



ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂

И. А. ГОНЧАРОВ, В. И. ГАЛИНИЧ, Д. Д. МИЩЕНКО, кандидаты техн. наук
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),
М. А. ШЕВЧЕНКО, канд. хим. наук, **В. С. СУДАВЦОВА**, д-р хим. наук
(Киевский нац. ун-т им. Тараса Шевченко)

Предложена расчетная методика прогнозирования термодинамических свойств простых шлаковых расплавов с учетом координат ликвидуса диаграмм состояния. Рассчитаны избыточные интегральные функции в более сложных системах. Показана возможность управления термодинамической активностью SiO₂ в шлаках и соответственно процессом восстановления кремния.

Ключевые слова: дуговая сварка, высокопрочные стали, плавные флюсы, шлаковые расплавы, термодинамические свойства, активность SiO₂

В последние годы происходит постепенное внедрение новых высокопрочных сталей. К сварным соединениям, выполненным из этих сталей, выдвигаются повышенные требования к уровню вязкости и прочности, для обеспечения которых необходимо иметь возможность управления содержанием кислорода и серы в металле шва, процессами микролегирования, формирования неметаллических включений и структуры в процессе кристаллизации и охлаждения сварного шва.

Для обеспечения требуемых сварочно-технологических свойств (для труб, например, необходимо обеспечивать бездефектное формирование швов при многодуговой сварке со скоростью более 100 м/ч) флюс должен содержать оксид кремния. Однако при сварке современных сталей его присутствие во флюсе приводит к восстановлению кремния в металле шва и образованию силикатных неметаллических включений, что является причиной ухудшения механических свойств металла шва. В частности, наши исследования направлены на поиск такой шлаковой системы и флюсовой композиции, когда обеспечивается сочетание оптимальных технологических и металлургических показателей.

Для прогнозирования металлургических и технологических характеристик сварочных материалов важно знать их термодинамические свойства. Экспериментальные исследования оксидных расплавов являются сложными из-за их агрессивности и тугоплавкости. Поэтому в последние годы широко используют расчетные методы прогнозирования термодинамических свойств таких расплавов с применением аналогичных данных для твердых соединений и фазовых равновесий [1–3]. В настоящей работе нами предлагается методика

прогнозирования термодинамических свойств расплавов по координатам ликвидуса диаграмм состояния в области равновесий твердый компонент — раствор, которые описываются следующими уравнениями:

$$(\mu_1^1)_{T_p} = (\mu_1^{So})_{T_p}, \quad (1)$$

$$\mu_1^1 + RT_p \ln a_1^1 = (\mu_1^{So})_{T_p}, \quad (2)$$

$$RT_p \ln \gamma_1^1 = (-\Delta G_{пл,1})_{T_p} - RT_p \ln x_1^1, \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_1 - T \Delta \bar{S}_1^{изб} = -\Delta G_{пл,1} - RT \ln x_1^1, \quad (4)$$

где μ — химический потенциал компонента; T_p — температура, при которой рассматривается равновесие твердый компонент — раствор; $\Delta S^{изб}$ — избыточная энтропия смешения раствора.

Исследования термодинамических свойств проводили применительно к шлаковой системе MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂. Хотя для двойных оксидных и оксидно-фторидных расплавов MgO–Al₂O₃, MgO–SiO₂, MgO–CaF₂, Al₂O₃–SiO₂, Al₂O₃–CaF₂, SiO₂–CaF₂ области указанных равновесий невелики, нами использовались эти уравнения. Парциальные мольные энергии Гиббса компонентов в двойных граничных системах MgO–Al₂O₃, MgO–SiO₂, MgO–CaF₂, Al₂O₃–SiO₂, Al₂O₃–CaF₂, SiO₂–CaF₂ из диаграмм состояния в области равновесия чистый компонент — жидкий раствор рассчитывали по уравнению, полученному из формул (3), (4):

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta S_{пл} (T_{лиq} - T_{пл}),$$

где $\Delta \bar{G}_i$ — парциальная мольная энергия Гиббса компонента; $\Delta S_{пл}$ — энтропия плавления чистого



компонента; $T_{пл}$ — температура плавления чистого компонента; $T_{лиқ}$ — температура ликвидуса.

Активности второго компонента находим с помощью интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема

$$x_{Al}d\ln(a_{Al}) + x_Yd\ln(a_Y) = 0.$$

Для области равновесия твердое квазибинарное соединение ($Mg_2Al_2O_4$, Mg_2SiO_4 , $Al_6Si_2O_{13}$) — жидкий раствор использовали уравнение Хауффе–Вагнера:

$$\Delta\mu_1(T, x_2) = \Delta S_{пл} \left\{ -\frac{x_2}{x_2 - y_2} \Delta T - y_2 \int_{y_2}^{x_2} \frac{\Delta T}{(x_2 - y_2)^2} dx_2 \right\},$$

где $\Delta\mu_1(T, x_2)$ — изменение химического потенциала компонента 1 при температуре T и концентрации второго компонента в расплаве x_2 (стандартное состояние — компонент в квазибинарном соединении); $\Delta S_{пл}$ — энтропия плавления соединения; y_2 — мольная доля компонента 2 в квазибинарном соединении; $\Delta T = T_{пл} - T_{лиқ}$.

Для систем $MgO-SiO_2$, $MgO-CaF_2$, SiO_2-CaF_2 , на диаграмме состояния которых имеются области расслоения расплавов, использовали соотношение

$$a_i(x_1) = a_i(x_2),$$

где x_1, x_2 — мольные доли компонента i в растворах, которые находятся в равновесии друг с другом, а также $da_i/dx_i = 0$, $d^2a_i/dx_i^2 = 0$ для критической точки расслоения.

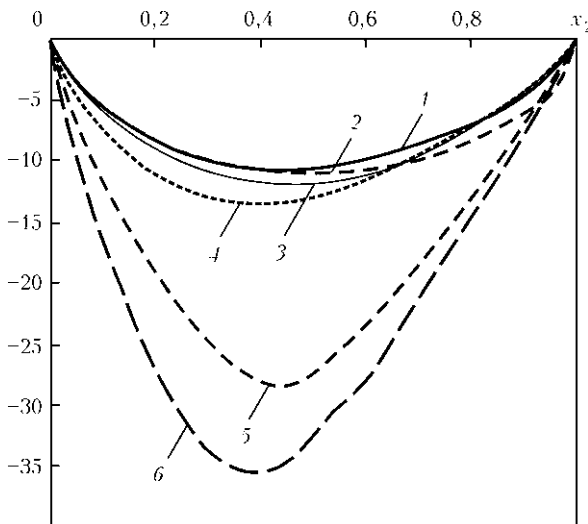


Рис. 1. Энергии Гиббса смешения расплавов двойных систем при 1800 К: 1 — SiO_2-CaF_2 ; 2 — $Al_2O_3-SiO_2$; 3 — $Al_2O_3-CaF_2$; 4 — $MgO-CaF_2$; 5 — $MgO-Al_2O_3$; 6 — $MgO-SiO_2$

Зная, что $\Delta\bar{G}_i^{изб} + RTx_i \ln x_i = \Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i$,

можно найти $\Delta\bar{G}_i^{изб}$ для двойных граничных систем во всем концентрационном интервале, а из них — интегральные избыточные энергии Гиббса:

$$\Delta G^{изб} = \Delta\bar{G}_i^{изб} x_i.$$

Полученные интегральные энергии Гиббса смешения в пересчете на температуру 1800 К приведены на рис. 1.

Из рисунка видно, что, согласно нашим расчетам, значительные отрицательные значения (по абсолютной величине) энергий Гиббса смешения характерны для систем $MgO-Al_2O_3$ и $MgO-SiO_2$, что подтверждается образованием в этих системах устойчивых соединений. Для остальных систем отличие термодинамических свойств растворов от идеальных является достаточно небольшим. Сравнение прогнозируемых нами энергий Гиббса смешения расплавов двойных систем $Al_2O_3-SiO_2$ и $MgO-SiO_2$ с определенным методом масс-спектрометрии в работах [4, 5] показало, что они хорошо согласуются между собой.

Изучение термодинамических свойств трех- и четырехкомпонентных систем является еще более сложной проблемой, чем двойных, хотя они часто имеют широкое практическое применение. Поэтому в последние десятилетия развиваются методы, позволяющие рассчитать термодинамические свойства трехкомпонентных расплавов из аналогичных данных для двойных граничных подсистем (метод Бонье–Кабо, Тула, Ли, Колинет, Колера, Муджиану и др.) [6]. Анализ этих методов показал, что метод Колера, хотя и не всегда обеспечивает максимальную точность, но не требует дополнительных сведений о граничных подсистемах. Поэтому для расчета избыточных интегральных функций в расплавах трех- и четырехкомпонентных систем из граничных двойных нами использован этот метод

$$\Delta G^{изб} = \sum_A \sum_{B \neq A} (\Delta G^{изб} AB)_{x_A/x_B} (x_A + x_B)^2,$$

где A, B — все компоненты трех- или четырехкомпонентной системы.

Парциальные избыточные энергии Гиббса компонентов находятся из интегральных дифференцированием по формуле

$$\Delta\bar{G}_i^{изб} = \Delta G^{изб} - x_i \frac{d\Delta G^{изб}}{dx_i}.$$

Расчет осуществляли по специальной программе, выводящей изолинии избыточных энергий Гиббса или активностей компонентов на концентрационный треугольник тройной системы или се-

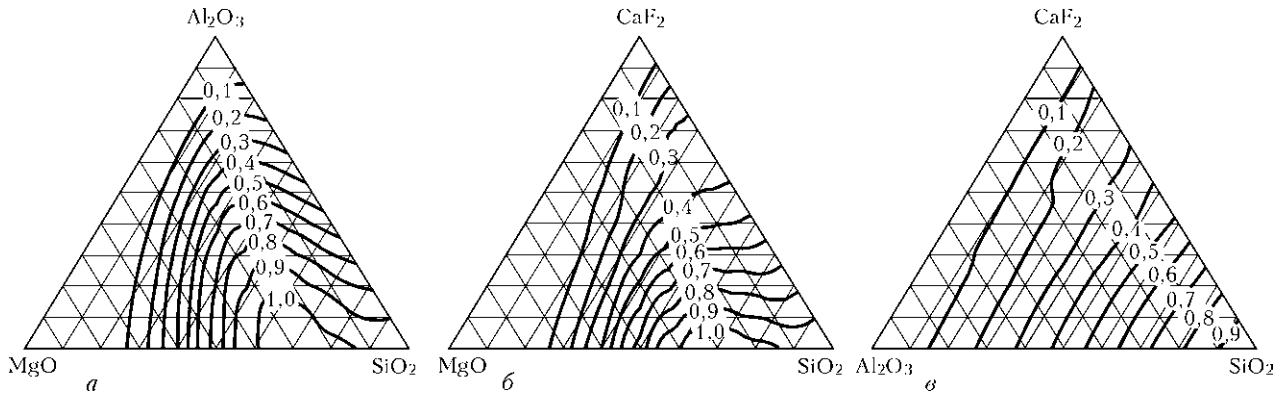


Рис. 2. Изаоактивности SiO_2 в расплавах $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (а), $\text{MgO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$ (б), $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2$ (в) при 1800 К

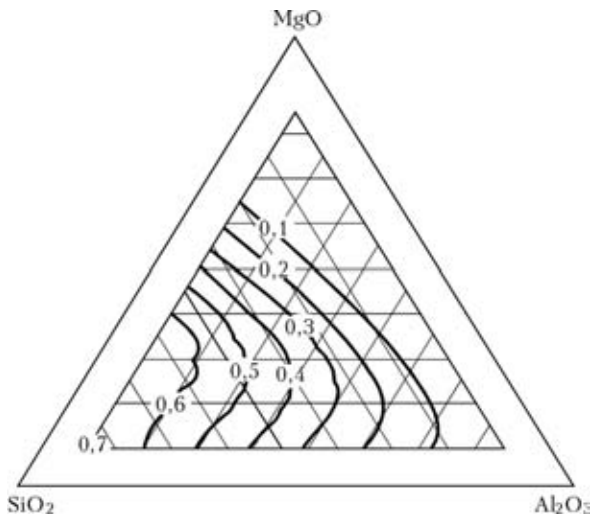


Рис. 3. Изаоактивности SiO_2 в расплаве $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ при 1800 К для $C_{\text{CaF}_2} = 0,25$

чение с постоянной концентрацией четвертого компонента для четверной системы.

Так, рассчитанные изаоактивности SiO_2 в трех из рассмотренных тройных систем приведены на рис. 2.

Для расплавов двойной системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ характерно расслоение в области $0,6 < X_{\text{SiO}_2} < 0,99$.

В связи с этим рассчитанные в этой и близких к ней областях изаоактивности SiO_2 имеют сложный вид, а точность расчета невысока. Однако при уменьшении концентрации SiO_2 в этих расплавах преобладают отрицательные отклонения от закона Рауля.

На рис. 3 приведены изаоактивности SiO_2 для сечения $C_{(\text{CaF}_2)} = 0,25$ четверной системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$. Рассчитанные нами данные сравнили с литературными [7]. Так, расчетные (линии) и экспериментальные (точки) активности SiO_2 в расплавах $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при разных температурах работы [7] приведены на рис. 4.

Установлено, что эти данные в целом согласуются с рассчитанными нами. Так, подтверждаются предсказанные нами знакопеременные отклонения от идеальных растворов для системы

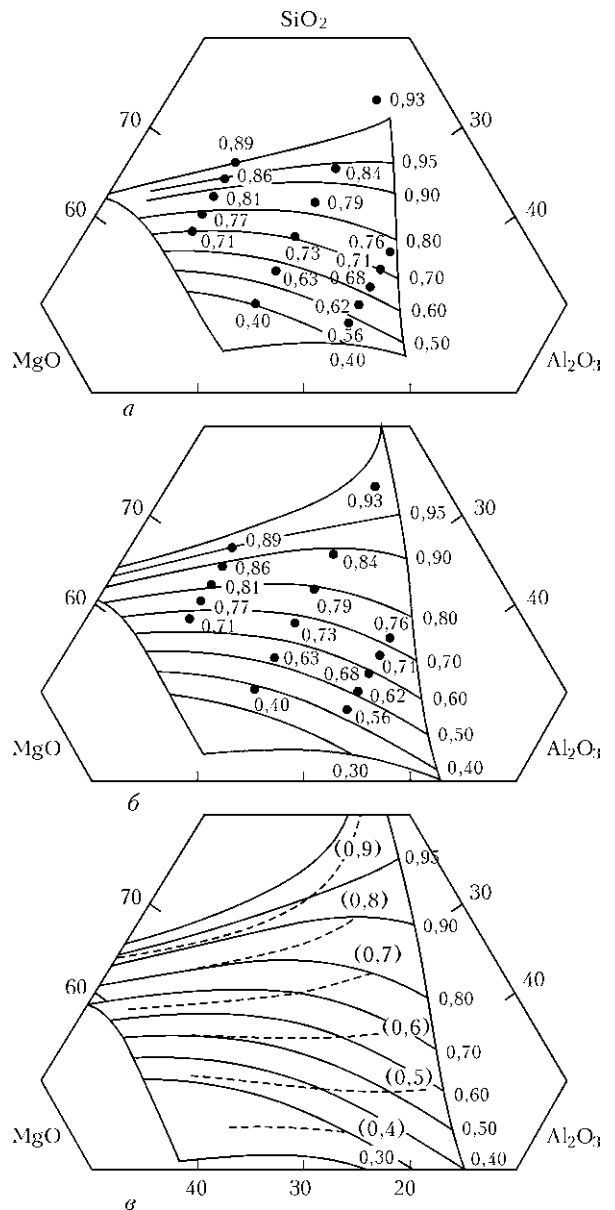


Рис. 4. Активности SiO_2 при разных температурах: а — 1500; б — 1550; в — 1600 °С

$\text{MgO}-\text{SiO}_2$, а также концентрационная зависимость активности SiO_2 в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.



Из рис. 2, а, б и рис. 3 видно, что увеличение содержания оксида магния в расплавах $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-CaF_2-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ приводит к снижению термодинамической активности SiO_2 в расплаве. Таким образом, появляется возможность подавить нежелательные с точки зрения металлургии сварки низколегированных высокопрочных сталей процессы восстановления кремния и образования силикатных неметаллических включений и при этом сохранить благоприятные с точки зрения обеспечения требуемых технологических свойств сварочных флюсов строение расплава и его физико-химические свойства.

Выводы

1. Предложена методика прогнозирования термодинамических свойств шлаковых расплавов по координатам ликвидуса диаграммы состояния в области равновесий твердый компонент — раствор.

2. Рассчитаны термодинамические свойства двойных оксидных и оксидно-фторидных расплавов $MgO-Al_2O_3$, $MgO-SiO_2$, $MgO-CaF_2$, $Al_2O_3-SiO_2$, $Al_2O_3-CaF_2$, SiO_2-CaF_2 . Установлены значительные отрицательные значения энергий Гиббса смешения для систем $MgO-Al_2O_3$ и $MgO-SiO_2$, что подтверждается образованием в этих системах устойчивых соединений. Для остальных систем отличие термодинамических свойств растворов от идеальных является достаточно небольшим.

3. С использованием метода Колера проведен расчет избыточных интегральных функций в рас-

The calculation procedure is proposed for prediction of thermodynamic properties of simple slag melts, allowing for liquidus coordinates of constitutional diagrams. Excess integral functions calculated for more complicated systems are given. The possibility of controlling the thermodynamic activity of SiO_2 in slags and, hence, the silicon reduction process is shown.

плавах трех- и четырехкомпонентных систем из граничных двойных. Разработана специальная программа, выводящая изолинии избыточных энергий Гиббса или активностей компонентов на концентрационный треугольник тройной системы или сечение с постоянной концентрацией четвертого компонента для четверной системы.

4. Установлено, что увеличение содержания оксида магния в расплавах $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $MgO-CaF_2-SiO_2$, $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ приводит к снижению термодинамической активности SiO_2 в расплаве, что позволяет управлять процессами восстановления кремния и образования силикатных неметаллических включений.

1. *Fabrichnaya O.* Thermodynamic modelling of melting in the system $FeO-MgO-SiO_2-O_2$ at pressure of 1 bar // *Calphad*. — 2000. — **24**, № 6. — P. 113–131.
2. *Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F.* On the thermodynamic modelling of the Zr-O system // *Ibid.* — 2004. — **28**. — P. 281–292.
3. *Chen M., Hallstedt B., Gauckler L. J.* Thermodynamic modelling of the $ZrO_2-YO_{1.5}$ system // *Solid State Ionics*. — 2004. — **170**. — P. 255–274.
4. *Шорников С. И.* Термодинамические свойства расплавов системы $MgO-SiO_2$ // *Вестн. Отделения наук о Земле РАН*. — 2006. — № 1(22). — С. 1–3.
5. *Шорников С. И.* Термодинамические свойства расплавов системы $Al_2O_3-SiO_2$ // Там же. — 2004. — № 1. — С. 1–3.
6. *Muggianu Y. O., Gambino N. N., Bros J. P.* Enthalpy formation of liquid alloys bismuth-gallium-tin/at 223 °C // *J. Alloy. Comp.* — 2001. — **321**, № 1. — P. 183–200.
7. *Jung In-Ho, Decterov S. A., Peoun A. D.* Critical thermodynamic evaluation and optimization of the $MgO-Al_2O_3$, $CaO-MgO-Al_2O_3$ and $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ systems // *J. of Phase Equilibria and Diffusion*. — 2004. — **25**, № 4. — P. 329–345.

Поступила в редакцию 24.06.2011

ТИТАН. Технологии. Оборудование. Производство. — Киев: ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины, 2011. — 324 с. Мягкий переплет, 200×297 мм.

Сборник включает 70 статей, опубликованных в журналах «Современная электрометаллургия» и «Автоматическая сварка» за период 2005–2010 гг., по электрометаллургии и сварке титана и его сплавов. Авторами статей являются известные в Украине и за рубежом ученые и специалисты. Тематика статей посвящена созданию новых технологических процессов и оборудования для производства и сварки титана.

Сборник предназначен для широкого круга инженеров, технологов, конструкторов, занятых в машиностроении, энергетике, строительстве, судостроении, металлургии и других отраслях промышленного производства, связанных с обработкой и потреблением титана; полезен также преподавателям и студентам высших учебных заведений.

Заказы на книгу просьба направлять
в редакцию журнала «Автоматическая сварка»:
тел./факс: (38044) 200-82-77, 200-54-84, E-mail: journal@paton.kiev.ua.

