

А.А. Александров, Г.С. Спрыгин, В.Я. Дашевский

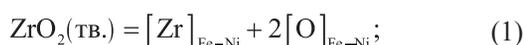
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

ВЛИЯНИЕ ЦИРКОНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe–Ni*

Сплавы на основе системы Fe–Ni широко используются в современной технике. Содержащийся в этих сплавах кислород снижает их служебные свойства. Изучение физико-химических свойств растворов кислорода в расплавах системы Fe–Ni позволит оптимизировать процессы получения этих сплавов.

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

Процесс взаимодействия циркония с кислородом в расплавах системы Fe–Ni может быть описан реакцией



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

где f_i – коэффициент активности при выражении концентрации компонентов в массовых процентах.

Термодинамика растворов кислорода в расплавах железа, содержащего цирконий, изучена в значительном количестве работ [1 – 13], однако полученные результаты не всегда удовлетворительно согласуются между собой (рис. 1). В справочнике [14] проведен детальный анализ этих исследований, где в качестве наиболее достоверных данных рекомендуется использовать результаты работы [4], в которой приведены следующие значения параметров, характеризующих реакцию (1) и растворы циркония в жидком железе:

$$\lg K_{(1)(\text{Fe})} = -57\,000/T + 21,8;$$

$$\Delta G_{(1)(\text{Fe})}^\circ = 1\,090\,000 - 417T, \text{ Дж/моль};$$

$$e_{\text{Zr}(\text{Fe})}^{\text{Zr}} = 0; e_{\text{Zr}(\text{Fe})}^{\text{O}} = -12; e_{\text{O}(\text{Fe})}^{\text{Zr}} = -2,1.$$

В работе [4] определена зависимость растворимости кислорода в жидком железе от содержания циркония для четырех весьма низких содержаний циркония ($7 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-3} \% \text{Zr}$) (рис. 2). Экстраполяцию полученной зависимости на широкий диапазон содержаний циркония, как это сделали авторы, следует считать весьма приближенной.

В последнее время вновь исследована зависимость растворимости кислорода в жидком железе от содержания циркония [15], результаты этой работы также приведены на рис. 2. Изученный интервал содержаний циркония в этой работе существенно шире ($2 \cdot 10^{-3} \div 0,65 \% \text{Zr}$). Как видно из приведенных на рис. 2 данных, результаты работ [4] и [15] хорошо дополняют друг друга. На рис. 2 показаны также приведенные в справочнике [14] данные работ [12, 13], экспериментальные результаты которых близки к рекомендуемым, однако определенная в этих работах раскислительная способность циркония в железе несколько ниже, чем в работах [4] и [15].

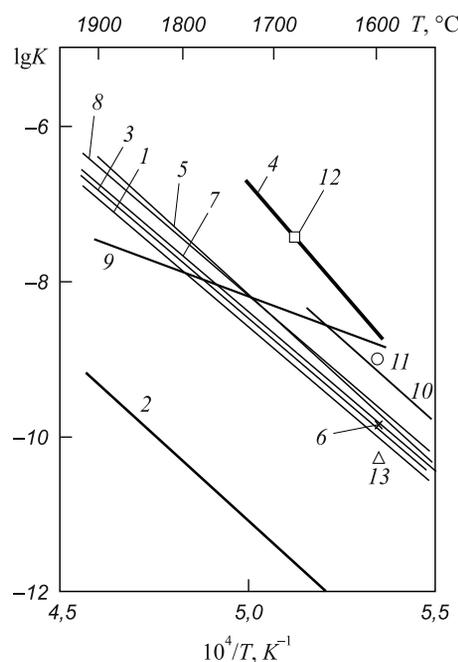


Рис. 1. Зависимость величин $\lg K$ от температуры по данным работ: 1 – [1]; 2 – [2]; 3 – [3]; 4 – [4]; 5 – [5]; 6 – [6]; 7 – [7]; 8 – [8]; 9 – [9]; 10 – [10]; 11 – [11]; 12 – [12]; 13 – [13]

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-03-12119-офи-м-2011).

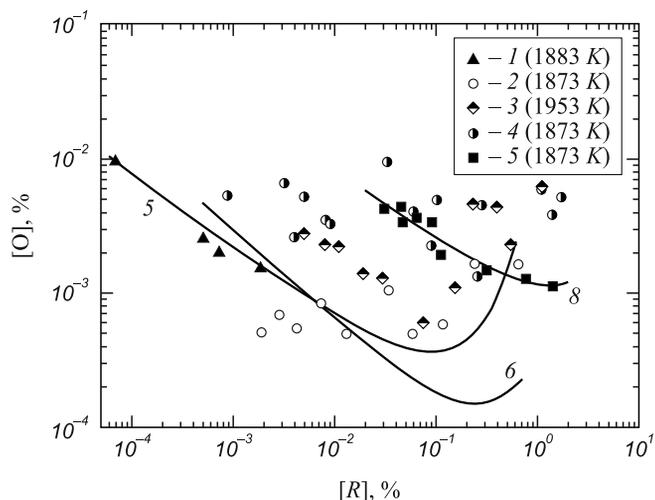


Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации кислорода в чистом железе (1 – 6) и в расплаве Fe–40 % Ni (7, 8) от содержания циркония (1 – 5, 7, 8) и алюминия (6): 1 – [4]; 2 – [15]; 3 – [12]; 4 – [13]; 5 – уравнение (4); 6 – 1873 К [14]; 7 – данные настоящего исследования; 8 – уравнение (5)

Концентрация кислорода в расплаве, равновесная с заданным содержанием циркония, может быть рассчитана по уравнению

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

где e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах. Оксид ZrO_2 при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2953 \text{ К}$ [16]), поэтому $a_{\text{ZrO}_2} = 1$. Величину $[\% \text{ O}]$ в правой части уравнения (2) в связи с ее малостью можно выразить через отношение $(K_{(1)}/[\% \text{ Zr}])^{1/2}$, если принять в уравнении (1а), что $f_{\text{Zr}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [17]. Тогда уравнение (2) примет вид

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

или в общем виде

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Fe-Ni}} = A - 1/2 \lg [\% \text{ Zr}] + B [\% \text{ Zr}] + \frac{C}{[\% \text{ Zr}]^{1/2}}. \quad (3)$$

Совместная обработка экспериментальных данных работ [4] и [15] по уравнению (3) дает следующие значения коэффициентов в этом уравнении при 1873 К:

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Fe}} = -4,179 - 1/2 \lg [\% \text{ Zr}] + 2,418 [\% \text{ Zr}] + \frac{0,680 \cdot 10^{-3}}{[\% \text{ Zr}]^{1/2}}. \quad (4)$$

В уравнении (3)

$$A = 1/2 \lg K_{(1)}; \quad B = -1/2 \left[e_{\text{Zr}(\text{Fe-Ni})}^{\text{Zr}} + 2e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{Zr}} \right];$$

$$C = -1/2 \left[2e_{\text{O}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} + e_{\text{Zr}(\text{Fe-Ni})}^{\text{O}} \right] \left(K_{(1)} \right)^{1/2}.$$

С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (4), значения $e_{\text{O}(\text{Fe})}^{\text{O}} = -0,17$ [14] и того факта, что $\varepsilon_{\text{Zr}}^{\text{O}} = \varepsilon_{\text{O}}^{\text{Zr}}$ [18], получим: $e_{\text{Zr}(\text{Fe})}^{\text{O}} = -20,21$; $e_{\text{O}(\text{Fe})}^{\text{Zr}} = -3,54$; $e_{\text{Zr}(\text{Fe})}^{\text{Zr}} = 2,25$; $\lg K_{(1)(\text{Fe})} = -8,359$; $K_{(1)(\text{Fe})} = 4,379 \cdot 10^{-9}$, откуда $\Delta G_{(1)(\text{Fe})}^{\circ} = 299\,726 \text{ Дж/моль}$.

На рис. 2 приведена также зависимость растворимости кислорода в расплавах железа от содержания алюминия при 1873 К (кривая 6) [14]. Как видно из приведенных данных, при содержании циркония до ~0,006 % он обладает чуть более высокой раскислительной способностью, чем алюминий. При более высоком содержании циркония раскислительная способность алюминия выше, чем циркония.

В железоникелевых сплавах, содержащих цирконий, растворимость кислорода ранее не исследовалась. Проведенные авторами исследования термодинамики растворов кислорода в железоникелевых сплавах, содержащих хром [19], марганец [20], ванадий [21], кремний [22], углерод [23], титан [24] и алюминий [25] показали, что растворимость кислорода в этих сплавах может существенно отличаться от растворимости в чистом железе в связи с изменением сил связей кислорода и элемента-раскислителя с основой расплава.

В данной работе впервые исследована растворимость кислорода в железоникелевых расплавах, содержащих цирконий. В качестве объекта исследования выбран сплав Fe–40 % Ni, широко используемый в современной технике.

Эксперименты проводили в печи с индукционным нагревом, питаемой от высокочастотного генератора (400 кГц) мощностью 10 кВ·А. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 3. В качестве шихты использовали карбонильное железо (99,9 %), электролитический никель (99,95 %) и иодидный цирконий (99,99 %). Масса шихты составляла ~100 г. Навеску металла, содержащую компоненты в соотношении, отвечающем по составу исследуемым сплавам, помещали в тигель из ZrO_2 , 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, 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

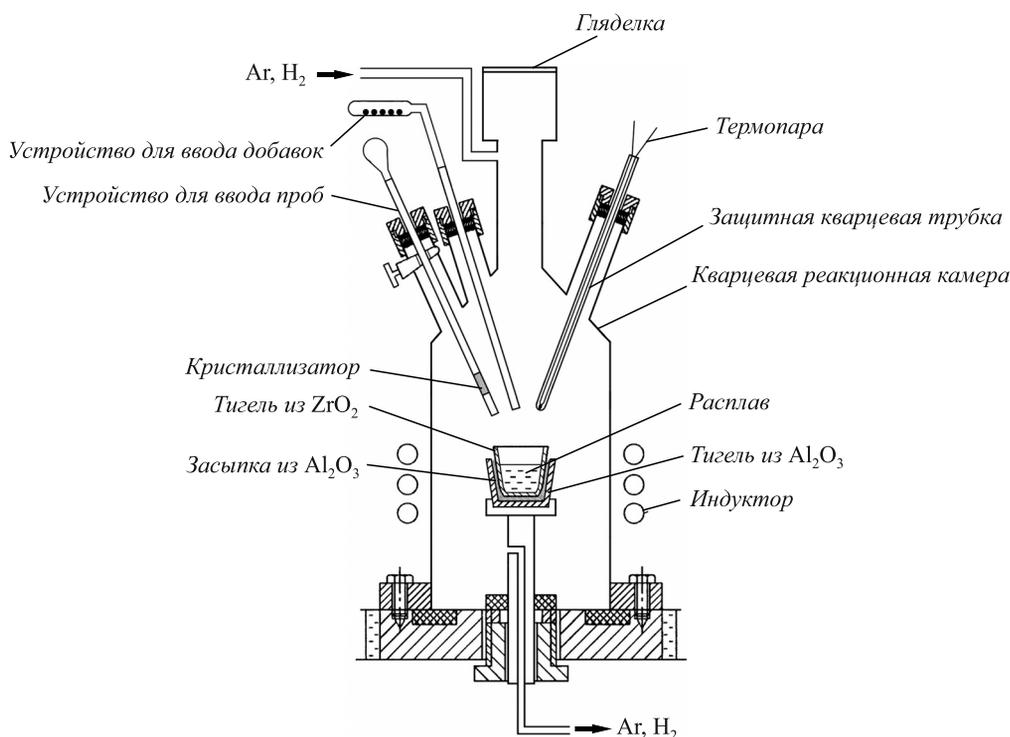


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

и плавку вели в атмосфере аргона (расход – 150 мл/мин) при температуре 1873 К. Добавки циркония вводили в жидкий металл без нарушения герметичности печи, затем расплав выдерживали при заданной температуре до равновесия в атмосфере Ar. Температуру замеряли термомпарой Pt-6 % Rh/Pt-30 % Rh.

После достижения состояния равновесия из расплава отбирали пробу, которую анализировали на содержание компонентов. Общее время выдержки, необходимое для достижения состояния равновесия, определенное по результатам предварительных экспериментов, составляло ~30 мин. Анализ проб металла на содержание кислорода проводился на газоанализаторе фирмы LECO модели TC-600, а на содержание других компонентов – на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой фирмы Horiba Jobin Yvon модели ULTIMA 2.

Полученные экспериментальные результаты приведены в таблице и на рис. 2. Как видно из приведенных данных, цирконий в расплаве Fe–40 % Ni обладает весьма высокой раскислительной способностью: при содержании циркония 1,39 % концентрация кислорода составила 0,00113 %, тогда как в сплаве Fe–40 % Ni при 1873 К растворимость кислорода составляет 0,17 % [26]. Срав-

нение экспериментальных результатов и литературных данных по раскислительной способности циркония в расплавах чистого железа, приведенных на рис. 2, показывает, что раскислительная способность циркония в расплаве Fe–40 % Ni несколько ниже, чем в чистом железе. Это связано с тем, что по мере возрастания содержания никеля в расплаве силы связей циркония с основной расплава увеличиваются в гораздо большей степени ($\gamma_{Zr(Fe)}^\circ = 0,043$ [14]; $\gamma_{Zr(Ni)}^\circ = 6,48 \cdot 10^{-6}$ [17]), чем ослабевают силы связей кислорода ($\gamma_{O(Fe)}^\circ = 0,0105$ [27]; $\gamma_{O(Ni)}^\circ = 0,357$ [27]). Аналогичная картина наблюдается и в случае расплавов систем Fe–Ni–Ti–O [24] и Fe–Ni–Al–O [25]. Обработка экспериментальных данных по уравнению (3) дает следующие значения коэффициентов в этом уравнении при 1873 К:

$$\lg[\% O]_{Fe-40\% Ni} = -3,111 - 1/2 \lg[\% Zr] + 0,172[\% Zr] + \frac{2,860 \cdot 10^{-3}}{[\% Zr]^{1/2}}. \quad (5)$$

С учетом численных значений коэффициентов в уравнении (5) и значения $e_{O(Fe-40\% Ni)}^\circ = -0,104$ [19] для сплава Fe–40 % Ni при 1873 К получили: $e_{Zr(Fe-40\% Ni)}^\circ = -7,16$;

Равновесные концентрации циркония и кислорода в сплаве Fe–40 % Ni при 1873 К, %

[Ni]	[Zr]	[O]	[Ni]	[Zr]	[O]	[Ni]	[Zr]	[O]
40,5	0,030	0,00427	40,2	0,064	0,00368	38,2	0,31	0,00149
40,2	0,045	0,00439	40,5	0,091	0,00335	38,8	0,76	0,00128
40,6	0,047	0,00341	40,5	0,11	0,00193	38,9	1,39	0,00113

$$e_{O(Fe-40\%Ni)}^{Zr} = -1,25; e_{Zr(Fe-40\%Ni)}^{Zr} = 2,16, \lg K_{(1)} = -6,221;$$

$$K_{(1)(Fe-40\%Ni)} = 6,011 \cdot 10^{-7}; \Delta G_{(1)(Fe-40\%Ni)}^{\circ} = 223\,078 \text{ Дж/моль.}$$

Полученные результаты растворимости кислорода при 1873 К в расплаве Fe-40 % Ni, содержащем цирконий, приведены на рис. 4 в сравнении с аналогичными данными о зависимости растворимости кислорода в этом расплаве от содержания хрома [19], марганца [20], ванадия [21], кремния [22], углерода [23], титана [24] и алюминия [25]. Как видно из приведенных данных, из изученных элементов наибольшей раскислительной способностью обладает алюминий, меньшая, но достаточно высокая раскислительная способность у циркония. В порядке убывания раскислительной способности остальные элементы можно расположить в ряд: титан, углерод, кремний, марганец, ванадий, хром. Горизонтальной линией на рис. 4 показана растворимость кислорода в расплаве Fe-40 % Ni [26].

Выводы. В результате впервые проведенных исследований растворимости кислорода в железоникелевых сплавах, содержащих цирконий, на примере сплава Fe-40 % Ni показано, что цирконий весьма существенно снижает растворимость кислорода в этом расплаве. Определены значения константы равновесия реакции взаимодействия циркония и кислорода, растворенных в расплаве Fe-40 % Ni, и параметров взаимодействия, характеризующих эти растворы: $e_{Zr(Fe-40\%Ni)}^O = -7,16;$
 $e_{O(Fe-40\%Ni)}^{Zr} = -1,25; e_{Zr(Fe-40\%Ni)}^{Zr} = 2,16, \lg K_{(1)} = -6,221;$
 $K_{(1)(Fe-40\%Ni)} = 6,011 \cdot 10^{-7}; \Delta G_{(1)(Fe-40\%Ni)}^{\circ} = 223\,078 \text{ Дж/моль.}$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Chipman J. Basic Open Hearth Steelmaking. AIME. New York. 1951. Chap. 16. P. 621 – 690.
2. Кинне Г., Вишкарёв А.Ф., Явойский В.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1963. № 5. С. 65 – 69.
3. Chipman J., Elliott J.F. Electric Furnace Steelmaking. AIME. 1963. Vol. II. Chap. 16. P. 95 – 179.
4. Kitamura O., Ban-ya S., Fuwa T. // The Second Japan – USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Special Report No. 10, Iron Steel Inst. Japan. 1969. P. 47 – 53.
5. Bužek Z., Hutla A. Freiburger Forsch. H.V. 1969. B. 117. S. 59 – 73.
6. Bužek Z. Chemical Metallurgy of Iron and Steel, ISI. 1971. P. 173 – 177.
7. Ichise E., Morigo-oka A., Morigi T. JSPS 19th Com. Rept. 1971. Vol. 9332. Sept. P. 173 – 177.
8. Теплицкий Е.Б., Владимиров Л.П. // Металлы. 1972. № 4. С. 51 – 54.
9. Yamamura M., Fuwa T. // Tetsu-to-Hagane. 1973. Vol. 59. P. S52.
10. Теплицкий Е.Б., Владимиров Л.П. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1973. № 3. С. 5 – 7.

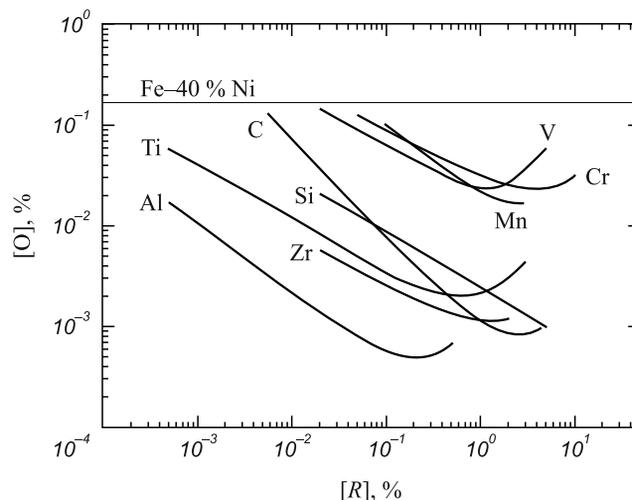


Рис. 4. Зависимость растворимости кислорода в расплаве Fe-40 % Ni от содержания элемента-раскислителя R при 1873 К

11. Narita K. // Kobe Steel Engineering Reports. 1974. Vol. 24. No. 1. P. 86 – 92.
12. Fruehan R.J. // Met. Trans. 1974. Vol. 5B. P. 345 – 347.
13. Janke D., Fischer W.A. // Arch. Eisenhüttenw. 1976. B. 47. S. 195 – 198.
14. Steelmaking Data Sourcebook. N.Y. – Tokyo: Gordon & Breach Science Publ. 1988. – 325 p.
15. Inoue R., Ariyama T., Suito H. // ISIJ International. 2008. Vol. 48. No 9. P. 1175 – 1181.
16. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. – М.: Металлургия, 1985. – 345 с.
17. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
18. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
19. Дашевский В.Я., Макарова Н.Н., Григорович К.В., Кашин В.И. // Металлы. 1998. № 4. С. 3 – 9.
20. Дашевский В.Я., Кацнельсон А.М., Макарова Н.Н., Кашин В.И. // Металлы. 1996. № 5. С. 3 – 11.
21. Александров А.А., Макаров М.А., Дашевский В.Я. // Металлы. 2008. № 1. С. 17 – 27.
22. Dachevskii V.Ya., Katsnelson A.M., Makarova N.N. et al. // ISIJ International. 2003. Vol. 43. No. 10. P. 1487 – 1494.
23. Александров А.А., Макаров М.А., Дашевский В.Я. // Металлы. 2006. № 4. С. 3 – 10.
24. Александров А.А., Дашевский В.Я., Макаров М.А., Спрыгин Г.С. // Металлы. 2008. № 4. С. 3 – 13.
25. Dachevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V. et al. // ISIJ International. 2005. Vol. 45. No 1. P. 8 – 11.
26. Дашевский В.Я., Макарова Н.Н., Григорович К.В., Кашин В.И. // ДАН. 1997. Т. 357. № 6. С. 789 – 791.
27. Chiang T., Chang Y.A. // Metall. Trans. 1976. Vol. 7B. P. 453 – 457.

© 2012 г. А.А. Александров, Г.С. Спрыгин,
 В.Я. Дашевский
 Поступила 16 мая 2012 г.