

УДК 66.021.97

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni–Cr, СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЙ*

*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»

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

Аннотация. Проведен термодинамический анализ влияния алюминия на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Cr. 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 именно он определяет растворимость кислорода в расплаве. Минимальные значения концентрации кислорода достигаются при содержании алюминия приблизительно 0,2 %. С ростом содержания хрома в расплаве возрастает минимальная концентрация кислорода. Для сплавов Ni – 10 % Cr, Ni – 20 % Cr и Ni – 30 % Cr она составляет $2 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} соответственно.

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

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-6-490-493

Сплавы системы Ni–Cr используют в современной технике. Широкое применение нашли жаростойкие сплавы, содержащие алюминий. Алюминий – это не только легирующий элемент, но одновременно и элемент-раскислитель. Кислород, содержащийся в сплавах, снижает служебные свойства. 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 приблизительно 2 % наблюдается минимум на кривой растворимости кислорода, дальнейшее повышение содержания хрома приводит к повышению растворимости кислорода [1]. При раскислении жидкого никеля хромом продуктом реакции при содержании хрома выше 0,01 % является оксид хрома Cr_2O_3 [2]:

$$Cr_2O_3 (тв) = 2[Cr] + 3[O],$$

$$K_{Cr} = \frac{([% Cr] f_{Cr})^2 ([% O] f_O)^3}{a_{Cr_2O_3}}. \quad (1)$$

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

$$\lg [% O]_{Cr} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{Cr} + \lg a_{Cr_2O_3} - 2 \lg [% Cr] - \right.$$

$$\left. - [2e_{Cr}^{Cr} + 3e_O^{Cr}] [% Cr] - [3e_O^O + 2e_{Cr}^O] [% O] - \right.$$

$$\left. - 3r_O^{Cr} [% Cr]^2 \right\}, \quad (2)$$

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

Оксид хрома Cr_2O_3 при 1873 К находится в твердом состоянии ($T_{пл} = 2603$ К [3]), $a_{Cr_2O_3} = 1$. Величину [% O] в правой части уравнения (2) можно выразить через отношение

$\left(\frac{K_{Cr}}{[% Cr]^2 f_{Cr}^2 f_O^3} \right)^{1/3}$. При [% O] $\rightarrow 0$ справедливо $f_O \rightarrow 1$. В связи с малостью величины [% O] можно

принять $\left(\frac{K_{Cr}}{[% Cr]^2 f_{Cr}^2 f_O^3} \right) \approx \left(\frac{K_{Cr}}{[% Cr]^2 f_{Cr}^2} \right)$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [4]. В этом случае уравнение (2) примет вид

$$\lg [% O]_{Cr} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{Cr} - 2 \lg [% Cr] - \right.$$

$$\left. - [2e_{Cr}^{Cr} + 3e_O^{Cr}] [% Cr] - [3e_O^O + 2e_{Cr}^O] \times \right.$$

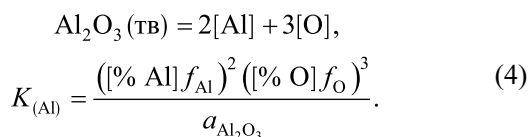
$$\left. \times \left(\frac{K_{Cr}}{[% Cr]^2 f_{Cr}^2} \right)^{1/3} - 3r_O^{Cr} [% Cr]^2 \right\}. \quad (2a)$$

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

В сплавах Ni–Cr–Al при низких содержаниях алюминия в расплаве хром может быть более сильным раскислителем. В этом случае уравнение (2a) примет следующий вид:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = \lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} - \left[\frac{2}{3} e_{\text{Cr}}^{\text{Al}} + e_{\text{O}}^{\text{Al}} \right] [\% \text{Al}]. \quad (3)$$

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



Концентрация кислорода, равновесная с заданным содержанием алюминия, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{\text{Al}} + \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2 \lg[\% \text{Al}] - \right.$$

$$\left. - [2e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Al}}] [\% \text{Al}] - [2e_{\text{Al}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}}] [\% \text{Cr}] - \right.$$

$$\left. - [3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Al}}^{\text{O}}] \left(\frac{K_{\text{Al}}}{([\% \text{Al}]^2 f_{\text{Al}}^2)} \right)^{1/3} - \right.$$

$$\left. - 3r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2 - 3r_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}]^2 \right\}. \quad (5)$$

Совместное решение уравнений (3) и (5) позволяет определить содержание алюминия, при котором происходит смена механизма процесса раскисления. Значения констант равновесия реакции раскисления жидкого никеля алюминием, а также значения коэффициентов активности и параметров взаимодействия, характеризующие растворы кислорода, приведены в таблице.

Для расплавов системы Ni–Cr можно выделить три наиболее часто встречающихся состава основы сплавов: Ni – 10 % Cr, Ni – 20 % Cr и Ni – 30 % Cr [10]. В жидком никеле при 1873 К растворимость кислорода составляет 0,6 % [11]. Равновесная концентрация кислорода в расплавах Ni – 10 % Cr, Ni – 20 % Cr и Ni – 30 % Cr, рассчитанная по уравнению (2a) с учетом значений величины константы равновесия реакции (1) и параметров взаимодействия (см. таблицу),

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr}} = -2,605 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Cr}] + 0,144[\% \text{Cr}] +$$

$$+ \frac{8,277 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Cr}]^{2/3}} - 2,415 \cdot 10^{-3} [\% \text{Cr}]^2, \quad (2б)$$

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

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 заданными содержаниями хрома и алюминия, можно рассчитать по уравнению (3). С учетом значений параметров взаимодействия (см. таблицу) уравнение (3) примет вид:

– для сплава Ni – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = -2,068 + 1,440[\% \text{Al}];$$

– для сплава Ni – 20 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = -1,549 + 1,440[\% \text{Al}];$$

– для сплава Ni – 30 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = -1,429 + 1,440[\% \text{Al}].$$

При более высоких содержаниях алюминия в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием алюминия и хрома, в зависимости от продукта реакции раскисления можно рассчитать по уравнению (5). Оксид Al_2O_3 при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2327 \text{ K}$ [12]), поэтому $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$. С учетом величины константы равновесия реакции раскисления алюминием и параметров взаимодействия (см. таблицу) уравнение (5) примет следующий вид:

– для сплава Ni – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,49 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,413[\% \text{Al}] +$$

$$+ \frac{4,365 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} - 0,27[\% \text{Al}]^2;$$

Константы равновесия реакций раскисления расплавов никеля и параметры взаимодействия при 1873 К

Equilibrium constants for deoxidation reactions of nickel melts and interaction parameters at 1873 K

Параметр (оксид)	$\lg K_{\text{Cr}} (\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$\lg K_{\text{Al}} (\text{Al}_2\text{O}_3)$	e_{O}^{O}	$e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}}$	e_{O}^{Cr}	e_{Cr}^{O}	$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	$e_{\text{Cr}}^{\text{Al}}$	$e_{\text{Al}}^{\text{Cr}}$	e_{O}^{Al}	e_{Al}^{O}	r_{O}^{Cr}	r_{O}^{Al}
Значение	–7,815	–13,739	0	$8,3 \cdot 10^{-3}$	–0,15	–0,50	0,085	$4,47 \cdot 10^{-2}$	$2,53 \cdot 10^{-2}$	–1,47	–2,488	$2,415 \cdot 10^{-3}$	0,27
Источник	[2]	[5]	[6]	[6]	[1]	[1]	[7]	[8]	[8]	[7]	[7]	[1]	[9]

– для сплава Ni – 20 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -2,883 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,413[\% \text{Al}] + \frac{4,365 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} - 0,27[\% \text{Al}]^2;$$

– для сплава Ni – 30 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -2,759 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,413[\% \text{Al}] + \frac{4,365 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} - 0,27[\% \text{Al}]^2;$$

Решая совместно уравнения (3) и (5), можно определить содержание алюминия $[\% \text{Al}]^*$, 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 $[\text{Al}]^* = 7,375 \cdot 10^{-3} \%$, для сплава Ni – 20 % Cr $[\text{Al}]^* = 0,997 \cdot 10^{-2} \%$, для сплава Ni – 30 % Cr $[\text{Al}]^* = 1,012 \cdot 10^{-2} \%$.

Расчитанные 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 рисунке в сравнении с данными о растворимости кислорода в расплавах системы Ni–Al. Зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия в жидком никеле при 1873 К может быть описана уравнением [4]:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al}} = -4,58 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,413[\% \text{Al}] + \frac{4,365 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} - 0,27[\% \text{Al}]^2. \quad (6)$$

С ростом содержания хрома в сплавах растворимость кислорода растет. Как было отмечено выше, при повышении содержания хрома в расплаве выше 2 % растворимость кислорода повышается [1], поэтому при содержании хрома в расплаве 30 % растворимость кислорода выше, чем при содержании 10 %. Алюминий при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, которая определяется содержанием хрома. При содержании алюминия выше приблизительно 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. Минимальные значения концентрации кислорода достигаются при содержании алюминия приблизительно 0,2 % как для чистого никеля, так и для сплавов. С ростом содержания хрома в расплаве возрастает минимальная концентрация кислорода. Для сплавов Ni – 10 % Cr, Ni – 20 % Cr

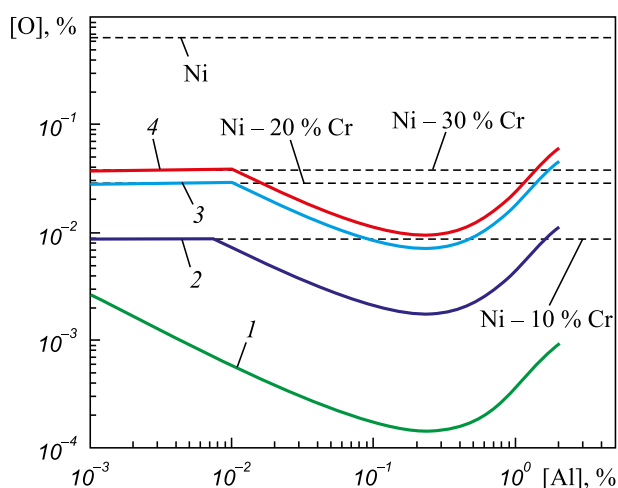


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия в никеле и расплавах системы Ni – Cr при 1873 К при содержании хрома 0 (1), 10 % (2), 20 % (3), 30 % (4)

Fig. 1. Dependence of oxygen concentration on aluminum content in nickel and Ni – Cr melts at 1873 K: Cr, %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30

и Ni – 30 % Cr она составляет $2 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} соответственно. С ростом содержания алюминия выше 0,2 % растворимость кислорода в расплаве возрастает.

Выводы. 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 приблизительно 0,01 % для всех сплавов уже он определяет растворимость кислорода в расплаве. Минимальные значения концентрации кислорода достигаются при содержании алюминия приблизительно 0,2 %. Минимальная концентрация кислорода для сплавов Ni – 10 % Cr, Ni – 20 % Cr и Ni – 30 % Cr составляет $2 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-2} соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дашевский В.Я., Григорович К.В., Красовский П.В., Макарова Н.Н., Кашин В.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах Ni – Cr // ДАН. 1998. Т. 359. № 2. С. 212 – 213.
2. Dashevskii V.Ya., Kanevskii A.G., Makarova N.N., Grigovitch K.V., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Chromium in Liquid Iron-Nickel Alloys // ISIJ International, 2005. Vol. 45. No. 12. P. 1783 – 1788.
3. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Металлургия хрома. – М.: ЭЛИЗ, 1999. – 582 с.
4. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
5. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах никеля, содержащих алюминий и титан // Изв. вузов. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 7. С. 485 – 490.

6. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The Thermodynamics of Dilute Liquid Nickel Alloys // *Metallurgical Soc. CIM*. 1977. Vol. 16. No. 1. P. 104 – 110.
7. 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. P. 22 – 27.
8. 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 // *Электрометаллургия*. 2009. № 2. С. 29 – 39.
9. Janke D., Fischer W.A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasisschmelzen // *Arch. Eisenhüttenw.* 1975. B. 46. H. 5. S. 297 – 302.
10. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные сплавы. – М.: Металлургия, 1969. – 752 с.
11. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
12. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Физикохимия и технология электроферросплавов. – М.: Элиз, 2005. – 448 с.

Поступила 26 марта 2018 г.

 IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 6, pp. 490–493.

THERMODYNAMICS OF OXYGEN SOLUTIONS IN ALUMINUM-CONTAINING Ni–Cr MELTS

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

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

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

Abstract. Thermodynamic analysis of the effect of aluminum on the solubility of oxygen in Ni–Cr melts has been carried out. Aluminum at very low levels practically does not affect the concentration of oxygen in the melt, which is determined by the chromium content. When the aluminum content is above ~0.01 % for all alloys, it 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 %. With the increase of chromium content in the melt, the minimum oxygen concentration increases. For Ni – 10 % Cr, Ni – 20 % Cr and Ni – 30 % Cr alloys, it is $2 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-3}$ and 10^{-2} , respectively.

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

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-6-490-493

REFERENCES

1. Dashevskii V.Ya., Grigorovich K.V., Krasovskii P.V., Makarova N.N., Kashin V.I. Thermodynamics of oxygen solution in Ni–Cr melts. *Doklady Akademii Nauk*. 1998, vol. 359, no. 2, pp. 212–213. (In Russ.).
2. Dashevskii V.Ya., Kanevskii A.G., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Chromium in Liquid Iron-Nickel Alloys. *ISIJ International*. 2005, vol. 45, no. 12, pp. 1783–1788.
3. Lyakishev N.P., Gasik M.I. *Metallurgiya khroma* [Metallurgy of chrome]. Moscow: ELIZ, 1999, 582 p. (In Russ.).
4. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
5. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in the nickel melts containing aluminum

and titanium. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, vol. 59, no. 7, pp. 485–490. (In Russ.).

6. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys. *Metallurgical Soc. CIM*. 1977, vol. 16, no. 1, pp. 104–110.
7. 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.
8. Belyanchikov L.N. A universal method of converting the values of the interaction parameters of elements from one base of the alloy to another on basis of the theory of quasi-regular solutions. Part II. Evaluation of interaction parameters of elements in Nickel alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–39. (In Russ.).
9. Janke D., Fischer W.A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasisschmelzen. *Arch. Eisenhüttenw.* 1975, B. 46, H. 5, S. 297–302. (In Germ.)
10. Khimushin F.F. *Zharoprochnye splavy* [Heat-resistant alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1969, 752 p. (In Russ.).
11. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical basis of EAF processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
12. Lyakishev N.P., Gasik M.I. *Fizikokhimiya i tekhnologiya elektroferrosplavov* [Physicochemistry and technology of electric ferroalloys]. Moscow: Eliz, 2005, 448 p. (In Russ.).

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 March 26, 2018