

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ С ОКСИДНЫМИ СИСТЕМАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ РЗМ. СООБЩЕНИЕ 2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ С Y_2O_3

Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец

Изучены оксидные системы, содержащие в качестве независимого компонента Y_2O_3 . Установлены квазибинарные и тройные оксидные системы, сопряженные с областью существования жидких расплавов стали, содержащей иттрий и раскисленной высокоактивными элементами – кальцием, магнием, алюминием. Сведений о диаграмме состояний $FeO-Y_2O_3$, определяющей состав оксидных равновесных фаз с жидким железом, в научной литературе не имеется. По аналогии с диаграммой с La_2O_3 оксидная система $FeO-Y_2O_3$ может быть описана в приближении теории совершенных ионных расплавов. Используя данные о температурах и теплотах плавления FeO и Y_2O_3 , установлена температура эвтектического превращения, состав двойной эвтектики и координаты линий ликвидус. Для двойных диаграмм состояний Y_2O_3-MgO , Y_2O_3-CaO , $Y_2O_3-Al_2O_3$ определены термодинамические параметры образования алюминатов иттрия ($2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$) и соединений Y_2O_3 с оксидом кальция ($CaO \cdot 2Y_2O_3$, $CaO \cdot Y_2O_3$, $3CaO \cdot Y_2O_3$). На основании данных о свойствах кристаллических составляющих рассмотренных двойных и тройных систем и сведений об энергетических параметрах теории субрегулярных растворов построены тройные диаграммы состояний систем $FeO-Y_2O_3-CaO$, $FeO-Y_2O_3-MgO$, $FeO-Y_2O_3-Al_2O_3$. Информация о координатах поверхности ликвидус для этих систем получена впервые. На основании выполненных расчетов построена поверхность растворимости кислорода и иттрия в жидком железе.

Ключевые слова: термодинамика, фазовые равновесия, диаграммы состояния, оксид иттрия.

Значительная часть исследований рафинирующей и модифицирующей способности РЗМ сводится к изучению свойств некоторого обобщенного металла, в котором в основном находятся церий, неодим, празеодим, лантан и некоторое количество иттрия [1]. Можно отметить лишь несколько работ, в которых освещается раскислительная способность иттрия [2, 3]. Сплав (силико-иттрий) используется для некоторых специальных целей и выпускается в крайне незначительных количествах. В современной металлургии иттрий нашел применение при выплавке жаропрочных сплавов на хромовой основе для газовых турбин как антикоррозионная добавка или жаростойкое покрытие [4, 5]. Иттрий высокоактивный металл, обладающий высоким сродством к кислороду и сере [5]. Для того чтобы определить концентрационные пределы рафинирующего и модифицирующего действия иттрия, необходимо установить строение поверхности растворимости компонентов в жидком железе, содержащем иттрий, в которое может быть введены и другие высокоактивные элементы, такие как алюминий, кальций, магний. Для получения достоверных термодинамических данных о раскислительной способности вышеуказанных композиций высокоактивных металлов необходимо иметь сведения о строении оксидных диаграмм состояний, сопряженных с областью существования жидких металлических расплавов. Поэтому в настоящей работе было необходимо

установить вид двойных диаграмм состояний $FeO-Y_2O_3$, Y_2O_3-CaO , Y_2O_3-MgO и $Y_2O_3-Al_2O_3$, а также тройных диаграмм состояний $FeO-Y_2O_3-CaO$, $FeO-Y_2O_3-MgO$, $FeO-Y_2O_3-Al_2O_3$. Данные по системе $FeO-Y_2O_3$ и всем тройным оксидным системам в литературе отсутствуют. Для систем Y_2O_3-CaO , Y_2O_3-MgO и $Y_2O_3-Al_2O_3$ имеются сведения об образовании химических соединений, а также температурах и составах двойных эвтектик. С использованием теории субрегулярных ионных оксидных расплавов была реализована возможность построения диаграмм состояний Y_2O_3-CaO , Y_2O_3-MgO и $Y_2O_3-Al_2O_3$ по методике, изложенной в монографии [6]. В связи с полным отсутствием данных по диаграмме $FeO-Y_2O_3$ допустили, что оксидные расплавы в системе $FeO-Y_2O_3$ есть совершенные ионные растворы. Результаты таких расчетов приведены на рис. 1. На рис. 2 представлены результаты термодинамических расчетов координат линий ликвидус для систем Y_2O_3-MgO , Y_2O_3-CaO , $Y_2O_3-Al_2O_3$. В табл. 1 представлены данные по процессам плавления оксидов, а также реакциям раскисления железа с образованием оксидов соответствующих компонентов. В табл. 2 указаны зависимости констант равновесия реакций образования соединений из соответствующих простых оксидов для диаграмм состояний от температуры Y_2O_3-CaO и $Y_2O_3-Al_2O_3$. Также в табл. 2 приведены подобранные в данной работе теплоты плавления соединений иттрия с оксидами кальция и

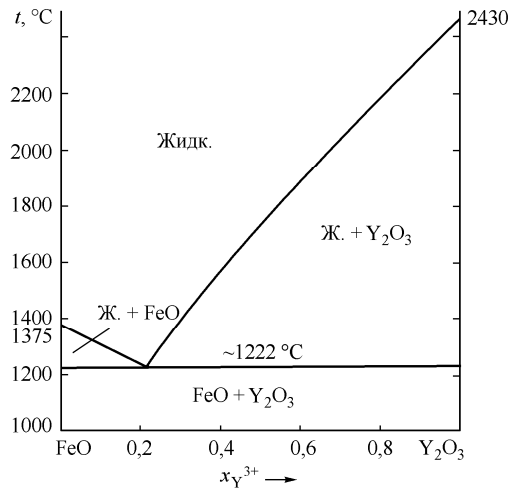
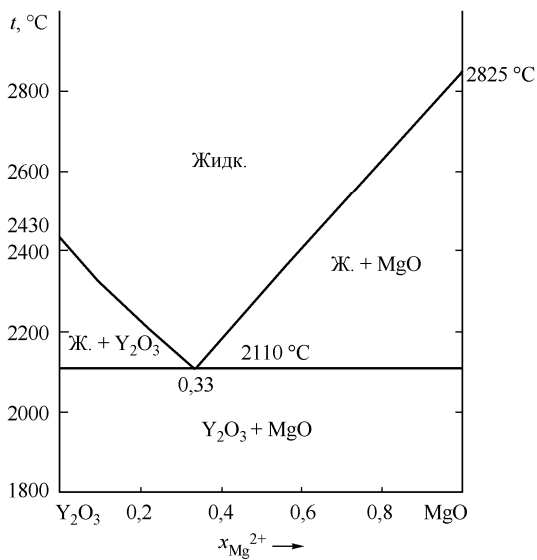
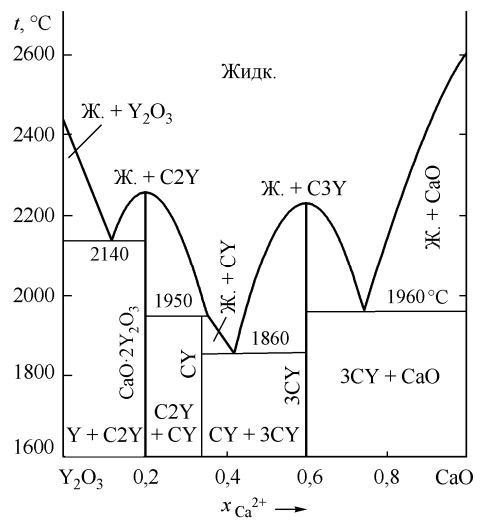


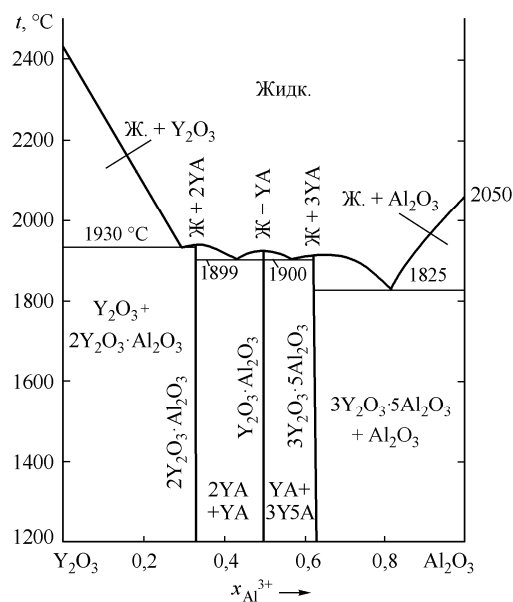
Рис. 1. Расчетная диаграмма состояния системы FeO–Y₂O₃



а)



б)



в)

Рис. 2. Расчетные диаграммы состояния систем: а) MgO–Y₂O₃; б) CaO–Y₂O₃; в) Al₂O₃–Y₂O₃

Таблица 1

Зависимости констант равновесия от температуры для оксидов

Оксид	$\lg K_{пл}$	$\lg K_{ж}$	$\lg K_{ТВ}$
FeO	$-1749/T + 1,062$	$-6320/T + 2,734$	$-8069/T + 5,8$
Y ₂ O ₃	$-4372/T + 1,617$	$-67\,028/T + 20,19$	$-71\,400/T + 21,81$
MgO	$-3016/T + 1,37$	$-22\,457/T + 6,54$	$-26\,500/T + 7,85$
CaO	$-2623/T + 0,913$	$-31\,480/T + 12,55$	$-34\,103/T + 13,46$
Al ₂ O ₃	$-5683/T + 2,447$	$-58\,320/T + 18,02$	$-64\,000/T + 20,48$

Таблица 2

Теплоты плавления и зависимости констант равновесия от температуры для соединений

Соединение	$\Delta H_{пл}$, кал/моль		$\lg K_{пл}$	$\lg K_{ТВ}$
	Расчет	[7]		
CaO·2Y ₂ O ₃ (C2Y)	58 400	58 800	$-12\,769/T + 2,25$	$-178\,305/T + 55,181$
CaO·Y ₂ O ₃ (CY)	37 800	33 500	$-8261/T + 1,326$	$-106\,769/T + 34,066$
3CaO·Y ₂ O ₃ (3CY)	54 500	54 800	$-11\,916/T + 0,975$	$-173\,384/T + 58,815$
2Y ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ (2YA)	35 840		$-7833/T + 1,482$	$-200\,210/T + 59,882$
Y ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃ (YA)	23 850		$-5212/T + 0,847$	$-130\,560/T + 39,057$
3Y ₂ O ₃ ·5Al ₂ O ₃ (3Y5A)	310 250		$-67\,815/T + 25,115$	$-560\,500/T + 175,785$

алюминия. Здесь же приведены рассчитанные в работе [7] значения теплот плавления соединений оксидов кальция с оксидами иттрия. Данные по теплотам плавления алюминатов иттрия не найдены.

На основании данных табл. 1 и 2, координат линий ликвидус для исследованных двойных сис-

тем и теории субрегулярных ионных растворов удалось провести моделирование диаграмм состояний для тройных оксидных систем FeO–Al₂O₃–Y₂O₃, FeO–CaO–Y₂O₃, FeO–MgO–Y₂O₃. Изотермические сечения этих диаграмм при температурах плавления (выше 1400 °С) представлены на рис. 3.

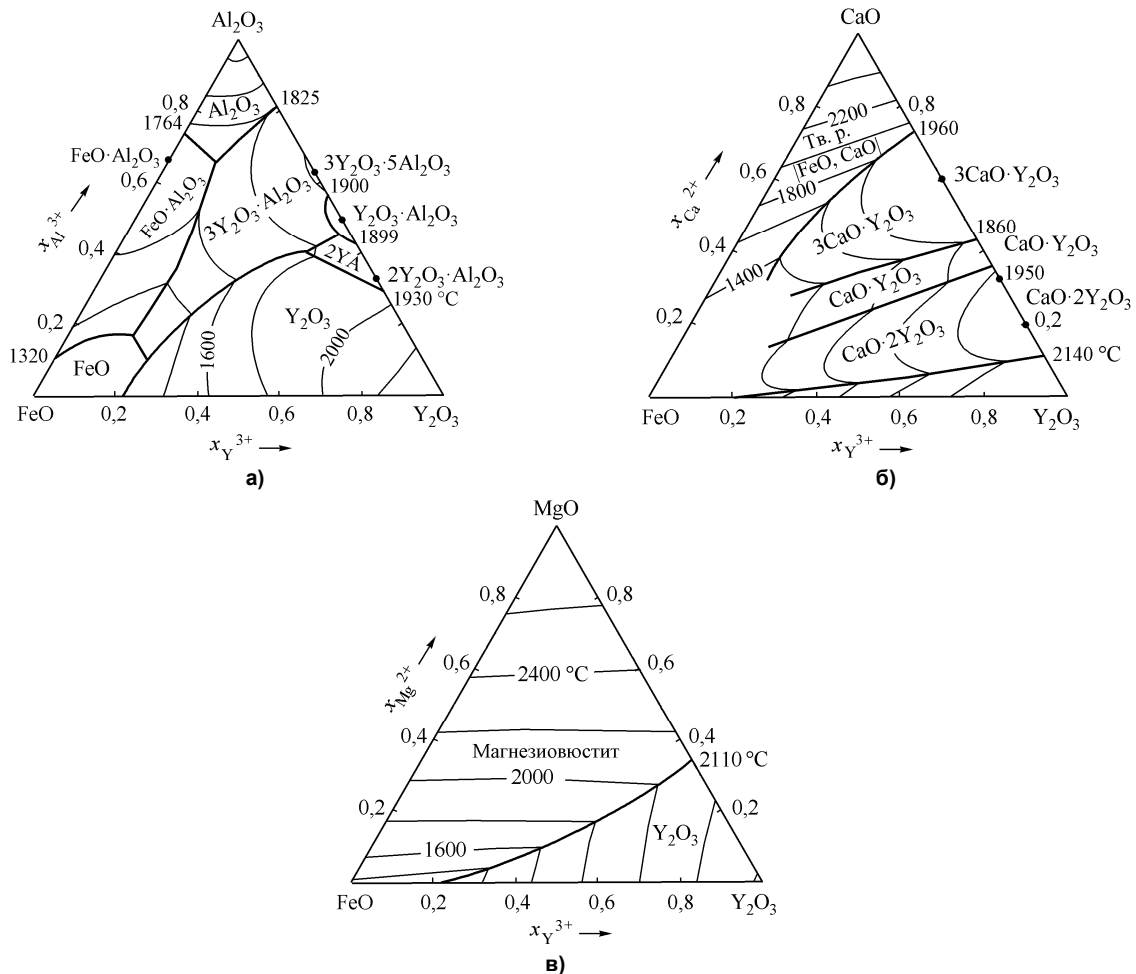


Рис. 3. Результаты расчета диаграмм состояния систем: а) FeO–Al₂O₃–Y₂O₃, б) FeO–CaO–Y₂O₃, в) FeO–MgO–Y₂O₃

Из рис. 3, а следует, что при введении в металл иттрия и алюминия при 1600 °С в качестве продуктов раскисления могут образоваться твердые (Y_2O_3 , $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, Al_2O_3) и жидкие оксидные фазы. При введении кальция и иттрия (рис. 3, б) возможно образование Y_2O_3 , $3CaO \cdot 2Y_2O_3$, $CaO \cdot Y_2O_3$, $CaO \cdot 2Y_2O_3$ и соответствующих жидких оксидных фаз. При введении магнезия с иттрием (рис. 3, в), скорее всего, могут получиться твердые растворы FeO–MgO (магнезиовюстит), твердый Y_2O_3 и жидкие оксидные фазы.

В табл. 3 приведены подобранные значения параметров теории субрегулярных ионных растворов для двойных и тройных оксидных систем с Y_2O_3 . В табл. 4 и 5 приведены координаты выбранных опорных точек (в сравнении с литератур-

ными данными) для расчета линий ликвидус системы Y_2O_3 –CaO и Y_2O_3 – Al_2O_3 соответственно.

На рис. 4 построена диаграмма раскислительной способности иттрия. В области I заданы составы металла, равновесного с жидким оксидным расплавом. В области II металл находится в равновесии с твердым Y_2O_3 . В работе [3] приводятся координаты минимума раскислительной способности иттрия ($[O] = 3,1 \cdot 10^{-5}$ и $[Y] = 0,115$ мас. % при 1600 °С). По нашим расчетам $[O]_{\min} = 1,4 \cdot 10^{-5}$ и $[Y] = 0,38$ мас. % при 1600 °С. Расхождения связаны с большим разбросом в значениях параметров взаимодействия (в работе [3] $e_O^Y = -2,49$, в нашей работе $e_O^Y = -0,79$). Однозначного значения параметра взаимодействия в литературе нет.

Таблица 3

Значения параметров теории субрегулярных ионных растворов Q_{ijkl}

Система	Параметры теории Q_{ijkl} , кал/моль		
FeO– Y_2O_3	0	0	0
Y_2O_3 – Al_2O_3	–4186	–1835	–7105
Y_2O_3 –CaO	–26 845	–42 106	–21 622
Y_2O_3 –MgO	5304	953	2479
FeO– Y_2O_3 – Al_2O_3	–50 000	20 000	–50 000
FeO– Y_2O_3 –CaO	–33 438	–54 795	–56 469
FeO– Y_2O_3 –MgO	0	0	0

Таблица 4

Инвариантные точки системы Y_2O_3 –CaO

Фаза	Процесс	Состав, $x_{Ca^{2+}}$		$T, ^\circ C$	
		Расчет	[7]	Расчет	[7]
$Y_2O_3 + CaO \cdot 2Y_2O_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	0,117	0,111	2140	2140
$CaO \cdot 2Y_2O_3 + \text{жидкость}$	Плавление	0,200	0,200	2254	2280
$CaO \cdot 2Y_2O_3 + CaO \cdot Y_2O_3 + \text{жидкость}$	Перитектика	0,360	0,440	1950	–
$CaO \cdot Y_2O_3 + \text{жидкость}$	Инконгр. плавление	0,333	0,333		
$CaO \cdot Y_2O_3 + 3CaO \cdot Y_2O_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	0,434	0,400	1860	1860
$3CaO \cdot Y_2O_3 + \text{жидкость}$	Плавление	0,600	0,600	2230	2230
$3CaO \cdot Y_2O_3 + CaO + \text{жидкость}$	Эвтектика	0,740	0,670	1960	1960

Таблица 5

Инвариантные точки системы Y_2O_3 – Al_2O_3

Фаза	Процесс	Состав, $x_{Al^{3+}}$		$T, ^\circ C$	
		Расчет	[8]	Расчет	[8]
$Y_2O_3 + 2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	0,294	0,295	1930	1930
$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 + \text{жидкость}$	Плавление	0,333	0,333	1937	1990
$2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 + Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	0,431	0,440	1899	1900
$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 + \text{жидкость}$	Плавление	0,5	0,5	1918	1925
$Y_2O_3 \cdot Al_2O_3 + 3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	0,565	0,560	1900	1900
$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3 + \text{жидкость}$	Плавление	0,625	0,625	1905	1950
$3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3 + Al_2O_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	0,817	0,810	1825	1825

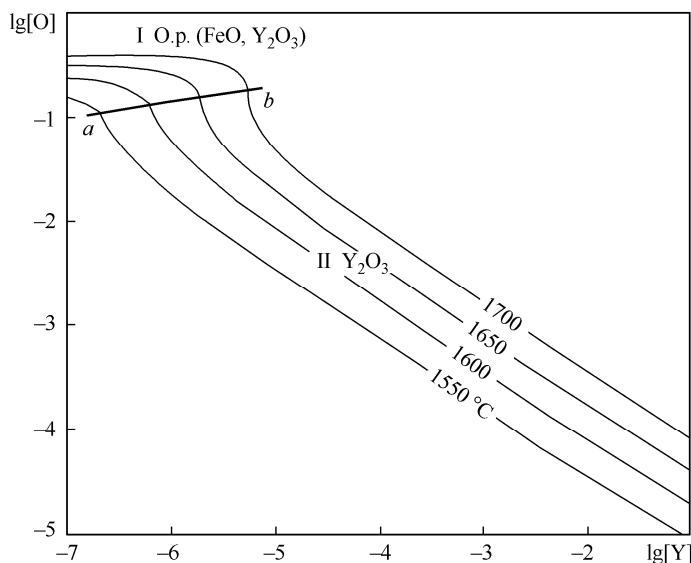


Рис. 4. ПРКМ системы Fe–Y–O

Выводы

1. Диаграмма состояний FeO–Y₂O₃ относится к простейшим диаграммам с простой эвтектикой.

2. Определены термодинамические характеристики оксидных расплавов и соединений в двойных диаграммах состояний Y₂O₃–CaO, Y₂O₃–MgO и Y₂O₃–Al₂O₃ и сформирована база термодинамических данных для учета влияния кальция, магния и алюминия на раскислительную способность иттрия.

3. Выполнено термодинамическое моделирование диаграмм состояний FeO–Y₂O₃–CaO, FeO–Y₂O₃–MgO, FeO–Y₂O₃–Al₂O₃. Установлено отсутствие тройных оксидных соединений. Определены энергетические параметры теории субрегулярных растворов для трехкомпонентных оксидных расплавов. Сформулирована база данных для построения сложных 4-компонентных поверхностей растворимости компонентов в жидком металле.

4. Построена политемпературная поверхность растворимости иттрия в жидком железе. Раскислительная способность иттрия в жидком железе несколько ниже, нежели раскислительная способность лантана.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12167.

Литература

1. Ферросплавы с редкоземельными и щелочноземельными металлами / И.В. Рябчиков, В.Г. Ми-

зин, Н.П. Лякишев и др. – М.: Металлургия. 1983. – 272 с.

2. Сенин, А.В. Термодинамика процессов взаимодействия иттрия с кислородом и серой в жидком железе / А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1987. – № 9. – С. 59–63.

3. Тарасюк, Л.И. Термодинамика раскисления железа иттрием / Л.И. Тарасюк, В.В. Морнева, Е.А. Казачков // Вест. Приазов. гос. техн. ун-та. Сер. «Технические науки». – 2011. – № 2 (23). – С. 33–38.

4. Симс, Ч. Жаропрочные сплавы / Ч. Симс, В. Хагель. – М.: Металлургия, 1976. – 567 с.

5. Фабер, Г.Х. Влияние хрома на сопротивление коррозии и сопротивление сплавов и покрытий / Г.Х. Фабер // Жаропрочные сплавы для газовых турбин: материалы междунар. конф. – М.: Металлургия, 1981. – С. 125–141.

6. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов – М.: Издат. Дом МИСИС. – 2009. – 519 с.

7. Удалов, Ю.П. Диаграмма плавкости системы CaO–Y₂O₃–Al₂O₃ / Ю.П. Удалов, З.С. Аппен, В.В. Паришина // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. 24, № 10. – С. 2786–2792.

8. Lakiza, S.M. Phase diagram of the Al₂O₃–HfO₂–Y₂O₃ system / S.M. Lakiza, Ya.S. Tishchenko, L.M. Lopato // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – No. 31 (7). – P. 1285–1291.

Михайлов Геннадий Георгиевич, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); mikhailovgg@susu.ac.ru.

Макровец Лариса Александровна, инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); makrovetcia@susu.ac.ru.

Поступила в редакцию 9 октября 2014 г.

THERMODYNAMIC SIMULATION OF PHASE EQUILIBRIA WITH OXIDE SYSTEMS CONTAINING RARE-EARTH METALS. REPORT 2. PHASE DIAGRAMS OF OXIDE SYSTEMS WITH Y_2O_3

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
mikhailovgg@susu.ac.ru,

L.A. Makrovets, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,
makrovetcla@susu.ac.ru

The oxide systems containing Y_2O_3 were studied. The quasibinary and ternary oxide systems conjugated with the area of existence of steel liquid melts containing yttrium and deoxidated by highly active elements i.e. calcium, magnesium, aluminum were defined. In literature there is no data on the FeO– Y_2O_3 phase diagram defining the composition of the oxide phases in equilibrium with liquid iron. By analogy with the La_2O_3 diagram the oxide system FeO– Y_2O_3 can be described using the theory of perfect ionic melts. With the data on temperatures and melting heats of FeO and Y_2O_3 the temperature of the eutectic transformation, the composition of binary eutectic and the coordinates of liquids lines are determined. For the binary phase diagrams of Y_2O_3 –MgO, Y_2O_3 –CaO, Y_2O_3 – Al_2O_3 the thermodynamic parameters of formation of aluminates of yttrium ($2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$) and Y_2O_3 with calcium oxide were defined ($CaO \cdot 2Y_2O_3$, $CaO \cdot Y_2O_3$, $3CaO \cdot Y_2O_3$). Based on the data of the crystalline component properties of the binary and ternary systems considered and on the data of the energetic parameters of the theory of the subregular solutions the ternary phase diagrams of systems FeO– Y_2O_3 –CaO, FeO– Y_2O_3 –MgO, FeO– Y_2O_3 – Al_2O_3 were constructed. The novelty of the research is the data obtained on the liquids surface coordinates for these systems. Calculations made allowed to create the surface of oxygen and yttrium solubility in liquid iron.

Keywords: thermodynamics, phase equilibria, phase diagrams, yttrium oxide.

References

1. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Lyakishev N.P., Dubrovin A.S. *Ferrosplavy s redkozemel'nymi i shchelochnozemel'nymi metallami* [Ferroalloys with Rare-Earth and Alkaline Earth Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1983. 272 p.
2. Senin A.V., Mikhailov G.G. Thermodynamics of Processes of Interaction of Yttrium with Oxygen and Sulfur in Liquid Iron. *Izvestiya VUZ. Chernaya metallurgiya*, 1987, no. 9, pp. 59–63. (in Russ.)
3. Tarasyuk L.I., Morneva V.V., Kazachkov E.A. [Thermodynamics of Liquid Iron Deoxidation with Yttrium]. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya "Tekhnicheskie nauki"*, 2011, no. 23, pp. 33–38. (in Russ.)
4. *The Superalloys*. Ed. by C.T.Sims, W.C.Hagel. New York et al., Wiley-Interscience, 1972. 614 p.
5. Faber G.H. *High Temperature Alloys for Gas Turbines*. Ed. by D.Coutsouradis et al. London, Applied Science Publishers Ltd., 1981.
6. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISiS Publ., 2009. 520 p.
7. Udalov Yu.P., Appen Z.S., Parshina V.V. [Melting Diagram of the CaO– Y_2O_3 – Al_2O_3 System]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 1979, vol. 24, no. 10, pp. 2786–2792. (in Russ.)
8. Lakiza S.M., Tyschenko Ja.S., Lopato L.M. Phase Diagram of the Al_2O_3 – HfO_2 – Y_2O_3 System. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, vol. 31, no. 7, pp. 1285–1291. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.041.

Received 9 October 2014