ISSN: 0368-0797. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2015. Том 58. № 5. С. 316 – 321. © 2015. Якушевич Н.Ф., Полях О.А., Галевский Г.В., Тяжина А.А.

УДК 666.782:536.7

АНАЛИЗ ФАЗОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ РАСПЛАВ (Fe-Si-C)-ШЛАК (CaO-Al,O₃-SiO₂)-ГАЗ (O₂-SiO-CO)

Якушевич Н.Ф., д.т.н., профессор кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии Полях О.А., к.т.н., доцент кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии Галевский Г.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой металлургии цветных металлов и химической технологии, директор Института металлургии и материаловедения (kafcmet@sibsiu.ru) Тяжина А.А., аспирант кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии

Сибирский государственный индустриальный университет

(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

- Аннотация. Определены равновесные составы высококремнистых металлических расплавов, сосуществующих с шлаками системы CaO−Al₂O₃−SiO₂. Зависимости активностей *a* кремния в железокремниевых расплавах представлены в виде линий изоактивностей на диаграмме состояния Fe−Si. Рассчитаны равновесные с металлическим расплавом зависимости $\lg P_{O_2} = f(x_{\rm Si}, T)$ для температур 1823, 1873, 1973 К и влияние $a_{\rm SiO_2} = f(x_{\rm Si}, T)$ на равновесные с металлическим расплавом зависимости $\lg P_{O_2} = f(x_{\rm Si}, T)$ для температур 1823, 1873, 1973 К и влияние $a_{\rm SiO_2} = f(x_{\rm Si}, T)$ на равновесный состав газовой фазы $P_{O_2} = f(x_{\rm Si}, T, a_{\rm SiO_2})$. Проанализированы и скорректированы данные по активностям диоксида кремния в шлаках системы CaO−Al₂O₃−SiO₂. Показано, что каждому сплаву заданного состава при фиксированной температуре соответствует только одно значение $a_{\rm SiO_2}$, представленное на концентрационной диаграмме линией изоактивности. Установлено, что в присутствии углерода все высококремнистые сплавы могут быть получены при температурах $T \ge 1973$ К при значения $a_{\rm SiO_2} > 0,8$; при 1873 К и $a_{\rm SiO_2} > 0,9$ могут быть получены лишь сплавы с содержанием кремния менее 25 %, а при снижении $a_{\rm SiO_2}$ до 0,4 менее 20 %. При более низких температурах (≤ 1823 К) можно под кислым шлаком ($a_{\rm SiO_2} > 0,5$) получить лишь низкокремнистые сплавы (< 15 % Si).
- *Ключевые слова*: кремнистый сплав, шлаковый расплав, активности, фазово-химические равновесия, углеродотермическое восстановление, треугольник концентраций.

DOI: 10.15825/0368-0797-2015-5-316-321

Исследование равновесий между металлическими и шлаковыми расплавами – одна из важнейших задач металлургии, точное решение которой зависит от многих трудно определяемых параметров. Применительно к кремнистым сплавам эту задачу пытаются решить при помощи описания равновесия реакции

$$2MeO_x + xSi = 2Me + xSiO_2,$$

$$K_{(1)} = \frac{a_{SiO_2}^x a_{Me}^2}{a_{Si}^x a_{MeO_2}^2},$$
(1)

при этом необходимо иметь достаточно надежную информацию по пяти параметрам – температуре *T*, активностям $a_{SiO_2} = f(x_{SiO_2}, T)$, $a_{Me} = f(x_{Me}, T)$, $a_{Si} = f(x_{Si}, T)$, $a_{MeO} = f(x_{MeO}, T)$. Такая информация для большинства высокотемпературных систем либо отсутствует, либо представлена данными, полученными различными экспериментальными и расчетными методами, которые при количественном сравнении часто отличаются кратно, что не позволяет делать достаточно корректные расчеты при оценке параметров реальных технологических процессов, в том числе равновесных составов сосуществующих металлических и шлаковых расплавов.

Равновесие кремнистых сплавов с шлаками и газовой фазой описывается реакцией

$$\mathrm{Si} + \mathrm{O}_2 = \mathrm{SiO}_2, \tag{2}$$

и сопутствующими реакциями

$$2\mathrm{Si} + \mathrm{O}_2 = 2\mathrm{SiO}_{\mathrm{r}},\tag{3}$$

$$SiO_2 + Si = 2SiO_r;$$
(4)

а в присутствии углерода также реакциями

$$2C + O_2 = 2CO, \qquad (5)$$

$$Si + C = SiC_{TB}$$
, (6)

$$\operatorname{SiO}_{2} + \frac{1}{2}\operatorname{SiC}_{\mathrm{TB}} = \frac{3}{2}\operatorname{SiO} + \frac{1}{2}\operatorname{CO}.$$
 (7)

Для реакции (2) имеем
$$K_2 = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}}P_{\text{O}_2}}, K_2 = \frac{49\,433}{T} - 10,33.$$

Для полной характеристики равновесного состояния необходимо знать следующие параметры: T, $a_{\rm Si} = f(x_{\rm Si}; a_{\rm SiO_2} = f(x_{\rm SiO_2}))$ и $P_{\rm O_2}$. Применительно к получению железокремниевых сплавов нижний температурный предел ограничивается областями существования гомогенных металлических и шлаковых расплавов (~1700 К), верхний, как правило, не превышает 2000 К, выше которого интенсивно протекают сопутствующие реакции (3), (4).

Активность кремния $a_{Si} = f(x_{Si}, T)$ в расплавах Fe-Si и Fe-Si-C изучалась многократно [1-4]. Во всех работах отмечается отрицательное отклонение от закона Рауля для всех исследованных интервалов концентраций ($x_{si} = 0 \div 1$) и температур (1700 ÷ 1973 К) и тем более сильное, чем меньше концентрация кремния в спла-ве (при $x_{Si} < 0,1$ lg $\gamma_{Si} = 1 \cdot 10^{-2,7}_{1700} \div 1 \cdot 10^{-2,3}_{1973}$) [1]. Однако количественные результаты исследований отличаются значительно (рис. 1), в связи с чем с целью получения корректных данных, пригодных для расчетов равновесных состояний, активности кремния в сплавах при температурах 1773, 1873 и 1973 К сопоставлены с диаграммой состояния системы Fe-Si (рис. 2). Полученные зависимости, представленные как линии изоактивности кремния, достаточно достоверно отображают картину изменения активности кремния. Активность кремния для сплава данного состава, особенно для сплавов с высоким содержанием кремния (Si > 30 % (по массе)), мало зависит от температуры, что позволяет экстраполировать полученные зависимости как в область более высоких, так и в область более низких температур. Так, например, показано, что при 1600 К (изотерма АВСДЕ на рис. 2) активность кремния в области изменения концентраций кремния от 70 до 44 % (по массе) уменьшается от 1,00 до 0,48 (участок АВ на рис. 1); на участке BC (смесь Ж + FeSi_{те}) – жидкий расплав с





Fig. 1. Dependence of the silicon activity on the alloy composition and temperature. The Fe–Si–C alloys: — — — – 1700 °C, — — — – 1600 °C, — — — – – 1500 °C; the Fe–Si alloys: —, — — , — – – – 1700 °C, — , — — – , — – – 1600 °C, — , — – – , — – – – 1500 °C твердыми кристаллами моносилицида FeSi, при этом активность кремния в жидком расплаве не изменяется $(a_{\rm Si} = 0.5 = {\rm const});$ при составе смеси, соответствующей точке *C*, протекает химическая реакция

$$m \mathcal{K}_B \to (m-n) \mathrm{FeSi}_{\mathrm{TB}} + n \mathcal{K}_D,$$
 (8)

при этом активность кремния в жидком расплаве изменяется от 0,5 до 0,05 (участок CD на рис. 1); на участке DE в области гомогенных расплавов активность кремния уменьшается от 0,05 до практически нулевых значений.

В расплавах Fe-Si-C, насыщенных углеродом, активность кремния для сплавов заданного состава выше, чем для расплавов Fe-Si. Рассчитанные в соответствии с константой равновесия реакции (2) в сплавах с содержанием кремния более 45 % (по массе) значения $\lg P_{O_2}$ (при $a_{SiO_2}=1$) мало зависят от состава расплава (рис. 2), незначительное уменьшение наблюдается лишь в низкокремнистых сплавах Si < 30 % (по массе).

Для сплавов, выплавляемых в соответствии с государственными и международными стандартами, содержащих 10 – 90 % (по массе) Si, табулированные значения $a_{\rm Si} = f(x_{\rm Si}, T)$, принятые для расчетов равновесных состояний, представлены в таблице. Влияние $a_{\rm SiO}$ на



Рис. 2. Связь термодинамических параметров железокремниевых расплавов $\Pi = f(x_{\text{Si}}, T)$ с диаграммой состояния системы Fe–Si: — $a_{\text{Si}} = f(x_{\text{Si}}, T)$ в расплавах Fe–Si; — $-a_{\text{Si}} = f(x_{\text{Si}}, T)$ в расплавах Fe–Si, — $-a_{\text{Si}} = f(x_{\text{Si}}, T)$ в расплавах Fe–Si– C_{Hac} ; — $-P_{\text{O2}} = \text{const} = f(x_{\text{Si}}, T)$; — $-P_{\text{SiO}} = \text{const} = f(x_{\text{Si}}, T)$; — - линия выделения карбида кремния из расплавов, насыщенных углеродом

Fig. 2. The link of thermodynamic parameters of iron-silicon melts $\Pi = f(x_{si}, T)$ with the state diagram of the Fe–Si system: $-a_{Si} = f(x_{si}, T)$ in Fe–Si melts; $---a_{Si} = f(x_{Si}, T)$ in Fe–Si–C_{Hac} melts; $----P_{O_2} = \text{const} = f(x_{Si}, T)$; $----P_{SiO} = \text{const} = f(x_{Si}, T)$; $-----P_{SiO} = \text{const} = f(x_{Si}, T)$; $------P_{SiO} = f(x_{Si}, T)$; $------P_{SiO}$

Физико-химические пар	аметры	равновесий в	расплавах	системы	[Si]	Fe – (SiO ₂	,]
-----------------------	--------	--------------	-----------	---------	------	--------	------------------	-----

Si, % (по масе)	x _{Si}	Значение параметров						
		а _[Si] при <i>T</i> , К			$\lg P_{O_2}(a_{Si}=1)$ при <i>T</i> , К			
		1823	1873	1973	1823	1873	1973	
10	0,16	0,004	0,008	0,014	14,50	14,00	12,90	
15	0,25	0,012	0,020	0,049	15,05	14,60	13,10	
20	0,31	0,025	0,050	0,100	15,47	14,80	13,30	
25	0,40	0,100	0,130	0,200	15,88	15,25	13,80	
45	0,63	0,520	0,530	0,560	16,55	15,85	14,48	
50	0,68	0,605	0,610	0,620	16,6	15,90	14,55	
65	0,79	0,630	0,640	0,750	16,65	16,00	14,60	
70	0,83	0,770	0,780	0,800	16,70	16,05	14,63	
75	0,86	0,805	0,810	0,820	16,75	16,10	14,67	
90	0,94	0,920	0,925	0,930	16,80	16,15	14,72	

Physico-chemical parameters of equilibrium in the alloys of the [Si] Fe – (SiO_2) system

равновесные значения $\lg P_{O_2} = f(x_{Si}, x_{SiO_2}, T)$ показано на рис. З для температур 1823, 1873, 1973 К в виде линий изоактивностей a_{SiO_2} . Для сплавов промышленного состава значения a_{SiO_2} приведены в таблице.

При заданной температуре (T = const) каждому заданному значению $a_{\text{Si}} = f(x_{\text{Si}}, T)$ соответствует постоянное строго фиксированное значение $a_{\text{SiO}_2} = f(x_{\text{SiO}_2}, T)$ и $\lg P_{\text{O}_2} = f(x_{\text{Si}}, T)$. Для конкретных шлаковых расплавов, например для шлаков системы CaO-Al₂O₃-SiO₂, при T = const параметры $a_{\text{SiO}_2}, a_{\text{Si}}(x_{\text{[Si]}})$ или % Si), $\lg P_{\text{O}_2}$ могут быть представлены на диаграмме состояния системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ (рис. 4, *a*, *б*, *в*) в виде линий изоактивностей a_{SiO_2} и соответствующих им значений равновесных концентраций кремния в сплаве (Si, %) или значений a_{Si} .

Точность расчетов зависит от точности определения значений a_{SiO_2} . Этой проблеме уделялось ранее и в настоящее время большое внимание. Наиболее часто используются данные работ [5 – 7]. Новые экспериментальные исследования [2 – 4] и модельные расчеты [8 – 10] подтверждают качественно сходимость полученных результатов с данными работ [5, 6], однако вряд ли могут претендовать на более высокую точность и достоверность. Поэтому при выборе значений a_{SiO_2} (по-



Рис. 3. Влияние состава, температуры и параметра a_{SiO_2} на равновесные значения P_{O_2} при температурах 1823 К (*a*), 1873 К (*б*) и 1973 К (*b*): — $-\lg P_{O_2} = f(T, a_{Si}, a_{SiO_2})$, цифры у кривых – значения a_{SiO_2} ; ---- значения $-\lg P_{O_2} = \text{const} = K_{(1)T}$; - - - значения $-\lg P_{O_2} = \text{const}(T)$ для реакции 2C + O₂ = 2CO (5)

Fig. 3. The influence of composition, temperature and a_{SiO_2} on the equilibrium values of P_{O_2} at temperatures of 1823 (*a*), 1873 (*b*) and 1973 (*b*) K: $- - \lg P_{O_2} = f(T, a_{Si}, a_{SiO_2})$, numbers near curves – values a_{SiO_2} ; ---- values $-\lg P_{O_2} = const = K_{(1)T}$; --- values $-\lg P_{O_2} = const(T)$ for the reaction of 2C + O₂ = 2CO(5)



Рис. 4. Активности диоксида кремния в гомогенных шлаковых расплавах CaO-Al₂O₃-SiO₂ при 1823 К (*a*), 1873 К (*б*) и 1973 К (*в*). Цифры у кривых – значения *a*_{SiO2}; цифры в квадратных и круглых скобках – равновесные концентрации кремния в металлических расплавах соответственно по данным авторов и по данным работы [6]

Fig. 4. Activity of silicon dioxide in a homogeneous $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ slag melts at 1823 K (*a*), 1873K (δ) and 1973 K (θ). Numbers near curves – values a_{SiO_2} ; the numbers in brackets – are the equilibrium concentration of silicon in the metal melts

ложения линий изоактивностей в области гомогенных шлаковых расплавов системы CaO-Al₂O₃-SiO₂) для получения корректных результатов использованы следующие положения.

1. Линии изоактивности (a_{SiO_2} в расплавах системы CaO-Al₂O₃-SiO₂), исходящие со стороны двухкомпонентной системы CaO-SiO₂ ($x_{Al_2O_3} = 0$) по своему значению должны соответствовать значениям a_{SiO_2} в системе CaO-SiO₂ при заданном составе шлака и температуре.

2. Линии зависимости $a_{SiO_2} = f(x_{SiO} \text{ или SiO}_2, \%$ (по массе)), построенные для равных соотношений ((% по массе) CaO/Al₂O₃ = 4,0; 2,33; 1,5; 1,0; 0,66; 0,43), исходящие соответственно из точек a, b, c, d, e, f на изотерме насыщения расплава диоксидом кремния на поверхности ликвидуса при заданной температуре, пересекаются практически в одной точке. При температуре 1823 К точке пересечения соответствуют координаты $a_{SiO_2} = 0,3$, $x_{SiO_2} = 0,48$; при 1873 К – $a_{SiO_2} = 0,24$, $x_{SiO_2} = 0,52$, при 1973 К – $a_{SiO_2} = 0,25$, $x_{SiO_2} = 0,45$. На треугольнике концентраций этим значениям соответствуют прямые линии с равными значениями *a*_{SiO2}, разделяющие область гомогенного расплава на два поля: верхнее, где все линии изоактивностей, начинаясь от стороны двухкомпонентной системы CaO-SiO₂, направляются по мере увеличения в расплаве концентраций Al₂O₂ и SiO₂ вверх, и нижнее поле, где линии изоактивности закономерно опускаются вниз с выпуклой по отношению к линии равных активностей кривизной.

3. В случаях, когда при заданной температуре внутри области гомогенного расплава выделяется двухфазная область (например, при 1823 °С – жидкость + геленит, жидкость + анортит), линии изоактивности не могут огибать эту область, это можно предположить, считая что на всей изотерме, ограничивающей эту область, в равновесии с геленитом (или анортитом) находится жидкость постоянного состава. На самом деле состав расплава (в том числе и концентрация SiO₂) изменяется и, соответственно, a_{SiO} также изменяется.

4. Линии изоактивности при пересечении с изотермой, ограничивающей гетерогенную область, не пересекают эту область. Изменение активностей компонентов в этой области происходит по схеме, представленной для сплавов Fe-Si при 1600 К, с резким изменением активностей компонентов при выделении из расплава кристаллов геленита (или анортита).

С учетом этих положений рассчитанные для промышленных сплавов значения a_{SiO_2} нанесены на поле гомогенных расплавов в виде линий изоактивностей, каждой из которых соответствует расплав строго заданного состава. Например, расплав, содержащий 75 % Si (ФС 75), должен находиться в равновесии только со шлаками составов, соответствующих линии изоактивности $a_{SiO_2} = 0,85$. При отклонении состава шлака от этой линии неизбежно должен изменяться состав ферросилиция, в том числе за счет реакций (2), (4). При концентрации кремния больше равновесной должны протекать реакции силикотермического восстановления CaO и Al₂O₂:

$$\mathrm{Si} + 2\mathrm{CaO} = 2\mathrm{Ca} + \mathrm{SiO}_2, \qquad (9)$$

$$[Si] + 2/3Al_2O_3 = 4/3Al + SiO_2.$$
(10)

В присутствии углерода газовая фаза будет состоять, в основном, из монооксида углерода, содержание кислорода в газовой фазе при температурах 1773, 1823, 1873 и 1973 К и давлении $P_{ofut} = 1$ ат составит соответственно $P_{O_2} = 1,71 \cdot 10^{-16}$; 2,66 $\cdot 10^{-16}$; 4,04 $\cdot 10^{-16}$; 8,7 $\cdot 10^{-16}$, ($-\lg P_{O_2} = 15,76$; 15,57; 15,40; 15,06) (рис. 3), следовательно при 1973 К углеродотермическим процессом могут быть получены все промышленные сплавы (P_{O_2} [C_{rn}] $< P_{O_2}$ [Si]) при значениях $a_{SiO_2} \ge 0,85$; при 1873 К – сплавы с содержанием кремния менее 65 %, а при $a_{SiO_2} \ge 0,4$ – сплавы с содержанием кремния менее 25 %; при $a_{SiO_2} \ge 0,1$ – сплавы, содержащие менее 20 % Si.

При 1873 К ($P_{O_2[C_{rs}]} = -16,7$) при значениях $a_{SiO_2} \approx 1$ могут быть получены лишь сплавы с содержанием кремния менее 25 %, при $a_{SiO_2} = 0,4$ – с содержанием примерно 20 % Si; при $a_{SiO_2} = 0,2$ – 15 % Si; при $a_{SiO_2} = 0,05$ – 10 % Si. При более низких температурах могут получаться углеродотермическим восстановлением лишь низкокремнистые сплавы (Si < 15 %) под кислым шлаком ($a_{SiO_2} > 0,5$). Минимальный уровень температур, при которых могут быть получены сплавы ФС 45 и ФС 50, составляет примерно 1920 К.

Интенсификация процесса возможна за счет понижения концентрации кислорода в газовой фазе (вакуум, разбавление), либо за счет изменения состава шлака и смещения границы насыщения шлака диоксидом кремния в сторону более низких температур, изменения области гомогенности расплава при заданной температуре и положения линий изоактивностей, что возможно за счет введения в шлак компонентов как с явно выраженными кислотными свойствами (например TiO₂), так и основными (K₂O, Na₂O, BaO).

Выводы. Проанализированы данные по активности кремния в расплавах Fe-Si и Fe-Si-C. На диаграмме состояния системы Fe-Si в поле гомогенных расплавов представлены зависимости $a_{Si} = f(x_{Si}, T)$ в интервале температур 1600 – 2000 К и концентраций кремния $x_{si} = 0,2 - 0,95$, а также в расплавах Fe-Si-C, насыщенных углеродом, от $x_{si} = 0.05$ вплоть до линии выделения из расплава карбида кремния. Определены значения $-\lg P_{\Omega_2}$, равновесные с расплавами заданного состава при температурах 1823, 1873 и 1973 К. Показано влияние активности диоксида кремния в шлаковом расплаве на изменение равновесных характеристик. Проанализированы литературные данные по исследованию активности диоксида кремния в шлаках системы CaO-Al₂O₃-SiO₂. Построены корректные зависимости $a_{SiO_2} = (x_{SiO_2}, x_{CaO}, x_{Al_2O_3})$ в области гомогенных

расплавов на изотермических разрезах треугольника концентраций Гиббса при температурах 1823, 1873, 1973 К. Показано, что при 1973 К методом углеродотермического восстановления могут быть получены все промышленные сплавы при значениях $a_{SiO_2} > 0,8$; а при 1873 К и $a_{SiO_2} \approx 1$ могут быть получены сплавы, содержащие $\leq 25 \%$ Si; при более низких температурах могут получаться лишь низкокремнистые сплавы (< 20 % Si).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
- Зубов В.Л., Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция. – Днепропетровск: Системные технологии, 2002. – 704 с.
- Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. – М.: Металлургия, 1992. – 239 с.

- Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В. Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния, алюминия. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 1999. – 250 с.
- Rein R.H. Activities in the Liquid Solution SiO₂ CaO MgO -Al₂O₃ at 1600 °C // Trans TMS-AJME. 1965. Vol. 233. P. 415 - 425.
- Kay D.A.R., Taylor J. Activities of Silica in the Lime + Aluminii + Silica System // Trans Faraday Soc. 1960. Vol. 56. P. 1372 – 1386.
- 7. Атлас шлаков: справочное издание. М.: Металлургия, 1985. 208 с.
- Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Шахназов Е.Х. Физическая химия металлургических шлаков. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 352 с.
- Hiroki O. Activities in CaO SiO₂ Al₂O₃ slags and deoxidation equilibria of Siand Al // Metallurgical and materials processing. 1996. Vol. 27. P. 943 – 953.
- 10. Якушевич Н.Ф., Кондратьев Д.В. Термодинамика первичных шлаков в системе CaO – Al₂O₃ – SiO₂ // Изв. вуз. Черная металлургия. 2000. № 2. С. 4 – 9.

Поступила 10 февраля 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. VOL. 58. No. 5, pp. 316-321.

ANALYSIS OF PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM OF MELT (Fe-Si-C) – SLAG (CaO-Al₂O₃-SiO₂) – GAS (O₂-SiO-CO)

Yakushevich N.F., Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Non-ferrous metallurgy and chemical engineering" Polyakh O.A., Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor the Chair "Non-ferrous metallurgy and chemical engineering" Galevskii G.V., Dr. Sci. (Eng.), Head of the Chair "Nonferrous metallurgy and chemical engineering", Director of the Institute of Metallurgy and Materials

(kafcmet@sibsiu.ru)

Tyazhina A.A., Postgraduate the Chair "Non-ferrous metallurgy and chemical engineering"

Siberian State Industrial University (42, Kirova str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

- Abstract. The equilibrium compositions of high-silicon metal melts, which coexist with the slag of the CaO–Al $_2O_3$ –SiO $_2$ system, have been determined. Dependences of the activity of silicon in iron-silicon melts have been represented as lines of isoactivities on the Fe-Si state diagram. Equilibrium with the metal melt relationships $\lg P_{O_2} = f(x_{Si}, T)$ for temperatures of 1823, 1873, 1973 K and influence of $a_{SiO_2} = f(x_{Si}, T)$ on the equilibrium composition of the gas phase $(P_{O_2} = f(x_{Si}, T, a_{SiO_2}))$ have been calculated. Data on the activity of silicon dioxide in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag system have been analyzed and corrected. It has been shown that each alloy of the given composition at a fixed temperature corresponds to only one value of a_{SiO_2} , which is represented on the concentration diagram of the lines of isoactivity. It has been established that in the presence of carbon all high-silicon alloys can be obtained at temperatures of $T \ge 1973$ K at the values of $a_{SiO_2} > 0.8$; at 1873 K and $a_{SiO_2} > 0.9$ can be obtained only alloys with silicon content, which is less than 25 %, and the decrease of a_{SiO_2} up to 0.4 to less than 20 %. At lower temperatures (\leq 1823 K) under acidic slag ($a_{SiO_2} > 0.5$) only low-silicon alloys can be obtained (< 15 % Si).
- *Keywords*: silicon alloys, molten slag, activity, phase and chemical equilibrium, carbothermal reduction, concentration triangle.

DOI: 10.15825/0368-0797-2015-5-316-321

REFERENCES

- Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. Thermochemistry for Steelmaking. Addison – Wesley Inc. 1963. (Russ.ed.: Elliott J., Gleiser M., Ramakrishna V. *Termokhimiya staleplavil'nykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1969. 252 p.).
- Zubov V.L., Gasik M.I. *Elektrometallurgiya ferrosilitsiya* [Electrometallurgy of ferrosilicon]. Dnepropetrovsk: Sistemnye tekhnologii, 2002. 704 p.
- Tolstoguzov N.V. *Teoreticheskie osnovy i tekhnologiya plavki kremnistykh i margantsevykh splavov* [Theoretical basis and the melting technology of silicon and manganese alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1992. 239 p. (In Russ.).
- Yakushevich N.F., Galevskii G.V. Vzaimodeistvie ugleroda s oksidami kal'isiya, kremniya, alyuminiya [Interaction of carbon with calcium oxide, silicon, aluminum]. Novokuznetsk: izd. SibGIU, 1999. 250 p. (In Russ.).
- Rein R.H. Activities in the Liquid Solution SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃ at 1600 °C. Trans TMS-AJME. 1965. Vol. 233, pp. 415–425
- Kay D.A.R., Taylor J. Activities of Silica in the Lime + Aluminii + Silica System. *Trans Faraday Soc.* 1960. Vol. 56, pp. 1372–1386.
- Schlackenatlas. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Verlag Stahleisen. 1981. 282 p. (Russ.ed.: Atlas shlakov. Sprav. Moscow: Metallurgiya, 1985. 208 p.)
- Zaitsev A.I., Mogutnov B.M., Shakhnazov E.Kh. *Fizicheskaya khimiya metallurgicheskikh shlakov* [Physical chemistry of metallurgical slag]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2008. 352 p. (In Russ.).
- Hiroki O. Activities in CaO–SiO₂–Al₂O₃ slags and deoxidation equilibria of Siand Al. *Metallurgical and materials processing*. 1996. Vol. 27, pp. 943–953.
- Yakushevich N.F., Kondrat'ev D.V. Thermodynamics of first slag in CaO – Al₂O₃ – SiO₂ system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2000, no. 2, pp. 4–9. (In Russ.).

Received February 10, 2015