

УДК 669.014

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe–Co–Cr, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ*

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)

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

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

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

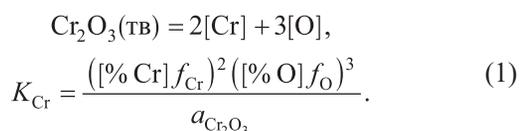
Аннотация. Проведен термодинамический анализ влияния ванадия на растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co–Cr. Ванадий в расплавах системы Fe–Co–Cr при малых содержаниях повышает концентрацию кислорода, которая определяется количеством хрома. При более высоком содержании ванадия после смены механизма процесса взаимодействия хрома и ванадия с кислородом, когда уже ванадий определяет растворимость кислорода в расплаве, концентрация кислорода первоначально снижается, а затем, после прохождения точки минимума, растет.

Ключевые слова: система Fe–Co–Cr, ванадий, расплавы, кислород, растворимость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-7-579-583

Сплавы системы Fe–Co–Cr широко применяются в современной технике как магнитотвердые материалы, а также при изготовлении нагревателей для обработки подземных пластов при добыче углеводородов [1–3]. В качестве легирующего элемента в этих сплавах используют ванадий, а одной из вредных примесей является кислород. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких железе и кобальте [4, 5] позволяет оценить влияние хрома и ванадия на растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co–Cr–V.

В расплавах системы Fe–Co–Cr при содержании хрома выше 2,0–2,5 % (в зависимости от содержания кобальта) продуктом реакции взаимодействия хрома с кислородом, содержащимся в расплаве, является оксид Cr₂O₃ [6]



Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома в расплаве, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{\text{Cr}} + \lg a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2 \lg[\% \text{Cr}] - \right.$$

$$\left. - [2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}}][\% \text{Cr}] - [3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Cr}}^{\text{O}}][\% \text{O}] - \right.$$

$$\left. - 3r_{\text{O}}^{\text{Cr}}[\% \text{Cr}]^2 \right\}, \quad (2)$$

где e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка, а r_i^j – параметр взаимодействия второго порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах. Поскольку оксид Cr₂O₃ при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2603 \text{ К}$ [7]), $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$. Величину [%O] в правой части уравнения (2) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{\text{Cr}}}{[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2 f_{\text{O}}^3} \right)^{1/3}$. При [%O] → 0 коэффициент активности $f_{\text{O}} \rightarrow 1$. В связи с малостью величины [%O] можно принять $\frac{K_{\text{Cr}}}{[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2 f_{\text{O}}^3} \approx \frac{K_{\text{Cr}}}{[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2}$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [8]. Тогда уравнение (2) примет вид

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{\text{Cr}} - 2 \lg[\% \text{Cr}] - \right.$$

$$\left. - [2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}}][\% \text{Cr}] - [3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Cr}}^{\text{O}}] \left(\frac{K_{\text{Cr}}}{[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2} \right)^{1/3} - \right.$$

$$\left. - 3r_{\text{O}}^{\text{Cr}}[\% \text{Cr}]^2 \right\}. \quad (2a)$$

В сплавах Fe–Co–Cr–V при низких содержаниях ванадия в расплаве растворимость кислорода зависит главным образом от содержания хрома. В этом случае уравнение (2a) примет вид

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+V}} = \lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} - \left[\frac{2}{3} e_{\text{Cr}}^{\text{V}} + e_{\text{O}}^{\text{V}} \right] [\% \text{V}]. \quad (3)$$

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

Взаимодействие ванадия с кислородом при более высоких его содержаниях, когда ванадий определяет растворимость кислорода в расплаве, можно описать реакцией

$$V_2O_3(тв) = 2[V] + 3[O],$$

$$K_V = \frac{([\% V]f_V)^2 ([\% O]f_O)^3}{a_{Al_2O_3}}. \quad (4)$$

Концентрация кислорода, равновесная с заданным содержанием ванадия, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\% O]_{V+Cr} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_V + \lg a_{V_2O_3} - 2 \lg[\% V] - \right.$$

$$\left. - [2e_V^V + 3e_O^V][\% V] - [2e_V^{Cr} + 3e_O^{Cr}][\% Cr] - \right.$$

$$\left. - [3e_O^O + 2e_V^O] \left(\frac{K_V}{[\% V]^2 f_V^2} \right)^{1/3} - 3r_O^{Cr} [\% Cr]^2 \right\}. \quad (5)$$

Совместное решение уравнений (3) и (5) позволяет определить содержание ванадия, при котором происходит смена механизма процесса взаимодействия с кислородом хрома и ванадия.

Для расплавов системы Fe-Co-Cr из всего многообразия их составов можно выделить два наиболее часто встречающихся состава основы сплавов: Fe – 10 % Co – 10 % Cr и Fe – 20 % Co – 25 % Cr [3, 9]. Рассмотрим зависимость растворимости кислорода в этих сплавах от содержания хрома и ванадия. Значения констант равновесия реакции раскисления железокобальтовых сплавов, содержащих 10 и 20 % Co, хромом и ванадием, а также значения параметров взаимодействия, характе-

ризующие растворы кислорода в этих расплавах, приведены в таблице. Данные для сплавов Fe – 10 % Co и Fe – 20 % Co рассчитаны по методике, описанной в работах [6, 10].

В расплавах Fe – 10 % Co и Fe – 20 % Co при 1873 К растворимость кислорода составляет 0,21 и 0,19 % соответственно [12]. Равновесная концентрация кислорода в расплавах Fe – 10 % Co – 10 % Cr и Fe – 20 % Co – 25 % Cr, рассчитанная по уравнению (2а) с учетом значений величины константы равновесия реакции (1) и параметров взаимодействия (см. таблицу), составляет:

для сплава Fe – 10 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% O]_{Cr} = -1,281 - \frac{2}{3} \lg[\% Cr] + 0,0536[\% Cr] +$$

$$+ \frac{1,450 \cdot 10^{-2}}{[\% Cr]^{2/3}} - 5,259 \cdot 10^{-4} [\% Cr]^2 = -1,461,$$

$$[O] = 3,462 \cdot 10^{-2} \%;$$

для сплава Fe – 20 % Co – 25 % Cr

$$\lg[\% O]_{Cr} = -1,304 - \frac{2}{3} \lg[\% Cr] + 0,0553[\% Cr] +$$

$$+ \frac{1,318 \cdot 10^{-2}}{[\% Cr]^{2/3}} - 4,745 \cdot 10^{-4} [\% Cr]^2 = -1,147,$$

$$[O] = 7,123 \cdot 10^{-2} \%.$$

Концентрацию кислорода в расплавах Fe – 10 % Co – 10 % Cr и Fe – 20 % Co – 25 % Cr, равновесную с заданным содержанием хрома и ванадия, при низких содержаниях ванадия можно рассчитать по уравнению (3). С учетом значений параметров взаимодействия (см. таблицу) уравнение (3) примет вид:

Значения констант равновесия реакций раскисления расплавов Fe – 10 % Co и Fe – 20 % Co и параметров взаимодействия при 1873 К

Equilibrium constants for deoxidation reactions of Fe – 10 % Co, Fe – 20 % Co melts and interaction parameters at 1873 K

Параметр (оксид)	Fe	Fe – 10 % Co	Fe – 20 % Co	Co
$\lg K_{Cr} (Cr_2O_3)$	-3,907 [6]	-3,843	-3,911	-7,029 [6]
$\lg K_V (V_2O_3)$	-5,596 [10]	-5,713	-5,871	-8,830 [10]
e_O^O	-0,17 [4]	-0,155	-0,139	0 [5]
e_{Cr}^{Cr}	0 [4]	0	0	0 [6]
e_O^{Cr}	-0,052 [4]	-0,0536	-0,0553	-0,07 [5]
e_{Cr}^O	-0,178 [4]	-0,184	-0,189	-0,24 [5]
e_V^V	0,022 [4]	0,0215	0,0209	0,016 [10]
e_{Cr}^V	0,012 [4]	0,0133	0,0145	0,0258 [11]
e_V^{Cr}	0,0119 [4]	0,0131	0,0144	0,0254 [11]
e_O^V	-0,14 [4]	-0,153	-0,166	-0,28 [5]
e_V^O	-0,46 [4]	-0,500	-0,541	-0,9 [5]
r_O^{Cr}	$5,758 \cdot 10^{-4}$ [4]	$5,259 \cdot 10^{-4}$	$4,745 \cdot 10^{-4}$	0 [5]

для сплава Fe – 10 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+V}} = -1,461 + 0,144[\% \text{V}];$$

для сплава Fe – 20 % Co – 25 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+V}} = -1,147 + 0,156[\% \text{V}].$$

При более высоких содержаниях ванадия в расплаве, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием ванадия и хрома, можно рассчитать по уравнению (5). Оксид V_2O_3 при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2230 \text{ K}$ [13]), поэтому $a_{\text{V}_2\text{O}_3} = 1$. С учетом величины константы равновесия реакции раскисления ванадием и параметров взаимодействия (см. таблицу) уравнение (5) примет вид:

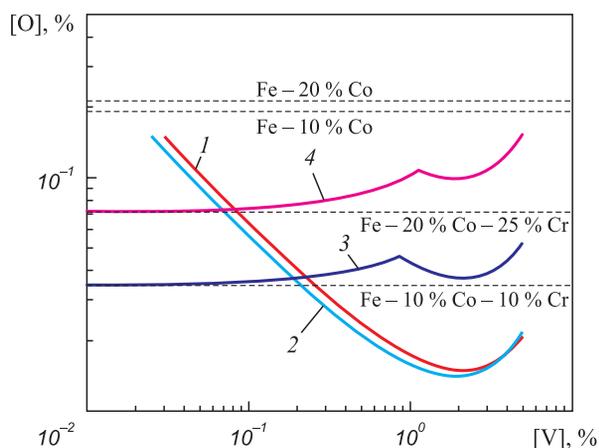
для сплава Fe – 10 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{V+Cr}} = -1,508 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{V}] + 0,138[\% \text{V}] + \frac{6,084 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{V}]^{2/3}};$$

для сплава Fe – 20 % Co – 25 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{V+Cr}} = -1,110 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{V}] + 0,152[\% \text{V}] + \frac{5,513 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{V}]^{2/3}}.$$

Решая совместно уравнения (3) и (5), можно определить содержание ванадия $[\% \text{V}]^*$, при котором происходит смена механизма раскисления. При решении в первом приближении пренебрегаем членами, содержащими



Зависимость концентрации кислорода от содержания ванадия в расплавах Fe – 10 % Co (1), Fe – 20 % Co (2), Fe – 10 % Co – 10 % Cr (3) и Fe – 20 % Co – 25 % Cr (4) при 1873 К

Dependence of oxygen concentration on vanadium content in Fe – 10 % Co (1), Fe – 20 % Co (2), Fe – 10 % Co – 10 % Cr (3) and Fe – 20 % Co – 25 % Cr (4) melts at 1873 K

параметры взаимодействия, в связи с их малостью, тогда для сплава Fe – 10 % Co – 10 % Cr $[\text{V}]^* = 0,850 \%$; для сплава Fe – 20 % Co – 25 % Cr $[\text{V}]^* = 1,137 \%$.

Рассчитанные по уравнениям (3) и (5) равновесные концентрации кислорода в расплавах Fe – 10 % Co – 10 % Cr и Fe – 20 % Co – 25 % Cr при 1873 К приведены на рисунке в сравнении с данными о растворимости кислорода в расплавах систем Fe–Co [12] и Fe–Co–V [10]. Растворимость кислорода в расплавах систем Fe–Co и Fe–Co–Cr показана штриховыми линиями.

Зависимость концентрации кислорода от содержания ванадия для сплавов Fe – 10 % Co и Fe – 20 % Co при 1873 К может быть описана уравнениями [10]:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-10\%Co}} = -1,904 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{V}] + 0,138[\% \text{V}] + \frac{6,084 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{V}]^{2/3}}; \quad (6a)$$

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Fe-20\%Co}} = -1,957 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{V}] + 0,152[\% \text{V}] + \frac{5,513 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{V}]^{2/3}}. \quad (6б)$$

Как видно из приведенных данных, ванадий в расплавах Fe–Co–Cr повышает растворимость кислорода как при низких его содержаниях, когда растворимость кислорода определяется содержанием хрома, так и при более высоких содержаниях ванадия, когда уже он определяет растворимость кислорода в расплаве. После смены механизма процесса взаимодействия хрома и ванадия с кислородом, когда уже ванадий определяет растворимость кислорода в расплаве, концентрация кислорода первоначально снижается, а затем, после прохождения точки минимума, растет.

Кривые растворимости кислорода в расплавах Fe–Co–Cr–V, как и расплавах Fe–Co–V, проходят через минимум. Содержания ванадия, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [10]

$$[\% \text{R}]' = - \frac{m}{2,3(m e_R^R + n e_O^R)}, \quad (7)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида $R_m O_n$. В случае оксида V_2O_3 уравнение (7) примет вид

$$[\% \text{V}]' = - \frac{2}{2,3(2e_V^V + 3e_O^V)}. \quad (7a)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (7a) значения содержаний ванадия в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода:

Расплав	[%V] [']	[%O] _{мин}
Fe – 10 % Co	2,094	0,0150
Fe – 20 % Co	1,909	0,0141
Fe – 10 % Co – 10 % Cr	2,094	0,0373
Fe – 20 % Co – 25 % Cr	1,909	0,0991

С ростом содержания ванадия выше 2,094 и 1,909 % (в зависимости от состава сплава) растворимость кислорода в расплавах возрастает.

Выводы. Показано, что в расплавах системы Fe–Co–Cr растворимость кислорода ниже, чем в расплавах системы Fe–Co. С ростом содержания хрома растворимость растет. Ванадий в расплавах системы Fe–Co–Cr при малых содержаниях повышает концентрацию кислорода, которая определяется содержанием хрома. При более высоком содержании ванадия, после смены механизма процесса взаимодействия хрома и ванадия с кислородом, когда уже ванадий определяет растворимость кислорода в расплаве, концентрация кислорода первоначально снижается, а затем, после прохождения точки минимума, растет.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Февралева Н.Е. Магнитотвердые материалы и постоянные магниты. – Киев: Наукова Думка, 1969. – 232 с.
2. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. – М.: Энергия, 1980. – 224 с.

3. Пат. 2 441 138 РФ. Коррекция композиций сплавов для достижения выбранных свойств в нагревателях с ограничением температуры / М.П. Брейди, Дж.М. Вайтек, Дж.А. Хортон (мл.). Бюл. изобретений. 2012. № 3.
4. *Steelmaking Data Sourcebook*. N.Y. – Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. – 325 p.
5. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
6. Александров А.А., Дашевский В.Я., Линчевский Б.В. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe–Co, содержащих хром // *Металлы*. 2014. № 5. С. 3 – 9.
7. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома. – М.: ЭЛИЗ, 1999. – 582 с.
8. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
9. ГОСТ 24897-81. Материалы магнитотвердые деформируемые. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 2 с.
10. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe–Co, содержащих ванадий // *Доклады Академии наук*. 2015. Т. 461. № 3. С. 291 – 294.
11. Белянчиков Л.Н. Оценка параметров взаимодействия, коэффициентов активности и теплот растворения элементов в сплавах на основе кобальта методом пересчета с их значений в сплавах железа // *Электрометаллургия*. 2009. № 4. С. 16 – 22.
12. 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. № 1. С. 54 – 60.
13. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Физикохимия и технология электроферросплавов. – М.: Элиз, 2005. – 448 с.

Поступила 27 февраля 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 7, PP. 579–583.

OXYGEN SOLUBILITY IN VANADIUM-CONTAINING Fe–Co–Cr MELTS

A.A. Aleksandrov¹, V.Ya. Dashevskii^{1,2}

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

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

Abstract. Thermodynamic analysis of the effect of vanadium on the solubility of oxygen in Fe–Co–Cr melts has been carried out. Vanadium in Fe–Co–Cr melts at low contents increases oxygen concentration, which is determined by the chromium content. With a higher content of vanadium after changing the mechanism of the interaction process of chromium and vanadium with oxygen, when vanadium already determines the solubility of oxygen in the melt, the oxygen concentration initially decreases, and then, after passing through the minimum point, increases.

Keywords: Fe–Co–Cr system, vanadium, melts, oxygen, solubility.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-7-579-583

REFERENCES

1. Fevrалева N.E. *Magnitotverdye materialy i postoyannye magnity* [Hard magnetic materials and permanent magnets]. Kiev, Naukova Dumka, 1969, 232 p. (In Russ.).
2. Sergeev V.V., Bulygina T.I. *Magnitotverdye materialy* [Hard magnetic materials]. Moscow, Energiya, 1980, 224 p. (In Russ.).

3. Breidi M.P., Vaitek D.M., Khorton D.A. (Jr.) *Korreksiya kompozitsii splavov dlya dostizheniya vybrannykh svoystv v nagrevatelyakh s ogranicheniem temperatury* [Correction of alloy composition to reach selected properties in heaters with limited temperature]. Patent RF no. 2441138. *Byulleten' izobretenii*. 2012, no. 3. (In Russ.).
4. *Steelmaking Data Sourcebook*. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988, 325 p.
5. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
6. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Linchevskii B.V. Thermodynamics of the oxygen solutions in chromium-containing melts of the Fe–Co system. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014, no. 9, pp. 681–687.
7. Lyakishev N.P., Gasik M.I. *Metallurgiya khroma* [Metallurgy of chromium]. Moscow: ELIZ, 1999, 582 p. (In Russ.).
8. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
9. *GOST 24897-81. Materialy magnitotverdye deformiruemye* [Hard magnetic deformed materials]. Moscow: Izd-vo standartov, 1981, 20 p. (In Russ.).
10. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in vanadium-containing Fe–Co melts. *Doklady Physical Chemistry*. 2015, vol. 461, no. 1, pp. 53–56.
11. Belyanchikov L.N. Estimating the interaction parameters, activity coefficients and heats of solution of elements in cobalt-based alloys by recalculating their magnitudes for iron alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 4, pp. 16–22. (In Russ.).

12. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in the Fe–Ni, Fe–Co, and Co–Ni melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015, no. 1, pp. 54–60. (In Russ.).
13. Lyakishev N.P., Gasik M.I. *Fizikokhimiya i tekhnologiya elektroferrosplavov* [Physicochemistry and technology of electroferroalloys]. Moscow, ELIZ, 2005, 448 p. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was performed according to the state assignment No. 007-00129-18-00.

Information about the authors:

A.A. Aleksandrov, 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)

Received February 27, 2018
