

УДК 669.014

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ Ni–Co, СОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЕЦ*

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)

Леонтьев Л.И.^{2,3,4}, 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 Институт металлургии УрО РАН
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101)

⁴ Президиум РАН
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

Аннотация. Сплавы системы Ni–Co широко используются в современной технике. Марганец является одним из легирующих компонентов в этих сплавах. Вредной примесью в сплавах системы Ni–Co является кислород, который находится в металле как в растворенном виде, так и в виде неметаллических включений. Присутствие кислорода в этих сплавах приводит к снижению их служебных характеристик. Для практики производства сплавов представляет значительный интерес изучение термодинамики растворов кислорода в расплавах этой системы, содержащих марганец. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих марганец. Определены константа равновесия реакции взаимодействия марганца с кислородом, растворенным в никель-кобальтовых расплавах, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в расплавах различного состава. При взаимодействии марганца с кислородом в расплавах системы Ni–Co оксидная фаза, помимо MnO, содержит NiO и CoO. Рассчитаны значения мольных долей MnO, NiO и CoO в оксидной фазе для различных содержаний марганца в расплавах системы Ni–Co при 1873 К. В случае расплава никеля уже при содержании марганца выше 0,1 % мольная доля оксида марганца близка к единице. По мере увеличения в расплаве содержания кобальта мольная доля оксида марганца в оксидной фазе снижается. В случае чистого кобальта она близка к единице при содержании марганца выше 0,7 %. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания кобальта и марганца. В никель-кобальтовых расплавах марганец характеризуется высоким сродством к кислороду. Раскислительная способность марганца снижается по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В чистом кобальте она значительно ниже, чем в чистом никеле. Кривые растворимости кислорода в никель-кобальтовых расплавах, содержащих марганец, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более высоких содержаний марганца по мере увеличения содержания кобальта в расплаве.

Ключевые слова: система Ni–Co, расплавы, кислород, марганец, термодинамический анализ, раскисление, растворимость, оксидная фаза, мольная доля.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-6-475-483

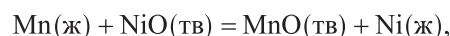
ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе системы Ni–Co широко используют в современной технике. Одной из вредных примесей в этих сплавах является кислород, который находится в металле как в растворенном виде, так и в виде неметаллических включений. Получение готового металла с минимальной концентрацией кислорода является основной задачей процесса раскисления. При выплавке сплавов системы Ni–Co часто в качестве раскислителя и легирующего элемента применяют марганец [1 – 4]. Для практики производства этих сплавов представляет значительный интерес изучение влияния

марганца на растворимость кислорода в них. Наличие данных о термодинамике растворов кислорода в жидких никеле и кобальте [5 – 7] позволяет оценить влияние марганца на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co.

СИСТЕМА Ni – Mn – O

При раскислении расплавов никеля марганцем оксидная фаза, помимо MnO, содержит NiO, поэтому следует рассматривать реакцию



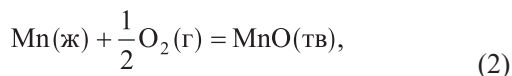
$$K_{(1)} = \frac{X_{\text{MnO}} X_{\text{Ni}}}{X_{\text{NiO}} X_{\text{Mn}} \gamma_{\text{Mn(Ni)}}}, \quad (1)$$

* Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

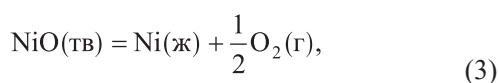
где X_{Ni} и X_{Mn} – мольные доли никеля и марганца в металлическом расплаве; X_{NiO} и X_{MnO} – мольные доли оксидов никеля и марганца в оксидной фазе; $\gamma_{Mn(Ni)}^\circ$ – коэффициент активности марганца в расплаве при бесконечном разбавлении.

В качестве стандартного состояния для марганца и кислорода, растворенных в расплаве, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1 %-ный раствор.

Реакция (1) может быть представлена как сумма реакций



$$\Delta G_{(2)}^\circ = -406\,873 + 88,05T, \text{ Дж/моль [7];}$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = 253\,929 - 95,29T, \text{ Дж/моль [7].}$$

Для реакции (1) при 1873 К $\Delta G_{(1)}^\circ = -166\,505$ Дж/моль, $K_{(1)} = 44\,526,33$.

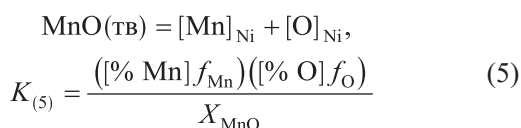
В соответствии с диаграммой равновесного состояния системы NiO – MnO оксиды образуют растворы [8]. Для реакции (1) в приближении совершенных растворов для оксидной фазы можно записать

$$\frac{X_{MnO}}{X_{NiO}} = \frac{K_{(1)} \gamma_{Mn(Ni)}^\circ X_{Mn}}{X_{Ni}}, \quad (4)$$

$$X_{MnO} + X_{NiO} = 1.$$

При 1873 К $\gamma_{Mn(Ni)}^\circ = 1,50$ [9], $\gamma_{O(Ni)}^\circ = 0,337$ [5]. Рассчитанные по уравнению (4) значения мольной доли оксида марганца в оксидной фазе для различных концентраций марганца в расплаве приведены в табл. 1.

Реакция раскисления расплава никеля марганцем



может быть представлена как сумма реакции (2) и реакций

$$Mn(ж) = [Mn]_{1 \% (Ni)},$$

$$\Delta G_{(6)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{Mn(Ni)}^\circ M_{Ni}}{100 M_{Mn}} \right); \quad (6)$$

$$\frac{1}{2}O_2(г) = [O]_{1 \% (Ni)},$$

$$\Delta G_{(7)}^\circ = RT \ln \left(\frac{\gamma_{O(Ni)}^\circ M_{Ni}}{100 M_O} \right), \quad (7)$$

где M_{Ni} , M_{Mn} и M_O – молекулярная масса никеля, марганца и кислорода соответственно.

Для реакции (5) при 1873 К $\Delta G_{(5)}^\circ = 109\,167$ Дж/моль, а $\lg K_{(5)} = -3,048$. Зная величины $e_{Mn(Ni)}^{Mn} = 0,0048$ [10], $e_{O(Ni)}^{Mn} = -0,45$ [5], $e_{Mn(Ni)}^O = -1,53$ [5], $e_{O(Ni)}^O = 0$ [5], можно рассчитать для реакции (5) величину $[\% O]_{Ni}$

$$\lg [\% O]_{Ni} = \lg K_{(5)} + \lg X_{MnO} - \lg [\% Mn] -$$

$$- (e_{Mn(Ni)}^{Mn} + e_{O(Ni)}^{Mn}) [\% Mn] - (e_{O(Ni)}^O + e_{Mn(Ni)}^O) [\% O], \quad (8)$$

где e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов, % (по массе).

Величину $[\% O]$ в правой части уравнения (8) можно выразить через отношение $\frac{K_{(5)} X_{MnO}}{[\% Mn] f_{Mn} f_O}$. При $[\% O] \rightarrow 0$ $f_O \rightarrow 1$. В связи с малостью величины $[\% O]$ можно принять $\frac{K_{(5)} X_{MnO}}{[\% Mn] f_{Mn} f_O} \approx \frac{K_{(5)} X_{MnO}}{[\% Mn] f_{Mn}}$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты. Тогда уравнение (8) примет вид

$$\lg [\% O]_{Ni} = \lg K_{(5)} + \lg X_{MnO} - \lg [\% Mn] -$$

$$- (e_{Mn(Ni)}^{Mn} + e_{O(Ni)}^{Mn}) [\% Mn] -$$

$$- (e_{O(Ni)}^O + e_{Mn(Ni)}^O) \frac{K_{(5)} X_{MnO}}{[\% Mn] f_{Mn}}. \quad (8a)$$

Полученные для 1873 К значения $\lg [\% O]_{Ni}$ приведены в табл. 1.

СИСТЕМА CO – MN – O

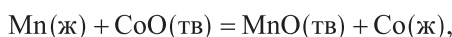
При раскислении расплавов кобальта марганцем оксидная фаза, помимо MnO, содержит CoO, поэтому следует рассматривать реакцию

Т а б л и ц а 1

Состав оксидной фазы NiO – MnO и равновесные концентрации марганца и кислорода в жидком никеле при 1873 К

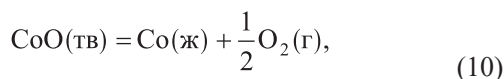
Table 1. Composition of the NiO – MnO oxide phase and equilibrium concentrations of manganese and oxygen in liquid nickel at 1873 K

X_{Mn}	[Mn], %	X_{MnO}	X_{NiO}	$\lg [O]$	[O], %
0,00010	0,009	0,870	0,130	–0,948	0,1127
0,00015	0,014	0,909	0,091	–1,141	0,0722
0,00025	0,023	0,944	0,056	–1,376	0,0420
0,00050	0,047	0,971	0,029	–1,681	0,0208
0,00100	0,093	0,985	0,015	–1,969	0,0107
0,00250	0,233	0,994	0,006	–2,308	0,0049
0,00500	0,464	0,997	0,003	–2,506	0,0031
0,01000	0,918	0,999	0,001	–2,601	0,0025
0,01500	1,364	0,999	0,001	–2,575	0,0027



$$K_{(9)} = \frac{X_{\text{MnO}} X_{\text{Co}}}{X_{\text{CoO}} X_{\text{Mn}} \gamma_{\text{Mn(Co)}}^{\circ}}. \quad (9)$$

Реакция (9) может быть представлена как сумма реакции (2) и реакции



$$\Delta G_{(10)}^{\circ} = 261\,884 - 85,83T, \text{ Дж/моль [7].}$$

Для реакции (9) при 1873 К $\Delta G_{(9)}^{\circ} = -140\,831$ Дж/моль, $K_{(9)} = 8547,51$.

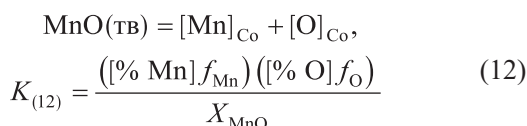
Для системы CoO – MnO отсутствует диаграмма равновесного состояния. Принимаем, что эти оксиды образуют растворы аналогично оксидам системы NiO – MnO в связи с близостью этих систем. Тогда для реакции (9) в приближении совершенных растворов для оксидной фазы можно записать

$$\frac{X_{\text{MnO}}}{X_{\text{CoO}}} = \frac{K_{(8)} \gamma_{\text{Mn(Co)}}^{\circ} X_{\text{Mn}}}{X_{\text{Co}}}, \quad (11)$$

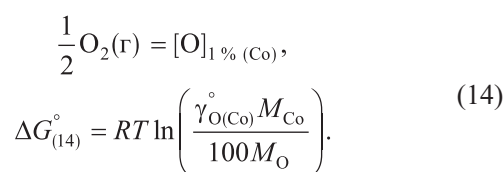
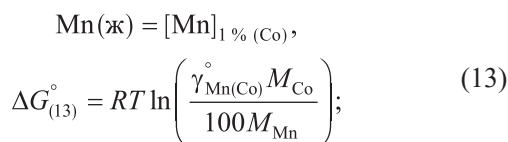
$$X_{\text{MnO}} + X_{\text{CoO}} = 1.$$

При 1873 К $\gamma_{\text{Mn(Co)}}^{\circ} = 1$ [6], $\gamma_{\text{O(Co)}}^{\circ} = 0,161$ [6]. Рассчитанные по уравнению (11) значения мольной доли оксида марганца в оксидной фазе для различных концентраций марганца в расплаве приведены в табл. 2.

Реакция раскисления расплава кобальта марганцем



может быть представлена как сумма реакции (2) и реакций



Для реакции (12) при 1873 К $\Delta G_{(12)}^{\circ} = 91\,478$ Дж/моль, а $\lg K_{(12)} = -2,554$. Зная величины $e_{\text{Mn(Co)}}^{\text{Mn}} = 0,0093$ [11], $e_{\text{O(Co)}}^{\text{Mn}} = -0,2$ [6], $e_{\text{Mn(Co)}}^{\text{O}} = -0,7$ [6], $e_{\text{O(Co)}}^{\text{O}} = 0$ [6], можно рассчитать для реакции (12) величину $[\% \text{O}]_{\text{Co}}$

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Co}} = \lg K_{(12)} + \lg X_{\text{MnO}} - \lg [\% \text{Mn}] -$$

$$- \left(e_{\text{Mn(Co)}}^{\text{Mn}} + e_{\text{O(Co)}}^{\text{Mn}} \right) [\% \text{Mn}] - \left(e_{\text{O(Co)}}^{\text{O}} + e_{\text{Mn(Co)}}^{\text{O}} \right) [\% \text{O}]. \quad (15)$$

Таблица 2

Состав оксидной фазы CoO – MnO и равновесные концентрации марганца и кислорода в жидком кобальте при 1873 К

Table 2. Composition of the CoO – MnO oxide phase and equilibrium concentrations of manganese and oxygen in liquid cobalt at 1873 K

X_{Mn}	[Mn], %	X_{MnO}	X_{CoO}	$\lg [\text{O}]$	[O], %
0,00010	0,009	0,461	0,539	–0,761	0,1732
0,00015	0,014	0,562	0,438	–0,869	0,1353
0,00025	0,023	0,681	0,319	–1,026	0,0941
0,00050	0,047	0,810	0,190	–1,270	0,0537
0,00100	0,093	0,895	0,105	–1,534	0,0292
0,00250	0,232	0,955	0,045	–1,887	0,0130
0,00500	0,462	0,977	0,023	–2,136	0,0073
0,01000	0,915	0,989	0,011	–2,344	0,0045
0,01500	1,359	0,992	0,008	–2,430	0,0037

Величину $[\% \text{O}]$ в правой части уравнения (15) можно выразить через отношение $\frac{K_{(12)} X_{\text{MnO}}}{[\% \text{Mn}] f_{\text{Mn}} f_{\text{O}}}$. При $[\% \text{O}] \rightarrow 0$ $f_{\text{O}} \rightarrow 1$. В связи с малостью величины $[\% \text{O}]$ можно принять $\frac{K_{(12)} X_{\text{MnO}}}{[\% \text{Mn}] f_{\text{Mn}} f_{\text{O}}} \approx \frac{K_{(12)} X_{\text{MnO}}}{[\% \text{Mn}] f_{\text{Mn}}}$. Тогда уравнение (15) примет вид

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Co}} = \lg K_{(12)} + \lg X_{\text{MnO}} - \lg [\% \text{Mn}] -$$

$$- \left(e_{\text{Mn(Co)}}^{\text{Mn}} + e_{\text{O(Co)}}^{\text{Mn}} \right) [\% \text{Mn}] -$$

$$- \left(e_{\text{O(Co)}}^{\text{O}} + e_{\text{Mn(Co)}}^{\text{O}} \right) \frac{K_{(12)} X_{\text{MnO}}}{[\% \text{Mn}] f_{\text{Mn}}}. \quad (15a)$$

Полученные для 1873 К значения $\lg [\% \text{O}]_{\text{Co}}$ приведены в табл. 2.

СИСТЕМА Ni – Co – Mn – O

Взаимодействие марганца с оксидами никеля и кобальта в случае системы Ni–Co–Mn–O может быть представлено реакциями (1) и (9). Для реакций (1) и (9) в приближении совершенных растворов для оксидной фазы, как показано выше, можно записать

$$\frac{X_{\text{MnO}}}{X_{\text{NiO}}} = \frac{K_{(1)} \gamma_{\text{Mn(Ni-Co)}}^{\circ} X_{\text{Mn}}}{X_{\text{Ni}}},$$

$$\frac{X_{\text{MnO}}}{X_{\text{CoO}}} = \frac{K_{(9)} \gamma_{\text{Mn(Ni-Co)}}^{\circ} X_{\text{Mn}}}{X_{\text{Co}}}, \quad (16)$$

$$X_{\text{MnO}} + X_{\text{NiO}} + X_{\text{CoO}} = 1.$$

Для расплавов системы Ni–Co значения коэффициента активности $\gamma_{i(\text{Ni-Co})}^{\circ}$ рассчитывали по уравнению [12]

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

а молекулярной массы по формуле [13]

$$M_{\text{Ni}-\text{Co}} = M_{\text{Ni}} X_{\text{Ni}} + M_{\text{Co}} X_{\text{Co}}.$$

В расчетах использовали следующие значения параметров взаимодействия: $\varepsilon_{\text{O}(\text{Ni})}^{\text{Co}} = -1,159$ [14], $\varepsilon_{\text{O}(\text{Co})}^{\text{Ni}} = 0,164$ [14], $\varepsilon_{\text{Mn}(\text{Ni})}^{\text{Co}} = 0,02$ [10], $\varepsilon_{\text{Mn}(\text{Co})}^{\text{Ni}} = 0,25$ [11]. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Рассчитанные по уравнению (16) значения мольных долей MnO, NiO и CoO в оксидной фазе для различных концентраций марганца в расплавах системы Ni–Co приведены в табл. 4. Зависимости мольной доли оксида марганца в оксидной фазе от содержания марганца и кобальта в расплаве приведены на рис. 1. В случае чистого никеля при содержании марганца выше 0,1 % мольная доля оксида марганца близка к единице. По мере увеличения в расплаве содержания кобальта мольная доля оксида марганца в оксидной фазе снижается. Это связано с тем, что кобальт имеет большее сродство к кислороду, чем никель ($\gamma_{\text{O}(\text{Ni})}^{\circ} = 0,337$ [5]; $\gamma_{\text{O}(\text{Co})}^{\circ} = 0,161$ [6]). В случае чистого кобальта мольная доля оксида марганца близка к единице при содержаниях марганца выше 0,7 %. На рис. 1 приведена также зависимость мольной доли оксида марганца в оксидной фазе от содержания марганца в расплаве в случае чистого железа [15]. Поскольку сродство к кислороду у железа существенно выше, чем у никеля и кобальта ($\gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^{\circ} = 0,0103$ [16]), то мольная доля оксида марганца в оксидной фазе в этом случае значительно ниже, чем в случае системы Ni–Co.

Реакция раскисления расплавов системы Ni–Co марганцем

$$\text{MnO(тв)} = [\text{Mn}]_{\text{Ni}-\text{Co}} + [\text{O}]_{\text{Ni}-\text{Co}}, \\ K_{(17)} = \frac{([\% \text{ Mn}] f_{\text{Mn}})([\% \text{ O}] f_{\text{O}})}{X_{\text{MnO}}} \quad (17)$$

Т а б л и ц а 3

Результаты расчета для расплавов системы Ni–Co

Table 3. Calculation results for Ni–Co melts

Co, %	0	20	40	60	80	100
$M_{\text{Ni}-\text{Co}}$	58,690	58,738	58,787	58,836	58,884	59,933
X_{Ni}	1	0,801	0,601	0,401	0,201	0
X_{Co}	0	0,199	0,399	0,599	0,799	1
$\gamma_{\text{Mn}}^{\circ}$	1,50 [9]	1,454	1,337	1,199	1,078	1 [6]
$\gamma_{\text{O}}^{\circ}$	0,337 [5]	0,271	0,224	0,191	0,171	0,161 [6]

может быть представлена как сумма реакции (2) и реакций



$$\Delta G_{(18)}^{\circ} = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Mn}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\circ} M_{\text{Ni}-\text{Co}}}{100 M_{\text{Mn}}} \right); \quad (18)$$

$$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{г}) = [\text{O}]_{1 \% (\text{Ni}-\text{Co})},$$

$$\Delta G_{(19)}^{\circ} = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\circ} M_{\text{Ni}-\text{Co}}}{100 M_{\text{O}}} \right). \quad (19)$$

Рассчитанные для реакции (17) значения $\Delta G_{(17)}^{\circ}$ и $\lg K_{(17)}$ при 1873 К для сплавов различного состава приведены в табл. 5.

Зависимость константы равновесия реакции (17) от содержания в расплаве кобальта при 1873 К приведена на рис. 2. Как видно из приведенных данных, константа равновесия реакции (17) возрастает по мере увеличения в расплаве содержания кобальта, что говорит о снижении раскислительной способности марганца. На рис. 2 приведена также зависимость величины константы равновесия реакции раскисления марганцем расплавов системы Fe–Co от содержания кобальта в расплаве при 1873 К [17]. Константа равновесия в случае системы Fe–Co, напротив, снижается по мере увеличения в расплаве содержания кобальта, что говорит о повышении раскислительной способности марганца. Такая зависимость раскислительной способности марганца от содержания кобальта связана с тем, что в случае системы Ni–Co кобальт упрочняет связи кислорода в рас-

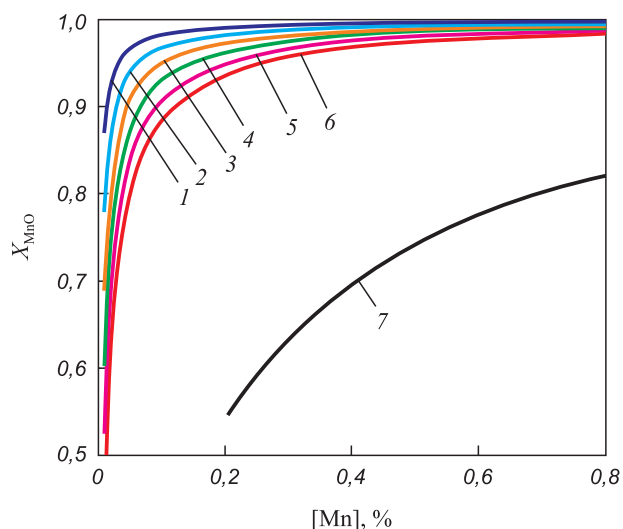


Рис. 1. Зависимость мольной доли оксида марганца в оксидной фазе от содержания марганца в расплавах системы Ni–Co (1–6) и в железе (7) при 1873 К при содержании кобальта, %: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Fig. 1. Dependence of mole fraction of manganese oxide in the oxide phase on manganese content in Ni–Co melts (1–6) and iron (7) at 1873 K with cobalt content, %: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Таблица 4

Равновесный состав металла и оксидной фазы при раскислении марганцем расплавов системы Ni–Co при 1873 К

Table 4. Equilibrium composition of metal and oxide phase at manganese deoxidation of Ni–Co melts at 1873 K

X_{Mn}	X_{Ni}	X_{Co}	X_{MnO}	X_{NiO}	X_{CoO}
20 % Co					
0,00010	0,80058	0,19932	0,7788	0,0963	0,1249
0,00015	0,80054	0,19931	0,8408	0,0693	0,0899
0,00025	0,80046	0,19929	0,8980	0,0444	0,0576
0,00050	0,80026	0,19924	0,9463	0,0234	0,0303
0,00100	0,79986	0,19914	0,9724	0,0120	0,0156
0,00250	0,79866	0,19884	0,9888	0,0049	0,0063
0,00500	0,79666	0,19834	0,9944	0,0024	0,0032
0,01000	0,79265	0,19735	0,9972	0,0012	0,0016
0,01500	0,78865	0,19635	0,9981	0,0008	0,0011
40 % Co					
0,00010	0,60093	0,39897	0,6896	0,0696	0,2408
0,00015	0,60090	0,39895	0,7692	0,0518	0,1790
0,00025	0,60084	0,39891	0,8474	0,0342	0,1184
0,00050	0,60069	0,39881	0,9174	0,0185	0,0641
0,00100	0,60039	0,39861	0,9570	0,0096	0,0334
0,00250	0,59949	0,39801	0,9823	0,0040	0,0137
0,00500	0,59799	0,39701	0,9911	0,0020	0,0069
0,01000	0,59498	0,39502	0,9956	0,0010	0,0034
0,01500	0,59198	0,39302	0,9970	0,0007	0,0023
60 % Co					
0,00010	0,40095	0,59895	0,6025	0,0453	0,3522
0,00015	0,40093	0,59892	0,6945	0,0348	0,2707
0,00025	0,40089	0,59886	0,7912	0,0238	0,1850
0,00050	0,40079	0,59871	0,8835	0,0133	0,1032
0,00100	0,40059	0,59841	0,9382	0,0070	0,0548
0,00250	0,39999	0,59751	0,9744	0,0029	0,0227
0,00500	0,39899	0,59601	0,9870	0,0015	0,0115
0,01000	0,39698	0,59302	0,9935	0,0007	0,0058
0,01500	0,39498	0,59002	0,9957	0,0005	0,0038
80 % Co					
0,00010	0,20064	0,79926	0,5238	0,0219	0,4543
0,00015	0,20063	0,79922	0,6226	0,0174	0,3600
0,00025	0,20061	0,79914	0,7333	0,0123	0,2544
0,00050	0,20056	0,79894	0,8462	0,0071	0,1467
0,00100	0,20046	0,79854	0,9167	0,0038	0,0795
0,00250	0,20016	0,79734	0,9650	0,0016	0,0334
0,00500	0,19966	0,79534	0,9822	0,0008	0,0170
0,01000	0,19866	0,79134	0,9911	0,0004	0,0085
0,01500	0,19765	0,78735	0,9940	0,0003	0,0057

плаве, а в случае системы Fe–Co, напротив, ослабляет ($\gamma_{\text{O(Ni)}}^{\circ} = 0,337$; $\gamma_{\text{O(Co)}}^{\circ} = 0,161$; $\gamma_{\text{O(Fe)}}^{\circ} = 0,0103$).

Концентрация кислорода в расплавах системы Ni–Co, равновесная с заданным содержанием марганца, может быть рассчитана по уравнению

$$\lg[\% \text{ O}]_{\text{Ni-Co}} = \lg K_{(17)} + \lg X_{\text{MnO}} - \lg[\% \text{ Mn}] - \left(e_{\text{Mn(Ni-Co)}}^{\text{Mn}} + e_{\text{O(Ni-Co)}}^{\text{Mn}} \right) [\% \text{ Mn}] - \left(e_{\text{O(Ni-Co)}}^{\text{O}} + e_{\text{Mn(Ni-Co)}}^{\text{O}} \right) [\% \text{ O}]. \quad (20)$$

Величину $[\% \text{ O}]$ в правой части уравнения (20) можно выразить через отношение $\frac{K_{(17)} X_{\text{MnO}}}{[\% \text{ Mn}] f_{\text{Mn}} f_{\text{O}}}$. При $[\% \text{ O}] \rightarrow 0$ $f_{\text{O}} \rightarrow 1$. В связи с малостью величины $[\% \text{ O}]$ можно принять $\frac{K_{(17)} X_{\text{MnO}}}{[\% \text{ Mn}] f_{\text{Mn}} f_{\text{O}}} \approx \frac{K_{(17)} X_{\text{MnO}}}{[\% \text{ Mn}] f_{\text{Mn}}}$. Тогда уравнение (20) примет вид

$$\lg[\% \text{ O}]_{\text{Ni-Co}} = \lg K_{(17)} + \lg X_{\text{MnO}} - \lg[\% \text{ Mn}] - \left(e_{\text{Mn(Ni-Co)}}^{\text{Mn}} + e_{\text{O(Ni-Co)}}^{\text{Mn}} \right) [\% \text{ Mn}] - \left(e_{\text{O(Ni-Co)}}^{\text{O}} + e_{\text{Mn(Ni-Co)}}^{\text{O}} \right) \frac{K_{(17)} X_{\text{MnO}}}{[\% \text{ Mn}] f_{\text{Mn}}}. \quad (20a)$$

Поскольку расплавы системы Ni–Co близки к идеальным [18], использованные в расчетах значения параметров взаимодействия $\varepsilon_{i(\text{Ni-Co})}^j$ рассчитывали по уравнению [13]

$$\varepsilon_{i(\text{Ni-Co})}^j = \varepsilon_{i(\text{Ni})}^j X_{\text{Ni}} + \varepsilon_{i(\text{Co})}^j X_{\text{Co}}.$$

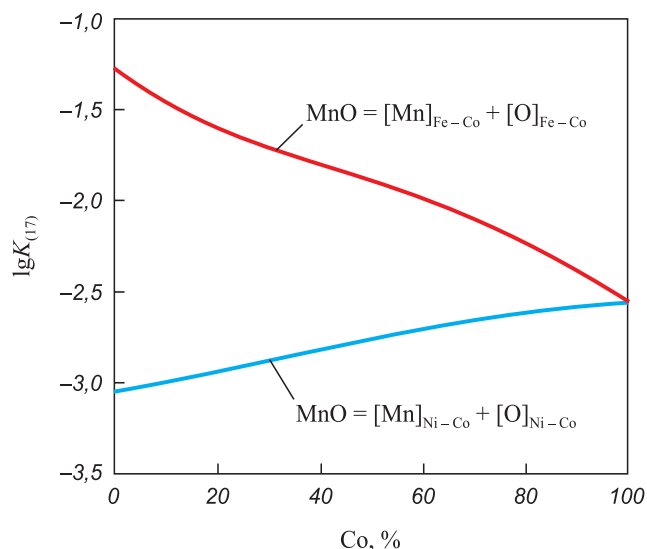


Рис. 2. Зависимость константы равновесия реакции раскисления марганцем расплавов систем Ni–Co и Fe–Co от состава сплава при 1873 К

Fig. 2. Dependence of the equilibrium constant for manganese deoxidation reaction of Ni–Co and Fe–Co melts on the alloy composition at 1873 K

Рассчитанные для реакции (17) значения $\Delta G_{(17)}^\circ$ и $\lg K_{(17)}$ при 1873 К для сплавов различного состава

Table 5. Calculated for the reaction (17) values of $\Delta G_{(17)}^\circ$ and $\lg K_{(17)}$ at 1873 K for alloys of different composition

Co, %	0	20	40	60	80	100
$\Delta G_{(17)}^\circ$	109 167	105 290	101 033	96 943	93 573	91 478
$\lg K_{(17)}$	-3,048	-2,940	-2,821	-2,707	-2,612	-2,554
$e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}$	0,0048 [10]	0,0057	0,0066	0,0075	0,0084	0,0093 [11]
e_{O}^{Mn}	-0,450 [5]	-0,400	-0,351	-0,301	-0,250	-0,200 [6]
e_{Mn}^{O}	-1,530 [5]	-1,365	-1,200	-1,034	-0,867	-0,700 [6]
e_{O}^{O}	0 [5]	0	0	0	0	0 [6]

Зависимости равновесной концентрации кислорода в расплавах системы Ni–Co от содержания марганца и кобальта при 1873 К приведены в табл. 6 и на рис. 3. Как видно из приведенных данных, раскислительная способность марганца снижается по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Кривые растворимости проходят через минимум, значение которого смещается в сторону более высоких содержаний марганца по мере повышения содержания кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки марганца приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве, причем, чем выше содержание кобальта в расплаве, тем менее возрастает концентрация кислорода после минимума по мере добавления марганца в расплав. На рис. 3 приведены также зависимости равновесной концентрации кислорода от содержания марганца в расплавах системы Fe–Co при 1873 К [17]. Раскислительная спо-

сособность марганца в случае расплавов системы Fe–Co ниже, чем в случае расплавов системы Ni–Co. Это связано с упрочнением сил связей кислорода в расплавах системы Fe–Co по сравнению с расплавами системы Ni–Co ($\gamma_{\text{O(Fe)}}^\circ = 0,0103$; $\gamma_{\text{O(Co)}}^\circ = 0,161$; $\gamma_{\text{O(Ni)}}^\circ = 0,337$).

Содержания марганца, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода для сплавов различного состава, могут быть определены по уравнению [19]

$$[\% R]' = -\frac{1}{2,3} \frac{m}{m e_R^R + n e_O^R}, \quad (21)$$

где m и n – коэффициенты в формуле оксида $R_m O_n$.

В случае оксида марганца MnO уравнение (21) примет вид

$$[\% \text{Mn}]' = -\frac{1}{2,3} \frac{m}{e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}} + e_{\text{O}}^{\text{Mn}}}. \quad (21a)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (21a) значения содержаний марганца в точках минимума и соответствующие им минимальные концентрации кислорода:

Co, %	0	20	40	60	80	100
$[\% \text{Mn}]'$	0,977	1,102	1,264	1,484	1,797	2,280
$[\% \text{O}]_{\text{мин}}$	0,0025	0,0028	0,0033	0,0036	0,0037	0,0033

Выводы

В никель-кобальтовых расплавах марганец характеризуется высоким сродством к кислороду. Раскислительная способность марганца снижается по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. В чистом кобальте она значительно ниже, чем в чистом никеле. При раскислении расплавов системы Ni–Co марганцем оксидная фаза, помимо MnO , содержит NiO и CoO . В случае расплава никеля при содержаниях марганца выше 0,1 % мольная доля оксида марганца близка к единице. По мере увеличения в расплаве со-

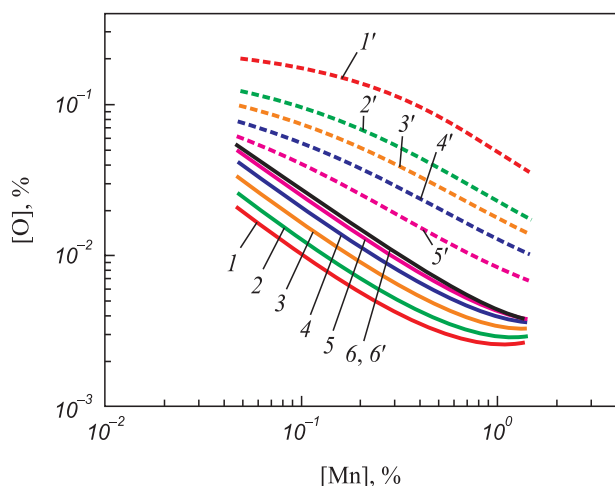


Рис. 3. Зависимость концентрации кислорода в расплавах систем Ni–Co (1–6) и Fe–Co (1'–6') от содержания марганца и кобальта при 1873 К при содержании кобальта, %:

1, 1' – 0; 2, 2' – 20; 3, 3' – 40; 4, 4' – 60; 5, 5' – 80; 6, 6' – 100

Fig. 3. Dependence of oxygen concentration in Ni–Co (1–6) and Fe–Co (1'–6') melts on manganese and cobalt contents at 1873 K at cobalt content, %:

1, 1' – 0; 2, 2' – 20; 3, 3' – 40; 4, 4' – 60; 5, 5' – 80; 6, 6' – 100

Т а б л и ц а 6

**Равновесные концентрации марганца и кислорода
в расплавах системы Ni–Co при 1873 К**

*Table 6. The equilibrium concentrations of manganese
and oxygen in Ni–Co melts at 1873 K*

X_{Mn}	[Mn], %	X_{MnO}	lg[O]	[O], %
20 % Co				
0,00010	0,009	0,7788	–0,885	0,1304
0,00015	0,014	0,8408	–1,062	0,0866
0,00025	0,023	0,8980	–1,286	0,0518
0,00050	0,047	0,9463	–1,583	0,0261
0,00100	0,094	0,9724	–1,869	0,0135
0,00250	0,234	0,9888	–2,215	0,0061
0,00500	0,468	0,9944	–2,424	0,0038
0,01000	0,936	0,9972	–2,541	0,0029
0,01500	1,404	0,9981	–2,533	0,0029
40 % Co				
0,00010	0,009	0,6896	–0,816	0,1528
0,00015	0,014	0,7692	–0,977	0,1054
0,00025	0,023	0,8474	–1,187	0,0650
0,00050	0,047	0,9174	–1,476	0,0334
0,00100	0,093	0,9570	–1,760	0,0174
0,00250	0,234	0,9823	–2,109	0,0078
0,00500	0,467	0,9911	–2,330	0,0047
0,01000	0,935	0,9956	–2,470	0,0034
0,01500	1,403	0,9970	–2,485	0,0033
60 % Co				
0,00010	0,009	0,6025	–0,763	0,1726
0,00015	0,014	0,6945	–0,906	0,1241
0,00025	0,023	0,7912	–1,101	0,0793
0,00050	0,047	0,8835	–1,377	0,0419
0,00100	0,093	0,9382	–1,657	0,0220
0,00250	0,233	0,9744	–2,009	0,0098
0,00500	0,467	0,9870	–2,240	0,0057
0,01000	0,934	0,9935	–2,404	0,0039
0,01500	1,402	0,9957	–2,443	0,0036
80 % Co				
0,00010	0,009	0,5238	–0,742	0,1811
0,00015	0,014	0,6226	–0,867	0,1359
0,00025	0,023	0,7333	–1,043	0,0906
0,00050	0,047	0,8462	–1,304	0,0496
0,00100	0,093	0,9167	–1,577	0,0265
0,00250	0,233	0,9650	–1,931	0,0117
0,00500	0,467	0,9822	–2,172	0,0067
0,01000	0,934	0,9911	–2,358	0,0044
0,01500	1,401	0,9940	–2,421	0,0038

держания кобальта мольная доля оксида марганца в оксидной фазе снижается. В случае чистого кобальта мольная доля оксида марганца близка к единице при содержаниях марганца выше 0,7 %. Кривые растворимости кислорода в никель-кобальтовых расплавах, содержащих марганец, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более высоких содержаний марганца по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки марганца приводят к возрастанию концентрации кислорода в расплаве, причем, чем выше содержание кобальта в расплаве, тем менее возрастает концентрация кислорода после минимума по мере добавления марганца в расплав.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ломберг Б.С. Сплавы для дисковых газотурбинных двигателей (ГТД). – В кн.: Машиностроение: Энциклопедия. Т. II-3. Цветные материалы и сплавы. Композиционные металлические материалы. – М.: Машиностроение, 2001. С. 553 – 562.
2. Пат. 2371495 РФ. Жаропрочный порошковый никелевый сплав / Г.С. Гарибов, А.В. Востриков, Н.М. Гриц, Е.А. Федоренко, А.М. Казберович, А.А. Иноземцев, И.Л. Андрейченко, Д.А. Карягин; заявл. 20.06.2008; опубл. 27.10.2009. Бюл. № 30.
3. Пат. 2410457 РФ. Жаропрочный порошковый сплав на основе никеля / Г.С. Гарибов, Н.М. Гриц, А.А. Иноземцев, А.В. Востриков, Е.А. Федоренко, И.Л. Андрейченко, Г.И. Зубарев, Д.А. Карягин; заявл. 23.10.2009; опубл. 27.01.2011. Бюл. № 3.
4. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
5. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys // Canadian Metallurgical Quarterly (The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science). 1977. Vol. 16-17. No. 1. P. 104 – 110.
6. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
7. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
8. Data from FToxid – FACT oxide databases; NiO – MnO, 1 atm. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.crct.polymtl.ca/act/phase_diagram.php?file=Mn-Ni-O_MnO-NiO.jpg&dir=FToxid (Дата доступа 30 января 2019).
9. Dashevskii V.Ya., Katsnelson A.M., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kashin V.I. Deoxidation Equilibrium of Manganese and Silicon in Liquid Iron-Nickel Alloy // ISIJ International. 2003. Vol. 43. No. 10. P. 1487 – 1494.
10. 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.
11. 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.
12. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulphur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd 1990. Vol. 81. H. 7. S. 513 – 518.
13. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni – Co, содержащих хром // Металлы. 2016. № 4. С. 71 – 78.

14. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation Equilibrium of Silicon in Liquid Nickel-Copper and Nickel-Cobalt Alloys // *ISIJ International*. 1993. Vol. 33. No. 2. P. 245 – 250.
15. Turkdogan E.T. Review paper: deoxidation of steel. – In: *Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Symposium 1971*. – London: ISI. 1973. P. 153 – 170.
16. *Steelmaking Data Sourcebook*. – N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988. – 325 p.
17. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe – Co, содержащих марганец // *Металлы*. 2014. № 1. С. 3 – 11.

18. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. – Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals, 1973. – 1435 p.
19. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe – Co // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2014. Т. 57. № 5. С. 33 – 41.

Поступила в редакцию 15 января 2019 г.

После доработки 12 февраля 2019 г.

Принята к публикации 5 марта 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 6, pp. 475–483.

THERMODYNAMICS OF OXYGEN SOLUTIONS IN MANGANESE-CONTAINING Ni – Co MELTS

V.Ya. Dashevskii^{1,2}, A.A. Aleksandrov¹, L.I. Leont'ev^{2,3,4}

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

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

³Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

⁴Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

Abstract. Nickel-cobalt alloys are widely used in modern technology. Manganese is one of the alloying components in these alloys. Oxygen is a harmful impurity in Ni–Co alloys; it presents in the metal in dissolved form or in the form of oxide nonmetallic inclusions. The presence of oxygen in these alloys degrades their service properties. The study of oxygen solution thermodynamics in manganese-containing Ni–Co melts is of considerable interest for the practice of such alloys production. Thermodynamic analysis of oxygen solutions in manganese-containing Ni–Co melts has been carried out. The equilibrium constant of interaction of manganese and oxygen dissolved in the nickel-cobalt melts, the activity coefficients at infinite dilution, and the interaction parameters characterizing these solutions were determined for melts of different composition. In the interaction of manganese with oxygen in Ni–Co melts, the oxide phase, in addition to MnO, contains NiO and CoO. The values of the mole fractions of MnO, NiO and CoO in the oxide phase were calculated at 1873 K for different manganese concentrations in Ni–Co melts. In the case of nickel melt, even when manganese content is higher than 0.1 %, the mole fraction of manganese oxide is close to unity. As the cobalt content in the melt increases, the mole fraction of manganese oxide in the oxide phase decreases. In the case of pure cobalt, it is close to unity with manganese contents above 0.7 %. The dependences of the oxygen solubility on contents of cobalt and manganese in the studied melts were calculated. In nickel-cobalt melts, manganese is characterized by a high affinity for oxygen. The deoxidizing ability of manganese decreases with increasing cobalt content in the melt. In pure cobalt it is significantly lower than in pure nickel. The oxygen solubility curves in manganese-containing Ni–Co melts pass through a minimum, the position of which shifts to the higher manganese content with an increase in cobalt content in the melt.

Keywords: Ni–Co system, melt, oxygen, manganese, thermodynamic analysis, deoxidation, solubility, oxide phase, mole fraction.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-6-475-483

REFERENCES

1. Lomberg B.S. Alloys for gas turbine disk engines (GTE). In: *Mashinostroenie: Entsiklopediya. T. II-3. Tsvetnye materialy i splavy. Kompozitsionnye metallicheskie materialy* [Mechanical engineer-

ing: Encyclopedia. Vol. II-3. Non-ferrous materials and alloys. Composite metal materials]. Moscow: Mashinostroenie, 2001, pp. 553–562. (In Russ.).

2. Garibov G.S., Vostrikov A.V., Grits N.M., Fedorenko E.A., Kazberovich A.M., Inozemtsev A.A., Andreichenko I.L., Karyagin D.A. *Zharoprochnyyi poroshkovyyi nikel'evyyi splav* [Heat resistant powder nickel alloy]. Patent RF 2371495. *Byulleten' izobretenii*. 2009, no. 30. (In Russ.).
3. Garibov G.S., Grits N.M., Inozemtsev A.A., Vostrikov A.V., Fedorenko E.A., Andreichenko I.L., Zubarev G.I., Karyagin D.A. *Zharoprochnyyi poroshkovyyi splav na osnove nikelya* [Heat resistant powder nickel alloy]. Patent RF 2410457. *Byulleten' izobretenii*. 2011, no. 3. (In Russ.).
4. Logunov A.V., Shmotin Yu.N. *Sovremennyye zharoprochnyye nikel'evyye splavy dlya diskov gazovyykh turbin (materialy i tekhnologii)* [Modern heat-resistant nickel alloys for gas turbine disks (materials and technologies)]. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013, 264 p. (In Russ.).
5. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys. *Canadian Metallurgical Quarterly (The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science)*. 1977, vol. 16-17, no. 1, pp. 104–110.
6. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no 2, pp. 123–127.
7. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Metals steel deoxidation]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
8. *Data from FToxid – FACT oxide databases; NiO – MnO, 1 atm*. Electronic resource. Available at URL: http://www.crct.polymtl.ca/FACT/phase_diagram.php?file=Mn-Ni-O_MnO-NiO.jpg&dir=FToxid (Accessed: 30.01.2019).
9. Dashevskii V.Ya., Katsnelson A.M., Makarova N.N., Grigorovitch K.V., Kashin V.I. Deoxidation equilibrium of manganese and silicon in liquid iron-nickel alloy. *ISIJ International*. 2003, vol. 43, no. 10, pp. 1487–1494.
10. Belyanchikov L.N. A universal method of recalculating the parameters values of the elements interaction from one alloy base to another according to the theory of quasi-regular solutions. Part II. Estimation of the parameters of elements interaction in nickel alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
11. Belyanchikov L.N. Estimation of interaction parameters, activity coefficients and dissolution heats of elements in cobalt-based alloys by recalculating their values in iron alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 4, pp. 16–22. (In Russ.).
12. 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.
13. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Thermodynamics of the oxygen solutions in chromium-containing Ni–Co melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, vol. 2016, no. 7, pp. 642–648.

14. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation equilibrium of silicon in liquid nickel-copper and nickel-cobalt alloys. *ISIJ International*. 1993, vol. 33, no. 2, pp. 245–250.
15. Turkdogan E.T. Review paper: deoxidation of steel. In: *Chemical Metallurgy of Iron and Steel, Symposium 1971*. London: ISI, 1973, pp. 153–170.
16. *Steelmaking Data Sourcebook*. N.Y.-Tokyo: Gordon & Breach Science Publ., 1988, 325 p.
17. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Thermodynamics of the oxygen solutions in manganese-containing Fe–Co melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014, vol. 2014, no. 1, pp. 1–7.
18. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K. *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. Ohio: Metals Park, Amer. Soc. Metals, 1973, 1435 p.
19. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions at complex deoxidation of the Fe–Co melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2014, vol. 57, no. 5, pp. 33–41. (In Russ.).

Acknowledgements. The work was performed in accordance with the state assignment No. 075-00746-19-00.

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

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

Received January 15, 2019

Revised February 12, 2019

Accepted March 5, 2019