



УДК 669.18:669.046.55:669.017.3:544.015.4

DOI 10.17073/0368-0797-2023-2-206-214



Оригинальная статья

Original article

РАСКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛЮМИНИЯ В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ

Л. А. Макровец , О. В. Самойлова, Г. Г. Михайлов

Южно-Уральский государственный университет (Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76)

 makrovetc@susu.ru

Аннотация. Раскисление (снижение концентрации растворенного в жидком металле кислорода) является неотъемлемой частью технологии производства сталей. Для получения глубоко раскисленного металла на металлургических предприятиях применяется в основном алюминий. Необходимо учитывать, что легирующие элементы сталей и сплавов при определенных условиях могут выступать как элементы-раскислители, внося вклад в комплексный характер процесса раскисления. Практически все стали содержат марганец в той или иной концентрации. Изучение процессов взаимодействия в системе Fe–Mn–Al–O–C при температурах сталеварения имеет прикладное значение. В настоящей работе проводится термодинамический анализ раскислительной способности алюминия в кислородсодержащих железо-марганцевых расплавах. При этом учитывается влияние углерода на ход процесса раскисления. Эффективным в исследовании является применение методики построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM) – диаграммы, которая связывает составы жидкого металла с составами сопряженных неметаллических фаз. В ходе настоящей работы были рассчитаны изотермы растворимости кислорода в системе Fe–Mn–O для интервала температур 1550 – 1650 °С. Для системы Fe–Mn–Al–O–C (1600 °С) построены изосоставные сечения ПРKM при фиксированных концентрациях углерода в стали [C] = 0; 0,1; 0,4; 0,8 и 1,2 % (здесь и далее по массе). При одновременном присутствии марганца и алюминия в кислородсодержащем расплаве на основе железа (при промышленно значимых концентрациях [Al] 0,001 – 0,010 % и [Mn] менее 1,0 %) алюминий в жидком металле будет выступать как раскисляющий агент, а в качестве продуктов взаимодействия будут образовываться включения корунда. Комплексное раскисление алюминием и марганцем с образованием шпинели характерно только для легированных марганцем сталей, где концентрация марганца составляет более 1,5 %.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, раскислительная способность, железо-марганцевый расплав, алюминий

Для цитирования: Макровец Л.А., Самойлова О.В., Михайлов Г.Г. Раскислительная способность алюминия в железо-марганцевых углеродсодержащих расплавах. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023;66(2):206–214. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-2-206-214>

DEOXIDATION CAPACITY OF ALUMINUM IN FERROMANGANESE CARBON-CONTAINING MELTS

L. A. Makrovets , O. V. Samoilova, G. G. Mikhailov

South Ural State University (76 Lenina Ave., Chelyabinsk 454080, Russia)

 makrovetc@susu.ru

Abstract. Deoxidation (reduction of oxygen concentration dissolved in liquid metal) is an integral part of steel production technology. For obtaining deeply deoxidized metal, mainly aluminum is used at metallurgical enterprises. It should be taken into account that alloying elements of steels and alloys under certain conditions can act as deoxidizing elements, contributing to the complex nature of the deoxidation process. Almost all steels contain manganese in one concentration or another. The study of interaction processes in the Fe–Mn–Al–O–C system at steelmaking temperatures is of applied importance. In this paper, a thermodynamic analysis of the deoxidation ability of aluminum in oxygen-containing iron-manganese melts was carried out. At the same time, influence of carbon on course of the deoxidation process was taken into account. In the study, it is effective to use a technique for constructing the solubility surface of components in metal (SSCM) – a diagram that connects the compositions of liquid metal with the compositions of conjugated non-metallic phases. In the course of this work, oxygen solubility isotherms in the Fe–Mn–O system were calculated for the temperature range of 1550 – 1650 °C. For the Fe–Mn–Al–O–C (1600 °C) system, composite sections of the SSCM were constructed at fixed carbon concentrations in steel [C] = 0; 0.1; 0.4; 0.8 and 1.2 % (hereafter by weight). It is shown that with the simultaneous presence of manganese and aluminum in an oxygen-containing iron-based melt (at industrially significant concentrations [Al] = 0.001 – 0.010 % and [Mn] – less than 1.0 %), aluminum in the liquid metal will act as a deoxidizing agent, and corundum inclusions will be formed as interaction products. Complex deoxidation by aluminum and manganese with the formation of spinel is typical only for manganese-alloyed steels, where the concentration of manganese is more than 1.5 %.

Keywords: thermodynamic modeling, deoxidation capacity, iron-manganese melt, aluminum

For citation: Makrovets L.A., SamoiloVA O.V., Mikhailov G.G. Deoxidation capacity of aluminum in ferromanganese carbon-containing melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(2):206–214. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-2-206-214>

ВВЕДЕНИЕ

Раскисление – один из важнейших технологических процессов при производстве сталей. Именно на этом этапе определяется количество остаточного кислорода в металле, формируются оксидные неметаллические включения (НВ), размер, форма и состав которых во многом определяют качество выпускаемой металлопродукции. Для раскисления большинства сталей практически обязательным условием является применение алюминия, благодаря его относительной дешевизне, возможности получения глубоко раскисленного металла и технологическому удобству использования [1]. На производстве обычно проводится комплексное раскисление, где наряду с алюминием в жидкий металл вводятся и другие раскислители (Si–Mn, Si–Ca и др.) [2; 3]. На ход процесса раскисления также влияет состав стали. Легирующие элементы в определенных условиях могут выступать как элементы-раскислители, что не всегда желательно для производства качественного металла. С учетом того, что практически все стали содержат марганец (от 0,4 до 20,0 % (здесь и далее по массе) в зависимости от марки стали), изучение процессов взаимодействия элементов в системе Fe–Mn–Al–O–C при температурах сталеварения является актуальным.

В работах [4; 5] показано, что марганец усиливает раскислительную способность алюминия, если содержание алюминия не превышает 0,05 %. В работе [6] не отмечается значительного влияния марганца на раскислительную способность алюминия. Механизм раскисления при одновременном присутствии марганца и алюминия в углеродсодержащем расплаве на основе железа требует уточнений и дальнейших исследований.

Для оценки раскислительной способности элементов в жидкой стали была разработана методика построения поверхности растворимости компонентов в металле (ПРKM), базирующаяся на термодинамическом моделировании процессов взаимодействия компонентов в расплаве металла [7; 8]. Рассматриваемая методика представляет собой диаграмму, связывающую составы жидкого металла с составами сопряженных неметаллических фаз. Таким образом, фактически ПРKM – это диаграмма стабильности фаз НВ, определяющая концентрационные границы областей формирования оксидных соединений в зависимости от состава металлического расплава (включая концентрацию растворенного в жидком железе кислорода). Это позволяет учитывать градиент концентраций по ходу процесса раскисления, что говорит о широкой области применимости проводимого термодинамического моделирования.

Целью настоящей работы является термодинамический анализ раскислительной способности алюминия в железо-марганцевых углеродсодержащих расплавах методом построения ПРKM системы Fe–Mn–Al–O–C при температуре 1600 °C и концентрациях углерода [C] 0; 0,1; 0,4; 0,8 и 1,2 %.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Подробно методика расчета ПРKM описана в работе [9], но кратко ее можно представить следующим образом. Определяется количество химических реакций, протекающих в металлическом расплаве исследуемой системы при взаимодействии элементов с растворенным в жидком металле кислородом. Для каждой из реакций записывается константа равновесия, включающая активности участвующих веществ. Активности компонентов металлического расплава определяются через их равновесные концентрации и параметры взаимодействия первого порядка по Вагнеру. Активности компонентов оксидного расплава (в случае рассмотрения возможности образования жидких НВ) описываются, используя выбранную термодинамическую модель. Активности компонентов твердого раствора оксидов и/или шпинелей (в случае возможности образования твердых растворов в качестве сложных НВ) рассматриваются через выбранную термодинамическую модель, оптимальную для рассматриваемой системы. Активности чистых твердых веществ (в случае образования чистых оксидов в качестве НВ) принимаются равными единице. Активности компонентов газовой фазы выражаются через парциальные давления, при этом общее давление в системе принимается 1 атм. (0,1 МПа). Записывается система уравнений, где в качестве неизвестных величин выступают концентрации компонентов жидких металла и оксидных НВ (оксидного расплава), составы твердых растворов оксидов и/или шпинелей, а также парциальные давления компонентов газовой фазы. Полученные при расчете результаты представляются графически в виде диаграммы, связывающей составы жидкого металла с составами образующихся при раскислении неметаллических включений.

Для расчета ПРKM системы Fe–Mn–Al–O–C необходимо рассмотреть предварительно ПРKM систем Fe–Al–O и Fe–Mn–O. Для системы Fe–Al–O ПРKM была построена ранее в работе [7]. Для системы Fe–Mn–O ПРKM была рассчитана в ходе настоящей работы для интервала температур 1550 – 1650 °C.

Ключевой для построения ПРKM системы Fe–Mn–O является реакция взаимодействия между марганцем

и кислородом (растворенных в жидком железе) с образованием в качестве продукта взаимодействия твердых частиц MnO. В табл. 1 представлены константы равновесия этой реакции для температуры 1600 °С, которые находятся в пределах –1,335 [10], –1,353 [17], –1,253 [14], за исключением значений –0,942 [15] и –1,760 [16]. В настоящей работе было использовано $\lg K_{[\text{MnO}]} = -1,265$ при температурной зависимости, приведенной в работах [11; 12].

Используемые при расчете ПРКМ Fe–Mn–O и Fe–Mn–Al–O–C зависимости для констант равновесия реакций от температуры приведены в табл. 2. Сведения о возможных продуктах взаимодействия в исследуемых системах были определены,

Т а б л и ц а 1

Температурные зависимости для константы равновесия реакции $[\text{MnO}] = [\text{Mn}] + [\text{O}]$

Table 1. Temperature dependences for the equilibrium constant of the reaction $[\text{MnO}] = [\text{Mn}] + [\text{O}]$

$\lg K = -A/T + B$	$\lg K (1600\text{ }^\circ\text{C})$	Источник
$-15\ 049/T + 6,700$	–1,335	[10]
$-15\ 050/T + 6,770$	–1,265	[11; 12]
$-14\ 880/T + 6,670$	–1,274	[13]
$-11\ 900/T + 5,100$	–1,253	[14]
$-25\ 270/T + 12,550$	–0,942	[15]
$-10\ 900/T + 4,060$	–1,760	[16]
$-15\ 015/T + 6,664$	–1,353	[17]

исходя из диаграмм состояния систем FeO–MnO и FeO–MnO–Al₂O₃ [19]. Активности компонентов оксидных расплавов (FeO, MnO) и (FeO, MnO, Al₂O₃) рассчитывали по теории субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой приведены в табл. 3. Активности компонентов твердого раствора оксидов $[\text{FeO}, \text{MnO}]_{\text{тв.р}}$ в системе Fe–Mn–O рассчитывали с использованием теории регулярных ионных растворов ($Q_{12} = +5034$ Дж/моль [19]). При моделировании фазовых равновесий с участием твердых растворов оксидов с использованием теории регулярных ионных растворов в системе Fe–Mn–Al–O–C учитывали, что оксид FeO неограниченно растворяется в оксиде MnO ($Q_{12} = +5034$ Дж/моль), а соединение Al₂O₃ ограниченно растворяется в оксиде MnO ($Q_{22} = +17\ 713$ Дж/моль). Принимали, что в твердом растворе $[\text{FeO}, \text{MnO}]_{\text{тв.р}}$ частично растворяется оксид Al₂O₃ [19], то есть твердый раствор оксидов будет состоять из оксидов железа, марганца и следов оксида алюминия. Твердый раствор шпинелей $[\text{FeAl}_2\text{O}_4, \text{MnAl}_2\text{O}_4]_{\text{тв.р}}$ рассчитывали с использованием теории совершенных растворов.

Параметры взаимодействия первого порядка по Вагнеру для расчета активностей компонентов металлического расплава приведены в табл. 4. В работе [24] был проведен анализ влияния параметра взаимодействия e_{O}^{Mn} в интервале от –0,01 до –0,07 на раскислительную способность марганца. Влияние параметра усиливается при концентрациях марганца в жидком металле более 1%. Согласно проведенным расчетам снижение параметра e_{O}^{Mn} до –0,07 приводит к сдвигу максимальной раскислительной способности марганца в сторону меньших его

Т а б л и ц а 2

Температурные зависимости для констант равновесия реакций, протекающих в металлическом расплаве систем Fe–Mn–O и Fe–Mn–Al–O–C

Table 2. Temperature dependences for the equilibrium constants of reactions in a metal melt of the Fe–Mn–O and Fe–Mn–Al–O–C systems

Химическая реакция	$\lg K = -A/T + B$	Источник
$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$-6320/T + 4,734$	[9]
$(\text{MnO}) = [\text{Mn}] + [\text{O}]$	$-12\ 209/T + 5,450$	настоящая работа
$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$-58\ 383/T + 18,063$	[7]
$[\text{FeO}]_{\text{тв.р}} = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$-8069/T + 5,800$	[9]
$[\text{MnO}]_{\text{тв.р}} = [\text{Mn}] + [\text{O}]$	$-15\ 050/T + 6,770$	[11; 12]
$[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{тв.р}} = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$-64\ 000/T + 20,480$	[9]
$[\text{FeAl}_2\text{O}_4]_{\text{тв.р}} = [\text{Fe}] + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$-76\ 069/T + 27,365$	[7]
$[\text{MnAl}_2\text{O}_4]_{\text{тв.р}} = [\text{Mn}] + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}]$	$-79\ 472/T + 26,102$	настоящая работа
$\{\text{CO}\} = [\text{C}] + [\text{O}]$	$-1168/T - 2,070$	[18]
$\{\text{CO}_2\} = [\text{C}] + 2[\text{O}]$	$-9616/T + 2,510$	[18]

П р и м е ч а н и е. В круглых скобках представлены компоненты оксидного расплава; в квадратных – металлического расплава; в прямых скобках указаны твердые соединения; в фигурных скобках – газовая фаза.

Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов (оксидный расплав) [19]

Table 3. Energy parameters of the theory of subregular ionic solutions (oxide melt) [19]

Система	Q_{ijk} , Дж/моль		
FeO–MnO	$Q_{1112} = +4792$	$Q_{1122} = -6194$	$Q_{1222} = +3563$
FeO–Al ₂ O ₃	$Q_{1113} = +212$	$Q_{1133} = -21\,502$	$Q_{1333} = -11\,091$
MnO–Al ₂ O ₃	$Q_{2223} = -25\,896$	$Q_{2233} = -97\,396$	$Q_{2333} = -54\,166$
FeO–MnO–Al ₂ O ₃	$Q_{1123} = -53\,208$	$Q_{1223} = -82\,223$	$Q_{1233} = -124\,166$

Параметры взаимодействия первого порядка в жидком железе (e_j^i) при 1600 °С

Table 4. First-order interaction parameters in liquid iron (e_j^i) at 1600 °С

Элемент i	Элемент j			
	Mn	Al	O	C
Mn	0 [20]	+0,024*	-0,083 [17]	-0,070 [20]
Al	+0,012 [21]	+0,045 [22]	-1,980 [22]	+0,091 [20]
O	-0,021 [17]	-1,170 [23]	-0,200 [22]	-0,450 [20]
C	-0,012 [20]	+0,043 [20]	-0,340 [20]	+0,140 [20]

Примечание. * – данные, полученные в настоящей работе.

концентраций (примерно 6–7 %), что не согласуется с экспериментальными данными [11; 15; 25]. Поэтому было использовано значение $e_0^{Mn} = -0,021$ [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты расчета координат ПРКМ системы Fe–Mn–O: в области I определены составы жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом (О.р.) переменного состава (FeO, MnO); в области II – с твердым раствором оксидов [FeO, MnO]_{тв.р.}. Для концентрации марганца 0,1 % ($\lg[Mn] = -1$) в качестве НВ в металле образуется оксидный расплав, концентрация ионов железа $x_{Fe^{2+}}$ в этом расплаве согласно расчетам составляет 0,791 для температуры 1600 °С. Для области образования твердого раствора оксидов в качестве НВ (рис. 1, область II) при концентрации марганца 0,5 % ($\lg[Mn] = -0,3$) для температуры 1600 °С ионная доля железа в твердом растворе составляет 0,229; при 1,0 % ($\lg[Mn] = 0$) значение $x_{Fe^{2+}}$ снижается до 0,120; при 10 % ($\lg[Mn] = 1$) $x_{Fe^{2+}} = 0,011$. На основании проведенного термодинамического анализа можно сделать вывод о слабой раскислительной способности марганца в жидком железе и достаточно высокой концентрации ионов железа в продуктах раскисления.

При сравнении расчетных линий и экспериментальных точек (рис. 1) видно, что наибольшее совпадение имеется с данными работы [11]. Наименьшая раскислительная способность марганца в жидком железе опре-

делена в работе [24], что противоречит как настоящей работе, так и большинству экспериментальных данных [11; 15; 25].

В работах [27; 28] можно встретить результаты моделирования равновесных концентраций кислорода

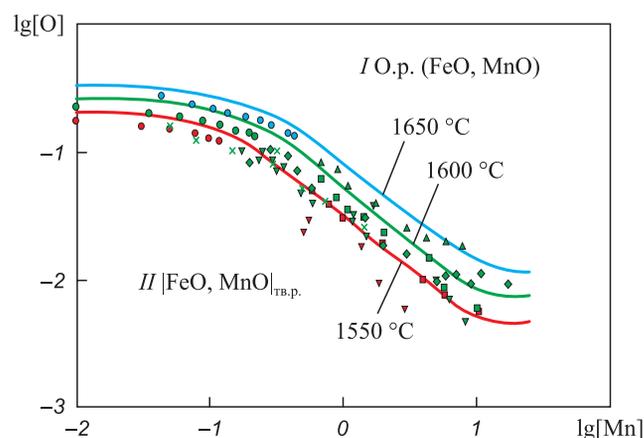


Рис. 1. Фазовые равновесия в жидком металле системы Fe–Mn–O (расчет в сравнении с литературными данными) при температуре 1550 (■ – [11], ● – [12], ▼ – [15]), 1600 (■ – [11], ● – [12], ▼ – [15], ▲ – [24], ◆ – [25], × – [26]) и 1650 °С (● – [12])

Fig. 1. Phase equilibria in the liquid metal of the Fe–Mn–O system (calculation in comparison with literature data) at a temperature of 1550 (■ – [11], ● – [12], ▼ – [15]), 1600 (■ – [11], ● – [12], ▼ – [15], ▲ – [24], ◆ – [25], × – [26]) and 1650 °С (● – [12])

для системы Fe–Mn–O. Отметим, что по расчетам из работы [27] максимум раскислительной способности марганца не наступает даже при [Mn] = 50 %. Результаты моделирования, полученные в настоящей работе, согласуются с экспериментальными данными работ [11; 24; 25] и с расчетными данными [28], где максимум раскислительной способности марганца приходится на 10 – 15 % [Mn].

На рис. 2 приведено изотермическое (1600 °C) сечение ПРКМ системы Fe–Mn–Al–O–C: в области I определены составы жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом переменного состава (FeO, MnO, Al₂O₃); в области II – с твердым раствором оксидов (Тв. р. ок.) |FeO, MnO, Al₂O₃|_{тв.р.}; в области III – с твердым раствором шпинелей |FeAl₂O₄, MnAl₂O₄|_{тв.р.}; в области IV – с корундом; в области V – с газовой фазой {CO, CO₂}.

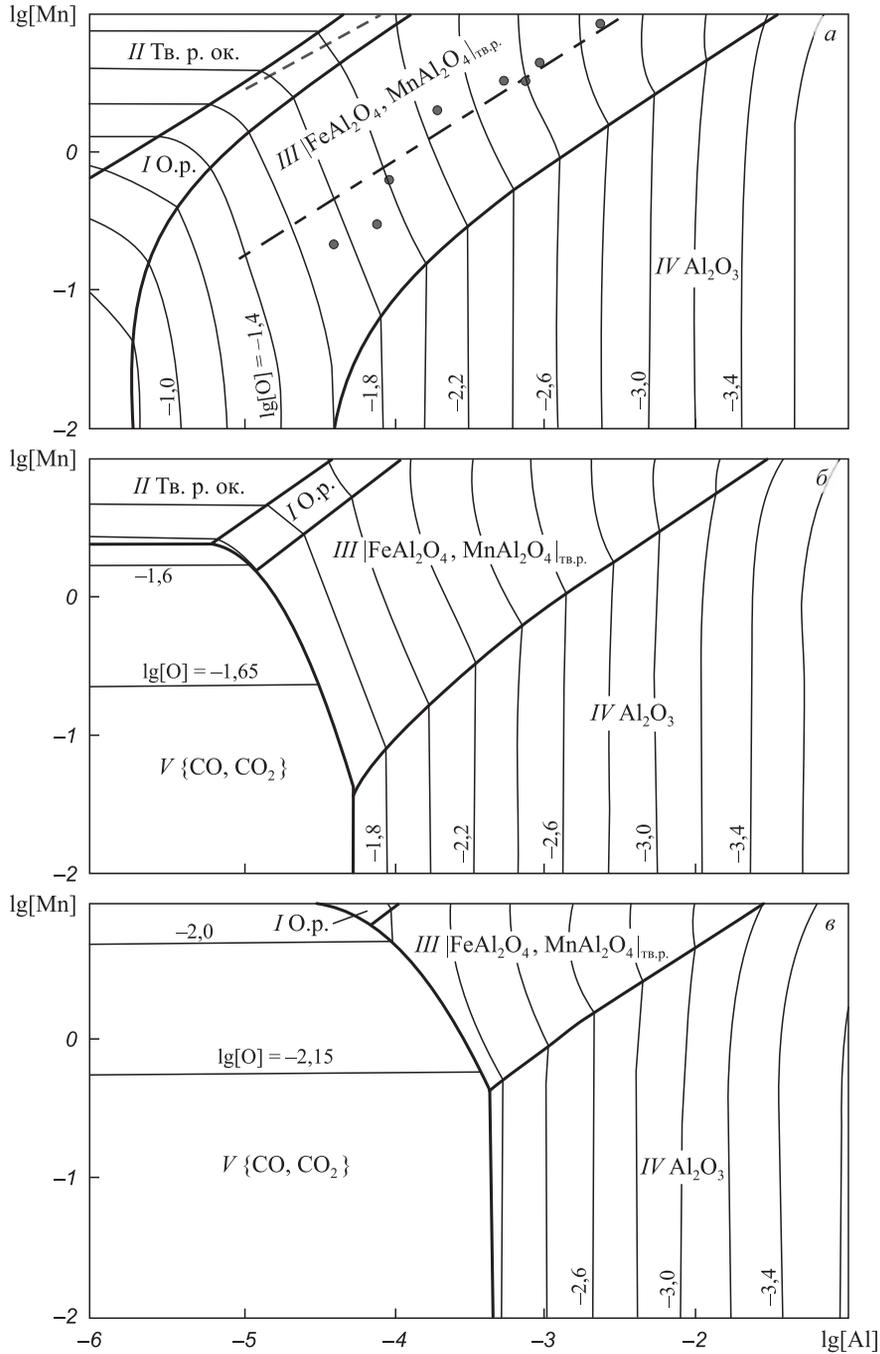


Рис. 2. Фазовые равновесия в жидком металле при температуре 1600 °C для системы Fe–Mn–Al–O–C и содержания [C] 0 (а), 0,1 (б), 0,4 % (в) (приведены ● – экспериментальные данные [11]; - - - граница равновесия «оксидный расплав – твердый раствор шпинелей» и - · - · - граница равновесия «твердый раствор шпинелей – корунд» [29])

Fig. 2. Phase equilibria in the liquid metal at 1600 °C for the Fe–Mn–Al–O–C system and [C] = 0 (a); 0.1 (b); 0.4 % (c) (● – experimental data [11]; - - - equilibrium boundary “oxide melt – solid solution of spinels” and - · - · - equilibrium boundary “solid solution of spinels – corundum” [29])

При $[C] = 0 \%$ (рис. 2, *a*) для $[Al]$ более $10^{-4} \%$ образование жидких оксидных НВ (О.р.) и твердого раствора оксидов в процессе раскисления термодинамически маловероятно. Для $[Mn]$ менее $1,0 \%$ при промышленно значимых концентрациях алюминия $[Al] = 0,001 - 0,010 \%$ основным НВ в металле будет корунд. Для концентраций $[Mn]$ более $1,5 \%$ при тех же самых концентрациях алюминия появляется возможность образования частиц твердого раствора шпинелей, а при $[Mn] = 10 \%$ частицы шпинели становятся доминирующими НВ. При этом надо отметить, что для концентраций марганца $2,5 \%$ ($\lg[Mn] = 0,4$) и алюминия $0,005 \%$ ($\lg[Al] = -2,3$) мольная доля $x_{FeAl_2O_4}$ в шпинели $|FeAl_2O_4, MnAl_2O_4|_{тв.р.}$ составляет $0,031$; для концентраций марганца порядка 10% ($\lg[Mn] = 1$) и той же концентрации алюминия $x_{FeAl_2O_4} = 0,007$. Таким образом, при значимых концентрациях алюминия возможность образования НВ с герцинитом ничтожно мала.

В присутствии углерода (рис. 2, *б, в*) в системе возможно образование газовой фазы $\{CO, CO_2\}$. Чем больше концентрация углерода, тем область равновесия жидкого металла с газом становится обширнее. Однако границы рассматриваемой области согласно термодинамическому моделированию смещены в сторону малых концентраций алюминия. Таким образом, при введении алюминия в углеродсодержащий железо-марганцевый расплав для концентраций алюминия $[Al] = 0,001 - 0,010 \%$ в качестве основных НВ будут выступать частицы твердого раствора шпинелей (область III) и корунда (область IV), при этом в шпинели $|FeAl_2O_4, MnAl_2O_4|_{тв.р.}$ значение $x_{FeAl_2O_4}$ не будет превышать $0,05$. В указанном интервале концентраций алюминия образование жидких оксидных НВ (О.р.), твердого раствора оксидов и газовой фазы будет термодинамически маловероятно.

Согласно проведенной термодинамической оценке алюминий обладает более сильной раскислительной способностью по сравнению с марганцем в жидком железе.

Так, для достижения концентрации кислорода в металле $0,01 \%$ ($\lg[O] = -2$) требуется всего лишь $0,0002 \%$ алюминия, в то время как марганца необходимо $7,6 \%$.

Комплексное раскисление алюминием и марганцем с образованием в качестве НВ твердого раствора шпинелей (область III) для $[Al] = 0,001 - 0,010 \%$ характерно только для сталей, легированных марганцем (концентрация марганца должна быть более $1,5 \%$). При более низких концентрациях марганца алюминий будет выступать основным элементом-раскислителем с образованием корунда в качестве НВ.

По результатам моделирования минимальное содержание кислорода $[O]_{\min}$ составляет $0,00016 \%$ и соответствует $[Al] = 0,32 \%$, что сопоставимо с расчетными данными работы [28], согласно которым $[O]_{\min} = 0,00020 \%$ наблюдается при $[Al] = 0,63 \%$. Также расчет по очередности фазообразования хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [30].

На рис. 2, *a* приведены экспериментальные данные работ [11; 29]. Экспериментальные точки работы [11] относятся к НВ в виде алюминатов марганца и железа, что согласуется с проведенным в настоящей работе моделированием. Имеется небольшое отличие расчетов от данных работы [29] по концентрационным границам области существования твердого раствора шпинелей, однако угол наклона линий одинаков, что говорит о схожей трактовке характера раскисления, реализующегося в системе.

Отдельно были рассмотрены фазовые равновесия в исследуемой системе для концентраций, характерных для стали Гадфильда. Эта сталь отличается повышенной прочностью и износостойкостью не только благодаря концентрации углерода порядка $0,8 - 1,2 \%$, но и высокой концентрации марганца (примерно 13%) [31; 32]. На рис. 3 приведено изотермическое сечение ($1600 \text{ }^\circ\text{C}$) ПРКМ системы Fe–Mn–Al–O–C для концентраций углерода $0,8$ и $1,2 \%$. Обозначения на рис. 3 совпадают с обозначениями на рис. 2.

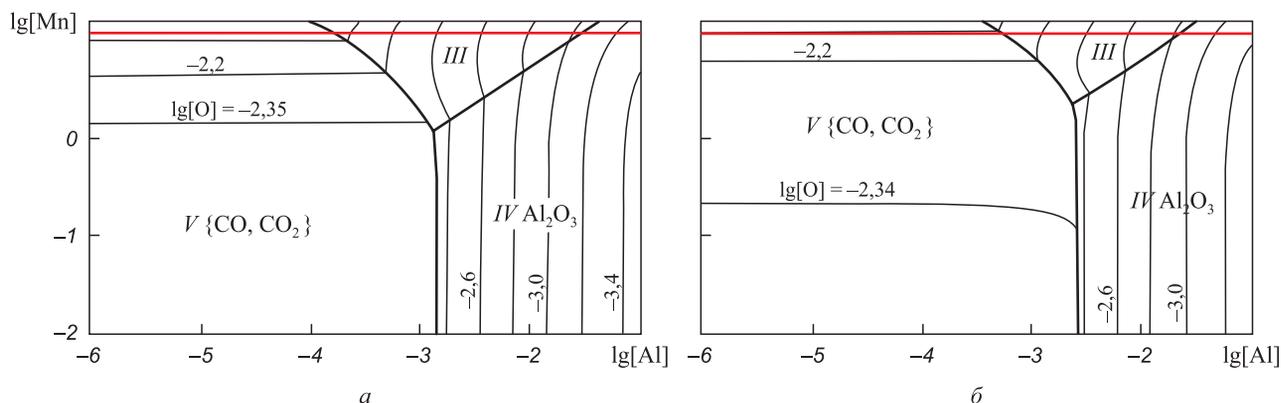


Рис. 3. Фазовые равновесия в жидком металле при температуре $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ для системы Fe–Mn–Al–O–C и содержании $[C]$ $0,8$ (*a*), $1,2 \%$ (*б*) (красной линией обозначена $[Mn] = 13 \%$ ($\lg[Mn] = 1,114$))

Fig. 3. Phase equilibria in a liquid metal at $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ for the Fe–Mn–Al–O–C system and $[C] = 0.8$ (*a*) and 1.2% (*б*) (red line indicates the $[Mn] = 13 \%$ ($\lg[Mn] = 1,114$))

Согласно полученным расчетам для высокоуглеродистой высокомарганцевой стали Гадфильда при $[Al] = 0,001 - 0,010 \%$ характерно комплексное раскисление с образованием частиц твердого раствора шпинелей $[FeAl_2O_4, MnAl_2O_4]_{тв.р.}$. При меньших концентрациях алюминия в расплаве возможно образование газовой фазы $\{CO, CO_2\}$, что крайне нежелательно (при больших концентрациях алюминия возможно образование корунда).

На рис. 4 приведены результаты расчета изосоставных сечений ПРКМ (1600 °C) системы Fe–Mn–Al–O при $[Mn] = 0; 10; 20$ и 30% . Видно, что результаты моделирования согласуются с данными работы [33].

Значительное увеличение концентрации марганца практически не влияет на раскислительную способность алюминия в железо-марганцевых расплавах (рис. 4). Максимум раскислительной способности для всех четырех концентраций марганца приходится на концентрацию алюминия примерно $0,3 \%$. При этом с увеличением концентрации $[Mn]$ незначительно повышается концентрация остаточного кислорода в системе (от $[O]_{min} = 0,00020 \%$ при $[Mn] = 10 \%$ до $[O]_{min} = 0,00032 \%$ при $[Mn] = 30 \%$). Таким разбросом значений по концентрации кислорода можно пренебречь.

Выводы

Проведен термодинамический анализ раскислительной способности алюминия в железо-марганцевых углеродсодержащих расплавах методом построения ПРКМ системы Fe–Mn–Al–O–C при температуре 1600 °C и $[C] = 0; 0,1; 0,4; 0,8; 1,2 \%$. Показано, что алюминий обладает большей раскислительной способностью по сравнению с марганцем в жидком железе и образовании корунда в жидкой стали при введении алюминия в углеродсодержащий железо-марганцевый расплав наиболее вероятно. Однако для концентраций марганца более

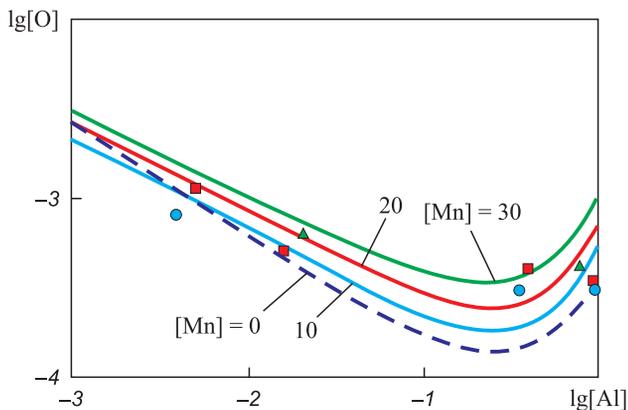


Рис. 4. Изосоставные сечения ПРКМ (1600 °C) системы Fe–Mn–Al–O при содержании $[Mn] 0; 10$ (●); 20 (■) и 30 (▲) %

Fig. 4. Isocompositional sections of the SSCM (1600 °C) of the Fe–Mn–Al–O system at $[Mn] = 0; 10$ (●); 20 (■) and 30 (▲) %

$1,5 \%$ при промышленно значимых концентрациях алюминия ($0,001 - 0,010 \%$) возможен и комплексный характер раскисления в системе с образованием частиц $[FeAl_2O_4, MnAl_2O_4]_{тв.р.}$, где мольная доля $FeAl_2O_4$ не будет превышать $0,05$. В присутствии углерода в системе возможно образование газовой фазы $\{CO, CO_2\}$ (чем больше концентрация углерода, тем область равновесия жидкого металла с газом становится обширнее). Однако границы этой области согласно термодинамическому моделированию смещены в сторону ультрамалых концентраций алюминия. Согласно полученным расчетам для высокоуглеродистой высокомарганцевой стали Гадфильда при $[Al] = 0,001 - 0,010 \%$ характерно комплексное раскисление с образованием частиц твердого раствора шпинелей $[FeAl_2O_4, MnAl_2O_4]_{тв.р.}$. Анализ результатов расчета изосоставных сечений ПРКМ при температуре 1600 °C системы Fe–Mn–Al–O для $[Mn] = 0, 10, 20$ и 30% показал, что увеличение концентрации марганца практически не влияет на раскислительную способность алюминия в железо-марганцевых расплавах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Paek M.K., Jang J.M., Kang Y.B., Pak J.J. Aluminum deoxidation equilibria in liquid iron: Part I. Experimental. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2015;46(4): 1826–1836. <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0368-0>
2. Харлашин П.С., Носенко О.А., Яценко А.Н. Разработка рациональной технологии раскисления спокойных марок стали. *Вісник Приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки*. 2011;2(23):52–55.
Kharlashin P.S., Nosenko O.A., Yatsenko A.N. Development of rational deoxidation technology for dead-melted steel grades. *Visnik Priazov'skogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu. Seriya: Tekhnichni nauki*. 2011;2(23):52–55. (In Russ.).
3. Shapovalov A.N., Dema R.R., Nefed'ev S.P. Improving the efficiency of steel de-oxidation at the Ural steel. *Materials Science Forum*. 2020;989:400–405. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.400>
4. Якушев А.М., Михайлов Э.Н., Кудрин В.А. Исследование раскисления стали комплексными раскислителями. В кн.: *Производство стали и стальное литье*. Москва: Металлургия; 1969:163–170.
Yakushev A.M., Mikhailov E.N., Kudrin V.A. Study of steel deoxidation by complex deoxidizers. In: *Steel Production and Steel Casting*. Moscow: Metallurgiya; 1969:163–170. (In Russ.).
5. Новохатский И.А., Белов Б.Ф. К термодинамике комплексного раскисления алюминием марганцовистого железа. *Известия АН СССР. Металлы*. 1969;(5):41–46.
Novokhatskii I.A., Belov B.F. On thermodynamics of complex aluminum deoxidation of manganese iron. *Izvestiya AN SSSR. Metallurgy*. 1969;(5):41–46. (In Russ.).
6. Fischer W.A., Bardenheuer P.W. Die Gleichgewichte zwischen mangan-, aluminium- und sauerstoffhaltigen Eisenschmelzen und ihren Schlacken im Mangan (II)-oxy-

- dtiegel bei 1530 bis 1700 °C. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1968;39(9):637–643. (In Germ.).
<https://doi.org/10.1002/srin.196803570>
7. Михайлов Г.Г., Самойлова О.В., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование изотерм растворимости кислорода в жидком металле системы Fe–Mg–Al–O. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019;62(8):639–645.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-8-639-645>
Mikhailov G.G., Samoilova O.V., Makrovets L.A., Smirnov L.A. Thermodynamic modeling of isotherms of oxygen solubility in liquid metal of Fe–Mg–Al–O system. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019;62(8):639–645. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-8-639-645>
 8. Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V. Phase equilibria in a liquid metal of Fe–La–Ce–O system at 1600 °C. *Solid State Phenomena*. 2020;299:468–474.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.468>
 9. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. Москва: ИД МИСиС; 2009: 520.
Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems*. Moscow: ID MISiS; 2009:520. (In Russ.).
 10. Ohta H., Suito H. Activities of MnO in CaO–SiO₂–Al₂O₃–MnO (<10 Pct)–Fe₂O (<3 pct) slags saturated with liquid iron. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1995;26(2): 295–303. <https://doi.org/10.1007/bf02660972>
 11. Dimitrov S., Weyl A., Janke D. Control of the manganese-oxygen reaction in pure iron melts. *Steel Research*. 1995; 66(3):87–92. <https://doi.org/10.1002/srin.199501092>
 12. Chipman J., Gero J.B., Winhler T.B. The manganese equilibrium under simple oxide slags. *Transactions of AIME*. 1950; 188:341–345.
 13. *Steelmaking Data Sourcebook, Japan Society for the Promotion of Science*. The 19th Committee on Steelmaking. New York: Gordon and Breach Science Publishers; 1988:125.
 14. Shibata H., Tanaka T., Kimura K., Kitamura S.-Y. Composition change in oxide inclusions of stainless steel by heat treatment. *Ironmaking and Steelmaking*. 2010;37(7):522–528.
<https://doi.org/10.1179/030192310x12700328925903>
 15. Линчевский Б.В., Самарин А.М. Растворимость кислорода в расплавах железа с марганцем. *Известия АН СССР. ОТН*. 1957;(2):9–18.
Linchevskii B.V., Samarina A.M. Oxygen solubility in iron-manganese melts. *Izvestiya AN SSSR. OTN*. 1957;(2):9–18. (In Russ.).
 16. Лузгин В.П., Вишкарев А.Ф., Явойский В.И. Определение раскислительной способности элементов методом электродвижущих сил. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1963;6(9):50–54.
Luzgin V.P., Vishkarev A.F., Yavoiskii V.I. Determination of deoxidizing ability of elements by the method of electromotive forces. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1963;6(9):50–54. (In Russ.).
 17. Li S., Cheng G., Yang L., Chen L., Yan Q., Li C.A. A thermodynamic model to design the equilibrium slag compositions during electroslag remelting process: Description and verification. *ISIJ International*. 2017;57(4):713–722.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2016-655>
 18. Fuwa T., Chipman J. The carbon–oxygen equilibria in liquid iron. *Transactions of AIME*. 1960;218:887–891.
 19. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Самойлова О.В. Термодинамическое моделирование диаграмм состояния двойных и тройных оксидных систем, принадлежащих к системе FeO–MgO–MnO–Al₂O₃. *Новые огнеупоры*. 2020;(6): 47–50. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-6-47-50>
Mikhailov G.G., Makrovets L.A., Samoilova O.V. Thermodynamic modeling of phase diagrams of binary and ternary oxide systems belonging to the FeO–MgO–MnO–Al₂O₃ system. *Novye огнеупоры*. 2020;(6):47–50. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-6-47-50>
 20. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. *Metal Science*. 1974;8(1):298–310.
<https://doi.org/10.1179/msc.1974.8.1.298>
 21. Ren Q., Zhang L. Effect of cerium content on inclusions in an ultra-low-carbon aluminum-killed steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2020;51(2):589–600.
<https://doi.org/10.1007/s11663-020-01779-y>
 22. Park J.H., Todoroki H. Control of MgO·Al₂O₃ spinel inclusions in stainless steels. *ISIJ International*. 2010;50(10): 1333–1346. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.50.1333>
 23. Itoh H., Hino M., Ban-Ya S. Assessment of Al deoxidation equilibrium in liquid iron. *Tetsu-to-Hagané*. 1997;83(12):773–778.
https://doi.org/10.2355/tetsutohagané1955.83.12_773
 24. Janke D., Fischer W.A. Gleichgewichte von Chrom und Mangan mit Sauerstoff in Eisenschmelzen bei 1600 °C. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1976;47(3):147–151. (In Germ.). <https://doi.org/10.1002/srin.197603795>
 25. Шевцов В.Е., Меркер Э.Э., Лузгин В.П. Термодинамика растворов кислорода в железо-марганцевых расплавах. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1987;30(7):1–3.
Shevtsov V.E., Merker E.E., Luzgin V.P. Thermodynamics of oxygen solutions in iron-manganese melts. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1987;30(7):1–3. (In Russ.).
 26. Hilty D.C., Crafts W. Solubility of oxygen in liquid iron containing silicon and manganese. *Transactions of AIME*. 1950; 188:425–436.
 27. Jung I.-H., Decterov S.A., Pelton A.D. A thermodynamic model for deoxidation equilibria in steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2004;35(3):493–507.
<https://doi.org/10.1007/s11663-004-0050-4>
 28. Paek M.-K., Do K.-H., Kang Y.-B., Jung I.-H., Pak J.-J. Aluminum deoxidation equilibria in liquid iron: Part III – Experiments and thermodynamic modeling of the Fe–Mn–Al–O system. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016; 47(5):2837–2847.
<https://doi.org/10.1007/s11663-016-0728-4>
 29. Kong L., Deng Z., Zhu M. Formation and evolution of non-metallic inclusions in medium Mn steel during secondary refining process. *ISIJ International*. 2017;57(9):1537–1545.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-118>
 30. Schürmann E., Bannenberg N. Die kombinierten Desoxidationsgleichgewichte mit Mangan, Aluminium und Silicium sowie ihre Bedeutung für die Einschlusßbildung. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1984;55(10):455–462. (In Germ.).
<https://doi.org/10.1002/srin.198405375>
 31. Sabzi M., Farzam M. Hadfield manganese austenitic steel: A review of manufacturing processes and properties. *Materials Research Express*. 2019;6(10):1065c2.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3ee3>

32. Колокольцев В.М., Вдовин К.Н., Чернов В.П., Феоктистов Н.А., Горленко Д.А., Дубровин В.К. Исследование механизмов абразивного и ударно-абразивного изнашивания высокомарганцевой стали. *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2017;15(2):54–62.
<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-2-54-62>

Kolokol'tsev V.M., Vdovin K.N., Chernov V.P., Feoktistov N.A., Gorlenko D.A., Dubrovin V.K. Study of abrasive

and impact and abrasive wear mechanisms of high manganese steel. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2017;15(2): 54–62. (In Russ.).

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2017-15-2-54-62>

33. Nishigaki R., Matsuura H. Al deoxidation equilibrium of Fe–10–30 mass % Mn melt at 1873 K. *Tetsu-to-Hagané*. 2019;105(3):369–372.

<https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.tetsu-2018-118>

Сведения об авторах

Information about the Authors

Лариса Александровна Макровец, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет

ORCID: 0000-0001-8581-1475

E-mail: makrovetcla@susu.ru

Ольга Владимировна Самойлова, к.х.н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет

ORCID: 0000-0002-9514-3201

E-mail: samoylova_o@mail.ru

Геннадий Георгиевич Михайлов, д.т.н., профессор, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет

ORCID: 0000-0001-5535-4875

E-mail: mikhailovgg@susu.ru

Larisa A. Makrovets, Engineer of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University

ORCID: 0000-0001-8581-1475

E-mail: makrovetcla@susu.ru

Ol'ga V. Samoilova, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University

ORCID: 0000-0002-9514-3201

E-mail: samoylova_o@mail.ru

Gennadii G. Mikhailov, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Senior Researcher of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University

ORCID: 0000-0001-5535-4875

E-mail: mikhailovgg@susu.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

Л. А. Макровец – проведение расчетов, обсуждение результатов.

О. В. Самойлова – обсуждение результатов; написание, редактирование и оформление текста.

Г. Г. Михайлов – постановка задачи, разработка теоретических основ проводимых расчетов, обсуждение результатов.

L. A. Makrovets – carrying out calculations, discussion of the results.

O. V. Samoilova – discussion of the results; writing, editing and formatting of the text.

G. G. Mikhailov – setting the problem, developing the theoretical foundations of the calculations, discussing the results.

Поступила в редакцию 14.04.2022

После доработки 11.05.2022

Принята к публикации 19.12.2022

Received 14.04.2022

Revised 11.05.2022

Accepted 19.12.2022