

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Fe–Si–Al–Mn И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АЛЮМОСИЛИКОМАРГАНЦА

*Мухамбетгалиев Е.К.<sup>1,2</sup>, научный сотрудник лаборатории металлургических  
расплавов (mr.\_west@inbox.ru)*

*Роцин В.Е.<sup>2</sup>, д.т.н., профессор кафедры «Пирометаллургические и литейные технологии»*

*Байсанов С.О.<sup>1</sup>, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией металлургических расплавов*

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева  
(100009, Республика Казахстан, Караганда, ул. Ермакова, 63)

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет  
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

**Аннотация.** В работе приведены расчеты аналитических выражений четверной металлической системы Fe–Si–Al–Mn и фазовые составы комплексного сплава алюмосиликомарганца. Аналитические выражения получены методом выведения уравнений трансформации, выражающих любую вторичную систему через первичные компоненты базовой системы. Месторасположение заданного состава расплава определяли по положительным величинам коэффициентов уравнений определенного политопа, рассчитанного по уравнению Хиза. Полученный в полупромышленных условиях химический состав комплексного сплава алюмосиликомарганца соответствует тетраэдру  $\text{FeAl}_3\text{--Al--Si--Mn}_{11}\text{Si}_9$  с объемом  $V = 0,216811$ . При этом установлено, что составы алюмосиликомарганца, получаемые из углей Карагандинского угольного бассейна, в отличие от сплава АМС из экибастузских углей, стремятся в области тетраэдров с относительно большим объемом. Составы сплавов, моделируемые такими тетраэдрами с большим объемом, более устойчивы и технологически предсказуемы. Практическое применение результатов термодинамически-диаграммного анализа к составам различных марок алюмосиликомарганца сводится к нахождению элементарных тетраэдров, внутри которых ограничиваются их составы, а нормативное распределение первичных фаз между вторичными соединениями для них равны 100 % рассматриваемого тетраэдра. Ориентируясь на нормативное распределение первичных фаз между соединениями (вторичными фазами), находящимися на вершинах тетраэдра Fe–Si–Al–Mn, можно дать металлургическую оценку расплавов. Это впоследствии позволит определить фазовый состав металлических продуктов при выплавке различных марок алюмосиликомарганца и предельные остаточные содержания в них кремния и алюминия при одновременном использовании последних в процессах восстановления марганца из марганцевой руды, а также кремния и алюминия из высокозольного угля. Выведенные аналитические выражения для оценки вида и количества образующихся в ней вторичных фаз системы Fe–Si–Al–Mn являются универсальными и могут использоваться как при выплавке различных марок алюмосиликомарганца, так и при оценке составов ферросиликоалюминия и ферросиликомарганца.

**Ключевые слова:** термодинамически-диаграммный анализ, фазовый состав, металлическая система, элементарный тетраэдр, уравнение трансформации, комплексный сплав, алюмосиликомарганец.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-7-564-571

Положительные свойства, проявляемые глубиной раскисления стали и формированием неметаллических включений благоприятного характера, стали основной причиной многолетних исследований, посвященных вопросам получения и использования комплексных сплавов [1 – 5].

В связи с выработкой богатых руд и увеличением доли более сложного, неблагоприятного по составу сырья в шихте ферросплавных печей, становятся актуальными проблемы производства и применения сплавов с нестандартным составом. Рост цен на все виды сырья также стимулирует интерес к производству комплексных сплавов из некондиционных материалов.

В Химико-металлургическом институте (ХМИ) в 1960-е годы были проведены исследования по выплавке и использованию комплексного сплава АМС (алюминий-марганец-кремний) [6, 7]. Однако сплав не получил дальнейшего развития вследствие ряда при-

чин. Каждый элемент в этом сплаве выполнял ведущую роль при раскислении и легировании, что затрудняло проведение контролируемой обработки стали с попаданием в требуемый химический состав в условиях скоротечности операций по раскислению и легированию в ковше. Кроме того, после остывания сплав рассыпался до порошкообразного состояния [8, 9].

Существующие расхождения в теории и практике раскисления стали комплексными сплавами указывают на необходимость более глубокого изучения физико-химических параметров системы Fe–Si–Al–Mn, являющейся базовой для сплава алюмосиликомарганца.

В данной работе предпринята попытка создания математической модели для оценки вида и количества образующихся в ней вторичных фаз. Это позволит адекватно определять композиции сплава с более высокой раскислительной или легирующей способностью.

Таблица 1

**Перечень элементарных тетраэдров в системе Fe–Si–Al–Mn и их объемы относительно объема исходной четверной системы, равного 1 в условных единицах**

*Table 1. List of elementary tetrahedrons in Fe–Si–Al–Mn system and their volumes relative to the volume of initial quaternary system equal to 1 in conventional units*

Номер	Тетраэдры	Элементарные объемы
1	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{Mn} - \text{MnAl}_4 - \text{Mn}_3\text{Si}$	0,043701
2	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{MnAl}_4 - \text{Mn}_3\text{Si} - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	0,026755
3	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeAl}_3 - \text{MnAl}_4 - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	0,003537
4	$\text{MnAl}_4 - \text{FeAl}_3 - \text{MnAl}_6 - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	0,008045
5	$\text{MnAl}_6 - \text{FeAl}_3 - \text{Al} - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	0,024282
6	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{MnSi} - \text{Al} - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	0,046901
7	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{Al} - \text{MnSi} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,059175
8	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeAl}_3 - \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,023722
9	$\text{FeAl}_3 - \text{Al} - \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,216811
10	$\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{Al} - \text{Fe}_3\text{Si} - \text{Mn}$	0,019915
11	$\text{Fe}_3\text{Al} - \text{Fe}_3\text{Si} - \text{Fe}_2\text{Si} - \text{Mn}$	0,007956
12	$\text{Fe}_3\text{Al} - \text{Fe}_2\text{Si} - \text{FeAl} - \text{Mn}$	0,037584
13	$\text{FeAl} - \text{Fe}_2\text{Si} - \text{FeAl}_2 - \text{Mn}$	0,033288
14	$\text{FeAl}_2 - \text{Fe}_2\text{Si} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{Mn}$	0,011180
15	$\text{Fe}_2\text{Si} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{Mn} - \text{Mn}_3\text{Si}$	0,063649
16	$\text{Fe}_2\text{Si} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{Mn}_3\text{Si} - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	0,038967
17	$\text{Fe}_2\text{Si} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{Mn}_5\text{Si}_3 - \text{MnSi}$	0,045267
18	$\text{Fe}_2\text{Si} - \text{Fe}_5\text{Si}_3 - \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{MnSi}$	0,011175
19	$\text{Fe}_5\text{Si}_3 - \text{FeSi} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{MnSi}$	0,037221
20	$\text{FeSi} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{MnSi} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,047558
21	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeSi} - \text{FeSi}_2 - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,048469
22	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeSi}_2 - \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,144842
Сумма		1,000000

конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся квазисистем базового тетраэдра.

Практическое применение результатов ТДА к выплавке комплексного сплава алюмосиликомарганца сводится к нахождению элементарных тетраэдров, внутри которых ограничиваются их составы, а нормативное распределение первичных фаз между вторичными соединениями для них равны 100 % рассматриваемого тетраэдра. Для определения технологичности образующихся сплавов в процессе плавки пересчитаны их средневзвешенные вещественные составы на четыре основных элемента системы Fe–Si–Al–Mn, которые приведены в табл. 3. Фазовый состав в каждом из приведенных в табл. 1 тетраэдров можно описать при подстановке соответствующих коэффициентов из табл. 2 в уравнение [20]

Изучение строения жидких расплавов, полученных от пирометаллургической переработки различных сырьевых материалов, является неотъемлемой частью современной научно-прикладной металлургии. Как правило, исходное сырье содержит в своем составе соединения, не устойчивые в жидком состоянии, т. е. распадающиеся на стабильные составные части после преодоления их температуры ликвидуса.

Широко развитый в ХМИ термодинамически-диаграммный анализ (ТДА) сложных систем зарекомендовал себя, как наиболее простой и при этом точный метод изучения фазовых закономерностей в сравнении с классическими термодинамическими исследованиями металлургических процессов.

Эффективность метода, как приложения к металлургической технологии, заключается в возможности выявить особенности фазового строения образующихся расплавов в процессе металлургического передела различных сырьевых материалов. На основе результатов таких исследований построены диаграммы фазового состава, позволяющие проследить фазовый метаморфизм и прогнозировать конечное состояние отдельно взятой системы, моделирующей состав исследуемого расплава [10 – 12].

Фазовый состав комплексного ферросплава алюмосиликомарганца можно охарактеризовать четырехкомпонентной металлической системой Fe–Si–Al–Mn. Она состоит из четырех тройных систем: Fe–Al–Si, Fe–Mn–Si, Fe–Al–Mn и Si–Al–Mn. На основе вычисленных термодинамических данных построена диаграмма четырехкомпонентной системы Fe–Si–Al–Mn и создана математическая модель ее фазовой структуры [13, 14]. Неизвестные термодинамические константы бинарных соединений рассчитаны по известным в литературе моделям [15 – 19]. В результате выяснилось, что данная металлическая система состоит из 22 элементарных тетраэдров, объемы (относительно объема общей системы, равного 1 в условных единицах) которых представлены в табл. 1.

Разбивка общей системы осуществлена с учетом конгруэнтно плавящихся соединений и объединением метастабильных коннод инконгруэнтных компонентов в стабильные тетраэдры. Сумма относительных объемов элементарных тетраэдров равна единице (1,000000), что подтверждает верность проведенной тетраэдрации.

В работе [20] изложен простейший и доступный для ручного расчета метод выведения уравнений трансформации, выражающих любую вторичную систему через первичные компоненты базовой системы. Критерием месторасположения заданного состава расплава в одну из квазисистем являются положительные величины всех коэффициентов  $n$ -го количества вторичных компонентов определенного политопа, рассчитанных по уравнению Хиза. С учетом вышеуказанного, в табл. 2 сведены коэффициенты, вычисленные авторами по методике [20] для каждого вторичного компонента из 22

Таблица 2

**Перечень элементарных тетраэдров, их объемы и коэффициенты уравнений для расчета равновесных соотношений вторичных компонентов системы Fe–Si–Al–Mn**

*Table 2. List of elementary tetrahedra, volumes and equation coefficients to calculate the equilibrium ratios of the secondary components of Fe–Si–Al–Mn system*

Исходные компо- ненты	Коэффи- циенты	Тетраэдры, их объемы и коэффициенты трансформации				
		1	2	3	4	5
		$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{Mn} -$ $- \text{MnAl}_4 - \text{Mn}_3\text{Si}$	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{MnAl}_4 -$ $- \text{Mn}_3\text{Si} - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeAl}_3 -$ $- \text{MnAl}_4 - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	$\text{MnAl}_4 - \text{FeAl}_3 -$ $- \text{MnAl}_6 - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	$\text{MnAl}_6 - \text{FeAl}_3 -$ $- \text{Al} - \text{Mn}_5\text{Si}_3$
Объемы		0,043701	0,026755	0,003537	0,008045	0,024282
Fe	$a_1$	2,20785	0	17,95489	8,89374	3,9468
	$a_2$	0,61482	0	−19,91943	0	0
	$a_3$	−1,82267	2,63339	2,96454	−7,89374	−2,9468
	$a_4$	0	−1,63339	0	0	0
Si	$b_1$	0	0	−58,53352	−28,99389	−12,86669
	$b_2$	−5,86813	0	64,938	0	0
	$b_3$	0	−8,58492	−9,66451	25,73386	9,60665
	$b_4$	6,86813	9,58492	4,26003	4,26003	4,26003
Al	$c_1$	0	0	−9,13947	−3,01811	0
	$c_2$	−0,50902	1,50902	10,13947	0	0
	$c_3$	1,50902	−1,34046	0	4,01811	1
	$c_4$	0	0,83143	0	0	0
Mn	$d_1$	0	2,20785	13,24693	4,3745	0
	$d_2$	1	−1,82267	−12,24693	2,44942	2,44942
	$d_3$	0	1,61907	0	−5,82392	−1,44942
	$d_4$	0	−1,00424	0	0	0
		6	7	8	9	10
		$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{MnSi} -$ $- \text{Al} - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{Al} -$ $- \text{MnSi} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeAl}_3 -$ $- \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	$\text{FeAl}_3 - \text{Al} -$ $- \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	$\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{Al} -$ $- \text{Fe}_3\text{Si} - \text{Mn}$
Объемы		0,046901	0,059175	0,023722	0,216811	0,019915
Fe	$a_1$	2,20785	2,20785	13,24692	2,44942	1
	$a_2$	0	−1,20785	−12,24692	−1,44942	0
	$a_3$	−1,20785	0	0	0	0
	$a_4$	0	0	0	0	0
Si	$b_1$	0	0	0	0	−5,96524
	$b_2$	7,39025	0	0	0	0
	$b_3$	0	−4,06475	1	1	6,96524
	$b_4$	−6,39025	5,06475	0	0	0
Al	$c_1$	0	0	−9,13947	0	−6,20929
	$c_2$	0	1	10,13947	1	7,20929
	$c_3$	1	0	0	0	0
	$c_4$	0	0	0	0	0
Mn	$d_1$	0	0	0	0	0
	$d_2$	−2,26692	0	0	0	0
	$d_3$	0	3,58928	−0,88303	−0,88303	0
	$d_4$	3,26692	−2,58928	1,88303	1,88303	1

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Table 2 (continuation)

Исходные компоненты	Коэффи- циенты	Тетраэдры, их объемы и коэффициенты трансформации			
		11	12	13	14
		$\text{Fe}_3\text{Al} - \text{Fe}_3\text{Si} -$ $- \text{Fe}_2\text{Si} - \text{Mn}$	$\text{Fe}_3\text{Al} - \text{Fe}_2\text{Si} -$ $- \text{FeAl} - \text{Mn}$	$\text{FeAl} - \text{Fe}_2\text{Si} -$ $- \text{FeAl}_2 - \text{Mn}$	$\text{FeAl}_2 - \text{Fe}_2\text{Si} -$ $- \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{Mn}$
Объемы		0,007956	0,037584	0,033288	0,01118
Fe	$a_1$	0	1,74157	2,96632	9,83231
	$a_2$	3,50296	0	0	0
	$a_3$	-2,50296	-0,74157	-1,96632	-8,83231
	$a_4$	0	0	0	0
Si	$b_1$	0	-6,92596	-11,79663	-39,10171
	$b_2$	-13,93079	4,97686	4,97686	4,97686
	$b_3$	14,93079	2,9491	7,81977	35,12486
	$b_4$	0	0	0	0
Al	$c_1$	7,20929	-3,6046	-3,06978	-8,14036
	$c_2$	-21,7509	0	0	0
	$c_3$	15,54162	4,6046	4,06978	9,14037
	$c_4$	0	0	0	0
Mn	$d_1$	0	0	0	0
	$d_2$	0	0	0	0
	$d_3$	0	0	0	0
	$d_4$	1	1	1	1
		15	16	17	18
		$\text{Fe}_2\text{Si} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 -$ $- \text{Mn} - \text{Mn}_3\text{Si}$	$\text{Fe}_2\text{Si} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 -$ $- \text{Mn}_3\text{Si} - \text{Mn}_5\text{Si}_3$	$\text{Fe}_2\text{Si} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 -$ $- \text{Mn}_5\text{Si}_3 - \text{MnSi}$	$\text{Fe}_2\text{Si} - \text{Fe}_5\text{Si}_3 -$ $- \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{MnSi}$
Объемы		0,063649	0,038967	0,045267	0,011175
Fe	$a_1$	-1,0361	-1,0361	0	12,7221
	$a_2$	1,82792	1,82792	0	-13,23334
	$a_3$	-1,22165	-1,78725	3,26692	0
	$a_4$	1,42984	1,99543	-2,26692	1,51124
Si	$b_1$	0	0	0	-24,88499
	$b_2$	0	0	0	25,885
	$b_3$	-5,86813	-8,58492	-6,39025	0
	$b_4$	6,86813	9,58492	7,39025	0
Al	$c_1$	0	1,25145	-1,0361	-6,21677
	$c_2$	0	0	1,82792	5,38885
	$c_3$	1	2,15872	-1,33035	1,82792
	$c_4$	0	-2,41018	1,53853	0
Mn	$d_1$	1,25145	0	1,25145	7,5089
	$d_2$	0	0	0	-6,50891
	$d_3$	1,47557	2,63339	1,60686	0
	$d_4$	-1,72702	-1,63339	-1,85831	0

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Table 2 (continuation)

Исходные компоненты	Коэффи- циенты	Тетраэдры, их объемы и коэффициенты трансформации			
		19	20	21	22
		$\text{Fe}_5\text{Si}_3 - \text{FeSi} -$ $- \text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{MnSi}$	$\text{FeSi} - \text{Fe}_2\text{Al}_5 -$ $- \text{MnSi} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeSi} -$ $- \text{FeSi}_2 - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeSi}_2 -$ $- \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$
Объемы		0,037221	0,047558	0,048469	0,144842
Fe	$a_1$	3,30837	-1,24428	0	0
	$a_2$	-3,8196	1,82792	2,63881	0
	$a_3$	0	-1,69241	-3,52184	-0,88303
	$a_4$	1,51124	2,10877	1,88303	1,88303
Si	$b_1$	-6,47131	0	0	0
	$b_2$	7,47131	0	-2,98837	0
	$b_3$	0	-4,06475	3,98837	1
	$b_4$	0	5,06475	0	0
Al	$c_1$	-2,6944	1,5029	1,82792	1,82792
	$c_2$	1,86648	0	-2,48852	-1,66066
	$c_3$	1,82792	2,04417	1,6606	0,83274
	$c_4$	0	-2,54707	0	0
Mn	$d_1$	3,25443	0	0	0
	$d_2$	-2,25443	0	3,00575	2,00582
	$d_3$	0	3,58928	-2,00575	-1,00582
	$d_4$	0	-2,58928	0	0

Т а б л и ц а 3

Средневзвешенный химический состав алюмосиликомарганца и тетраэдры, в которых они располагаются

Table 3. Average chemical composition of aluminosilicomanganese and tetrahedrons in which they are located

Марка сплава	Fe	Si	Al	Mn	Тетраэдр	Объем
По технологии получения АМС						
АМС-1	15	50	10	25	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeSi}_2 - \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,144842
АМС-2	14	40	5,5	40,5	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeSi} - \text{FeSi}_2 - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,048469
По технологии получения алюмосиликомарганца						
AlSiMn-10	15	50	25	10	$\text{FeAl}_3 - \text{Al} - \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,216811
AlSiMn-20	20	45	15	20	$\text{FeAl}_3 - \text{Al} - \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,216811
AlSiMn-30	20	40	10	30	$\text{Fe}_2\text{Al}_5 - \text{FeSi}_2 - \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	0,144842

$$X_i = a_i\text{Fe} + b_i\text{Si} + c_i\text{Al} + d_i\text{Mn},$$

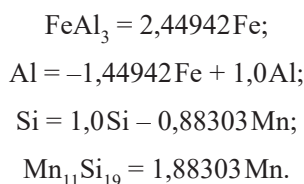
являющееся уравнением трансформации по Хизу, где  $X_i$  – количество образующейся вторичной фазы;  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ , и  $d_i$  – коэффициенты трансформации; Fe, Si, Al, Mn – количество первичных металлических компонентов в расплаве.

При анализе составов высокопроцентного алюмосиликомарганца, полученного из высококремнистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» и высоко-

козольного угля Карагандинского бассейна с позиции полученных уравнений трансформации, установлено:

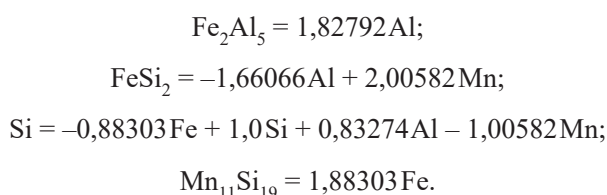
• Состав богатого алюминием сплава алюмосиликомарганца (15 % Fe; 50 % Si; 25 % Al; 10 % Mn) моделируется тетраэдром  $\text{FeAl}_3 - \text{Al} - \text{Si} - \text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$  (относительный объем  $V = 0,216811$ ), для которого уравнения трансформации для расчета равновесных соотношений вторичных компонентов через первичный компонент записываются в виде системы из четырех линейных выражений:





Отсюда следует, что данный алюмосиликомарганец в области субсолидусного состояния включает в себя, %: 36,74  $\text{FeAl}_3$ ; 3,26 Al; 41,17 Si; 18,83  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ .

• Составы низкопроцентного по алюминию алюмосиликомарганца (20 % Fe; 40 % Si; 10 % Al; 30 % Mn) ограничены тетраэдром  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{--FeSi}_2\text{--Si--Mn}_{11}\text{Si}_{19}$  (относительный объем  $V = 0,144842$ ), для которого расчет равновесных соотношений вторичных компонентов для сплавов, расположенных внутри него, осуществляется в соответствии с уравнениями трансформации (коэффициенты взяты из табл. 3) в виде системы из четырех выражений:



Образующийся сплав в области температур ниже солидуса будет включать, %: 18,28  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ; 43,57  $\text{FeSi}_2$ ; 0,49 Si и 37,66  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ . Для определения технологичности образующихся сплавов в процессе плавки по разным технологиям пересчитаны их средневзвешенные вещественные составы на четыре основных элемента системы Fe–Si–Al–Mn, которые приведены в табл. 3. С помощью этих параметров изучено фазовое строение четырехкомпонентной системы Fe–Si–Al–Mn и создана математическая модель фазовой структуры для всех элементарных политопов этой системы. Определены квазиобъемы в системе Fe–Si–Al–Mn, моделирующие составы образующихся металлических продуктов при выплавке различных марок алюмосиликомарганца в процессе восстановления марганца из марганцевой руды, а также кремния и алюминия из высокозольного угля.

Установлено, что состав богатого алюминием сплава алюмосиликомарганца  $\text{AlSiMn-10}$  (15 % Fe; 50 % Si; 25 % Al; 10 % Mn) моделируется тетраэдром  $\text{FeAl}_3\text{--Al--Si--Mn}_{11}\text{Si}_{19}$  с большим относительным объемом  $V = 0,216811$ . Составы низкопроцентного по алюминию алюмосиликомарганца из Карагандинских высокозольных углей  $\text{AlSiMn-30}$  (20 % Fe; 40 % Si; 10 % Al; 30 % Mn), а также составы сплава АМС, полученного с применением углей Экибастузского угольного бассейна, соответственно ограничены тетраэдром  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{--FeSi}_2\text{--Si--Mn}_{11}\text{Si}_{19}$  (относительный объем  $V = 0,144842$ ). Составы ранее выплавлявшегося сплава АМС с высоким (более 30 %) содержанием марганца располагаются

в области тетраэдра  $\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{--FeSi--FeSi}_2\text{--Mn}_{11}\text{Si}_{19}$  с относительно малым объемом  $V = 0,048469$ . Необходимо отметить, что составы алюмосиликомарганца, получаемые из углей Карагандинского угольного бассейна, в отличие от сплава АМС из экибастузских углей, сдвинуты в области тетраэдров с относительно большими объемами, что свидетельствует об их повышенной устойчивости и технологической предсказуемости. Учитывая вышесказанное, при выплавке сплавов надо стремиться попасть в тетраэдр, отвечающий наиболее благоприятным условиям осуществления процесса плавки и имеющий относительно большой объем, так как составы сплавов, моделируемые такими тетраэдрами, более устойчивы и технологически предсказуемы.

**Выводы.** Из приведенных теоретических данных следует подтверждение того факта, что ТДА, при котором пренебрегается сложный математический аппарат, позволяет с помощью диаграмм фазового строения многокомпонентных систем установить оптимальные области составов более технологичных сплавов. Далее, с учетом данных о температурах плавления вторичных компонентов элементарного объема можно определять относительные температуры плавления полученных сплавов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Szudio A., Jastrzebski R. Wybrane aspektu teoretyczne i praktyczne zastosowania ztoru  $\text{FeSiAl}$  w procesie obtaniania stali // *Hutnik (PRL)*. 1981. Vol. 48. No. 8 – 9. P. 371 – 375.
2. Манько В.А., Емлин Б.И., Гасик М.И. и др. Исследование и разработка технологии выплавки ферросиликоалюминия // *Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов*. – Тбилиси, 1974. С. 98 – 99.
3. Емлин Б.И., Манько В.А., Друинский М.И. и др. Выплавка ферросиликоалюминия из агломерированного боксита // *Сталь*. 1973. № 10. С. 903 – 904.
4. Бородаенко Л.Н., Такенов Т.Д., Габдуллин Т.Г. Электротермия комплексных сплавов с активными элементами. – Алма-Ата, 1990. – 120 с.
5. Толымбеков М.Ж., Ахметов А.Б. Применение комплексных ферросплавов в металлургии // *Сталь*. 2007. № 8. С. 51 – 52.
6. Медведев Г.В., Лаппо С.И., Букетов Е.А. и др. Полупромышленные опытные плавки сплава АМС (алюминий-марганец-кремний) на джездинской и каражальской марганцевых руд и экибастузского угля // *Тр. Химико-металлургического института АН КазССР*. – Алма-Ата: Наука, 1969. Т. 10. С. 144 – 151.
7. Медведев Г.В., Волков С.С., Лаппо С.И. и др. Возможность производства сплава АМС из низкосортного сырья и использование его в металлургии // *Сталь*. 1970. № 7. С. 616 – 618.
8. Друинский М.И., Жучков В.И. Получение комплексных ферросплавов из минерального сырья Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 208 с.
9. Медведев Г.В., Такенов Т.Д. Сплав АМС. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 140 с.
10. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544с.
11. Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. О термодинамическом исследовании процессов в многокомпонентных системах // *Журнал прикладной химии*. 1977. Т. 1. С. 169 – 171.
12. Свойства элементов: Справ. изд. В 2-х кн. Кн. 1 / Под ред. М.Е. Дрица. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2003. – 448 с.

13. Мухамбеталиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С., Касенов Б.К. Температурная зависимость теплоемкости, энтальпия и энтропия плавления соединений в металлической системе Fe-Si-Al-Mn // *Электрометаллургия*. 2013. № 10. С. 25 – 28.
14. Мухамбеталиев Е.К., Байсанов С.О., Байсанов А.С. Термодинамический-диаграммный анализ системы Fe-Si-Al-Mn применительно к описанию составов комплексного сплава – алюмосиликомарганца // *Электрометаллургия*. 2014. № 4. С. 30 – 35.
15. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справочник. – М: Металлургия, 1985. – 137 с.
16. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии / Б.К. Касенов, М.К. Алдабергенов, А.С. Пашинкин и др. – Караганда: Гласир, 2008. – 332 с.
17. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Трусков Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 353 с.
18. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Руководство к выполнению термодинамических расчетов. – Л.: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1975. – 66 с.
19. Алюминий и его сплавы в жидком состоянии / В.М. Денисов, В.В. Пингин, Л.Т. Антонова и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 267 с.
20. Heath D.L. Mathematical treatment of multicomponent systems // *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 1957. Vol. 40. No. 2. P. 50 – 53.

Поступила 11 декабря 2013 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. Vol. 61. No. 7, pp. 564–571.

## ANALYTICAL EXPRESSIONS FOR Fe–Si–Al–Mn METAL SYSTEM AND PHASE COMPOSITION OF ALUMOSILICOMANGANESE

*E.K. Mukhambetgaliev*<sup>1,2</sup>, *V.E. Roshchin*<sup>2</sup>, *S.O. Baisanov*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Republic of Kazakhstan

<sup>2</sup>South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

**Abstract.** Calculations of analytical expressions of Fe–Si–Al–Mn quaternary metal system and phase compositions of complex aluminosilicomanganese alloy are presented in the article. Analytical expressions were obtained by the derivation of transformation equations that show any secondary system through the primary components of the base system. The location of the melt given composition was determined from positive values of coefficients of the equations of certain polytope calculated by Heath equation. Chemical composition of the complex aluminosilicomanganese alloy obtained under semi-industrial conditions corresponds to the tetrahedron FeAl<sub>3</sub>–Al–Si–Mn<sub>11</sub>Si<sub>19</sub> with the volume equal to  $V = 0,216811$ . It was established that compositions of aluminosilicomanganese obtained from coals of the Karaganda coal basin, in contrast to the AMS alloy from Ekibastuz coals, tend to be in the region of tetrahedra with a relatively large volume. The alloy compositions modeled by such large-volume tetrahedrons are more stable and technologically predictable. Practical application of the results of the thermodynamic-diagram analysis (TDA) to the compositions of different grades of aluminosilicomanganese reduces to finding of elementary tetrahedra within which their compositions are limited, and the normative distribution of primary phases between secondary compounds for them is equal to 100 % of the considered tetrahedron. Based on the normative distribution of the primary phases between the compounds (secondary phases) located on vertices of the Fe–Si–Al–Mn tetrahedron, a metallurgical evaluation of the melts can be made. This will subsequently allow to determine the phase composition of metal products at smelting of various grades of aluminosilicomanganese and to limit the residual content of silicon and aluminum in them while using the latter in the recovery of manganese from manganese ore, as well as silicon and aluminum from high-ash coal. The derived analytical expressions for estimating the type and number of secondary phases of Fe–Si–Al–Mn system formed in it are universal and can be used both at smelting of various grades of aluminosilicomanganese and in assessing the compositions of ferrosilicoaluminum and ferrosilicomanganese.

**Keywords:** thermodynamic-diagram analysis, phase composition, metal system, elementary tetrahedron, equation transformation, complex alloy, aluminosilicomanganese.

## REFERENCES

1. Szudlo A., Jastrzebski R. Wybrane aspektu teoretyczne i praktyczne zastosowania ztoru FeSiAl w procesie obtleniania stali. *Hutnik (PRL)*, 1981, vol. 48, no. 8-9, pp. 371–375. (in Pol.)
2. Man'ko V.A., Emlin B.I., Gasik M.I. etc. Research and development of smelting technology for ferrosilicoaluminum. In: *Teoriya i praktika polucheniya i primeneniya kompleksnykh ferrosplavov* [Theory and practice of obtaining and using complex ferroalloys]. Tbilisi, 1974, pp. 98–99. (In Russ.).
3. Emlin B.I., Man'ko V.A., Druinskii M.I., Semenov V.E., Melikaev N.P. Ferrosilicoaluminum smelting from sintered bauxite. *Stal'*. 1973, no. 10, pp. 903–904. (In Russ.).
4. Borodaenko L.N., Takenov T.D., Gabdullin T.G. *Elektrotermiya kompleksnykh splavov s aktivnymi elementami* [Electrothermics of complex alloys with active elements]. Alma-Ata, 1990, 120 p. (In Russ.).
5. Tolymbekov M. Zh., Akhmetov A.B. Application of complex ferroalloys in the steel industry. *Stal'*. 2007, no. 8, pp. 51–52. (In Russ.).
6. Medvedev G.V., Lappo S.I., Buketov E.A. etc. Semi-industrial experimental melting of AMS alloy (aluminum-manganese-silicon) on the Dzhezdin and Karazhal manganese ores and Ekibastuz coal. In: *Trudy Khimiko-metallurgicheskogo instituta AN KazSSR* [Proceedings of the Chemico-Metallurgical Institute of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR]. Vol. 10. Alma-Ata: Nauka, 1969, pp. 144–151. (In Russ.).
7. Medvedev G.V., Volkov S.S., Lappo S.I., Takenov T.D., Buketov E.A. etc. Possibility of AMS alloys production from low-grade raw materials and its use in metallurgy. *Stal'*. 1970, no. 7, pp. 616–618. (In Russ.).
8. Druinskii M.I., Zhuchkov V.I. *Poluchenie kompleksnykh ferrosplavov iz mineral'nogo syr'ya Kazakhstana* [Production of complex ferroalloys from mineral raw materials of Kazakhstan]. Alma-Ata: Nauka, 1988, 208 p. (In Russ.).
9. Medvedev G.V., Takenov T.D. *Splav AMS* [AMS alloy]. Alma-Ata: Nauka, 1979, 140 p. (In Russ.).
10. Berezhnoi A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multicomponent systems of oxides]. Kiev: Naukova dumka, 1970, 544 p. (In Russ.).
11. Protsyuk A.P., Karapet'yants M.H. Thermodynamic study of processes in multicomponent systems. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1977, vol. 1, pp. 169–171. (In Russ.).
12. *Svoistva elementov: Sprav. izd.: v 2-kh kn. Kn. 1* [Elements' properties: Guide in 2 books. Book 1]. Drits M.E. ed. Moscow: Izd. Dom "Ruda i Metally", 2003, 448 p. (In Russ.).
13. Mukhambetgaliev E.K., Baisanov S.O., Baisanov A.S., Kassenov B.K. Temperature dependence of heat capacity, enthalpy and

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-7-564-571

- entropy of compounds melting in Fe-Si-Al-Mn metal system. *Elektrometallurgiya*. 2013, no. 10, pp. 25–28. (In Russ.).
14. Mukhambetgaliev E.K., Baisanov S.O., Baisanov A.S. Thermodynamic-diagram analysis of Fe-Si-Al-Mn system as applied to description of the complex alloy-alumosilicomanganese compositions. *Elektrometallurgiya*. 2014, no. 4, pp. 30–35. (In Russ.).
  15. Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii. Spravochnik* [Thermodynamic calculations in metallurgy. Guide]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 137 p. (In Russ.).
  16. Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. etc. *Metody prikladnoi termodinamiki v khimii i metallurgii* [Methods of applied thermodynamics in chemistry and metallurgy]. Karaganda: Glasir, 2008, 332 p. (In Russ.).
  17. Moiseev G.K., Vatolin N.A., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. Moscow: Metallurgiya, 1994, 353 p. (In Russ.).
  18. Morachevskii A.G., Sladkov I.B. *Rukovodstvo k vypolneniyu termodinamicheskikh raschetov* [Guide to the implementation of thermodynamic calculations]. Leningrad: LPI im. M.I. Kalinina, 1975, 66 p. (In Russ.).
  19. Denisov V.M., Pingin V.V., Antonova L.T., Istomin S.A., Pastukhov E.A., Ivanov V.V. *Alyuminii i ego splavy v zhidkom sostoyanii* [Aluminum and its alloys in liquid state.] Ekaterinburg: UrO RAN, 2005, 267 p. (In Russ.).
  20. Heath D.L. Mathematical treatment of multicomponent systems. *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 1957, vol. 40, no. 2, pp. 50–53.
- Information about the authors:**
- E.K. Mukhambetgaliev**, Research Associate of the Laboratory of Metallurgical Melts (mr.\_west@inbox.ru)
- V.E. Roshchin**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Pyrometallurgical and Foundry Technology”
- S.O. Baisanov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory of Metallurgical Melts

Received December 11, 2013