

УДК 669.014

## РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni–Co–Cr, СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЙ\*

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

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

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

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

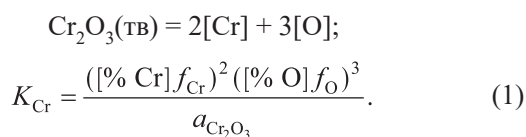
**Аннотация.** Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr, содержащих алюминий. В качестве базовых рассмотрены сплавы Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr от содержания алюминия при 1873 К. Алюминий при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, дальнейшее повышение содержания алюминия приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве. Определены содержания алюминия, при которых происходит смена механизма реакции раскисления в исследуемых расплавах.

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

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2017-5-416-419

Сплавы системы Ni–Co–Cr широко используют в современной технике [1, 2]. 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. При производстве сплавов Ni–Co–Cr часто в качестве раскислителя используют алюминий. Для практики производства такого рода сплавов представляет значительный интерес изучение влияния алюминия на растворимость кислорода в них. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле и кобальте [3 – 6] позволяет оценить влияние алюминия 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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7]:



Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома в расплаве, для реакции (1) можно рассчитать по уравнению [7]

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-33-60138 мол\_а\_дк.

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

При раскислении расплавов Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr алюминием при весьма низких его содержаниях, когда хром является более сильным раскислителем, концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием хрома и алюминия, можно рассчитать по уравнению

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

С учетом значений параметров взаимодействия уравнение (3) примет вид:

$$\begin{aligned} \text{Ni – 10 \% Co – 15 \% Cr:} \\ \lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = & -1,762 + 1,460[\% \text{Al}]; \quad (3a) \end{aligned}$$

Ni – 15 % Co – 10 % Cr:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = -2,064 + 1,469[\% \text{Al}]; \quad (3б)$$

Ni – 20 % Co – 15 % Cr:

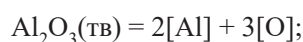
$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = -1,782 + 1,478[\% \text{Al}]; \quad (3в)$$

Ni – 40 % Co – 10 % Cr:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Cr+Al}} = -2,106 + 1,513[\% \text{Al}]. \quad (3г)$$

Использованные в расчетах значения констант равновесия реакций раскисления и параметров взаимодействия при 1873 К приведены в таблице. Величины параметров взаимодействия определяли по уравнению  $\varepsilon_{i(\text{Ni-Co})}^j = \varepsilon_{i(\text{Ni})}^j X_{\text{Ni}} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^j X_{\text{Co}}$  [7].

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



$$K_{\text{Al}} = \frac{([\% \text{Al}] f_{\text{Al}})^2 ([\% \text{O}] f_{\text{O}})^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}. \quad (4)$$

Концентрацию кислорода, равновесную с заданным содержанием алюминия и хрома, можно рассчитать по уравнению

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = \frac{1}{3} \lg K_{\text{Al}} - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] - \left( \frac{2}{3} e_{\text{Al}(\text{Ni-Co})}^{\text{Al}} + e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Al}} \right) [\% \text{Al}] -$$

$$-\left( \frac{2}{3} e_{\text{Al}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} + e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{Cr}} \right) [\% \text{Cr}] - \left( \frac{2}{3} e_{\text{Al}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} + e_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^{\text{O}} \right) \left( \frac{K_{\text{Al}}}{[\% \text{Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)^{1/3} - r_{\text{O}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}]^2. \quad (5)$$

С учетом величины константы равновесия реакции раскисления алюминием и параметров взаимодействия (см. таблицу) уравнение (5) примет вид:

Ni – 10 % Co – 15 % Cr:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,161 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,432[\% \text{Al}] + \frac{4,539 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}}; \quad (5а)$$

Ni – 15 % Co – 10 % Cr:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,557 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,441[\% \text{Al}] + \frac{4,481 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}}; \quad (5б)$$

Ni – 20 % Co – 15 % Cr:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,253 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,450[\% \text{Al}] + \frac{4,339 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}}; \quad (5в)$$

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

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

Параметр	Co, %					
	0	10	15	20	40	100
$\lg K_{\text{Cr}}$ [7]	-7,753	-7,764	-7,577	-7,522	-7,326	-7,029
$\lg K_{\text{Al}}$ [8]	-13,739	-13,701	-13,726	-13,775	-14,166	-15,501
$e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}}$	0,0083 [4]	0,0075	0,0071	0,0067	0,0050	0 [6]
$e_{\text{O}}^{\text{O}}$	0 [4]	0	0	0	0	0 [5]
$e_{\text{O}}^{\text{Cr}}$	-0,15 [7]	-0,142	-0,138	-0,134	-0,118	-0,07 [5]
$e_{\text{Cr}}^{\text{O}}$	-0,50 [7]	-0,474	-0,461	-0,448	-0,397	-0,24 [5]
$r_{\text{O}}^{\text{Cr}}$	$2,415 \cdot 10^{-3}$ [7]	$2,176 \cdot 10^{-3}$	$2,057 \cdot 10^{-3}$	$1,937 \cdot 10^{-3}$	$1,457 \cdot 10^{-3}$	0 [5]
$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	0,085 [3]	0,084	0,084	0,083	0,081	0,076 [5]
$e_{\text{O}}^{\text{Al}}$	-1,47 [3]	-1,488	-1,497	-1,506	-1,542	-1,65 [6]
$e_{\text{Al}}^{\text{O}}$	-2,482 [3]	-2,512	-2,527	-2,542	-2,603	-2,786 [6]
$e_{\text{Al}}^{\text{Cr}}$	0,0233 [9]	0,0235	0,0236	0,0237	0,0241	0,0253 [10]
$e_{\text{Cr}}^{\text{Al}}$	0,0408 [9]	0,0412	0,0414	0,0416	0,0424	0,0447 [10]

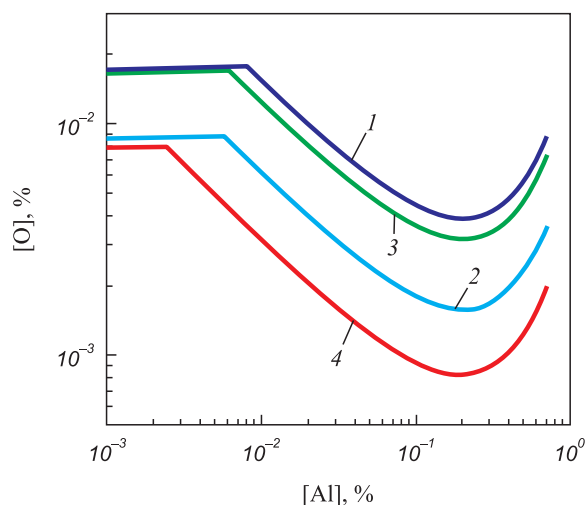
Ni – 40 % Co – 10 % Cr:

$$\lg[\% \text{O}]_{\text{Al+Cr}} = -3,847 - \frac{2}{3} \lg[\% \text{Al}] + 1,487[\% \text{Al}] + \frac{3,292 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}}. \quad (5z)$$

Решая совместно уравнения (3) и (5), можно определить содержание алюминия [% Al]\*, при котором происходит смена механизма реакции раскисления. При решении уравнений в первом приближении пренебрегаем членами, содержащими параметры взаимодействия, в связи с их малостью, откуда получаем:

Сплав	[% Al]*
Ni – 10 % Co – 15 % Cr	0,0080
Ni – 15 % Co – 10 % Cr	0,0058
Ni – 20 % Co – 15 % Cr	0,0062
Ni – 40 % Co – 10 % Cr	0,0024

Рассчитанные по уравнениям (3a) – (3z) и (5a) – (5z) равновесные концентрации кислорода в расплавах Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr при 1873 К приведены на рисунке. Как видно из представленных данных, алюминий при весьма малых содержа-



Зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия 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 the oxygen concentration on the aluminum 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

ниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве. Дальнейшее повышение содержания алюминия приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве.

**Выводы.** Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в расплавах системы Ni–Co–Cr от содержания алюминия при 1873 К. В расплавах системы Ni–Co–Cr алюминий при весьма малых содержаниях практически не влияет на концентрацию кислорода в расплаве, дальнейшее повышение содержания алюминия приводит к весьма существенному снижению концентрации кислорода в расплаве. Определены содержания алюминия [% Al]\*, при которых происходит смена механизма реакции раскисления расплавов Ni – 10 % Co – 15 % Cr, Ni – 15 % Co – 10 % Cr, Ni – 20 % Co – 15 % Cr и Ni – 40 % Co – 10 % Cr. Полученные результаты позволяют заключить, что использование алюминия в качестве раскислителя при производстве сплавов системы Ni–Co–Cr позволит получить конечный металл с весьма низкой концентрацией кислорода.

#### 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. Прецизионные сплавы: Справочник / Под ред. Б.В. Молотилова. – 2 изд. – М.: Металлургия, 1983. – 439 с.
3. 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.
4. 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.
5. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
6. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
7. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих хром // Металлы. 2016. № 4. С. 71 – 78.
8. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих алюминий // Металлы. 2017. № 4. С. 71 – 78.
9. 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.
10. 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.

Поступила 28 марта 2017 г.

## OXYGEN SOLUBILITY IN ALUMINUM-CONTAINING Ni–Co–Cr MELTS

A.A. Aleksandrov<sup>1</sup>, V.Ya. Dashevskii<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia<sup>2</sup> National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

**Abstract.** Thermodynamic analysis of oxygen solutions in aluminum-containing Ni–Co–Cr melts has been carried out. As the base alloys Ni–10% Co–15% Cr, Ni–15% Co–10% Cr, Ni–20% Co–15% Cr and Ni–40% Co–10% Cr were considered. The dependences of the oxygen solubility on the content of aluminum in Ni–Co–Cr melts were calculated at 1873 K. Aluminum at very low levels practically does not effect on the oxygen concentration in the melt, a further increase of the aluminum content leads to a very significant decrease of the oxygen concentration in the melt. Aluminum contents under which the mechanism of the deoxidation reaction changes were determined in investigated melts.

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

**Keywords:** red mud, sintering, residues, sinter pot, sinter burden, microstructural examination, low-alkali red mud, impact resistance, abrasion strength, ferrite bond, silicate bond.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-416-419

## REFERENCES

1. Logunov A.V., Shmotin Yu.A. *Sovremennye zharoprochnye nikelovye splavy dlya diskovykh gazovykh turbin* [Modern heat-resistant nickel alloys for disks gas turbines]. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013, 264 p. (In Russ.).
2. *Pretsyzionnye splavy: spravochnik* [Precision alloys: Handbook]. B.V. Molotilov ed. Moscow: Metallurgiya, 1983, 439 p. (In Russ.).
3. 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.
4. 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.
5. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
6. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
7. 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.
8. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Thermodynamics of the oxygen solutions in aluminum-containing Ni–Co melts. *Metally*. 2017, no. 4, pp. 71–78. (In Russ.).
9. Belyanchikov L.N. Universal method for recalculating the interaction parameters of elements in changing the matrix of alloys using the quasi-regular solution theory. Part. II. Estimating the interaction parameters of elements in nickel-based alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
10. Belyanchikov L.N. Estimating the interaction parameters, activity coefficients, and heats of solution of elements in cobalt-based alloys by recalculating their magnitudes for iron alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 4, pp. 16–22. (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 March 28, 2017