

УДК 669.046.512:544

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

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

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

**Аннотация.** Сплавы системы Ni–Co находят широкое применение в промышленности. Бор является одним из легирующих компонентов в этих сплавах. Для практики производства сплавов представляет значительный интерес изучение термодинамики растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих бор. Проведен термодинамический анализ растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих бор. Определены константа равновесия реакции взаимодействия бора с кислородом, растворенных в никель-кобальтовых расплавах, коэффициенты активности при бесконечном разбавлении и параметры взаимодействия в расплавах различного состава при 1873 К. Рассчитаны значения параметров взаимодействия  $\epsilon_{B(Ni)}^{Co} = -0,238$  и  $\epsilon_{B(Co)}^{Ni} = 0,674$ . При взаимодействии бора с кислородом в расплавах системы Ni–Co оксидная фаза помимо  $B_2O_3$  содержит оксиды NiO и CoO. Рассчитаны значения мольных долей  $B_2O_3$ , NiO и CoO в оксидной фазе для различных концентраций бора в расплавах системы Ni–Co при 1873 К. В случае расплава никеля при содержаниях бора выше 0,01 % мольная доля оксида бора близка к единице. По мере увеличения в расплавах содержания кобальта до 20 % мольная доля оксида бора в оксидной фазе уменьшается, а затем практически не меняется. Рассчитаны зависимости растворимости кислорода в изученных расплавах от содержания кобальта и бора. Раскислительная способность бора незначительно уменьшается с увеличением содержания кобальта до 20 %, а далее возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Определены содержания бора в точках минимума на кривых растворимости кислорода и соответствующие им минимальные концентрации кислорода.

**Ключевые слова:** никель-кобальтовые расплавы, кислород, бор, термодинамический анализ, оксидная фаза, мольная доля, параметры взаимодействия, растворимость.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-9-721-729

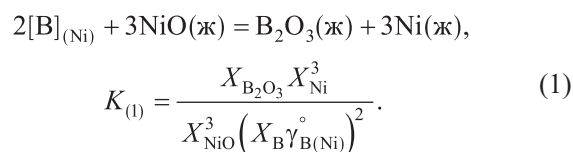
### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Ni–Co широко используют в современной технике [1 – 3]. Одним из легирующих компонентов в этих сплавах является бор. Небольшие добавки бора вызывают значительное измельчение зерен, резкое улучшение прокаливаемости, повышение жаропрочности в результате упрочнения границ зерен боридными, возрастают твердость, износостойкость и горячая пластичность [4 – 6].

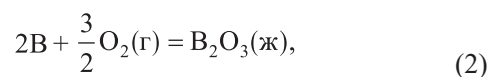
Вредной примесью в сплавах системы Ni–Co является кислород: его присутствие в этих сплавах приводит к снижению служебных характеристик. Значительный интерес для практики производства сплавов представляет изучение термодинамики растворов кислорода в расплавах системы Ni–Co, содержащих бор. Определение равновесных концентраций бора и кислорода в этих расплавах позволит предотвратить окисление присадок бора путем предварительного раскисления расплавов.

### СИСТЕМА Ni – B – O

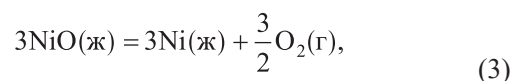
При взаимодействии бора и кислорода, растворенных в жидком никеле, оксидная фаза, помимо  $B_2O_3$  ( $T_{пл} = 743$  К [7]), содержит NiO, поэтому следует рассмотреть реакцию



Реакция (1) может быть представлена как сумма реакций



$$\Delta G_{(2)}^\circ = -1\,229\,663 + 210,18T, \text{ Дж [8];}$$



$$\Delta G_{(3)}^\circ = 3(203\,303 - 72,86T), \text{ Дж [9, 10].}$$

\* Работа выполнена по государственному заданию № 075-00947-20-00.



Тогда для реакции (1) при 1873 К  $\Delta G_{(1)}^\circ = -635\,487$  Дж,  $K_{(1)} = 5,522 \cdot 10^{17}$ .

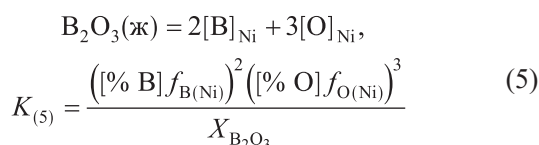
В приближении совершенных растворов для оксидной фазы для реакции (1) можно записать

$$\frac{X_{B_2O_3}}{X_{NiO}^3} = \frac{K_{(1)} (X_B \gamma_{B(Ni)}^\circ)^2}{X_{Ni}^3}; \quad X_{B_2O_3} + X_{NiO} = 1, \quad (4)$$

где  $X_i$  – мольная доля  $i$  компонента;  $\gamma_i^\circ$  – коэффициент активности  $i$  компонента в расплаве при бесконечном разбавлении [11].

При 1873 К  $\gamma_{B(Ni)}^\circ = 0,0107$  [12]. Рассчитанные по уравнению (4) значения мольной доли оксида бора в оксидной фазе для различных концентраций бора в расплаве приведены в табл. 1.

Реакция взаимодействия бора и кислорода, растворенных в жидком никеле



может быть представлена как сумма реакции (2) и реакций

$$2B(тв) = 2[B]_{1\% (Ni)},$$

$$\Delta G_{(6)}^\circ = 2RT \ln \left( \frac{\gamma_{B(Ni)}^\circ M_{Ni}}{100 M_O} \right); \quad (6)$$

$$\frac{3}{2} O_2(г) = 3[O]_{1\% (Ni)},$$

$$\Delta G_{(7)}^\circ = 3RT \ln \left( \frac{\gamma_{O(Ni)}^\circ M_{Ni}}{100 M_O} \right), \quad (7)$$

где  $M_{r,i}$  – относительная молекулярная масса  $i$  компонента.

В качестве стандартного состояния для бора и кислорода, растворенных в расплаве никеля, выбран обладающий свойствами идеального разбавленного раствора 1 %-ный раствор [13].

Для реакции (5) при 1873 К  $\Delta G_{(5)}^\circ = 399\,544$  Дж, а  $\lg K_{(5)} = -11,155$ . Зная величины параметров взаимодействия  $e_{B(Ni)}^B = 0,363$  [14],  $e_{O(Ni)}^B = -0,323$  [14],  $e_{B(Ni)}^O = -0,22$  [14],  $e_{O(Ni)}^O = 0$  [15], можно рассчитать равновесную концентрацию кислорода с заданным содержанием бора

$$\lg [\% O]_{Ni} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(5)} + \lg X_{B_2O_3} - 2 \lg [\% B] - \right. \\ \left. - (2e_{B(Ni)}^B + 3e_{O(Ni)}^B) [\% B] - (3e_{O(Ni)}^O + 2e_{B(Ni)}^O) [\% O] \right\}. \quad (8)$$

Величину  $[\% O]$  в правой части уравнения (8) можно выразить отношением  $\left( \frac{K_{(5)} X_{B_2O_3} f_{B(Ni)}^2 f_{O(Ni)}^3}{[\% B]^2} \right)$ .

При  $[\% O] \rightarrow 0, f_O \rightarrow 1$  (где  $f_O$  – коэффициент активности). В связи с малостью величины  $[\% O]$  можно при-  
нять  $\left( \frac{K_{(5)} X_{B_2O_3} f_{B(Ni)}^2 f_{O(Ni)}^3}{[\% B]^2} \right) \approx \left( \frac{K_{(5)} X_{B_2O_3} f_{B(Ni)}^2}{[\% B]^2} \right)$ . Такая

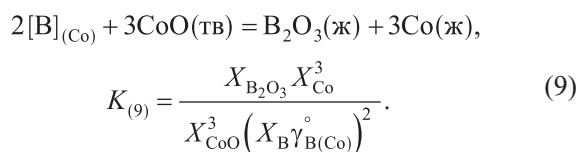
замена не вносит заметной погрешности и используется в термодинамических расчетах подобного рода [9]. Тогда уравнение (8) примет вид

$$\lg [\% O]_{Ni} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(5)} + \lg X_{B_2O_3} - \right. \\ \left. - 2 \lg [\% B] - (2e_{B(Ni)}^B + 3e_{O(Ni)}^B) [\% B] - \right. \\ \left. - (3e_{O(Ni)}^O + 2e_{B(Ni)}^O) \left( \frac{K_{(5)} X_{B_2O_3} f_{B(Ni)}^2}{[\% B]^2} \right) \right\}. \quad (8a)$$

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

## СИСТЕМА СО – В – О

При взаимодействии бора и кислорода, растворенных в жидком кобальте, оксидная фаза, помимо  $B_2O_3$ , содержит  $CoO$ , поэтому следует рассматривать реакцию



Т а б л и ц а 1

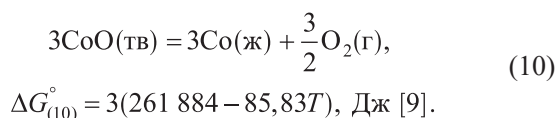
**Состав оксидной фазы и равновесные концентрации бора и кислорода в жидких никеле и кобальте при 1873 К**

*Table 1. Composition of the oxide phase and equilibrium concentrations of boron and oxygen in liquid nickel and cobalt at 1873 K*

[B], %	Ni			Co		
	$X_B$	$X_{B_2O_3}$	$X_{NiO}$	$X_B$	$X_{B_2O_3}$	$X_{CoO}$
0,001	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,9826	0,0174	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,9530	0,0470
0,002	0,0001	0,9890	0,0110	0,0001	0,9702	0,0298
0,005	0,0003	0,9940	0,0060	0,0003	0,9838	0,0162
0,010	0,0005	0,9962	0,0038	0,0005	0,9898	0,0102
0,020	0,0011	0,9976	0,0024	0,0011	0,9935	0,0065
0,050	0,0027	0,9987	0,0013	0,0027	0,9965	0,0035
0,100	0,0054	0,9992	0,0008	0,0054	0,9978	0,0022
0,200	0,0108	0,9995	0,0005	0,0108	0,9986	0,0014
0,500	0,0266	0,9997	0,0003	0,0267	0,9993	0,0007
1,000	0,0520	0,9998	0,0002	0,0522	0,9995	0,0005
2,000	0,0997	0,9999	0,0001	0,1001	0,9997	0,0003



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



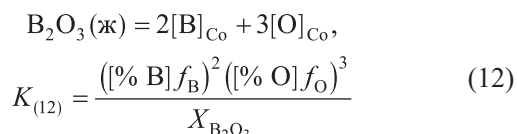
Тогда для реакции (9) при 1873 К  $\Delta G_{(9)}^\circ = -523\,623$  Дж,  $K_{(9)} = 7,417 \cdot 10^{14}$ .

В приближении совершенных растворов для оксидной фазы для реакции (9) можно записать

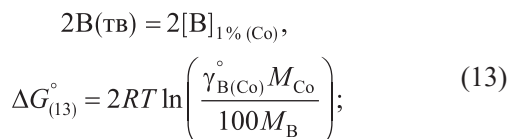
$$\frac{X_{\text{B}_2\text{O}_3}}{X_{\text{CoO}}^3} = \frac{K_{(9)}(X_{\text{B}}\gamma_{\text{B(Co)}}^\circ)^2}{X_{\text{Co}}^3}; \quad X_{\text{B}_2\text{O}_3} + X_{\text{CoO}} = 1. \quad (11)$$

При 1873 К  $\gamma_{\text{B(Co)}}^\circ = 0,0646$  [16]. Рассчитанные по уравнению (11) значения мольной доли оксида бора в оксидной фазе для различных концентраций бора в расплаве приведены в табл. 1.

Реакция взаимодействия бора и кислорода, растворенных в жидком кобальте,



может быть представлена как сумма реакции (2) и реакций



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

$$\Delta G_{(14)}^\circ = 3RT \ln \left( \frac{\gamma_{\text{O(Co)}}^\circ M_{\text{Co}}}{100 M_{\text{O}}} \right). \quad (14)$$

Для реакции (12) при 1873 К  $\Delta G_{(12)}^\circ = 420\,495$  Дж, а  $\lg K_{(12)} = -11,740$ . Зная величины параметров  $e_{\text{B(Co)}}^{\text{B}} = 0,1166$  [16],  $e_{\text{O(Co)}}^{\text{B}} = -0,3936$  [16],  $e_{\text{B(Co)}}^{\text{O}} = -0,2646$  [16],  $e_{\text{O(Co)}}^{\text{O}} = 0$  [17], можно рассчитать для реакции (12) величину  $[\% \text{O}]_{\text{Co}}$

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Co}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(12)} + \lg X_{\text{B}_2\text{O}_3} - 2 \lg [\% \text{B}] - \right.$$

$$\left. - (2e_{\text{B}}^{\text{B}} + 3e_{\text{O}}^{\text{B}}) [\% \text{B}] - (3e_{\text{O}}^{\text{O}} + 2e_{\text{B}}^{\text{O}}) [\% \text{O}] \right\}. \quad (15)$$

Величину  $[\% \text{O}]$  в правой части уравнения (15) в связи с ее малостью можно выразить через отношение  $\left( \frac{K_{(12)} X_{\text{B}_2\text{O}_3} f_{\text{B(Co)}}^2}{[\% \text{B}]^2} \right)$ , как показано выше. Тогда уравнение (15) примет вид

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{Co}} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(12)} + \lg X_{\text{B}_2\text{O}_3} - \right.$$

$$\left. - 2 \lg [\% \text{B}] - (2e_{\text{B(Co)}}^{\text{B}} + 3e_{\text{O(Co)}}^{\text{B}}) [\% \text{B}] - \right.$$

$$\left. - (3e_{\text{O(Co)}}^{\text{O}} + 2e_{\text{B(Co)}}^{\text{O}}) \left( \frac{K_{(12)} X_{\text{B}_2\text{O}_3} f_{\text{B(Co)}}^2}{[\% \text{B}]^2} \right) \right\}. \quad (15a)$$

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

Т а б л и ц а 2

# Равновесные концентрации бора и кислорода в расплавах системы Ni–Co при 1873 К

Table 2. Equilibrium concentrations of boron and oxygen in Ni–Co melts at 1873 K

[B], %	[O], %					
	Ni	Ni – 20 % Co	Ni – 40 % Co	Ni – 60 % Co	Ni – 80 % Co	Co
0,001	0,0195	0,0214	0,0187	0,0149	0,0123	0,0121
0,002	0,0123	0,0135	0,0118	0,0094	0,0078	0,0077
0,005	0,0067	0,0074	0,0064	0,0051	0,0042	0,0042
0,010	0,0042	0,0046	0,0041	0,0032	0,0027	0,0026
0,020	0,0027	0,0029	0,0026	0,0021	0,0017	0,0017
0,050	0,0015	0,0016	0,0014	0,0011	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$
0,100	$9,2 \cdot 10^{-4}$	0,0010	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$
0,200	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
0,500	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$
1,000	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
2,000	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$



## СИСТЕМА Ni – Co – B – O

Для расплавов системы Ni–Co значения коэффициента активности  $\gamma_{i(\text{Ni-Co})}^\circ$  рассчитывали по уравнению [18]

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

здесь  $\varepsilon_i^j$  – параметр взаимодействия первого порядка при выражении концентрации компонентов в мольных долях [19].

Относительную молекулярную массу определяли по формуле  $M_{\text{Ni-Co}} = M_{\text{Ni}} X_{\text{Ni}} + M_{\text{Co}} X_{\text{Co}}$  [20].

Для определения коэффициента активности  $\gamma_{\text{B}(\text{Ni-Co})}^\circ$  использовали значение параметров взаимодействия  $\varepsilon_{\text{O}(\text{Ni})}^{\text{Co}} = -1,159$  [21],  $\varepsilon_{\text{O}(\text{Co})}^{\text{Ni}} = 0,164$  [21]. Значения параметров взаимодействия  $\varepsilon_{\text{B}(\text{Ni})}^{\text{Co}}$  и  $\varepsilon_{\text{B}(\text{Co})}^{\text{Ni}}$  в литературе отсутствуют. В работе [22] рассмотрена универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Приведены формулы пересчета в общем виде [12, 16]:

$$\varepsilon_{i(\text{Ni})}^j = \frac{1 - \frac{1873}{\tau_{\text{Ni}}}}{1 - \frac{1873}{\tau_{\text{Fe}}}} \left( \varepsilon_{i(\text{Fe})}^j + \varepsilon_{\text{Ni}(\text{Fe})}^{\text{Ni}} - \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{\text{Ni}} - \varepsilon_{j(\text{Fe})}^{\text{Ni}} \right);$$

$$\varepsilon_{i(\text{Co})}^j = \frac{1 - \frac{1873}{\tau_{\text{Co}}}}{1 - \frac{1873}{\tau_{\text{Fe}}}} \left( \varepsilon_{i(\text{Fe})}^j + \varepsilon_{\text{Co}(\text{Fe})}^{\text{Co}} - \varepsilon_{i(\text{Fe})}^{\text{Co}} - \varepsilon_{j(\text{Fe})}^{\text{Co}} \right),$$

где  $\tau$  – критическая температура ( $\tau = 4T_{\text{пл}}$ );  $\tau_{\text{Fe}} = 7248$  К,  $\tau_{\text{Ni}} = 6904$  К,  $\tau_{\text{Co}} = 7068$  К [23].

Для определения параметров взаимодействия  $\varepsilon_{\text{B}(\text{Ni})}^{\text{Co}}$  и  $\varepsilon_{\text{B}(\text{Co})}^{\text{Ni}}$  формулы примут следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{B}(\text{Ni})}^{\text{Co}} = 0,983 \left( \varepsilon_{\text{B}(\text{Fe})}^{\text{Co}} + \varepsilon_{\text{Ni}(\text{Fe})}^{\text{Ni}} - \varepsilon_{\text{B}(\text{Fe})}^{\text{Ni}} - \varepsilon_{\text{Co}(\text{Fe})}^{\text{Ni}} \right);$$

$$\varepsilon_{\text{B}(\text{Co})}^{\text{Ni}} = 0,9911 \left( \varepsilon_{\text{B}(\text{Fe})}^{\text{Ni}} + \varepsilon_{\text{Co}(\text{Fe})}^{\text{Co}} - \varepsilon_{\text{B}(\text{Fe})}^{\text{Co}} - \varepsilon_{\text{Ni}(\text{Fe})}^{\text{Co}} \right).$$

Учитывая значения  $\varepsilon_{\text{B}(\text{Fe})}^{\text{Co}} = -0,5$  [24],  $\varepsilon_{\text{Ni}(\text{Fe})}^{\text{Ni}} = 0,118$  [25],  $\varepsilon_{\text{B}(\text{Fe})}^{\text{Ni}} = -0,57$  [24],  $\varepsilon_{\text{Co}(\text{Fe})}^{\text{Ni}} = \varepsilon_{\text{Co}(\text{Fe})}^{\text{Co}} = 0,43$  [24],  $\varepsilon_{\text{Co}(\text{Fe})}^{\text{Co}} = 1,18$  [25], расчет по приведенным выше формулам дает  $\varepsilon_{\text{B}(\text{Ni})}^{\text{Co}} = -0,238$ ;  $\varepsilon_{\text{B}(\text{Co})}^{\text{Ni}} = 0,674$ .

Коэффициент активности  $\gamma_i$  характеризует силу связи между растворенным элементом и основой расплава. Зависимости величин  $\gamma_{\text{B}}$  и  $\gamma_{\text{O}}$  от состава сплава при температуре 1873 К приведены ниже. От никеля к кобальту коэффициент  $\gamma_{\text{B}}$  возрастает, а коэффициент  $\gamma_{\text{O}}$  снижает-

ся, поскольку сродство к кислороду у никеля ниже, чем у кобальта.

Результаты расчета значений коэффициента активности  $\gamma_{i(\text{Ni-Co})}^\circ$  приведены ниже:

Co, %	0	20	40	60	80	100
$M_{\text{Ni-Co}}$	58,6934	58,738	58,787	58,836	58,884	58,9332
$X_{\text{Ni}}$	1	0,801	0,601	0,401	0,201	0
$X_{\text{Co}}$	0	0,199	0,399	0,599	0,799	1
$\gamma_{\text{B}}^\circ$	0,0107 [12]	0,0128	0,0207	0,0368	0,0579	0,0646 [16]
$\gamma_{\text{O}}^\circ$	0,337 [15]	0,271	0,224	0,191	0,171	0,161 [17]

Взаимодействие бора с оксидами никеля и кобальта может быть представлено реакциями (1) и (9). В приближении совершенных растворов для оксидной фазы для реакций (1) и (9) можно записать

$$\frac{X_{\text{B}_2\text{O}_3}}{X_{\text{NiO}}^3} = \frac{K_{(1)} (X_{\text{B}} \gamma_{\text{B}(\text{Ni})}^\circ)^2}{X_{\text{Ni}}^3};$$

$$\frac{X_{\text{B}_2\text{O}_3}}{X_{\text{CoO}}^3} = \frac{K_{(9)} (X_{\text{B}} \gamma_{\text{B}(\text{Co})}^\circ)^2}{X_{\text{Co}}^3};$$

$$X_{\text{B}_2\text{O}_3} + X_{\text{NiO}} + X_{\text{CoO}} = 1.$$

Рассчитанные по уравнению (16) значения мольных долей оксидов  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{CoO}$  в оксидной фазе для различных концентраций бора в расплавах системы Ni–Co при 1873 К приведены в табл. 3. Зависимости мольной доли оксида бора в оксидной фазе от содержания бора и кобальта в расплаве приведены на рис. 1. В случае расплава никеля при содержаниях бора выше 0,01 % мольная доля оксида бора близка к единице. По мере увеличения в расплавах содержания кобальта до 20 % мольная доля оксида бора в оксидной фазе уменьшается, а затем практически не меняется (табл. 1 и 3).

Реакция взаимодействия бора и кислорода, растворенных в расплавах системы Ni–Co

$$\text{B}_2\text{O}_3(\text{ж}) = 2[\text{B}]_{\text{Ni-Co}} + 3[\text{O}]_{\text{Ni-Co}},$$

$$K_{(17)} = \frac{([\% \text{ B}] f_{\text{B}(\text{Ni-Co})})^2 ([\% \text{ O}] f_{\text{O}(\text{Ni-Co})})^3}{X_{\text{B}_2\text{O}_3}}, \quad (17)$$

может быть представлена как сумма реакции (2) и реакций

$$2\text{B}(\text{тв}) = 2[\text{B}]_{1\% (\text{Ni-Co})},$$

$$\Delta G_{(18)}^\circ = 2RT \ln \left( \frac{\gamma_{\text{B}(\text{Ni-Co})}^\circ M_{\text{Ni-Co}}}{100 M_{\text{B}}} \right); \quad (18)$$

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

$$\Delta G_{(19)}^\circ = 3RT \ln \left( \frac{\gamma_{\text{O}(\text{Ni-Co})}^\circ M_{\text{Ni-Co}}}{100 M_{\text{B}}} \right). \quad (19)$$



Равновесный состав оксидной фазы при раскислении бором расплавов системы Ni–Co при 1873 К

Table 3. Equilibrium composition of the oxide phase during boron deoxidation of Ni–Co melts at 1873 K

[B], %	$X_B$	$X_{B_2O_3}$	$X_{NiO}$	$X_{CoO}$	$X_B$	$X_{B_2O_3}$	$X_{NiO}$	$X_{CoO}$
	Ni – 20 % Co				Ni – 40 % Co			
0,001	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,9611	0,0112	0,0277	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,9547	0,0052	0,0401
0,002	0,0001	0,9754	0,0071	0,0175	0,0001	0,9713	0,0033	0,0254
0,005	0,0003	0,9866	0,0038	0,0096	0,0003	0,9844	0,0018	0,0138
0,010	0,0005	0,9915	0,0025	0,0060	0,0005	0,9901	0,0011	0,0088
0,020	0,0011	0,9947	0,0015	0,0038	0,0011	0,9938	0,0007	0,0055
0,050	0,0027	0,9971	0,0008	0,0021	0,0027	0,9966	0,0004	0,0030
0,100	0,0054	0,9982	0,0005	0,0013	0,0054	0,9979	0,0002	0,0019
0,200	0,0108	0,9989	0,0003	0,0008	0,0108	0,9987	0,0001	0,0012
0,500	0,0266	0,9994	0,0002	0,0004	0,0266	0,9993	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
1,000	0,0520	0,9996	0,0001	0,0003	0,0521	0,9995	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
2,000	0,0998	0,9998	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,0999	0,9997	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	Ni – 60 % Co				Ni – 80 % Co			
0,001	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,9570	0,0020	0,0410	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,9587	0,0008	0,0405
0,002	0,0001	0,9727	0,0013	0,0260	0,0001	0,9739	0,0005	0,0256
0,005	0,0003	0,9851	0,0007	0,0142	0,0003	0,9857	0,0003	0,0140
0,010	0,0005	0,9906	0,0004	0,0090	0,0005	0,9910	0,0002	0,0088
0,020	0,0011	0,9941	0,0003	0,0056	0,0011	0,9943	0,0001	0,0056
0,050	0,0027	0,9968	0,0002	0,0030	0,0027	0,9969	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$30,4 \cdot 10^{-4}$
0,100	0,0054	0,9980	0,0001	0,0019	0,0054	0,9981	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$18,6 \cdot 10^{-4}$
0,200	0,0108	0,9987	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$12,4 \cdot 10^{-4}$	0,0108	0,9988	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$11,8 \cdot 10^{-4}$
0,500	0,0266	0,9993	$0,3 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0,0266	0,9993	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
1,000	0,0521	0,9996	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,0521	0,9996	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
2,000	0,1000	0,9997	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,1000	0,9997	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$

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

Co, %	0	20	40	60	80	100
$\Delta G_{(17)}^\circ$ , Дж	398 683	394 014	400 215	410 694	419 874	420 495
$\lg K_{(17)}$	–11,131	–11,000	–11,174	–11,474	–11,722	–11,740
$e_B^B$	0,363 [14]	0,3140	0,2649	0,2157	0,1662	0,1166 [16]
$e_O^B$	–0,323 [14]	–0,3370	–0,3511	–0,3652	–0,3794	–0,3936 [16]
$e_B^O$	–0,220 [14]	–0,2289	–0,2378	–0,2467	–0,2556	–0,2646 [16]
$e_O^O$	0 [15]	0	0	0	0	0 [17]

Зависимость константы равновесия реакции (17) от содержания в расплаве бора и кобальта при температуре 1873 К приведена на рис. 2. Как видно из представленных данных, константа равновесия реакции (17) не-

значительно повышается до содержания кобальта 20 %, а далее постоянно уменьшается, что говорит о повышении раскислительной способности бора. На рис. 2 показаны для сравнения также зависимости величины константы равновесия реакций взаимодействия с кислородом для хрома, марганца, кремния, титана и алюминия при 1873 К [26 – 29]. Значения констант равновесия приведены для реакций взаимодействия раскислителя с одним атомом кислорода, растворенного в расплаве, что позволяет сделать сравнение приведенных зависимостей более наглядным. Как видно из представленных данных, величина константы равновесия реакции в случае хрома и марганца незначительно повышается по мере увеличения содержания кобальта в расплаве, а в случае кремния – меняется незначительно. Это можно объяснить слабым изменением сил связей атомов хрома, марганца и кремния в расплаве. В случае титана величина константы равновесия реакции до содержания кобальта 40 – 50 % повышается, а затем снижается. Это можно объяснить, с одной стороны, ослаблением силы связи атомов титана ( $\gamma_{Ti(Ni)}^\circ = 1,9 \cdot 10^{-4}$  [30];



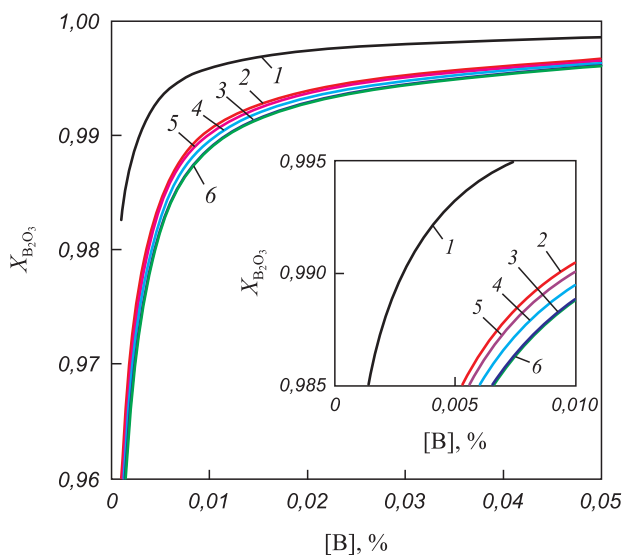


Рис. 1. Зависимость мольной доли оксида бора в оксидной фазе от содержания бора в расплаве при 1873 К при содержании кобальта, %:  
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Fig. 1. Dependence of mole fraction of boron oxide in oxide phase on boron content in the melt at 1873 K for cobalt contents, %:  
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

$\gamma_{Ti(Co)}^O = 9,1 \cdot 10^{-4}$  [30]), а с другой, усилением сил связи атомов кислорода в расплаве ( $\gamma_{O(Ni)}^O = 0,357$  [15];  $\gamma_{O(Co)}^O = 0,161$  [17]). В случае алюминия величина константы равновесия реакции снижается по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Это можно объяснить существенным ослаблением сил связей атомов алюминия в расплаве ( $\gamma_{Al(Ni)}^O = 2,2 \cdot 10^{-4}$  [31];  $\gamma_{Al(Co)}^O = 5,0 \cdot 10^{-3}$  [17]).

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

$$\lg [\% O]_{Ni-Co} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(17)} + \lg X_{B_2O_3} - 2 \lg [\% B] - (2e_{B(Ni-Co)}^B + 3e_{O(Ni-Co)}^B) [\% B] - (3e_{O(Ni-Co)}^O + 2e_{B(Ni-Co)}^O) [\% O] \right\}. \quad (20)$$

Как показано выше, величину  $[\% O]$  в правой части уравнения (20) можно выразить через отношение  $\left( \frac{K_{(17)} X_{B_2O_3} f_{B(Ni-Co)}^2}{[\% B]^2} \right)$ , тогда уравнение (20) примет вид

$$\lg [\% O]_{Ni-Co} = \frac{1}{3} \left\{ \lg K_{(17)} + \lg X_{B_2O_3} - 2 \lg [\% B] - (2e_{B(Ni-Co)}^B + 3e_{O(Ni-Co)}^B) [\% B] - (3e_{O(Ni-Co)}^O + 2e_{B(Ni-Co)}^O) \left( \frac{K_{(17)} X_{B_2O_3} f_{B(Ni-Co)}^2}{[\% B]^2} \right) \right\}. \quad (20a)$$

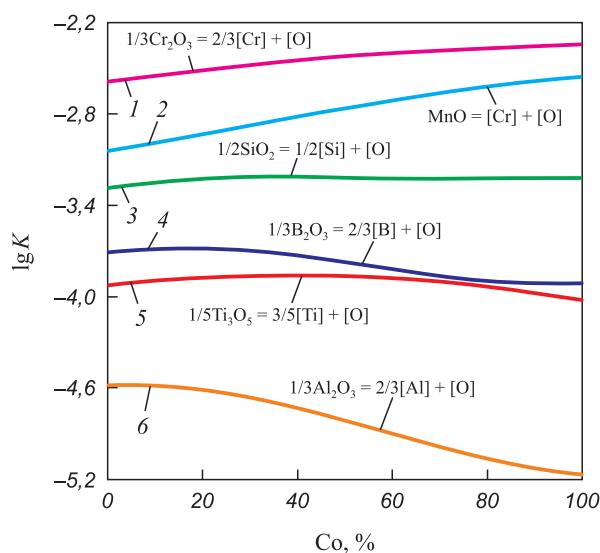


Рис. 2. Зависимость констант равновесия реакций раскисления расплавов системы Ni–Co хромом (1), марганцем (2), кремнием (3), бором (4), титаном (5) и алюминием (6) от состава сплава при 1873 К

Fig. 2. Dependence of the equilibrium constants for deoxidation reactions of Ni–Co melts with chromium (1), manganese (2), silicon (3), boron (4), titanium (5) and aluminum (6) on the alloy composition at 1873 K

Поскольку расплавы системы Ni–Co характеризуются весьма незначительными отклонениями от идеального поведения [32], использованные в расчетах значения параметров взаимодействия  $e_{i(Ni-Co)}^j$  рассчитывали по уравнению [20]

$$e_{i(Ni-Co)}^j = e_{i(Ni)}^j X_{Ni} + e_{i(Co)}^j X_{Co}.$$

Зависимости равновесной концентрации кислорода в расплавах системы Ni–Co от содержания бора и кобальта при 1873 К приведены в табл. 2 и на рис. 3. Как видно из представленных данных, раскислительная способность бора незначительно уменьшается с увеличением содержания кобальта до 20 %, а далее возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве. Кривые растворимости кислорода проходят через минимум, значение которого смещается в сторону меньших содержаний бора по мере повышения содержания кобальта в расплаве. Дальнейшие присадки бора приводят к увеличению концентрации кислорода в расплаве.

Содержания бора, которым соответствуют минимальные концентрации кислорода, могут быть определены по уравнению [20]

$$[\% R]' = - \frac{m}{2,3(me_R^R + ne_O^R)}, \quad (21)$$

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

В случае оксида бора  $B_2O_3$  уравнение (21) примет следующий вид:



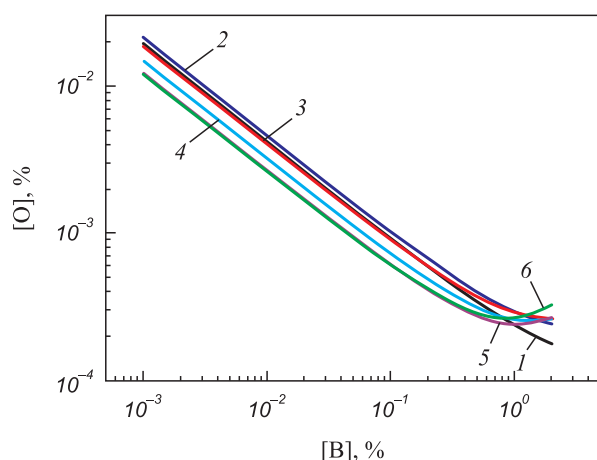


Рис. 3. Зависимость концентрации кислорода в расплавах системы Ni–Co от содержания бора при 1873 K при содержании кобальта, %:  
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

Fig. 3. Dependence of oxygen concentration in Ni–Co melts on boron content at 1873 K for cobalt contents, %:  
1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100

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

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

Co, %	[% B]'	[% O] <sub>мин</sub>
0	3,578	$1,62 \cdot 10^{-4}$
20	2,270	$2,43 \cdot 10^{-4}$
40	1,661	$2,62 \cdot 10^{-4}$
60	1,308	$2,44 \cdot 10^{-4}$
80	1,079	$2,29 \cdot 10^{-4}$
100	0,918	$2,52 \cdot 10^{-4}$

## Выводы

В никель-кобальтовых расплавах бор характеризуется высоким сродством к кислороду. Раскислительная способность бора незначительно уменьшается с увеличением содержания кобальта до 20 %, а далее возрастает по мере увеличения содержания кобальта в расплаве.

Определены значения параметров взаимодействия кобальта и бора в никеле ( $\epsilon_{\text{B(Ni)}}^{\text{Co}} = -0,238$ ) и никеля и бора в кобальте ( $\epsilon_{\text{B(Co)}}^{\text{Ni}} = 0,674$ ) на основе современных данных об аналогичных параметрах в железе.

При взаимодействии бора с кислородом, растворенных в расплавах системы Ni–Co, оксидная фаза, помимо  $\text{B}_2\text{O}_3$ , содержит оксиды NiO и CoO. В случае расплава никеля при содержаниях бора выше 0,01 % мольная доля оксида бора близка к единице. По мере увеличения в расплавах содержания кобальта до 20 % мольная

доля оксида бора в оксидной фазе уменьшается, а затем практически не меняется.

Кривые растворимости кислорода в никель-кобальтовых расплавах, содержащих бор, проходят через минимум, положение которого смещается в сторону более низких содержаний бора по мере увеличения содержания кобальта в расплаве.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Nickel, Cobalt, and Their Alloys / Ed. J.R. Davis. – ASM International – Materials Park, OH, USA, 2000. – 422 p.
2. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. – Cambridge: University Press, 2006. – 372 p.
3. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисковых газовых турбин (материалы и технологии) / Под. ред. С.Б. Масленкова. – М.: Наука и технологии, 2013. – 264 с.
4. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1986. – 192 с.
5. Бокштейн С.З., Василенок Л.Б., Каблов Е.Н., Радин И.В., Рябова Г.Г. Микролегирование бором и структурная стабильность никелевых сплавов // Металлы. 1986. № 6. С. 137 – 141.
6. Diabb J., Juárez-Hernandez A., Colas R., Castillo A.G., García-Sánchez E., Hernández-Rodríguez M.A.L. Boron influence on wear resistance in nickel-based alloys // Wear. 2009. Vol. 267. No. 1-4. P. 550 – 555.
7. Stahleisen Verlag; Eisenhüttenleute Verein Deutscher. – Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. – 634 p.
8. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. – New York: Academic Press, 1980. – 447 p.
9. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
10. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
11. Seetharaman S. Fundamentals of Metallurgy. – Cambridge: Woodhead Publ., 2005. – 576 p.
12. Беляничков 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.
13. Turkdogan E.T. Fundamentals of Steelmaking. – Leeds: Maney Publ., 2010. – 345 p.
14. Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Fe – Ni, содержащих бор // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 3. С. 201 – 210.
15. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The Thermodynamics of dilute liquid nickel alloys // Metallurgical Soc. CIM. 1977. Annual Volume. Vol. 16. No. 1. P. 104 – 110.
16. Беляничков 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.
17. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys // Canadian Metallurgical Quarterly. 1976. Vol. 15. No. 2. P. 123 – 127.
18. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulfur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K // Z. Metallkd. 1990. Vol. 81. No. 7. S. 513 – 515.
19. Lupis C.H.P. Chemical Thermodynamics of Materials. – New-York; North-Holland: Elsevier Science Publ., 1983. – 581 p.
20. Александров А.А., Дашевский В.Я. Термодинамика растворов кислорода в расплавах системы Ni – Co, содержащих хром // Металлы. 2016. № 4. С. 71 – 78.



21. 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.
22. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть I. Теоретические основы и адекватность модели пересчета // *Электromеталлургия*. 2009. № 1. С. 23 – 29.
23. Энциклопедический словарь по металлургии. Справочное издание. В 2-х т. Т. 1. / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 412 с.
24. Снитко Ю.П., Суровой Ю.Н., Лякишев Н.П. О связи параметров взаимодействия с атомными характеристиками компонентов // *ДАН*. 1983. Т. 268. № 5. С. 1154 – 1156.
25. Hino M., Ito K. Thermodynamic Data for Steelmaking. – Tohoku University Press, Sendai, 2010. – 264 p.
26. Дашевский В.Я., Александров А.А., Леонтьев Л.И. Термодинамика растворов кислорода в расплавах Ni – Co, содержащих марганец // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. № 6. С. 475 – 483.
27. 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 – 167.
28. Александров А.А., Дашевский В.Я. Растворимость кислорода в расплавах системы Ni – Co, содержащих титан // *Металлы*. 2018. № 6. С. 81 – 87.
29. 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.
30. Miki T. Dilute Solutions // *Treatise on Process Metallurgy*, Vol. 1: Process Fundamentals / Ed. S. Seetharaman. – Elsevier Ltd., 2014. P. 557 – 585.
31. Ishii F., Ban-ya S., Hino M. Thermodynamics of the deoxidation equilibrium of aluminum in liquid nickel and nickel-iron alloys // *ISIJ International*. 1996. Vol. 36. No. 1. P. 25 – 31.
32. 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.

Поступила в редакцию 28 февраля 2020 г.

После доработки 14 апреля 2020 г.

Принята к публикации 12 мая 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 9, pp. 721–729.

## OXYGEN SOLUBILITY IN BORON-CONTAINING Ni–Co MELTS

A.A. Aleksandrov, V.Ya. Dashevskii

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

**Abstract.** Alloys of the Ni–Co system are widely used in industry. Boron is one of the alloying components in these alloys. The study of thermodynamics of the oxygen solution in boron-containing Ni–Co melts is of considerable interest for the practice of such alloys production. Thermodynamic analysis of oxygen solutions in boron-containing Ni–Co melts has been carried out. The equilibrium constant of interaction of boron 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 at 1873 K. During interaction of boron with oxygen in Ni–Co melts, the oxide phase, in addition to B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contains NiO and CoO. The values of the mole fractions of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO and CoO in the oxide phase for different boron concentrations in Ni–Co melts were calculated at 1873 K. In the case of nickel melt at boron contents above 0.01 %, the mole fraction of boron oxide is close to unity. As the cobalt content in the melts increases to 20 %, the mole fraction of boron oxide in the oxide phase decreases, and then practically does not change. Dependences of the oxygen solubility on the contents of cobalt and boron in the studied melts were calculated. The deoxidation ability of boron decreases slightly with increasing cobalt content up to 20 %, and then increases with increasing cobalt content in the melt. Boron contents in minimum points on the oxygen solubility curves and the corresponding minimum oxygen concentrations were determined.

**Keywords:** nickel-cobalt melts, oxygen, boron, thermodynamic analysis, oxide phase, mole fraction, interaction parameters, solubility.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-9-721-729

## REFERENCES

1. *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. Davis J.R. ed. ASM International – Materials Park, OH, USA, 2000, 422 p.
2. Reed R.C. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: University Press, 2006, 372 p.
3. Logunov A.V., Shmotin Yu.N. *Sovremennyye zharoprochnyye nikellevyye splavy dlya diskovykh gazovykh turbin (materialy i tekhnologii)* [Modern heat-resistant nickel alloys for disk gas turbines (materials and technologies)]. Maslennikov S.B. ed. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2013, 256 p. (In Russ.).
4. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Borsoderzhashchie stali i splavy* [Boron Steels and Alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 192 p. (In Russ.).
5. Bokshstein S.Z., Vasilenok L.B., Kablov E.N., Radin I.V., Ryabova G.G. Microalloying with boron and the structural stability of nickel alloys. *Russian metallurgy. Metally*. 1986, no. 6, pp. 142–146.
6. Diabb J., Juárez-Hernández A., Colas R., Castillo A.G., García-Sánchez E., Hernández-Rodríguez M.A.L. Boron influence on wear resistance in nickel-based alloys. *Wear*. 2009, vol. 267, no. 1–4, pp. 550–555.
7. *Stahleisen Verlag; Eisenhüttenleute Verein Deutscher*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995, 634 p. (In Germ.).
8. Turkdogan E.T. *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. New York: Academic Press, 1980., 447 p.
9. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of Metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 504 p. (In Russ.).
10. Kulikov I.S. *Termodinamika oksidov* [Thermodynamics of Oxides]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 344 p. (In Russ.).
11. Seetharaman S. *Fundamentals of Metallurgy*. Cambridge: Woodhead Publ., 2005, 576 p.
12. Belyanchikov L.N. Universal technique for recalculating values of interaction parameters of elements from one alloy base to another based on theory of quasi-regular solutions. Part II. Evaluation of parameters of elements interaction in nickel alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 2, pp. 29–38. (In Russ.).
13. Turkdogan E.T. *Fundamentals of Steelmaking*. Leeds: Maney Publ., 2010, 345 p.
14. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in boron-containing Fe–Ni melts. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 3, pp. 201–210. (In Russ.).
15. Sigworth G.K., Elliott J.F., Vaughn G., Geiger G.H. The Thermodynamics of dilute liquid nickel alloys. *Metallurgical Soc. CIM*. 1977, annual volume, vol. 16, no. 1, pp. 104–110.



16. Belyanchikov L.N. Estimation of interaction parameters, activity coefficients and heats of dissolution of elements in cobalt-based alloys by recalculating from their values in iron alloys. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 4, pp. 16–22. (In Russ.).
17. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of dilute liquid cobalt alloys. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1976, vol. 15, no. 2, pp. 123–127.
18. Froberg M.G., Wang M. Thermodynamic properties of sulfur in liquid copper-antimony alloys at 1473 K. *Z. Metallkd.* 1990, vol. 81, no. 7, pp. 513–515.
19. Lupis C.H.P. *Chemical Thermodynamics of Materials*. New-York; North-Holland: Elsevier Science Publ., 1983, 581 p.
20. 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.
21. 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.
22. Belyanchikov L.N. Universal technique for recalculating values of interaction parameters of elements from one alloy base to another based on theory of quasi-regular solutions. Part I. Theoretical foundations and adequacy of recalculation model. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 1, pp. 23–29. (In Russ.).
23. *Entsiklopedicheskii slovar' po metallurgii: Spravochnoe izdanie. V 2-ukh t. T. 1.* [Encyclopedic Metallurgical Dictionary: Reference Ed. In 2 vols. Vol. 1]. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Intermet Inzhiniring, 2000, 412 p. (In Russ.).
24. Snitko Yu.P., Surovoi Yu.N., Lyakishev N.P. On relationship between interaction parameters and atomic characteristics of the components. *DAN*. 1983, vol. 268, no. 5, pp. 1154–1156. (In Russ.).
25. Hino M., Ito K. *Thermodynamic Data for Steelmaking*. Tohoku University Press, Sendai, 2010, 264 p.
26. Dashevskii V.Ya., Aleksandrov A.A., Leont'ev L.I. Thermodynamics of oxygen solutions in manganese-containing Ni – Co melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 6, pp. 475–483. (In Russ.).
27. 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. 163–167. (In Russ.).
28. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya. Oxygen Solubility in Titanium-Containing Melts of the Ni–Co System. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, vol. 2018, no. 11, pp. 1081–1087. (In Russ.).
29. Aleksandrov A.A., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. Thermodynamics of the oxygen solutions in the aluminum-containing Ni–Co melts. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2017, vol. 2017, no. 7, pp. 590–593.
30. Miki T. *Dilute Solutions. Treatise on Process Metallurgy*. Vol. 1: *Process Fundamentals*. Seetharaman S. ed. Elsevier Ltd., 2014, pp. 557–585.
31. Ishii F., Ban-ya S., Hino M. Thermodynamics of the deoxidation equilibrium of aluminum in liquid nickel and nickel-iron alloys. *ISIJ International*. 1996, vol. 36, no. 1, pp. 25–31.
32. 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.

**Acknowledgements.** The work was performed in accordance with the state assignment No. 075-00947-20-00.

**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 February 28, 2020

Revised April 14, 2020

Accepted May 12, 2020