

УДК 669.014

ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ДО 25 % КОБАЛЬТА *

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»

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

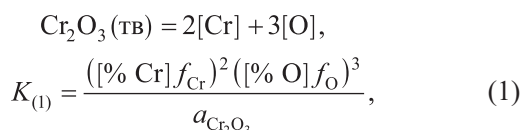
Аннотация. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в никелевых расплавах, содержащих кобальт и хром. Определены константы равновесия реакций взаимодействия хрома и кислорода, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в расплавах различного состава при 1873 К. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания кобальта и хрома. По мере увеличения содержания кобальта в расплаве раскислительная способность хрома незначительно снижается. Кривые растворимости кислорода в никель-кобальтовых расплавах, содержащих хром, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более высоких содержаний хрома по мере увеличения содержания кобальта в расплаве.

Ключевые слова: никелевые сплавы, кобальт, хром, кислород, термодинамический анализ.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-11-833-836

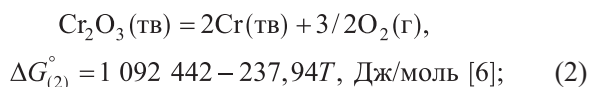
Жаропрочные никелевые сплавы широко используются в современной технике. Основу жаропрочных никелевых сплавов составляют системы Ni–Co и Ni–Co–Cr, содержащие до 25 % кобальта [1]. Присутствие кислорода вызывает снижение служебных свойств этих сплавов. В связи с этим, для практики производства никелевых сплавов представляет значительный интерес изучение влияния кобальта и хрома на растворимость в них кислорода.

Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле и кобальте [2–5] позволяет оценить влияние хрома на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих до 25 % кобальта. Процесс взаимодействия хрома с кислородом в расплавах системы Ni–Co может быть описан реакцией



где f_{Cr} и f_{O} – коэффициенты активности хрома и кислорода, $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ – активность Cr_2O_3 .

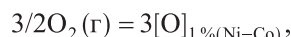
Реакция (1) может быть представлена как сумма реакций



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



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



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

где $\gamma_{i(\text{Ni-Co})}^\circ$ – коэффициент активности компонента i в расплаве при бесконечном разбавлении; M_i – молекулярная масса компонента i .

Молекулярная масса сплавов системы Ni–Co может быть рассчитана по формуле $M_{\text{Ni-Co}} = M_{\text{Ni}} X_{\text{Ni}} + M_{\text{Co}} X_{\text{Co}}$, а коэффициенты активности $\gamma_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^\circ$ и $\gamma_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^\circ$ – по уравнению [7]

$$\ln \gamma_{i(\text{Ni-Co})}^\circ = X_{\text{Ni}} \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ + X_{\text{Co}} \ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ + X_{\text{Ni}} X_{\text{Co}} \times$$

$$\times \left[X_{\text{Co}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Co})}^{\text{Ni}} \right) + \right.$$

$$\left. + X_{\text{Ni}} \left(\ln \gamma_{i(\text{Ni})}^\circ - \ln \gamma_{i(\text{Co})}^\circ + \varepsilon_{i(\text{Ni})}^{\text{Co}} \right) \right].$$

Рассчитанные значения константы равновесия реакции (1), значения коэффициентов активности γ_{Cr}° и γ_{O}° для никеля и кобальта и для никель-кобальтовых сплавов при 1873 К приведены в таблице. В расчетах коэффициентов активности $\gamma_{\text{Cr}(\text{Ni-Co})}^\circ$ и $\gamma_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^\circ$ использовали следующие значения параметров взаимодейст-

Значения константы равновесия реакции (1), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Ni–Co–Cr при 1873 К

Values of the equilibrium constant of reaction (1), activity coefficients and interaction parameters for the melts of Ni–Co–Cr system at 1873 K

Параметр	Co, %					
	0	10	15	20	25	100
$\lg K_{(1)}$	-7,753	-7,634	-7,577	-7,522	-7,470	-7,029
γ_{Cr}°	0,46 [2]	0,491	0,507	0,523	0,538	0,6 [4]
γ_O°	0,337 [2]	0,294	0,276	0,259	0,244	0,161 [4]
e_O^O	0 [2]	0	0	0	0	0 [4]
e_{Cr}^{Cr}	0,0083 [2]	0,0075	0,0071	0,0067	0,0062	0 [5]
e_O^{Cr}	-0,15 [3]	-0,1421	-0,1381	-0,1341	-0,1301	-0,07 [4]
e_{Cr}^O	-0,50 [3]	-0,4742	-0,4613	-0,4483	-0,4354	-0,24 [4]
r_O^{Cr}	$2,415 \cdot 10^{-3}$ [3]	$2,176 \cdot 10^{-3}$	$2,057 \cdot 10^{-3}$	$1,937 \cdot 10^{-3}$	$1,817 \cdot 10^{-3}$	0 [4]

вия: $\varepsilon_{Cr(Ni)}^{Co} = 0,68$ [8]; $\varepsilon_{Cr(Co)}^{Ni} = 0,426$ [9]; $\varepsilon_{O(Ni)}^{Co} = -1,4$ [2]; $\varepsilon_{O(Co)}^{Ni} = -0,25$ [4].

Оксид Cr_2O_3 при 1873 К твердый ($T_{пл} = 2603$ К [10]), поэтому $a_{Cr_2O_3} = 1$. Концентрацию кислорода в расплаве можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} \lg [\% O]_{Ni-Co} = & \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(1)} - 2 \lg [\% Cr] - \right. \\ & - \left[2e_{Cr(Ni-Co)}^{Cr} + 3e_{O(Ni-Co)}^{Cr} \right] [\% Cr] - \\ & - \left[3e_{O(Ni-Co)}^O + 2e_{Cr(Ni-Co)}^O \right] \left(\frac{K_1}{[\% Cr]^2} \right)^{1/3} - \\ & \left. - 3r_{O(Ni-Co)}^{Cr} [\% Cr]^2 \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Величина $[\% O]$ в правой части уравнения (5) выражена через отношение $\left(\frac{K_1}{[\% Cr]^2} \right)^{1/3}$, поскольку в уравнении (1) можно принять, что $f_{Cr} \approx 1$ и $f_O \approx 1$. Используемые в расчетах величины параметров взаимодействия $e_{Cr(Ni-Co)}^{Cr}$, $e_{O(Ni-Co)}^{Cr}$, $e_{Cr(Ni-Co)}^O$ и $e_{O(Ni-Co)}^O$ для расплавов различного состава (см. таблицу) рассчитаны по уравнению $\varepsilon_{i(Ni-Co)}' = \varepsilon_{i(Ni)}' X_{Ni} + \varepsilon_{i(Co)}' X_{Co}$.

Зависимость концентрации кислорода от содержания хрома в расплавах системы Ni–Co может быть описана уравнениями:

$$\begin{aligned} \lg [\% O]_{Ni} = & -2,584 - \frac{2}{3} \lg [\% Cr] + 0,145 [\% Cr] + \\ & + \frac{8,682 \cdot 10^{-4}}{[\% Cr]^{2/3}} - 2,415 \cdot 10^{-3} [\% Cr]^2; \end{aligned}$$

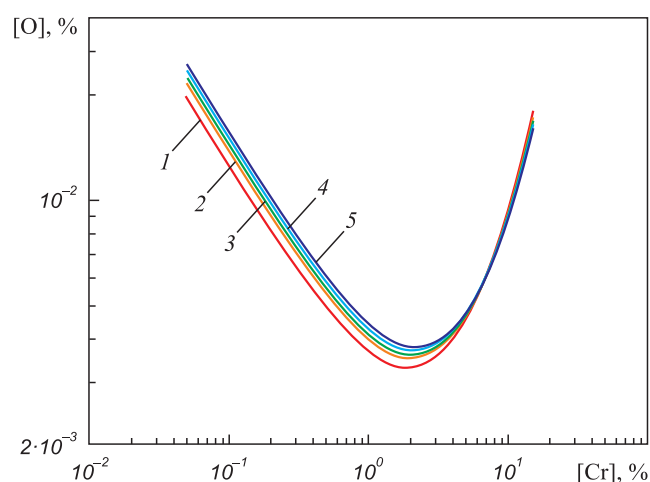
$$\begin{aligned} \lg [\% O]_{Ni-10\% Co} = & -2,545 - \frac{2}{3} \lg [\% Cr] + 0,137 [\% Cr] + \\ & + \frac{9,020 \cdot 10^{-4}}{[\% Cr]^{2/3}} - 2,176 \cdot 10^{-3} [\% Cr]^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg [\% O]_{Ni-15\% Co} = & -2,526 - \frac{2}{3} \lg [\% Cr] + 0,133 [\% Cr] + \\ & + \frac{9,165 \cdot 10^{-4}}{[\% Cr]^{2/3}} - 2,057 \cdot 10^{-3} [\% Cr]^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg [\% O]_{Ni-20\% Co} = & -2,508 - \frac{2}{3} \lg [\% Cr] + 0,130 [\% Cr] + \\ & + \frac{9,290 \cdot 10^{-4}}{[\% Cr]^{2/3}} - 1,937 \cdot 10^{-3} [\% Cr]^2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg [\% O]_{Ni-25\% Co} = & -2,490 - \frac{2}{3} \lg [\% Cr] + 0,126 [\% Cr] + \\ & + \frac{9,394 \cdot 10^{-4}}{[\% Cr]^{2/3}} - 1,817 \cdot 10^{-3} [\% Cr]^2. \end{aligned}$$

Зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания в расплаве хрома и кобальта при 1873 К



Зависимость концентрации кислорода в никелевых расплавах от содержания кобальта и хрома при 1873 К

Dependence of oxygen concentration in nickel alloys on cobalt and chromium concentrations at 1873 K

показаны на рисунке. Как видно из приведенных данных, раскислительная способность хрома по мере увеличения содержания кобальта в расплаве незначительно снижается. Кривые растворимости кислорода в никель-кобальтовых расплавах, содержащих хром, проходят через минимум (см. рисунок). Содержания хрома, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [11]

$$[\% \text{Cr}]' = -\frac{2}{2,3(2e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} + 3e_{\text{O}}^{\text{Cr}})} \quad (6)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (6) значения содержаний хрома в точках минимума и соответствующие им минимальные концентрации кислорода:

Co, %	0	10	15	20	25
$[\% \text{Cr}]'$	2,006	2,115	2,173	2,235	2,301
$[\% \text{O}]_{\text{мин}}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$3,54 \cdot 10^{-3}$

Выводы. Для никелевых расплавов различного состава, содержащих кобальт и хром, определены константы равновесия реакций взаимодействия хрома и кислорода, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия при 1873 К. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания кобальта и хрома. Показано, что по мере увеличения содержания кобальта в расплаве раскислительная способность хрома незначительно снижается. Кривые растворимости кислорода в никель-кобальтовых расплавах, содержащих хром, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более высоких содержаний хрома по мере увеличения содержания кобальта в расплаве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Логунов А.В., Шмотин Ю.А. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисковых газовых турбин. – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
2. 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.
3. Дашевский В.Я., Григорович К.В., Красовский П.В. и др. Термодинамика растворов кислорода в расплавах Ni – Cr // Доклады Академии наук. 1998. Т. 359. № 2. С. 212 – 213.
4. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
5. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
6. Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. Equilibrium phase relations and thermodynamics of the Cr – O system in the temperature range of 1500 °C to 1825 °C // *Met. Trans.* 1991. Vol. 22B. No. 2. P. 225 – 231.
7. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // *Z. Metallkd.* 1990. Vol. 81. No. 7. P. 513 – 518.
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 – 38.
9. 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 // *Электрометаллургия*. 2009. № 4. С. 16 – 22.
10. Лякишев Н.П., Гасик М.И., Дашевский В.Я. Металлургия ферросплавов. Ч. 1. Металлургия сплавов кремния, марганца и хрома. – М.: Изд-во «Учеба», 2006. – 117 с.
11. 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.

Поступила 13 октября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 11, pp. 833–836.

EFFECT OF CHROMIUM ON THE OXYGEN SOLUBILITY IN NICKEL ALLOYS CONTAINING UP TO 25 % OF COBALT

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

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 oxygen solutions in nickel alloys containing cobalt and chromium was carried out. The equilibrium constants of interaction of chromium and oxygen, their activity coefficients at infinite dilution and the interaction parameters for melts of different composition at 1873 K were determined. The dependences of oxygen solubility on the contents of cobalt and chromium in the studied melts were calculated. The deoxidation ability of chromium slightly decreases with increasing cobalt content in melt. The oxygen solubility curves in the Ni–Co melts containing chromium pass through a minimum whose position shifts to the

higher chromium concentrations with an increase in the cobalt content in the melt.

Keywords: nickel alloys, cobalt, chromium, oxygen, thermodynamic analysis.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-11-833-836

REFERENCES

1. Logunov A.V., Shmotin Yu.A. *Sovremennye zharoprochnye nikel'evye splavy dlya diskovykh gazovykh turbin* [Modern heat-resistant nickel alloys for disk gas turbines]. Moscow: Nauka i tekhnologii. 2013, 264 p. (In Russ.).
2. 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.
3. 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.).
4. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
 5. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya. 1975. 504 p. (In Russ.).
 6. Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. Equilibrium phase relations and thermodynamics of the Cr–O system in the temperature range of 1500 °C to 1825 °C. *Met. Trans.* 1991, vol. 22B, no. 2, pp. 225–231.
 7. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd.* 1990, vol. 81, no. 7, pp. 513–518.
 8. Belyanchikov L.N. Universal method of recalculating the parameters of interaction of elements from one another on the base of the alloy on the basis of quasi-regular solutions theory. Part II. Parameter estimation of interaction of elements in nickel alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
 9. Belyanchikov L.N. Estimation of the interaction parameters, activity coefficients and the heats of dissolution of elements in alloys based on cobalt by recalculation method from their values in iron alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 4, pp. 16–22. (In Russ.).
 10. Lyakishev N.P., Gasik M.I., Dashevskii V.Ya. *Metallurgiya ferrosplavov. Chast' 1. Metallurgiya splavov kremniya, margantsa i khroma* [Metallurgy of ferroalloys. Part 1. Metallurgy of alloys of silicon, manganese and chromium]. Moscow: Ucheba, 2006, 117 p. (In Russ.).
 11. 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.).
- Acknowledgements.** The reported study was 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 October 13, 2016