

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖЕЛЕЗОНИКЕЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИОБИЙ*

Александров А.А., к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com)

Дашевский В.Я., д.т.н., заведующий лабораторией

Спрыгин Г.С., к.т.н., научный сотрудник

Леонтьев Л.И., академик РАН, главный научный сотрудник

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

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

Аннотация. Экспериментально исследована растворимость кислорода в железоникелевых сплавах, содержащих ниобий, на примере сплава Fe–40 % Ni при 1823 К. Показано, что ниобий снижает растворимость кислорода в этом расплаве. Определены значение константы равновесия реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в расплаве Fe–40 % Ni ($\lg K_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})} = -4,619$), энергия Гиббса этой реакции ($\Delta G_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^\circ = 161\,210$ Дж/моль) и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы ($e_{\text{O}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = -0,105$; $e_{\text{Nb}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = 0,010$). В широком диапазоне концентраций рассчитаны энергия Гиббса реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в расплавах системы Fe–Ni, константы равновесия этой реакции и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы при 1823 К. Определена растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Ni различного состава, содержащих ниобий, при 1823 К. При повышении содержания никеля в расплавах системы Fe–Ni сродство ниобия к кислороду существенно возрастает. Это связано с тем, что по мере увеличения содержания никеля в расплаве ослабевают силы связей кислорода ($\gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^\circ = 0,0084$; $\gamma_{\text{O}(\text{Ni})}^\circ = 0,297$).

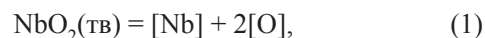
Ключевые слова: железоникелевые расплавы, растворимость кислорода, ниобий, экспериментальные исследования, термодинамический анализ.

Сплавы на основе системы Fe–Ni широко используются в современной технике. Содержащийся в этих сплавах кислород снижает их служебные свойства. Физико-химические свойства растворов кислорода в расплавах железа и никеля изучены достаточно подробно. Термодинамические параметры, характеризующие эти растворы, отражены в справочной литературе [1, 2]. Однако, поскольку не наблюдается аддитивности свойств растворов кислорода в расплавах системы Fe–Ni относительно чистых железа и никеля, следует изучать термодинамические параметры растворов кислорода в железоникелевых сплавах, что позволит оптимизировать процессы получения этих сплавов.

При производстве железоникелевых сплавов в качестве легирующего элемента используют ниобий. Этот элемент имеет более высокое сродство к кислороду, чем железо и никель. Если присаживать ниобий в нераскисленный расплав, значительная его часть может окислиться и быть потеряна. В железоникелевых сплавах и чистом никеле, содержащих ниобий, растворимость кислорода ранее не изучалась. Следовательно исследование термодинамики растворов кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих ниобий, представляет как научный, так и практический интерес.

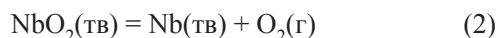
В железоникелевых расплавах продуктом реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в

жидком металле, является оксид NbO_2 . Реакция взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в жидком металле,

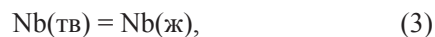


$$K_{(1)} = \frac{([\% \text{Nb}] f_{\text{Nb}})([\% \text{O}] f_{\text{O}})^2}{a_{\text{NbO}_2}} \quad (1a)$$

может быть представлена как сумма реакций



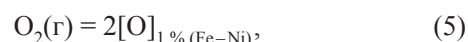
$$\Delta G_{(2)}^\circ = 773\,302 - 160,15T, \text{ Дж/моль } [3];$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = 26\,921 - 9,8T, \text{ Дж/моль } [4];$$



$$\Delta G_{(4)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Nb}(\text{Fe}-\text{Ni})}^\circ M_{\text{Fe}-\text{Ni}}}{100 M_{\text{Nb}}} \right);$$



$$\Delta G_{(5)}^\circ = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Ni})}^\circ M_{\text{Fe}-\text{Ni}}}{100 M_{\text{O}}} \right).$$

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31682 мол_а.

Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием ниобия, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{\text{NbO}_2} - \lg[\%Nb] - \right. \\ \left. - \left[e_{\text{Nb(Fe-Ni)}}^{\text{Nb}} + 2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{Nb}} \right] [\%Nb] - \right. \\ \left. - \left[2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{O}} + e_{\text{Nb(Fe-Ni)}}^{\text{O}} \right] [\%O] \right\}. \quad (6)$$

Оксид NbO_2 ($T_{\text{пл}} = 2270 \text{ K}$ [5]) при 1823 K твердый, поэтому $a_{\text{NbO}_2} = 1$. Величину $[\%O]$ в правой части уравнения (6) в связи с ее малостью можно выразить через отношение $(K_{(1)}/[\%Nb])^{1/2}$, если принять в уравнении (1a), что $f_{\text{Nb}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [3]. Тогда уравнение (6) примет вид

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-Ni}} = \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(1)} - \lg[\%Nb] - \right. \\ \left. - \left[e_{\text{Nb(Fe-Ni)}}^{\text{Nb}} + 2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{Nb}} \right] [\%Nb] - \right. \\ \left. - \left[2e_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\text{O}} + e_{\text{Nb(Fe-Ni)}}^{\text{O}} \right] \left(\frac{K_{(1)}}{[\%Nb]} \right)^{1/2} \right\} \quad (6a)$$

или в общем виде

$$\lg[\%O]_{\text{Fe-40\%Ni}} = A + \frac{1}{2} \lg[\%Nb] + \\ + B[\%Nb] + \frac{C}{[\%Nb]^{1/2}}. \quad (7)$$

В данной работе впервые исследована растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих ниобий. В качестве объекта исследования выбран сплав $\text{Fe-40\%Ni}$, широко используемый в современной технике.

Эксперименты проводили в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора (400 кГц) мощностью 10 кВт. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,99%), электролитический никель (99,99%) и алюминотермический ниобий (99,9%). Масса шихты составляла ~100 г. Навеску металла, содержащую компоненты в соотношении, отвечающему по составу исследуемому сплаву, помещали в тигель из Al_2O_3 , который устанавливали во внешний защитный тигель из Al_2O_3 . Шихту загружали в плавильную камеру и расплавляли в атмосфере Ar-H_2 . Водород и аргон предварительно проходили систему очистки от примесей кислорода,

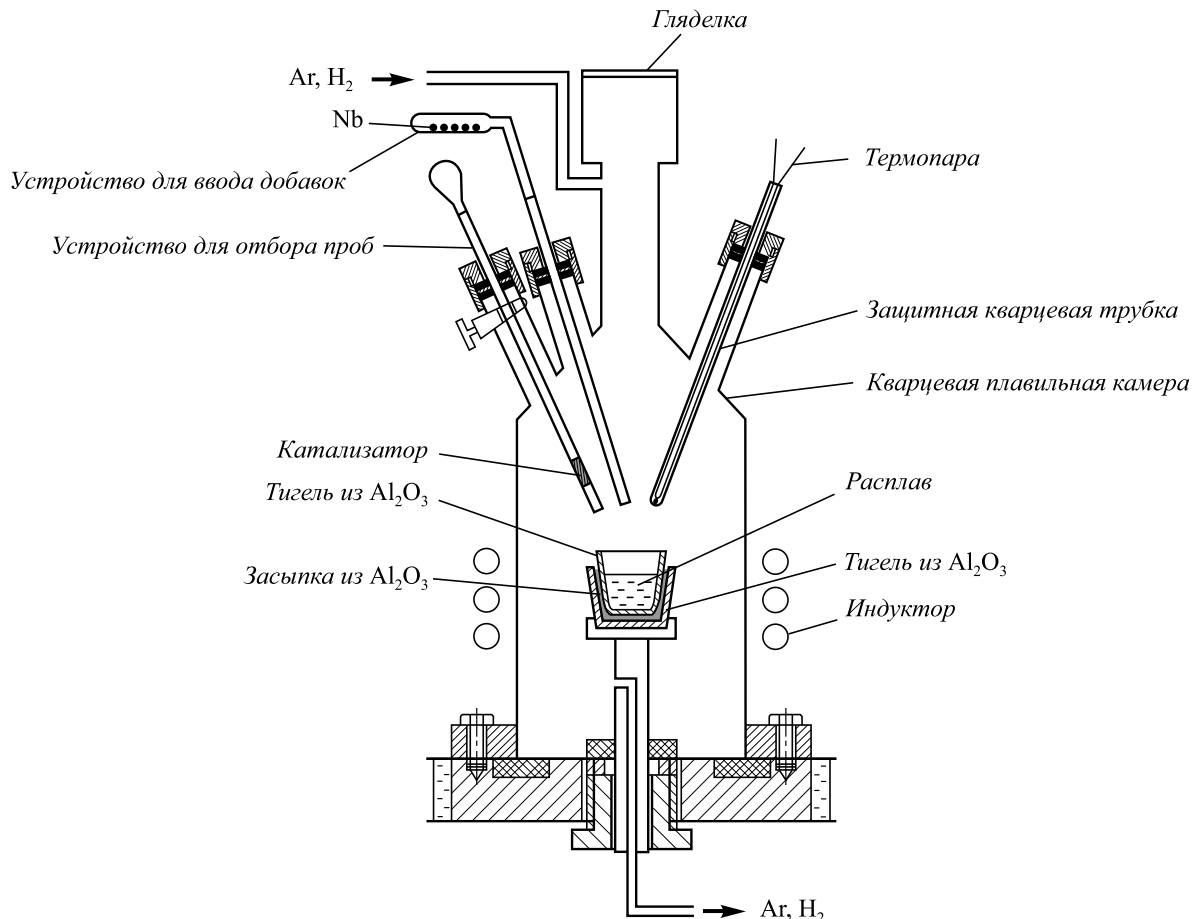


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

водяного пара, сернистых соединений, органики, механических и других примесей. Расход аргона составлял 150 мл/мин, водорода – 50 мл/мин. После расплавления металла подачу водорода прекращали и плавку вели в атмосфере аргона (расход 150 мл/мин) при температуре 1823 К. Добавки ниобия вводили в жидкий металл без нарушения герметичности печи, затем расплав выдерживали при заданной температуре до равновесия в атмосфере Ar. Температуру замеряли термопарой Pt–6 % Rh/Pt–30 % Rh.

При проведении предварительных экспериментов путем отбора проб через каждые 5 мин, которые анализировали на содержание ниобия и кислорода, было показано, что система выходит на состояние равновесия через 18 – 20 мин после введения добавки ниобия. В последующих экспериментах для надежности достижения состояния равновесия время выдержки расплава после ввода добавки ниобия составляло ~30 мин. После достижения состояния равновесия из расплава

отбирали пробу, которую анализировали на содержание компонентов.

Анализ проб металла на содержание кислорода проводился на газоанализаторе фирмы LECO модели TC-600 (точность определения $\pm 5 \cdot 10^{-5} \%$), на содержание ниобия и никеля – на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой фирмы Horiba Jobin Yvon модели ULTIMA 2 (точность определения $\pm 0,001 \%$).

Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 2. Штриховой линией на рис. 2 показана растворимость кислорода в расплаве Fe–40 % Ni, рассчитанная по методике, описанной в работе [6], при 1823 К $[O]_{(Fe-40\%Ni)} = 0,144 \%$.

Экспериментальные данные были обработаны по уравнению (7) методом регрессионного анализа с помощью программы Quattro Pro. Получены следующие значения коэффициентов в этом уравнении (коэффициент детерминации $R^2 = 0,91$)

Таблица 1

Равновесные концентрации ниобия и кислорода в расплаве Fe–40 % Ni при 1823 К, % (эксперимент)

[Ni]	[Nb]	[O]	$\lg K_{(1)}^{\text{эксп}}$	[Ni]	[Nb]	[O]	$\lg K_{(1)}^{\text{эксп}}$
40,3	0,070	0,0230	–4,467	39,8	1,23	0,0065	–4,531
38,3	0,223	0,0080	–4,895	39,5	2,22	0,0063	–4,502
38,3	0,319	0,0076	–4,804	38,8	2,24	0,0053	–4,655
39,2	0,336	0,0094	–4,601	40,7	3,01	0,0080	–4,325
38,8	0,715	0,0082	–4,469	39,2	4,74	0,0054	–4,817
39,9	0,783	0,0059	–4,720	38,3	6,72	0,0080	–4,716
41,1	0,822	0,0063	–4,658	38,3	8,17	0,0119	–4,583

Таблица 2

Константа равновесия реакции (1), коэффициенты активности и параметры взаимодействия в расплавах системы Fe–Ni при 1823 К

Параметр	Ni, %					
	0	20	40	60	80	100
$\Delta G_{(1)}^\circ$, Дж/моль	139 519	142 015	161 210	190 738	223 607	251 777
$\lg K_{(1)}$	–4,002	–4,074	–4,619	–5,471	–6,414	–7,222
X_{Fe}	1,0	0,808	0,612	0,412	0,208	0
X_{Ni}	0	0,192	0,388	0,588	0,792	1,0
M_{Fe-Ni}	55,847	56,393	56,950	57,519	58,098	58,69
γ_{Nb}°	0,171 [3]	0,120	0,150	0,231	0,293	0,194
γ_O°	0,0084 [1]	0,0107	0,0178	0,0375	0,0969	0,297 ²⁾
e_O^O	–0,2 [1]	–0,1631	–0,1248	–0,0849	–0,0433	0 [2]
e_{Nb}^{Nb}	0 [1]	0,0049	0,0100	0,0153	0,0208	0,0266
e_O^{Nb}	–0,17 [1]	–0,1381	–0,105	–0,0705	–0,0346	0
e_{Nb}^O	–1 [1]	–0,8187	–0,630	–0,4336	–0,2290	–0,0161

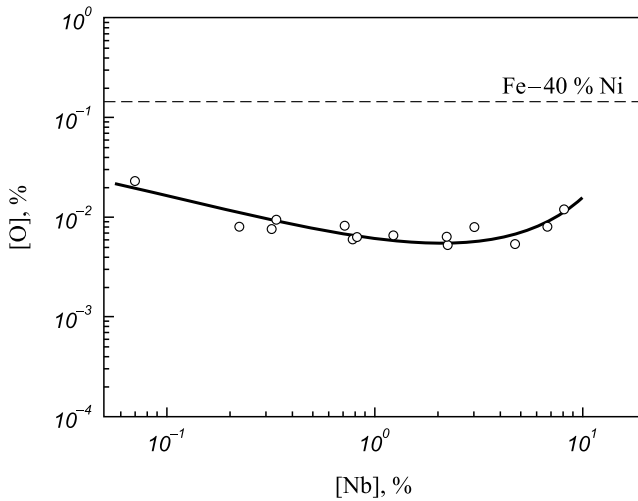


Рис. 2. Зависимость концентрации кислорода от содержания ниобия в расплаве Fe–40 % Ni при 1823 К

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe-40 \% Ni}} = -2,310 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + 0,100 [\% \text{Nb}] + \frac{2,156 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}. \quad (8)$$

В уравнении (7) $A = \frac{1}{2} \lg K_{(1)}$;

$$B = -\frac{1}{2} [e_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{Nb}} + 2e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{Nb}}];$$

$$C = -\frac{1}{2} [2e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{O}} + e_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{O}}] (K_{(1)})^{1/2},$$

что позволяет рассчитать, исходя из экспериментальных данных, величины параметров взаимодействия и константы равновесия реакции (1).

Расплавы системы Fe–Ni характеризуются незначительными отклонениями от идеального поведения [7], что позволяет, в первом приближении, для расчета величины параметров взаимодействия $\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^j$ (и соответственно $\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^j$) принять соотношение [8]

$$\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^j = \varepsilon_{i(\text{Fe})}^j X_{\text{Fe}} + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^j X_{\text{Ni}}. \quad (9)$$

Зная величины $e_{\text{O(Fe)}}^{\text{O}} = -0,2$ [1] и $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{O}} = 0$ [2] при 1823 К (табл. 2), по уравнению (9) определили $e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{O}} = -0,1248$. С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (8) и значения $e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{O}}$ для сплава Fe–40 % Ni при 1823 К, получили: $e_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{Nb}} = -0,630$; $e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{Nb}} = -0,105$; $e_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\text{O}} = 0,010$; $\lg K_{(1)(\text{Fe-40 \% Ni})} = -4,619$; $K_{(1)(\text{Fe-40 \% Ni})} = 2,404 \cdot 10^{-5}$; $\Delta G_{(1)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ} = 161\,210$ Дж/моль. На основании полученных значений рассчитаны величины параметров взаимодействия для сплавов системы Fe–Ni различного состава (табл. 2). Значения величины $\lg K_{(1)}^{\text{эксп}}$ для каждого эксперимента, приведенные в табл. 1, вычислены по уравнению (1а) с использованием рассчитанных значений параметров взаимодействия.

По уравнению (5) вычислена при 1823 К величина $\Delta G_{(5)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ} = -223\,261$ Дж/моль. Значения молекулярной массы для расплавов системы Fe–Ni рассчитывали по уравнению

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

а коэффициента активности $\gamma_{i(\text{Fe-Ni})}^{\circ}$ по формуле [9]

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i(\text{Fe-Ni})}^{\circ} &= X_{\text{Fe}} \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} + X_{\text{Ni}} \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} + \\ &+ X_{\text{Fe}} X_{\text{Ni}} \left[X_{\text{Ni}} (\ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{\text{Fe}}) + \right. \\ &\left. + X_{\text{Fe}} (\ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{\text{Ni}}) \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

В расчетах коэффициента активности $\gamma_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\circ}$ использовали значения коэффициентов активности $\gamma_{\text{O(Fe)}}^{\circ} = 0,0084$ [1], $\gamma_{\text{O(Ni)}}^{\circ} = 0,297$ [2] (см. табл. 2) и параметров взаимодействия $\varepsilon_{\text{O(Fe)}}^{\text{Ni}} = 0,538$ [10], $\varepsilon_{\text{O(Ni)}}^{\text{Fe}} = -5,667$ [10]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Зная величины $\Delta G_{(1)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ}$, $\Delta G_{(5)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ}$ и рассчитав при 1823 К значения $\Delta G_{(2)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ} = 481\,349$ Дж/моль и $\Delta G_{(3)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ} = 9056$ Дж/моль, можно определить энергию Гиббса реакции (4), $\Delta G_{(4)(\text{Fe-40 \% Ni})}^{\circ} = -105\,934$ Дж/моль, что позволяет рассчитать величину коэффициента активности $\gamma_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\circ}$ по уравнению

$$\ln \gamma_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\circ} = \frac{\Delta G_{(4)}^{\circ}}{RT} + \ln \left(\frac{100 M_{\text{Nb}}}{M_{\text{Fe-40 \% Ni}}} \right),$$

при 1823 К $\gamma_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\circ} = 0,150$. Зная величины $\gamma_{\text{Nb(Fe)}}^{\circ} = 0,171$ [3] (см. табл. 2) и $\gamma_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\circ}$, определили по формуле (10) коэффициент активности $\gamma_{\text{Nb(Ni)}}^{\circ}$, а затем коэффициент активности $\gamma_{\text{Nb(Fe-40 \% Ni)}}^{\circ}$ для сплавов системы Fe–Ni различного состава (см. табл. 2). В расчетах использовали значения параметров взаимодействия $\varepsilon_{\text{Nb(Fe)}}^{\text{Ni}} = -3,91$ [11]; $\varepsilon_{\text{Nb(Fe)}}^{\text{Fe}} = 4,29$ [12].

На основании полученных результатов рассчитаны величины энергии Гиббса реакции (1) $\Delta G_{(1)}^{\circ}$ и константы равновесия этой реакции $K_{(1)}$ для сплавов системы Fe–Ni различного состава (см. табл. 2). Зависимость константы равновесия реакции (1) от содержания никеля приведена на рис. 3. Как видно из приведенных данных, константа равновесия по мере увеличения в расплаве содержания никеля существенно уменьшается, что связано с ослаблением сил связей кислорода по мере увеличения содержания никеля в расплаве ($\gamma_{\text{O(Fe)}}^{\circ} = 0,0084$; $\gamma_{\text{O(Ni)}}^{\circ} = 0,297$).

С учетом полученных значений константы равновесия реакции (1) и параметров взаимодействия (см. табл. 2) для сплавов различного состава при 1823 К уравнение (6а) примет вид:

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}} &= -2,001 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + \\ &+ 0,170 [\% \text{Nb}] + \frac{6,984 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}; \end{aligned} \quad (11а)$$

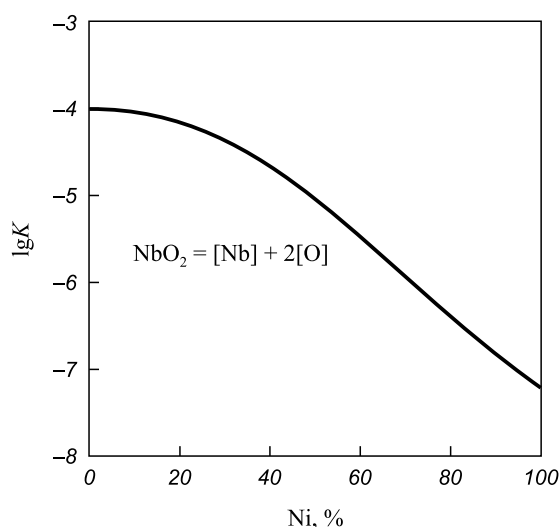


Рис. 3. Зависимость константы равновесия реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в расплавах системы Fe–Ni при 1823 К

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-20 \% \text{Ni})} = -2,037 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + 0,136 [\% \text{Nb}] + \frac{5,260 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}; \quad (11б)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-40 \% \text{Ni})} = -2,310 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + 0,100 [\% \text{Nb}] + \frac{2,156 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}; \quad (11в)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-60 \% \text{Ni})} = -2,736 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + 0,063 [\% \text{Nb}] + \frac{5,545 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}; \quad (11г)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-80 \% \text{Ni})} = -3,207 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] + 0,024 [\% \text{Nb}] + \frac{9,797 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}; \quad (11д)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Ni}} = -3,611 - 0,5 \lg [\% \text{Nb}] - 0,013 [\% \text{Nb}] + \frac{1,967 \cdot 10^{-6}}{[\% \text{Nb}]^{1/2}}. \quad (11е)$$

Рассчитанная по уравнениям (11а)–(11е) зависимость равновесной концентрации кислорода от содержания в расплаве ниобия и никеля в расплавах системы Fe–Ni при 1823 К приведена в табл. 3 и на рис. 4. Как следует из приведенных данных, сродство ниобия к кислороду, как отмечено выше, существенно возрастает по мере увеличения содержания никеля. Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более высоких содержаний ниобия по мере увеличения содержания никеля. В чистом никеле в пределах рассмотренных содержаний ниобия минимума не наблюдается.

Содержания ниобия, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [13]

$$[\% R]' = -\frac{m}{2,3 \left[m e_R^R + n e_O^R \right]}, \quad (12)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида $R_m O_n$. В случае оксида NbO_2 уравнение (12) примет вид

$$[\% \text{Nb}]' = -\frac{1}{2,3 \left[e_{\text{Nb}}^{\text{Nb}} + 2 e_{\text{O}}^{\text{Nb}} \right]}. \quad (12а)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (11а) значения содержаний ниобия в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода

Ni, %	0	20	40	60	80
$[\% \text{Ni}]'$	1,279	1,602	2,174	3,459	9,000
$[\% \text{O}]_{\text{мин}}$	0,0148	0,0121	0,0055	0,0016	$3,4 \cdot 10^{-4}$

Выводы. Экспериментально исследована растворимость кислорода в железоникелевых сплавах, содержащих ниобий, на примере сплава Fe–40 % Ni при 1823 К. Показано, что ниобий снижает растворимость кислорода в этом расплаве. Определены значение константы равновесия реакции взаимодействия ниобия

Таблица 3

Равновесные концентрации ниобия и кислорода в расплавах системы Fe–Ni при 1823 К, % (расчет)

[Nb]	[O]					
	Fe	Fe–20 % Ni	Fe–40 % Ni	Fe–60 % Ni	Fe–80 % Ni	Ni
0,1	0,0345	0,0311	0,0161	$5,92 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$
0,2	0,0250	0,0225	0,0116	$4,24 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
0,5	0,0176	0,0155	0,0078	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
1,0	0,0150	0,0127	0,0062	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
2,0	0,0156	0,0122	0,0055	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
5,0	0,0318	0,0197	0,0069	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
10,0	0,1589	0,0663	0,0155	$2,47 \cdot 10^{-3}$	$3,42 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$

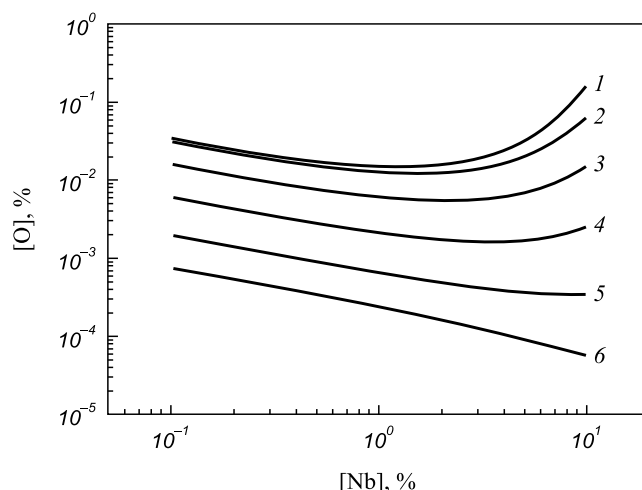


Рис. 4. Зависимость концентрации кислорода от содержания ниобия и никеля в расплавах системы Fe–Ni при 1823 К при Ni, %: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

и кислорода, растворенных в расплаве Fe–40 % Ni ($\lg K_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})} = -4,619$), энергия Гиббса этой реакции ($\Delta G_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})} = 161\,210$ Дж/моль) и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы ($e_{\text{Nb}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{O}} = -0,630$; $e_{\text{O}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = -0,105$; $e_{\text{Nb}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = 0,010$).

В широком диапазоне концентраций рассчитаны энергия Гиббса реакции взаимодействия ниобия и кислорода, растворенных в расплавах системы Fe–Ni, константы равновесия этой реакции и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы при 1823 К. Определена растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Ni различного состава, содержащих ниобий, при 1823 К.

При повышении содержания никеля в расплавах системы Fe–Ni сродство ниобия к кислороду существенно возрастает. Это связано с тем, что по мере увеличения содержания никеля ослабевают силы связей кислорода в расплаве ($\gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^{\circ} = 0,0084$; $\gamma_{\text{O}(\text{Ni})}^{\circ} = 0,297$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Steelmaking Data Sourcebook, Gordon & Breach Science Publ., N.Y.–Tokyo. 1988. – 325 p.
2. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. // Metallurgical Soc. CIM. 1977. Annual Volume. P. 104 – 110.
3. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
4. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
5. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 334 с.
6. Дашевский В.Я., Макарова Н.Н., Григорович К.В., Кашин В.И. // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 789 – 791.
7. 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.
8. Дашевский В.Я. Физико-химические основы раскисления железоникелевых сплавов. – М.: Физматлит, 2011. – 152 с.
9. Froberg M.G., Wang M. // Z. Metallkd 1990. Vol. 81. H. 7. S. 513 – 518.
10. Chiang T., Chang Y.A. // Metall. Trans. 1976. Vol. 7B. P. 453 – 457.
11. Снитко Ю.П., Суровой Ю.Н., Лякишев Н.П. // ДАН. 1983. Т. 286. № 5. С. 1154 – 1156.
12. Белянчиков Л.Н. // Электрометаллургия. 2009. № 2. С. 29 – 38.
13. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 5.

© 2014 г. Александров А.А., Дашевский В.Я.,
Спрыгин Г.С., Леонтьев Л.И.
Поступила 21 апреля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 7. Vol. 57, pp. 10–16.

OXYGEN SOLUBILITY IN A NIOBIUM-CONTAINING Fe–Ni MELTS

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

Dashevskii V.Ya., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair
“Extraction and Recycling of Ferrous Metals”

Sprygin G.S., Acting Junior Researcher

Leont'ev L.I., Dr. Sci. (Eng.), Professor

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian
Academy of Sciences (Leninskii pr., 49, 119991, Moscow, Russia)

Abstract. The oxygen solubility in the niobium-containing iron-nickel melts has been experimentally studied at 1823 K using the Fe–40 % Ni alloy as an example. It was shown that niobium decreases the oxygen solubility in this melt. The equilibrium constant of interaction of niobium and oxygen dissolved in the Fe–40 % Ni melt ($\lg K_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})} = -4,619$), the Gibbs energy of this reaction ($\Delta G_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\circ} = 161,210$ J/mol), and the interaction parameters characterizing these solutions ($e_{\text{Nb}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{O}} = -0,630$; $e_{\text{O}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = -0,105$; $e_{\text{Nb}(\text{Fe}-40\% \text{ Ni})}^{\text{Nb}} = 0,010$) were determined. The equilibrium constant of interaction of niobium and oxygen dissolved in the Fe–Ni melts, the Gibbs energy of reaction of niobium and oxygen interaction, and the interaction parameters

characterizing these solutions were calculated in a wide range of concentrations at 1823 K. Oxygen solubility in the various compositions niobium-containing Fe–Ni melts was determined at 1823 K. With an increase of the nickel content in melt the affinity of niobium to oxygen increases substantially. This is due to the fact that, when the nickel content in melt increases, the bond strengths of oxygen with the melt base weakens ($\gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^{\circ} = 0,0084$; $\gamma_{\text{O}(\text{Ni})}^{\circ} = 0,297$).

Keywords: iron-nickel melts, oxygen solubility, niobium, experimental study, thermodynamic analysis.

REFERENCES

1. Steelmaking Data Sourcebook, Gordon & Breach Science Publ., N.Y.–Tokyo, 1988. 325 p.
2. 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.
3. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya. 1975. 504 p. (In Russ.).
4. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov* [Physical chemistry of high temperature processes]. Moscow: Metallurgiya. 1985. 344 p. (In Russ.).

5. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of oxides]. Moscow: Metallurgiya. 1986. 334 p.
6. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V., Kashin V.I. Thermodynamics of solutions of oxygen in molten Fe–Ni. *DAN*. 1997. Vol. 357, No. 6, pp. 789–791. (In Russ.).
7. 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.
8. Dashevskii V.Ya. *Fiziko-khimicheskie osnovy raskisleniya zhelezonikelevykh splavov* [Physico-chemical basis deoxidation of iron-nickel alloys]. Moscow: Fizmatlit. 2011. 152 p. (In Russ.).
9. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd.* 1990. Vol. 81. H. 7. Pp. 513–518.
10. Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys. *Metall. Trans.* 1976. Vol. 7B. Pp. 453–457.
11. Snitko Yu.P., Surovoi Yu.N., Lyakishev N.P. The connection of parameters of the interaction with the atomic characteristics of components. *DAN*. 1983. Vol. 286, No. 5, pp. 1154–1156. (In Russ.).
12. Belyanchikov L.N. Universal method of recalculating the values of the interaction parameters of elements from one basis to another with help of the theory of quasi-regular solutions. *Elektrometallurgiya* [Electrometallurgy]. 2009, No. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
13. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of solutions of oxygen in complex deoxidation Fe–Co melts. *Izv. VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014, No. 5, pp. 33–41. (In Russ.).

Received April 21, 2014

УДК 621.7

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ОЛОВА, РАСТВОРЕННОГО В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ, ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЭКЗОГЕННЫМИ ТУГОПЛАВКИМИ НАНОФАЗАМИ*

Анучкин С.Н., и.о. младшего научного сотрудника (ANC2@yandex.ru)

Бурцев В.Т., д.т.н., ведущий научный сотрудник

Самохин А.В., к.т.н., старший научный сотрудник

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

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

Аннотация. Проведена термодинамическая оценка выбора наноразмерных частиц тугоплавких фаз Al_2O_3 и MgO для введения их в модельный расплав Fe–Sn. Усовершенствована методика приготовления композиционного материала, состоящего из смеси микропорошка железа и нанопорошков оксидов с дальнейшим получением прессованного композита, твердофазным рафинированием, введением композиционного материала в расплав. Изучены процессы взаимодействия наночастиц с поверхностно-активным Sn и установлено гетерофазное взаимодействие Al_2O_3 и MgO с Sn. Показано, что степень удаления Sn в системе Fe–Sn– Al_2O_3 составляет 17,1 – 22,8 % (отн.), в системе Fe–Sn– MgO – 19,8 – 24,6 % (отн.) в зависимости от времени изотермической выдержки (5 – 20 мин) и доли наночастиц в расплаве [0,06 – 0,18 %, (по массе)].

Ключевые слова: наночастицы, Fe–Sn, поверхностно-активные вещества, рафинирование, примеси цветных металлов.

Известно, что в связи с ростом доли металлического лома в шихте дуговых сталеплавильных печей и конверторов происходит увеличение содержания вредных примесей цветных металлов в ответственных марках сталей и сплавов, что негативно влияет на служебные свойства изделий. Эффективные и экономически оправданные способы рафинирования металла от указанных примесей в настоящее время только разрабатываются и поэтому проблема их удаления является актуальной. Сложность ее решения требует нестандартного подхода для решения этой задачи. Для этого был предложен и экспериментально подтвержден следующий механизм удаления поверхностно-активных веществ (ПАВ) – примесей цветных металлов: при введении в жидкий металл экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) на образовавшейся межфазной границе частица–расплав происходит пе-

рераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхности наночастиц, в результате которой образуются ансамбли Me –(НЧТФ + ПАВ). Из-за градиента ПАВ происходит перемещение ансамблей в расплаве, их объединение в агрегаты и дальнейшее удаление под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Me –футеровка, Me –шлак, Me –газ, т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ. В работе [1] исследовано гетерофазное взаимодействие НЧТФ Al_2O_3 , TiN с ПАВ-примесью – серой в модельной системе Ni–S (0,0775 – 0,1750 %**) и доказано, что введение НЧТФ приводит к уменьшению содержания серы в системе от 12 до 30 % (отн.) в зависимости от размерных факторов. Теоретически рассчитано влияние сил адсорбционной природы на скорость движения частиц в зависимости от их размера и показано, что для наноразмерных частиц скорость, обусловленная адсорбционными силами, превосходит гравитационную и увеличивается с уменьшением размера частицы. В работе [2] изучено введение гидрофильных наночас-

* Работа поддержана грантом РФФИ 12-08-00608-а.

** Здесь и далее % (по массе)