

## АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Co–Cr–O, Co–V–O И Co–Ti–O В УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

*Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов*

Посредством термодинамических расчетов построены поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для систем Co–Cr–O, Co–V–O и Co–Ti–O. Разработанные ПРКМ могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием кислорода, хрома, ванадия и титана в жидком кобальте.

*Ключевые слова:* кобальтовый расплав, хром, ванадий, титан, кислород, термодинамические расчеты.

Сплавы на основе кобальта, включающие хром, ванадий, титан, используются в качестве жаропрочных, сверхтвердых, инструментальных и износостойких, а также в стоматологической практике и для изготовления постоянных магнитов.

Настоящая работа посвящена проведению термодинамического анализа систем Co–Cr–O, Co–V–O и Co–Ti–O в областях температур выше 1500 °С при содержании кобальта в металлическом расплаве 90% и более путем построения по-

верхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ) [1, 2] для этих систем.

Термодинамические константы, использованные в ходе работы, сведены в табл. 1 и 2. Большая часть этих значений заимствована из работ [3, 4], другие рассчитаны нами с использованием данных, приводимых в этих работах. Константы, характеризующие взаимодействие в системе Co–O, получены в процессе обработки экспериментальных данных К.Т. Jacob и J.P. Najra о диаграмме

Таблица 1

Температурные зависимости констант равновесия реакций взаимодействия компонентов кобальтового расплава

№	Процесс	Константа равновесия $K$ ; $a$ – активность, мас. %.	Температурная зависимость, $\lg K$
1	$(\text{CoO}) = [\text{Co}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} / a_{(\text{CoO})}$	$-6464/T + 3,00$
2	$ \text{CoO}  = [\text{Co}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}$	$-9090/T + 4,26$
3	$ \text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3  =$ $[\text{Co}] + 2[\text{Cr}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Cr}]}^2$	$-62\,316/T + 25,458$
4	$ \text{Cr}_2\text{O}_3  = 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Cr}]}^2$	$-50\,122/T + 20,461$
5	$ \text{CoO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3  =$ $[\text{Co}] + 2[\text{V}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{V}]}^2$	$-58\,005/T + 23,613$
6	$(\text{V}_2\text{O}_3) = 2[\text{V}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{V}]}^2 / a_{(\text{V}_2\text{O}_3)}$	$-42\,679/T + 16,717$
7	$ \text{V}_2\text{O}_3  = 2[\text{V}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{V}]}^2$	$-47\,930/T + 19,058$
8	$ \text{VO}  = [\text{V}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{V}]}$	$-15\,203/T + 7,143$
9	$ \text{2CoO} \cdot \text{TiO}_2  =$ $2[\text{Co}] + [\text{Ti}] + 4[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^4 a_{[\text{Ti}]}$	$-57\,726/T + 22,399$
10	$(\text{TiO}_2) = [\text{Ti}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Ti}]} / a_{(\text{TiO}_2)}$	$-33\,521/T + 11,072$
11	$ \text{TiO}_2  = [\text{Ti}] + 2[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^2 a_{[\text{Ti}]}$	$-37\,022/T + 12,706$
12	$ \text{Ti}_3\text{O}_5  = 3[\text{Ti}] + 5[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^5 a_{[\text{Ti}]}^3$	$-93\,970/T + 31,485$
13	$ \text{Ti}_2\text{O}_3  = 2[\text{Ti}] + 3[\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]}^3 a_{[\text{Ti}]}^2$	$-57\,345/T + 19,443$
14	$ \text{TiO}  = [\text{Ti}] + [\text{O}]$	$K = a_{[\text{O}]} a_{[\text{Ti}]}$	$-18\,008/T + 7,003$

Таблица 2

Температурные зависимости параметров взаимодействия компонентов кобальтового расплава

$e_J^i$	Температурная зависимость	$e_J^i$	Температурная зависимость
$e_O^O$	$-462/T + 0,2$	$e_V^V$	$73/T$
$e_{Cr}^{Cr}$	0	$e_{Ti}^{Ti}$	$267/T$
$e_O^{Cr}$	$-131/T$	$e_{Cr}^O$	$-426/T$
$e_O^V$	$-225/T$	$e_V^O$	$-717/T$
$e_O^{Ti}$	$-843/T$	$e_{Ti}^O$	$-2529/T$

состояния этой системы [5]. Данные о температурах и теплотах плавления CoO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, необходимые для расчета (с помощью уравнения Шредера) констант равновесия образования жидких оксидов, заимствованы из справочника [6].

На рис. 1 представлены результаты расчета ПРКМ системы Co–Cr–O.

Линия 1–2 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым CoO и твердой шпинелью (CoO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В области I определены составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом кобальта. В области II – составы металла, находящегося в равновесии со шпинелью CoO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Линия 3–4 показывает составы жидкого металла, находящегося в равновесии со шпинелью и твердым оксидом трехвалентного хрома, а в области III определены составы жидкого металла, находящегося в равновесии с твердым Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 2 представлена ПРКМ системы Co–V–O. Рассматриваемый интервал температур характеризуется наличием в системе оксидного расплава.

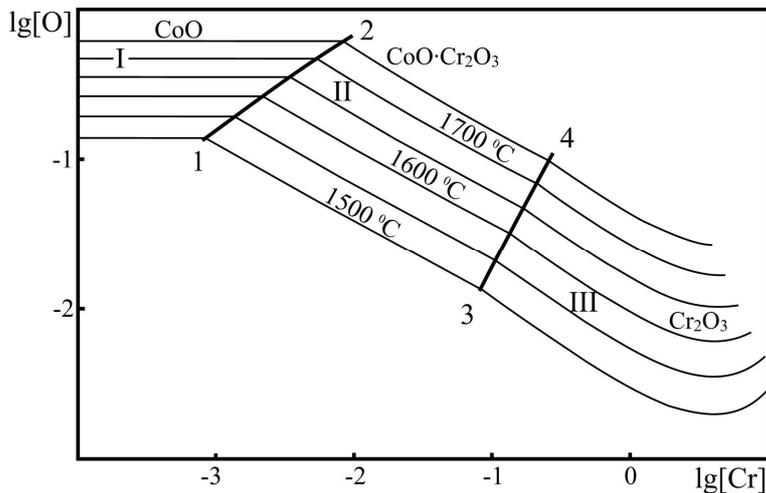


Рис. 1. ПРКМ системы Co–Cr–O

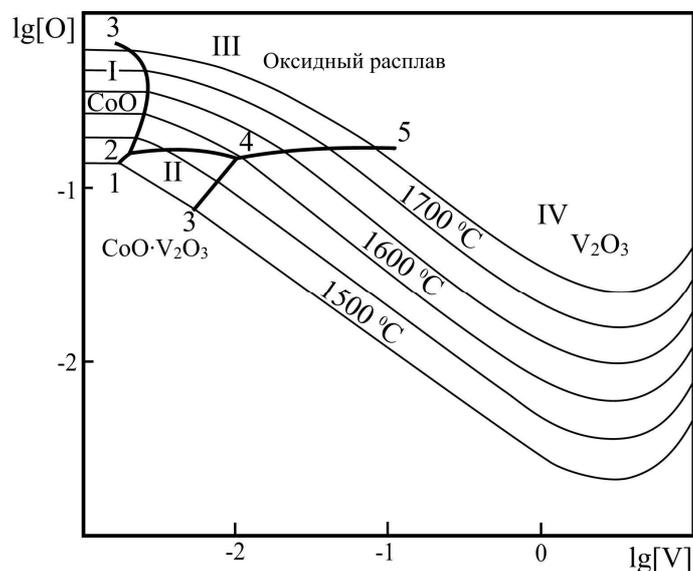


Рис. 2. ПРКМ системы Co–V–O

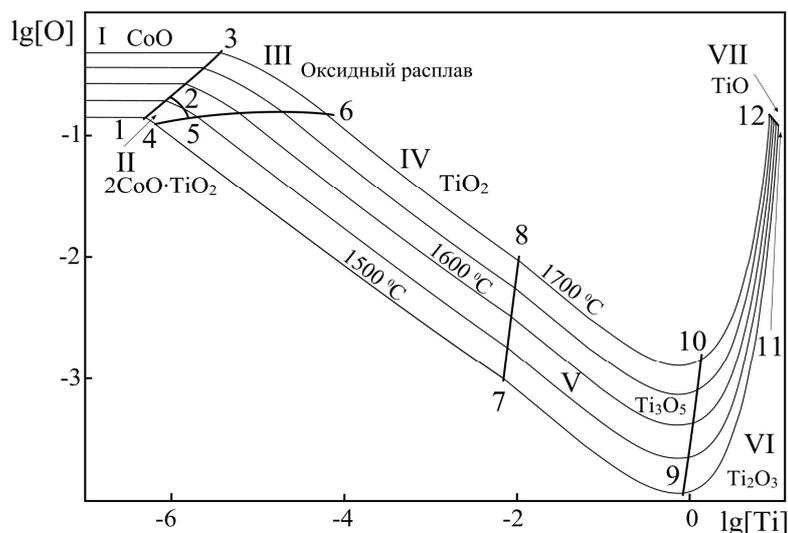


Рис. 3. ПРКМ системы Co–Ti–O

Для расчета активностей компонентов расплава в системе CoO–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовалось приближение теории совершенных ионных растворов.

В области I определены составы металла, равновесного с твердым оксидом кобальта. В области II – составы металла, находящегося в равновесии со шпинелью CoO·V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В области III заданы составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом (CoO и V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Наиболее обширная из представленных на рисунке областей – область IV – демонстрирует составы металла, находящегося в равновесии с твердым оксидом ванадия V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Расчеты показывают, что VO в равновесии с металлом в этой системе может находиться при содержании ванадия в расплаве выше 10 %.

Картина фазовых равновесий в системе Co–Ti–O, ПРКМ которой представлена на рис. 3, более сложна. В области I заданы составы металла, равновесного с твердым CoO, в области II – с двойным оксидом (2CoO·TiO<sub>2</sub>). Следует оговориться, что в оксидной системе CoO–TiO<sub>2</sub>, согласно данным J.H. Strimple, представленным в справочнике [7], обнаружено три двойных оксида – 2CoO·TiO<sub>2</sub>, CoO·TiO<sub>2</sub> и CoO·2TiO<sub>2</sub>. Однако температура плавления CoO·TiO<sub>2</sub> – 1470 °C ((1463 ± 10) °C согласно [8]), а температура инконгруэнтного распада CoO·2TiO<sub>2</sub> – 1505 °C ((1482 ± 20) °C согласно [8]). То есть можно считать, что при температурах выше 1500 °C в качестве твердой, равновесной с жидким металлом фазой может быть только 2CoO·TiO<sub>2</sub>, температура плавления которого, согласно [7] 1575 °C, а согласно [8] – (1462 ± 15) °C.

В области III определены составы металла, находящегося в равновесии с оксидным расплавом (CoO и TiO<sub>2</sub>). Для расчета активностей компонентов расплава в этой оксидной системе использовалось приближение теории совершенных ионных растворов. Отметим, что результат расчета с использованием столь простого подхода несколько противоречит приводимым в справочнике [7] дан-

ным J.H. Strimple (1957) по диаграмме состояния системы CoO–TiO<sub>2</sub>.

Равновесными с жидким металлом твердыми оксидными фазами в областях IV, V, VI являются соответственно TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На линии 11–12 в равновесии с металлом находятся две твердые оксидные фазы Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (VI) и TiO (VII). Изотермы для TiO (VII) на рис. 3 не показаны.

Полученные диаграммы позволяют объяснить состав неметаллических включений в кобальте и его сплавах, а также корректировать процессы рафинирования металлического расплава и моделировать технологически необходимые фазовые равновесия.

#### Выводы

Посредством построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ) для систем Co–Cr–O, Co–V–O и Co–Ti–O проанализированы фазовые равновесия в этих системах. Оптимизированы параметры, использованные в процессе расчета диаграмм. Разработанные ПРКМ могут быть использованы для анализа технологических процессов, связанных с взаимодействием кислорода, хрома, ванадия и титана в жидком кобальте.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-00534.

#### Литература

1. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. дом МИСиС. – 2009. – 520 с.
2. Трофимов, Е.А. Физико-химический анализ фазовых равновесий в системах Co–C–O, Co–Si–O, Co–Al–O и Co–C–Si–O при температурах существования жидкого металла / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // Вест. Юж.-Урал. гос. ун-та. Сер. «Металлургия». – 2006. – Вып. 7, № 10 (65) – С. 15–18.
3. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

4. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов: пер. с англ / Е.Т. Туркдоган. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.

5. Jacob, K.T. *Thermodynamic Properties and Phase Boundaries of Co–O Solutions* / K.T. Jacob, J.P. Hajra // *Zeitschrift für Metallkunde* – 1985. – Vol. 76. – С. 709–713.

6. Физико-химические свойства окислов: справ. /

под ред. Г.В. Самсонова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

7. Диаграммы состояния силикатных систем: справ. Вып.1: Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева – Л.: Наука. Ленингр. отд., 1969. – 822 с.

8. Глушко, В.П. Термические константы веществ. База данных / В.П. Глушко. – <http://www.chem.msu.su/>.

**Трофимов Евгений Алексеевич**, кандидат химических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: tea7510@gmail.com.

**Михайлов Геннадий Георгиевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76. Тел.: (351)2679491. E-mail: mikhailovgg@susu.ac.ru.

---

**Bulletin of the South Ural State University**  
**Series “Metallurgy”**  
**2013, vol. 13, no. 2, pp. 6–10**

---

## **ANALYSIS OF PHASE EQUILIBRIA IN THE Co–Cr–O, Co–V–O AND Co–Ti–O SYSTEMS UNDER THE CONDITION OF EXISTENCE OF COBALT MELT**

**E.A. Trofimov**, South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Chelyabinsk region, Russian Federation, tea7510@gmail.com,

**G.G. Mikhailov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mikhailovgg@susu.ac.ru

Using thermodynamic calculations, the surfaces of components solubility in metal melt for the Co–Cr–O, Co–V–O and Co–Ti–O systems are plotted. The surfaces plotted can be used for analysis of technological processes related to interaction of oxygen, chromium, vanadium and titanium in cobalt melt.

*Keywords: cobalt melt, chromium, vanadium, titanium, oxygen, thermodynamic calculations.*

### **References**

1. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISiS, 2009. 520 p.

2. Trofimov E.A., Mikhailov G.G. Physico-chemical analysis of the phase equilibria in the Co–C–O, Co–Si–O, Co–Al–O and Co–C–Si–O systems at temperatures of existence liquid metal [Fiziko-khimicheskiy analiz fazovykh ravnesiy v sistemakh Co–S–O, Co–Si–O, Co–Al–O i Co–S–Si–O pri temperaturakh sushchestvovaniya zhidkogo metalla]. *Bulletin of the South Ural State University. Series “Metallurgy”*, 2006, no. 10 (65), issue 7, pp. 15–18.

3. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of the Metals]. Moscow, Metallurgiya, 1975. 504 p.

4. Turkdogan E.T. *Fizicheskaya khimiya vysokotemperaturnykh protsessov* [Physical Chemistry of High Temperature Processes]. Moscow, Metallurgiya, 1985. 344 p.

5. Jacob K.T., Hajra J.P. Thermodynamic Properties and Phase Boundaries of Co–O Solutions. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1985, vol. 76, pp. 709–713.

---

6. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov* [Physico-Chemical Properties of Oxides]. Ed. by G.V. Samsonov. Moscow, Metallurgiya, 1978. 472 p.

7. Toropov N.A., Barzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem: Spravochnik. Vyp. 1. Dvoynye sistemy* [Phase Diagrams of Silicate Systems: A Handbook. Issue 1. Binary Systems]. Leningrad, Nauka, 1969. 822 p.

8. Glushko V.P. *Termicheskie konstanty veshchestv. Baza dannykh* [Thermal Constants of Substances. The Database]. Available at: <http://www.chem.msu.su/>.

*Поступила в редакцию 19 сентября 2013 г.*