

# Раскисление сплавов системы Ni-Cr алюминием и титаном\*

Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
г. Москва, Российская Федерация  
[vdashev@imet.ac.ru](mailto:vdashev@imet.ac.ru); [a.a.aleksandrov@gmail.com](mailto:a.a.aleksandrov@gmail.com); [leo@presidium.ras.ru](mailto:leo@presidium.ras.ru)

**Аннотация.** Проведен термодинамический анализ процесса раскисления расплавов системы Ni-Cr алюминием и титаном. С ростом содержания хрома в расплаве возрастает минимальная концентрация кислорода. Алюминий при малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, которая определяется содержанием хрома. При содержании алюминия выше ~0,01% для всех сплавов уже он определяет растворимость кислорода в расплаве. Минимальные значения концентрации кислорода достигаются при содержании алюминия ~0,2%. Для сплавов Ni-10%Cr, Ni-20%Cr и Ni-30%Cr минимальная концентрация кислорода составляет  $1,77 \cdot 10^{-3}$ ,  $7,15 \cdot 10^{-3}$  и  $9,51 \cdot 10^{-3}$ % соответственно. Титан при малых содержаниях тоже практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, которая определяется содержанием хрома. При содержании титана выше 0,01–0,03% в зависимости от состава сплава уже титан определяет растворимость кислорода в расплаве. Минимальные значения концентрации кислорода достигаются при содержании титана 0,565% и 0,635% в зависимости от состава сплава. Для сплавов Ni-10%Cr, Ni-20%Cr и Ni-30%Cr минимальная концентрация кислорода составляет  $2,53 \cdot 10^{-3}$ %,  $6,95 \cdot 10^{-3}$ % и  $5,86 \cdot 10^{-3}$ % соответственно.

**Ключевые слова:** никель, хром, расплавы, кислород, алюминий, титан, раскисление.

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Ni-Cr используются в современной технике [1, 2]. Широкое применение нашли жаростойкие сплавы, содержащие, в частности, алюминий и титан. Алюминий и титан не только легирующие элементы, но одновременно и элементы-раскислители. Качество никелевых сплавов в значительной степени определяется чистотой металла по примесям, в частности, по кислороду. Получение готового металла с минимальной концентрацией кислорода является основной задачей процесса раскисления.

В легированных хромом никелевых сплавах содержание хрома может составлять 10-30%. При содержании в жидком никеле хрома ~2% наблюдается минимум на кривой растворимости кислород, дальнейшее повышение содержания хрома приводит к повышению растворимости кислорода [3]. Представляет научный и практический интерес исследование термодинамики растворов кислорода в сплавах системы Ni-Cr, содержащих алюминий и титан.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

При раскислении жидкого никеля хромом продуктом реакции при содержании хрома выше 0,01% является ок-

сид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [4]



$$K_{\text{Cr}} = \frac{([\% \text{Cr}] \cdot f_{\text{Cr}})^2 ([\% \text{O}] \cdot f_{\text{O}})^3}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}$$

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

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Cr}} = \frac{1}{3} \{ \lg K_{\text{Cr}} + \lg a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2 \lg [\% \text{Cr}] - [2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}}] \times \\ \times [\% \text{Cr}] - [3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Cr}}^{\text{O}}] [\% \text{O}] - 3r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2 \}, \quad (2)$$

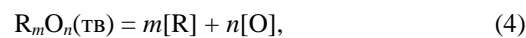
где  $e_i^j$  – параметр взаимодействия первого порядка, а  $r_i^j$  – параметр взаимодействия второго порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах [5]. Поскольку оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 1873 К твердый ( $T_{\text{пл}} = 2603$  К [6])  $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$ . Величину  $[\% \text{O}]$  в правой части уравнения (2) можно выразить через отношение  $(K_{\text{Cr}}/[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2 f_{\text{O}}^3)^{1/3}$ . При  $[\% \text{O}] \rightarrow 0$  коэффициент активности  $f_{\text{O}} \rightarrow 1$ . В связи с малостью величины  $[\% \text{O}]$  можно принять  $(K_{\text{Cr}}/[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2 f_{\text{O}}^3) \approx (K_{\text{Cr}}/[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2)$ . Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [7]. Тогда уравнение (2) примет вид

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Cr}} = \frac{1}{3} \{ \lg K_{\text{Cr}} - 2 \lg [\% \text{Cr}] - [2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}}] [\% \text{Cr}] - \\ - [3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Cr}}^{\text{O}}] (K_{\text{Cr}}/[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2)^{1/3} - 3r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2 \}. \quad (2a)$$

В сплавах системы Ni-Cr при низких содержаниях элемента-раскислителя R в расплаве хром может быть более сильным раскислителем. В этом случае уравнение (2a) примет вид

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Cr+R}} = \frac{1}{3} \{ \lg K_{\text{Cr}} - 2 \lg [\% \text{Cr}] - [2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}}] [\% \text{Cr}] - \\ - [2e_{\text{R}}^{\text{R}} + 3e_{\text{O}}^{\text{R}}] [\% \text{R}] - [3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Cr}}^{\text{O}}] (K_{\text{Cr}}/[\% \text{Cr}]^2 f_{\text{Cr}}^2)^{1/3} - \\ - 3r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2 \} = \lg [\% \text{O}]_{\text{Cr}} - [\frac{2}{3}e_{\text{R}}^{\text{R}} + e_{\text{O}}^{\text{R}}] [\% \text{R}]. \quad (3)$$

Взаимодействие элемента-раскислителя с кислородом при более высоких его содержаниях в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, описывается реакцией



$$K_{\text{R}} = \frac{([\% \text{R}] \cdot f_{\text{R}})^m ([\% \text{O}] \cdot f_{\text{O}})^n}{a_{\text{R}_m\text{O}_n}}$$

Концентрация кислорода, равновесная с заданным содержанием элемента-раскислителя, может быть рассчита-

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-03-00641 А. Статья публикуется по рекомендации программного комитета Международной научно-практической конференции "Материаловедение и металлургические технологии" (RusMetalCon-2018), <https://rusmetalcon.susu.ru>

на по уравнению

$$\lg [\%O]_{R+Cr} = \frac{1}{n} \{ \lg K_R + \lg a_{R_nO_n} - m \lg [\%R] - [me_R^R + ne_O^R][\%R] - [me_R^{Cr} + ne_O^{Cr}][\%Cr] - [ne_O^O + me_R^O] (K_R / [\%R]^m f_R^m)^{1/n} - nr_O^{Cr} [\%Cr]^2 - mr_O^R [\%R]^2 \} \quad (5)$$

Совместное решение уравнений (3) и (5) позволяет определить содержание элемента-раскислителя, при котором происходит смена механизма процесса раскисления. Такой подход носит формальный характер, так как смена механизма процесса раскисления происходит в некотором интервале содержаний элемента-раскислителя [8].

Рассмотрим термодинамику процесса раскисления расплавов системы Ni-Cr алюминием и титаном. Значения констант равновесия реакции раскисления жидкого никеля хромом, алюминием и титаном, значения коэффициентов активности и параметров взаимодействия, характеризующие растворы кислорода, приведены в табл. 1.

Для расплавов системы Ni-Cr можно выделить три наиболее часто встречающихся состава основы сплавов: Ni-10%Cr, Ni-20%Cr и Ni-30%Cr [14, 15]. В жидком никеле при 1873 К растворимость кислорода составляет 0,6% [16, 17]. Равновесная концентрация кислорода, рассчитанная по уравнению (2а) с учетом значений величины константы равновесия реакции (1) и параметров взаимодействия (табл. 1),

$$\lg [\%O]_{Cr} = -2,605 - \frac{2}{3} \lg [\%Cr] + 0,144 [\%Cr] + 8,277 \cdot 10^{-4} [\%Cr]^{2/3} - 2,415 \cdot 10^{-3} [\%Cr]^2 \quad (26)$$

составит: для сплава Ni-10%Cr  $[O] = 0,854 \cdot 10^{-2}\%$ ; для сплава Ni-20%Cr  $[O] = 2,825 \cdot 10^{-2}\%$ ; для сплава Ni-30%Cr  $[O] = 3,723 \cdot 10^{-2}\%$ .

Таблица 1

Константы равновесия реакций раскисления расплавов никеля, коэффициенты активности и параметры взаимодействия при 1873 °К

Параметр (оксид)	Значение	Параметр	Значение
$\lg K_{Cr} (Cr_2O_3)$	-7,815 [4]	$e_{Al}^{Cr}$	$2,53 \cdot 10^{-2}$ [12]
$\lg K_{Al} (Al_2O_3)$	-13,739 [9]	$e_{O}^{Al}$	-1,47 [11]
$\lg K_{Ti(I)} (TiO_2)$	-7,581 [9]	$e_{Al}^O$	-2,488 [11]
$\lg K_{Ti(II)} (Ti_3O_5)$	-19,621 [9]	$e_{Ti}^{Ti}$	0,08 [9]
$\lg K_{Ti(III)} (Ti_2O_3)$	-11,597 [9]	$e_{Cr}^{Ti}$	0,06 [10]
$e_O^O$	0 [10]	$e_{Ti}^{Cr}$	0,055 [10]
$e_{Cr}^{Cr}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$ [10]	$e_O^{Cr}$	-0,51 [13]
$e_{Cr}^O$	-0,15 [3]	$e_{Ti}^O$	-1,535 [13]
$e_O^{Cr}$	-0,50 [3]	$r_O^{Cr}$	$2,415 \cdot 10^{-3}$ [3]
$e_{Al}^{Al}$	0,085 [11]	$r_O^{Al}$	0,27 [13]
$e_{Cr}^{Al}$	$4,47 \cdot 10^{-2}$ [12]	$r_O^{Ti}$	0,036 [13]

При раскислении расплавов Ni-10%Cr, Ni-20%Cr и Ni-30%Cr алюминием при весьма низких его содержаниях, когда хром является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома и алюминия, можно рассчитать по уравнению

(3). С учетом значений параметров взаимодействия (табл. 1) уравнение (3) примет вид:

$$\begin{aligned} \lg [\%O]_{10\%Cr+Al} &= -2,068 + 1,440 [\%Al]; \\ \lg [\%O]_{20\%Cr+Al} &= -1,549 + 1,440 [\%Al]; \\ \lg [\%O]_{30\%Cr+Al} &= -1,429 + 1,440 [\%Al]. \end{aligned}$$

При более высоких содержаниях алюминия в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием алюминия и хрома, можно рассчитать по уравнению (5). Оксид  $Al_2O_3$  при 1873 К твердый ( $T_{пл} = 2327$  К [18]), поэтому  $a_{Al_2O_3} = 1$ . С учетом величины константы равновесия реакции раскисления алюминием и параметров взаимодействия (табл. 1) уравнение (5) соответственно для расплавов Ni-10%Cr, Ni-20%Cr и Ni-30%Cr примет вид:

$$\begin{aligned} \lg [\%O]_{Al+10\%Cr} &= -3,490 - \frac{2}{3} \lg [\%Al] + 1,413 [\%Al] + 4,365 \cdot 10^{-5} [\%Al]^{2/3} - 0,27 [\%Al]^2; \\ \lg [\%O]_{Al+20\%Cr} &= -2,883 - \frac{2}{3} \lg [\%Al] + 1,413 [\%Al] + 4,365 \cdot 10^{-5} [\%Al]^{2/3} - 0,27 [\%Al]^2; \\ \lg [\%O]_{Al+30\%Cr} &= -2,759 - \frac{2}{3} \lg [\%Al] + 1,413 [\%Al] + 4,365 \cdot 10^{-5} [\%Al]^{2/3} - 0,27 [\%Al]^2. \end{aligned}$$

Решая совместно уравнения (3) и (5) можно определить содержание алюминия  $[\%Al]^*$ , при котором происходит смена механизма реакции раскисления. При решении уравнений в первом приближении пренебрегаем членами, содержащими параметры взаимодействия, в связи с их малостью, тогда для сплава Ni-10%Cr  $[Al]^* = 7,375 \cdot 10^{-3}\%$ ; для сплава Ni-20%Cr  $[Al]^* = 0,997 \cdot 10^{-2}\%$ ; для сплава Ni-30%Cr  $[Al]^* = 1,012 \cdot 10^{-2}\%$ .

Рассчитанные по уравнениям (3) и (5) равновесные концентрации кислорода в расплавах Ni-10%Cr, Ni-20%Cr и Ni-30%Cr при 1873 К приведены на рис. 1 в сравнении с данными о растворимости кислорода в расплавах Ni-Al.

Зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия в жидком никеле при 1873 К может быть описана уравнением [9]:

$$\lg [\%O]_{Al} = -4,580 - \frac{2}{3} \lg [\%Al] + 1,413 [\%Al] + 4,365 \cdot 10^{-5} [\%Al]^{2/3} - 0,27 [\%Al]^2 \quad (6)$$

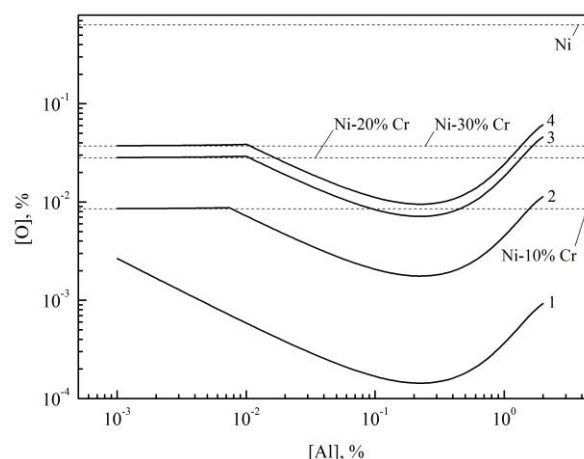


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия в никеле и расплавах системы Ni-Cr при 1873 °К. Cr, %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30

Как видно из приведенных данных, с ростом содержания хрома в сплавах растворимость кислорода растет. Как

было отмечено выше, при повышении содержания хрома в расплаве выше ~2% растворимость кислорода повышается [3], поэтому при 30% хрома в расплаве растворимость кислорода выше, чем при 10%. Алюминий при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, которая определяется содержанием хрома. При содержании алюминия выше ~0,01% для всех сплавов уже он определяет растворимость кислорода в расплаве. Раскислительная способность алюминия для сплавов Ni-Cr существенно ниже, чем для чистого никеля. Это связано с тем, что хром, как отмечено выше, повышает растворимость кислорода в расплаве.

Кривые растворимости кислорода проходят через минимум. Содержания алюминия, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [19]

$$[\%R]' = - \frac{m}{2,3(m e_R^R + n e_O^R)}, \quad (7)$$

где  $m$  и  $n$  – коэффициенты в формуле оксида  $R_mO_n$ . В случае оксида  $Al_2O_3$  уравнение (7) примет вид:

$$[\%Al]' = - \frac{2}{2,3(2e_{Al}^{Al} + 3e_{O}^{Al})}. \quad (7a)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (7a) значения содержаний алюминия в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода:

Cr, %	0	10	20	30
[Al]', %	0,205	0,205	0,205	0,205
[%O] <sub>мин</sub>	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$7,15 \cdot 10^{-3}$	$9,51 \cdot 10^{-3}$

С ростом содержания алюминия выше 0,205% растворимость кислорода в расплавах возрастает.

При раскислении расплавов Ni-10%Cr, Ni-20%Cr и Ni-30%Cr титаном при весьма низких его содержаниях, когда хром является более сильным раскислителем, концентрация кислорода, равновесная с заданным содержанием хрома и титана, рассчитанная по уравнению (3), соответственно составит:

$$\lg[\%O]_{10\%Cr+Ti} = -2,068 + 0,47[\%Ti];$$

$$\lg[\%O]_{20\%Cr+Ti} = -1,549 + 0,47[\%Ti];$$

$$\lg[\%O]_{30\%Cr+Ti} = -1,429 + 0,47[\%Ti].$$

При более высоких содержаниях титана в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием титана и хрома, в зависимости от содержания титана и продукта реакции раскисления можно рассчитать по уравнениям:

продукт TiO<sub>2</sub>

$$\begin{aligned} \lg[\%O]_{Ti+Cr} &= \frac{1}{2} \lg K_{Ti(O)} + \frac{1}{2} a_{TiO_2} - \frac{1}{2} \lg[\%Ti] - \\ &- \left[ \frac{1}{2} e_{Ti}^{Ti} + e_{O}^{Ti} \right] [\%Ti] - \left[ \frac{1}{2} e_{Ti}^{Cr} + e_{O}^{Cr} \right] [\%Cr] - \\ &- \left[ \frac{1}{2} e_{Ti}^{O} + e_{O}^{O} \right] \left( K_{Ti(O)} / [\%Ti] f_{Ti} \right)^{1/2} - r_{O}^{Ti} [\%Ti]^2 - \\ &- r_{O}^{Cr} [\%Cr]^2. \end{aligned} \quad (8)$$

продукт Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

$$\begin{aligned} \lg[\%O]_{Ti+Cr} &= \frac{1}{3} \lg K_{Ti(O)} + \frac{1}{3} a_{Ti_3O_5} - \frac{1}{3} \lg[\%Ti] - \\ &- \left[ \frac{1}{3} e_{Ti}^{Ti} + e_{O}^{Ti} \right] [\%Ti] - \left[ \frac{1}{3} e_{Ti}^{Cr} + e_{O}^{Cr} \right] [\%Cr] - \\ &- \left[ \frac{1}{3} e_{Ti}^{O} + e_{O}^{O} \right] \left( K_{Ti(O)} / [\%Ti]^3 f_{Ti}^3 \right)^{1/3} - r_{O}^{Ti} [\%Ti]^2 - \\ &- r_{O}^{Cr} [\%Cr]^2. \end{aligned} \quad (9)$$

продукт Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$\begin{aligned} \lg[\%O]_{Ti+Cr} &= \frac{1}{3} \lg K_{Ti(O)} + \frac{1}{3} a_{Ti_2O_3} - \frac{1}{3} \lg[\%Ti] - \\ &- \left[ \frac{1}{3} e_{Ti}^{Ti} + e_{O}^{Ti} \right] [\%Ti] - \left[ \frac{1}{3} e_{Ti}^{Cr} + e_{O}^{Cr} \right] [\%Cr] - \\ &- \left[ \frac{1}{3} e_{Ti}^{O} + e_{O}^{O} \right] \left( K_{Ti(O)} / [\%Ti]^2 f_{Ti}^2 \right)^{1/3} - r_{O}^{Ti} [\%Ti]^2 - \\ &- r_{O}^{Cr} [\%Cr]^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Оксиды TiO<sub>2</sub> ( $T_{пл} = 2185$  К [20]), Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ( $T_{пл} = 2050$  К [20]), Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $T_{пл} = 2110$  К [20]) при 1873 К твердые, поэтому  $a_{TiO_2} = 1$ ,  $a_{Ti_3O_5} = 1$ ,  $a_{Ti_2O_3} = 1$ . С учетом величины константы равновесия реакций раскисления титаном и параметров взаимодействия (табл. 1) уравнения (8)–(10) примут вид:

продукт TiO<sub>2</sub>

$$\lg[\%O]_{Ti+10\%Cr} = -2,807 - \frac{1}{2} \lg[\%Ti] + 0,470[\%Ti] + 1,243 \cdot 10^{-4} / [\%Ti]^{1/2} - 0,036[\%Ti]^2;$$

$$\lg[\%O]_{Ti+20\%Cr} = -2,307 - \frac{1}{2} \lg[\%Ti] + 0,470[\%Ti] + 1,243 \cdot 10^{-4} / [\%Ti]^{1/2} - 0,036[\%Ti]^2;$$

$$\lg[\%O]_{Ti+30\%Cr} = -2,289 - \frac{1}{2} \lg[\%Ti] + 0,470[\%Ti] + 1,243 \cdot 10^{-4} / [\%Ti]^{1/2} - 0,036[\%Ti]^2.$$

продукт Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

$$\lg[\%O]_{Ti+10\%Cr} = -2,996 - \frac{3}{5} \lg[\%Ti] + 0,462[\%Ti] + 1,097 \cdot 10^{-4} / [\%Ti]^{3/5} - 0,036[\%Ti]^2;$$

$$\lg[\%O]_{Ti+20\%Cr} = -2,551 - \frac{3}{5} \lg[\%Ti] + 0,462[\%Ti] + 1,097 \cdot 10^{-4} / [\%Ti]^{3/5} - 0,036[\%Ti]^2;$$

$$\lg[\%O]_{Ti+30\%Cr} = -2,588 - \frac{3}{5} \lg[\%Ti] + 0,462[\%Ti] + 1,097 \cdot 10^{-4} / [\%Ti]^{3/5} - 0,036[\%Ti]^2.$$

продукт Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$\lg[\%O]_{Ti+10\%Cr} = -2,974 - \frac{2}{3} \lg[\%Ti] + 0,457[\%Ti] + 1,394 \cdot 10^{-4} / [\%Ti]^{2/3} - 0,036[\%Ti]^2;$$

$$\lg[\%O]_{Ti+20\%Cr} = -2,565 - \frac{2}{3} \lg[\%Ti] + 0,457[\%Ti] + 1,394 \cdot 10^{-4} / [\%Ti]^{2/3} - 0,036[\%Ti]^2;$$

$$\lg[\%O]_{Ti+30\%Cr} = -2,639 - \frac{2}{3} \lg[\%Ti] + 0,457[\%Ti] + 1,394 \cdot 10^{-4} / [\%Ti]^{2/3} - 0,036[\%Ti]^2.$$

Решая совместно уравнения (8) и (9) можно определить точку равновесия TiO<sub>2</sub> ↔ Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, а решая совместно уравнения (9) и (10) можно определить точку равновесия Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ↔ Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ниже приведены содержания титана ([Ti]<sup>\*\*</sup>), отвечающие точкам равновесия:

Сплав	Ni-10%Cr	Ni-20%Cr	Ni-30%Cr
[Ti] <sup>**</sup> , %			
(TiO <sub>2</sub> ↔ Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> )	$1,297 \cdot 10^{-2}$	$0,366 \cdot 10^{-2}$	$0,103 \cdot 10^{-2}$
[Ti] <sup>**</sup> , %			
(Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ↔ Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2,128	0,600	0,169

Решая совместно уравнения (3) последовательно с уравнениями (8)–(10), можно определить содержание титана ([Ti]<sup>\*</sup>), при котором происходит смена механизма реакции раскисления:

Сплав	Ni-10%Cr	Ni-20%Cr	Ni-30%Cr
[Ti] <sup>*</sup> , %			
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ↔ TiO <sub>2</sub> )	$3,332 \cdot 10^{-2}$	$3,054 \cdot 10^{-2}$	$1,907 \cdot 10^{-2}$
[Ti] <sup>*</sup> , %			
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ↔ Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> )	$2,847 \cdot 10^{-2}$	$2,144 \cdot 10^{-2}$	$1,172 \cdot 10^{-2}$
[Ti] <sup>*</sup> , %			
(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ↔ Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$4,383 \cdot 10^{-2}$	$2,991 \cdot 10^{-2}$	$1,531 \cdot 10^{-2}$

Поскольку эти содержания находятся в концентрационном интервале, в котором продуктом раскисления является оксид Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, можно заключить, что смена механизма реакции раскисления происходит при содержании титана  $2,847 \cdot 10^{-2}\%$  для сплава Ni-10%Cr,  $2,144 \cdot 10^{-2}\%$  для сплава Ni-20%Cr и  $1,172 \cdot 10^{-2}\%$  для сплава Ni-30%Cr.

Рассчитанные по уравнениям (8)–(10) равновесные концентрации кислорода в расплавах Ni-10%Cr, Ni-20%Cr и Ni-30%Cr при 1873 К приведены на рис. 2 в сравнении с данными о растворимости кислорода в расплавах системы Ni-Ti. Зависимость концентрации кислорода от содержания титана в жидком никеле при 1873 К может быть описана уравнениями [9]:

продукт TiO<sub>2</sub>  

$$\lg[\%O]_{Ti} = -3,790 - \frac{1}{2}\lg[\%Ti] + 0,470[\%Ti] + 1,243 \cdot 10^{-4}/[\%Ti]^{1/2} - 0,036[\%Ti]^2;$$

продукт Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>  

$$\lg[\%O]_{Ti} = -3,924 - \frac{3}{5}\lg[\%Ti] + 0,462[\%Ti] + 1,097 \cdot 10^{-4}/[\%Ti]^{3/5} - 0,036[\%Ti]^2;$$

продукт Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  

$$\lg[\%O]_{Ti} = -3,866 - \frac{2}{3}\lg[\%Ti] + 0,457[\%Ti] + 1,394 \cdot 10^{-4}/[\%Ti]^{2/3} - 0,036[\%Ti]^2.$$

Как было отмечено выше, при повышении содержания хрома в расплаве выше ~2% растворимость кислорода повышается [3]. Титан при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, которая определяется содержанием хрома. При содержании титана выше 0,01–0,03% в зависимости от состава сплава уже титан определяет растворимость кислорода в расплаве. Раскислительная способность титана для сплавов Ni-Cr существенно ниже, чем для чистого никеля.

Кривые растворимости кислорода проходят через минимум. Содержания титана, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению (7). Для чистого никеля и сплава Ni-10%Cr минимум приходится на область существования оксида Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, а для сплавов Ni-20%Cr и Ni-30%Cr – на область существования оксида Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этом случае уравнение (7) примет вид:

для Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>: 
$$[Ti]' = -\frac{3}{2,3(3e_{Ti}^{Ti} + 5e_{O}^{Ti})}, \quad (76)$$

для Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 
$$[Ti]' = -\frac{2}{2,3(2e_{Ti}^{Ti} + 3e_{O}^{Ti})}. \quad (7в)$$

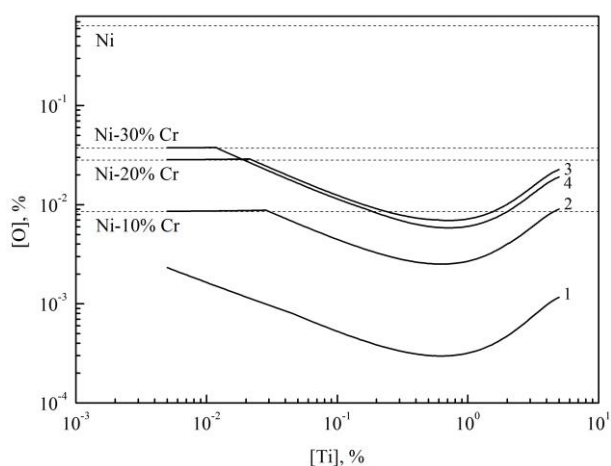


Рис. 2. Зависимость концентрации кислорода от содержания титана в никеле и расплавах системы Ni-Cr при 1873 °К. Cr, %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30

Ниже приведены рассчитанные по уравнениям (76) и (7в) значения содержаний титана в точках минимума и соответствующие им концентрации кислорода:

Cr, %	0	10	20	30
[Ti]'	0,565	0,565	0,635	0,635
[%O] <sub>мин</sub>	2,98·10 <sup>-4</sup>	2,53·10 <sup>-3</sup>	6,95·10 <sup>-3</sup>	5,86·10 <sup>-3</sup>

С ростом содержания титана выше 0,565% и 0,635% (в зависимости от состава оксидной фазы) растворимость кислорода в расплавах возрастает.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамический анализ растворимости кислорода в расплавах системы Ni-Cr показал, что в расплавах системы Ni-Cr растворимость кислорода выше, чем в чистом никеле. Она тем выше, чем выше содержание хрома.

Алюминий при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, которая определяется содержанием хрома. При содержании алюминия выше ~0,01% для всех сплавов уже он определяет растворимость кислорода в расплаве. Минимальные значения концентрации кислорода достигаются при содержании алюминия ~0,2%. Минимальная концентрация кислорода для сплавов Ni-10%Cr, Ni-20%Cr и Ni-30%Cr составляет 1,77·10<sup>-3</sup>, 7,15·10<sup>-3</sup> и 9,51·10<sup>-3</sup>% соответственно.

Титан при малых содержаниях тоже практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, которая определяется содержанием хрома. При содержании титана выше 0,01–0,03% в зависимости от состава сплава уже титан определяет растворимость кислорода в расплаве. Минимальные значения концентрации кислорода достигаются при содержании титана 0,565% и 0,635% в зависимости от состава сплава. Для сплавов Ni-10%Cr, Ni-20%Cr и Ni-30%Cr минимальная концентрация кислорода составляет 2,53·10<sup>-3</sup>%, 6,95·10<sup>-3</sup>% и 5,86·10<sup>-3</sup>% соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные сплавы / Ф.Ф. Химушин. – М.: Металлургия. 1969. 752 с.
2. Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы / С.Б. Масленков. – М.: Металлургия. 1983. 191 с.
3. Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах Ni-Cr / В.Я. Дашевский, К.В. Григорович, П.В. Красовский, Н.Н. Макарова, В.И. Кашин // ДАН. 1998. Т. 359. № 2. С. 212–213.
4. Dashevskii V.Ya. Deoxidation Equilibrium of Chromium in Liquid Iron-Nickel Alloys / V.Ya. Dashevskii, A.G. Kanevskii, N.N. Makarova, K.V. Grigorovitch, V.I. Kashin // ISIJ International, 2005. V. 45. No 12. P. 1783–1788. DOI: 10.2355/isijinternational.45.1783
5. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
6. Лякишев Н.П. Металлургия хрома. / Н.П. Лякишев, М.И. Гасик. – М.: ЭЛИЗ, 1999. – 582 с.
7. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
8. Дашевский В.Я. Физико-химические основы раскисления железоникелевых сплавов. – М.: Физматлит., 2011. – 152 с.
9. Александров А.А. Термодинамика растворов кислорода в расплавах никеля, содержащих алюминий и титан / А.А. Александров, В.Я. Дашевский, Л.И. Леонтьев // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59, №7. – С. 485–490.



10. The Thermodynamics of Dilute Liquid Nickel Alloys / G.K. Sigworth, J.F. Elliott, G. Vaughn, G.H. Geiger // Metallurgical Soc. CIM. – 1977. – P. 104-110. DOI: 10.1179/cm.1977.16.1.104

11. Ishii F. Equilibrium between Aluminum and Oxygen in Liquid Nickel and Nickel-Iron Alloy / F. Ishii, S. Ban-ya // Tetsu to Hagane. – 1995. – Vol. 81, no.1. – P. 22-27. DOI: 10.2355/tetsutohagane1955.81.1\_22

12. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть II. Оценка параметров взаимодействия элементов в никелевых сплавах // Электротехнология. – 2009. – №2. – С. 29-38.

13. Janke D. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasisschmelzen / D. Janke, W.A. Fischer // Arch. Eisenhüttenw. – 1975. – Vol. 46, no.5. – P. 297-302. DOI: 10.1002/srin.197503631

14. Каблов Е.Н. Никелевые жаропрочные сплавы для литья лопаток с направленной и монокристаллической структурой. Часть 1. / Е.Н. Каблов, И.Л. Светлов, Н.В. Петрушин // Материаловедение. – 1997. – №4. – С. 32-39.

15. Логунов А.В. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисковых газовых турбин. / А.В. Логунов, Ю.А. Шмотин. – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.

16. Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах систем Fe-Ni, Fe-Co и Co-Ni / В.Я. Дашевский, А.А. Александров, Л.И. Леонтьев // Известия вузов. Черная металлургия. – 2015. – №1. – С. 54-60.

17. Григорян В.А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.

18. Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов. / Н.П. Лякишев, М.И. Гасик. – М.: Элиз, 2005. – 448 с.

19. Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe-Co / В.Я. Дашевский, А.А. Александров, Л.И. Леонтьев // Известия вузов. Черная металлургия. – 2014. – vol. 57, №5. – С. 33-41.

20. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.

DOI: 10.24892/RIJE/20180402

## Deoxidation of Ni-Cr Alloys with Aluminum and Titanium

Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont`ev L.I.

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences  
Moscow, Russian Federation

[vdashev@imet.ac.ru](mailto:vdashev@imet.ac.ru); [a.a.aleksandrov@gmail.com](mailto:a.a.aleksandrov@gmail.com); [leo@presidium.ras.ru](mailto:leo@presidium.ras.ru)

**Abstract.** Thermodynamic analysis of the deoxidation process of Ni-Cr melts with aluminum and titanium was carried out. With the increase of chromium content in the melt, the minimum oxygen concentration increases. Aluminum at very low levels practically does not affect the concentration of oxygen in the melt, which is determined by the chromium content. At aluminum content is above ~0.01% for all alloys, aluminum already determines the solubility of oxygen in the melt. The minimum values of the oxygen concentration are achieved with an aluminum content of ~0.2%. For Ni-10% Cr, Ni-20% Cr and Ni-30% Cr alloys, the minimum oxygen concentration is  $1,77 \cdot 10^{-3}$ ,  $7,15 \cdot 10^{-3}$  and  $9,51 \cdot 10^{-3}$ %, respectively. Titanium at low levels also practically does not affect the concentration of oxygen in the melt, which is determined by the chromium content. At titanium content above 0.01-0.03%, depending on the alloy composition, titanium already determines the solubility of the oxygen in the melt. The minimum values of the oxygen concentration are achieved with a titanium content of 0,565% and 0,635%, depending on the alloy composition. For Ni-10% Cr, Ni-20% Cr and Ni-30% Cr alloys, the minimum oxygen concentration is  $2,53 \cdot 10^{-3}$ %,  $6,95 \cdot 10^{-3}$ % and  $5,86 \cdot 10^{-3}$ %, respectively.

**Keywords:** nickel, chromium, melts, oxygen, aluminum, titanium, deoxidation.

### REFERENCES

1. Himushin F.F. *Zharoprochnye splavy* [Heat-resistant alloys], Moscow, Metallurgy, 1969, 752 p. (in Russ.)

2. Maslenkov S.B. *Zharoprochnye stali i splavy* [Heat-resistant steel and alloys], Moscow, Metallurgy, 1983, 191 p. (in Russ.)

3. Dashevsky V.Ya., Grigorovich K.V., Krasovsky P.V. et al. Thermodynamics of oxygen solutions in Ni-Cr melts [Termodinamika rastvorov kisloroda v rasplavakh Ni-Cr], *Doklady Akademii Nauk [Reports of the Academy of Sciences]*, 1998, vol. 359, no.2, pp. 212-213. (in Russ.)

4. Dashevskii V.Ya., Kanevskii A.G., Makarova N.N. et al. Deoxidation Equilibrium of Chromium in Liquid Iron-Nickel Alloys, *ISIJ International*, 2005, vol.45, no.12, pp. 1783-1788. DOI: 10.2355/isijinternational.45.1783

5. Lupis K. *Khimicheskaya termodinamika materialov* [Chemical thermodynamics of materials], Moscow, Metallurgy, 1989, 503 p. (in Russ.)

6. Lyakishev N.P., Gasik M.I. *Metallurgiya khroma* [Chromium metallurgy], Moscow, ELIZ, 1999, 582 p. (in Russ.)

7. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deacidification of metals], Moscow, Metallurgy, 1975, 504 p. (in Russ.)

8. Dashevsky V.Ya. *Fiziko-khimicheskie osnovy raskisleniya zhelezonikelevykh splavov* [Physical and chemical bases of deoxidation of iron-nickel alloys], Moscow, Fizmatlit., 2011, 152 p. (in Russ.)

9. A.A. Aleksandrov, V.Ya. Dashevsky, L.I. Leontiev Thermodynamics of oxygen solutions in nickel melts containing aluminum and titanium, *Steel in Translation*, 2016, vol.46, no.7, pp. 479-483. DOI: 10.3103/S0967091216070020

10. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The Thermodynamics of Dilute Liquid Nickel Alloys, *Metallurgical Soc. CIM*, 1977, pp. 104-110. DOI: 10.1179/cm.1977.16.1.104

11. Ishii F., Ban-ya S. Equilibrium between Aluminum and Oxygen in Liquid Nickel and Nickel-Iron Alloy, *Tetsu to Hagane*, 1995, vol.81, no.1, pp. 22-27. DOI: 10.2355/tetsutohagane1955.81.1.22

12. Belyanchikov L.N. A universal method of recalculating the values of the parameters of the interaction of elements from one alloy to another basis based on the theory of quasi-regular solutions. Part II. Estimation of the parameters of the interaction of elements in nickel alloys [Universal'naya metodika perescheta znacheniy parametrov vzaimodeystviya elementov s odnoy osnovy splava na druguyu na baze teorii kvaziregulyarnykh rastvorov. Chast' II. Otsenka parametrov vzaimodeystviya elementov v nikelovykh splavakh], *Elektrometallurgiya [Electrometallurgy]*, 2009, no.2, pp. 29-38. (in Russ.)

13. Janke D., Fischer W.A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasisschmelzen, *Arch. Eisenhüttenw.*, 1975, vol.46, no.5, pp. 297-302. DOI: 10.1002/srin.197503631

14. Kablov E.N. Svetlov I.L., Petrushin N.V. Nickel superalloys for casting blades with a directional and single-

crystal structure. Part 1. [Nikelevye zharoprochnye splavy dlya lit'ya lopatok s napravlennoy i monokristallicheskoy strukturoy. Chast' 1.], *Materialovedenie [Materials Science]*, 1997, no.4, pp. 32-39. (in Russ.)

15. Logunov A.V., Shmotin Yu.A. *Sovremennye zharoprochnye nikelovye splavy dlya diskovykh gazovykh turbin* [Modern high-temperature nickel alloys for gas disk turbines], Moscow, Science and technology, 2013, 264 p. (in Russ.)

16. Dashevsky V.Ya., Alexandrov A.A., Leontyev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in Fe-Ni, Fe-Co, and Co-Ni melts, *Steel in Translation*, 2015, vol.45, no.1, pp. 42-48. DOI: 10.3103/S0967091215010052

17. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical foundations of electric steel-making processes], Moscow, Metallurgy, 1987, 272 p. (in Russ.)

18. Lyakishev N.P., Gasik M.I. *Fizikokhimiya i tekhnologiya elektroferrosplavov* [Physicochemistry and technology of electroferroalloys], Moscow, Elise, 2005, 448 p. (in Russ.)

19. Dashevsky V.Ya., Alexandrov A.A., Leontyev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in the complex reduction of Fe-Co melts, *Steel in Translation*, 2014, vol.44, no.5, pp. 337-344. DOI: 10.3103/S0967091214050039

20. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Oxides thermodynamics], Moscow, Metallurgy, 1986. (in Russ.)

#### Библиографическое описание статьи

Дашевский В.Я. Раскисление сплавов системы Ni-Cr алюминием и титаном / В.Я. Дашевский, А.А. Александров, Л.И. Леонтьев // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2018. – Т.6, №4. – С. 7-12. DOI: 10.24892/RIJE/20180402

#### Reference to article

Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont`ev L.I. Deoxidation of Ni-Cr alloys with aluminum and titanium, *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*, 2018, vol.6, no.4, pp. 7-12. DOI: 10.24892/RIJE/20180402