УДК 66.021.97

СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ*

*Дашевский В.Я.^{1,2}, д.т.н., профессор кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих
промышленных технологий, зав. лабораторией (vdashev@imet.ac.ru)*

Александров А.А.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com)

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Проведен термодинамический анализ совместного влияния алюминия и титана на растворимость кислорода в расплавах на основе никеля. За счет образования комплексного оксида $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ титан усиливает раскислительную способность алюминия. Влияние титана проявляется при содержании алюминия до 0,01 %, при более высоких содержаниях алюминия только он определяет растворимость кислорода в расплаве. Оптимальное содержание титана порядка 0,2 %.

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

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-12-1008-1011

В современной технике широкое применение нашли жаростойкие никелевые сплавы, содержащие алюминий и титан. 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 настоящей работе впервые проведен термодинамический анализ совместного влияния алюминия и титана на растворимость кислорода в расплавах на основе никеля. При совместном раскислении алюминием и титаном преимущественное участие в реакции будет принимать алюминий. Оксиды алюминия и титана образуют комплексный оксид [1]

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 &= \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2, \\ \Delta G_{(1)}^\circ &= -17\,000 + 10,95T, \text{ Дж/моль}, \\ \lg K_{(1)} &= \lg \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} a_{\text{TiO}_2}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2}} = \frac{887,972}{T} - 0,572, \end{aligned} \quad (1)$$

который способствует участию титана в процессе раскисления.

При 1873 К соединение $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ находится в твердом состоянии ($T_{\text{пл}} = 2133 \text{ К}$ [2]), активность равна единице, $\lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} a_{\text{TiO}_2} = -0,098$.

Из уравнений констант равновесия реакций раскисления расплавов на основе никеля раздельно алюминием и титаном

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00641 А.

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв}) &= 2[\text{Al}]_{\text{Ni}} + 3[\text{O}]_{\text{Ni}}, \\ K_{(2)} &= \frac{([\% \text{Al}] f_{\text{Al}})^2 ([\% \text{O}] f_{\text{O}})^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{TiO}_2(\text{тв}) &= [\text{Ti}]_{\text{Ni}} + 2[\text{O}]_{\text{Ni}}, \\ K_{(3)} &= \frac{([\% \text{Ti}] f_{\text{Ti}}) ([\% \text{O}] f_{\text{O}})^2}{a_{\text{TiO}_2}}, \end{aligned} \quad (3)$$

могут быть определены активности кислорода в расплаве в зависимости от содержания алюминия и титана:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{O(Al)}} &= \lg([\% \text{O}] f_{\text{O}})_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \lg K_{(2)} + \frac{1}{3} \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \\ &- \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] - \frac{2}{3} e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Al}}} [\% \text{Al}] - \frac{2}{3} e_{\text{Al(Ni)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(2)}}{[\% \text{Al}]^2} f_{\text{Al}}^2 \right)^{1/3}; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{O(Ti)}} &= \lg([\% \text{O}] f_{\text{O}})_{\text{Ti}} = \frac{1}{2} \lg K_{(3)} + \frac{1}{2} \lg a_{\text{TiO}_2} - \\ &- \frac{1}{2} \lg[\% \text{Ti}] - \frac{1}{2} e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{Ti}}} [\% \text{Ti}] - \frac{1}{2} e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(3)}}{[\% \text{Ti}]^2} f_{\text{Ti}}^2 \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах.

В случае совместного раскисления алюминием и титаном активности кислорода, определяемые по уравнениям (4) и (5), равны. Следовательно, с учетом взаимного влияния алюминия и титана друг на друга можно записать

$$\begin{aligned} & \frac{1}{3} \lg K_{(2)} + \frac{1}{3} \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{2}{3} \lg [\% \text{ Al}] - \frac{2}{3} e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Al}}} [\% \text{ Al}] - \\ & - \frac{2}{3} e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Ti}}} [\% \text{ Ti}] - \frac{2}{3} e_{\text{Al(Ni)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(2)}}{[\% \text{ Al}]^2} f_{\text{Al}}^2 \right)^{1/3} = \\ & = \frac{1}{2} \lg K_{(3)} + \frac{1}{2} \lg a_{\text{TiO}_2} - \frac{1}{2} \lg [\% \text{ Ti}] - \frac{1}{2} e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{Ti}}} [\% \text{ Ti}] - \\ & - \frac{1}{2} e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{Al}}} [\% \text{ Al}] - \frac{1}{2} e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(3)}}{[\% \text{ Ti}]^2} f_{\text{Ti}}^2 \right)^{1/2}. \quad (6) \end{aligned}$$

Активность оксида титана из уравнения (1) при 1873 К равна

$$\lg a_{\text{TiO}_2} = -0,098 - \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3}. \quad (7)$$

Решая совместно уравнения (6) и (7), можно выразить активность глинозема через содержание алюминия и титана в расплаве:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = & -0,0588 - 0,4 \lg K_{(2)} + 0,6 \lg K_{(3)} + \\ & + 0,8 \lg [\% \text{ Al}] - 0,6 \lg [\% \text{ Ti}] + \left[0,8 e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Al}}} - 0,6 e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{Al}}} \right] \times \\ & \times [\% \text{ Al}] + \left[0,8 e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Ti}}} - 0,6 e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{Ti}}} \right] [\% \text{ Ti}] + \\ & + 0,8 e_{\text{Al(Ni)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(2)}}{[\% \text{ Al}]^2} f_{\text{Al}}^2 \right)^{1/3} - 0,6 e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(3)}}{[\% \text{ Ti}]^2} f_{\text{Ti}}^2 \right)^{1/2}. \quad (8) \end{aligned}$$

Концентрация кислорода в расплаве при раскислении только алюминием может быть рассчитана по уравнению

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{ O}]_{\text{Al}} = & \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(2)} + \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2 \lg [\% \text{ Al}] - \right. \\ & - \left[2 e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Al}}} + 3 e_{\text{O(Ni)}^{\text{Al}}} \right] [\% \text{ Al}] - \left[3 e_{\text{O(Ni)}^{\text{O}}} + 2 e_{\text{Al(Ni)}^{\text{O}}} \right] \times \\ & \times \left(\frac{K_{(2)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2 f_{\text{O}}^3} \right)^{1/3} - 3 r_{\text{O(Ni)}^{\text{Al}}} [\% \text{ Al}]^2 \left. \right\}, \quad (9) \end{aligned}$$

где r_i^j – параметр взаимодействия второго порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах.

При $[\% \text{ O}] \rightarrow 0, f_{\text{O}} \rightarrow 1$. В связи с малостью величины $[\% \text{ O}]$ можно принять $\left(\frac{K_{(2)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2 f_{\text{O}}^3} \right) \approx \left(\frac{K_{(2)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)$, тогда уравнение (9) примет вид

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{ O}]_{\text{Al}} = & \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(2)} + \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2 \lg [\% \text{ Al}] - \right. \\ & - \left[2 e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Al}}} + 3 e_{\text{O(Ni)}^{\text{Al}}} \right] [\% \text{ Al}] - \left[3 e_{\text{O(Ni)}^{\text{O}}} + 2 e_{\text{Al(Ni)}^{\text{O}}} \right] \times \\ & \times \left(\frac{K_{(2)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)^{1/3} - 3 r_{\text{O(Ni)}^{\text{Al}}} [\% \text{ Al}]^2 \left. \right\}. \quad (9a) \end{aligned}$$

При совместном раскислении алюминием и титаном с учетом полученной зависимости (8) и взаимного влияния элементов друг на друга уравнение (9a) примет вид

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{ O}]_{(\text{Al}+\text{Ti})} = & -0,0196 + 0,2 \lg K_{(2)} + 0,2 \lg K_{(3)} - \\ & - 0,4 \lg [\% \text{ Al}] - 0,2 \lg [\% \text{ Ti}] - \\ & - \left[0,4 e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Al}}} + 0,2 e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{Al}}} + e_{\text{O(Ni)}^{\text{Al}}} \right] [\% \text{ Al}] - \\ & - \left[0,4 e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Ti}}} + 0,2 e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{Ti}}} + e_{\text{O(Ni)}^{\text{Ti}}} \right] [\% \text{ Ti}] - \\ & - \left[e_{\text{O(Ni)}^{\text{O}}} + 0,4 e_{\text{Al(Ni)}^{\text{O}}} \right] \left(\frac{K_{(2)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)^{1/3} - \\ & - 0,2 e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(3)}}{[\% \text{ Ti}]^2 f_{\text{Ti}}^2} \right)^{1/2} - r_{\text{O(Ni)}^{\text{Al}}} [\% \text{ Al}]^2 - r_{\text{O(Ni)}^{\text{Ti}}} [\% \text{ Ti}]^2. \quad (10a) \end{aligned}$$

Граничные условия применимости уравнения (10) определяются условиями образования химического соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ при активностях Al_2O_3 и TiO_2 , равных единице. Имеющиеся в литературе данные о параметрах взаимодействия в системах Ni–Al–O и Ni–Ti–O, необходимые для расчета концентрации кислорода в расплавах на основе никеля при совместном раскислении алюминием и титаном, противоречивы. Ранее экспериментально была исследована растворимость кислорода в расплавах Fe – 40 % Ni, содержащих алюминий [3] и титан [4]. На основании этих экспериментальных данных в настоящей работе впервые определены параметры взаимодействия, характеризующие системы Fe – 40 % Ni – Al – O и Fe – 40 % Ni – Ti – O при 1873 К: $e_{\text{Al(Fe-40 \% Ni)}^{\text{Al}}} = 0,491$; $e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}^{\text{Al}}} = -1,474$; $e_{\text{Al(Fe-40 \% Ni)}^{\text{Ti}}} = -2,489$; $e_{\text{Ti(Fe-40 \% Ni)}^{\text{Ti}}} = 0,116$; $e_{\text{O(Fe-40 \% Ni)}^{\text{Ti}}} = -0,472$; $e_{\text{Ti(Fe-40 \% Ni)}^{\text{O}}} = -1,420$. С использованием полученных значений параметров взаимодействия и табулированных данных о системах Fe–Al–O и Fe–Ti–O при 1873 К ($e_{\text{Al(Fe)}^{\text{Al}}} = 0,043$ [5]; $e_{\text{O(Fe)}^{\text{Al}}} = -1,17$ [5]; $e_{\text{Al(Fe)}^{\text{O}}} = -1,98$ [5]; $e_{\text{Ti(Fe)}^{\text{Ti}}} = 0,041$ [5]; $e_{\text{O(Fe)}^{\text{Ti}}} = -0,34$ [6]; $e_{\text{Ti(Fe)}^{\text{O}}} = -1,026$ [6]) рассчитаны параметры взаимодействия, характеризующие системы Ni–Al–O и Ni–Ti–O при 1873 К: $e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Al}}} = 1,232$; $e_{\text{O(Ni)}^{\text{Al}}} = -1,975$; $e_{\text{Al(Ni)}^{\text{O}}} = -3,328$; $e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{Ti}}} = 0,240$; $e_{\text{O(Ni)}^{\text{Ti}}} = -0,690$; $e_{\text{Ti(Ni)}^{\text{O}}} = -2,071$.

Рассчитана зависимость концентрации кислорода в расплавах на основе никеля от содержания алюминия и титана при 1873 К при совместном раскислении. В расчете использованы значения констант равновесия реакций раскисления расплавов на основе никеля отдельно алюминием и титаном (реакций (2) и (3)) и параметров взаимодействия при 1873 К:

Параметр	$\lg K_{(2)}$	$\lg K_{(3)}$	$e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Al}}}$	$e_{\text{Al(Ni)}^{\text{Ti}}}$	$e_{\text{O(Ni)}^{\text{Al}}}$	$r_{\text{O(Ni)}^{\text{Al}}}$	$r_{\text{O(Ni)}^{\text{Ti}}}$
Значение	-13,707	-7,631	0,0771	0,0454	0	0,27	0,036
Источник	[3]	[4]	[6]	[6]	[7]	[8]	[8]

С учетом приведенных значений констант равновесия и параметров взаимодействия уравнение (10) примет вид

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Ti})} = & -4,287 - 0,4 \lg [\% \text{Al}] - \\ & - 0,2 \lg [\% \text{Ti}] + 1,467 [\% \text{Al}] + 0,624 [\% \text{Ti}] + \\ & + \frac{3,591 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{6,334 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Ti}]^{1/2}} - \\ & - 0,27 [\% \text{Al}]^2 - 0,036 [\% \text{Ti}]^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Рассчитанная по этому уравнению зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия и титана в расплавах на основе никеля при 1873 К приведена на рисунке. При совместном раскислении алюминием и титаном за счет образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ титан усиливает раскислительную способность алюминия. Это участие титана имеет место при содержании алюминия до 0,01 %, при более высоких содержа-

ниях алюминия только он определяет растворимость кислорода в расплаве. При совместном раскислении минимальная концентрация кислорода достигается при содержании титана примерно 0,2 %, при более высоких содержаниях титана равновесная концентрация кислорода выше минимальной. Следовательно, дальнейшее увеличение содержания титана (выше 0,2 %) не приводит к усилению раскислительной способности алюминия.

Выводы. При совместном раскислении алюминием и титаном расплавов на основе никеля за счет образования комплексного оксида $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ титан усиливает раскислительную способность алюминия. Влияние титана проявляется при содержании алюминия до 0,01 %, при более высоких содержаниях алюминия только он определяет растворимость кислорода в расплаве. Оптимальное содержание титана порядка 0,2 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Freudenberg B., Mocellin A. Aluminum Titanate Formation by Solid-State Reaction of Fine Al_2O_3 and TiO_2 Powders // J. Am. Ceram. Soc. 1987. Vol. 70. No. 1. P. 33 – 38.
2. Slag Atlas. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. – 634 p.
3. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V. et al. Deoxidation Equilibrium of Aluminum and Silicon in the Liquid Iron-Nickel Alloys // ISIJ International. 2005. Vol. 45. No 1. P. 8 – 11.
4. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A.. Deoxidation Equilibrium of Titanium in the Liquid Iron-Nickel Melts // ISIJ International. 2010. Vol. 50. No 1. P. 44 – 52.
5. Steelmaking Data Sourcebook. – N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. – 325 p.
6. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Ч. II. Оценка параметров взаимодействия элементов в никелевых сплавах // Электromеталлургия. 2009. № 2. С. 29 – 38.
7. 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.
8. Janke D., Fischer W.A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasisschmelzen // Arch. Eisenhüttenw. 1975. B. 46. H. 5. S. 297 – 302.

Поступила 10 октября 2017 г.

Зависимость концентрации кислорода в жидком никеле при 1873 К от содержания алюминия и титана:

1 – 0; 2 – 0,01 % Ti; 3 – 0,15 % Ti; 4 – 0,5 % Ti; 5 – 1 % Ti

Dependence of the oxygen concentration in liquid nickel on the aluminum and titanium contents at 1873 K:

1 – 0; 2 – 0.01 % Ti; 3 – 0.15 % Ti; 4 – 0.5 % Ti; 5 – 1 % Ti

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. Vol. 60. No. 12, pp. 1008–1011.

JOINT EFFECT OF ALUMINUM AND TITANIUM ON THE OXYGEN SOLUBILITY IN NICKEL BASED MELTS

V.Ya. Dashevskii^{1,2}, A.A. Aleksandrov¹

¹Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

²National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

Abstract. A thermodynamic analysis of the joint effect of aluminum and titanium on the solubility of oxygen in nickel-based melts has been

carried out. It has shown that due to the formation of complex oxide $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ titanium enhances the deoxidizing ability of aluminum. The effect of titanium is manifested at an aluminum content of up to 0.01 %, at higher aluminum concentrations it alone determines the solubility of oxygen in the melt. The optimum content of titanium is about 0.2 %.

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

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-12-1008-1011

REFERENCES

1. Freudenberg B., Mocellin A. Aluminum titanate formation by solid-state reaction of fine Al_2O_3 and TiO_2 powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, vol. 70, no. 1, pp. 33–38.
2. *Slag Atlas*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995, 634 p. (In Germ.).
3. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V. et al. Deoxidation equilibrium of aluminum and silicon in the liquid iron-nickel alloys. *ISIJ International*. 2005, vol. 45, no 1, pp. 8–11.
4. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Kanevskii A.G., Makarov M.A. Deoxidation equilibrium of titanium in the liquid iron-nickel melts. *ISIJ International*. 2010, vol. 50, no 1, pp. 44–52.
5. *Steelmaking Data Sourcebook*. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988, 325 p.
6. Belyanchikov L.N. Universal method for recalculating interaction parameters of elements in changing the matrix of alloys using the quasi-regular solution theory. II. Estimating the interaction parameters of elements in nickel-based alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
7. 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.
8. Janke D., Fischer W.A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasisschmelzen. *Arch. Eisenhüttenw.* 1975, B. 46, H. 5, s. 297–302. (In Germ.).

Acknowledgements. The reported study was supported by RFBR, research project no. 16-03-00641 A.

Information about the authors:

V.Ya. Dashevskii, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Energy-efficient and Resource-saving Industrial Technologies”, Head of the Laboratory (vdashev@imet.ac.ru)

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

Received October 10, 2017