

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 669.014

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМ Fe–Ni, Fe–Co и Co–Ni*

Дашевский В.Я., д.т.н., заведующий лабораторией (vdashev@imet.ac.ru)

Александров А.А., к.т.н., старший научный сотрудник

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

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

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

Аннотация. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах систем Fe–Ni–O, Fe–Co–O, Co–Ni–O. Впервые получены состав оксидной фазы и значения равновесных концентраций кислорода в расплавах этих систем во всем диапазоне составов сплавов. В системах Fe–Ni–O и Fe–Co–O по мере увеличения содержания никеля и кобальта в расплавах оксидная фаза содержит, в основном, FeO в достаточно широком диапазоне содержания никеля и кобальта. Только при мольной доле никеля, близкой к единице, и мольной доле кобальта больше 0,8 резко возрастает содержание NiO и CoO соответственно. В системе Co–Ni–O в оксидной фазе содержится как CoO, так и NiO во всем диапазоне составов сплавов. В системах Fe–Ni и Fe–Co добавки никеля и кобальта в расплав приводят к снижению растворимости кислорода за счет ослабления как никелем, так и кобальтом связей кислорода в расплаве и повышению тем самым его активности. Далее, по мере увеличения содержания никеля и кобальта, концентрация кислорода в расплаве возрастает сначала медленно, а затем весьма резко. В системе Co–Ni добавки никеля к кобальту приводят к повышению растворимости кислорода во всем диапазоне составов сплавов в связи с существенно большей растворимостью кислорода в никеле, чем в кобальте.

Ключевые слова: железо, никель, кобальт, кислород, термодинамический анализ, оксидная фаза, растворимость кислорода.

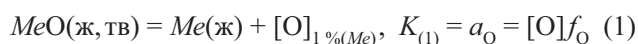
Железо, кобальт и никель (триада железа) являются элементами одной группы (VIII) и находятся в одном периоде (IV) Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, однако физические и химические свойства этих элементов во многом различаются, это касается и их соединений с другими элементами.

Сплавы на основе систем Fe–Ni, Fe–Co и Co–Ni широко используются в современной технике. Содержащийся в этих сплавах кислород снижает их служебные свойства. Изучение физико-химических свойств растворов кислорода в расплавах этих систем позволит оптимизировать процессы получения этих сплавов. В литературе отсутствуют данные о составе оксидной фазы, равновесной со сплавами систем Fe–Ni–O, Fe–Co–O, Co–Ni–O, и о растворимости кислорода в расплавах этих систем в широком диапазоне содержания компонентов сплавов. Термодинамический анализ на базе данных о растворах кислорода в жидких железе, никеле и кобальте [1–4] и о системах Fe–Ni, Fe–Co, Co–Ni [5] позволяет определить состав оксидной фазы и оценить растворимость кислорода в расплавах данных систем.

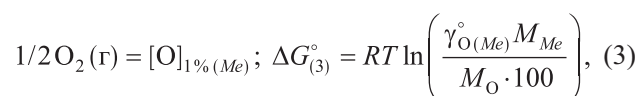
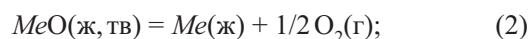
Растворы кислорода в расплавах на основе железа, никеля и кобальта следует рассматривать как реальные, образование которых сопровождается тепловым эффектом и изменением энтропии. Уравнения, описывающие поведение компонентов в реальных растворах, можно

получить из уравнений для идеальных растворов путем замены концентраций соответствующими значениями активностей ($a = \gamma X$, где γ – коэффициент активности; X – мольная доля). Чтобы учесть взаимное влияние компонентов раствора на их термодинамические характеристики, пользуются аппаратом параметров взаимодействия $\left(\varepsilon_i^j = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} \right)$ [6]. Основу метода составляет разложение соответствующей избыточной термодинамической функции (ΔG_i , ΔH_i , ΔS_i) в ряд Тейлора. В большинстве случаев требуемая точность позволяет ограничиваться членами ряда нулевой и первой степени $\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \sum \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_j} X_j = \ln \gamma_i^\circ + \sum \varepsilon_i^j X_j$.

В случае расплавов железа, никеля и кобальта реакция равновесия металл–оксидная фаза



может быть представлена как сумма реакций:



где $\gamma_{O(Me)}^\circ$ – коэффициент активности кислорода в расплаве при бесконечном разбавлении; M_i – молекулярная масса. В качестве стандартного состояния для

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31682 mol_a.

кислорода, растворенного в расплаве, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1 %-ный раствор.

Растворимость кислорода в жидком металле может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\% O]_{Me} = \lg K_{(1)} - \lg f_O = \lg K_{(1)} - e_{O(Me)}^O [\% O]_{Me}, \quad (4)$$

где $e_{O(Me)}^O$ – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах.

Величину $[\% O]$ в правой части уравнения (4) можно выразить через отношение $K_{(1)}/f_0$. При $[\% O] \rightarrow 0$, $f_0 \rightarrow 1$. В связи с малостью величины $[\% O]$ можно принять $K_{(1)}/f_0 \approx K_{(1)}$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [4]. Тогда уравнение (4) примет вид

$$\lg[\% O]_{Me} = \lg K_{(1)} - e_{O(Me)}^O K_{(1)}. \quad (4a)$$

При 1873 К оксид железа жидкий $T_{пл}(\text{FeO}) = 1651$ К [7], а оксиды никеля и кобальта твердые: $T_{пл}(\text{NiO}) = 2228$ К [7], $T_{пл}(\text{CoO}) = 2088$ К [7]. Температурная зависимость энергии Гиббса реакций образования оксидов железа, никеля и кобальта описывается уравнениями:

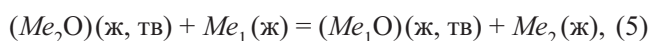
$$\Delta G_{(2)}^\circ(\text{FeO}_{(ж)}) = 239\,987 - 49,577T, \text{ Дж/моль [4];}$$

$$\Delta G_{(2)}^\circ(\text{NiO}_{(тв)}) = 253\,929 - 95,297T, \text{ Дж/моль [4];}$$

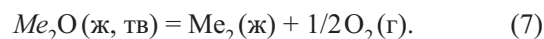
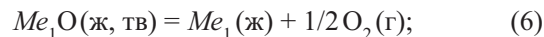
$$\Delta G_{(2)}^\circ(\text{CoO}_{(тв)}) = 261\,884 - 85,837T, \text{ Дж/моль [4].}$$

Для растворов кислорода в жидких железе, никеле и кобальте при 1873 К $\gamma_{O(Fe)}^\circ = 0,0103$ [1], $\gamma_{O(Ni)}^\circ = 0,337$ [2], $\gamma_{O(Co)}^\circ = 0,161$ [3], что позволяет рассчитать энергию Гиббса реакции (3), а затем энергию Гиббса и константу равновесия реакции (1). При 1873 К для железа $\Delta G_{(1)}^\circ = 23\,637$ Дж/моль, $\lg K_{(1)} = -0,6599$; для никеля $\Delta G_{(1)}^\circ = 7042$ Дж/моль, $\lg K_{(1)} = -0,1966$; для кобальта $\Delta G_{(1)}^\circ = 21\,271$ Дж/моль, $\lg K_{(1)} = -0,5939$. При 1873 К $e_{O(Fe)}^O = -0,17$ [1], $e_{O(Ni)}^O = 0$ [2], $e_{O(Co)}^O = 0$ [3], а растворимость кислорода, рассчитанная по уравнению (4), составляет: в железе $[O]_{Fe} = 0,240$ %, в никеле $[O]_{Ni} = 0,636$ %, в кобальте $[O]_{Co} = 0,255$ %. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными: $[O]_{Fe} = 0,23$ % [8, 9], $[O]_{Ni} = 0,64$ % [8], $[O]_{Co} = 0,23$ % [9].

Оксидная фаза над расплавами систем Fe–Ni–O, Fe–Co–O и Co–Ni–O содержит FeO, NiO и CoO (два из указанных оксидов в зависимости от состава сплава). Реакция, описывающая равновесие металл–оксидная фаза



может быть представлена как сумма реакций



В приближении совершенных растворов для оксидной фазы в случае растворов кислорода в расплавах систем Fe–Ni, Fe–Co и Co–Ni можно записать $K_{(5)} = \frac{X_{Me_1O} X_{Me_2} \gamma_{Me_2}}{X_{Me_2O} X_{Me_1} \gamma_{Me_1}}$.

Поскольку $X_{Me_1O} + X_{Me_2O} = 1$, то

$$X_{Me_1O} = \frac{K_{(5)} X_{Me_1} \gamma_{Me_1}}{K_{(5)} X_{Me_1} \gamma_{Me_1} + X_{Me_2} \gamma_{Me_2}}. \quad (8)$$

При расчете энергии Гиббса реакции (5) учитывается энергия Гиббса реакций образования соответствующих оксидов (см. выше). При 1873 К для системы Fe–Ni $\Delta G_{(5)}^\circ = -71\,692$ Дж/моль, $K_{(5)} = 100,357$; для системы Fe–Co $\Delta G_{(5)}^\circ = -46\,018$ Дж/моль, $K_{(5)} = 19,265$; для системы Co–Ni $\Delta G_{(5)}^\circ = 25\,674$ Дж/моль, $K_{(5)} = 0,1920$.

Состав оксидной фазы расплавов систем Fe–Ni, Fe–Co и Co–Ni, рассчитанный по уравнению (8), приведен в табл. 1 – 3 и на рис. 1. Как видно из приведенных данных, в системе Fe–Ni–O в оксидной фазе содержится, в основном, FeO, и только при мольной доле никеля, близкой к единице, резко возрастает содержание NiO. Это связано с тем, что железо имеет существенно большее сродство к кислороду, чем никель. В системе Fe–Co–O в оксидной фазе также, в основном, содержится FeO, и только при мольной доле кобальта в расплаве больше 0,8 в оксидной фазе резко возрастает содержание CoO. Это, как и в случае системы Fe–Ni–O, связано с тем, что железо имеет большее сродство к кислороду, чем кобальт. В системе Co–Ni–O в оксидной фазе содержится как CoO, так и NiO, однако

Таблица 1

Состав оксидной фазы расплавов системы Fe–Ni–O при 1873 К

X_{Fe}	γ_{Fe} [5]	X_{Ni}	γ_{Ni} [5]	X_{FeO}	X_{NiO}
1,0	1,000	0	0,617	1,0000	0
0,9	0,996	0,1	0,675	0,9993	0,0007
0,8	0,992	0,2	0,692	0,9983	0,0017
0,7	0,990	0,3	0,697	0,9970	0,0030
0,6	0,978	0,4	0,712	0,9952	0,0048
0,5	0,941	0,5	0,745	0,9922	0,0078
0,4	0,858	0,6	0,802	0,9862	0,0138
0,3	0,726	0,7	0,877	0,9727	0,0273
0,2	0,581	0,8	0,945	0,9391	0,0609
0,1	0,454	0,9	0,987	0,8368	0,1632
0	0,355	1,0	1,000	0	1,0000

Таблица 2

Состав оксидной фазы расплавов системы Fe–Co–O при 1873 К

X_{Fe}	γ_{Fe} [5]	X_{Co}	γ_{Co} [5]	X_{FeO}	X_{CoO}
1,0	1,000	0	1,051	1,0000	0
0,9	0,996	0,1	1,136	0,9935	0,0065
0,8	0,987	0,2	1,199	0,9845	0,0155
0,7	0,979	0,3	1,230	0,9728	0,0272
0,6	0,981	0,4	1,226	0,9585	0,0415
0,5	1,035	0,5	1,151	0,9454	0,0546
0,4	1,095	0,6	1,097	0,9276	0,0724
0,3	1,183	0,7	1,051	0,9029	0,0971
0,2	1,282	0,8	1,024	0,8577	0,1423
0,1	1,416	0,9	1,006	0,7508	0,2492
0	1,590	1,0	1,000	0	1,0000

Таблица 3

Состав оксидной фазы расплавов системы Co–Ni–O при 1873 К

X_{Co}	γ_{Co} [6]	X_{Ni}	γ_{Ni} [6]	X_{CoO}	X_{NiO}
1,0	1,0	0	1,0	1,0000	0
0,9	1,0	0,1	1,0	0,9791	0,0209
0,8	1,0	0,2	1,0	0,9541	0,0459
0,7	1,0	0,3	1,0	0,9238	0,0762
0,6	1,0	0,4	1,0	0,8863	0,1137
0,5	1,0	0,5	1,0	0,8386	0,1614
0,4	1,0	0,6	1,0	0,7760	0,2240
0,3	1,0	0,7	1,0	0,6902	0,3098
0,2	1,0	0,8	1,0	0,5651	0,4349
0,1	1,0	0,9	1,0	0,3661	0,6339
0	1,0	1,0	1,0	0	1,0000

для всех составов сплавов мольная доля CoO в оксидной фазе больше мольной доли кобальта в расплаве, а мольная доля NiO в оксидной фазе меньше мольной доли никеля в расплаве. Это связано с тем, что кобальт характеризуется бóльшим сродством к кислороду, чем никель.

Сродство Fe, Ni и Co к кислороду может быть охарактеризовано как энергией Гиббса реакции образования соответствующих оксидов ($\Delta G_{1873K}^{\circ}(FeO) = -147\,142$ Дж/моль [4]; $\Delta G_{1873K}^{\circ}(NiO) = -75\,451$ Дж/моль [4]; $\Delta G_{1873K}^{\circ}(CoO) = -101\,124$ Дж/моль [4]), так и величиной коэффициента активности кислорода в этих расплавах при бесконечном разбавлении ($\gamma_{O(Fe)}^{\circ} = 0,0103$ [1]; $\gamma_{O(Ni)}^{\circ} = 0,337$ [2]; $\gamma_{O(Co)}^{\circ} = 0,161$ [3]); чем величина γ_{O}° больше, тем сродство меньше.

Реакция (1) для расплавов системы $Me_1 - Me_2$

$$(Me_1O)(ж, тв) = [Me_1]_{Me_1 - Me_2} + [O]_{1\% (Me_1 - Me_2)}; \quad K_{(9)} = \frac{X_{Me_1} \gamma_{Me_1} [O] f_O}{X_{Me_1O}} \quad (9)$$

может быть представлена как сумма реакций (6) и (10):

$$1/2 O_2 (г) = [O]_{1\% (Me_1 - Me_2)}; \quad \Delta G_{(10)}^{\circ} = RT \ln \left(\frac{\gamma_{O(Me_1 - Me_2)}^{\circ} M_{Me_1 - Me_2}}{M_O \cdot 100} \right). \quad (10)$$

Для расплавов всех систем значения молекулярной массы сплава рассчитаны по уравнению [10]

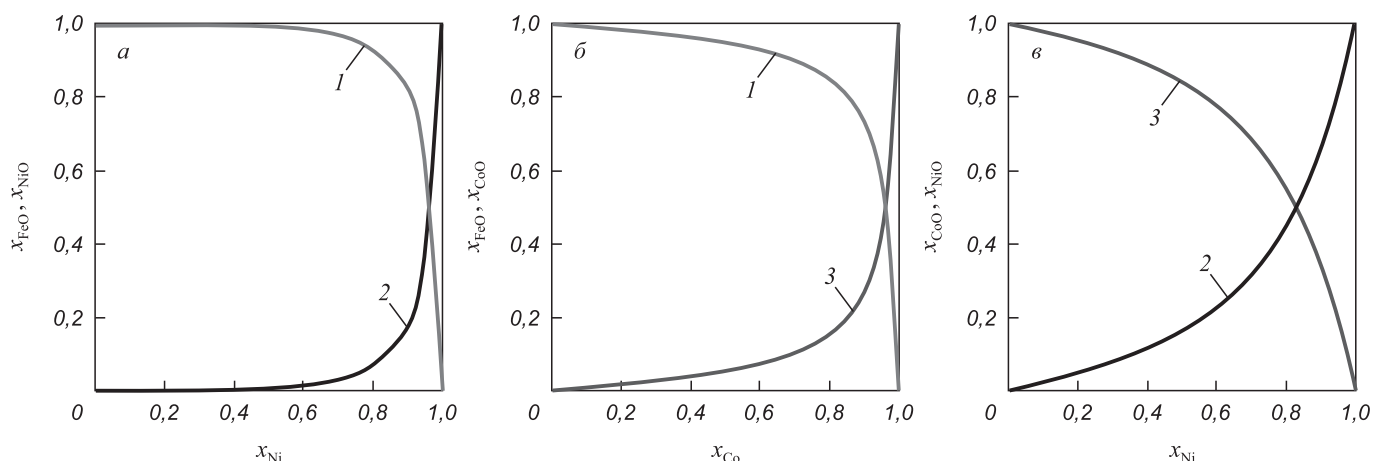


Рис 1. Зависимость состава оксидной фазы, находящейся в равновесии с расплавами систем Fe–Ni–O (а), Fe–Co–O (б) и Co–Ni–O (е), от состава сплава при 1873 К: 1 – X_{FeO} ; 2 – X_{NiO} ; 3 – X_{CoO}

Fig. 1. Composition of the oxide phase in equilibrium with (а) Fe–Ni–O, (б) Fe–Co–O and (е) Co–Ni–O melts vs. alloy composition at 1873 K: 1 – X_{FeO} ; 2 – X_{NiO} ; 3 – X_{CoO}

$$M_{Me_1+Me_2} = M_{Me_1}X_{Me_1} + M_{Me_2}X_{Me_2},$$

а коэффициента активности $\gamma_{O(Me_1+Me_2)}^{\circ}$ по уравнению [11]

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{i(Me_1+Me_2)}^{\circ} &= X_{Me_1} \ln \gamma_{i(Me_1)}^{\circ} + X_{Me_2} \ln \gamma_{i(Me_2)}^{\circ} + \\ &+ X_{Me_1} X_{Me_2} \left[X_{Me_2} \left(\ln \gamma_{i(Me_2)}^{\circ} - \ln \gamma_{i(Me_1)}^{\circ} + \varepsilon_{i(Me_2)}^{Me_1} \right) + \right. \\ &\left. + X_{Me_1} \left(\ln \gamma_{i(Me_1)}^{\circ} - \ln \gamma_{i(Me_2)}^{\circ} + \varepsilon_{i(Me_1)}^{Me_2} \right) \right]. \end{aligned}$$

Для растворов кислорода в жидких железе, никеле и кобальте: $\gamma_{O(Fe)}^{\circ} = 0,0103$ [1]; $\gamma_{O(Ni)}^{\circ} = 0,337$ [2]; $\gamma_{O(Co)}^{\circ} = 0,161$ [3]; $\varepsilon_{O(Fe)}^{Ni} = 0,270$ [12]; $\varepsilon_{O(Ni)}^{Fe} = -5,179$ [12]; $\varepsilon_{O(Fe)}^{Co} = 1,9$ [1]; $\varepsilon_{O(Co)}^{Fe} = -4,1$ [3]; $\varepsilon_{O(Ni)}^{Co} = -1,4$ [13]; $\varepsilon_{O(Co)}^{Ni} = 0,16$ [3]. Рассчитанные значения $M_{Me_1+Me_2}$, $\gamma_{O(Me_1+Me_2)}^{\circ}$, энергия Гиббса и константа равновесия реакции (9) для систем Fe–Ni, Fe–Co и Co–Ni приведены в табл. 4–6. Растворимость кислорода в расплавах системы $Me_1–Me_2$ может быть рассчитана по уравнению

$$\begin{aligned} \lg [\% O]_{Me_1-Me_2} &= \lg K_{(9)} + \lg X_{Me_1O} - \lg X_{Me_1} - \\ &- \lg \gamma_{Me_1} - e_{O(Me_1-Me_2)}^{\circ} [\% O]_{Me_1-Me_2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Величину [% O] в правой части уравнения (11) можно выразить через отношение $\frac{K_{(9)} X_{Me_1O}}{X_{Me_1} \gamma_{Me_1} f_O}$. При [% O] $\rightarrow 0$ $f_O \rightarrow 1$. В связи с малостью величины [% O] можно принять $\frac{K_{(9)} X_{Me_1O}}{X_{Me_1} \gamma_{Me_1} f_O} \approx \frac{K_{(9)} X_{Me_1O}}{X_{Me_1} \gamma_{Me_1}}$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [4]. Тогда уравнение (11) примет вид

$$\begin{aligned} \lg [\% O]_{Me_1-Me_2} &= \lg K_{(9)} + \lg X_{Me_1O} - \lg X_{Me_1} - \\ &- \lg \gamma_{Me_1} - e_{O(Me_1-Me_2)}^{\circ} \frac{K_{(9)} X_{Me_1O}}{X_{Me_1} \gamma_{Me_1}}. \end{aligned} \quad (11a)$$

Расплавы систем Fe–Ni, Fe–Co и Co–Ni близки к идеальным растворам [5], что позволяет для расчета величины параметра взаимодействия $\varepsilon_{O(Me_1-Me_2)}^{\circ}$ (а затем $e_{O(Me_1-Me_2)}^{\circ}$) принять соотношение [10]

$$\varepsilon_{O(Me_1-Me_2)}^{\circ} = \varepsilon_{O(Me_1)}^{\circ} X_{Me_1} + \varepsilon_{O(Me_2)}^{\circ} X_{Me_2}.$$

При 1873 К $e_{O(Fe)}^{\circ} = -0,17$ [1]; $e_{O(Ni)}^{\circ} = 0$ [2]; $e_{O(Co)}^{\circ} = 0$ [3]. Рассчитанные значения параметра взаимодействия $e_{O(Me_1-Me_2)}^{\circ}$ для систем Fe–Ni и Fe–Co приведены в табл. 4 и 5, в случае системы Co–Ni параметр взаимодействия $e_{O(Me_1-Me_2)}^{\circ}$ равен нулю для всех составов сплавов.

Равновесные концентрации кислорода в системах Fe–Ni, Fe–Co и Co–Ni, рассчитанные по уравнению (11a), приведены в табл. 4–6 и на рис. 2. Как видно из приведенных данных, в системе Fe–Ni небольшие добавки никеля к железу (молярная доля никеля <0,15) не оказывают заметного влияния на величину растворимости кислорода в расплаве в связи со слабым влиянием никеля при малых его содержаниях на активность кислорода в железе (см. табл. 4). Дальнейшие добавки никеля в расплав (до молярной доли никеля ~0,7) приводят к снижению растворимости кислорода за счет ослабления никелем связей кислорода в расплаве и повышения тем самым его активности ($\varepsilon_{O(Fe)}^{Ni} = 0,270$). Далее, по мере увеличения содержания никеля, концентрация кислорода в расплаве возрастает сначала медленно, а затем, при молярной доле никеля >0,9, весьма резко в связи с значительно более высокой растворимостью кислорода в никеле, чем в железе. В системе Fe–Co добавки кобальта к железу также приводят к заметному снижению растворимости кислорода. Это связано с тем, что кобальт, как и никель, повышает коэффициент активности кис-

Таблица 4

Растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Ni при 1873 К

X_{Ni}	M_{Fe-Ni}	$\gamma_{O(Fe-Ni)}^{\circ}$	ΔG_9° , Дж/моль	$\lg K_{(9)}$	$e_{O(Fe-Ni)}^{\circ}$	[O], %
0	55,874	0,0103	23 637	-0,6599	-0,1700	0,240
0,1	56,133	0,0111	24 852	-0,6938	-0,1538	0,0240
0,2	56,420	0,0130	27 402	-0,7650	-0,1374	0,231
0,3	56,706	0,0164	31 144	-0,8695	-0,1208	0,205
0,4	56,992	0,0222	35 936	-1,0033	-0,1041	0,175
0,5	57,279	0,0319	41 634	-1,1624	-0,0872	0,149
0,6	57,565	0,0481	48 096	-1,3428	-0,0701	0,133
0,7	57,851	0,0754	55 180	-1,5406	-0,0528	0,131
0,8	58,137	0,1219	62 743	-1,7517	-0,0354	0,145
0,9	58,424	0,2014	70 642	-1,9722	-0,0178	0,198
1,0	58,710	0,3370	7042*	-0,1966*	0	0,636

* Расчет для реакции $NiO(тв) = Ni(ж) + [O]_{1\% (Ni)}$.

Таблица 5

Растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co при 1873 К

X_{Co}	M_{Fe-Co}	$\gamma_{O(Fe-Co)}^{\circ}$	ΔG_9° , Дж/моль	$\lg K_{(9)}$	$e_{O(Fe-Co)}^O$	[O], %
0	55,847	0,0103	23 637	-0,6599	-0,1700	0,240
0,1	56,156	0,0125	26 743	-0,7467	-0,1539	0,213
0,2	56,464	0,0153	30 005	-0,8377	-0,1375	0,192
0,3	56,773	0,0190	33 468	-0,9344	-0,1210	0,173
0,4	57,081	0,0240	37 179	-1,0380	-0,1043	0,155
0,5	57,390	0,0309	41 186	-1,1497	-0,0874	0,133
0,6	57,699	0,0407	45 535	-1,2713	-0,0703	0,116
0,7	58,007	0,0548	50 273	-1,4036	-0,0530	0,102
0,8	58,316	0,0761	55 446	-1,5480	-0,0355	0,095
0,9	58,625	0,1088	61 103	-1,7059	-0,0179	0,105
1,0	58,933	0,1610	21 271*	-0,5939*	0	0,255

* Расчет для реакции $CoO(тв) = Co(ж) + [O]_{1\% (Co)}$.

Таблица 6

Растворимость кислорода в расплавах системы Co–Ni при 1873 К

X_{Ni}	M_{Co-Ni}	$\gamma_{O(Co-Ni)}^{\circ}$	ΔG_9° , Дж/моль	$\lg K_{(9)}$	[O], %
0	58,933	0,161	21 271	-0,5939	0,255
0,1	58,911	0,164	21 593	-0,6028	0,272
0,2	58,889	0,170	22 077	-0,6164	0,289
0,3	58,866	0,177	22 731	-0,6345	0,307
0,4	58,844	0,187	23 562	-0,6578	0,324
0,5	58,822	0,199	24 579	-0,6862	0,346
0,6	58,799	0,216	25 789	-0,7200	0,371
0,7	58,777	0,236	27 200	-0,7594	0,401
0,8	58,755	0,262	28 820	-0,8046	0,444
0,9	58,732	0,295	30 656	-0,8559	0,511
1,0	58,710	0,337	7042*	-0,1966*	0,636

* Расчет для реакции $NiO(тв) = Ni(ж) + [O]_{1\% (Ni)}$.

(см. рис. 2). По мере увеличения в расплавах на основе железа содержания никеля и кобальта оксидная фаза над расплавами состоит практически из оксида железа FeO в достаточно широком диапазоне содержаний никеля и кобальта. Растворимость кислорода в расплаве определяется его активностью, которая повышается по мере увеличения содержания никеля и кобальта (см. табл. 4 и 5), что приводит к снижению растворимости кислорода в расплаве. Когда содержание никеля и кобальта в расплавах становится значительным, тогда определяющим фактором становится растворимость кислорода в этих элементах. Концентрация кислорода начинает расти, проходя через минимум. Железо является раскислителем для жидких никеля и кобальта в связи с большим сродством к кислороду. Содержания железа [% Fe]', которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [14]

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

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

$$[\% Fe]' = - \frac{1}{2,3(e_{Fe}^{Fe} + e_O^{Fe})}. \quad (12a)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (12a) значения содержаний железа в точках минимума и соответствующие им минимальные концентрации кислорода для расплавов систем Fe–Ni и Fe–Co:

Система	e_{Fe}^{Fe}	e_O^{Fe}	[% Fe]'	[% O] _{мин}
Fe–Ni	0,013 [2]	-0,029 [2]	27,174	0,131
Fe–Co	-0,0062 [3]	-0,019 [3]	17,253	0,095

лорода в железе ($e_{O(Fe)}^{Co} = 1,9$), снижая тем самым его растворимость. Только по достижении мольной доли кобальта в расплаве ~0,8 концентрация кислорода начинает возрастать сначала медленно, а затем достаточно быстро. Во всем диапазоне составов сплавов растворимость кислорода в расплавах системы Fe–Co ниже, чем в расплавах системы Fe–Ni в связи с тем, что растворимость кислорода в кобальте ниже, чем в никеле. В системе Co–Ni добавки никеля к кобальту приводят к повышению растворимости кислорода во всем диапазоне составов сплавов в связи с существенно большей растворимостью кислорода в никеле, чем в кобальте.

На кривых растворимости кислорода в расплавах систем Fe–Ni и Fe–Co наблюдается минимум

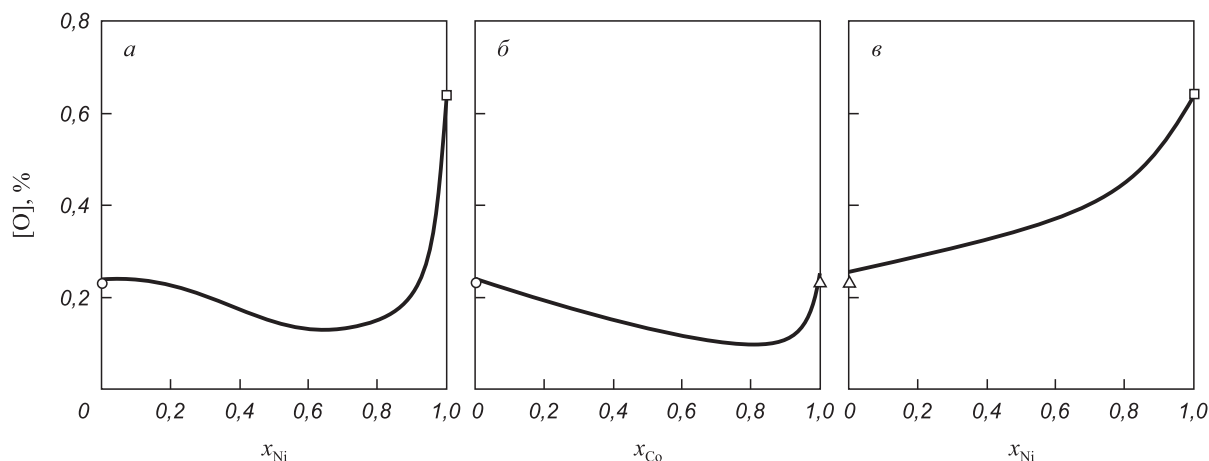


Рис. 2. Зависимость растворимости кислорода в расплавах систем Fe–Ni (а), Fe–Co (б) и Co–Ni (в) от состава сплава при 1873 К:
 ○ – [O]_{Fe} [8, 9]; □ – [O]_{Ni} [8]; Δ – [O]_{Co} [9]

Fig. 2. Oxygen solubilities in (a) Fe–Ni, (б) Fe–Co and (в) Co–Ni melts vs. alloy composition at 1873 K:

○ – [O]_{Fe} [8, 9]; □ – [O]_{Ni} [8]; Δ – [O]_{Co} [9]

В случае системы Co–Ni на кривой растворимости кислорода минимум не наблюдается. Это связано с тем, что поскольку в кобальте, никеле и расплавах этой системы любого состава активность кислорода равна его концентрации ($e_{O(Co)}^O = 0$; $e_{O(Ni)}^O = 0$; $e_{O(Co-Ni)}^O = 0$), концентрация кислорода в расплаве определяется только содержанием кобальта и никеля и растворимостью кислорода в них, а также составом оксидной фазы.

Таким образом, проведенный термодинамический анализ позволил впервые получить состав оксидной фазы и значения равновесных концентраций кислорода в расплавах систем Fe–Ni, Fe–Co и Co–Ni во всем диапазоне составов сплавов.

Выводы. В системах Fe–Ni–O и Fe–Co–O по мере увеличения содержания никеля и кобальта в расплавах оксидная фаза содержит, в основном, FeO в достаточно широком диапазоне содержаний никеля и кобальта. Только при мольной доле никеля, близкой к единице, и мольной доле кобальта больше 0,8 резко возрастает содержание NiO и CoO соответственно. В системе Co–Ni–O в оксидной фазе содержится как CoO, так и NiO во всем диапазоне составов сплавов.

В системе Fe–Ni добавки никеля в расплав (до мольной доли никеля ~0,7) приводят к снижению растворимости кислорода за счет ослабления никелем связей кислорода в расплаве ($\epsilon_{O(Fe)}^{Ni} = 0,270$) и повышением тем самым его активности. Далее, по мере увеличения содержания никеля, концентрация кислорода в расплаве возрастает сначала медленно, а затем, при мольной доле никеля >0,9, весьма резко в связи с значительно более высокой растворимостью кислорода в никеле, чем в железе.

В системе Fe–Co добавки кобальта к железу приводят к заметному снижению растворимости кислорода. Это связано с тем, что кобальт, как и никель, повышает

активность кислорода в железе ($\epsilon_{O(Fe)}^{Co} = 1,9$), снижая тем самым его растворимость. Только по достижении мольной доли кобальта в расплаве ~0,8 концентрация кислорода начинает возрастать сначала медленно, а затем достаточно быстро.

В системе Co–Ni добавки никеля к кобальту приводят к повышению растворимости кислорода во всем диапазоне составов сплавов в связи с существенно большей растворимостью кислорода в никеле, чем в кобальте.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Steelmaking Data Sourcebook. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ. 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. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No 2. P. 123 – 127.
4. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
5. 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.
6. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.
7. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с.
8. Григорян В.А., Беляничков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
9. Аверин В.В., Поляков А.Ю., Самарин А.М. Растворимость и активность кислорода в жидких железе, никеле, кобальте и их сплавах // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. 1957. № 8. С. 120 – 122.
10. Дашевский В.Я. Физико-химические основы раскисления железоникелевых сплавов. – М.: Физматлит, 2011. – 152 с.

11. Frohberg 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.
12. Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys // *Metall. Trans.* 1976. Vol. 7B. P. 453 – 457.
13. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation Equilibrium of Silicon in Liquid Nickel-Copper and Nickel-Cobalt Alloys // *ISIJ International*. 1993. Vol. 33. No 2. P. 245 – 250.
14. 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.

© 2015 г. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И.
Поступила 1 октября 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2015. Vol. 58. No. 1, pp. 54–60.

THERMODYNAMICS OF OXYGEN SOLUTIONS IN THE Fe–Ni, Fe–Co AND Ni–Co MELTS

Dashevskii V.Ya., Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory (vdashev@imet.ac.ru)

Aleksandrov A.A., Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher
Leont'ev L.I., RAS Academician, Chief Researcher

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

Abstract. Thermodynamic analysis of oxygen solutions in the Fe–Ni–O, Fe–Co–O, Co–Ni–O melts was determined. Composition of the oxide phase and the value of the equilibrium oxygen concentration in the melt of those systems were first time obtained in a whole range of alloy compositions. In Fe–Ni–O and Fe–Co–O systems with increasing content of nickel and cobalt in the melts the oxide phase contains mainly FeO in a sufficiently wide range of content of nickel and cobalt. Only when the mole fraction of nickel is close to unity and the mole fraction of cobalt is more than 0.8, content of NiO and CoO increases sharply. Oxide phase of Co–Ni–O system contains CoO and NiO in the entire range of alloy compositions. In the Fe–Ni and Fe–Co systems nickel and cobalt additives in the melt lead to decreased solubility of oxygen due to the attenuation, both nickel and cobalt, oxygen bonds in the melt and thus increases its activity. Further, by increasing the content of nickel and cobalt, the oxygen concentration in the melt increases slowly at first and then quite rapidly. In Co–Ni system nickel additives to cobalt lead to increasing solubility of oxygen in the whole range of alloy compositions due to a substantially greater solubility of oxygen in nickel than in cobalt.

Keywords: iron, nickel, cobalt, oxygen, thermodynamic analysis, oxide phase, solubility of oxygen.

REFERENCES

1. *Steelmaking Data Sourcebook*. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 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. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976. Vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
4. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya. 1975. 504 p. (In Russ.).
5. 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.
6. Wagner Carl. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge, Addison-Wesley press, 1952. (Russ.ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat. 1957. 179 p.).
7. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford, New York, Pergamon Press. 1967. (Russ. ed.: Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya*. Moscow: Metallurgiya, 1982. 392 p.).
8. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical foundations of electrical steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya. 1987. 272 p. (In Russ.).
9. Averin V.V., Polyakov A.Yu., Samarin A.M. Solubility and activity of oxygen in molten iron, nickel, cobalt and their alloys. *Izv. AN SSSR. OTN*. 1957, no. 8, pp. 120–122. (In Russ.).
10. Dashevskii V.Ya. *Fiziko-khimicheskie osnovy raskisleniya zhelezonikel'nykh splavov* [Physicochemical basis of deoxidation of Iron-Nickel melts]. Moscow: Fizmatlit. 2011. 152 p. (In Russ.).
11. Frohberg 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.
12. Chiang T., Chang Y.A. The activity coefficient of oxygen in binary liquid metal alloys. *Metall. Trans.* 1976. Vol. 7B, pp. 453–457.
13. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation Equilibrium of Silicon in Liquid Nickel-Copper and Nickel-Cobalt Alloys. *ISIJ International*. 1993. Vol. 33, no. 2, pp. 245–250.
14. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in complex deoxidation of the Fe–Co melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 5, pp. 33–41. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was supported by RFBR within the scientific project no.14-03-31682 mol_a.

Received October 1, 2014