

Физическая химия и физика металлургических систем

УДК 669.18 + 544.015.3

DOI: 10.14529/met210101

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ CaO–MgO–MnO

Л.А. Макровец, О.В. Самойлова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Построение диаграмм состояния многокомпонентных систем является одной из фундаментальных задач не только в области материаловедения, но и для металлургических технологий. Термодинамическое моделирование при этом является одним из базовых инструментов исследователя, особенно при ограниченном количестве достоверных литературных экспериментальных данных или при значительных сложностях, сопровождающих постановку эксперимента. Термодинамический расчет обычно основывается на таких физико-химических характеристиках составляющих исследуемую систему веществ и значениях активностей компонентов равновесных фаз (расплава, твердых растворов и т. д.). В настоящей работе было проведено термодинамическое моделирование диаграмм состояния систем MgO–CaO, MnO–CaO и CaO–MgO–MnO. Для определения активностей компонентов оксидного расплава в указанных выше системах использовалась теория субрегулярных ионных растворов. Активности компонентов твердых растворов в системах MgO–CaO и MnO–CaO определялись с использованием теории регулярных ионных растворов, а в системе CaO–MgO–MnO – с использованием теории субрегулярных ионных растворов. В ходе расчетов были уточнены границы фазовых равновесий и положения линий ликвидус и солидус в двойных оксидных системах, а также координаты проекции поверхности ликвидус в исследуемой тройной оксидной системе. Показано, что при значительных концентрациях оксида марганца в системе CaO–MgO–MnO два твердых раствора (на основе оксида магния и на основе оксида кальция) объединяются в один твердый раствор $[\text{CaO}, \text{MgO}, \text{MnO}]_{\text{тв.р.}}$. Полученные результаты согласуются с немногочисленными экспериментальными данными по исследуемым системам.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, фазовые равновесия, теория субрегулярных ионных растворов, система CaO–MgO–MnO, диаграмма состояния.

Диаграммы состояния систем – фундаментальная основа металлургических технологий. Так диаграммы состояния оксидных систем позволяют определять свойства шлаковых систем, например, зависимость температуры плавления от состава, что является ключевым моментом при прогнозировании оптимальных композиций шлака для того или иного этапа металлургического процесса.

Система CaO–MgO–MnO является одной из основных при рассмотрении шлаков сталеплавильного производства. Информация, представленная в литературе [1–3] о виде данной диаграммы состояния, несколько ограничена и не дает представления о полной проекции поверхности ликвидус. В справоч-

нике [1] обобщены данные по исследованию E. Woermann и A. Muan [2], где приведено только одно изотермическое сечение при 1500 °С для давления в 10^{-9} атм, и данные по работе H. Schenck и др. [3], где фазовая диаграмма CaO–MgO–MnO приведена в виде схематически представленных изотермических разрезов для температур 2000, 2200 и 2400 °С.

С другой стороны, моделирование – универсальный инструмент для прогнозирования хода технологических процессов. Как известно, можно производить расчет не только технологических параметров, но и реализующихся в ходе металлургического производства фазовых равновесий в металлических и шлаковых системах [4].

Цель настоящей работы – термодинамическое моделирование диаграмм состояния двойных и тройной оксидных систем, принадлежащих к системе CaO–MgO–MnO. В данном исследовании рассмотрены диаграммы состояния систем MgO–CaO, MnO–CaO и CaO–MgO–MnO. Ранее нами была построена диаграмма состояния системы MnO–MgO [5], которая представляет собой систему с неограниченной растворимостью компонентов как в жидком, так и в твердом состоянии.

Для моделирования линий ликвидус двойных оксидных систем MgO–CaO и MnO–CaO в данной работе использовали теорию субрегулярных ионных растворов [4]. Активности компонентов в оксидном расплаве для двойной оксидной системы могут быть рассчитаны по формулам:

$$\lg a_1 = \lg x_1 + \frac{3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222}}{2,3026RT}; \quad (1)$$

$$\lg a_2 = \lg x_2 + \frac{x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222}}{2,3026RT}, \quad (2)$$

где x_i – ионные доли катионов компонентов оксидного расплава; Q_{ijkl} – энергетические параметры теории, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); T – температура, К.

Для моделирования поверхности ликвидус тройной оксидной системы CaO–MgO–MnO также использовали теорию субрегулярных ионных растворов [4]. Активности компонентов в оксидном расплаве тройной оксидной системы могут быть рассчитаны по формулам:

$$\lg a_1 = v_1 \lg x_1 + v_1 \left[\frac{3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222} + 3x_1^2 x_3 (1 - x_1) Q_{1113} + x_1 x_3^2 (2 - 3x_1) Q_{1133} + x_3^3 (1 - 3x_1) Q_{1333} - 3x_2^3 x_3 (1 - x_1) Q_{2223} - 3x_2^2 x_3^2 Q_{2233} - 3x_2 x_3^3 (1 - 3x_1) Q_{2333} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_1) Q_{1123} + x_2^2 x_3 (1 - 3x_1) Q_{1223} + x_2 x_3^2 (1 - 3x_1) Q_{1233}}{2,3026RT}; \quad (3)$$

$$\lg a_2 = v_2 \lg x_2 + v_2 \left[\frac{x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1 x_2^2 (1 - x_2) Q_{1222} - 3x_1^3 x_3 Q_{1113} - 3x_1^2 x_3^2 (2 - 3x_1) Q_{1133} - 3x_1 x_3^3 Q_{1333} + 3x_2^2 x_3 (1 - x_2) Q_{2223} + x_2 x_3^2 (2 - 3x_2) Q_{2233} + x_3^3 (1 - 3x_2) Q_{2333} + x_1^2 x_3 (1 - 3x_2) Q_{1123} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_2) Q_{1223} + x_1 x_3^2 (1 - 3x_2) Q_{1233}}{2,3026RT}; \quad (4)$$

$$\lg a_3 = v_3 \lg x_3 + v_3 \left[\frac{-3x_1^3 x_2 Q_{1112} - 3x_1^2 x_2^2 Q_{1122} - 3x_1 x_2^3 Q_{1222} + x_1^3 (1 - 3x_3) Q_{1113} + x_1^2 x_3 (2 - 3x_3) Q_{1133} + 3x_1 x_3^2 (1 - x_3) Q_{1333} + x_2^3 (1 - 3x_3) Q_{2223} + x_2^2 x_3 (2 - 3x_3) Q_{2233} + 3x_2 x_3^2 (1 - x_1) Q_{2333} + x_1^2 x_2 (1 - 3x_3) Q_{1123} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_2) Q_{1223} + x_1 x_3^2 (1 - 3x_2) Q_{1233}}{2,3026RT}. \quad (5)$$

Для моделирования линий солидус в двойных оксидных системах MgO–CaO и MnO–CaO использовали теорию регулярных ионных растворов [4], активности компонентов в твердом растворе могут быть рассчитаны по формулам:

$$\lg a_1 = \lg x_1 + \frac{x_2^2 Q_{12}}{2,3026RT}; \quad (6)$$

$$\lg a_2 = \lg x_2 + \frac{x_1^2 Q_{12}}{2,3026RT}, \quad (7)$$

где Q_{12} – энергетический параметр теории, Дж/моль.

Для проведения расчетов необходимы были данные по температурам и энтальпиям плавления оксидов кальция, магния и марганца: 2613 [6], 2825 [7], 1875 °С [7] и 52 300 [3], 77 400 [7], 54 395 [8] Дж/моль соответственно.

Диаграмма состояния системы MgO–CaO изучалась в работах [9–14]. В работе 1916 года авторами G.A. Rankin и H.E. Merwin [9] диаграмма состояния системы MgO–CaO представлена как диаграмма с простой эвтектикой, без твердых растворов. В работе M.Yu. Lavrentiev и др. [10] области твердых растворов на основе оксида магния или оксида кальция практически не различимы и взаимная растворимость оксидов не превышает 1 ат. %. В расчетных работах [11–13] растворимость MgO в CaO колеблется от 15 до 20 ат. %, а CaO в MgO от 5 до 10 ат. %. В работе же R.C. Doman и др. [14] приводятся экспериментальные данные и построена диаграмма состояния системы; при моделировании мы опирались прежде всего именно на эти экспериментальные данные.

В монографии [4] подробно описана методика моделирования диаграмм состояния оксидных систем с соединением (на примере системы FeO–Al₂O₃) и диаграмм состояния оксидных систем с расслоением (на примере системы FeO–SiO₂). Методика же расчета диаграмм состояния оксидных систем, в которых присутствуют твердые растворы с ограниченной растворимостью (таких как система MgO–CaO), отличается, поэтому кратко остановимся на ней.

Согласно формулам (1), (2), (6), (7) необходимо было определить три энергетических параметра Q_{ijkl} для оксидного расплава и по одному энергетическому параметру для двух твердых растворов (для раствора CaO в MgO – Q_{12} , для раствора MgO в CaO – Q_{22}). Энергетические параметры используемых теорий для расчета диаграммы состояния системы MgO–CaO определяли по характерным точкам диаграммы (из литературных данных). Для оксидного расплава в качестве характерной точки рассматривалась точка эвтектики. Для твердых растворов в качестве характерных точек выступали точки предельной концентрации в твердых растворах.

Следует отметить, что при расчете возникла необходимость рассмотрения дополнительных точек на линиях ликвидус и солидус для приведения в соответствие количества уравнений и количества неизвестных. Для этой же цели при моделировании в качестве неизвестного была выбрана энтальпия плавления оксида CaO, которая заранее известна (52 300 Дж/моль [3]), и при дальнейшем расчете мы находили ее с точностью до 0,001 Дж/моль.

Таким образом, при моделировании были рассмотрены следующие фазовые равновесия (рис. 1):

- 1) кристаллизация из оксидного расплава твердого раствора оксидов [MgO, CaO]_{тв.р.} на основе MgO, входящего в эвтектику I (точки I и II);
- 2) кристаллизация из оксидного расплава твердого раствора оксидов [MgO, CaO]_{тв.р.} на основе CaO, входящего в эвтектику I (точки I и III);
- 3) кристаллизация из оксидного расплава твердого раствора оксидов [MgO, CaO]_{тв.р.} на основе MgO (точки IV и V).

При проведении расчетов диаграммы использовали следующие данные (см. рис. 1):

– координаты точки эвтектики (точка I):

$$t^I = 2370 \text{ °С } (T^I = 2643 \text{ К}); (\text{MgO})^I = 33,0 \text{ мас. \%}; (\text{CaO})^I = 67,0 \text{ мас. \%}$$

$$\text{или } x_1^I = 0,4066; x_2^I = 0,5934;$$

– координаты точки II:

$$t^{II} = 2370 \text{ °С } (T^{II} = 2643 \text{ К}); (\text{MgO})^{II} = 92,2 \text{ мас. \%}; (\text{CaO})^{II} = 7,8 \text{ мас. \%}$$

$$\text{или } x_1^{II} = 0,9427; x_2^{II} = 0,0573;$$

– координаты точки III:

$$t^{III} = 2370 \text{ °С } (T^{III} = 2643 \text{ К}); (\text{MgO})^{III} = 17,0 \text{ мас. \%}; (\text{CaO})^{III} = 83,0 \text{ мас. \%}$$

$$\text{или } x_1^{III} = 0,2218; x_2^{III} = 0,7782;$$

– координаты точки IV:
 $t^{IV} = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T^{IV} = 2873 \text{ K}$); $(\text{MgO})^{IV} = 55,5 \text{ мас. \%}$; $(\text{CaO})^{IV} = 44,5 \text{ мас. \%}$
 или $x_1^{IV} = 0,6344$; $x_2^{IV} = 0,3656$;
 – координаты точки V:
 $t^V = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T^V = 2873 \text{ K}$); $(\text{MgO})^V = 94,71 \text{ мас. \%}$; $(\text{CaO})^V = 5,29 \text{ мас. \%}$
 или $x_1^V = 0,9634$; $x_2^V = 0,0366$.

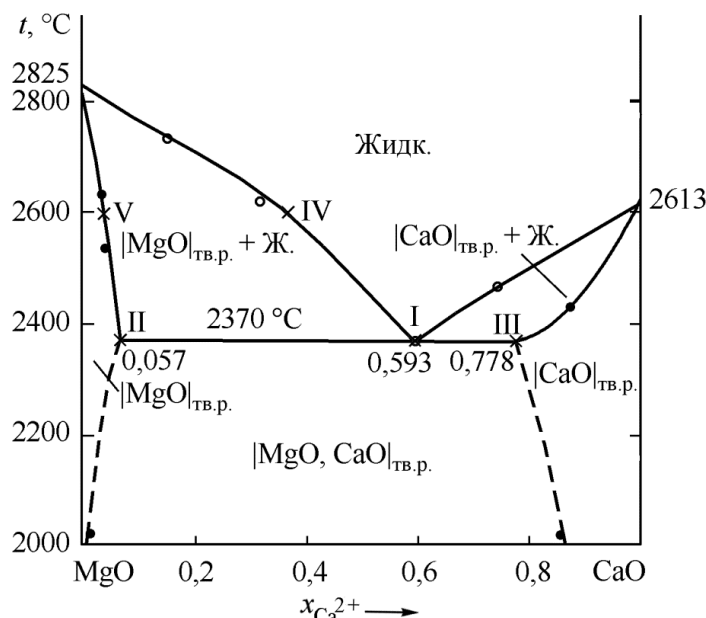


Рис. 1. Диаграмма состояния системы MgO–CaO:
 —, — —, x – расчет; o, • – экспериментальные данные R.C. Doman и др. [14]

При составлении системы уравнений совместно использовали уравнения (1) и (6) для оксидного расплава и твердого раствора на основе оксида магния MgO или (2) и (7) для оксидного расплава и твердого раствора на основе оксида кальция CaO. Для каждого из трех рассматриваемых равновесий записывали по два уравнения. Следовательно, для определения энергетических параметров используемых теорий необходимо было решить систему из шести уравнений:

$$2,3026RT^I \lg x_1^I + 3(x_1^I)^2 (x_2^I)^2 Q_{1112} + x_1^I (x_2^I)^2 (2 - 3x_1^I) Q_{1122} + (x_2^I)^3 (1 - 3x_1^I) Q_{1222} - 2,3026RT^{II} \lg x_1^{II} - (x_2^{II})^2 Q_{12} = -\Delta_m H_{T_m^o}^o (\text{MgO}) + \frac{T^I}{T_m^o (\text{MgO})} \Delta_m H_{T_m^o}^o (\text{MgO}); \quad (8)$$

$$2,3026RT^I \lg x_2^I + (x_1^I)^3 (1 - 3x_2^I) Q_{1112} + (x_1^I)^2 x_2^I (2 - 3x_2^I) Q_{1122} + 3(x_1^I)^2 (x_2^I)^2 Q_{1222} - 2,3026RT^{II} \lg x_2^{II} - (x_1^{II})^2 Q_{12} = -\Delta_m H_{T_m^o}^o (\text{CaO}) + \frac{T^I}{T_m^o (\text{CaO})} \Delta_m H_{T_m^o}^o (\text{CaO}); \quad (9)$$

$$2,3026RT^I \lg x_1^I + 3(x_1^I)^2 (x_2^I)^2 Q_{1112} + x_1^I (x_2^I)^2 (2 - 3x_1^I) Q_{1122} + (x_2^I)^3 (1 - 3x_1^I) Q_{1222} - 2,3026RT^{III} \lg x_1^{III} - (x_2^{III})^2 Q_{22} = -\Delta_m H_{T_m^o}^o (\text{MgO}) + \frac{T^I}{T_m^o (\text{MgO})} \Delta_m H_{T_m^o}^o (\text{MgO}); \quad (10)$$

$$2,3026RT^I \lg x_2^I + (x_1^I)^3 (1 - 3x_2^I) Q_{1112} + (x_1^I)^2 x_2^I (2 - 3x_2^I) Q_{1122} + 3(x_1^I)^2 (x_2^I)^2 Q_{1222} - 2,3026RT^{III} \lg x_2^{III} - (x_1^{III})^2 Q_{22} = -\Delta_m H_{T_m^o}^o (\text{CaO}) + \frac{T^I}{T_m^o (\text{CaO})} \Delta_m H_{T_m^o}^o (\text{CaO}); \quad (11)$$

$$\begin{aligned}
 & 2,3026RT^{IV} \lg x_1^{IV} + 3(x_1^{IV})^2 (x_2^{IV})^2 Q_{1112} + x_1^{IV} (x_2^{IV})^2 (2 - 3x_1^{IV}) Q_{1122} + \\
 & + (x_2^{IV})^3 (1 - 3x_1^{IV}) Q_{1222} - 2,3026RT^V \lg x_1^V - (x_2^V)^2 Q_{12} = \\
 & = -\Delta_m H_{T_m}^\circ (\text{MgO}) + \frac{T^{IV}}{T_m^\circ (\text{MgO})} \Delta_m H_{T_m}^\circ (\text{MgO}); \tag{12}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 2,3026RT^{IV} \lg x_2^{IV} + (x_1^{IV})^3 (1 - 3x_2^{IV}) Q_{1112} + (x_1^{IV})^2 x_2^{IV} (2 - 3x_2^{IV}) Q_{1122} + \\
 & + 3(x_1^{IV})^2 (x_2^{IV})^2 Q_{1222} - 2,3026RT^V \lg x_2^V - (x_1^V)^2 Q_{12} = \\
 & = -\Delta_m H_{T_m}^\circ (\text{CaO}) + \frac{T^{IV}}{T_m^\circ (\text{CaO})} \Delta_m H_{T_m}^\circ (\text{CaO}). \tag{13}
 \end{aligned}$$

Согласно расчетам были получены следующие значения (Дж/моль): $Q_{1112} = 34\,913$; $Q_{1122} = 23\,919$; $Q_{1222} = 31\,326$; $Q_{12} = 67\,425$; $Q_{22} = 52\,869$; $\Delta_m H_{T_m}^\circ (\text{CaO}) = 52\,300$.

Используя полученные значения энергетических параметров, рассчитали диаграмму состояния системы MgO–CaO (см. рис. 1). Проведенный нами расчет по теории субрегулярных ионных растворов (для оксидного расплава) и теории регулярных ионных растворов (для твердых растворов оксидов) согласуется с экспериментальными данными работы [14].

Диаграмма состояния системы MnO–CaO изучалась в работах [3, 15]. Данная диаграмма представляет собой линзу с неограниченной растворимостью компонентов, как в жидком, так и в твердом состоянии. В работе К.Р. Роеппельмейер и др. [15] исследовалась только низкотемпературная часть диаграммы, а в работе авторов Н. Schenck и др. [3] – только высокотемпературная (выше 1750 °С) часть диаграммы.

Активности компонентов оксидного расплава и твердого раствора в системе MnO–CaO также рассчитывали по формулам (1), (2), (6), (7). Для оксидного расплава получили энергетические параметры теории (Дж/моль): $Q_{1112} = +15\,535$; $Q_{1122} = +708$; $Q_{1222} = +6993$. Для твердого раствора оксидов энергетический параметр оказался равен $Q_{12} = +7765$ Дж/моль.

На рис. 2 приведена диаграмма состояния системы MnO–CaO, рассчитанная в данной работе, и экспериментальные данные работы [3]. Видно, что расчетная линия хорошо согласуется с экспериментальными данными.

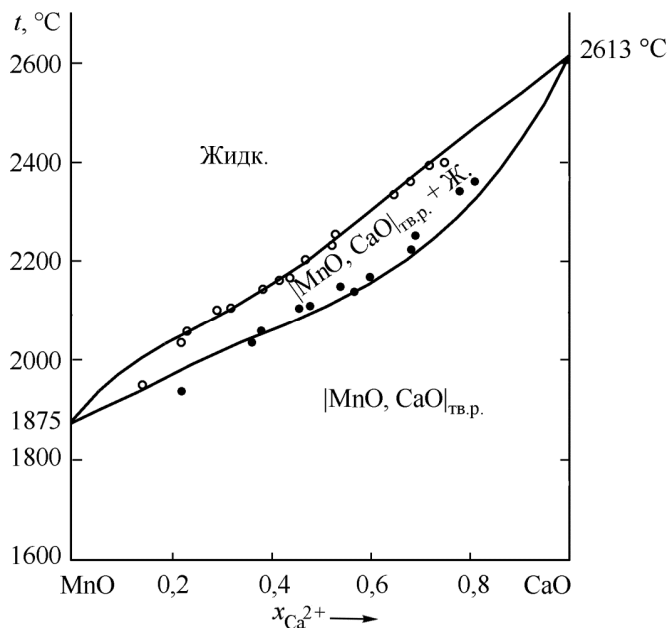


Рис. 2. Диаграмма состояния системы MnO–CaO:
 — — расчет, ○, ● — экспериментальные данные Н. Schenck и др. [3]

Физическая химия и физика металлургических систем

При расчете диаграммы состояния системы CaO–MgO–MnO активности компонентов оксидного расплава и твердых растворов оксидов рассчитывали по теории субрегулярных ионных растворов. При расчете тройной оксидной системы необходимо учитывать энергетические параметры, подобранные и для двойных оксидных систем. Все необходимые для расчета диаграммы состояния системы CaO–MgO–MnO энергетические параметры

теории субрегулярных ионных растворов приведены в таблице.

На рис. 3 приведена расчетная диаграмма состояния системы CaO–MgO–MnO в интервале температур от 1900 до 2800 °C с шагом в 100 градусов. На диаграмме имеются две обширные области твердых растворов (на основе CaO и на основе MgO), в каждом из которых растворяется оксид марганца. Линия *a–b* разделяет области фазовых равновесий с каж-

Энергетические параметры Q_{ijk} теории субрегулярных ионных растворов для расчета твердых растворов на основе CaO или MgO и оксидного расплава (CaO, MgO, MnO)

Система	Q_{ijk} , Дж/моль		
	Твердый раствор на основе CaO		
CaO–MgO	+52 869	+105 738	+52 869
CaO–MnO	+7765	+15 530	+7765
MgO–MnO	–43 919	–88 669	–43 919
CaO–MgO–MnO	+70 000	+200 000	–20 000
Твердый раствор на основе MgO			
CaO–MgO	+67 425	+134 850	+67 425
CaO–MnO	+7765	+15530	+7765
MgO–MnO	–43 919	–88 669	–43 919
CaO–MgO–MnO	+106 461	+54 777	–4883
Оксидный расплав			
CaO–MgO	+31 326	+23 919	+34 913
CaO–MnO	+6993	+708	+15 535
MgO–MnO	–25 072	–88 669	–35 635
CaO–MgO–MnO	+13 288	–16 725	–41 541

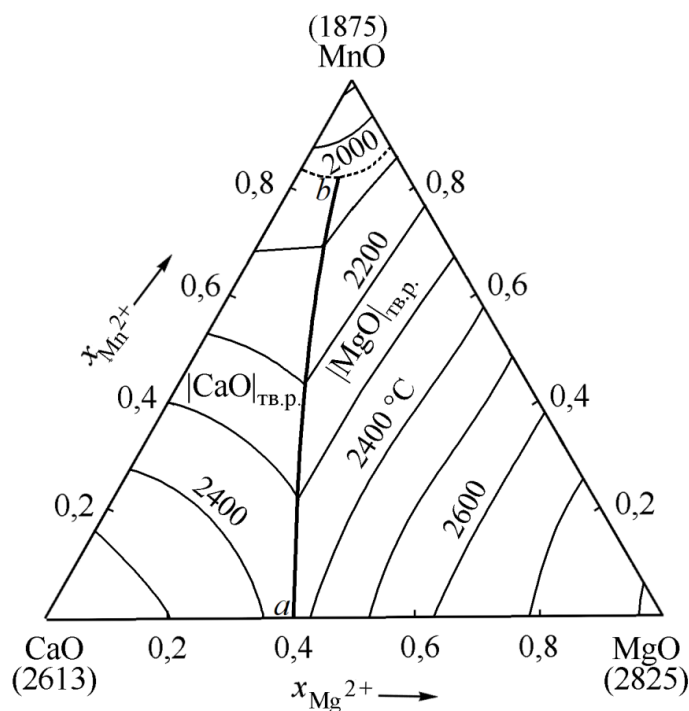


Рис. 3. Расчетная диаграмма состояния системы CaO–MgO–MnO

дым из этих твердых растворов на поверхности ликвидус и соответствует линии трехфазного равновесия «оксидный расплав – твердый раствор на основе оксида кальция – твердый раствор на основе оксида магния». Следует отметить, что при значительных концентрациях оксида марганца в системе два твердых раствора объединяются в один твердый раствор $[\text{CaO}, \text{MgO}, \text{MnO}]_{\text{тв.р.}}$, концентрационные границы которого обозначены на поверхности ликвидус штриховой линией. Такой расчет фазовых равновесий основывается на экспериментальных данных работы авторов Н. Schenck и др. [3].

Согласно рис. 3 увеличение концентраций CaO и MgO приводит к значительному повышению температуры плавления всей системы CaO–MgO–MnO. Таким образом, для снижения температуры плавления подобной шлаковой системы необходимо введение дополнительных легкоплавких компонентов.

Выводы

Проведено термодинамическое моделирование диаграмм состояния оксидных сис-

тем MgO–CaO, MnO–CaO и CaO–MgO–MnO. Подобраны энергетические параметры теорий субрегулярных ионных растворов и регулярных ионных растворов, используемых при расчете. Определен алгоритм для термодинамического моделирования фазовых равновесий в диаграммах с ограниченной растворимостью компонентов (в твердых растворах). Полученные расчетные положения линий ликвидус и солидус, а также поверхности ликвидус согласуются с имеющимися в литературе данными по диаграммам состояния исследуемых систем. Согласно проведенному моделированию система CaO–MgO–MnO характеризуется достаточно высокими температурами плавления. Таким образом, для снижения температуры плавления подобной шлаковой системы необходимо введение дополнительных легкоплавких компонентов.

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Литература

1. *Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh).* – Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. – P. 133.
2. Woermann, E. Derivation of approximate activity-composition relations in MgO–MnO solid solutions / E. Woermann, A. Muan // *Materials Research Bulletin.* – 1970. – Vol. 5, no. 10. – P. 779–788. DOI: 10.1016/0025-5408(70)90092-9
3. Schenck, H. Das System MnO(–FeO)–MgO(–CaO) und seine Verteilungsgleichgewichte mit flüsigem Mangan und Eisen-Mangan-Legierungen / H. Schenck, M.G. Froberg, R. Nünninghoff // *Archiv Für Das Eisenhüttenwesen.* – 1964. – Vol. 35, no. 4. – P. 269–277. DOI: 10.1002/srin.196402318
4. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСус, 2009. – 520 с.
5. Михайлов, Г.Г. Термодинамическое моделирование диаграмм состояния двойных и тройных оксидных систем, принадлежащих к системе FeO–MgO–MnO–Al₂O₃ / Г.Г. Михайлов, Л.А. Макроец, О.В. Самойлова // *Новые огнеупоры.* – 2020. – № 6. – С. 47–50. DOI: 10.17073/1683-4518-2020-6-47-50
6. Wriedt, H.A. The Ca–O (Calcium–Oxygen) System / H.A. Wriedt // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* – 1985. – Vol. 6, no. 4. – P. 337–342. DOI: 10.1007/BF02880517
7. Kubaschewski, O. *Metallurgical Thermochemistry* / O. Kubaschewski, C.B. Alcock. – Oxford: Pergamon Press Ltd Publ., 1979. – 392 p.
8. Wicks, C.E. *Thermodynamic properties of 65 elements: their oxides, halides, carbides, and nitrides* / C.E. Wicks, F.E. Block // *U.S. Dep. of the Interior. Bureau of Mines. Bulletin.* – 1963. – Vol. 605. – 146 p.
9. Rankin, G.A. The ternary system CaO–Al₂O₃–MgO / G.A. Rankin, H.E. Merwin // *Journal of the American Chemical Society.* – 1916. – Vol. 38, no. 3. – P. 568–588. DOI: 10.1021/ja02260a006
10. Ab Initio Calculation of Phase Diagrams of Oxides / M.Yu. Lavrentiev, N.L. Allan, G.D. Barraera, J.A. Purton // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105. – P. 3594–3599. DOI: 10.1021/jp004124
11. Hillert, M. Thermodynamic calculation of the CaO–MgO system / M. Hillert, W. Xizhen // *Calphad.* – 1989. – Vol. 13, no. 3. – P. 267–271. DOI: 10.1016/0364-5916(89)90006-0

12. Yin, Y. *The phase diagrams and thermodynamics of the ZrO_2 -CaO-MgO and MgO-CaO systems* / Y. Yin, B. Argent // *Journal of Phase Equilibria*. – 1993. – Vol. 14, no. 5. – P. 588–600. DOI: 10.1007/BF02669140

13. Zhang S. *Effects of CaO and Al_2O_3 Added to MgO-C Refractories on MgO-C Reaction* / S. Zhang, A. Yamaguchi // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1996. – Vol. 104, no. 2. – P. 84–88. DOI: 10.2109/jcersj.104.84

14. *Phase Equilibria in the System CaO-MgO* / R.C. Doman, J.B. Barr, R.N. McNally, A.M. Alper // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1963. – Vol. 46, no. 7. – P. 313–316. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11737.x

15. Poepelmeier, K.R. *Oxide solid solutions derived from homogeneous carbonate precursors: The CaO-MnO solid solution.* / K.R. Poepelmeier, H.S. Horowitz, J.M. Longo // *Journal of the Less Common Metals*. – 1986. – Vol. 116, no. 1. – P. 219–227. DOI: 10.1016/0022-5088(86)90231-6

Макровец Лариса Александровна, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; makrovetsla@susu.ru.

Самойлова Ольга Владимировна, канд. хим. наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; samoilovaov@susu.ru.

Поступила в редакцию 3 декабря 2020 г.

DOI: 10.14529/met210101

A PHASE DIAGRAM OF THE CaO-MgO-MnO SYSTEM

L.A. Makrovets, makrovetsla@susu.ru,

O.V. Samoylova, samoilovaov@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The construction of phase diagrams of multicomponent systems is one of the fundamental problems not only in the field of materials science, but also for metallurgical technologies. Thermodynamic modeling is one of the basic tools of a researcher, especially with a limited amount of reliable literature experimental data or with significant difficulties accompanying the setting up of an experiment. Thermodynamic calculations are usually based on such physicochemical data as the Gibbs energy change during phase transitions, the thermodynamic characteristics of the substances constituting the system under study, and the values of the activities of the components of equilibrium phases (melt, solid solutions, etc.). In this work, we performed thermodynamic modeling of the phase diagrams of the MgO-CaO, MnO-CaO, and CaO-MgO-MnO systems. To determine the activities of the components of the oxide melt in the above systems, the theory of subregular ionic solutions was used. The activities of the components of solid solutions in the MgO-CaO and MnO-CaO systems were determined using the theory of regular ionic solutions, and in the CaO-MgO-MnO system – using the theory of subregular ionic solutions. In the course of the calculations, the boundaries of phase equilibria and the positions of the liquidus and solidus lines in the binary oxide systems, as well as the coordinates of the projection of the liquidus surface in the ternary oxide system, were refined. It is shown that at significant concentrations of manganese oxide in the CaO-MgO-MnO system, two solid solutions (based on magnesium oxide and based on calcium oxide) are combined into one solid solution $[CaO, MgO, MnO]_{ss}$. The results obtained agree with the few experimental data on the systems under study.

Keywords: thermodynamic modeling, phase equilibria, theory of subregular ionic solutions, CaO-MgO-MnO system, phase diagram.

The work was supported by Act 211 Government of the Russian Federation, contract No. 02.A03.21.0011.

References

1. *Slag Atlas*. 2nd Edition. Edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH., 1995, p. 133.
2. Woermann E., Muan A. Derivation of approximate activity-composition relations in MgO–MnO solid solutions. *Materials Research Bulletin*, 1970, vol. 5, no. 10, pp. 779–788. DOI: 10.1016/0025-5408(70)90092-9
3. Schenck H., Froberg M.G., Nünninghoff R. Das System MnO(–FeO)–MgO(–CaO) und seine Verteilungsgleichgewichte mit flüssigem Mangan und Eisen-Mangan-Legierungen. *Archiv Für Das Eisenhüttenwesen*, 1964, vol. 35, no. 4, pp. 269–277. DOI: 10.1002/srin.196402318
4. 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.
5. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V. Thermodynamic Modeling of Phase Diagrams of Binary and Ternary Oxide Systems Belonging to the FeO–MgO–MnO–Al₂O₃ System. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2020, vol. 61, no. 3, pp. 332–335. DOI: 10.1007/s11148-020-00482-4
6. Wriedt H.A. The Ca–O (Calcium–Oxygen) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1985, vol. 6, no. 4, pp. 337–342. DOI: 10.1007/BF02880517
7. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. Oxford: Pergamon Press Ltd Publ., 1979. 392 p.
8. Wicks C.E., Block F.E. Thermodynamic properties of 65 elements: their oxides, halides, carbides, and nitrides. *U.S. Dep. of the Interior. Bureau of Mines. Bulletin*. 1963, vol. 605. 146 p.
9. Rankin G.A., Merwin H.E. The ternary system CaO–Al₂O₃–MgO. *Journal of the American Chemical Society*, 1916, vol. 38, no. 3, pp. 568–588. DOI: 10.1021/ja02260a006
10. Lavrentiev M.Yu., Allan N.L., Barrera G.D., Purton J.A. Ab Initio Calculation of Phase Diagrams of Oxides. *J. Phys. Chem. B*, 2001, vol. 105, pp. 3594–3599. DOI: 10.1021/jp004124
11. Hillert M., Xizhen W. Thermodynamic calculation of the CaO–MgO system. *Calphad*, 1989, vol. 13, no. 3, p. 267–271. DOI: 10.1016/0364-5916(89)90006-0
12. Yin Y., Argent B. The phase diagrams and thermodynamics of the ZrO₂–CaO–MgO and MgO–CaO systems. *Journal of Phase Equilibria*, 1993, vol. 14, no. 5, pp. 588–600. DOI: 10.1007/BF02669140
13. Zhang S., Yamaguchi A. Effects of CaO and Al₂O₃ Added to MgO–C Refractories on MgO–C Reaction. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1996, vol. 104, no. 2, pp. 84–88. DOI: 10.2109/jcersj.104.84
14. Doman R.C., Barr J.B., McNally R.N., Alper A.M. Phase Equilibria in the System CaO–MgO. *Journal of the American Ceramic Society*, 1963, vol. 46, no. 7, pp. 313–316. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11737.x
15. Poepelmeier K.R., Horowitz H.S., Longo J.M. Oxide solid solutions derived from homogeneous carbonate precursors: The CaO–MnO solid solution. *Journal of the Less Common Metals*, 1986, vol. 116, no. 1, pp. 219–227. DOI: 10.1016/0022-5088(86)90231-6

Received 3 December 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Макроец, Л.А. Диаграмма состояния системы CaO–MgO–MnO / Л.А. Макроец, О.В. Самойлова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2021. – Т. 21, № 1. – С. 5–13. DOI: 10.14529/met210101

FOR CITATION

Makrovets L.A., Samoylova O.V. A Phase Diagram of the CaO–MgO–MnO System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 5–13. (in Russ.) DOI: 10.14529/met210101