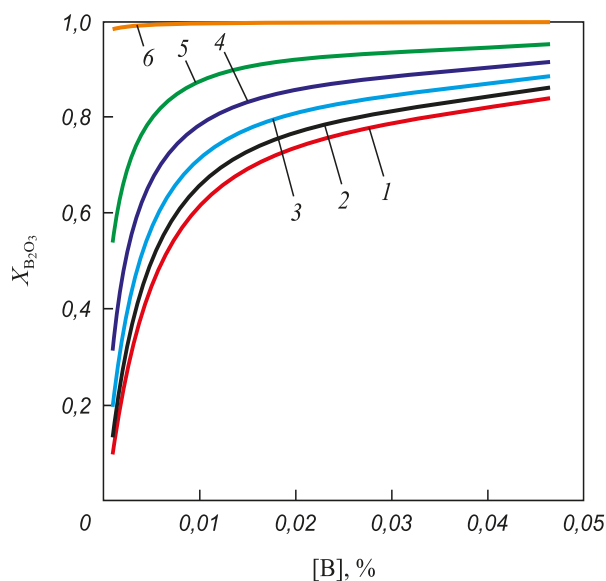


Рис. 2. Зависимость мольной доли оксида бора в оксидной фазе от содержания бора и никеля в расплаве при 1873 К при Ni, %:
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Fig. 2. Dependence of the mole fraction of boron oxide in the oxide phase on boron and nickel contents in the melt at 1873 K at Ni, %:
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Таблица 3

Равновесный состав оксидной фазы при раскислении бором расплавов системы Fe–Ni при 1873 К

Table 3. Equilibrium composition of the oxide phase in the boron deoxidation of Fe–Ni melts at 1873 K

[B], %	X_B	$X_{B_2O_3}$	X_{FeO}	X_{NiO}	X_B	$X_{B_2O_3}$	X_{FeO}	X_{NiO}
	Fe – 20 % Ni				Fe – 40 % Ni			
0,001	0,0409	0,1346	0,8642	0,0012	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,1984	0,7987	0,0029
0,002	0,0278	0,2933	0,7057	0,0010	0,0001	0,3755	0,6223	0,0022
0,005	0,0159	0,5321	0,4673	0,0006	0,0003	0,6030	0,3956	0,0014
0,010	0,0103	0,6802	0,3194	0,0004	0,0005	0,7331	0,2659	0,0010
0,020	0,0066	0,7884	0,2113	0,0003	0,0011	0,8252	0,1742	0,0006
0,050	0,0036	0,8809	0,1189	0,0002	0,0026	0,9023	0,0974	0,0003
0,100	0,0023	0,9238	0,0761	0,0001	0,0053	0,9377	0,0621	0,0002
0,200	0,0015	0,9517	0,0482	$6,6 \cdot 10^{-5}$	0,0105	0,9606	0,0393	0,0001
0,500	$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,9737	0,0262	$3,6 \cdot 10^{-5}$	0,0258	0,9786	0,0213	$7,8 \cdot 10^{-5}$
1,000	$6,6 \cdot 10^{-4}$	0,9836	0,0163	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,0505	0,9866	0,0133	$4,8 \cdot 10^{-5}$
2,000	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,9898	0,0101	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,0971	0,9917	0,0082	$3,0 \cdot 10^{-5}$
	Fe – 60 % Ni				Fe – 80 % Ni			
0,001	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,3152	0,6792	0,0056	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,5390	0,4512	0,0098
0,002	0,0001	0,4977	0,4982	0,0041	0,0001	0,6854	0,3079	0,0067
0,005	0,0003	0,6952	0,3023	0,0025	0,0003	0,8187	0,1774	0,0039
0,010	0,0005	0,7989	0,1995	0,0016	0,0005	0,8829	0,1146	0,0025
0,020	0,0011	0,8697	0,1292	0,0011	0,0011	0,9251	0,0733	0,0016
0,050	0,0027	0,9278	0,0716	0,0006	0,0027	0,9589	0,0402	0,0009
0,100	0,0053	0,9541	0,0455	0,0004	0,0054	0,9740	0,0254	0,0006
0,200	0,0106	0,9710	0,0288	0,0002	0,0107	0,9836	0,0160	0,0004
0,500	0,0260	0,9843	0,0156	0,0001	0,0263	0,9911	0,0087	0,0002
1,000	0,0510	0,9902	0,0097	$7,9 \cdot 10^{-5}$	0,0515	0,9945	0,0054	0,0001
2,000	0,0980	0,9939	0,0060	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,0988	0,9966	0,0033	$7,3 \cdot 10^{-5}$

мости величины константы равновесия реакций взаимодействия с кислородом для хрома, марганца, ниобия, ванадия, кремния, углерода, титана, циркония и алюминия при 1873 К [15, 17, 18]. Значения констант равновесия приведены для реакций взаимодействия раскислителя с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволяет сделать сравнение данных зависимостей более наглядным. Как видно из приведенных данных, значения константы равновесия реакций взаимодействия элементов с кислородом по мере увеличения содержания никеля в расплавах для всех элементов снижаются, и, следовательно, снижаются равновесные концентрации кислорода в расплавах. Это можно объяснить существенным ослаблением сил связей атомов кислорода в расплавах по мере повышения содержания никеля ($\gamma_{O(Fe)}^\circ = 0,0103$; $\gamma_{O(Ni)}^\circ = 0,337$).

Концентрация кислорода в расплавах системы Fe–Ni, равновесная с заданным содержанием бора, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg [\% O]_{Fe-Ni} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(17)} + \lg X_{B_2O_3} - 2 \lg [\% B] - \right. \\ \left. - (2e_{B(Fe-Ni)}^B + 3e_{O(Fe-Ni)}^B) [\% B] - \right. \\ \left. - (3e_{O(Fe-Ni)}^O + 2e_{B(Fe-Ni)}^O) [\% O] \right\}. \quad (20)$$

Как показано выше, величину [% O] в правой части уравнения (20) можно выразить через отношение $\left(K_{(17)} \frac{X_{B_2O_3} f_{B(Fe-Ni)}^2}{[\% B]^2} \right)$, тогда уравнение (20) примет вид:

$$\lg [\% O]_{Fe-Ni} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(17)} + \lg X_{B_2O_3} - 2 \lg [\% B] - \right. \\ \left. - (2e_{B(Fe-Ni)}^B + 3e_{O(Fe-Ni)}^B) [\% B] - \right. \\ \left. - (3e_{O(Fe-Ni)}^O + 2e_{B(Fe-Ni)}^O) \left(K_{(17)} \frac{X_{B_2O_3} f_{B(Fe-Ni)}^2}{[\% B]^2} \right) \right\}. \quad (20a)$$

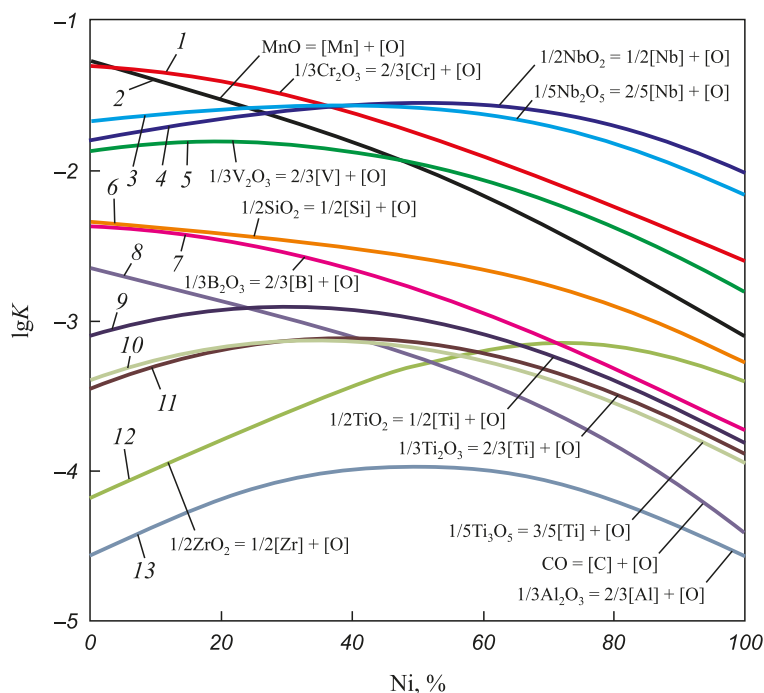


Рис. 3. Зависимость констант равновесия реакций раскисления расплавов системы Fe–Ni хромом (1), марганцем (2), ниобием (3, 4), ванадием (5), кремнием (6), бором (7), углеродом (8), титаном (9 – 11), цирконием (12) и алюминием (13) от состава сплава при 1873 K

Fig. 3. Dependence of the equilibrium constants for deoxidation reactions of Fe–Ni melts with chromium (1), manganese (2), niobium (3 – 4), vanadium (5), silicon (6), boron (7), carbon (8), titanium (9 – 11), zirconium (12) and aluminum (13) on the alloy composition at 1873 K

Поскольку расплавы системы Fe–Ni характеризуются незначительными отклонениями от идеального поведения [19], использованные в расчетах значения параметров взаимодействия $\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^j$ вычисляли по уравнению [15]

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

Зависимости равновесной концентрации кислорода в расплавах системы Fe–Ni от содержания бора и никеля при 1873 K приведены в табл. 2 и на рис. 4. Как видно из приведенных данных, раскислительная способность бора существенно возрастает по мере увеличения содержания никеля в расплаве. Кривые растворимости кислорода проходят через минимум, значение которого смещается в сторону меньших содержаний бора по мере повышения содержания никеля в расплаве. Дальнейшие присадки бора приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве.

Содержания бора, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [20]

$$[\% R]' = -\frac{m}{2,3(me_R^R + ne_O^R)}, \quad (21)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида $R_m O_n$. В случае оксида бора B_2O_3 уравнение (21) примет вид:

$$[\% B]' = -\frac{2}{2,3(2e_B^B + 3e_O^B)}. \quad (21a)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (21a) значения содержаний бора в точках минимума и соот-

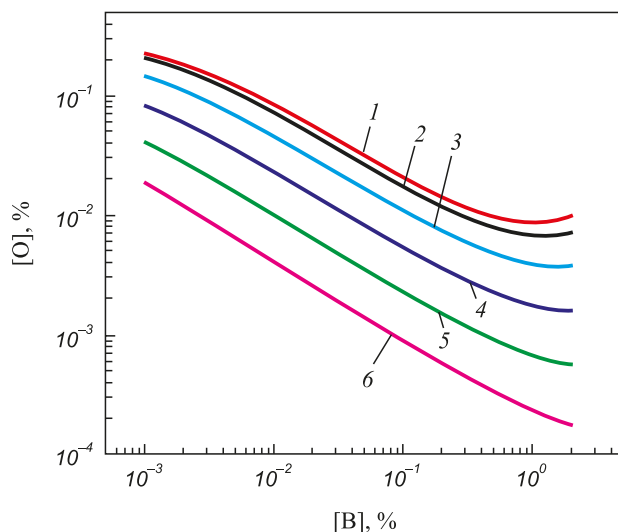


Рис. 4. Зависимость концентрации кислорода в расплавах системы Fe–Ni от содержания бора и никеля при 1873 K при Ni, %:
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Fig. 4. Dependence of the oxygen concentration in Fe–Ni melts on the boron and nickel contents at 1873 K at Ni, %:
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

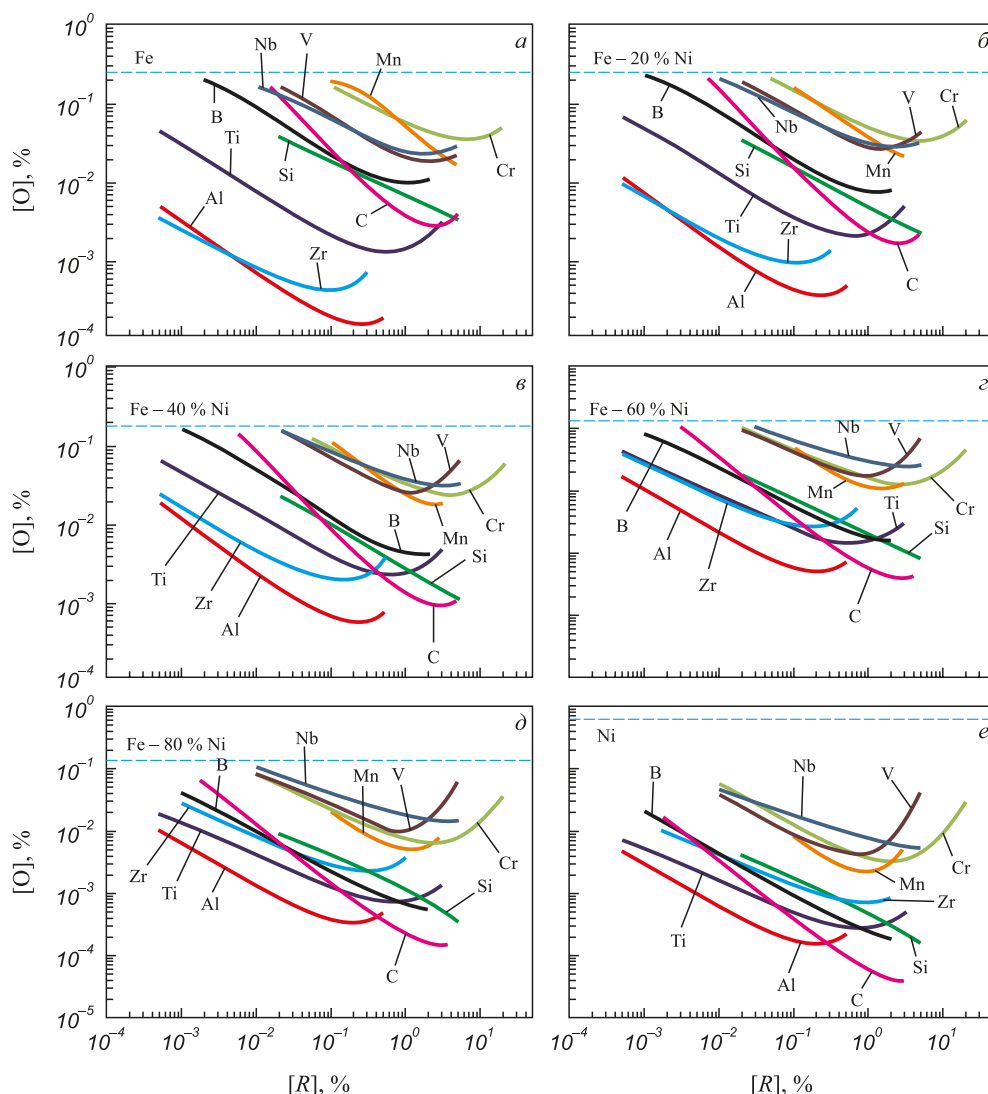


Рис. 5. Зависимость концентрации кислорода в расплавах системы Fe–Ni от содержания элемента-раскислителя при 1873 К

Fig. 5. Dependence of the oxygen concentration in Fe–Ni melts on the element-deoxidizer content at 1873 K

ветствующие им минимальные концентрации кислорода:

Ni, %	[% B]'	[% O] ^{min}
0	1,018	$8,25 \cdot 10^{-3}$
20	1,173	$6,40 \cdot 10^{-3}$
40	1,393	$3,62 \cdot 10^{-3}$
60	1,731	$1,57 \cdot 10^{-3}$
80	2,317	$5,50 \cdot 10^{-4}$
100	3,578	$1,59 \cdot 10^{-4}$

Зависимости концентрации кислорода от содержания бора для расплавов системы Fe–Ni различного состава при 1873 К показаны на рис. 5, где изображены также аналогичные зависимости для хрома, марганца, ванадия, ниобия, кремния, углерода, титана, циркония и алюминия [15, 17, 18].

Выводы. В железоникелевых расплавах бор характеризуется высоким сродством к кислороду. Раскисли-

тельная способность бора существенно возрастает по мере увеличения содержания никеля в расплаве. В чистом никеле она почти на два порядка выше, чем в чистом железе.

При взаимодействии бора с кислородом, растворенным в расплавах системы Fe–Ni, оксидная фаза, помимо B_2O_3 , содержит FeO и NiO. В случае расплава железа при низких содержаниях бора мольная доля оксида бора составляет ~0,1. По мере увеличения в расплавах содержания никеля и бора мольная доля оксида бора возрастает и близка к единице в случае чистого никеля.

Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих бор, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более высоких содержаний бора по мере увеличения никеля в расплаве. Определено содержание бора в точках минимума на кривых растворимости кислорода и соответствующие им минимальные концентрации кислорода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шлямнев А.П. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: Справочник. – М.: Интермет-Инжиниринг, 2000. – 232 с.
2. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 192 с.
3. Бокштейн С.З., Василенок Л.Б., Каблов Е.Н. и др. Микролегирование бором и структурная стабильность никелевых сплавов // Металлы. 1986. № 6. С. 137 – 141.
4. Horton J.A., McKamey C.G., Miller M.K. etc. Microstructural characterization of superalloy 718 with boron and phosphorus additions // Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives. E.A. Loria (Ed.). TMS. 1997. P. 401 – 408.
5. Steelmaking Data Sourcebook. – N.Y. – Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. – 325 p.
6. Slag Atlas. – Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. – 634 p.
7. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
8. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
9. Белянчиков Л.Н. Универсальный метод пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории регулярных растворов. Часть II. Оценка параметров взаимодействия элементов в никелевых сплавах // Электрометаллургия. 2009. № 2. С. 29 – 38.
10. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
11. Снитко Ю.П., Суrowой Ю.Н., Лякишев Н.П. О связи параметров взаимодействия с атомными характеристиками компонентов // Доклады Академии наук. 1983. Т. 286. № 5. С. 1154 – 1156.
12. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
13. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys // Metallurgical Soc. CIM. 1977. Annual Volume. P. 104 – 110.
14. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulfur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd. 1990. Vol. 81. No. 7. P. 513 – 518.
15. Дашевский В.Я. Физико-химические основы раскисления железоникелевых сплавов. – М.: Физматлит, 2011. – 152 с.
16. Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys // Metall. Trans. 1976. Vol. 7B. P. 453 – 457.
17. Александров А.А., Дашевский В.Я. Влияние циркония на растворимость кислорода в жидком никеле и расплавах системы Ni-Fe // Металлы. 2016. № 5. С. 61 – 68.
18. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Ni, содержащих ниобий // Металлы. 2012. № 4. С. 3 – 10.
19. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. etc. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. – Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals. 1973. – 1435 p.
20. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe-Co, содержащих марганец // Металлы. 2014. № 1. С. 3 – 11.

Поступила 25 апреля 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. Vol. 61. No. 3, pp. 201–210.

THERMODYNAMICS OF OXYGEN SOLUTIONS IN BORON-CONTAINING Fe – Ni MELTS

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

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

² Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

³ National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

Abstract. Fe–Ni alloys are widely used in modern technology. Boron is one of the alloying components in these alloys. Oxygen is one of the harmful impurities in Fe–Ni alloys, it presents in the metal in dissolved form or in the form of oxide nonmetallic inclusions. The presence of oxygen in these alloys degrades their service properties. The study of thermodynamics of the oxygen solution in boron-containing Fe–Ni melts is of considerable interest for the practice of such alloys production. Thermodynamic analysis of oxygen solutions in boron-containing Fe–Ni melts has been carried out. The equilibrium constant of interaction of boron and oxygen dissolved in the Fe–Ni melts, the activity coefficients at infinite dilution, and the interaction parameters characterizing these solutions were determined for melts of different composition. In the interaction of boron with oxygen in Fe–Ni melts, the oxide phase, in addition to B₂O₃, contains FeO and NiO. Values of the mole fractions of B₂O₃, FeO and NiO in the oxide phase for different boron concentrations in Fe–Ni melts were calculated at 1873 K. In the case of an iron melt at low boron contents, the mole fraction of boron oxide is ~0.1. As the content of nickel and boron increases in the melts, the mole fraction of boron oxide in the oxide phase increases and, in the case of pure nickel, is close to unity. Dependences of the oxygen solubility on the contents of nickel and boron in the studied melts were calculated. With increasing nickel content in melt deoxidation ability of chromium increases significantly. The oxygen solubility

curves in boron-containing Fe–Ni melts pass through a minimum whose position shifts to the higher boron content with an increase in the nickel content in melt. Boron contents in minimum points on the oxygen solubility curves and the corresponding minimum oxygen concentrations were determined.

Keywords: iron-nickel melts, oxygen, boron, thermodynamic analysis, interaction parameters, oxide phase, mole fraction.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-3-201-210

REFERENCES

1. Shlyamnev A.P. *Korroziionnostoikie, zharostoikie i vysokopropchnye stali i splavy. Spravochnik* [Corrosion-resistant, heat-resistant and high-strength steels and alloys]. Moscow: Intermet-Inzhiniring, 2000, 232 p. (In Russ.).
2. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Borsoderzhashchie stali i splavy* [Boron-containing steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 192 p. (In Russ.).
3. Bokshtein S.Z., Vasilenok L.B., Kablov E.N., Radin I.V., Ryabova G.G. Microalloying with boron and the structural stability of nickel alloys. *Russian metallurgy. Metally*. 1986, no. 6, pp. 142–146.
4. Horton J.A., McKamey C.G., Miller M.K., Cao W.D., Kennedy R.L. Microstructural characterization of superalloy 718 with boron and phosphorus additions. In: *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*. Loria E.A. ed. TMS. 1997, pp. 401–408.
5. *Steelmaking Data Sourcebook*. N.Y.-Tokyo: Gordon-Breach Science Publ., 1988, 325 p.
6. *Slag Atlas*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995, 634 p.
7. Turkdogan E.T. *Physical chemistry of high-temperature processes*. Academic Press, 1980, 447 p. (Russ. ed. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1985, 344 p.).

8. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
9. Belyanchikov L.N. Universal method for recalculating interaction parameters of elements in changing the matrix of alloys using the quasi-regular solution theory. Part II. Estimating the interaction parameters of elements in nickel-based alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
10. Wagner Carl. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge, Addison-Wesley press, 1952. (Russ.ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
11. Snitko Yu.P., Surovoi Yu.N., Lyakishev N.P. On connection of interaction parameters with the atomic characteristics of components, *Doklady Akademii Nauk*. 1983, vol. 286, no. 5, pp. 1154–1156. (In Russ.).
12. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of oxides]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 344 p. (In Russ.).
13. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The Thermodynamics of dilute liquid nickel alloys. *Metallurgical Soc. CIM*. 1977, Annual Volume, pp. 104–110.
14. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulfur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd*. 1990, vol. 81, no. 7, pp. 513–518.
15. Dashevskii V.Ya. *Fiziko-khimicheskie osnovy raskisleniya zhelezonikelevykh splavov* [Physicochemical basis of iron-nickel melts deoxidation]. Moscow: Fizmatlit, 2011, 152 p. (In Russ.).
16. Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys. *Metall. Trans*. 1976, vol. 7B, pp. 453–457.
17. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Thermodynamics of the oxygen solutions in chromium-containing Ni–Co melts. *Russian Metallurgy Metally*. 2016, no. 7, pp. 642–648.
18. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Thermodynamics of the oxygen solutions in niobium-containing Fe–Ni melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012, no. 7, pp. 559–566.
19. 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.
20. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Thermodynamics of the oxygen solutions in manganese-containing Fe–Co melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014, no. 1, pp. 1–7.

Acknowledgements. The work was performed according to the state task no. 007-00129-18-00.

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 April 25, 2017