

УДК 669.014

ВЛИЯНИЕ ТИТАНА НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni–Co–Cr*

*Александров А.А.¹, к.т.н., старший научный сотрудник (a.a.aleksandrov@gmail.com)
Дашевский В.Я.^{1,2}, д.т.н., профессор кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих
промышленных технологий, зав. лабораторией (vdashev@imet.ac.ru)*

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 растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr, содержащих титан. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr от содержания титана при 1873 К. Титан при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, дальнейшее повышение содержания титана приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве. Определены содержания титана, при которых происходит смена механизма раскисления в исследуемых расплавах.

Ключевые слова: система Ni–Co–Cr, расплавы, титан, кислород, термодинамический анализ.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-10-827-831

Сплавы системы Ni–Co–Cr широко используют в современной технике [1–4]. Из всего многообразия их составов можно выделить четыре наиболее часто встречающихся состава основы сплавов: Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород. Для обеспечения оптимального уровня механических характеристик при производстве жаропрочных сплавов Ni–Co–Cr часто в качестве легирующего элемента используют титан [3, 4]. Для практики производства такого рода сплавов представляет значительный интерес изучение влияния титана на растворимость в них кислорода. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле и кобальте [5–7] позволяет оценить влияние титана на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr.

В расплавах системы Ni–Co–Cr при содержании хрома выше 0,01–0,16 % (в зависимости от содержания кобальта) продуктом реакции взаимодействия хрома с кислородом, содержащимся в расплаве, является оксид Cr₂O₃ [8]

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{тв}) &= 2[\text{Cr}] + 3[\text{O}], \\ K_{\text{Cr}} &= \frac{([\% \text{Cr}]f_{\text{Cr}})^2 ([\% \text{O}]f_{\text{O}})^3}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}. \end{aligned} \quad (1)$$

Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома в расплаве, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению [8]

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

При раскислении расплавов Ni–Co–Cr титаном при весьма низких его содержаниях, когда хром является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома и титана, можно рассчитать по уравнению

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

Использованные в расчетах значения констант равновесия реакций раскисления и параметров взаимодействия при 1873 К приведены в табл. 1. Величины параметров взаимодействия определяли по уравнению $\varepsilon_{i(\text{Ni-Co})}^j = \varepsilon_{i(\text{Ni})}^j X_{\text{Ni}} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^j X_{\text{Co}}$ [8]. С учетом значений параметров взаимодействия уравнение (3) примет вид:

для сплава Ni – 10 % Co – 15 % Cr:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Ti}} = -1,762 + 0,469[\% \text{Ti}];$$

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60138 мол_а_дк.

Значения констант равновесия реакций (1) и (4) и параметров взаимодействия для расплавов системы Ni–Co–Cr при 1873 К

Table 1. Equilibrium constants for reactions (1) and (4), and interaction parameters for the Ni – Co – Cr melts at 1873 K

Параметр	Значение параметра при содержании Co, %					
	0	10	15	20	40	100
$\lg K_{Cr} [8]$	-7,753	-7,764	-7,577	-7,522	-7,326	-7,029
$\lg K_{Ti} (TiO_2) [9]$	-7,581	-7,510	-7,480	-7,454	-7,391	-7,625
$\lg K_{Ti} (Ti_3O_5) [9]$	-19,621	-19,468	-19,407	-19,356	-19,262	-20,073
$\lg K_{Ti} (Ti_2O_3) [9]$	-11,597	-11,514	-11,483	-11,458	-11,427	-12,005
e_O^O	0 [5]	0	0	0	0	0 [5]
e_{Cr}^{Cr}	0,0083 [5]	0,0075	0,0071	0,0067	0,0050	0 [8]
e_O^{Cr}	-0,15 [8]	-0,142	-0,138	-0,134	-0,118	-0,07 [5]
e_{Cr}^O	-0,50 [8]	-0,474	-0,461	-0,448	-0,397	-0,24 [5]
r_O^{Cr}	$2,415 \cdot 10^{-3}$ [8]	$2,176 \cdot 10^{-3}$	$2,057 \cdot 10^{-3}$	$1,937 \cdot 10^{-3}$	$1,457 \cdot 10^{-3}$	0 [5]
e_{Ti}^{Ti}	0,080 [9]	0,078	0,078	0,077	0,074	0,064 [9]
e_O^{Ti}	-0,510 [6]	-0,508	-0,507	-0,506	-0,503	-0,492 [7]
e_{Ti}^O	-1,535 [6]	-1,530	-1,527	-1,524	-1,513	-1,479 [7]
r_O^{Ti}	0,036 [6]	0,036	0,036	0,036	0,036	0,036 [9]
e_{Ti}^{Cr}	0,055 [5]	0,0539	0,0533	0,0528	0,0505	0,0438 [7]
e_{Cr}^{Ti}	0,060 [5]	0,0587	0,0581	0,0575	0,0549	0,0472 [7]

для сплава Ni – 15 % Co – 10 % Cr:

$$\lg[\% O]_{Cr+Ti} = -2,064 + 0,469[\% Ti];$$

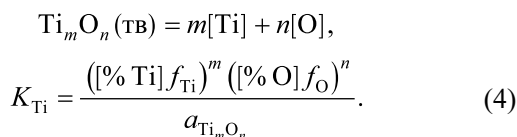
для сплава Ni – 20 % Co – 15 % Cr:

$$\lg[\% O]_{Cr+Ti} = -1,782 + 0,468[\% Ti];$$

для сплава Ni – 40 % Co – 10 % Cr:

$$\lg[\% O]_{Cr+Ti} = -2,106 + 0,466[\% Ti].$$

При раскислении расплавов Ni–Co–Cr титаном в зависимости от содержания титана продуктом реакции могут быть оксиды TiO_2 , Ti_3O_5 и Ti_2O_3 или в общем виде Ti_mO_n . Взаимодействие титана с кислородом при более высоких его содержаниях в расплаве, когда уже он является более сильным раскислителем, описывается реакцией



Оксиды TiO_2 ($T_{пл} = 2185 \text{ K}$ [10]), Ti_3O_5 ($T_{пл} = 2050 \text{ K}$ [10]), Ti_2O_3 ($T_{пл} = 2110 \text{ K}$ [10]) при 1873 К твердые, поэтому $a_{TiO_2} = 1$, $a_{Ti_3O_5} = 1$, $a_{Ti_2O_3} = 1$. Концентрация кислорода, равновесная с заданным содержанием титана, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\% O]_{Ti+Cr} = \frac{1}{n} \left\{ \lg K_{Ti} - m \lg[\% Ti] - \right.$$

$$\left. - [me_{Ti}^{Ti} + ne_{O}^{Ti}] [\% Ti] - [me_{Ti}^{Cr} + ne_{O}^{Cr}] [\% Cr] - \right.$$

$$\left. - [ne_{O}^O + me_{Ti}^O] \left(\frac{K_{Ti}}{[\% Ti]^m f_{Ti}^m} \right)^{1/n} - \right.$$

$$\left. - nr_O^{Cr} [\% Cr]^2 - nr_O^{Ti} [\% Ti]^2 \right\}. \quad (5)$$

С учетом величины константы равновесия реакций раскисления титаном и параметров взаимодействия (табл. 1) уравнение (5) примет вид:

продукт TiO_2

для сплава Ni – 10 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% O]_{Ti+Cr} = -2,518 - \frac{1}{2} \lg[\% Ti] + 0,469[\% Ti] +$$

$$+ \frac{1,344 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{1/2}} - 0,036[\% Ti]^2;$$

для сплава Ni – 15 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% O]_{Ti+Cr} = -2,832 - \frac{1}{2} \lg[\% Ti] + 0,468[\% Ti] +$$

$$+ \frac{1,389 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{1/2}} - 0,036[\% Ti]^2;$$

для сплава Ni – 20 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ti+Cr}} = -2,547 - \frac{1}{2} \lg[\% \text{Ti}] + 0,468[\% \text{Ti}] + \frac{1,428 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{1/2}} - 0,036[\% \text{Ti}]^2;$$

для сплава Ni – 40 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ti+Cr}} = -2,912 - \frac{1}{2} \lg[\% \text{Ti}] + 0,466[\% \text{Ti}] + \frac{1,525 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{1/2}} - 0,036[\% \text{Ti}]^2.$$

Продукт Ti₃O₅
для сплава Ni – 10 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ti+Cr}} = -2,737 - \frac{3}{5} \lg[\% \text{Ti}] + 0,461[\% \text{Ti}] + \frac{1,173 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}} - 0,036[\% \text{Ti}]^2;$$

для сплава Ni – 15 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ti+Cr}} = -3,026 - \frac{3}{5} \lg[\% \text{Ti}] + 0,461[\% \text{Ti}] + \frac{1,204 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}} - 0,036[\% \text{Ti}]^2;$$

для сплава Ni – 20 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ti+Cr}} = -2,771 - \frac{3}{5} \lg[\% \text{Ti}] + 0,460[\% \text{Ti}] + \frac{1,230 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}} - 0,036[\% \text{Ti}]^2;$$

для сплава Ni – 40 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ti+Cr}} = -3,120 - \frac{3}{5} \lg[\% \text{Ti}] + 0,458[\% \text{Ti}] + \frac{1,275 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{3/5}} - 0,036[\% \text{Ti}]^2.$$

Продукт Ti₂O₃
для сплава Ni – 10 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ti+Cr}} = -2,736 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Ti}] + 0,456[\% \text{Ti}] + \frac{1,480 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{2/3}} - 0,036[\% \text{Ti}]^2;$$

для сплава Ni – 15 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ti+Cr}} = -3,008 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Ti}] + 0,456[\% \text{Ti}] + \frac{1,514 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{2/3}} - 0,036[\% \text{Ti}]^2;$$

для сплава Ni – 20 % Co – 15 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ti+Cr}} = -2,772 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Ti}] + 0,455[\% \text{Ti}] + \frac{1,540 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{2/3}} - 0,036[\% \text{Ti}]^2;$$

для сплава Ni – 40 % Co – 10 % Cr

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Ti+Cr}} = -3,110 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Ti}] + 0,454[\% \text{Ti}] + \frac{1,565 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{2/3}} - 0,036[\% \text{Ti}]^2.$$

Содержания титана в точках равновесия между оксидными фазами TiO₂ ↔ Ti₃O₅ и Ti₃O₅ ↔ Ti₂O₃ можно определить путем совместного решения уравнения (5) для смежных оксидов, пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений (табл. 2).

Решая совместно уравнения (3) и (5), можно определить содержание титана ([Ti]**), при котором происходит смена механизма реакции раскисления (табл. 3).

Эти содержания находятся в концентрационном интервале, в котором продуктом раскисления является оксид Ti₃O₅. Можно сделать заключение, что смена механизма реакции раскисления происходит по схеме Cr₂O₃ ↔ Ti₃O₅.

Рассчитанные равновесные концентрации кислорода в изученных расплавах при 1873 К приведены на рисунке. Титан при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве. Дальнейшее повышение содержания титана приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве.

Выводы. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr от содержания титана при 1873 К. Титан при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию

Таблица 2

Содержания титана в точках равновесия между оксидными фазами TiO₂ ↔ Ti₃O₅ и Ti₃O₅ ↔ Ti₂O₃

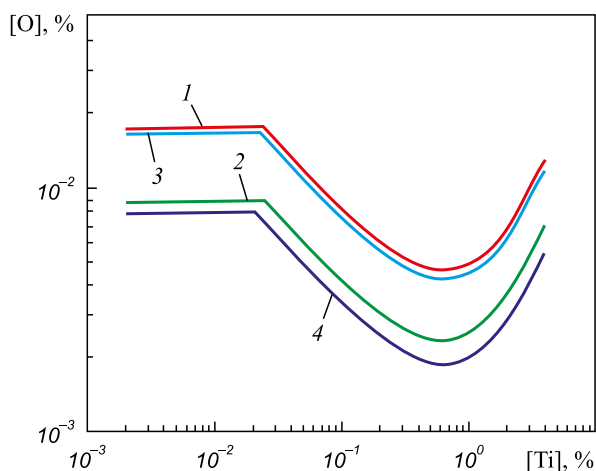
Table 2. Titanium content in the point of equilibrium between the oxide phases of TiO₂ ↔ Ti₃O₅ and Ti₃O₅ ↔ Ti₂O₃

Показатель	Значение показателя для сплава			
	Ni – 10 % Co – 15 % Cr	Ni – 15 % Co – 10 % Cr	Ni – 20 % Co – 15 % Cr	Ni – 40 % Co – 10 % Cr
[Ti]*, % (TiO ₂ ↔ Ti ₃ O ₅)	0,64 · 10 ⁻²	1,13 · 10 ⁻²	0,59 · 10 ⁻²	0,84 · 10 ⁻²
[Ti]*, % (Ti ₃ O ₅ ↔ Ti ₂ O ₃)	1,06	1,87	0,97	1,39

Содержание титана, при котором происходит смена механизма реакции раскисления

Table 3. Titanium content at which the deoxidation reaction mechanism changes

Показатель	Значение показателя для сплава			
	Ni – 10 % Co – 15 % Cr	Ni – 15 % Co – 10 % Cr	Ni – 20 % Co – 15 % Cr	Ni – 40 % Co – 10 % Cr
[Ti]**, % ($Cr_2O_3 \leftrightarrow TiO_2$)	$3,08 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$2,44 \cdot 10^{-2}$
[Ti]**, % ($Cr_2O_3 \leftrightarrow Ti_3O_5$)	$2,37 \cdot 10^{-2}$	$2,49 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$
[Ti]**, % ($Cr_2O \leftrightarrow Ti_2O_3$)	$3,46 \cdot 10^{-2}$	$3,84 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$



Зависимость концентрации кислорода от содержания титана в расплавах Ni – 10 % Co – 15 % Cr (1), Ni – 15 % Co – 10 % Cr (2), Ni – 20 % Co – 15 % Cr (3) и Ni – 40 % Co – 10 % Cr (4) при 1873 К

Dependence of oxygen concentration on titanium content in Ni – 10 % Co – 15 % Cr (1), Ni – 15 % Co – 10 % Cr (2), Ni – 20 % Co – 15 % Cr (3) and Ni – 40 % Co – 10 % Cr (4) melts at 1873 K

кислорода в расплаве, дальнейшее повышение содержания титана приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве. Определены содержания титана, при которых происходит смена механизма реакции раскисления изученных расплавов. Кривые растворимости кислорода проходят через минимум, дальнейшее повышение содержания титана приводит к повышению растворимости кислорода. Использование титана в качестве легирующего элемента при производстве сплавов системы Ni–Co–Cr

позволит получить конечный металл с весьма низкой концентрацией кислорода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. – Cambridge: University Press, 2006. – 372 p.
2. Guedou J.-Y., Augustins-Lecallier I., Naze L. et al. Development of a New Fatigue and Creep Resistant PM Nickel Base Superalloy for Disks Applications. – In book: Superalloys 2008: proceedings of 11th International Symposium on Superalloys. – Pennsylvania, USA. TMS, 2008. P. 21 – 30.
3. Gu Y.F., Cui C., Harada K. et al. Development of Ni-Co-Base Superalloys for High-Temperature Turbine Disk Applications. – In book: Superalloys 2008: proceedings of 11th International Symposium on Superalloys. – Pennsylvania, USA. TMS, 2008. P. 53 – 62.
4. Логунов А.В., Шмотин Ю.А. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисковых газовых турбин. – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
5. Miki T. Dilute Solutions. – In book: Treatise on Process Metallurgy. Vol. 1. Process Fundamentals / Ed. Seetharaman S. – Elsevier Ltd., 2014. P. 557 – 585.
6. Janke D., Fischer W.A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasissschmelzen // Arch. Eisenhüttenw. 1975. B. 46. H. 5. S. 297 – 302.
7. Белянчиков Л.Н. Оценка параметров взаимодействия, коэффициентов активности и теплот растворения элементов в сплавах на основе кобальта методом пересчета с их значений в сплавах железа // Электротехнология. 2009. № 4. С. 16 – 22.
8. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих хром // Металлы. 2016. № 4. С. 71 – 78.
9. Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в расплавах системы Ni – Co, содержащих титан // Металлы. 2018. № 6. С. 81 – 87.
10. Лякишев Н.П., Гасик М.И. Физикохимия и технология электроферросплавов. – М.: ЭЛИЗ, 2005. – 448 с.

Поступила 28 апреля 2018 г.

EFFECT OF TITANIUM ON OXYGEN SOLUBILITY IN Ni–Co–Cr MELTS

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

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

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

Abstract. Thermodynamic analysis of oxygen solutions in titanium-containing Ni–Co–Cr melts has been carried out. The dependences of the oxygen solubility on the content of titanium in Ni–Co–Cr melts were calculated at 1873 K. Titanium at very low levels practically does not effect on the oxygen concentration in the melt, and further increase of the titanium content leads to a very significant decrease of the oxygen

concentration in the melt. Titanium contents under which the mechanism of the deoxidation reaction changes were determined in investigated melts.

Keywords: Ni–Co–Cr system, melts, titanium, oxygen, thermodynamic analysis.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-10-827-831

REFERENCES

1. Reed R.C. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: University Press, 2006, 372 p.
2. Guedou J.-Y., Augustins-Lecallier I., Naze L. et al. Development of a new fatigue and creep resistant PM nickel base superalloy for disks applications. In: *Superalloys 2008: proceedings of 11th International Symposium on Superalloys. Pennsylvania, USA, TMS*. 2008, pp. 21–30.
3. Gu Y.F., Cui C., Harada K. et al. Development of Ni-Co-base superalloys for high-temperature turbine disk applications. In: *Superalloys 2008: proceedings of 11th International Symposium on Superalloys. Pennsylvania, USA, TMS*. 2008, pp. 53–62.
4. Logunov A.V., Shmotin Yu.A. *Sovremennye zharoprochnye nikellevye splavy dlya diskovykh gazovykh turbin* [Modern heat-resistant nickel alloys for disk gas turbines]. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013, 264 p. (In Russ.).
5. Miki T. Dilute solutions. In: *Treatise on Process Metallurgy. Vol. 1. Process Fundamentals*. Seetharaman S. ed. Elsevier Ltd., 2014, pp. 557–585.
6. Janke D., Fischer W.A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasischmelzen. *Arch. Eisenhüttenw.* 1975, B. 46, H. 5, S. 297–302.
7. Belyanchikov L.N. Estimation of interaction parameters, activity coefficients and heats of elements dissolution in cobalt-based alloys by the method of conversion from their values in iron alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 4, pp. 16–22. (In Russ.).
8. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Thermodynamics of the oxygen solutions in chromium-containing Ni–Co melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, no. 7, pp. 642–648.
9. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Oxygen solubility in titanium-containing Ni-Co melts. *Metally*. 2018, no. 6, pp. 81–87. (In Russ.).
10. Lyakishev N.P., Gasik M.I. *Fizikokhimiya i tekhnologiya elektroferrosplavov* [Physical chemistry and technology of electroferroalloys]. Moscow: ELIZ, 2005, 448 p. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was financially supported by RFBR, research project No. 16-33-60138 mol_a_dk.

Information about the authors:

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

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)

Received April 28, 2018