

УДК 669.014

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЙ И ТИТАН*

*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)
Леонтьев Л.И.^{1,2,3}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник (lleontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.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)

³ Президиум РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

Аннотация. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в жидком никеле, содержащем алюминий и титан. Показано, что присутствующие в расплаве алюминий и титан существенно снижают растворимость кислорода по мере повышения их содержания. Однако после достижения в случае алюминия 0,205 % и в случае титана 0,565 % концентрация кислорода в расплаве начинает возрастать по мере увеличения содержания алюминия и титана. Определены минимальные концентрации кислорода при раскислении расплава никеля алюминием ($1,44 \cdot 10^{-4}$ % O) и титаном ($2,98 \cdot 10^{-4}$ % O). Полученные результаты позволяют предложить оптимальный вариант легирования никелевых сплавов алюминием и титаном. Первоначально производят раскисление расплава алюминием в количестве, обеспечивающем минимальную концентрацию кислорода в расплаве (~ 0,2 % Al). Затем удаляют образовавшуюся оксидную фазу, чтобы предотвратить возможность повторного окисления расплава. И только после этого расплав легируют алюминием и титаном до требуемых их содержаний в сплаве.

Ключевые слова: никель, алюминий, титан, кислород, термодинамический анализ, растворимость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-7-485-490

Никелевые сплавы широко используются в современной технике. Широкое применение нашли жаропрочные никелевые сплавы, содержащие, в частности, алюминий и титан [1, 2]. Развитие новых отраслей техники требует резкого повышения качества никелевых сплавов, в значительной степени определяемого чистотой металла по примесям, в частности по кислороду. Кислород является непременным участником процессов производства сплавов. Кислород, содержащийся в сплавах, снижает их служебные свойства. Получение готового металла с минимальной концентрацией кислорода является основной задачей процесса раскисления [3].

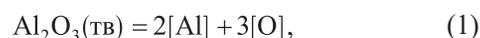
В процессе раскисления достигается снижение концентрации растворенного кислорода. Степень понижения концентрации растворенного кислорода, при прочих равных условиях, обусловлена раскислительной способностью элемента-раскислителя. Раскислительная способность элемента может быть определена как концентрация растворенного в расплаве кислорода, находящегося при данной температуре в равновесии с определенным содержанием элемента-раскислителя, также растворенного в расплаве. Большой раскислительной

способностью обладает тот элемент, которому при данной температуре и одинаковом содержании в расплаве соответствует более низкая концентрация кислорода [4].

Изучение физико-химических свойств растворов кислорода в металлических расплавах является одной из неотложных задач теоретической и практической металлургии. Представляют научный и практический интерес исследования термодинамики растворов кислорода в никелевых сплавах, содержащих алюминий и титан. В этих сплавах содержание алюминия и титана может составлять до 3 – 5 % каждого [1, 2].

Система Ni–Al. При раскислении никеля алюминием продуктами реакции в зависимости от содержания алюминия в расплаве могут быть оксиды $NiO \cdot Al_2O_3$ и Al_2O_3 . Как показали термодинамические расчеты [5], при 1873 К оксид $NiO \cdot Al_2O_3$ образуется при содержании алюминия в жидком никеле менее $3,94 \cdot 10^{-6}$ %, поэтому в данной работе реакция образования оксида $NiO \cdot Al_2O_3$ не рассматривается.

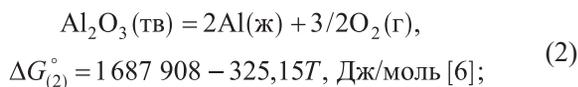
Реакция взаимодействия алюминия с кислородом в жидком никеле



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

$$K_{(1)} = \frac{([\% \text{Al}]f_{\text{Al}})^2 ([\% \text{O}]f_{\text{O}})^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}, \quad (1a)$$

может быть представлена как сумма реакций



$$2\text{Al}(\text{ж}) = [\text{Al}]_{1\%(\text{Ni})},$$

$$\Delta G_{(3)}^\circ = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Al}}^\circ M_{\text{Ni}}}{100M_{\text{Al}}} \right); \quad (3)$$

$$3/2\text{O}_2(\text{г}) = 3[\text{O}]_{1\%(\text{Ni})},$$

$$\Delta G_{(4)}^\circ = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}}^\circ M_{\text{Ni}}}{100M_{\text{O}}} \right), \quad (4)$$

где γ_i° – коэффициент активности компонента i в расплаве при бесконечном разбавлении; M_i – атомная масса компонента i .

Результаты расчета величины константы равновесия реакции (1), значения коэффициентов активности γ_{Al}° и γ_{O}° и параметров взаимодействия приведены ниже:

$\lg K_{(1)}$	-13,739
γ_{Al}°	$2,2 \cdot 10^{-4}$ [7]
γ_{O}°	0,337 [8]
$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	0,085 [7]
e_{O}^{Al}	-1,47 [7]
e_{Al}^{O}	-2,488 [7]
e_{O}^{O}	0 [8]
r_{O}^{Al}	0,27 [9]

Для расплавов никеля, содержащих алюминий и кислород, по данным работы [9] величина параметра r_{O}^{Al} может быть использована до содержания алюминия 2 %.

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

$$\lg [\% \text{O}] = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(1)} + \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2 \lg [\% \text{Al}] - \right. \\ \left. - \left[2e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Al}} \right] [\% \text{Al}] - \left[3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Al}}^{\text{O}} \right] [\% \text{O}] - \right. \\ \left. - 3r_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}]^2 \right\}, \quad (5)$$

где e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка [10]; r_i^j – параметр взаимодействия второго порядка [11] при выражении концентрации компонентов в массовых процентах.

Оксид Al_2O_3 при 1873 К твердый ($T_{\text{пл}} = 2327 \text{ К}$ [12]), поэтому $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$. Величину $[\% \text{O}]$ в правой час-

ти уравнения (5) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(1)}}{[\% \text{Al}]^2} \right)^{1/3}$, если принять в уравнении (1a), что $f_{\text{Al}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [2]. Тогда уравнение (5) примет вид

$$\lg [\% \text{O}] = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(1)} - 2 \lg [\% \text{Al}] - \left[2e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Al}} \right] \times \right. \\ \left. \times [\% \text{Al}] - \left[3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{Al}}^{\text{O}} \right] \left(\frac{K_{(1)}}{[\% \text{Al}]^2} \right)^{1/3} - \right. \\ \left. - 3r_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}]^2 \right\}. \quad (5a)$$

С учетом значений параметров взаимодействия для реакции (1) при 1873 К уравнение (5a) примет вид

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

Зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания в расплаве алюминия при 1873 К приведены в табл. 1 и на рисунке. Как видно из приведенных данных, в никеле раскислительная способность алюминия достаточно высокая. Кривая растворимости кислорода проходит через минимум. Содержание алюминия, которому соответствует минимальная концентрация кислорода, рассчитано по уравнению [13]

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

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

$$[\% \text{Al}]' = - \frac{1}{2,3} \frac{2}{(2e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Al}})}. \quad (7a)$$

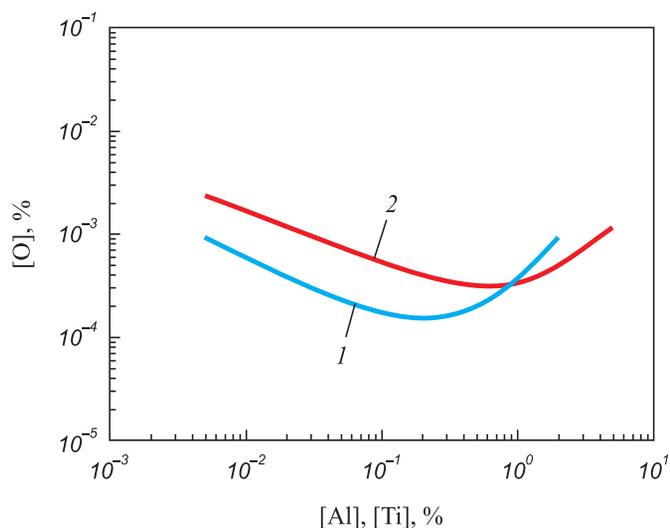
По уравнению (7a) рассчитано содержание алюминия в точке минимума $[\text{Al}]' = 0,205 \%$, соответст-

Таблица 1

Равновесные концентрации алюминия и кислорода в расплавах никеля при 1873 К, %

Table 1. Equilibrium concentrations of aluminum and oxygen in nickel melts at 1873 K, %

[Al]	[O]·10 ⁴	[Al]	[O]·10 ⁴	[Al]	[O]·10 ⁴
0,005	9,18	0,05	2,28	0,5	1,82
0,01	5,87	0,1	1,68	1,0	3,66
0,02	3,82	0,2	1,44	2,0	9,25



Зависимость концентрации кислорода в жидком никеле от содержания алюминия (1) и титана (2) при 1873 К

Dependence of the oxygen concentration in liquid nickel on the (1) aluminum and (2) titanium contents at 1873 K

вующая ему минимальная концентрация кислорода $[O]_{\text{мин}} = 1,44 \cdot 10^{-4} \%$.

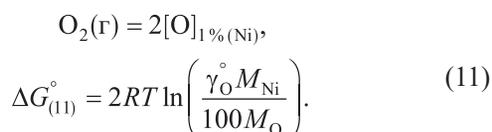
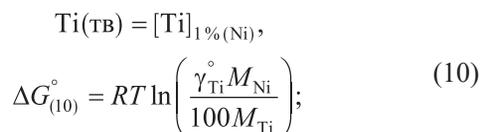
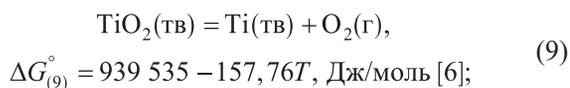
Система Ni–Ti. При раскислении никеля титаном в зависимости от содержания титана в расплаве продуктом реакции могут быть оксиды: $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$; TiO_2 ; Ti_3O_5 ; Ti_2O_3 ; TiO . Как показали термодинамические расчеты [14], при 1873 К оксид $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ образуется при содержании титана в жидком никеле менее $8,98 \cdot 10^{-8} \%$, поэтому в данной работе реакция образования оксида $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ не рассматривается.

Реакцию раскисления никеля титаном, продуктом которой является оксид TiO_2 ,



$$K_{(8)} = \frac{([\% \text{Ti}] f_{\text{Ti}})([\% \text{O}] f_{\text{O}})^2}{a_{\text{TiO}_2}} \quad (8a)$$

можно представить как сумму реакций



Результаты расчета величины константы равновесия реакции (8), значение коэффициента активности γ_{Ti}°

и параметров взаимодействия для никеля при 1873 К приведены ниже:

$\lg K_{(8)}$	-7,581
γ_{Ti}°	0,00019 [8]
$e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$	0,080
e_{O}^{Ti}	-0,51 [9]
e_{Ti}^{O}	-1,535 [9]
r_{O}^{Ti}	0,036 [9]
r_{Ti}^{O}	-0,355 [14]

Для расплавов никеля, содержащих титан и кислород, величина параметра r_{O}^{Ti} может быть использована до содержания титана 5 % [9].

В литературе нет сведений о величине параметра взаимодействия $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$ в никеле, он был рассчитан по формуле [6]

$$\varepsilon_i^i = -\frac{2\Delta\bar{H}_i}{RT}.$$

По данным [8] $\Delta\bar{H}_{\text{Ti}(\text{Ni})} = -118\,486$ Дж/моль, откуда $\varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} = 15,213$ и $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} = 0,080$.

Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием титана, для реакции (8) можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}] &= \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(8)} + \lg a_{\text{TiO}_2} - \lg [\% \text{Ti}] - \right. \\ &- \left[e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Ti}} \right] [\% \text{Ti}] - \left[2e_{\text{O}}^{\text{O}} + e_{\text{Ti}}^{\text{O}} \right] [\% \text{O}] - \\ &- \left. 2r_{\text{O}}^{\text{Ti}} [\% \text{Ti}]^2 - r_{\text{Ti}}^{\text{O}} [\% \text{O}]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

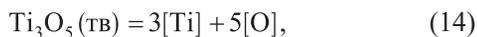
Оксид TiO_2 ($T_{\text{пл}} = 2185$ К [15]) при 1873 К твердый, поэтому $a_{\text{TiO}_2} = 1$. Величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (12), как показано выше, можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(8)}}{[\% \text{Ti}]} \right)^{1/2}$, если принять в уравнении (1a), что $f_{\text{Ti}} \approx 1$ и $f_{\text{O}} \approx 1$. Тогда уравнение (12) примет вид

$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}] &= \frac{1}{2} \left\{ \lg K_{(8)} - \lg [\% \text{Ti}] - \right. \\ &- \left[e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} + 2e_{\text{O}}^{\text{Ti}} \right] [\% \text{Ti}] - \left[2e_{\text{O}}^{\text{O}} + e_{\text{Ti}}^{\text{O}} \right] \left(\frac{K_{(8)}}{[\% \text{Ti}]} \right)^{1/2} - \\ &- \left. 2r_{\text{O}}^{\text{Ti}} [\% \text{Ti}]^2 - r_{\text{Ti}}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(8)}}{[\% \text{Ti}]} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (12a)$$

С учетом значений параметров взаимодействия для реакции (8) при 1873 К уравнение (12a) примет вид:

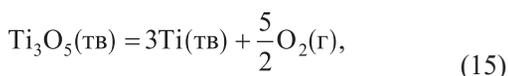
$$\begin{aligned} \lg [\% \text{O}] &= -3,790 - \frac{1}{2} \lg [\% \text{Ti}] + 0,470 [\% \text{Ti}] + \\ &+ \frac{1,244 \cdot 10^{-4}}{[\% \text{Ti}]^{1/2}} - 0,036 [\% \text{Ti}]^2 + \frac{4,662 \cdot 10^{-9}}{[\% \text{Ti}]}. \end{aligned} \quad (13)$$

Реакцию раскисления никеля титаном, продуктом которой является оксид Ti_3O_5 ,

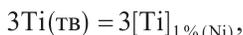


$$K_{(14)} = \frac{([\% Ti]f_{Ti})^3 ([\% O]f_O)^5}{a_{Ti_3O_5}} \quad (14a)$$

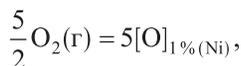
можно представить как сумму реакций



$$\Delta G_{(15)}^\circ = 2\,427\,004 - 414,41T, \text{ Дж/моль [6];}$$



$$\Delta G_{(16)}^\circ = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_{Ti}^\circ M_{Ni}}{100M_{Ti}} \right); \quad (16)$$



$$\Delta G_{(17)}^\circ = 5RT \ln \left(\frac{\gamma_O^\circ M_{Ni}}{100M_O} \right). \quad (17)$$

Величина константы равновесия реакции (14) при 1873 К составляет $\lg K_{(14)} = -19,621$.

Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием титана, для реакции (14) можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} \lg[\% O] = \frac{1}{5} \{ & \lg K_{(14)} + \lg a_{Ti_3O_5} - 3 \lg[\% Ti] - \\ & - [3e_{Ti}^{Ti} + 5e_O^{Ti}] [\% Ti] - [5e_O^O + 3e_{Ti}^O] [\% O] - \\ & - 5r_O^{Ti} [\% Ti]^2 - 3r_{Ti}^O [\% O]^2 \}. \end{aligned} \quad (18)$$

Оксид Ti_3O_5 ($T_{пл} = 2050$ К [15]) при 1873 К твердый, поэтому $a_{Ti_3O_5} = 1$. Величину $[\% O]$ в правой части уравнения (18) можно выразить через отношение $\left(\frac{K_{(14)}}{[\% Ti]^3} \right)^{1/5}$, если принять в уравнении (14a), что $f_{Ti} \approx 1$ и $f_O \approx 1$. Тогда уравнение (18) примет вид

$$\begin{aligned} \lg[\% O] = \frac{1}{5} \left\{ & \lg K_{(14)} - 3 \lg[\% Ti] - \right. \\ & - [3e_{Ti}^{Ti} + 5e_O^{Ti}] [\% Ti] - [5e_O^O + 3e_{Ti}^O] \left(\frac{K_{(14)}}{[\% Ti]^3} \right)^{1/5} - \\ & \left. - 5r_O^{Ti} [\% Ti]^2 - 3r_{Ti}^O \left(\frac{K_{(14)}}{[\% Ti]^3} \right)^{2/5} \right\}. \end{aligned} \quad (18a)$$

С учетом значений параметров взаимодействия для реакции (14) при 1873 К уравнение (18a) примет вид:

$$\begin{aligned} \lg[\% O] = & -3,924 - \frac{3}{5} \lg[\% Ti] + 0,462[\% Ti] + \\ & + \frac{1,097 \cdot 10^{-4}}{[\% Ti]^{3/5}} - 0,036[\% Ti]^2 + \frac{3,020 \cdot 10^{-9}}{[\% Ti]^{6/5}}. \end{aligned} \quad (19)$$

Совместное решение уравнений (12) и (18) позволяет определить содержание титана ($[\% Ti]^*$) в точке равновесия $TiO_2 \leftrightarrow Ti_3O_5$. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получаем

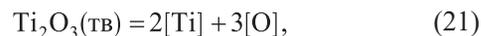
$$\frac{1}{2} \lg K_{(12)} - \frac{1}{2} \lg [Ti] = \frac{1}{5} \lg K_{(18)} - \frac{3}{5} \lg [Ti] \quad (20)$$

или

$$\lg [Ti]^* = 2 \lg K_{(18)} - 5 \lg K_{(12)}. \quad (20a)$$

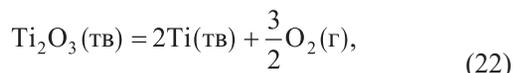
Содержание титана в этой точке при 1873 К составляет $[Ti]^* = 0,0458$ %.

Реакцию раскисления никеля титаном, продуктом которой является оксид Ti_2O_3 ,

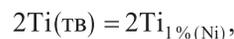


$$K_{(21)} = \frac{([\% Ti]f_{Ti})^2 ([\% O]f_O)^3}{a_{Ti_2O_3}} \quad (21a)$$

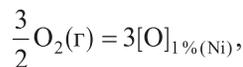
можно представить как сумму реакций



$$\Delta G_{(22)}^\circ = 1\,495\,106 - 251,21T, \text{ Дж/моль [6];}$$



$$\Delta G_{(23)}^\circ = 2RT \ln \left(\frac{\gamma_{Ti}^\circ M_{Ni}}{100M_{Ti}} \right); \quad (23)$$



$$\Delta G_{(24)}^\circ = 3RT \ln \left(\frac{\gamma_O^\circ M_{Ni}}{100M_O} \right). \quad (24)$$

Величина константы равновесия реакции (21) при 1873 К составляет $\lg K_{(21)} = -11,597$.

Концентрации кислорода в расплаве, равновесные с заданным содержанием титана, для реакции (21) можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} \lg[\% O] = \frac{1}{3} \{ & \lg K_{(21)} + \lg a_{Ti_2O_3} - 2 \lg[\% Ti] - \\ & - [2e_{Ti}^{Ti} + 3e_O^{Ti}] [\% Ti] - [3e_O^O + 2e_{Ti}^O] [\% O] - \\ & - 3r_O^{Ti} [\% Ti]^2 - 2r_{Ti}^O [\% O]^2 \}. \end{aligned} \quad (25)$$

Совместное решение уравнений (18) и (25) позволяет определить содержание титана ($[\% \text{Ti}]^{**}$) в точке равновесия $\text{Ti}_3\text{O}_5 \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$. Пренебрегая членами с параметрами взаимодействия по причине их малых значений, получаем

$$\frac{1}{5} \lg K_{(18)} - \frac{3}{2} \lg [\text{Ti}] = \frac{1}{3} \lg K_{(25)} - \frac{2}{3} \lg [\text{Ti}] \quad (27)$$

или

$$\lg [\text{Ti}]^{**} = 5 \lg K_{(25)} - 3 \lg K_{(18)}. \quad (27a)$$

Содержание титана в этой точке при 1873 К составляет $[\% \text{Ti}]^{**} = 7,565$.

Образование оксида титана Ti_2O_3 , а тем более оксида TiO при взаимодействии титана и кислорода в расплавах Ni–Ti происходит при содержаниях титана выше тех, какие используют для легирования жаропрочных никелевых сплавов, поэтому в настоящей работе эта область содержаний титана не рассматривается.

Расчитанные по уравнениям (13) и (19) равновесные концентрации кислорода в никеле в зависимости от содержания в расплаве титана при 1873 К приведены в табл. 2 и на рисунке. Как видно из приведенных данных, раскислительная способность титана в никеле достаточно высокая, однако по сравнению с алюминием титан более слабый раскислитель. Кривая растворимости кислорода проходит через минимум. Содержание титана ($[\text{Ti}]'$), которому соответствует минимальная концентрация кислорода, рассчитано по уравнению (7). Минимум приходится на область существования оксида Ti_3O_5 . В этом случае уравнение (7) примет вид

$$[\% \text{Ti}]' = -\frac{1}{2,3} \frac{3}{(3e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} + 5e_{\text{O}}^{\text{Ti}})}. \quad (7б)$$

По уравнению (7б) рассчитано содержание титана в точке минимума $[\text{Ti}]' = 0,565 \%$, соответствующая ему минимальная концентрация кислорода $[\text{O}]_{\text{мин}} = 2,98 \cdot 10^{-4} \%$.

Полученные результаты позволяют предложить оптимальный вариант легирования никелевых сплавов алюминием и титаном. Первоначально производят

Т а б л и ц а 2

Равновесные концентрации титана и кислорода в расплавах никеля при 1873 К, %

Table 2. Equilibrium concentrations of titanium and oxygen in nickel melts at 1873 K, %

[Ti]	[O]·10 ⁴	[Ti]	[O]·10 ⁴	[Ti]	[O]·10 ⁴
0,005	23,14	0,05	7,59	1,0	3,18
0,01	16,43	0,1	5,27	2,0	4,73
0,02	11,73	0,2	3,86	3,0	7,11
0,0458	7,96	0,5	3,01	5,0	11,65

раскисление расплава алюминием в количестве, обеспечивающем минимальную концентрацию кислорода в расплаве (~ 0,2 % Al), поскольку при более высоком содержании алюминия повышается концентрация растворенного кислорода. Затем удаляют образовавшуюся оксидную фазу, чтобы предотвратить возможность повторного окисления расплава. И только после этого расплав легируют алюминием и титаном до требуемых содержаний в сплаве.

Выводы. Термодинамический анализ растворов кислорода в жидком никеле показал, что присутствующие в расплаве алюминий и титан существенно снижают растворимость кислорода по мере повышения их содержания. Однако после достижения в случае алюминия 0,205 % и в случае титана 0,565 % концентрация кислорода в расплаве начинает возрастать по мере увеличения содержания алюминия и титана. Определены минимальные концентрации кислорода при раскислении расплава никеля алюминием ($1,44 \cdot 10^{-4} \%$ O) и титаном ($2,98 \cdot 10^{-4} \%$ O).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Locq D., Caron P. On Some Advanced Nickel-Based Superalloys for Disk Applications // Aerospace Lab Journal. 2011. No. 3. P. 1 – 9.
2. Логунов А.В., Шмотин Ю.А. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисковых газовых турбин. – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
3. Самарин А.М. Физико-химические основы раскисления стали. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 164 с.
4. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Metallurgia, 1987. – 272 с.
5. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V. etc. Deoxidation Equilibrium of Aluminum and Silicon in the Liquid Iron-Nickel Alloys // ISIJ International, 2005. Vol. 45. No 1. P. 8 – 11.
6. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Metallurgia, 1975. – 504 с.
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. 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.
9. Janke D., Fischer W.A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasisschmelzen // Arch. Eisenhüttenwes. 1975. Vol. 46. No. 5. S. 297–302.
10. Вагнер К. Термодинамика сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1957. – 179 с.
11. Lupis C.H.P., Elliott J.F. Generalized interaction coefficients. Part I: Definitions // Acta Met. 1966. Vol. 14. No. 4. P. 529 – 538.
12. Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я. Metallurgia ферросплавов. Ч. 2. – М.: Учеба, 2006. – 152 с.
13. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe – Co // Изв. вузов. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 33 – 41.
14. 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.
15. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Metallurgia, 1986. – 344 с.

Поступила 1 марта 2016 г.

THERMODYNAMICS OF OXYGEN SOLUTIONS IN THE NICKEL MELTS CONTAINING ALUMINUM AND TITANIUM

A.A. Alexandrov¹, V.Ya. Dashevskii^{1,2}, L.I. Leont'ev^{1,2,3}

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

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

³Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. Thermodynamic analysis of oxygen solutions in liquid nickel containing aluminum and titanium was carried out. It is shown that the aluminum and titanium presence in the melt significantly reduces the solubility of oxygen with their content increasing. However, after reaching contents of 0.205 % in the case of aluminum and 0.565 % in the case of titanium the oxygen concentration in the melt begins to increase with aluminum and titanium contents increasing. The minimum oxygen concentration during deoxidation of nickel melt by aluminum ($1.44 \cdot 10^{-4}$ % O) and titanium ($2.98 \cdot 10^{-4}$ % O) was determined. Obtained results allow to offer the best option of nickel alloys alloying by aluminum and titanium. Initially the deoxidation of melt is produced by aluminum in an amount providing the minimum oxygen concentration in the melt (~ 0,2 % Al). Then the formed oxide phase is removed to prevent the reoxidation of the melt. Only then alloying the melt is made by aluminum and titanium to desire their contents in the alloy.

Keywords: nickel, aluminum, titanium, oxygen, thermodynamic analysis, solubility.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-7-485-490

REFERENCES

1. Locq D., Caron P. On some advanced nickel-based superalloys for disk applications. *Aerospace Lab Journal*. 2011, no. 3, pp. 1–9.
2. Logunov A.V., Shmotin Yu.A. *Sovremennye zharoprochnye nikel'evye splavy dlya diskovykh gazovykh turbin* [Modern heat-resistant nickel alloys for disks gas turbines]. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013, 264 p. (In Russ.).
3. Samarin A.M. *Fiziko-khimicheskie osnovy raskisleniya stali* [Physico-chemical bases of deoxidation of steel]. Moscow: Izdvo AN SSSR, 1956, 164 p. (In Russ.).
4. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical bases of electric steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
5. Dashevskii V.Ya., Makarova N.N., Grigorovich K.V. etc. Deoxidation equilibrium of aluminum and silicon in the liquid iron-nickel alloys. *ISIJ International*. 2005, vol. 45, no. 1, pp. 8–11.
6. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
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. 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.
9. Janke D., Fischer W.A. Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbasis schmelzen. *Arch. Eisenhüttenwes.* 1975, vol. 46, no. 5, S.297–302. (In German).
10. Wagner Carl. *Thermodynamics of alloys*. Cambridge, Addison-Wesley press, 1952. (Russ.ed.: Wagner C. *Termodinamika splavov*. Moscow: Metallurgizdat, 1957, 179 p.).
11. Lupis C.H.P., Elliott J.F. Generalized interaction coefficients. Part I: Definitions. *Acta Met.* 1966, vol. 14, no. 4, pp. 529–538.
12. Lyakishev N.P., Gasik M.I., Dashevskii V.Ya. *Metallurgiya ferrosplavov, chast' 2* [Metallurgy of ferroalloys. Part. 2]. Moscow: Ucheba, 2006, 152 p. (In Russ.).
13. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions at complex deoxidation of the Fe–Co melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, no. 5, pp. 33–41. (In Russ.).
14. 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.
15. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of oxides]. Moscow: Metallurgiya. 1986, 344 p. (In Russ.).

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

Information about the authors:

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

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

Leont'ev L.I., Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher
(l1eontev@imet.ac.ru; leo@presidium.ras.ru)

Received March 1, 2016