

669.046.512:544

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ni–Co ПРИ КОМПЛЕКСНОМ РАСКИСЛЕНИИ АЛЮМИНИЕМ И КРЕМНИЕМ*

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, заведующий лабораторией (vdashev@imet.ac.ru)
Леонтьев Л.И.^{2,3,4}, академик РАН, советник, д.т.н., профессор,
главный научный сотрудник (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, 101)

⁴ Президиум РАН

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

Аннотация. Сплавы системы Ni–Co находят широкое применение в промышленности. 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 одной из главных задач процесса выплавки этих сплавов. При комплексном раскислении металлического расплава активности оксидов, образующихся в результате процесса раскисления, меньше единицы. За счет этого при одном и том же содержании элементов-раскислителей можно получить металл с более низкой концентрацией кислорода и, следовательно, более глубоко раскисленный. При совместном раскислении двумя раскислителями преимущественное участие в реакции принимает более сильный раскислитель. Однако если оксиды элементов-раскислителей образуют химические соединения, то это способствует участию более слабого раскислителя в процессе раскисления. Проведен термодинамический анализ совместного влияния алюминия и кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co. В продуктах реакции раскисления возможно образование как муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), так и кианита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Наличие кремния в расплаве усиливает раскислительную способность алюминия: незначительно в случае образования соединения $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и существенно в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Кривые растворимости кислорода при образовании соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ проходят через минимум, положение которого зависит от содержания алюминия в расплаве и не зависит от содержания кремния. Содержание алюминия в точках минимума незначительно снижается от никеля к кобальту, как и в случае расплавов системы Ni–Co–Al. Дальнейшие присадки алюминия приводят к возрастанию концентрации кислорода. Определены области образования соединений Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 от содержания алюминия и кремния в расплаве. В расплавах системы Ni–Co раскислительная способность алюминия и кремния повышается с ростом содержания кобальта в расплаве, однако кремний усиливает раскислительную способность алюминия тем слабее, чем выше содержание кобальта.

Ключевые слова: система Ni–Co, термодинамический анализ, комплексное раскисление, муллит, кианит, расплавы, алюминий, кремний, растворимость кислорода.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-870-878

Сплавы на никелевой основе широко используют в современной технике [1 – 3]. Сплавы системы Ni–Co благодаря высокой твердости, износостойкости, коррозионной стойкости, а также специальным магнитным свойствам применяются во многих отраслях промышленности: радиоэлектронике – в качестве магнитотвердого материала, машиностроении – для изготовления деталей пресс-форм и др. [1]. 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 ме-

талла с минимальной концентрацией кислорода является одной из главных задач процесса выплавки этих сплавов.

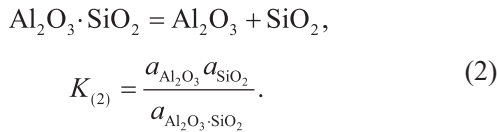
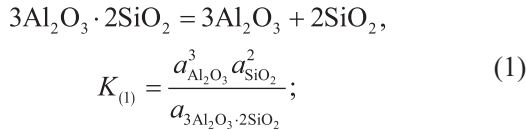
В случае комплексного раскисления металлического расплава активности оксидов, образующихся в результате процесса раскисления, меньше единицы. За счет этого при одном и том же содержании элементов-раскислителей можно получить металл с более низкой концентрацией кислорода и, следовательно, более глубоко раскисленный. При совместном раскислении двумя раскислителями преимущественное участие в реакции принимает более сильный раскислитель. Однако если оксиды элементов-раскислителей образуют

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

химические соединения, то это способствует участию более слабого раскислителя в процессе раскисления [4, 5].

Алюминий и кремний – легирующие элементы в никель-кобальтовых сплавах, одновременно они и элементы-раскислители. Ранее авторами проведен термодинамический анализ раздельного влияния алюминия и кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co [6, 7]. Представляет интерес оценить совместное влияние алюминия и кремния на растворимость кислорода в этих расплавах.

При совместном раскислении расплавов системы Ni–Co алюминием и кремнием преимущественное участие в реакции принимает алюминий как элемент, имеющий более сильное сродство к кислороду по сравнению с кремнием: $\Delta G_{1873\text{ K}}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1\,073\,351$ Дж/моль, $\Delta G_{1873\text{ K}}^\circ(\text{SiO}_2) = -570\,983$ Дж/моль [8, 9]. Образование химических соединений между оксидами кремния и алюминия способствует участию кремния в процессе раскисления. В продуктах реакции раскисления возможно образование как муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [10, 11], так и кианита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) [12, 13]. Рассмотрим оба случая: в первом случае продуктом реакции совместного раскисления алюминием и кремнием является соединение $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (вариант 1), во втором – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (вариант 2). Реакции разложения муллита и кианита показаны ниже:



В работе [10] представлен обзор исследований по определению величины $\lg K_{(1)}$. На основании приведенных данных можно принять, что при 1873 К $\lg K_{(1)} = -1,2$. Значение величины $\lg K_{(2)}$ указано в работе [12]:

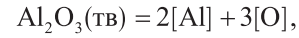
$$\lg K_{(2)} = -\frac{8765}{T} + 0,63,$$

при 1873 К $\lg K_{(2)} = -4,05$. При активностях $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, равных единице, в соответствии с уравнениями (1) и (2) можно записать:

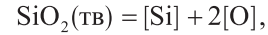
$$3\lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2\lg a_{\text{SiO}_2} = -1,2 \text{ (вариант 1);} \quad (3)$$

$$\lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \lg a_{\text{SiO}_2} = -4,05 \text{ (вариант 2).} \quad (4)$$

Из уравнений констант равновесия реакций раздельного раскисления никель-кобальтовых расплавов алюминием и кремнием



$$K_{(5)} = \frac{([\% \text{Al}] f_{\text{Al}})^2 ([\% \text{O}] f_{\text{O}})^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}; \quad (5)$$



$$K_{(6)} = \frac{([\% \text{Si}] f_{\text{Si}}) ([\% \text{O}] f_{\text{O}})^2}{a_{\text{SiO}_2}} \quad (6)$$

могут быть определены зависимости активности кислорода в расплаве от содержания алюминия и кремния соответственно:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{O(Al)}} &= \lg ([\% \text{O}] f_{\text{O}})_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \lg K_{(5)} + \\ &+ \frac{1}{3} \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{2}{3} \lg [\% \text{Al}] - \frac{2}{3} e_{\text{Al(Ni-Co)}^{\text{Al}}} [\% \text{Al}] - \\ &- \frac{2}{3} e_{\text{Al(Ni-Co)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(5)}}{[\% \text{Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)^{1/3}; \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{O(Si)}} &= \lg ([\% \text{O}] f_{\text{O}})_{\text{Si}} = \frac{1}{2} \lg K_{(6)} + \\ &+ \frac{1}{2} \lg a_{\text{SiO}_2} - \frac{1}{2} \lg [\% \text{Si}] - \frac{1}{2} e_{\text{Si(Ni-Co)}^{\text{Si}}} [\% \text{Si}] - \\ &- \frac{1}{2} e_{\text{Si(Ni-Co)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(6)}}{[\% \text{Si}] f_{\text{Si}}} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (8)$$

где e_i^j – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в массовых процентах [14]. В случае совместного раскисления алюминием и кремнием активности кислорода, определяемые уравнениями (7) и (8), равны. Отсюда, с учетом взаимного влияния алюминия и кремния друг на друга, можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \lg K_{(5)} + \frac{1}{3} \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \frac{2}{3} \lg [\% \text{Al}] - \frac{2}{3} e_{\text{Al(Ni-Co)}^{\text{Al}}} [\% \text{Al}] - \\ - \frac{2}{3} e_{\text{Al(Ni-Co)}^{\text{Si}}} [\% \text{Si}] - \frac{2}{3} e_{\text{Al(Ni-Co)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(5)}}{[\% \text{Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)^{1/3} = \\ = \frac{1}{2} \lg K_{(6)} + \frac{1}{2} \lg a_{\text{SiO}_2} - \frac{1}{2} \lg [\% \text{Si}] - \frac{1}{2} e_{\text{Si(Ni-Co)}^{\text{Si}}} [\% \text{Si}] - \\ - \frac{1}{2} e_{\text{Si(Ni-Co)}^{\text{Al}}} [\% \text{Al}] - \frac{1}{2} e_{\text{Si(Ni-Co)}^{\text{O}}} \left(\frac{K_{(6)}}{[\% \text{Si}] f_{\text{Si}}} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Уравнение (9) показывает взаимосвязь между содержаниями алюминия и кремния и активностями оксидов. Активность кремнезема из уравнений (3) и (4) при 1873 К равна

$$\lg a_{\text{SiO}_2} = -0,6 - 1,5 \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ (вариант 1);} \quad (3a)$$

$$\lg a_{\text{SiO}_2} = -4,05 - \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ (вариант 2).} \quad (4a)$$

Решая совместно уравнение (9) с уравнениями (3a) и (4a), можно выразить активность глинозема через содержание алюминия и кремния в расплаве:

вариант 1

$$\lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{13} \left\{ -3,6 - 4 \lg K_{(5)} + 6 \lg K_{(6)} + 8 \lg [\% \text{ Al}] - \right. \\ \left. - 6 \lg [\% \text{ Si}] + (8e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}} - 6e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}}) [\% \text{ Al}] - \right. \\ \left. - (8e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} - 6e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}}) [\% \text{ Si}] + \right. \\ \left. + 8e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)^{1/3} - 6e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(6)}}{[\% \text{ Si}] f_{\text{Si}}} \right)^{1/2} \right\}; \quad (10)$$

вариант 2

$$\lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -2,43 - 0,4 \lg K_{(5)} + 0,6 \lg K_{(6)} + \\ + 0,8 \lg [\% \text{ Al}] - 0,6 \lg [\% \text{ Si}] + \\ + (0,8e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}} - 0,6e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}}) [\% \text{ Al}] - \\ - (0,8e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} - 0,6e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}}) [\% \text{ Si}] + \\ + 0,8e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)^{1/3} - \\ - 0,6e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(6)}}{[\% \text{ Si}] f_{\text{Si}}} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Концентрация кислорода в расплаве при раскислении только алюминием может быть рассчитана по уравнению [6]

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(5)} + \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2 \lg [\% \text{ Al}] - \right. \\ \left. - (2e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}} - 3e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}}) [\% \text{ Al}] - \right. \\ \left. - (3e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} + 2e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}}) \left(\frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2 f_{\text{O}}^3} \right)^{1/3} \right\}. \quad (12)$$

При $[\% \text{ O}] \rightarrow 0$ коэффициент активности $f_{\text{O}} \rightarrow 1$. В связи с малостью величины $[\% \text{ O}]$ можно принять $\frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2 f_{\text{O}}^3} \approx \frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2}$. Такая замена не вносит заметной погрешности в расчеты [12] и уравнение (12) можно записать как

$$\lg [\% \text{ O}]_{\text{Al}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(5)} + \lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2 \lg [\% \text{ Al}] - \right. \\ \left. - (2e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}} - 3e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}}) [\% \text{ Al}] - \right. \\ \left. - (3e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} + 2e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}}) \left(\frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)^{1/3} \right\}. \quad (12a)$$

При совместном раскислении алюминием и кремнием, с учетом полученных зависимостей (10) и (11) и взаимного влияния элементов друг на друга, уравнение (12a) примет вид:

вариант 1

$$\lg [\% \text{ O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = \frac{1}{13} \left\{ -1,2 + 3 \lg K_{(5)} + 2 \lg K_{(6)} + \right. \\ \left. + 6 \lg [\% \text{ Al}] - 2 \lg [\% \text{ Si}] - \right. \\ \left. - (6e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}} + 2e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}} + 13e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}}) [\% \text{ Al}] - \right. \\ \left. - (6e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} + 2e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} + 13e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}}) [\% \text{ Si}] - \right. \\ \left. - (13e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} + 6e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}}) \left(\frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)^{1/3} - \right. \\ \left. - 2e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(6)}}{[\% \text{ Si}] f_{\text{Si}}} \right)^{1/2} \right\}; \quad (13)$$

вариант 2

$$\lg [\% \text{ O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -0,81 + 0,2 \lg K_{(5)} + 0,2 \lg K_{(6)} - \\ - 0,4 \lg [\% \text{ Al}] - 0,2 \lg [\% \text{ Si}] - \\ - (0,4e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}} + 0,2e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}} + e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Al}}) [\% \text{ Al}] - \\ - (0,4e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} + 0,2e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}} + e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{Si}}) [\% \text{ Si}] - \\ - (e_{\text{O}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} + 0,4e_{\text{Al}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}}) \left(\frac{K_{(5)}}{[\% \text{ Al}]^2 f_{\text{Al}}^2} \right)^{1/3} - \\ - 0,2e_{\text{Si}(\text{Ni}-\text{Co})}^{\text{O}} \left(\frac{K_{(6)}}{[\% \text{ Si}] f_{\text{Si}}} \right)^{1/2}. \quad (14)$$

Граничные условия применимости уравнений (13) и (14) определяются условиями образования химических соединений $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ при активностях Al_2O_3 и SiO_2 , равных единице. При нулевом содержании кремния уравнениями (13) и (14) пользоваться нельзя.

Рассчитана зависимость концентрации кислорода в расплавах системы Ni–Co от содержания алюминия и кремния при 1873 К. Использованные в расчете значения констант равновесия реакций раскисления алюминием и кремнием, коэффициентов активности и параметров взаимодействия приведены в таблице. Величины данных параметров взаимодействия для никель-кобальтовых расплавов различного состава (см. таблицу) рассчитаны по уравнению [21]

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

С учетом приведенных в таблице значений констант равновесия и параметров взаимодействия уравнения (13) и (14) примут вид:

Значения констант равновесия реакций (5) и (6), коэффициентов активности и параметров взаимодействия для расплавов системы Ni–Co при 1873 К

Equilibrium constants for reactions (5) and (6), activity coefficients and interaction parameters for the Ni–Co melts at 1873 K

Co, %	Параметр										
	$\lg K_{(5)}$ [6]	$\lg K_{(6)}$ [7]	e_{O}^{O}	$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	e_{O}^{Al}	e_{Al}^{O}	$e_{\text{Si}}^{\text{Si}}$	e_{O}^{Si}	e_{Si}^{O}	$e_{\text{Si}}^{\text{Al}}$	$e_{\text{Al}}^{\text{Si}}$
0	–13,739	–6,563	0 [15]	0,085 [17]	–1,47 [17]	–2,482 [17]	0,190 [18]	–0,065 [18]	–0,110 [18]	0,0983 [19]	0,09492 [19]
20	–13,775	–6,446	0	0,083	–1,506	–2,542	0,162	–0,093	–0,161	0,0979	0,09460
40	–14,166	–6,424	0	0,081	–1,542	–2,603	0,134	–0,121	–0,212	0,0975	0,09420
60	–14,716	–6,448	0	0,080	–1,578	–2,664	0,106	–0,149	–0,263	0,0972	0,09380
80	–15,227	–6,469	0	0,078	–1,614	–2,725	0,078	–0,178	–0,314	0,0968	0,09350
100	–15,501	–6,435	0 [16]	0,076 [16]	–1,65 [12]	–2,786 [12]	0,050 [16]	–0,206 [12]	–0,365 [12]	0,0964 [20]	0,09310 [20]

вариант 1

Ni

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,273 - 0,462 \lg[\% \text{Al}] - 0,154 \lg[\% \text{Si}] + 1,416[\% \text{Al}] - 0,008[\% \text{Si}] + \frac{3,015 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{8,851 \cdot 10^{-6}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (15a)$$

Ni – 20 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,263 - 0,462 \lg[\% \text{Al}] - 0,154 \lg[\% \text{Si}] + 1,453[\% \text{Al}] + 0,024[\% \text{Si}] + \frac{3,004 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{1,482 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (15б)$$

Ni – 40 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,350 - 0,462 \lg[\% \text{Al}] - 0,154 \lg[\% \text{Si}] + 1,490[\% \text{Al}] + 0,057[\% \text{Si}] + \frac{2,279 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{2,002 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (15в)$$

Ni – 60 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,480 - 0,462 \lg[\% \text{Al}] - 0,154 \lg[\% \text{Si}] + 1,526[\% \text{Al}] + 0,089[\% \text{Si}] + \frac{1,529 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{2,416 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (15г)$$

Ni – 80 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,601 - 0,462 \lg[\% \text{Al}] - 0,154 \lg[\% \text{Si}] + 1,563[\% \text{Al}] + 0,123[\% \text{Si}] + \frac{1,057 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{2,815 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (15д)$$

Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,659 - 0,462 \lg[\% \text{Al}] - 0,154 \lg[\% \text{Si}] + 1,600[\% \text{Al}] + 0,155[\% \text{Si}] + \frac{8,754 \cdot 10^{-6}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{3,403 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (15e)$$

вариант 2

Ni

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,870 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,416[\% \text{Al}] - 0,011[\% \text{Si}] + \frac{2,613 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{1,151 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (16a)$$

Ni – 20 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,854 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,453[\% \text{Al}] + 0,023[\% \text{Si}] + \frac{2,604 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{1,927 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (16б)$$

Ni – 40 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,928 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,490[\% \text{Al}] + 0,057[\% \text{Si}] + \frac{1,975 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{2,602 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (16в)$$

Ni – 60 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -5,043 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,527[\% \text{Al}] + 0,090[\% \text{Si}] + \frac{1,325 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{3,140 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (16г)$$

Ni – 80 % Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -5,149 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,563[\% \text{Al}] + 0,125[\% \text{Si}] + \frac{9,157 \cdot 10^{-6}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{3,660 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}; \quad (16д)$$

Co

$$\lg[\% \text{O}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -5,197 - 0,4 \lg[\% \text{Al}] - 0,2 \lg[\% \text{Si}] + 1,600[\% \text{Al}] + 0,159[\% \text{Si}] + \frac{7,586 \cdot 10^{-6}}{[\% \text{Al}]^{2/3}} + \frac{4,424 \cdot 10^{-5}}{[\% \text{Si}]^{1/2}}. \quad (16e)$$

Рассчитанная по уравнениям (15а – е) и (16а – е) зависимость концентрации кислорода от содержания алюминия и кремния в расплавах системы Ni–Co при 1873 К приведена на рис. 1. Как видно из приведенных данных, наличие кремния в расплаве усиливает раскислительную способность алюминия: незначительно в случае образования соединения $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (вариант 1) и существенно в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (вариант 2). Кривые растворимости кислорода в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (вариант 2) проходят через минимум, положение которого зависит от

содержания алюминия в расплаве и не зависит от содержания кремния. Содержания алюминия, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [22]

$$[\% R']^* = -\frac{xm}{2,3 \left[xme_{R'}^{R'} + yke_{R'}^{R'} + (xn + yl)e_{\text{O}}^{R'} \right]}, \quad (17)$$

где x, y, m, n, k и l – коэффициенты в формуле соединения $xR'_m\text{O}_n \cdot yR''_k\text{O}_l$. В случае соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ уравнение (17) примет вид:

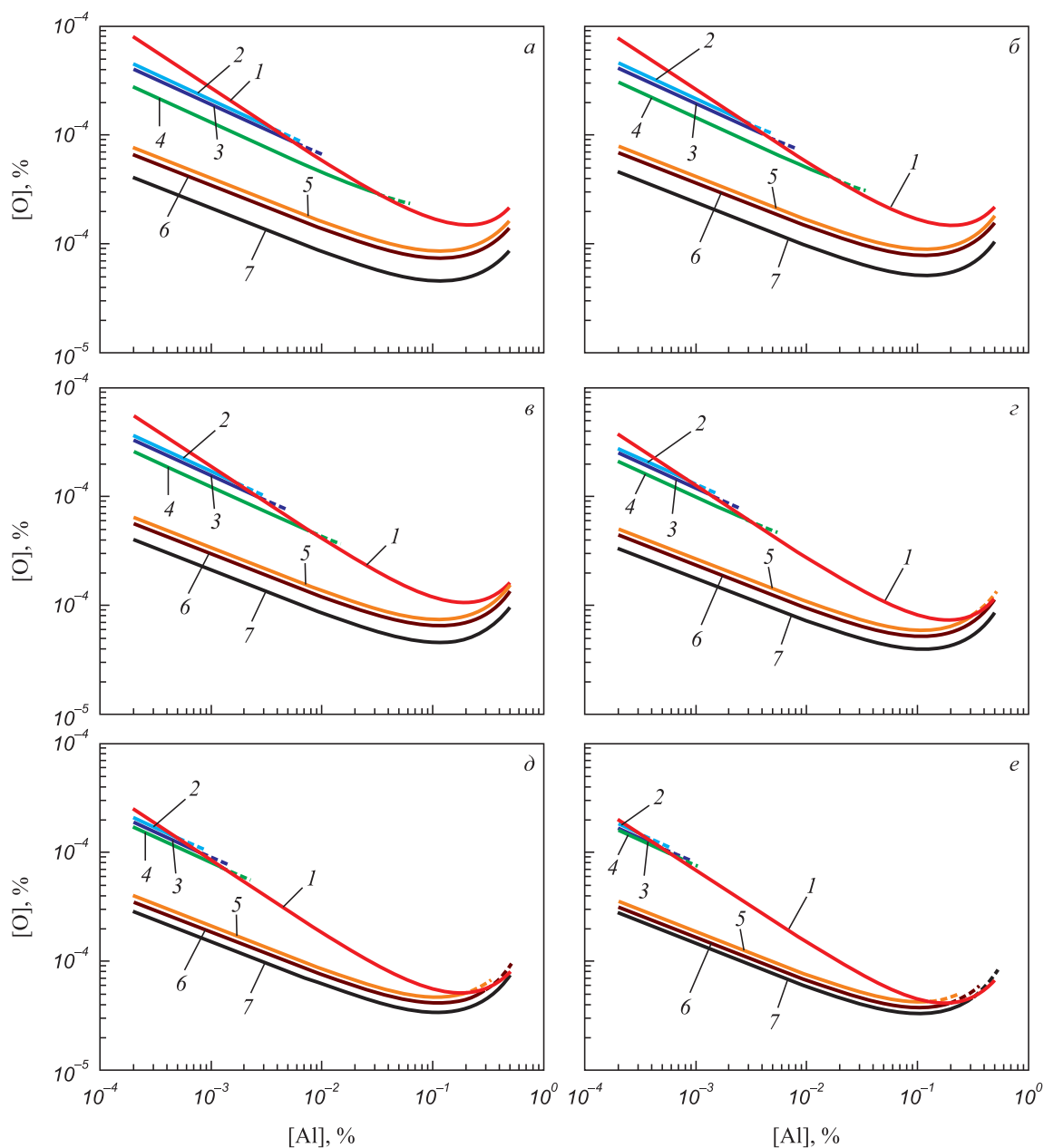


Рис. 1. Зависимость концентрации кислорода в расплавах Ni (а), Ni – 20 % Co (б), Ni – 40 % Co (в), Ni – 60 % Co (г), Ni – 80 % Co (д) и Co (е) от содержания алюминия и кремния при 1873 К и [Si], %:
1 – 0; 2, 5 – 0,05; 3, 6 – 0,1; 4, 7 – 1,0

Fig. 1. Dependence of oxygen concentration in Ni (а), Ni – 20 % Co (б), Ni – 40 % Co (в), Ni – 60 % Co (г), Ni – 80 % Co (д) and Co (е) melts on aluminum and silicon contents at 1873 K [Si], %:
1 – 0; 2, 5 – 0.05; 3, 6 – 0.1; 4, 7 – 1.0

$$[\% \text{ Al}]^* = -\frac{0,4}{2,3 \left[0,4e_{\text{Al}}^{\text{Al}} + 0,2e_{\text{Si}}^{\text{Al}} + e_{\text{O}}^{\text{Al}} \right]}. \quad (17a)$$

Ниже приведены рассчитанные по уравнению (17a) значения содержаний алюминия в точках минимума и аналогичные данные для расплавов системы Ni–Co–Al [6]:

Co, %	0	20	40	60	80	100
$[\% \text{ Al}]_{\text{Ni-Co-Al-Si}}^*$	0,123	0,120	0,117	0,114	0,111	0,109
$[\% \text{ Al}]_{\text{Ni-Co-Al}}^*$	0,205	0,200	0,195	0,190	0,186	0,181

Содержание алюминия в точках минимума незначительно снижается от никеля к кобальту, как и в случае расплавов системы Ni–Co–Al [6]. Дальнейшие присадки алюминия приводят к возрастанию концентрации кислорода. В расплавах системы Ni–Co раскислительная способность алюминия и кремния повышается с ростом содержания кобальта в расплаве [6, 7]. Чем выше содержание кобальта, тем в меньшей степени кремний усиливает раскислительную способность алюминия.

Для крайних условий образования соединений $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ при активностях Al_2O_3 и SiO_2 , равных единице, с учетом константы реакций образования соединений $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, используя уравнение (9) и пренебрегая его членами, содержащими параметры взаимодействия в связи с их малостью, получим:

вариант 1

при $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$

$$\lg[\% \text{ Si}] = \lg K_{(6)} - \frac{2}{3} \lg K_{(5)} + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}] - 0,6; \quad (18)$$

при $a_{\text{SiO}_2} = 1$

$$\lg[\% \text{ Al}] = \frac{1}{2} \lg K_{(5)} - \frac{3}{4} \lg K_{(6)} + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}] - 0,2; \quad (19)$$

вариант 2

при $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$

$$\lg[\% \text{ Si}] = \lg K_{(6)} - \frac{2}{3} \lg K_{(5)} + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}] - 4,05; \quad (20)$$

при $a_{\text{SiO}_2} = 1$

$$\lg[\% \text{ Al}] = \frac{1}{2} \lg K_{(5)} - \frac{3}{4} \lg K_{(6)} + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}] - 2,025. \quad (21)$$

С учетом приведенных в таблице значений констант равновесия реакций (5) и (6) уравнения (18) – (21) примут вид:

вариант 1

Ni

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = 1,996 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -2,147 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

Ni – 20 % Co

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = 2,137 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -2,253 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

Ni – 40 % Co

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = 2,420 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -2,465 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

Ni – 60 % Co

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = 2,763 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -2,722 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

Ni – 80 % Co

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = 3,082 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -2,962 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

Co

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = 3,299 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -3,124 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

вариант 2

Ni

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -1,454 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -3,972 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

Ni – 20 % Co

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -1,313 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,078 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

Ni – 40 % Co

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -1,030 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,290 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

Ni – 60 % Co

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -0,687 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,547 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

Ni – 80 % Co

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -0,368 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,787 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}];$$

Co

$$\lg[\% \text{ Si}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -0,151 + \frac{4}{3} \lg[\% \text{ Al}];$$

$$\lg[\% \text{ Al}]_{(\text{Al}+\text{Si})} = -4,949 + \frac{3}{4} \lg[\% \text{ Si}].$$

Приведенные выше уравнения описывают положение граничных линий, разделяющих области образования Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и SiO_2 (вариант 1) и области образования Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 (вариант 2). На рис. 2 на примере сплава Ni – 20 % Co приведены зависимости положения граничных линий от содержания алюминия и кремния в расплаве при 1873 К.

Выводы. Проведен термодинамический анализ совместного влияния алюминия и кремния на растворимость кислорода в расплавах системы Ni–Co. В продуктах реакции раскисления возможно образование как муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), так и кианита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Наличие кремния в расплаве усиливает раскислительную способность алюминия: незначительно в случае образования соединения $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и существенно в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Кривые растворимости кислорода в случае образования соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ проходят через минимум, положение которого зависит от содержания алюминия в расплаве

и не зависит от содержания кремния. Содержание алюминия в точках минимума незначительно снижается от никеля к кобальту, как и в случае расплавов системы Ni–Co–Al. Дальнейшие присадки алюминия приводят к возрастанию концентрации кислорода. Определены области образования соединений Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 от содержания алюминия и кремния в расплаве.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Davis J.R. Nickel, Cobalt and Their Alloys. – Materials Park, OH, USA: ASM International, 2000. – 422 p.
2. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. – Cambridge: University Press, 2006. – 372 p.
3. Логунов А.В., Шмотин Ю.А. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисковых газовых турбин. – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
4. Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. A Thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel // Metall. Mater. Trans. B. 2004. Vol. 35B. P. 493 – 507.
5. Zhang L, Ren Y. Fundamentals of steel complex deoxidation with multiple deoxidizers. – Cleveland, OH: AISTech., 2015. P. 2250 – 2259.
6. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих алюминий // Металлы. 2017. № 4. С. 58 – 62.
7. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni – Co, содержащих кремний // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 2. С. 163 – 166.
8. Turkdogan E.T. Fundamentals of steelmaking. – Leeds: Maney Publ., 2010. – 345 p.
9. Miki T. Dilute Solutions. – In book: Treatise on Process Metallurgy. Vol. 1. Process Fundamentals / Ed. S. Seetharaman. – Elsevier Ltd., 2014. P. 557 – 585.
10. Fujisawa T., Suzuki M., Wanibe Yo., Sakao H. Equilibrium between molten iron and Al_2O_3 – SiO_2 oxides // Tetsu to Hagane. 1986. Vol. 72. No. 2. P. 218 – 224.

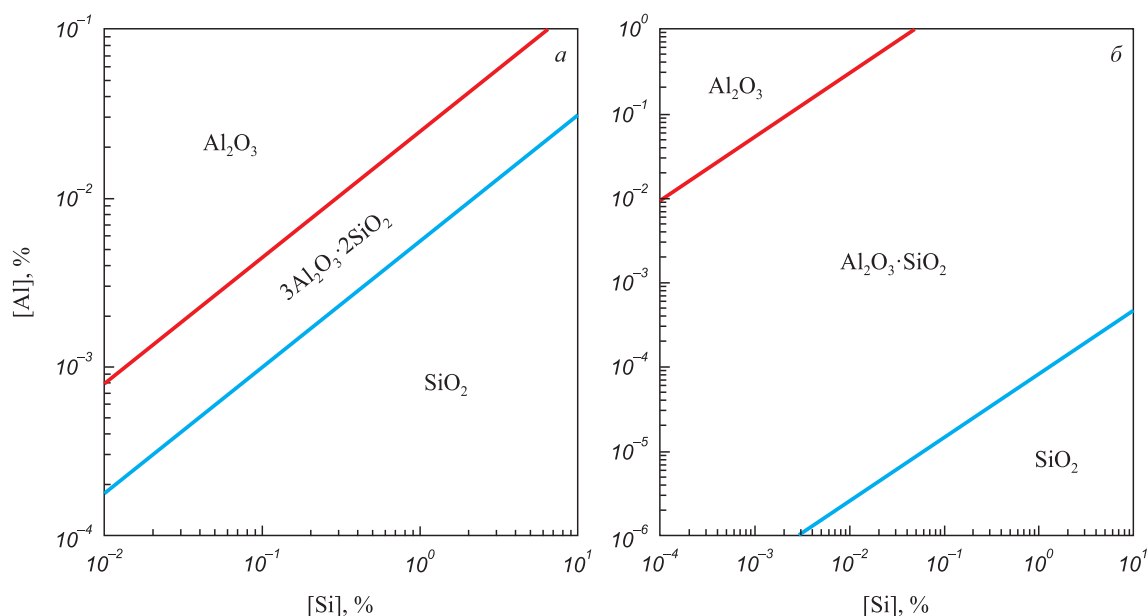


Рис. 2. Зависимость областей образования соединений Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и SiO_2 (а) и Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 (б) от содержания алюминия и кремния в расплаве Ni – 20 % Co при 1873 К

Fig. 2. Dependence of the areas of formation of Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and SiO_2 (a) and Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ and SiO_2 (b) on aluminum and silicon content in Ni – 20 % Co melt at 1873 K

11. Slag Atlas. – Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. – 634 p.
12. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
13. Ashok K., Mandal G.K., Bandyopadhyay D. Theoretical investigation on deoxidation of liquid steel for Fe–Al–Si–O System // Trans. Indian Inst. Met. 2015. Vol. 68 (Suppl. 1). P. 9 – 18.
14. Seetharaman S. Fundamentals of Metallurgy. – Cambridge: Woodhead Publ., 2005. – 576 p.
15. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys // Metallurgical Soc. CIM. 1977. Annual Vol. P. 104 – 110.
16. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical quarterly. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
17. 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.
18. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation equilibrium of silicon in liquid nickel and nickel-iron alloys // ISIJ International. 1992. Vol. 32. No. 10. P. 1091 – 1096.
19. 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.
20. 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.
21. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах систем Fe – Ni, Fe – Co и Co – Ni // Изв. вуз. Черная металлургия. 2015. № 1. С. 54 – 60.
22. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода при комплексном раскислении расплавов системы Fe – Co // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 5. С. 33 – 41.

Поступила в редакцию 20 февраля 2019 г.

После доработки 21 марта 2019 г.

Принята к публикации 11 ноября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. NO. 11, pp. 870–878.

OXYGEN SOLUBILITY IN MELTS OF Ni–Co SYSTEM AT COMPLEX DEOXIDATION BY ALUMINUM AND SILICON

A.A. Alexandrov¹, V.Ya. Dashevskii^{1,2}, L.I. Leont'ev^{2,3,4}

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

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

³ Institute of Metallurgy of the UB RAS, Ekaterinburg, Russia

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

Abstract. Alloys of Ni–Co system are widely used in industry. Oxygen is one of the harmful impurities in these alloys; in metal it is present in dissolved form or in the form of nonmetallic inclusions. Getting the finished metal with a minimum oxygen concentration is one of the main tasks of production process of these alloys. With the complex deoxidation of the metal melt, the activity of oxides resulting from the deoxidation process is less than one, due to this, with the same content of deoxidizing elements, it is possible to obtain a metal with a lower oxygen concentration, therefore, more deeply deoxidized. At joint deoxidation with two deoxidizers, a stronger deoxidizer takes a predominant part in the reaction, however, if oxides of the deoxidizing elements form chemical compounds, it contributes to participation of a weaker deoxidizer in deoxidation process. A thermodynamic analysis of the joint influence of aluminum and silicon on the solubility of oxygen in the melts of Ni–Co system has been performed. Deoxidation reaction products may be formed as mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), and kyanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Presence of silicon in the melt enhances the deoxidizing ability of aluminum: insignificantly in the case of formation of compound $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and significantly in the case of formation of compound $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Oxygen solubility curves in the case of formation of compound $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ pass through a minimum, the position of which depends on the content of aluminum in the melt and doesn't depend on silicon content. Aluminum content in the minimum points is insignificantly reduced from nickel to cobalt as in the case of melts of Ni–Co–Al. Further additives of aluminum lead to an increase in oxygen concentration. Areas of compounds Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ and SiO_2 depending on aluminum and silicon contents in the melt are determined. In melts of the Ni–Co system, the deoxidizing ability of aluminum and silicon increases with an increase in

cobalt content in the melt. However, silicon enhances the deoxidizing ability of aluminum the weaker the higher cobalt content.

Keywords: Ni–Co system, thermodynamic analysis, complex deoxidation, mullite, kyanite, melts, aluminum, silicon, oxygen solubility.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-870-878

REFERENCES

1. Davis J.R. *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. Materials Park, OH, USA: ASM International, 2000, 422 p.
2. Reed R.C. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: University Press, 2006, 372 p.
3. 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.).
4. Jung I.H., Decterov S.A., Pelton A.D. A Thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. *Metall. Mater. Trans. B*. 2004, vol. 35B, pp. 493–507.
5. Zhang L., Ren Y. Fundamentals of steel complex deoxidation with multiple deoxidizers. Cleveland, OH: *AIStech.*, 2015, pp. 2250–2259.
6. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Thermodynamics of the oxygen solutions in aluminum-containing Ni–Co melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017, no. 7, pp. 590–593.
7. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Thermodynamics of the oxygen solutions in silicon-containing Ni–Co melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 2, pp. 163–166. (In Russ.).
8. Turkdogan E.T. *Fundamentals of steelmaking*. Leeds: Maney Publ., 2010, 345 p.
9. Miki T. Dilute Solutions. In: *Treatise on Process Metallurgy. Vol. 1. Process Fundamentals*. Seetharaman S. ed. Elsevier Ltd., 2014, pp. 557–585.
10. Fujisawa T., Suzuki M., Wanibe Yo., Sakao H. Equilibrium between molten iron and Al_2O_3 – SiO_2 oxides. *Tetsu to Hagane*. 1986, vol. 72, no. 2, pp. 218–224.
11. *Slag Atlas*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995, 634 p.
12. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).

13. Ashok K., Mandal G.K., Bandyopadhyay D. Theoretical investigation on deoxidation of liquid steel for Fe–Al–Si–O system. *Trans. Indian Inst. Met.* 2015, vol. 68 (Suppl. 1), pp. 9–18.
 14. Seetharaman S. *Fundamentals of Metallurgy*. Cambridge: Woodhead Publ., 2005, 576 p.
 15. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The thermodynamics of dilute liquid nickel alloys. *Metallurgical Soc. CIM*. 1977, Annual Vol., pp. 104–110.
 16. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
 17. 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.
 18. Ishii F., Ban-ya S. Deoxidation equilibrium of silicon in liquid nickel and nickel-iron alloys. *ISIJ International*. 1992, vol. 32, no. 10, pp. 1091–1096.
 19. Belyanchikov L.N. Universal method for recalculating 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.).
 20. 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.).
 21. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in Fe–Ni, Fe–Co and Co–Ni melts. *Steel in Translation*. 2015, vol. 45, no. 1, pp. 42–48.
 22. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in the complex reduction of Fe–Co melts. *Steel in Translation*. 2014, vol. 44, no. 5, pp. 337–344.
- Funding.** The work was performed according to the state assignment no. 075-00746-19-00.
- Information about the authors:**
- A.A. Alexandrov**, 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)
- L.I. Leont'ev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher
(leo@presidium.ras.ru)
- Received February 20, 2019
Revised March 21, 2019
Accepted November 11, 2019