

удк 669.158:621.785.74

Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, М. Н. Сосновцев^{*},

В. А. Драчук^{*}

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

^{*} ПГТУ, Мариуполь

СТРУКТУРИЗАЦИЯ ОКСИДНЫХ ФАЗ В ПРОЦЕССАХ РАСКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВОВ КРЕМНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ. Сообщение 3

ПДС-методом построена базовая диаграмма FeO-Al₂O₃ тройной системы FeO-SiO₂-Al₂O₃ и выполнены физико-химический и микро-наноструктурный анализы (СХС-анализ) исходных компонентов (вюстит, глинозем) и промежуточных фаз – алюминатов железа, определяющих природу неметаллических включений при раскислении алюминием железоуглеродистых расплавов.

ПДС-методом побудована базова діаграма FeO-Al₂O₃ потрійної системи FeO-SiO₂-Al₂O₃ і виконані фізико-хімічний та мікро-наноструктурний аналізи (СХС-аналіз) вихідних компонентів (вюстит, глинозем) і проміжних фаз - алюминатів заліза, що визначають природу неметалевих включень при розкисненні алюмінієм залізовуглецевих розплавів.

PDS-method is built base diagram FeO-Al₂O₃ triple system FeO-SiO₂-Al₂O₃ and is executed physico-chemical, micro-nanostructured analysis (SHS-analysis) source component (wustit, alumine) and intermediate phases - an ferric aluminate, defining nature non-metallic inclusion under deoxidation aluminum iron-carbon melts.

Ключевые слова: полигональная диаграмма, промежуточные фазы, алюминаты железа, ионно-молекулярный комплекс, анализ структурно-химического состояния.

Условия образования и структуризация алюминатов железа

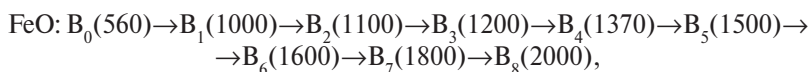
Полигональная диаграмма состояния бинарной системы FeO-Al₂O₃, построенная графо-аналитическим методом (ПДС-метод), как и предыдущая диаграмма FeO-SiO₂ в сообщении 2 [1], представлена на рис. 1.

Взаимодействия исходных компонентов вюстита и глинозема совершаются при температурах их существования, превышающих температуру образования вюстита (560 °С), с образованием первичной промежуточной фазы (ППФ) стехиометрического состава 2FeOAl₂O₃ при 1000 °С.

ППФ условно разделяет систему FeO-Al₂O₃ на две подсистемы FeO-2FeOAl₂O₃ и Al₂O₃-2FeOAl₂O₃, в которых образуются вторичные промежуточные фазы, последовательный ряд которых имеет следующий вид: FeO→12FeOAl₂O₃(Э₁)→8FeOAl₂O₃→→6FeOAl₂O₃→4FeOAl₂O₃→3FeOAl₂O₃(Э₂)→2FeOAl₂O₃(ППФ)→3FeO2Al₂O₃(Э₃)→→FeOAl₂O₃→ FeO2Al₂O₃ → FeO3Al₂O₃→Al₂O₃ и включает три эвтектики, пять сингулярных фаз с конгруэнтной точкой плавления и две инконгруэнтные фазы.

На классической диаграмме (см. вставку на рис.1) известна только одна фаза (герцинит FeOAl₂O₃), образующая эвтектики с вюститом (1310 °С) и корундом (1750 °С).

На ординатах чистых компонентов обозначены следующие критические точки – тепловые и химические (t, °С):



где V₀ и V₄ – температуры образования и плавления, точки V₅ - V₈ – для жидкого состояния.



где A₄ – точка плавления.

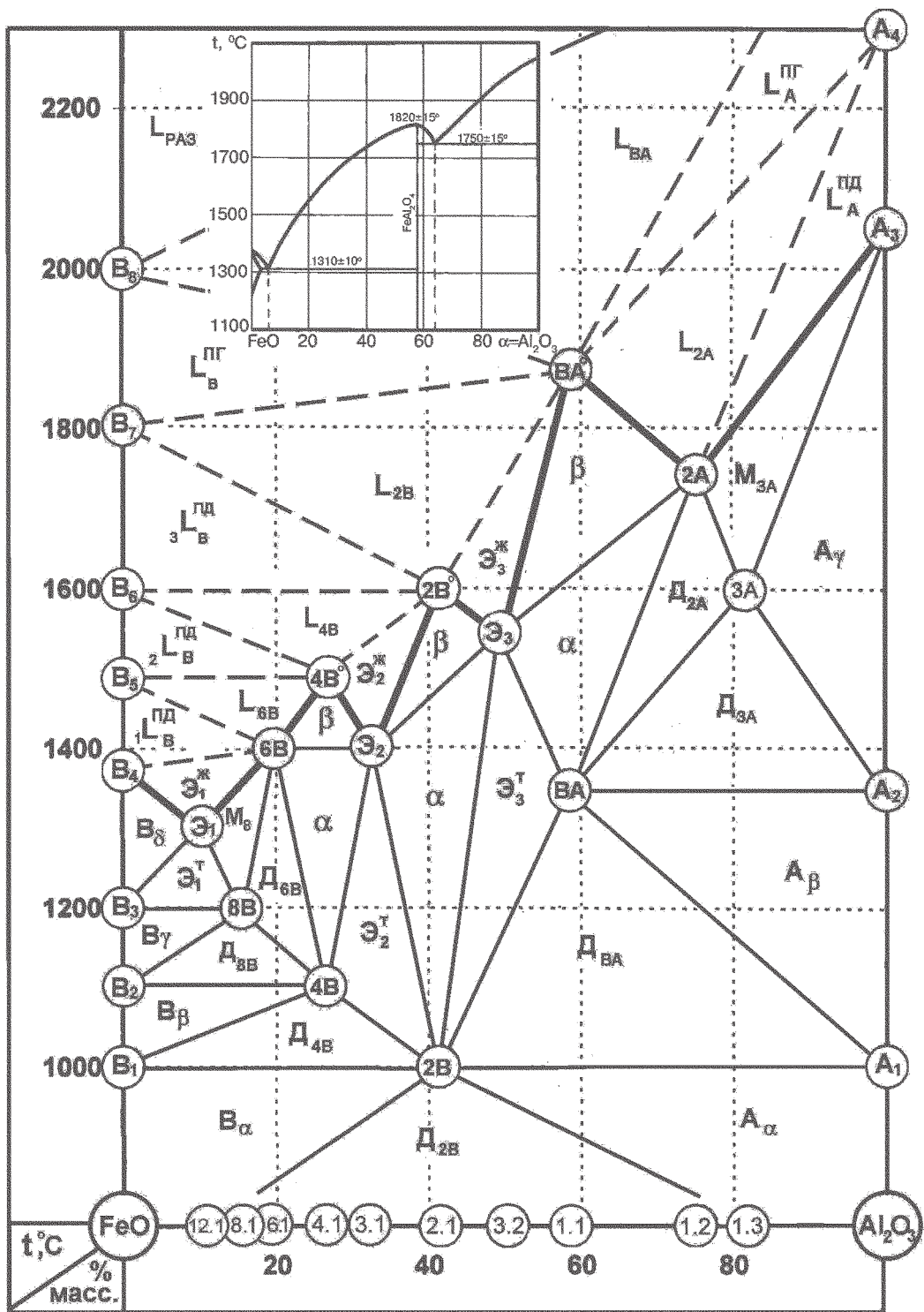
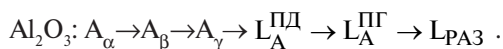
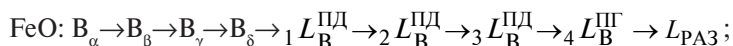


Рис. 1. Полигональная диаграмма системы Fe-Al₂O₃

Получение и обработка расплавов

На базе исходных компонентов в результате мезо- и изоморфных превращений образуются следующие области гомогенности твердых и жидких фаз:



Линия ликвидуса (жирная линия), проведенная через сингулярные точки $B_4 \rightarrow \Theta_1 \rightarrow 6B \rightarrow 4B^0 \rightarrow \Theta_2 \rightarrow 2B^0 \rightarrow \Theta_3 \rightarrow VA^0 \rightarrow 2A^0 \rightarrow A_3$, разделяет области существования твердых и жидких фаз, ограниченных линиями сольвуса (сплошные линии) и линиями ликвуса (пунктирные линии). Сингулярные фазы, образующиеся в твердом состоянии, в области гомогенности имеют модификации низко- и высокотемпературные (α , β соответственно), а также моно- и дистриктурные состояния (М и Д-состояния) твердых растворов.

В табл. 1 приведена классификация промежуточных фаз системы FeO-Al₂O₃ на основе анализа их структурно-химического состояния (СХС-анализ), включающего физико-химический анализ: химические реакции взаимодействия в квазибинарных линейных системах концентрационного поля диаграммы, стехиометрический и химический составы, оксидный модуль ($M = \text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), температуры образования и плавления, а также микроскопический (М и Д-состояния) и наноструктурный анализы (стабильные ионно-молекулярные комплексы (СИМ-комплексы)). Условные обозначения стехиометрического состава промежуточных фаз показаны двузначными цифрами на абсциссе диаграммы (первая цифра – вюстит, вторая – глинозем) и на концентрационном поле диаграммы литерами В (вюстит) и А (глинозем), литеры М и Д – моно- и дистриктурные состояния.

СИМ-комплексы исходных компонентов и отдельных промежуточных и эвтектических фаз, сведенные в табл. 2, представляют собой центрально-симметричные плоские (полигональные ячейки) или объемные (полиэдрические ячейки) конструкции с максимально плотной упаковкой заданного числа частиц в единичном дву- или трехмерном пространстве. Число частиц (N), составляющих СИМ-комплекс, находят из структурной формулы исходных компонентов и промежуточных фаз, а плотность упаковки определяют из приведенных площади (S_0) и объема (V_0) полигональных и полиэдрических ячеек путем деления численных значений $S_{\text{ПГ}}$, нм² и $V_{\text{ПД}}$, нм³ на N . Геометрические параметры структурных ячеек находят из орбитальных радиусов, рассчитанных по модели РОМ-атома [2] для заданного типа химических связей железа (Fe^{2+}), алюминия (Al^{3+}) и кислорода (O^{2-} и O^{1-}) при образовании промежуточных фаз.

Полигональные ячейки имеют форму полимерных плоских электронейтральных или отрицательно заряженных сеток на базе комплексов $(\text{Al}_2\text{O}_3)^+$, связанных катионами железа (Fe^{2+}) с анионами кислорода, образующих закрытые или открытые концевые связи. Полиэдрические электронейтральные ячейки кубической сингонии составляют из комплекта полигональных ячеек (не менее двух), связанных между собой физическими (притяжение-отталкивание) или химическими (ионными) силами в кристаллическом теле простых форм с заданным типом габитуса гармонических структур вещества.

Полигональные структуры позволяют исследовать механизм шлаковой обработки металлического расплава, тогда как полиэдрические позволяют оценить линейные размеры неметаллических (шлаковых) включений в литом металле.

В ПДС-методе построение диаграмм состояния, как уже отмечалось, конструкция диаграммы зависит от стехиометрического состава и структурного типа первичной промежуточной фазы, разделяющей бинарную систему на две подсистемы с исходными компонентами. При этом полиэдрические ячейки первичной промежуточной фазы образуют прототипы кристаллических форм – для подсистем $2\text{FeOAl}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ и $2\text{FeOAl}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

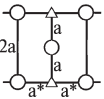
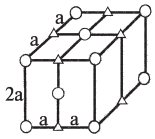

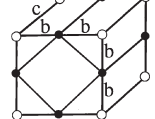
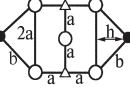
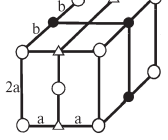
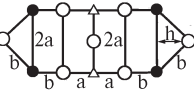
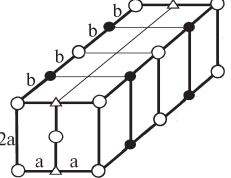
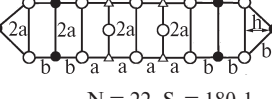
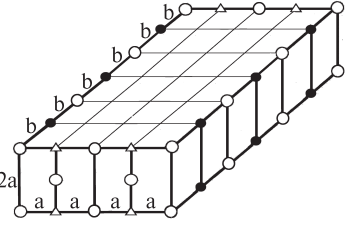
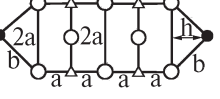
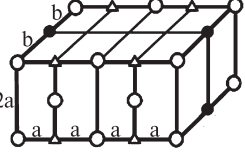
На рис. 2 представлена графическая зависимость геометрических параметров структурных ячеек в зависимости от стехиометрического состава алюминатов железа.

Таблица 1. Классификация алюминатов железа

Линейные системы	Промежуточные фазы						
	химические реакции	химические формулы	условные обозначения	Al ₂ O ₃ , мас. %	FeO Al ₂ O ₃	температура, °С	
						образования	плавления
FeO-Al ₂ O ₃	2FeO+Al ₂ O ₃ ↔ 2FeOAl ₂ O ₃ 3(2FeOAl ₂ O ₃) ↔ 3FeOAl ₂ O ₃ + 3FeO2Al ₂ O ₃	2FeOAl ₂ O ₃	2.1(2B)	41,5	1,41	1000 н.д.*	1600 н.д.
FeO-2FeOAl ₂ O ₃	2FeOAl ₂ O ₃ + 2FeO ↔ 4FeOAl ₂ O ₃ 3(4FeOAl ₂ O ₃) ↔ 6FeOAl ₂ O ₃ + 2(3FeOAl ₂ O ₃)	4FeOAl ₂ O ₃	4.1(4B)	26,2	2,82	1100 н.д.	1500 н.д.
FeO-4FeOAl ₂ O ₃	4FeO+4FeOAl ₂ O ₃ ↔ 8FeOAl ₂ O ₃ 3(8FeOAl ₂ O ₃) ↔ 12FeOAl ₂ O ₃ + 2(6FeOAl ₂ O ₃)	8FeOAl ₂ O ₃	8.1(8B)	15,0	5,05	1200 н.д.	1500 н.д.
8FeOAl ₂ O ₃ - -4FeOAl ₂ O ₃	8FeOAl ₂ O ₃ + 4FeOAl ₂ O ₃ ↔ 2(6FeOAl ₂ O ₃)	6FeOAl ₂ O ₃	6.1(6B)	19,1	4,24	1400 н.д.	н.д. н.д.
FeO-8FeOAl ₂ O ₃	4FeO+8FeOAl ₂ O ₃ ↔ 12FeOAl ₂ O ₃	12FeOAl ₂ O ₃	12.1(Э ₁)	10,6	8,47	1300 1300	1300 1300
4FeOAl ₂ O ₃ - -2FeOAl ₂ O ₃	4FeOAl ₂ O ₃ + 2FeOAl ₂ O ₃ ↔ 2(3FeOAl ₂ O ₃)	3FeOAl ₂ O ₃	3.1(Э ₂)	32,1	2,10	1400 н.д.	1400 н.д.
Al ₂ O ₃ -2FeOAl ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + 2FeOAl ₂ O ₃ ↔ 2(FeOAl ₂ O ₃) 4(FeOAl ₂ O ₃) ↔ 3FeO2Al ₂ O ₃ + FeO2Al ₂ O ₃	FeOAl ₂ O ₃	1.1(BA)	58,6	0,71	1350 н.д.	1850 1820
FeOAl ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	FeOAl ₂ O ₃ + 2Al ₂ O ₃ ↔ FeO3Al ₂ O ₃	FeO3Al ₂ O ₃	13(3A)	81,0	0,23	1600 н.д.	1850 н.д.
FeOAl ₂ O ₃ - -FeO3Al ₂ O ₃	FeOAl ₂ O ₃ + FeO3Al ₂ O ₃ ↔ 2(FeO2Al ₂ O ₃)	FeO2Al ₂ O ₃	1.2(2A)	73,9	0,35	1750 н.д.	1750 н.д.
2FeOAl ₂ O ₃ - -FeOAl ₂ O ₃	2FeOAl ₂ O ₃ + FeOAl ₂ O ₃ ↔ 3FeO2Al ₂ O ₃	3FeO2Al ₂ O ₃	3.2(Э ₃)	51,5	0,94	1550 н.д.	1550 н.д.

* н.д. - нет данных

Таблица 2. Структуризация алюминатов железа

Формульный состав		СИМ – комплексы (O - кислород, ● - железо, △ - алюминий)	
стехиометрический	структурный	структурные ячейки полигональные / полиэдрические	
Al ₂ O ₃	(Al ₂ O ₃) ⁴⁻	 <p>N = 7, S₀ = 136,7</p>	 <p>N = 20, V₀ = 219,5</p>
	(Al ₈ O ₁₂) ⁰		
FeO	(Fe ₄ O ₄) ⁰	 <p>N = 8, S₀ = 149,7</p>	 <p>N = 16, V₀ = 1795,8</p>
	(Fe ₈ O ₈) ⁰		
2FeOAl ₂ O ₃	(Fe ₇ Al ₂ O ₅) ⁰ 2FeOAl ₂ O ₃	 <p>N = 9,0, S₀ = 108,6</p>	 <p>N = 18, V₀ = 1616,6</p>
	(Fe ₄ Al ₄ O ₁₀) ⁰ 4FeO2Al ₂ O ₃		
4FeOAl ₂ O ₃	(Fe ₄ Al ₂ O ₇) ⁰ 4FeOAl ₂ O ₃	 <p>N = 13, S₀ = 163,0</p>	 <p>N = 26, V₀ = 2238,4</p>
	(Fe ₈ Al ₄ O ₁₄) ⁰ 8FeO2Al ₂ O ₃		
3FeOAl ₂ O ₃	(Fe ₆ Al ₄ O ₁₂) ⁰ 6FeO2Al ₂ O ₃	 <p>N = 22, S₀ = 180,1</p>	 <p>N = 44, V₀ = 3968,0</p>
	(Fe ₁₂ Al ₈ O ₂₄) ⁰ 12FeO4Al ₂ O ₃		
FeOAl ₂ O ₃	(Fe ₂ Al ₄ O ₈) ⁰ 2FeO2Al ₂ O ₃	 <p>N = 16, S₀ = 167,8</p>	 <p>N = 28, V₀ = 2078,5</p>
	(Fe ₄ Al ₈ O ₁₆) ⁰ 4FeO4Al ₂ O ₃		

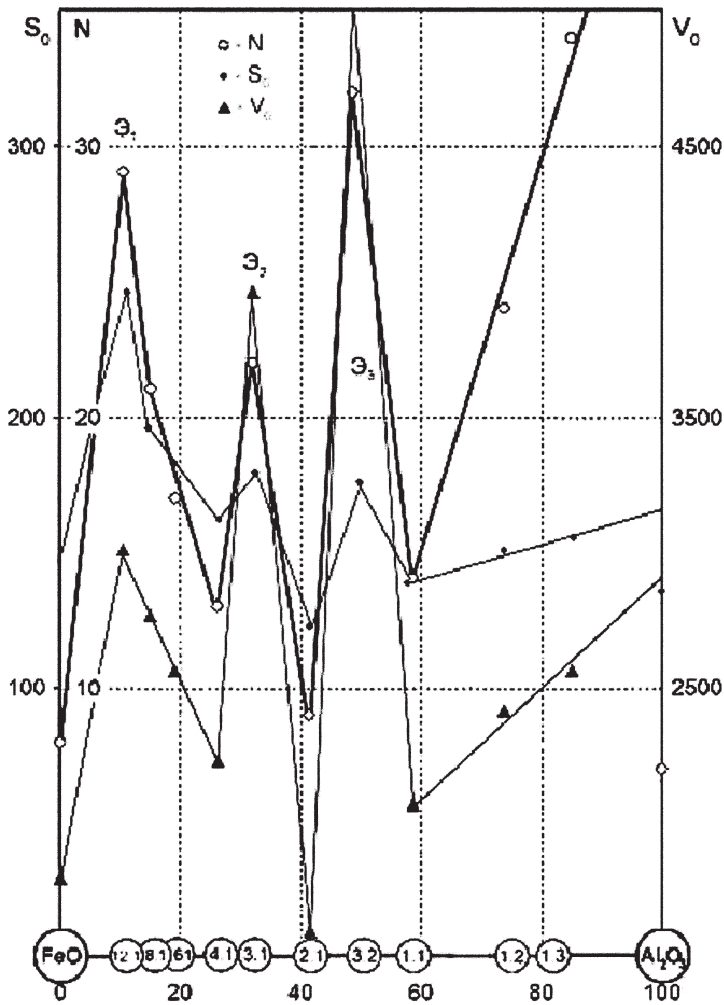


Рис. 2. Зависимость геометрических параметров СИМ-комплексов от стехиометрического состава алюминатов железа

Параметры ячеек (N , S_0 , V_0) имеют экстремальные значения: для первичной промежуточной фазы (ППФ) – \min на кривых и \max на кривых для эвтектических фаз (Θ_1 - Θ_2 - Θ_3). Подобная зависимость установлена и для силикатов железа [1], что свидетельствует о наличии общих закономерностей структуризации оксидных фаз: ППФ имеет упорядоченную структуру с максимальной плотностью упаковки при минимальном числе составляющих частиц, тогда как эвтектические, наоборот, относятся к разупорядоченным структурам с рыхлой упаковкой в дву- и трехмерном пространстве. Это позволяет определить правило тестирования наличия эвтектических точек на диаграмме состояний.

В частности, высокотемпературная эвтектика 1750 °С стехиометрического состава $2\text{FeO}3\text{Al}_2\text{O}_3$ не отвечает этому правилу и на ПДС $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ она отсутствует, уступив место сингулярной фазе $\text{FeO}2\text{Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, экстраполяция кривых до пересечения с ординатой « Al_2O_3 » позволяет оценить предельные геометрические параметры микроструктуры глинозема: $N=60-70$; $S_0=300-350$; $V_0=3000-3500$.

Таким образом, построенная ПДС-методом полигональная диаграмма $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ является базовой для анализа физико-химического и наноструктурного состояния промежуточных фаз – алюминатов железа, неметаллических включений при раскислении алюминием жидкого железа.



Список литературы

1. Белов Б. Ф., Троцан А. И., Бродецкий И. Л. Структуризация оксидных фаз в процессах раскисления железоуглеродистых расплавов кремнием и алюминием. Сообщение 2 // Процессы литья. — 2008. — № 4. — С. 56-62.
2. Троцан А. И., Харлашин П. С., Белов Б. Ф. О природе химической связи элементов в металлургических фазах // Изв. вузов. Чер. металлургия. — 2002. — № 4. — С. 60-63.

ВНИМАНИЕ!

Предлагаем разместить в нашем журнале рекламу Вашей продукции или рекламный материал о Вашем предприятии. Редакция также может подготовить заказной номер журнала.

Стоимость заказного номера - 4000 грн.

Расценки на размещение рекламы (цены приведены в гривнях)

Размещение	Рекламная площадь	Стоимость, грн.
Рекламные блоки в текстовой части журнала		
Цветные	1/2 страницы	900
	1/3 страницы	600
	1/4 страницы	300
Черно-белые	1/2 страницы	550
	1/3 страницы	380
	1/4 страницы	200
Цветная реклама на обложке		
Третья страница обложки	1 страница	2800
	1/2 страницы	1400
	1/4 страницы	700
Четвертая страница обложки	1 страница	3100
	1/2 страницы	1550
	1/3 страницы	1000

При повторном размещении рекламы - скидка 15 %

Наш адрес: **Украина, 03680, г. Киев-142, пр. Вернадского, 34/1**
 Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины

Справки

телефон: (044) 424-12-50

факс: (044) 424-35-15; **E-mail:** proclit@ptima.kiev.ua