

Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 669.017 + 661.864.1'022 + 544.015.3 + 544.015.4

DOI: 10.14529/met160301

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАГНИЯ, АЛЮМИНИЯ, УГЛЕРОДА И ИТТРИЯ С КИСЛОРОДОМ В РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Г.Г. Михайлов¹, Л.А. Макровец¹, Л.А. Смирнов^{2, 3}

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск,

² Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург,

³ ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург

Создание системы управления качеством металла, во многом определяемой организацией финишных процессов рафинирования стали, рациональным микролегированием стали, модифицированием структуры металла и неметаллических включений, может быть возможным при установлении роли каждой составляющей комплексных сплавов, лигатуры, смесевых модификаторов. При решении такой задачи может помочь термодинамическое моделирование процессов взаимодействия компонентов металла с неметаллическими примесями, в частности, с кислородом. Выходным продуктом такого моделирования могут быть особые диаграммы состояния, поверхности растворимости компонентов в жидком металле (ПРКМ). В публикуемой работе подобран комплекс термодинамических параметров и разработана методика построения ПРКМ для системы Fe–Mg–Al–Y–O–C. Впервые построена путем термодинамических расчетов диаграмма состояний оксидной системы MgO–Al₂O₃–Y₂O₃, что позволило с учетом предварительно полученных данных для оксидных систем FeO–Al₂O₃–Y₂O₃, FeO–Al₂O₃–MgO, FeO–MgO–Y₂O₃ создать термодинамическую модель процесса глубокого раскисления стали алюминием, магнием, иттрием с возможностью расширения проведения расчетов для более сложных систем.

Ключевые слова: термодинамика; фазовые равновесия; диаграммы состояния; иттрий; алюминий; магний.

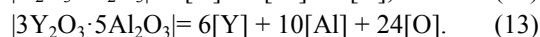
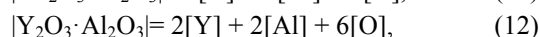
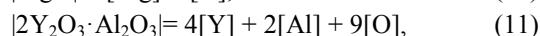
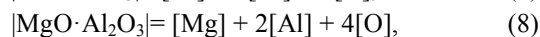
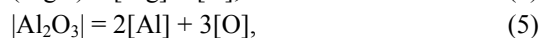
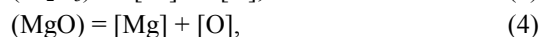
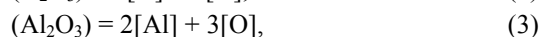
В металлургической литературе активно обсуждается вопрос о повышении качества углеродистых и малолегированных конструкционных трубных и литейных марок сталей. Быстротечность современного сталеплавильного процесса требует четкого обеспечения технологического режима плавки, оптимизации процессов внепечного рафинирования стали, процедур доведения стали до марки, а также организации процессов микролегирования и модифицирования неметаллических включений стали [1]. Микролегирование на финишных этапах внепечной обработки стали сопровождается сложными физико-химическими процессами взаимодействия между всеми составляющими жидкой стали и рафинирующего шлака, преследует цель очистить межзеренные границы от неметаллических включений и легкоплавких интерметаллидных образований, измельчить и глобулизировать оставшиеся неметаллические включения, снизить показатели анизотропии и повысить технологические и эксплуатационные свойства стали [2]. Для построения системы рекомендаций микролегирования углеродистых конструкционных марок сталей с использованием высокоактивных щелочноземельных элементов и редко-

земельных элементов необходимо разработать термодинамическую модель сложных фазовых равновесий, имеющих место на завершающих стадиях рафинирования стали. Вначале это необходимо делать для сравнительно несложных систем [3]. В круг редкоземельных элементов часто включают и иттрий, хотя он просто находится в одной группе с лантаном, и поэтому по многим химическим свойствам он подобен редкоземельным металлам [4], но выделяется относительно большим сродством к кислороду при его введении в жидкий металл [5]. Как правило, РЗМ вводят в сталь на финише рафинирования, т. е. в последнюю очередь. Если глубокое раскисление стали проводилось в ковше алюминием и кальцием, то на финише рафинирования, т. е. в момент введения РЗМ, кальций практически весь удалится из металла и в ощутимых, но малых, концентрациях в стали останется в основном алюминий [7]. Процессы, влияющие при этом на химический состав и морфологию неметаллических оксидных включений могут быть рассмотрены посредством термодинамического моделирования. Ранее была изучена система Fe–Y–Al–O–C [9]. Но при глубоком раскислении из рафинировочного шлака и

огнеупоров металлопроводки в результате восстановления периклаза в металле появляется некоторое количество магния. Этот фактор необходимо учесть при моделировании взаимодействия алюминия, иттрия и магния с кислородом в жидком железе. Диаграмма состояний системы $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ в литературе отсутствует. Но параметры расплавов оксидов системы (MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , FeO) и термодинамические характеристики некоторых реакций, не построив диаграмму $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, установить невозможно. На рис. 1 впервые представлена полученная расчетным путем диаграмма состояний системы $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что для каждой точки этой поверхности ликвидус установлен состав и температура равновесного оксидного расплава. В табл. 1 приведены характерные точки этой оксидной диаграммы.

В табл. 2 приведены энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов, впервые подобранные для системы $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Фактически оксиды, составляющие диаграмму состояний системы $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, определяют основные реакции раскисления жидкого железа магнием, алюминием и иттрием. При раскислении углеродистого металла магнием, алюминием и иттрием могут протекать следующие химические реакции:



В присутствии углерода возможно так же протекание реакций окисления углерода:



Необходимо также учесть и испарения магния:



Прямыми скобками выделены компоненты в твердых фазах, квадратными – растворенные в жидком металле, круглыми – в жидких фазах, фигурными – компоненты газовой фазы.

Значения используемых констант равновесий заимствованы из многочисленной специальной ли-

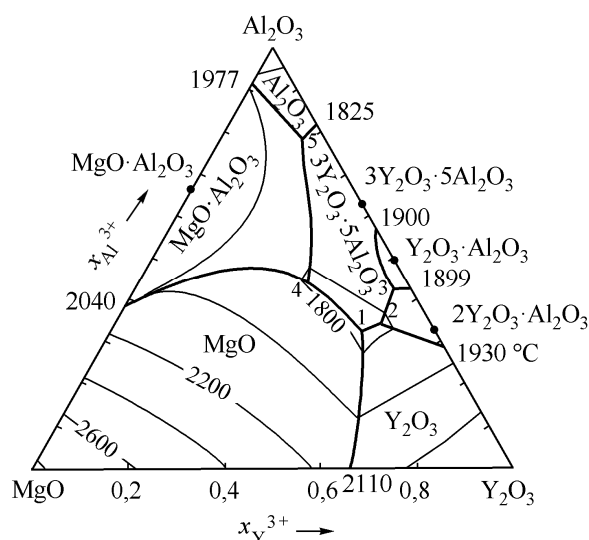


Рис. 1. Расчетная диаграмма состояний $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

Координаты узловых точек диаграммы состояния системы $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ и состав равновесных оксидных фаз в ионных долях

Таблица 1

Точка	$T, ^\circ\text{C}$	$x_{\text{Mg}^{2+}}$	$x_{\text{Y}^{3+}}$	$x_{\text{Al}^{3+}}$	Равновесие
1	1743	0,15	0,52	0,33	$\text{Ж} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$
2	1769	0,10	0,55	0,35	$\text{Ж} - \text{Y}_2\text{O}_3 - 2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$
3	1849	0,03	0,54	0,43	$\text{Ж} - \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$
4	1789	0,20	0,35	0,45	$\text{Ж} - \text{MgO} - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$
5	1795	0,05	0,17	0,78	$\text{Ж} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$

Таблица 2

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

Система	Энергетические параметры, кал/моль		
$\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$	0	0	0
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	-14 317	2876	-1339
$\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$	-4186	-1835	-7105
$\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$	1000	-1000	-18 000

температуры и результатов авторских расчетов [9–11]. Для реакций (11)–(13) были проведены специальные расчеты с использованием двойной диаграммы состояний $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [10, 12].

На рис. 2 представлена поверхность растворимости компонентов в стали (система $\text{Fe}-\text{Y}-\text{Al}-\text{Mg}-\text{O}$) при температуре 1600 °C и давлении 1 атм, построенная на основании представленных выше данных. В области I заданы составы металла, равновесного с корундом, в области II – с твердыми растворами $[\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$, в области III –

с соединением $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, в области IV – с оксидом иттрия, в области V – с парами магния, в области VI – с твердыми растворами оксидов железа и магния. Система оксидов $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ относится к высокотемпературным системам. Это отражается на строении ПРКМ, координаты которой отнесены к температуре 1600 °C. При этой температуре в равновесии с жидким металлом могут находиться только твердые фазы. С повышением температуры вид ПРКМ может в корне измениться. На рис. 3 представлены ПРКМ системы

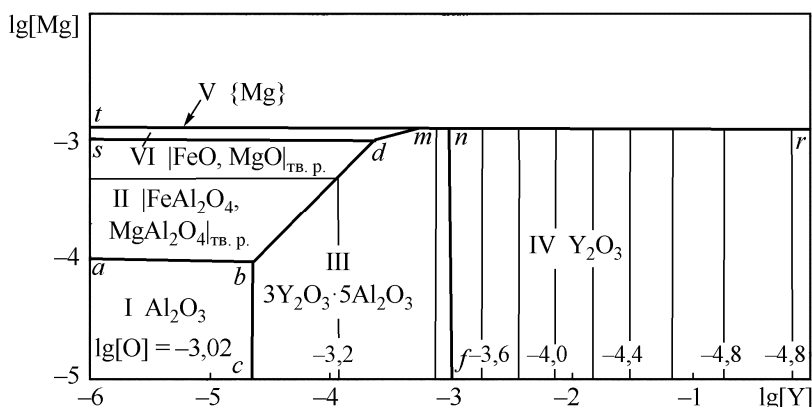


Рис. 2. ПРКМ системы $\text{Fe}-\text{Y}-\text{Al}-\text{Mg}-\text{O}$, $T = 1600$ °C, $P_{\text{общ}} = 1$ атм, $[\text{Al}] = 0,005$ мас. %

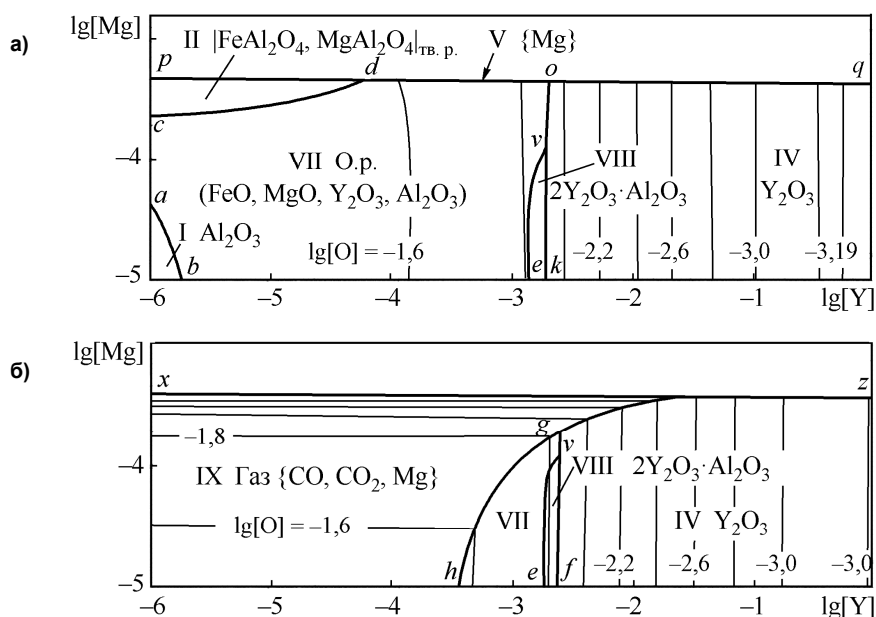


Рис. 3. ПРКМ системы $\text{Fe}-\text{Y}-\text{Al}-\text{Mg}-\text{O}$, $T = 1890$ °C, $P_{\text{общ}} = 1$ атм, $[\text{Al}] = 0,005$ мас. %:

а) $[\text{C}] = 0$, б) $[\text{C}] = 0,1$ мас. %

Fe–Y–Al–Mg–O при температуре 1890 °C. В случае отсутствия углерода (рис. 3, а) видно проявление в равновесии с металлом жидкой оксидной фазы (область VII). В области VIII заданы составы металла, равновесного с соединением $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$. Обозначение остальных областей соответствует рис. 2. По линии *pdoq* заданы составы металла, равновесного с соответствующими оксидными фазами и парами магния. На рис. 3, б в металл добавлен углерод (0,1 мас. %). В области IX при этих условиях задан состав металла, равновесного с газовой фазой {CO, CO₂, Mg}, в области VII – с расплавом оксидов и в области VIII – с фазой $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$. При проведении расчетов диаграмм растворимости компонентов в жидком железе (ПРКМ) использовались данные по удельным параметрам взаимодействия первого порядка, приведенные в обзорах [13, 14], их зависимости от температуры, пропорциональны $1/T$. Энергетические параметры теории субрегулярных растворов представлены в работе [9].

Закключение

1. На основании имеющихся в литературе сведений и авторских анализов и расчетов проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий, устанавливающихся при взаимодействии магния, алюминия и иттрия с кислородом в жидком железе.

2. Для проведения термодинамических расчетов подготовлена база данных по энергетическим параметрам субрегулярных ионных растворов, температурным зависимостям констант равновесия основных реакций раскисления для исследуемой системы и параметрам взаимодействия первого порядка, чем создан основательный фундамент для изучения более сложных систем. Впервые построена диаграмма состояний системы MgO–Y₂O₃–Al₂O₃ в приближении субрегулярных ионных растворов.

3. Впервые построены поверхности растворимости компонентов в жидком железе для системы Fe–Y–Al–Mg–O при температуре сталеварения (1600 °C) и более высоких температурах (1890 °C). Из вида ПРКМ следует, что при температурах сталеварения большая часть оксидных включений будет представлять собой твердые оксидные, скорее всего, спекшиеся оксидные конгломераты в основном малых размеров (1–3 мкм), при этом может быть достигнута очень большая глубина раскисления ($[O] = 10^{-5}$ мас. %).

Литература

1. Голубцов, В.А. Модифицирование стали для отливок / В.А. Голубцов, В.В. Лунев. – Челябинск; Запорожье: ЗНТУ, 2009. – 356 с.
2. Рябчиков, И.В. Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. – М.: ЭКОМЕТ, 2008. – 400 с.
3. Обработка конструкционной стали РЗМ и SiCa с целью повышения ее качества / В.П. Харчевников, И.Л. Бродецкий, А.И. Троцан, Б.Ф. Белов // Труды III Конгресса сталеплавыльщиков. Москва, 1995 г. – М., 1996. – С. 364–367.
4. Химия. Справочное руководство / пер. с нем. под ред. Ф.Г. Гаврюченкова, М. И. Курочкиной, А. А. Потехина, В. А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1975. – 576 с.
5. Тарасюк, Л.И. Формирование неметаллических включений в сталях, модифицированных иттрием / Л.И. Тарасюк, В.В. Морнева, Е.А. Казачков // Вест. Приазов. гос. техн. ун-та. Сер. «Технические науки». – 2011. – № 2 (23). – С. 27–33.
6. Тарасюк, Л.И. Термодинамика раскисления железа иттрием / Л.И. Тарасюк, В.В. Морнева, Е.А. Казачков // Вест. Приазов. гос. техн. ун-та. Сер. «Технические науки». – 2011. – № 2 (23). – С. 33–39.
7. Совершенствование литейных жаростойких хромоалюминиевых сталей микрелегированием и модифицированием / М.М. Ямшинский, Г.Е. Федоров, Е.А. Платонов и др.; Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев. – http://science-bsea.narod.ru/2009/mashin_2009/jamshinsky_sov.htm
8. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов – М.: Издат. Дом МИСиС. – 2009. – 519 с.
9. Михайлов, Г.Г. Термодинамика процессов взаимодействия иттрия, кальция, магния и алюминия с кислородом в жидкой стали / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, Л.А. Смирнов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 2. – С. 5–13. DOI: 10.14529/met160201
10. Михайлов, Г.Г. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий с оксидными системами, содержащими РЗМ. Сообщение 2. Диаграммы состояния оксидных систем с Y₂O₃ / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2014. – Т. 14, № 4. – С. 5–10. DOI: 10.14529/met150401
11. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
12. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука, Ленинград. отд-ние, 1969. – 822 с.
13. Steel making data sourcebook revised edition by The Japan society for the science. The 19th committee on steelmaking. 1988 by Gordon and Breach Science Publishers S.A., Post office box 161 1820 Montreux 2, Switzerland. – 325 p.
14. Bůžek, Z. Vliv přechodných kovů na aktivitu a rozpustnost kyslíku v železe při 1600 °C / Z. Bůžek, M. Macoszek, J. Szlauer // Hutnické listy. – 1972. – vol. 27, no. 8. – P. 547–557.

Михайлов Геннадий Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mikhailovgg@susu.ru.

Макровец Лариса Александровна, инженер-исследователь кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; makrovetcla@susu.ru.

Смирнов Леонид Андреевич, академик РАН, д-р техн. наук, главный научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН; научный руководитель, ОАО «Уральский институт металлов», г. Екатеринбург; sekretar@uim-stavan.ru.

Поступила в редакцию 24 июня 2016 г.

DOI: 10.14529/met160301

THERMODYNAMICS OF MAGNESIUM, ALUMINIUM, CARBON AND YTTRIUM INTERACTION WITH OXYGEN IN THE MOLTEN IRON-BASED METAL

G.G. Mikhailov¹, mikhailovgg@susu.ru,
L.A. Makrovets¹, makrovetcla@susu.ac.ru,
L.A. Smirnov^{2,3}, sekretar@uim-stavan.ru

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

² Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Ekaterinburg, Russian Federation,

³ Ural Institute of Metals, Ekaterinburg, Russian Federation

Creating the metal quality system is largely determined by establishing the finishing processes of steel refining, rational microalloying, and modifying the metal and non-metallic inclusion structures. It becomes possible due to defining the each component role in the complex alloys, alloying compositions and mixed modifiers. The thermodynamic modeling of metal components interaction with non-metallic impurities, in particular, with oxygen, may assist in solving such tasks. The output products of such modeling can be special state diagrams of component solubility surfaces. In this work the complex of thermodynamic parameters is selected and a method of creating the surfaces of component solubility for Fe–Mg–Al–Y–O–C system is developed. The first state diagram of the MgO–Al₂O₃–Y₂O₃ oxide system is created based on the thermodynamic calculation, and it allows creating a thermodynamic model of deep steel deoxidation with aluminium, magnesium, and yttrium, relating to pre-existing data for FeO–Al₂O₃–Y₂O₃, FeO–Al₂O₃–MgO, FeO–MgO–Y₂O₃ oxide systems with possible expanded calculations for more complex systems.

Keywords: thermodynamics; phase equilibria; phase diagrams; yttrium; aluminium; magnesium.

References

1. Golubtsov V.A., Lunev V.V. *Modifitsirovanie stali dlya otlivok* [Modification of Steel for Castings]. Chelyabinsk, Zaporozhye, ZNTU Publ., 2009. 356 p.
2. Ryabchikov I.V. *Modifikatory i tekhnologii vnepechnoy obrabotki zhelezouglerodistykh splavov* [Modifiers and Ladle Treatment of Iron-Carbon Alloys]. Moscow, EKOMET Publ., 2008. 400 p.
3. Kharchevnikov V.P., Brodetskiy I.L., Trotsan A.I., Belov B.F. [Treatment of Structural Steels with REM and SiCa to Improve Its Quality]. *Trudy III Kongressa staleplavil'shchikov* [Proceedings of the III Congress of Steelmakers]. Moscow, 1996, pp. 364–367. (in Russ.)
4. Keune H. *Chimica – ein Wissensspeicher*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1959. 588 p. DOI: 10.1002/bbpc.19840880624
5. Tarasyuk L.I., Morneva V.V., Kazachkov E.A. [Formation of Non-Metallic Inclusions in Steels Modified by Yttrium]. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya Tekhnicheskie nauki*, 2011, vol. 2, no. 23, pp. 27–33. (in Russ.)
6. Tarasyuk L.I., Morneva V.V., Kazachkov E.A. [Thermodynamics of Liquid Iron Deoxidation with Yttrium]. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya Tekhnicheskie nauki*, 2011, vol. 2, no. 23, pp. 33–39. (in Russ.)

7. *Sovershenstvovanie liteynykh zharostoykikh khromoaluminievykh staley mikrolegirovaniem i modifitsirovaniem* [Improving Cast Refractory Chromium-Aluminum Steels by Micro-Alloying and Modifying]. Available at: http://science-bsea.narod.ru/2009/mashin_2009/jamshinsky_sov.htm (accessed 29 July 2016).

8. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISiS Publ., 2009. 520 p.

9. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. *Termodinamika protsessov vzaimodeystviya ittriya, kal'tsiya, magniya i alyuminiya s kislorodom v zhidkoy stali* [Thermodynamics of Yttrium, Calcium, Magnesium and Aluminium Interaction with Oxygen in Liquid Steel]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 5–13. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160201

10. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. *Termodinamicheskoe modelirovanie fazovykh ravnovesi s oksidnymi sistemami, sodержashchimi RZM. Soobshchenie 2. Diagrammy sostoyaniya oksidnykh sistem s Y₂O₃* [Thermodynamic Simulation of Phase Equilibria of Oxide Systems Containing Rare-Earth Metals. Report 2. Phase Diagrams of Oxide Systems with Y₂O₃]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2014, vol. 14, no. 4, pp. 5–10. (in Russ.) DOI: 10.14529/met150401

11. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Metal Deoxidation]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 504 p.

12. Toropov N.A., Borzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Spravochnik. Vypusk pervyy. Dvoynye sistemy* [Phase Diagrams of Silicate Systems. A Handbook. Issue 1. Binary Systems]. Leningrad, Nauka Publ., 1969. 822 p.

13. *Steelmaking Data Sourcebook. Revised Edition by The Japan Society for the Science. The 19th Committee on Steelmaking*. New York et al., Gordon and Breach Science Publishers S.A., 1988. 325 p.

14. Bůžek Z., Macoszek M., Szlauer J. Vliv přechodných kovů na aktivitu a rozpustnost kyslíku v železe při 1600 °C. *Hutnické listy*, 1972, vol. 27, no. 8, pp. 547–557.

Received 24 June 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Михайлов, Г.Г. Термодинамика процессов взаимодействия иттрия, кальция, магния и алюминия с кислородом в жидкой стали / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, Л.А. Смирнов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 3. – С. 5–10. DOI: 10.14529/met160301

FOR CITATION

Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamics of Magnesium, Aluminium, Carbon and Yttrium Interaction with Oxygen in the Molten Iron-Based Metal. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 5–10. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160301
