

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ B_2O_3

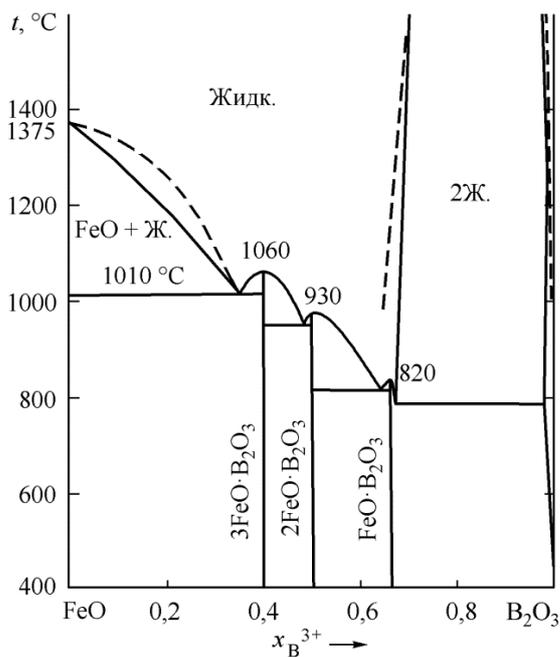
Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, Л.А. Смирнов

Микролегирование стали бором позволяет при надлежащей технологии выплавки получить путем термообработки высокие механические свойства стали при значительной экономии легирующих компонентов. При этом получения высокой прокаливаемости стали и измельчения первичного литого зерна удастся достигнуть при наличии в металлической матрице в виде твердого раствора 0,002–0,008 мас. % бора, не связанного в химические оксидные, сульфидные и нитридные соединения. Бор после введения в сталь необходимо предохранять от взаимодействия с кислородом, серой и азотом. Для понимания сложных процессов, происходящих при введении бора в сталь, нужно последовательно изучить взаимодействия бора с кислородом, серой, азотом в присутствии в металле алюминия, титана, кальция, магния, кремния. В настоящей работе проведена подготовка к моделированию термодинамического взаимодействия компонентов (Al, Si, Ca, Mg, Mn) с кислородом в жидкой стали. С использованием основных положений теории субрегулярных ионных растворов удалось провести моделирование диаграмм состояний оксидных бинарных систем $FeO-B_2O_3$, B_2O_3-CaO , B_2O_3-MgO , $B_2O_3-Al_2O_3$, B_2O_3-MnO и $B_2O_3-SiO_2$ для температур выше 1000 °С, установить вид тройных оксидных систем $FeO-B_2O_3-MgO$, $FeO-B_2O_3-Al_2O_3$, $FeO-B_2O_3-MnO$ и $FeO-B_2O_3-SiO_2$, не приведенных в справочной и оригинальной литературе, и для $FeO-B_2O_3-CaO$ (в литературе приводится только изотермическое сечение при 1600 °С). Показана возможность построения поверхностей растворимости компонентов в борсодержащем металле, раскисленном алюминием. Из вида построенной диаграммы следует, что алюминий является эффективным элементом для защиты бора от окисления после введения бора в сталь. Аналогичная информация может быть получена для описания защитных действий других элементов.

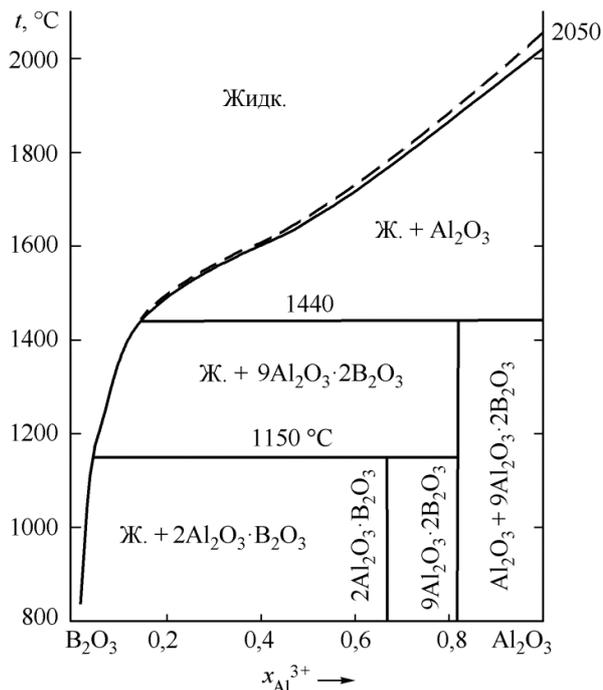
Ключевые слова: оксид бора, диаграммы состояний, термодинамика, фазовые равновесия.

Микролегирование стали бором является перспективным направлением в металлургии конструкционных марок сталей, позволяющим снизить расходы на легирование дорогостоящими металлами и повысить механические и технологические свойства стали. Микролегирование бором изменяет характер кристаллизации, строение приграничных зон зерна в литом слитке, снижает анизотропию. Особую роль в повышении механических свойств борсодержащей стали играет режим рафинирования стали. Легирование бором достигает максимального влияния на прокаливаемость и ударную вязкость при наличии так называемого эффективного бора, растворенного в металлической решетке с содержанием в металлической матрице от 0,002 до 0,008 мас. %. Повышает эффективность легирования бором рациональное введение РЗМ, вольфрама и молибдена. Непосредственно в жидком металле бор может взаимодействовать не только с кислородом, но и с технологическим шлаком. Конечно же, снизить количество эффективного бора в металле может его взаимодействие с азотом и, в меньшей степени, с серой. Его раскислительная способность чуть ниже раскислительной способности кремния и близка к раскислительной способности марганца и ванадия. Но при этом следует учитывать, что бор может взаимодействовать с кислородом, входя в состав комплексных оксидных фаз, жидкоподвижных шлаковых включений. Для того чтобы получить информацию о влиянии рафинирующих добавок в

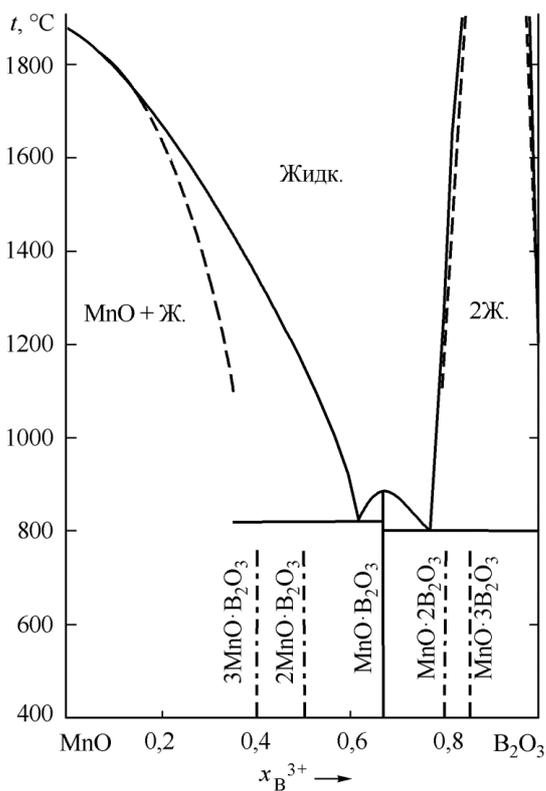
стали на сохранение эффективного бора, необходимо построить поверхности растворимости для многокомпонентных систем – кислорода, азота и серы в стали. Но в начале надо установить влияние каждого из указанных выше факторов. В настоящей работе планируется подготовить данные к последующим определениям раскислительной способности бора, установить особенности процессов раскисления борсодержащей стали алюминием, кремнием, кальцием, магнием и титаном. Для выполнения системного анализа необходимо установить оксидные фазы, сопряженные с областью существования жидкого металла. Данные по оксидной системе $FeO-B_2O_3$ приведены в работах [1–2], по системе $B_2O_3-SiO_2$ [3–5], по системе $B_2O_3-Al_2O_3$ [1, 6], по системам B_2O_3-MnO , B_2O_3-CaO и B_2O_3-MgO в справочнике [1]. С использованием теории субрегулярных ионных оксидных расплавов удалось установить основные параметры фаз переменного состава и реализовать возможность построения диаграмм состояний оксидных систем $FeO-B_2O_3$, B_2O_3-CaO , B_2O_3-MgO , $B_2O_3-Al_2O_3$, B_2O_3-MnO и $B_2O_3-SiO_2$ для температур выше 1000 °С. Расчетами установлены координаты линий ликвидус для условий равновесия с оксидами кальция, магния, марганца, алюминия, кремния и бора, а также для областей расслаивания жидких оксидных фаз. Результаты таких расчетов приведены на рис. 1. Видно, что все соединения с оксидами бора расположены много ниже температур сталеварения, поэтому термодинамические данные



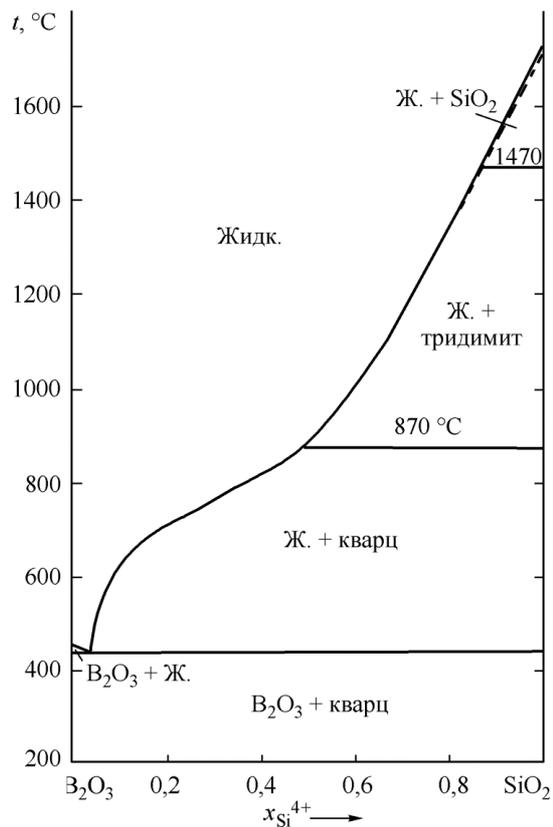
а)



б)



в)



г)

Рис. 1. Расчетные диаграммы состояний систем с B_2O_3 : а) $FeO-B_2O_3$; б) $B_2O_3-Al_2O_3$; в) $MnO-B_2O_3$; г) $B_2O_3-SiO_2$; д) B_2O_3-MgO ; е) B_2O_3-CaO (см. также с. 13)

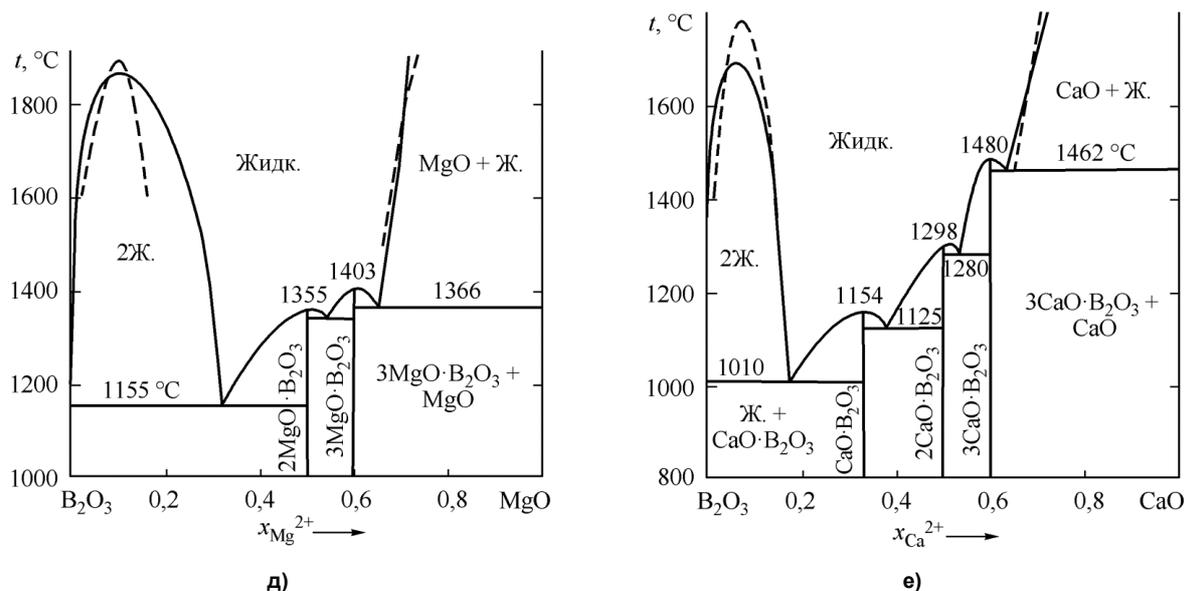


Рис. 1. Окончание

Зависимости констант равновесия от температуры для оксидов

Таблица 1

Оксид	$\lg K_{пл}$	$\lg K_{ж}$	$\lg K_{ТВ}$
FeO	$-1749/T + 1,062$	$-6320/T + 2,734$	$-8069/T + 5,8$
B_2O_3	$-1257/T + 1,738$	$-44\,005/T + 15,615$	
MgO	$-4044/T + 1,305$	$-22\,457/T + 6,54$	$-26\,500/T + 7,85$
CaO	$-2623/T + 0,913$	$-31\,480/T + 12,55$	$-34\,103/T + 13,46$
MnO_3	$-2842/T + 1,323$	$-12\,175/T + 5,45$	$-15\,017/T + 6,77$
SiO_2	$-874/T + 0,437$	$-30\,225/T + 11,56$	$-31\,000/T + 12,00$
Al_2O_3	$-5683/T + 2,447$	$-58\,320/T + 18,02$	$-64\,000/T + 20,48$

Подобранные значения параметров теории субрегулярных ионных растворов

Таблица 2

Система	Параметры теории Q_{ijkl} , кал/моль		
FeO- B_2O_3	-1611	-27 481	7384
B_2O_3 -MnO	-7645	-83 880	-22 431
B_2O_3 - SiO_2	4980	10 092	1947
B_2O_3 -MgO	-12 786	-87575	-45 887
B_2O_3 -CaO	-12 844	-93382	-26 663
B_2O_3 - Al_2O_3	5189	7203	1655
FeO- B_2O_3 - SiO_2	-70 000	45 000	30 000
FeO- B_2O_3 -MnO	-80 000	-90 000	-80 000
FeO- B_2O_3 -MgO	-60 000	-90 000	-90 000
FeO- B_2O_3 -CaO	-60 000	-90 000	-90 000
FeO- B_2O_3 - Al_2O_3	-19 313	-2712	-13 212

для таких соединений не устанавливались. Вряд ли можно допустить образование таких соединений, как $FeO \cdot B_2O_3$, $CaO \cdot B_2O_3$ или $MnO \cdot B_2O_3$ в качестве равновесных с уже закристаллизовавшимся металлом, хотя отрицать возможность перекристаллизации тоже не стоит. Результаты расчетов нанесены на диаграммы (см. рис. 1) штриховыми линиями. Видно, что даже при температурах порядка 1400 °C учитывать для условий микролегирования стали

образование в жидкой стали двойных соединений с B_2O_3 невозможно.

В табл. 1 представлены данные по процессам плавления оксидов, а также реакциям раскисления железа с образованием оксидов соответствующих компонентов. В табл. 2 приведены подобранные значения параметров теории субрегулярных ионных растворов для двойных и тройных оксидных систем с B_2O_3 . Индексы 1, 2, 3 отнесены к катио-

нам Fe^{2+} , B^{3+} и другим составляющим металлических триад.

На основании данных табл. 1 и 2 (для бинарных систем), координат линий ликвидус для исследованных двойных систем и основных положений использованной теории субрегулярных ионных растворов удалось провести моделирование диаграмм состояний для тройных оксидных систем $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$, $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$,

$\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MnO}$ и $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Это вызвано тем, что из указанных тройных систем в литературе приведено только одно изотермическое сечение при 1600°C для системы $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ [1]. Для остальных необходимые для расчетов координат тройных систем какие-либо сведения о строении поверхностей ликвидус отсутствуют. Из приведенных на рис. 2 изотермических сечений тройных диаграмм состояний следует отметить наличие в

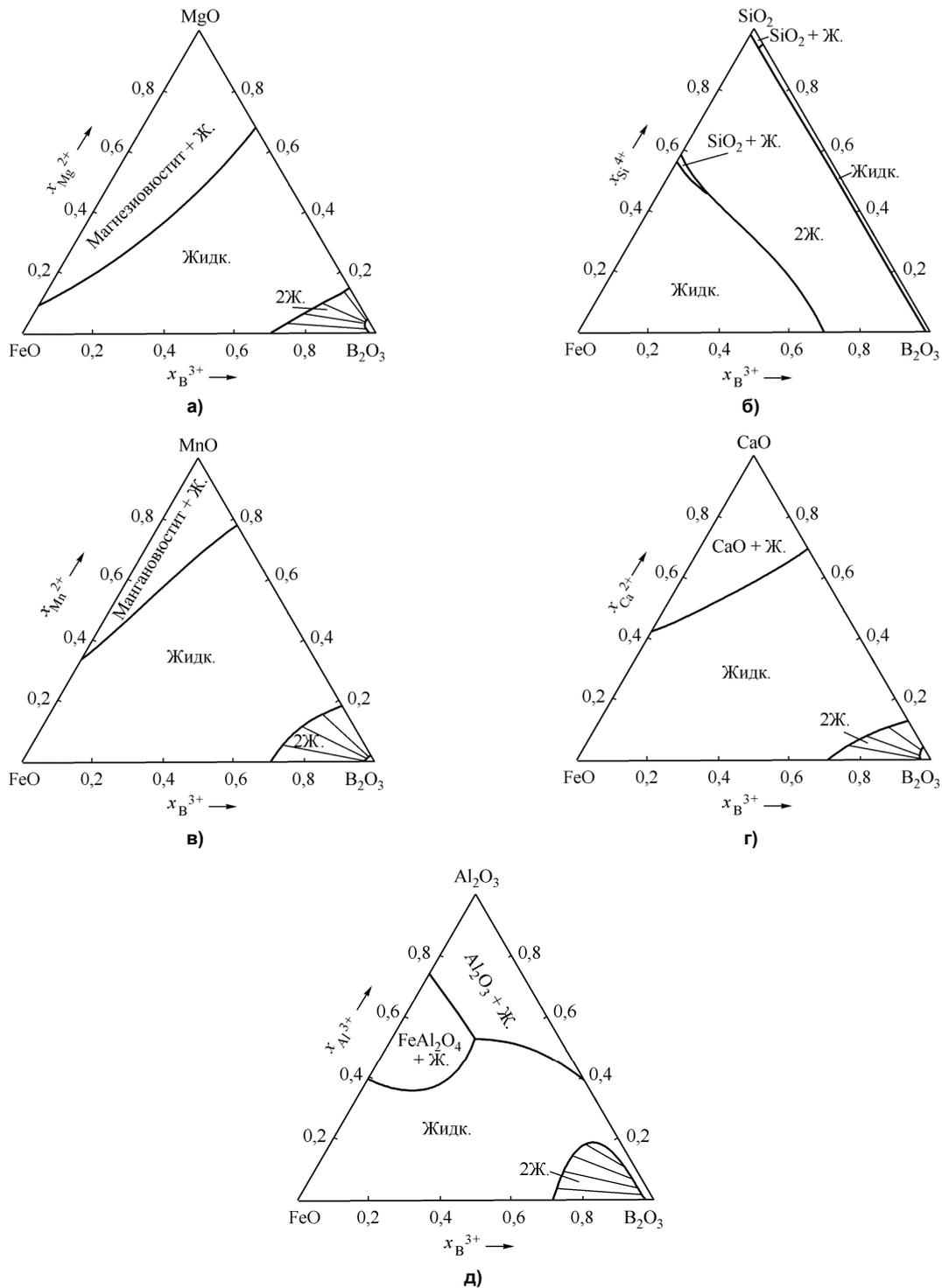


Рис. 2. Расчетные диаграммы состояний: а) $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgO}$; б) $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; в) $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MnO}$; г) $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$; д) $\text{FeO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

углах B_2O_3 областей расслоения на две жидкости. Имеются большие области жидких оксидных расплавов, содержащих $FeO-B_2O_3-MeO$, где MeO – это оксиды Ca, Mg, Mn, Si, Al. Имеются также двухфазные области магнезиовюстита и мангановюстита, равновесных со шлаковыми расплавами переменного состава, CaO с жидкостью, Al_2O_3 с жидкостью и $FeO-Al_2O_3$ с жидкостью, то есть с соответствующими оксидными расплавами. На диаграмме состояний $FeO-B_2O_3-SiO_2$ можно увидеть в основном либо область оксидных расплавов, либо область расслаивания расплавов на высококремнистые и боратные системы.

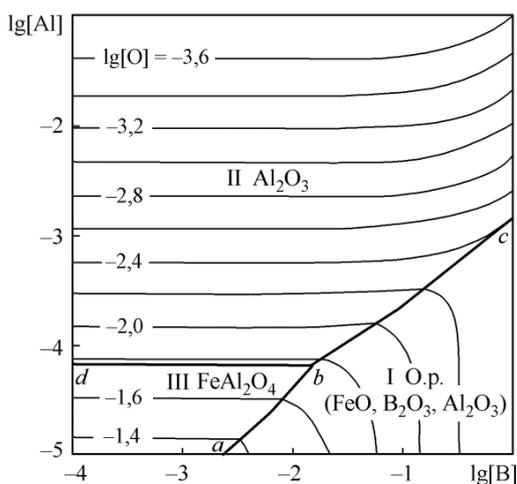


Рис. 3. ПРКМ системы Fe–B–Al–O при 1600 °C

На основании данных табл. 2 и сведений, приведенных на рис. 2, построена поверхность растворимости компонентов в жидком металле для системы Fe–Al–B–O (рис. 3). На этой диаграмме контрастными линиями нанесены составы жидкого металла, равновесного с двумя оксидными фазами, тонкими линиями нанесены изокислородные сечения. Если посмотреть на рис. 3, то при обычных концентрациях раскислителя (алюминия) $[Al] = 0,001$ и $[B] = 0,005$ мас. % в равновесии с металлом будет только корунд и, следовательно, бор не будет окисляться кислородом металла.

Из приведенного термодинамического анализа следует, что имеется возможность выйти на формирование комплексных раскислителей для предохранения бора от окисления. Эти данные можно получить при построении ПРКМ для систем Fe–B–Si–O, Fe–B–Ca–O, Fe–B–Mg–O, Fe–B–Mn–O, Fe–B–Ti–O.

Выводы

1. Выполнены термодинамические расчеты координат линий ликвидус двойных диаграмм состояний, определяющих природу неметаллических фаз, сопряженных с борсодержащим железом, раскисленным алюминием, кальцием, магнием, кремнием, марганцем.

2. Установлены координаты изотермических сечений тройных диаграмм состояний, определяющих состав неметаллических включений, образующихся при раскислении борсодержащего железа алюминием, кальцием, магнием, кремнием и марганцем.

3. Установлена принципиальная возможность определения добавок активных элементов для финишной операции рафинирования стали, предохраняющей вводимые в сталь добавки бора от окисления. Построена ПРКМ системы Fe–B–Al–O.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12167.

Литература

1. Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). – Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH., 1995. – 616 p.
2. Acuna, C. Mutual dissolution between matte and ferrite slag. / C. Acuna, A. Yazawa // Trans. Japan Inst. Metals. – 1986. – Vol. 27, no. 11. – P. 881–889.
3. Seifert, H.J. Thermodynamic Databases of Ceramic Materials and Composites / H.J. Seifert, F. Aldinger // Netsu Sokutei. – 1997. – 24 (4). – P. 188–193.
4. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. – Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1969. – 822 с.
5. Hoch, M. The Quaternary System $B_2O_3-PbO-SiO_2-ZnO$: Thermodynamics and Phase Diagram / M. Hoch // Journal of Phase Equilibria. – 1996. – Vol. 17, no. 4. – P. 302–310.
6. Growth Process of $Cu_2Al_6B_4O_{17}$ Whiskers / C. Zhu, X. Nai, D. Zhu et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – Vol. 197, no. 7. – P. 1–6.
7. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов – М.: Издат. Дом МИСИС. – 2009. – 519 с.

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

Макроец Лариса Александровна, инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); makrovetela@susu.ac.ru.

Смирнов Леонид Андреевич, академик Российской Академии наук, д-р техн. наук, профессор; директор, Уральский институт металлов (г. Екатеринбург); sekretar@uim-stavan.ru.

Поступила в редакцию 9 октября 2014 г.

THERMODYNAMIC MODELLING OF PHASE EQUILIBRIA IN OXIDE SYSTEMS CONTAINING B₂O₃

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
mikhailovgg@susu.ac.ru,

L.A. Makrovets, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
makrovetcla@susu.ac.ru,

L.A. Smirnov, Ural Institute of Metals, Yekaterinburg, Russian Federation,
sekretar@uim-stavan.ru

Microalloying of steel with boron allows both to save alloying components and to obtain high mechanical properties after heat treatment if appropriate smelting technology is used. High hardenability and primary grain refining is achieved if the metal matrix contains 0.002 to 0.008 mass pct. boron being in solid solution, and not bound into oxides, sulfides or nitrides. Thus after introducing to steel boron is to be protected against interaction with oxygen, sulfur and nitrogen. For understanding of complex processes occurring when boron is introduced to steel, a consistent study of its interaction with oxygen, sulfur and nitrogen in the metal containing aluminium, titanium, calcium, magnesium and silicon is needed. In this work a preparation for modelling of thermodynamic interaction of components (Al, Si, Ca, Mg, Mn) with oxygen in liquid steel is performed. Using fundamental concepts of the subregular ionic solution theory phase diagrams of FeO–B₂O₃, B₂O₃–CaO, B₂O₃–MgO, B₂O₃–Al₂O₃, B₂O₃–MnO and B₂O₃–SiO₂ systems are simulated for the temperature range above 1000 °C, the types of ternary phase diagrams FeO–B₂O₃–MgO, FeO–B₂O₃–Al₂O₃, FeO–B₂O₃–MnO, FeO–B₂O₃–SiO₂ and FeO–B₂O₃–CaO not available in the literature are revealed (for the latter system only an isothermal section at 1600 °C is known). The possibility of drawing component solubility surfaces in the metal containing boron and aluminium is demonstrated. It follows from the diagram that aluminium is effective as a protector against oxidation of boron introduced to steel. Similar information can be obtained for the description of protective effect of other elements too.

Keywords: phase diagrams, phase equilibria, boron oxide, thermodynamics.

References

1. *Slag Atlas*. 2nd ed. Ed. by Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH, 1995. 616 p.
2. Acuña C., Yazawa A. Mutual Dissolution Between Matte and Ferrite Slags. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1986, vol. 27, no. 11, pp. 881–889. doi: 10.2320/matertrans1960.27.881.
3. Seifert H.J., Aldinger F. Thermodynamic Databases of Ceramic Materials. *Netsu Sokutei*, 1997, vol. 24, no. 4, pp. 188–193. doi: 10.11311/jscta1974.24.188.
4. Toropov N.A. Barzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Vypusk 1. Dvoynye sistemy* [Phase Diagrams of Silicate Systems. Vol. 1. Binary Systems]. Leningrad, Nauka Publ., 1969. 822 p.
5. Hoch M. The Quaternary System B₂O₃–PbO–SiO₂–ZnO: Thermodynamics and Phase Diagram. *Journal of Phase Equilibria*, 1996, vol. 17, no. 4, pp. 302–310. doi: 10.1007/BF02665556.
6. Zhu C., Nai X., Zhu D., Guo F., Zhang Y., Li W. Growth Process of Cu₂Al₆B₄O₁₇ Whiskers. *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, vol. 197, no. 7, pp. 1–6. doi: 10.1016/j.jssc.2012.08.013.
7. 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.

Received 9 October 2014