

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 669.014

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖЕЛЕЗОНИКЕЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАН*

*Александров А.А., к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com)
Дашевский В.Я., д.т.н., профессор, зав. лабораторией*

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

Аннотация. Экспериментально исследована растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих титан, на примере сплава Fe – 40 % Ni при 1873 К. Определены значение константы равновесия реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в расплаве Fe – 40 % Ni ($\lg K_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{Ni})} = -15,17$), энергия Гиббса этой реакции ($\Delta G_{(1)(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^\circ = 543\,360$ Дж/моль) и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы ($e_{\text{Ti}(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^{\text{O}} = -1,420$; $e_{\text{O}(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^{\text{Ti}} = -0,472$; $e_{\text{Ti}(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^{\text{Ti}} = 0,116$). В широком диапазоне составов сплавов системы Fe–Ni рассчитаны при 1873 К константы равновесия реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в расплаве, энергия Гиббса реакции взаимодействия титана и кислорода и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы. Определена растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Ni различного состава, содержащих титан, при 1873 К. Раскислительная способность титана при увеличении содержания никеля до 40 % снижается, а затем резко возрастает по мере увеличения содержания никеля в расплаве. Это можно объяснить тем, что по мере возрастания содержания никеля, с одной стороны, существенно ослабевают силы связей атомов кислорода в расплаве ($\gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^\circ = 0,0103$; $\gamma_{\text{O}(\text{Ni})}^\circ = 0,337$), с другой – значительно возрастают силы связей атомов титана с основой ($\gamma_{\text{Ti}(\text{s})(\text{Fe})}^\circ = 0,0083$; $\gamma_{\text{Ti}(\text{s})(\text{Ni})}^\circ = 0,000083$). Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения содержания никеля.

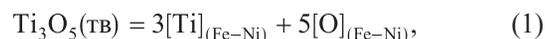
Ключевые слова: железоникелевые расплавы, растворимость кислорода, титан, экспериментальное исследование, термодинамический анализ, параметры взаимодействия.

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, изучение термодинамических параметров растворов кислорода в железоникелевых сплавах позволит оптимизировать процессы получения этих сплавов.

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

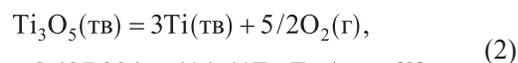
Термодинамический анализ. В железоникелевых расплавах продуктом реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в жидком металле, является

оксид Ti_3O_5 . Реакция взаимодействия титана и кислорода, растворенных в жидком металле,

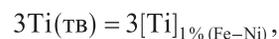


$$K_{(1)} = \frac{([\% \text{Ti}] f_{\text{Ti}})^3 ([\% \text{O}] f_{\text{O}})^5}{a_{\text{Ti}_3\text{O}_5}} \quad (1a)$$

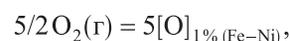
может быть представлена как сумма реакций



$$\Delta G_{(2)}^\circ = 2\,427\,004 - 414,41T, \text{ Дж/моль} [3];$$



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



$$\Delta G_{(4)}^\circ = 5RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Fe}-\text{Ni})}^\circ M_{\text{Fe}-\text{Ni}}}{M_{\text{O}} 100} \right). \quad (4)$$

Для реакции (1) энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_{(1)}^\circ = \Delta G_{(2)}^\circ + \Delta G_{(3)}^\circ + \Delta G_{(4)}^\circ.$$

Поскольку в настоящей работе термодинамические расчеты проведены для температуры 1873 К, при кото-

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

рой титан твердый ($T_{пл} = 1944$ К [4]), рассчитана величина $\gamma_{Ti(s)(Fe)}^\circ$.

Реакцию растворения твердого титана в железе

$$Ti(ТВ) = [Ti]_{1\% (Fe)},$$

$$\Delta G_{(5)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{Ti(s)(Fe)}^\circ M_{Fe}}{M_{Ti} 100} \right) \quad (5)$$

можно представить как сумму реакций

$$Ti(ТВ) = Ti(ж),$$

$$\Delta G_{(6)}^\circ = 2093, \text{ Дж/моль [5];}$$

$$Ti(ж) = [Ti]_{1\% (Fe)},$$

$$\Delta G_{(7)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{Ti(l)(Fe)}^\circ M_{Fe}}{M_{Ti} 100} \right). \quad (7)$$

В работе [6] для растворов жидкого титана в железе приведено уравнение температурной зависимости величины $\gamma_{Ti(l)(Fe)}^\circ$

$$\ln \gamma_{Ti(l)(Fe)}^\circ = -20 \, 890/T + 6,228.$$

Энергия Гиббса реакции (5) при 1873 К составляет $\Delta G_{(5)}^\circ = -143 \, 930$ Дж/моль, что позволяет рассчитать величину $\gamma_{Ti(s)(Fe)}^\circ$ из уравнения

$$\ln \gamma_{Ti(s)(Fe)}^\circ = \frac{\Delta G_{(5)}^\circ}{RT} + \ln \left(\frac{M_{Ti} 100}{M_{Fe}} \right)$$

при 1873 К $\gamma_{Ti(s)(Fe)}^\circ = 0,0083$.

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

$$\lg [\% O]_{Fe-Ni} = \frac{1}{5} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{Ti_3O_5} - 3 \lg [\% Ti] - \right.$$

$$\left. - \left[3e_{Ti(Fe-Ni)}^{Ti} + 5e_{O(Fe-Ni)}^{Ti} \right] [\% Ti] - \right.$$

$$\left. - \left[5e_{O(Fe-Ni)}^O + 3e_{Ti(Fe-Ni)}^O \right] [\% O] \right\}. \quad (8)$$

Оксид Ti_3O_5 ($T_{пл} = 2050$ К [7]) при 1873 К твердый, поэтому $a_{Ti_3O_5} = 1$. Величину $[\% O]$ в правой части уравнения (8) в связи с ее малостью можно выразить через отношение $(K_{(1)}/[\% Ti]^3)^{1/5}$, если принять в уравнении (1а), что $f_{Ti} \approx 1$ и $f_O \approx 1$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [3]. Тогда уравнение (8) примет вид

$$\lg [\% O]_{Fe-Ni} = \frac{1}{5} \left\{ \lg K_{(1)} - 3 \lg [\% Ti] - \left[3e_{Ti(Fe-Ni)}^{Ti} + \right. \right.$$

$$\left. + 5e_{O(Fe-Ni)}^{Ti} \right] [\% Ti] - \left[5e_{O(Fe-Ni)}^O + 3e_{Ti(Fe-Ni)}^O \right] \left(\frac{K_{(1)}}{[\% Ti]^3} \right)^{1/5} \right\}. \quad (8a)$$

или в общем виде

$$\lg [\% O]_{Fe-Ni} = A - \frac{3}{5} \lg [\% Ti] + B [\% Ti] + \frac{C}{[\% Ti]^{3/5}}. \quad (9)$$

В данной работе исследована растворимость кислорода в железоникелевом расплаве, содержащем титан. В качестве объекта исследования выбран сплав Fe – 40 % Ni, широко используемый в современной технике.

Техника эксперимента и схема экспериментальной установки описаны ранее в работе [8]. В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,99 %), электролитический никель (99,99 %) и иодидный титан (99,8 %). Анализ проб металла на содержание кислорода проводился на газоанализаторе фирмы LECO модели TC-600 (точность определения $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ %), а содержание титана и никеля определяли 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. 1. Штриховой линией на рис. 1 показана растворимость кислорода в расплаве Fe – 40 % Ni, при 1873 К $[O]_{(Fe-40\%Ni)} = 0,17$ % [9].

Экспериментальные данные были обработаны по уравнению (9) методом регрессионного анализа с помощью программы Quattro Pro. Получены следующие значения коэффициентов в этом уравнении (коэффициент детерминации $R^2 = 0,70$):

$$\lg [\% O]_{(Fe-40\%Ni)}^{эксп} = -3,034 - \frac{3}{5} \lg [\% Ti] +$$

$$+ 0,402 [\% Ti] + \frac{8,860 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}}. \quad (10)$$

В уравнении (9)

$$A = \frac{1}{5} \lg K_{(1)}; \quad B = -\frac{1}{5} \left[3e_{Ti(Fe-40\%Ni)}^{Ti} + 5e_{O(Fe-40\%Ni)}^{Ti} \right];$$

$$C = -\frac{1}{5} \left[5e_{O(Fe-40\%Ni)}^O + 3e_{Ti(Fe-40\%Ni)}^O \right] (K_{(1)})^{1/5},$$

Таблица 1

Равновесные концентрации титана и кислорода в сплаве Fe – 40 % Ni при 1873 К, % (эксперимент)

[Ni]	[Ti]	[O]	[Ni]	[Ti]	[O]
42,3	0,01	0,0145	41,2	0,487	0,0019
42,0	0,015	0,0133	40,4	0,6	0,0025
40,4	0,038	0,0065	40,4	0,72	0,0031
42,1	0,107	0,0050	41,3	0,882	0,0028
41,6	0,153	0,0045	40,9	1,03	0,0027
42,1	0,158	0,0017	40,4	1,11	0,0018
41,6	0,249	0,0025	40,4	1,12	0,0020

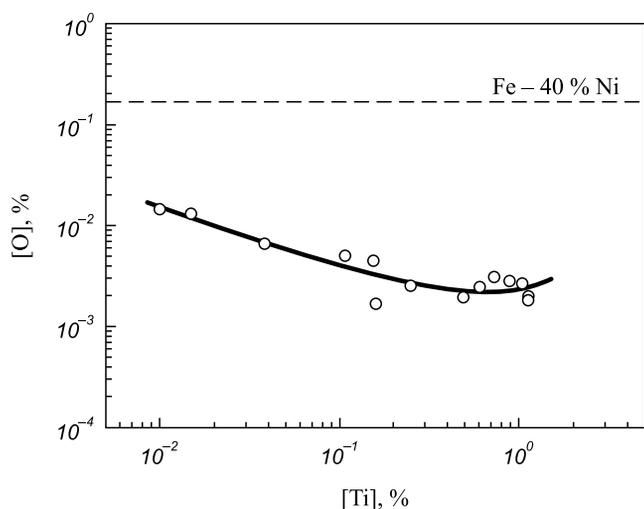


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода в расплаве Fe – 40 % Ni от содержания титана при 1873 К

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

Расплавы системы Fe–Ni характеризуются незначительными отклонениями от идеального поведения [10], что позволяет, в первом приближении, для расчета величины параметров взаимодействия $\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^j$ (и, соответственно, $e_{i(\text{Fe-Ni})}^j$) принять соотношение [11]

$$\varepsilon_{i(\text{Fe-Ni})}^j = \varepsilon_{i(\text{Fe})}^j X_{\text{Fe}} + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^j X_{\text{Ni}}. \quad (11)$$

Зная величины $e_{\text{O(Fe)}}^{\text{O}} = -0,17$ [1] и $e_{\text{O(Ni)}}^{\text{O}} = 0$ [2] при 1873 К (табл. 2), по уравнению (11) определили $e_{\text{O(Fe-40%Ni)}}^{\text{O}} = -0,106$. С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (10) и значения $e_{\text{O(Fe-40%Ni)}}^{\text{O}}$

для сплава Fe – 40 % Ni при 1873 К получили: $e_{\text{Ti(Fe-40%Ni)}}^{\text{O}} = -1,420$; $e_{\text{O(Fe-40%Ni)}}^{\text{Ti}} = -0,472$; $e_{\text{Ti(Fe-40%Ni)}}^{\text{Ti}} = 0,116$; $\lg K_{(1)(\text{Fe-40%Ni})} = -15,17$; $K_{(1)(\text{Fe-40%Ni})} = 6,761 \cdot 10^{-16}$; $\Delta G_{(1)(\text{Fe-40%Ni})}^{\circ} = 543\,360$ Дж/моль. На основании полученных значений рассчитаны величины параметров взаимодействия для сплавов системы Fe–Ni различного состава (см. табл. 2).

Для реакции (4) рассчитана при 1873 К величина $\Delta G_{(4)(\text{Fe-40%Ni})}^{\circ} = -559\,136$ Дж/моль. Значения молекулярной массы для расплавов системы Fe–Ni рассчитывали по уравнению [11]

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

а коэффициента активности $\gamma_{i(\text{Fe-Ni})}^{\circ}$ по формуле [12]

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i(\text{Fe-Ni})}^{\circ} &= X_{\text{Fe}} \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} + X_{\text{Ni}} \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} + \\ &+ X_{\text{Fe}} X_{\text{Ni}} \left[X_{\text{Ni}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{\text{Fe}} \right) + \right. \\ &\left. + X_{\text{Fe}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Fe})}^{\circ} - \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^{\circ} + \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{\text{Ni}} \right) \right]. \quad (12) \end{aligned}$$

В расчетах коэффициента активности $\gamma_{\text{O(Fe-Ni)}}^{\circ}$ использовали значения коэффициентов активности: $\gamma_{\text{O(Fe)}}^{\circ} = 0,0103$ [1]; $\gamma_{\text{O(Ni)}}^{\circ} = 0,337$ [2] (см. табл. 2) и параметров взаимодействия: $\varepsilon_{\text{O(Fe)}}^{\text{Ni}} = 0,270$ [13]; $\varepsilon_{\text{O(Ni)}}^{\text{Fe}} = -5,179$ [13]. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Зная величины $\Delta G_{(1)(\text{Fe-40%Ni})}^{\circ}$, $\Delta G_{(4)(\text{Fe-40%Ni})}^{\circ}$ и рассчитав при 1873 К значения $\Delta G_{(2)(\text{Fe-40%Ni})}^{\circ} = 1\,650\,814$ Дж/моль, можно определить энергию Гиббса реакции (3), $\Delta G_{(3)(\text{Fe-40%Ni})}^{\circ} = -548\,318$ Дж/моль, что позволяет рассчитать величину $\gamma_{\text{Ti(s)(Fe-40%Ni)}}^{\circ}$ по уравнению

Таблица 2

Константа равновесия реакции (1), коэффициенты активности и параметры взаимодействия в расплавах Fe–Ni при 1873 К

Параметр	Ni, %					
	0	20	40	60	80	100
$\Delta G_{(1)}$, Дж/моль	601 471	559 428	543 360	554 108	593 874	664 140
$\lg K_{(1)}$	-16,792	-15,619	-15,170	-15,470	-16,580	-18,542
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
$M_{\text{Fe-Ni}}$	55,847	56,393	56,950	57,519	58,098	58,69
$\gamma_{\text{Ti(s)}}^{\circ}$	0,0083	0,00229	0,00067	0,00023	0,00011	0,000083
$\gamma_{\text{O}}^{\circ}$	0,0103 [1]	0,0128	0,0214	0,0457	0,1171	0,337 [2]
e_{O}^{O}	-0,17 [1]	-0,139	-0,106	-0,072	-0,037	0 [2]
$e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$	0,041 [1]	0,078	0,116	0,156	0,197	0,240
e_{O}^{Ti}	-0,34 [6]	-0,405	-0,472	-0,542	-0,615	-0,690
e_{Ti}^{O}	-1,026 [6]	-1,219	-1,420	-1,629	-1,845	-2,071

$$\ln \gamma_{\text{Ti}(s)(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^{\circ} = \frac{\Delta G_{(3)}^{\circ}}{3RT} + \ln \left(\frac{M_{\text{Ti}} 100}{M_{\text{Fe}-40\% \text{Ni}}} \right)$$

при 1873 К $\gamma_{\text{Ti}(s)(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^{\circ} = 0,00067$. Зная величины $\gamma_{\text{Ti}(s)(\text{Fe})}^{\circ} = 0,0083$ (см. табл. 2) и $\gamma_{\text{Ti}(s)(\text{Fe}-40\% \text{Ni})}^{\circ}$, определили по формуле (12) коэффициент активности $\gamma_{\text{Ti}(s)(\text{Ni})}^{\circ} = 0,000083$, а затем коэффициент активности $\gamma_{\text{Ti}(s)(\text{Fe}-\text{Ni})}^{\circ}$ для сплавов системы Fe–Ni различного состава (см. табл. 2). В расчетах использовали значение параметра взаимодействия $\varepsilon_{\text{Ti}(\text{Fe})}^{\text{Ni}} = -6,17$ [14]. Значение параметра взаимодействия $\varepsilon_{\text{Ti}(\text{Ni})}^{\text{Fe}}$ в справочной литературе отсутствует, оно принято равным нулю по аналогии с алюминием [15].

На основании полученных результатов для реакции (1) рассчитаны величины энергии Гиббса $\Delta G_{(1)}^{\circ}$ 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 показана на рис. 2 в сравнении с аналогичными данными для реакций раскисления расплавов системы Fe–Ni хромом [16], марганцем [17], ванадием [18], кремнием [17], углеродом [19] и алюминием [20]. Значения констант равновесия приведены для реакций взаимодействия раскислителя с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволило сделать сравнение данных зависимостей более наглядным. Как видно из приведенных данных, в случае титана величина константы равновесия реакции (1) по мере увеличения в расплаве содержания никеля до ~40 % увеличивается, а затем снижается. Это можно объяснить тем, что по мере возрастания содержания никеля, с одной стороны, существенно ослабевают силы связей атомов

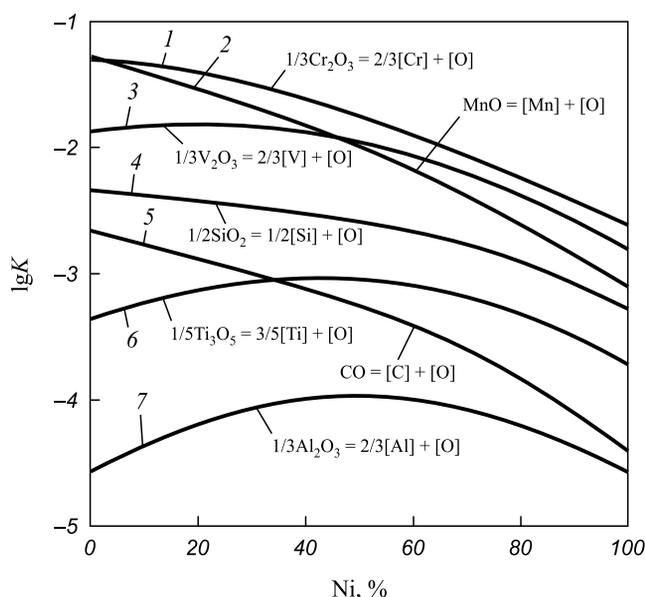


Рис. 2. Зависимости констант равновесия реакций раскисления расплавов системы Fe–Ni хромом (1), марганцем (2), ванадием (3), кремнием (4), углеродом (5), титаном (6) и алюминием (7) от содержания никеля при 1873 К

кислорода в расплаве ($\gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^{\circ} = 0,0103$; $\gamma_{\text{O}(\text{Ni})}^{\circ} = 0,337$), с другой – значительно возрастают силы связей атомов титана с основой ($\gamma_{\text{Ti}(s)(\text{Fe})}^{\circ} = 0,0083$; $\gamma_{\text{Ti}(s)(\text{Ni})}^{\circ} = 0,000083$).

С учетом полученных значений константы равновесия реакции (1) и параметров взаимодействия (см. табл. 2) для сплавов различного состава при 1873 К уравнение (8a) примет вид:

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Fe}} = -3,359 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + 0,315 [\% \text{Ti}] + \frac{3,441 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}; \quad (13a)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-20\% \text{Ni})} = -3,124 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + 0,358 [\% \text{Ti}] + \frac{6,545 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}; \quad (13б)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-40\% \text{Ni})} = -3,034 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + 0,402 [\% \text{Ti}] + \frac{8,860 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}; \quad (13в)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-60\% \text{Ni})} = -3,094 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + 0,448 [\% \text{Ti}] + \frac{8,450 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}; \quad (13г)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{(\text{Fe}-80\% \text{Ni})} = -3,316 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + 0,496 [\% \text{Ti}] + \frac{5,525 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}; \quad (13д)$$

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Ni}} = -3,708 - \frac{3}{5} \lg [\% \text{Ti}] + 0,546 [\% \text{Ti}] + \frac{2,431 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}}. \quad (13е)$$

Рассчитанные по уравнениям (13a) – (13e) зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания титана и никеля в расплавах системы Fe–Ni при 1873 К приведены в табл. 3 и на рис. 3. Как следует из приведенных данных, раскислительная способность титана при увеличении содержания никеля до 40 % снижается, а затем резко возрастает по мере увеличения содержания никеля в расплаве. Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения содержания никеля.

Содержания титана, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [21]

$$[\% \text{R}]' = - \frac{m}{2,3 [m e_{\text{R}}^{\text{R}} + n e_{\text{O}}^{\text{R}}]}, \quad (14)$$

Равновесные концентрации титана и кислорода в расплавах Fe–Ni при 1873 К, % (расчет)

[Ti]	[O]					
	Fe	Fe – 20 % Ni	Fe – 40 % Ni	Fe – 60 % Ni	Fe – 80 % Ni	Ni
0,01	0,00708	0,01231	0,01532	0,01330	0,00790	0,00317
0,02	0,00469	0,00812	0,01009	0,00877	0,00524	0,00211
0,05	0,00275	0,00477	0,00593	0,00518	0,00311	0,00126
0,1	0,00188	0,00327	0,00408	0,00358	0,00217	0,00089
0,2	0,00133	0,00234	0,00295	0,00261	0,00160	0,00066
0,5	0,00096	0,00173	0,00224	0,00205	0,00130	0,00056
1,0	0,00091	0,00172	0,00235	0,00227	0,00152	0,00069
2,0	0,00124	0,00258	0,00391	0,00420	0,00313	0,00160

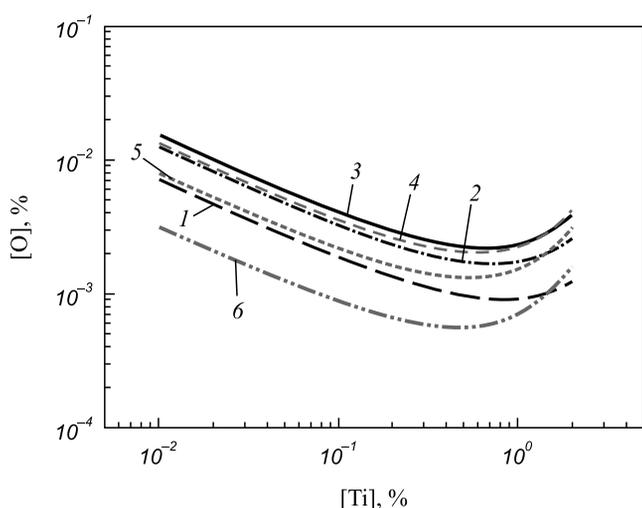


Рис. 3. Зависимости концентрации кислорода в расплавах Fe–Ni от содержания титана при 1873 К и Ni, %:
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

где m и n – коэффициенты в формуле оксида R_mO_n . В случае оксида Ti_3O_5 уравнение (14) примет вид

$$[\% Ti]' = -\frac{3}{2,3[3e_{Ti}^{Ti} + 5e_{O}^{Ti}]} \quad (14a)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (14a) значения содержаний титана в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода

Ni, %	0	20	40	60	80	100
[% Ti]'	0,827	0,729	0,648	0,582	0,526	0,478
[% O] _{мин}	$8,96 \cdot 10^{-4}$	$16,6 \cdot 10^{-4}$	$22,0 \cdot 10^{-4}$	$20,4 \cdot 10^{-4}$	$13,0 \cdot 10^{-4}$	$5,56 \cdot 10^{-4}$

Выводы. Экспериментально исследована растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих титан, на примере сплава Fe – 40 % Ni при 1873 К. Определены значение константы равновесия реакции взаимодействия титана и кислорода, рас-

воренных в расплаве Fe – 40 % Ni ($\lg K_{(1)(Fe-40\%Ni)} = -15,17$), энергия Гиббса этой реакции ($\Delta G_{(1)(Fe-40\%Ni)}^\circ = 543\,360$ Дж/моль) и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы ($e_{Ti(Fe-40\%Ni)}^O = -1,420$; $e_{O(Fe-40\%Ni)}^{Ti} = -0,472$; $e_{Ti(Fe-40\%Ni)}^{Ti} = 0,116$).

В широком диапазоне концентраций при 1873 К рассчитаны энергия Гиббса реакции взаимодействия титана и кислорода, растворенных в расплавах системы Fe–Ni, константа равновесия этой реакции и параметры взаимодействия, характеризующие эти растворы. Определена растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Ni различного состава, содержащих титан, при 1873 К.

Раскислительная способность титана при увеличении содержания никеля в расплаве до 40 % снижается, а затем резко возрастает по мере увеличения содержания никеля. Это можно объяснить тем, что по мере возрастания содержания никеля, с одной стороны, существенно ослабевают силы связей атомов кислорода в расплаве ($\gamma_{O(Fe)}^\circ = 0,0103$; $\gamma_{O(Ni)}^\circ = 0,337$), с другой – значительно возрастают силы связей атомов титана с основой ($\gamma_{Ti(s)(Fe)}^\circ = 0,0083$; $\gamma_{Ti(s)(Ni)}^\circ = 0,000083$).

Кривые растворимости кислорода в железоникелевых расплавах проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний титана по мере увеличения содержания никеля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Steelmaking Data Soucebook. 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. P. 104 – 110.
3. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
4. Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я. Металлургия ферросплавов. Ч. 2. – М.: Учеба, 2006. – 152 с.
5. Suzuki K., Omori Y., Sanbongi K. Deoxidation of Steel by Titanium // Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University. 1967. Vol. 23. P. 137 – 146.

6. Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Temperature Dependence of Ti Deoxidation Equilibria of Liquid Iron in Coexistence with Ti_3O_5 and Ti_2O_3 // *ISIJ International*. 2008. Vol. 48. No. 6. P. 729 – 738.
7. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 334 с.
8. Александров А.А., Дашевский В.Я., Спрыгин Г.С., Леонтьев Л.И. Растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих ниобий // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2014. № 7. С. 10 – 16.
9. Дашевский В.Я., Макарова Н.Н., Григорович К.В., Кашин В.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах Fe–Ni // *ДАН*. 1997. Т. 357. № 6. С. 789 – 791.
10. 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.
11. Дашевский В.Я. Физико-химические основы раскисления железоникелевых сплавов. – М.: Физматлит, 2011. – 152 с.
12. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // *Z. Metallkd*. 1990. Vol. 81. No. 7. P. 513 – 518.
13. Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys // *Metall. Trans*. 1976. Vol. 7B. P. 453 – 457.
14. Снитко Ю.П., Суевой Ю.Н., Лякишев Н.П. О связи параметров взаимодействия с атомными характеристиками компонентов // *ДАН*. 1983. Т. 286. № 5. С. 1154 – 1156.
15. Cho S.W., Suito H. Aluminum deoxidation equilibrium in liquid Ni–Fe alloys equilibrated with CaO– Al_2O_3 slags // *Steel Res*. 1995. Vol. 66. No. 6. P. 237 – 243.
16. Dashevskii V.Ya., Kanevskii A.G., Makarova N.N. etc. Deoxidation Equilibrium of Chromium in Liquid Iron-Nickel Alloys // *ISIJ International*. 2005. Vol. 45. No. 12. P. 1783 – 1788.
17. Dashevskii V.Ya., Katsnelson A.M., Makarova N.N. etc. Deoxidation Equilibrium of Manganese and Silicon in Liquid Iron-Nickel Alloys // *ISIJ International*. 2003. Vol. 43. No. 10. P. 1487 – 1494.
18. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation Equilibrium of Vanadium in the Iron-Nickel Melts // *ISIJ International*. 2009. Vol. 49. No. 2. P. 149 – 155.
19. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Solubility of Oxygen in Carbon-containing Fe–Ni Melts // *Rare Metals*. Vol. 28. Spec. Issue. October 2009. P. 383 – 387.
20. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovitch K.V. etc. Deoxidation Equilibrium of Aluminum and Silicon in the Liquid Iron-Nickel Alloys // *ISIJ International*. 2005. Vol. 45. No. 1. P. 8 – 11.
21. 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.

© 2014 г. Александров А.А., Дашевский В.Я.
Поступила 16 мая 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. VOL. 57. NO. 11, PP. 54–60.

OXYGEN SOLUBILITY IN TITANIUM-CONTAINING Fe–Ni MELTS

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

Dashevskii V.Ya., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory

Institute of Metallurgy and Material Science named after Baikov A.A., RAS (49, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia)

Abstract. The oxygen solubility in the titanium-containing iron-nickel melts has been experimentally studied at 1873 K using the Fe – 40 % Ni alloy as an example. The equilibrium constant of interaction of titanium and oxygen dissolved in the Fe – 40 % Ni melt ($\lg K_{(Fe-40\%Ni)} = -15,17$), the Gibbs energy of this reaction ($\Delta G_{(Fe-40\%Ni)}^\circ = 543\,360$ J/mol), and the interaction parameters characterizing these solutions ($e_{Ti(Fe-40\%Ni)}^O = -1,420$; $e_{O(Fe-40\%Ni)}^{Ti} = -0,472$; $e_{Ti(Fe-40\%Ni)}^{Ti} = 0,116$) were determined. The equilibrium constant of interaction of titanium and oxygen dissolved in the melt, the Gibbs energy of reaction of titanium and oxygen interaction, and the interaction parameters characterizing these solutions were calculated in a wide range of Fe–Ni alloys compositions at 1873 K. Oxygen solubility in the various compositions titanium-containing Fe–Ni melts was determined at 1873 K. When the nickel content rises to 40 %, the deoxidation ability of titanium decreases but then it sharply rises with increasing nickel content in melt. This can be explained by the fact that although the bond strength of titanium in nickel is considerably stronger in comparison with iron ($\gamma_{Ti(s)(Fe)}^\circ = 0,0083$; $\gamma_{Ti(s)(Ni)}^\circ = 0,00083$), but the bond strength of oxygen in nickel is appreciably weaker than in iron ($\gamma_{O(Fe)}^\circ = 0,0103$; $\gamma_{O(Ni)}^\circ = 0,337$). The oxygen solubility curves in Fe–Ni melts pass through a minimum whose position shifts to the lower titanium concentrations with an increase in the nickel content.

Keywords: iron-nickel melts, oxygen solubility, titanium, experimental study, thermodynamic analysis, interaction parameters.

REFERENCES

1. *Steelmaking Data Soucebook*, 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. Lyakishev N.P., Gasik M.I., Dashevskii V.Ya. *Metallurgiya ferrosplavov* [Metallurgy of ferroalloys]. Part. 2. Moscow: Ucheba. 2006. 152 p. (In Russ.).
5. Suzuki K., Omori Y., Sanbongi K. Deoxidation of Steel by Titanium. *Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy*, Tohoku University. 1967. Vol. 23, pp. 137–146.
6. Cha W.Y., Miki T., Sasaki Y., Hino M. Temperature Dependence of Ti Deoxidation Equilibria of Liquid Iron in Coexistence with ‘ Ti_3O_5 ’ and Ti_2O_3 . *ISIJ International*. 2008. Vol. 48, no. 6, pp. 729–738.
7. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of oxides]. Moscow: Metallurgiya. 1986. 334 p. (In Russ.).
8. Александров А.А., Дашевский В.Я., Спрыгин Г.С., Леонтьев Л.И. The solubility of oxygen in molten Fe–Ni melts, containing niobium. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 7, pp. 10–16. (In Russ.).
9. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V., Kashin V.I. Thermodynamics of oxygen solution in Ni–Cr. *Doklady Akademii Nayk*. 1998. Vol. 359, no. 2, pp. 212–213.
10. 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.
11. Dashevskii V.Ya. *Fiziko-khimicheskie osnovy raskisleniya zhelezonikelevykh splavov* [Physico-chemical basics of deoxidation of iron-nickel alloys]. Moscow: Fizmatlit. 2011. 152 p. (In Russ.).

12. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd* 1990. Vol. 81, no. 7, pp. 513–518.
13. Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys. *Metall. Trans.* 1976. Vol. 7B, pp. 453–457.
14. Snitko Yu.P., Surovoi Yu.N., Lyakishev N.P. The connection of interaction parameters with the atomic characteristics of components. *DAN*. 1983. Vol. 286, no. 5, pp. 1154–1156. (In Russ.).
15. Cho S.W., Suito H. Aluminum deoxidation equilibrium in liquid Ni–Fe alloys equilibrated with CaO–Al₂O₃ slags. *Steel Res.* 1995. Vol. 66, no. 6, pp. 237–243.
16. Dashevskii V.Ya., Kanevskii A.G., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Chromium in Liquid Iron-Nickel Alloys. *ISIJ International*. 2005. Vol. 45, no. 12, pp. 1783–1788.
17. Dashevskii V.Ya., Katsnelson A.M., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Manganese and Silicon in Liquid Iron-Nickel Alloys. *ISIJ International*. 2003. Vol. 43, no. 10, pp. 1487–1494.
18. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation Equilibrium of Vanadium in the Iron-Nickel Melts. *ISIJ International*. 2009. Vol. 49, no. 2, pp. 149–155.
19. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Solubility of Oxygen in Carbon-containing Fe–Ni Melts. *Rare Metals*. Vol. 28. Spec. Issue. October 2009, pp. 383–387.
20. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kanevskii A.G., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Aluminum and Silicon in the Liquid Iron-Nickel Alloys. *ISIJ International*. 2005. Vol. 45, no. 1, pp. 8–11.
21. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in complex deoxidation of Fe–Co melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 5, pp. 33–41. (In Russ.).

Acknowledgements. The study was supported by RFBR under the research project no.14-03-31682 mol_a.

Received May 16, 2014

УДК 541.11

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АССОЦИАТОВ В ЖИДКИХ БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ

Бердников В.И.^{1,2}, к.т.н., доцент, старший научный сотрудник (berdnikov-chel@mail.ru)
Гудим Ю.А.^{1,2}, д.т.н., профессор, зам. директора ООО ПК «Технология металлов»

¹ Южно-Уральский государственный университет
 (454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

² ООО Промышленная компания «Технология металлов»
 (454018, Россия, Челябинск, ул. Косарева, 63, офис 486)

Аннотация. В рамках модели идеальных ассоциированных растворов использовалась новая методика идентификации двух-трех основных ассоциатов в жидких бинарных металлических растворах с отрицательными отклонениями от закона Рауля. Минимальная погрешность идентификации достигалась в случае определения констант равновесия между ассоциатами и мономерами при тех концентрациях компонентов растворов, при которых концентрации ассоциатов получают максимальные значения («пиковые» концентрации). Выполнены сравнения рассчитанных термодинамических свойств ассоциатов со справочными термодинамическими свойствами соответствующих интерметаллидов на сплавах Fe–Al и Fe–Si при 1873 К.

Ключевые слова: жидкий бинарный раствор, термодинамические свойства ассоциатов, термодинамические свойства интерметаллидов.

Термодинамические свойства жидких металлических сплавов с отрицательными отклонениями от закона Рауля можно рассчитывать по модели идеальных ассоциированных растворов, полагая, что термодинамические свойства ассоциатов, образующихся в сплавах, такие же, как у соответствующих интерметаллидных соединений этих сплавов [1, 2]. Однако справочной информации о подобных соединениях и их свойствах крайне мало, что существенно ограничивает применение этого метода. Поэтому представляет интерес решение обратной задачи – используя экспериментальные данные об активностях компонентов бинарных сплавов, определить наиболее вероятные типы образующихся ассоциатов и предсказать термодинамические характеристики соответствующих интерметаллидов.

Для анализа свойств бинарного ассоциированного раствора используем систему уравнений [2]:

$$a_A + a_B + \sum_1^i K_i a_A^{p_i} a_B^{q_i} v^{p_i+q_i-1} = 1; \quad (1.1)$$

$$a_A + \sum_1^i p_i K_i a_A^{p_i} a_B^{q_i} v^{p_i+q_i-1} = (1 - X_B) v^{-1}; \quad (1.2)$$

$$a_B + \sum_1^i q_i K_i a_A^{p_i} a_B^{q_i} v^{p_i+q_i-1} = X_B v^{-1}, \quad (1.3)$$

где a_A , a_B – активности компонентов сплава $A-B$; i – номер ассоциата; p_i , q_i – стехиометрические коэффициенты ассоциатов типа $A_{p_i} B_{q_i}$; X_B – мольная доля компонента B в сплаве; v – характеристика ассоциации сплава; K_i – константы равновесия химических реакций образования ассоциатов из простых веществ

$$p_i A + q_i B = A_{p_i} B_{q_i}. \quad (2)$$