

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, РЕАЛИЗУЮЩИЕСЯ В СИСТЕМЕ Al–Mg–O В УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА

Е.А. Трофимов

PHASE EQUILIBRIA REALIZING IN THE Al–Mg–O SYSTEM UNDER THE CONDITIONS OF EXISTING METALLIC MELT

E.A. Trofimov

Представлены результаты расчета поверхности растворимости компонентов в металле для системы Al–Mg–O. Результаты расчетов сопоставлены с собственными и литературными экспериментальными данными.

Ключевые слова: жидкий алюминий, магний, кислород, оксидные фазы.

Results of calculations of the surface of component solubility in metallic melt for the Al–Mg–O system are presented and compared with the author's and literary experimental data.

Keywords: aluminum melt, magnesium, oxygen, oxide phase.

В ходе выплавки алюминиевых сплавов происходит окисление жидкого металла и находящихся в нем примесей с образованием неметаллических включений, загрязняющих металл и ухудшающих его потребительские характеристики. Образуется оксидная пленка, которая в зависимости от состава может в той или иной степени защищать металл от дальнейшего окисления. На характер окисления жидкого алюминия определенное влияние оказывают примеси других металлов. Особенно заметно это влияние проявляется в присутствии активных щелочно-земельных металлов.

Для анализа фазовых равновесий в ходе окисления сплавов на основе алюминия целесообразно использовать методику построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) – диаграмм состояния, связывающих количественные изменения в составе жидкого металла с качественными изменениями в составе равновесных неметаллических фаз [1, 2]. Ранее диаграмма такого рода была построена и для системы Al–Mg–O [3].

Составы металла, находящегося в равновесии с одной или несколькими оксидными фазами, и парциальные давления газообразных веществ рас-

**Температурные зависимости констант равновесия
процессов взаимодействия газа с конденсированными фазами**

Процесс	Константа равновесия K ; a – активность, мольные доли; p – давление, атм	Температурная зависимость $\lg K$
$/\text{Al}_2\text{O}_3/ = 2[\text{Al}] + 1,5\{\text{O}_2\}$	$K = p_{\{\text{O}_2\}}^{1,5}$	$-88258 / T + 17,250$
$\{\text{Al}_2\text{O}\} = 2[\text{Al}] + 0,5\{\text{O}_2\}$	$K = \frac{p_{\{\text{O}_2\}}^{0,5}}{p_{\{\text{Al}_2\text{O}\}}}$	$-8920 / T - 2,580$
$\{\text{Al}_2\text{O}_2\} = 2[\text{Al}] + \{\text{O}_2\}$	$K = \frac{p_{\{\text{O}_2\}}}{p_{\{\text{Al}_2\text{O}_2\}}}$	$-24596 / T + 1,509$
$[\text{Al}] = \{\text{Al}\}$	$K = p_{\{\text{Al}\}}$	$-15918 / T + 5,721$
$/\text{MgO}/ = [\text{Mg}] + 0,5\{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{Mg}]} \cdot p_{\{\text{O}_2\}}^{0,5}$	$-32687 / T + 6,447$
$/\text{MgAl}_2\text{O}_4/ = [\text{Mg}] + 2[\text{Al}] + 2\{\text{O}_2\}$	$K = a_{[\text{Mg}]} \cdot p_{\{\text{O}_2\}}^2$	$-122803 / T + 23,588$
$[\text{Mg}] = \{\text{Mg}\}$	$K = \frac{p_{\{\text{Mg}\}}}{a_{[\text{Mg}]}}$	$-5882 / T + 4,166$

считывались в ходе решения систем уравнений, составленных с помощью выражений для констант равновесия реакций между компонентами жидкого алюминия и присутствующим в газовой фазе кислородом (см. таблицу), которые приводят к образованию в качестве продуктов реакции различных оксидных фаз [3].

Для расчета активности магния, растворенного в жидком алюминии, использовалось следующее значение мольного параметра взаимодействия:

$$\varepsilon_{\text{Mg}}^{\text{Mg}} = -12700 / T + 10,025.$$

Диаграмма системы Al–Mg–O [3] изображена на рис. 1. Продукты окисления алюмомagneзиевого расплава и порядок их чередования определены по диаграмме состояния системы MgO–Al₂O₃, приведенной в справочнике [4].

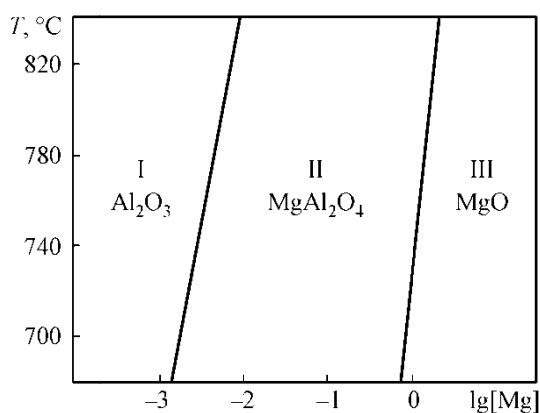


Рис. 1. ПКРМ системы Al–Mg–O

С помощью диаграммы, представленной на рис. 1, можно проследить, как меняется состав продуктов окисления алюмомagneзиевого расплава в зависимости от содержания в жидком металле магния. Концентрация магния (мас. %) в логарифмической шкале отражена на оси абсцисс.

В области I в результате реакции между расплавленным металлом и кислородом образуется твердый оксид алюминия (Al₂O₃), в области II –

кристаллический алюминат магния (MgAl₂O₄), а в области III – твердый оксид магния (MgO).

Парциальные давления кислорода, соответствующие установлению в системе равновесия, чрезвычайно малы. Так, при температуре 760 °C для образования Al₂O₃ при взаимодействии металлического расплава (состав которого соответствует области I) достаточно, чтобы давление кислорода в газе было выше 10^{-46,5} МПа. Для других продуктов взаимодействия аналогичное значение еще меньше.

Эти результаты можно сопоставить с экспериментальными данными, полученными другими авторами. В частности, в работе [5] показано, что при содержании магния в металле свыше 1 % равновесным продуктом окисления сплава является MgO. Электронографическое исследование оксидных пленок, образующихся на расплавленных алюминиевых сплавах, проведенное авторами работы [6], позволяет прийти к тем же выводам. Граница фазовых равновесий между областями I и II, согласно данным этой работы, проходит при содержании магния порядка 0,005–0,02 мас. %, что несколько превышает рассчитанные значения. Вероятно, такое завышение связано с происшедшим в ходе окисления металла переходом магния из металла в оксидную пленку. В результате фактическое равновесное содержание магния в металле после образования пленки несколько ниже, чем содержание магния до окисления. Чем меньше в сплаве магния, тем эта разница будет больше. Этим можно объяснить и некоторую размытость границ фазовых равновесий, демонстрируемую результатами, полученными в ходе эксперимента авторами работы [6].

В ходе экспериментальной части настоящей работы были выплавлены образцы алюмомagneзиевых сплавов с содержанием магния 6; 1,5; 0,25; 0,001 ат. %. Выплавка проводилась при температуре порядка 800 °C в электропечи сопротивления в алундовых тиглях. В процессе выплавки расплав перемешивался кварцевой палочкой с целью до-

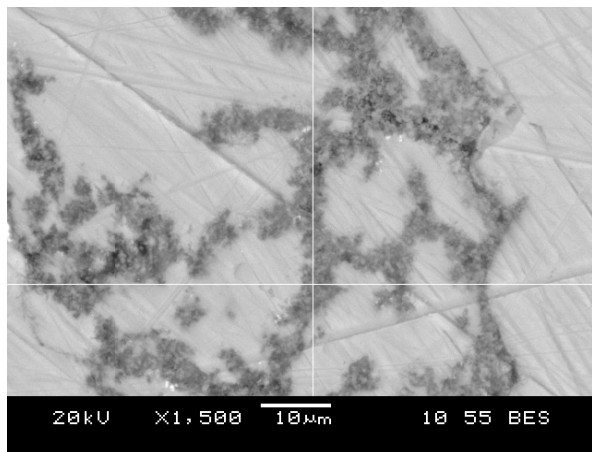


Рис. 2. Прослойки, образованные кристаллами MgO в металле, содержащем 6,0 ат. % магния

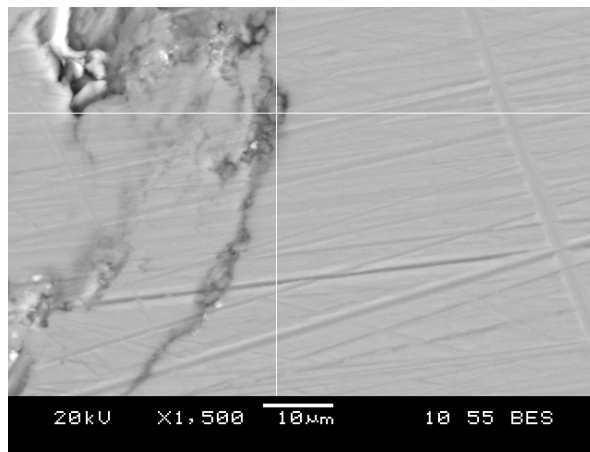


Рис. 3. Прослойки, образованные кристаллами MgO в металле, содержащем 1,5 ат. % магния

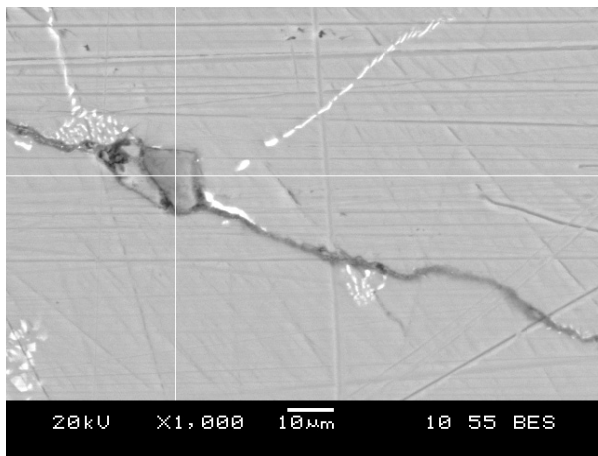


Рис. 4. Включение $MgAl_2O_4$, образовавшееся в металле, содержащем 0,25 ат. % магния

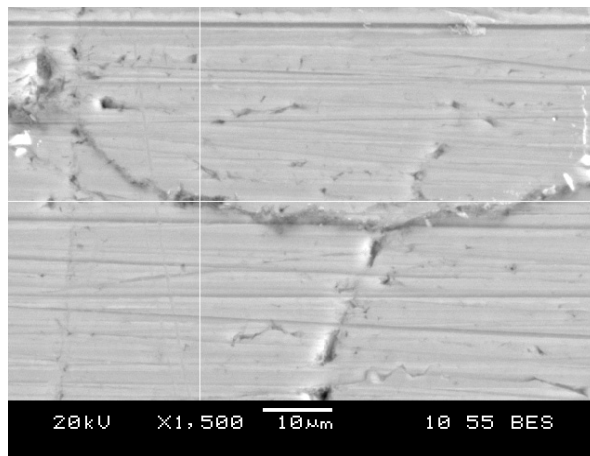


Рис. 5. Прослойка Al_2O_3 , образовавшаяся в металле, в котором содержание магния методом микрорентгено-спектрального анализа не фиксируется

биться частичного окисления металла кислородом воздуха (чему без перемешивания препятствовала бы пленка оксида алюминия). По достижении температуры $800\text{ }^\circ\text{C}$ образцы выдерживались при этой температуре 0,5 часа, а затем вынимались из печи и охлаждались в воде. Далее тигли разбивались, слитки освобождались от осколков тиглей и разрезались вдоль вертикальной оси, после чего из них изготавливались микрошлифы, которые исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV, оснащенный спектрометром энергетической дисперсии фирмы Oxford Instruments для проведения качественного и количественного рентгеноспектрального микроанализа.

На рис. 2–5 показаны формы и виды включений сложных веществ, относящихся к исследуемой системе, которые были обнаружены в ходе электронно-микроскопического изучения поверхностей шлифов алюминиевых сплавов с различным содержанием магния.

Заключение

Представлен набор термодинамических параметров, позволяющий рассчитывать равновесные составы расплава на основе алюминия и сопряженных с ним неметаллических фаз в системе $Al-Mg-O$ для температур $680-840\text{ }^\circ\text{C}$. Приведена построенная посредством термодинамических расчетов диаграмма ПРKM системы $Al-Mg-O$, которая может быть использована для анализа технологических процессов производства алюминия и сплавов на основе алюминия. Осуществлен анализ литературных данных, а также собственное экспериментальное исследование, результаты которых подтверждают достоверность результатов расчета.

Работа проведена по научной программе Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 годы)», код проекта 375 (10955), а также при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-32081-а).

Литература

1. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. дом МИСиС, 2009. – 520 с.
2. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ фазовых равновесий, реализующихся в системах $Cu-Pb-O$, $Cu-Sn-O$, $Cu-Sn-Pb-O$ при высоких температурах / Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов // *Расплавы*. – 2007. – № 3. – С. 85–94.
3. Трофимов, Е.А. Термодинамический анализ процессов взаимодействия в системе $Al-Mg-Na-K-O$ при температурах $680-840\text{ }^\circ\text{C}$ / Е.А. Трофимов, Ю.Г. Кадочников // *Металлы*. – 2006. – № 4 – С. 23–29.
4. Диаграммы состояния силикатных систем: справ. / под ред. Н.А. Торопова. – Л.: Наука, 1965. – Вып. 1: Двойные системы. – 547 с
5. Silva, M.P. Oxidation of liquid aluminium – magnesium alloys / M.P. Silva, D.E.J. Talbot // *Light Metals 1989: Proc. Techn. Sess. TMS Light Metals Comm. 118 TMS Annu. Meet., (Las Vegas, Nev., Febr. 27 – March 3)*. – 1989. – P. 1035–1040.
6. Мальцев, М.В. Электрографическое исследование окисных пленок, образующихся на жидком алюминии и его сплавах / М.В. Мальцев, Ю.Д. Чистяков, М.И. Цытин // *Изв. АН СССР*. – 1956. – Т. XX, № 7. – С. 824–828.

Поступила в редакцию 30 августа 2012 г.