

Д. т. н. Г. Г. Михайлов (✉), Л. А. Макровец, к. х. н. О. В. Самойлова

ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», г. Челябинск, Россия

УДК 669.18 + 544.015.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ПРИНАДЛЕЖАЩИХ К СИСТЕМЕ $\text{FeO-MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$

Проведено термодинамическое моделирование диаграмм состояния систем FeO-MnO , MnO-MgO , $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$, FeO-MgO-MnO , $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$. Определены энергетические параметры теорий регулярных ионных растворов и субрегулярных ионных растворов, используемых при моделировании. Методика расчета, использованная в данной работе, позволила оценить энтальпию (170000 Дж/моль) и энтропию (49,56 Дж/(моль·К)) образования галаксита MnAl_2O_4 из компонентов оксидного расплава.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, диаграммы состояния, система $\text{FeO-MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$.

Создание цифровых двойников на металлургических предприятиях требует проведения моделирования не только технологических процессов, но и металлургических систем. Для разработки термодинамической модели промышленных шлаков, представляющих в своей основе многокомпонентную оксидную систему, необходимо отработать методику моделирования на более простых (содержащих меньшее число компонентов) системах.

Система $\text{FeO-MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$ является одной из основных при рассмотрении металлургических шлаков [1]. Для последующего моделирования данной четырехкомпонентной оксидной системы необходимо рассмотреть двойные FeO-MgO , FeO-MnO , $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$, MnO-MgO , $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ и тройные оксидные системы FeO-MgO-MnO , $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$. Ранее были рассчитаны и построены диаграммы состояния систем FeO-MgO , $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ [2].

Цель настоящей работы — термодинамическое моделирование диаграмм состояния систем FeO-MnO , MnO-MgO , $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$, FeO-MgO-MnO , $\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$.

Подробно методика моделирования диаграмм состояния оксидных систем представлена в работе [3]. В табл. 1 приведены необходимые для проведения расчетов данные по температурам и энтальпиям плавления оксидов.

Для моделирования линий ликвидус исследуемых систем использовали теорию субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой приведены в табл. 2.

Таблица 1. Энтальпия и температура плавления веществ, составляющих систему $\text{FeO-MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$

Вещество	$t_{\text{пл}}^0$, °C	$\Delta_m H_{T_{\text{пл}}^0}^0$, Дж/моль
FeO	1378 [4]	33470 [5]
MgO	2825 [4]	77400 [4]
MnO	1875 [4]	54395 [6]
Al_2O_3	2051 [4]	107530 [4]

Таблица 2. Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов (оксидный расплав)

Система	Q_{ijkl} , Дж/моль		
FeO-MnO	+4792	-6194	+3563
MnO-MgO	-25072	-88669	-35635
$\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$	-25896	-97396	-54166
FeO-MgO-MnO	-27851	-76804	-74770
$\text{FeO-MnO-Al}_2\text{O}_3$	-53208	-82223	-124166
$\text{MgO-MnO-Al}_2\text{O}_3$	-130000	-100000	-140000

Моделирование линий ликвидус двойных оксидных систем по теории субрегулярных ионных растворов осуществлялось по формулам:

$$\lg a_i = \nu_i \cdot \lg x_i + \frac{\nu_i [3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222}]}{2,3026RT}, \quad (1)$$



Г. Г. Михайлов
E-mail: mikhailovgg@susu.ru

$$\lg a_2 = v_2 \cdot \lg x_2 + \frac{v_2 [x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222}]}{2,3026 RT}, \quad (2)$$

где a_i — активность компонента оксидного расплава; v_i — число катионов в молекуле компонента оксидного расплава; x_i — ионная доля компонента; Q_{ijkl} — энергетические параметры, Дж/моль; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Моделирование поверхностей ликвидуса тройных оксидных систем согласно теории субрегулярных ионных растворов проводили по формулам:

$$\lg a_1 = v_1 \cdot \lg x_1 + v_1 \left[\frac{x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + x_1^2 (1 - 3x_1) Q_{1222} + 3x_1^2 x_2 (1 - x_1) Q_{1113} + x_1^2 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1133} + x_1^3 (1 - 3x_1) Q_{1333} - 3x_1^2 x_2 (1 - x_1) Q_{2223} - 3x_1^2 x_2^2 Q_{2233} - 3x_1 x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{2333} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_1) Q_{1123} + x_1^2 x_2 x_3 (1 - 3x_1) Q_{1233} + x_1^2 x_2 x_3 (1 - 3x_1) Q_{1233} + x_1 x_2^2 x_3 (1 - 3x_1) Q_{1233}}{(2,3026 RT)} \right], \quad (3)$$

$$\lg a_2 = v_2 \cdot \lg x_2 + v_2 \left[\frac{x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1 x_2^2 (1 - x_2) Q_{1222} - 3x_1^2 x_2 Q_{1113} - 3x_1^2 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1133} - 3x_1 x_2^3 Q_{1333} + 3x_1^2 x_2 (1 - x_2) Q_{2223} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_2) Q_{2233} + x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{2333} + x_1^2 x_2 (1 - 3x_2) Q_{1123} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_2) Q_{1223} + x_1 x_2^2 (1 - 3x_2) Q_{1233}}{(2,3026 RT)} \right], \quad (4)$$

$$\lg a_3 = v_3 \cdot \lg x_3 + v_3 \left[\frac{-3x_1^3 x_2 Q_{1112} - 3x_1^2 x_2^2 Q_{1122} - 3x_1 x_2^3 Q_{1222} + x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1113} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1133} + 3x_1 x_2^2 (1 - x_2) Q_{1233} + x_1^2 x_2^2 (1 - x_1) Q_{2333} + x_1^2 x_2 (1 - 3x_2) Q_{1123} + x_1 x_2 x_3 (2 - 3x_2) Q_{1223} + x_1 x_2^2 (1 - 3x_2) Q_{1233}}{(2,3026 RT)} \right], \quad (5)$$

Для расчета координат линий солидус, ограничивающих области существования твердых растворов оксидов в системах FeO–MnO, MnO–MgO и MnO–Al₂O₃, использовали теорию регулярных ионных растворов:

$$\lg a_1 = v_1 \cdot \lg x_1 + \frac{v_1 x_2^2 Q_{12}}{2,3026 RT}, \quad (6)$$

$$\lg a_2 = v_2 \cdot \lg x_2 + \frac{v_2 x_1^2 Q_{12}}{2,3026 RT}. \quad (7)$$

Для твердого раствора [FeO, MnO] энергетический параметр теории регулярных ионных растворов оказался равен $Q_{12} = 5034$ Дж/моль, для [MnO, MgO] $Q_{12} = -43919$ Дж/моль. В системе

Таблица 3. Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов (твердые растворы оксидов)

Система	Q_{ijkl} , Дж/моль		
FeO–MgO–MnO			
FeO–MgO	$Q_{1112} = +3000$	$Q_{1122} = +6000$	$Q_{1222} = +3000$
FeO–MnO	$Q_{1113} = +5034$	$Q_{1133} = +10068$	$Q_{1333} = +5034$
MgO–MnO	$Q_{2223} = -43919$	$Q_{2233} = -87838$	$Q_{2333} = -43919$
FeO–MgO–MnO	$Q_{1123} = -27851$	$Q_{1223} = -76804$	$Q_{1233} = -74770$
MgO–MnO–Al ₂ O ₃			
MgO–MnO	$Q_{1112} = -43919$	$Q_{1122} = -87838$	$Q_{1222} = -43919$
MgO–Al ₂ O ₃	$Q_{1113} = +29064$	$Q_{1133} = +58128$	$Q_{1333} = +29064$
MnO–Al ₂ O ₃	$Q_{2223} = +17713$	$Q_{2233} = +35426$	$Q_{2333} = +17713$
MgO–MnO–Al ₂ O ₃	$Q_{1123} = -11997$	$Q_{1223} = -23348$	$Q_{1233} = +49635$

MnO–Al₂O₃ энергетический параметр для твердого раствора на основе оксида марганца $Q_{12} = 17713$ Дж/моль, а для твердого раствора на основе оксида алюминия $Q_{12} = 25638$ Дж/моль.

В тройных оксидных системах FeO–MgO–MnO и MgO–MnO–Al₂O₃ при расчете координат линий солидуса, ограничивающих область существования твердых растворов оксидов, использовали теорию субрегулярных ионных растворов, энергетические параметры которой приведены в табл. 3. Также учитывалось, что в системе MgO–MnO–Al₂O₃ в твердом растворе [MgO, MnO] частично растворяется Al₂O₃, а в корунде есть следы MnO.

При моделировании фазовых равновесий с участием твердых растворов оксидов с использованием теории регулярных ионных растворов в системе FeO–MnO–Al₂O₃ принимали, что FeO неограниченно растворяется в MnO, а Al₂O₃ ограниченно растворяется в MnO. Поэтому в твердом растворе [FeO, MnO] частично растворяется Al₂O₃.

Твердый раствор шпинелей в системах FeO–MnO–Al₂O₃ и MgO–MnO–Al₂O₃ рассчитывали с использованием теории совершенных ионных растворов:

$$\lg a_1 = v_1 \cdot \lg n_1, \quad (8)$$

$$\lg a_2 = v_2 \cdot \lg n_2, \quad (9)$$

где n_i — мольная доля шпинели.

Сведения о виде диаграмм состояния систем FeO–MnO и MnO–MgO с непрерывным рядом твердых растворов приведены в работах [7–14]. Результаты моделирования данных диаграмм показаны на рис. 1, а и б соответственно. Полученные в ходе выполнения расчета данные о координатах линий ликвидуса и солидуса хорошо согласуются с литературными экспериментальными данными [7, 10].

Диаграмма состояния системы MnO–Al₂O₃ имеет одно соединение — галаксит MnAl₂O₄, который, по данным работ [15–19], плавится конгруэнтно при температуре порядка 1830 °С. Также в данной системе присутствуют два твердых раствора оксидов — на основе MnO (максимальная мольная доля Al₂O₃ при 1530 °С составляет 0,02) и на основе Al₂O₃ (максимальная мольная доля MnO при 1757 °С составляет 0,03) [15].

Результаты моделирования диаграммы состояния системы MnO–Al₂O₃ показаны на рис. 1, в. Методика моделирования, использованная в данной работе, позволила оценить энтальпию (170000 Дж/моль) и энтропию (49,56 Дж/(моль·К)) образования галаксита MnAl₂O₄ из компонентов оксидного расплава.

В работах [7, 20] схематически приводятся изотермические сечения (1600, 1842, 2300 °С) и пространственная диаграмма состояния (с неограниченной растворимостью всех трех ок-

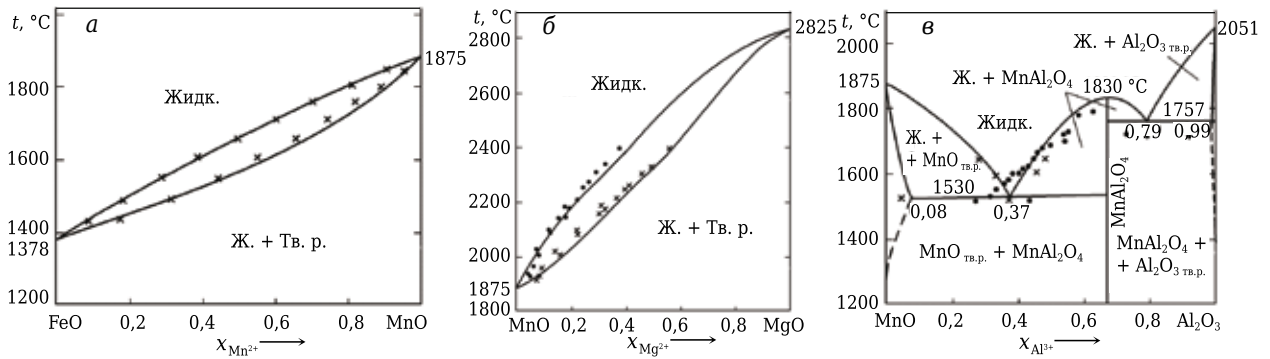


Рис. 1. Расчетные диаграммы состояния систем: а — FeO–MnO (× — [10]); б — MnO–MgO (●, × — [7]); в — MnO–Al₂O₃ (× — [16], ● — [19])

сидов друг в друге) для тройной оксидной системы FeO–MgO–MnO. Диаграмма состояний оксидной системы FeO–MnO–Al₂O₃ приведена в работах [20, 21] в виде изотермических сечений и пространственной объемной диаграммы, экспериментальные данные при 1530, 1600 и 1700 °C приведены в работе [19]. В работах [22, 23] говорится о твердых растворах шпинелей [MgAl₂O₄, MnAl₂O₄], но сама диаграмма состояний MgO–MnO–Al₂O₃ не приводится, поэтому она была смоделирована на базе двойных диаграмм с учетом твердого раствора шпинелей.

На рис. 2 приведены расчетные диаграммы состояний систем FeO–MgO–MnO, FeO–MnO–Al₂O₃ и MgO–MnO–Al₂O₃. На диаграммы нанесены изотермы от 1400 °C с шагом в 100 град.

Все рассчитанные тройные диаграммы состояния имеют широкие области твердых растворов оксидов и шпинелей. Наличие подобных областей необходимо учитывать при планировании составов оксидных металлургических систем.

Так, в системе FeO–MgO–MnO при низких концентрациях оксидов марганца и магния плавление будет осуществляться при 1400–1500 °C, а при увеличении концентраций этих оксидов суммарно до 40 мол. % плавление шлака будет происходить при 1800–1900 °C.

В системе FeO–MnO–Al₂O₃ в области твердых растворов оксидов температура плавления шлака возрастает до 1800 °C лишь при составах, обогащенных MnO. А в области твердых растворов шпинелей повышение температуры плавления шлака более 1600 °C происходит при примерно равных концентрациях всех трех оксидов, составляющих систему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено термодинамическое моделирование диаграмм состояния систем FeO–MnO, MnO–MgO, MnO–Al₂O₃, FeO–MgO–MnO, FeO–MnO–Al₂O₃, MgO–MnO–Al₂O₃. Полученные результаты показали хорошую сходимость литературных и экспериментальных данных, что подтверждает адекватность проведенных расчетов. По результатам моделирования все тройные диаграммы состояния имеют широкие области твердых растворов оксидов, что необходимо учитывать при прогнозировании составов шлаков. Так, в системе FeO–MgO–MnO при низких концентрациях оксидов марганца и магния плавление будет осуществляться при 1400–1500 °C, а при увеличении концентраций этих оксидов суммарно до 40 мол. % плавление шлака будет происходить при 1800–1900 °C.

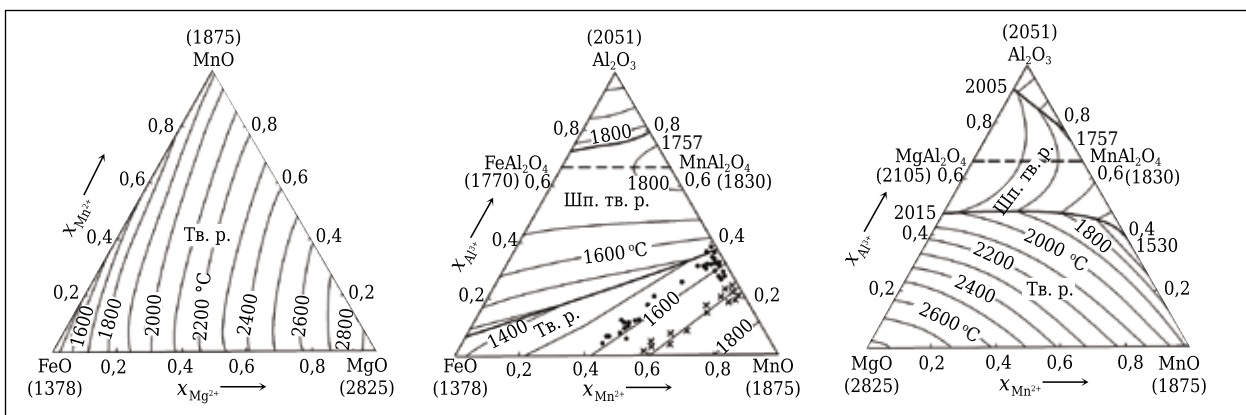


Рис. 2. Расчетные диаграммы состояний систем: а — FeO–MgO–MnO; б — FeO–MnO–Al₂O₃ (● — 1600±10 °C, × — 1700±10 °C [24]); в — MgO–MnO–Al₂O₃

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Библиографический список

1. **El-Faramawy, H.** Manganese distribution between FeO–MnO–SiO₂–CaO–MgO–Al₂O₃ slags and molten iron / *H. El-Faramawy, A. Fathy, E. Ewais [et al.] // Steel Research.* — 2003. — Vol. 74, № 4. — P. 195–200.
2. **Samoilova, O. V.** Thermodynamic modeling of phase equilibria in the FeO–MgO–Al₂O₃ system / *O. V. Samoilova, L. A. Makrovets // Materials Science Forum.* — 2020. — Vol. 989. — P. 3–9.
3. **Самойлова, О. В.** Термодинамическое моделирование фазовой диаграммы системы Cu₂O–Na₂O–K₂O / *О. В. Самойлова, Л. А. Макровец, Е. А. Трофимов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия.* — 2018. — Т. 59, № 3. — С. 196–204.
4. **Samoilova, O. V.** Thermodynamic simulation of the phase diagram of the Cu₂O–Na₂O–K₂O system / *O. V. Samoilova, L. A. Makrovets, E. A. Trofimov // Moscow University Chemistry Bulletin.* — 2018. — Vol. 73, № 3. — P. 105–110.
5. **Kubaschewski, O.** Metallurgical Thermochemistry / *O. Kubaschewski, C. B. Alcock.* — Oxford : Pergamon Press Ltd Publ., 1979. — 392 p.
6. **Darken, L. S.** The system iron-oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases / *L. S. Darken, R. W. Gurry // J. Am. Chem. Soc.* — 1946. — Vol. 68. — P. 798–816.
7. **Wicks, C. E.** Thermodynamic properties of 65 elements: their oxides, halides, carbides, and nitrides / *C. E. Wicks, F. E. Block // U.S. Dep. of the Interior. Bureau of Mines. Bulletin.* — 1963. — Vol. 605. — 146 p.
8. **Schenck, H.** Das system MnO(–FeO)–MgO(–CaO) und seine Verteilungsgleichgewichte mit flüssigem Mangan und Eisen-mangan-legierungen / *H. Schenck, M. G. Froberg, R. Nünninghoff // Archiv für das Eisenhüttenwesen.* — 1964. — Bd. 35, № 4. — S. 269–277.
9. **Romero-Serrano, A.** Thermodynamic analysis of binary and ternary silicate systems by a structural model / *A. Romero-Serrano, A. D. Pelton // ISIJ International.* — 1999. — Vol. 39, № 5. — P. 399–408.
10. **Glasser, F. P.** The ternary system MgO–MnO–SiO₂ / *F. P. Glasser, E. F. Osborn // J. Am. Ceram. Soc.* — 1960. — Vol. 43, № 3. — P. 132–140.
11. **Fischer, W. A.** Die Manganverteilung zwischen Eisenschmelzen und eisen(II)-oxydschlacken im MnO-tiegel bei 1520 bis 1770 °C / *W. A. Fischer, H. J. Fleischer // Archiv für das Eisenhüttenwesen.* — 1961. — Bd. 32, № 1. — S. 1–10.
12. **Wu, P.** Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the CaO–FeO, CaO–MgO, CaO–MnO, FeO–MgO, FeO–MnO, and MgO–MnO systems / *P. Wu, G. Eriksson, A. D. Pelton // J. Am. Ceram. Soc.* — 1993. — Vol. 76, № 8. — P. 2065–2075.

12. **Liu, T. S.** Fabrication and plastic behavior of single-crystal MgO–NiO and MgO–MnO solid-solution alloys / *T. S. Liu, R. J. Stokes, C. H. Li // J. Am. Ceram. Soc.* — 1964. — Vol. 47, № 6. — P. 276–279.
13. **Panda, S. K.** Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Mg–Mn–O (MgO–MnO–MnO₂) system / *S. K. Panda, I.-H. Jung // J. Am. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 97, № 10. — P. 3328–3340.
14. **Riboud, P. V.** Melting relations of CaO-manganese oxide and MgO-manganese oxide mixtures in air / *P. V. Riboud, A. Muan // J. Am. Ceram. Soc.* — 1963. — Vol. 46, № 1. — P. 33–36.
15. **Eriksson, G.** Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MgO–Al₂O₃, MnO–Al₂O₃, FeO–Al₂O₃, Na₂O–Al₂O₃ and K₂O–Al₂O₃ systems / *G. Eriksson, P. Wu, A. D. Pelton // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* — 1993. — Vol. 17, № 2. — P. 189–205.
16. **Jacob, K. T.** Revision of thermodynamic data on MnO–Al₂O₃ melts / *K. T. Jacob // Canadian Metallurgical Quarterly.* — 1981. — Vol. 20, № 1. — P. 89–92.
17. **Navarro, R. C. S.** Heat capacity of stoichiometric Al₂MnO₄ spinel between 2 and 873 K / *R. C. S. Navarro, A. M. S. Gomez, R. R. de Avillez // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* — 2012. — Vol. 37. — P. 11–17.
18. **Ленёв, Л. М.** Диаграмма состояния системы MnO–Al₂O₃ и термодинамические свойства MnAl₂O₄ / *Л. М. Ленёв, И. А. Новохатский // Изв. АН СССР. Металлы.* — 1966. — № 3. — С. 75–78.
19. **Fischer, W. A.** Die Gleichgewichte zwischen mangan-, aluminium- und sauerstoffhaltigen Eisenschmelzen und ihren schlacken im mangan(II)-oxydtiegel bei 1530 bis 1700 °C / *W. A. Fischer, P. W. Bardenheuer // Archiv für das Eisenhüttenwesen.* — 1968. — Bd. 39, № 9. — S. 637–643.
20. **Барзаковский, В. П.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Выпуск четвертый. Тройные окисные системы / *В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, А. И. Бойкова [и др.]. — Л. : Наука, 1974. — 514 с.*
21. **Slag Atlas** : 2-nd ed. — Düsseldorf : Verlag Stahleisen, 1995. — 492 p.
22. **Zhao, Y.** Thermodynamic properties of the MgAl₂O₄–MnAl₂O₄ spinel solid solution / *Y. Zhao, K. Morita, N. Sano // Metallurgical and Materials Transactions B.* — 1995. — Vol. 26, № 5. — P. 1013–1017.
23. **Bruschini, E.** The elasticity of MgAl₂O₄–MnAl₂O₄ spinels by Brillouin scattering and an empirical approach for bulk modulus prediction / *E. Bruschini, S. Speziale, G. B. Andreozzi [et al.] // American Mineralogist.* — 2015. — Vol. 100, № 2/3. — P. 644–651.
24. **Oelsen, W.** Die Reaktionen zwischen Eisen-mangansmelzen und den Schmelzen ihrer Aluminate / *W. Oelsen, G. Heynert // Archiv für das Eisenhüttenwesen.* — 1955. — Bd. 26, № 10. — S. 567–575. ■

Получено 08.11.19

© Г. Г. Михайлов, Л. А. Макровец,
О. В. Самойлова, 2020 г.