



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO-SiO}_2$

И.А. ГОНЧАРОВ<sup>1</sup>, В.И. ГАЛИНИЧ<sup>1</sup>, Д.Д. МИЩЕНКО<sup>1</sup>, В.С. СУДАВЦОВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИЭС им. Е.О.Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

<sup>2</sup> ИПМ им. И.Н.Францевича НАНУ. 03680, г. Киев-142, ул. Кржижановского, 3

Проведен анализ литературных данных о фазовых равновесиях диаграмм состояния и термодинамических свойствах сплавов системы оксид кальция–оксид кремния. Установлено, что данные активностей компонентов этих расплавов характеризуются большим разбросом. Из координат линии ликвидус диаграммы состояния системы оксид кальция–оксид кремния рассчитаны активности оксида кальция и оксида кремния в эвтектическом расплаве. Установлено, что активность кальция при концентрации кремния более 0,2 проявляет большие отрицательные отклонения от идеальных растворов и коррелирует с экспериментально установленными данными. Активность оксида кремния при концентрации кремния менее 0,5 в эвтектическом расплаве проявляет большие отрицательные отклонения от идеальных растворов и коррелирует с экспериментально установленными. При концентрации оксида кремния 0,34 активность оксида кремния составляет 0,03, т. е. она на порядок ниже ее концентрации в растворе, что объясняется образованием термодинамически стабильного двухкальциевого силиката. При 725 °С в этом соединении происходит  $\alpha$ - $\gamma$ -превращение, сопровождающееся изменением объема. Поэтому рекомендовано в составе флюсов для электрошлакового переплава полых слитков и сварки придерживаться такого соотношения оксидов кальция и кремния, при котором в расплаве будет формироваться двухкальциевый силикат. Такие флюсы будут слабо взаимодействовать с расплавленным металлом и обеспечат отличную отделимость затвердевшего шлака с поверхности слитка и металла шва. Библиогр. 17, табл. 1, рис. 3.

*Ключевые слова:* оксид кальция, оксид кремния, диаграмма состояния, активность компонентов расплава, флюсы для сварки и электрошлакового переплава

При механизированной электродуговой сварке, наплавке, а также при электрошлаковом переплаве (ЭШП) сталей широко применяют шлаки системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ . Эти шлаки обычно обеспечивают требования к ним по металлургическим свойствам, но при этом их технологические свойства довольно невысоки. Введение  $\text{SiO}_2$  в шлаки системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$  улучшает их формирующие свойства, но при этом повышает их химическую активность по отношению к расплавам на основе железа. Результатом взаимодействия  $\text{SiO}_2$  с жидким металлом является кремнийвосстановительный процесс, который приводит к обогащению металла шва неметаллическими силикатными включениями. Интенсивность указанных реакций пропорциональна термодинамической активности  $\text{SiO}_2$  в шлаковом расплаве. Поэтому оценка последней крайне важна при выборе составов флюсов для ЭШП и сварки. Учитывая высокую агрессивность и тугоплавкость оксидно-фторидных расплавов экспериментальные методы их исследований довольно сложны. В последние годы разрабатываются теоретические методы прогнозирования термодинамических свойств таких расплавов с использованием аналогичных данных для твердых соединений и фазовых равновесий. Для прогнозирования термодинамических свойств шлаковой системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-SiO}_2$  и входящих

в нее тройных систем необходимо провести прогнозирование соответствующих двойных систем. Ранее нами исследована система  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  [1]. Предметом данной статьи являются термодинамические свойства системы  $\text{CaO-SiO}_2$ .

Сплавы системы  $\text{CaO-SiO}_2$  представляют существенный интерес для сварки и специальной металлургии, поскольку являются основой ряда сварочных флюсов и рафинирующих шлаков. Поскольку расплавы этой системы имеют значение также для производства черных металлов и сталей, они служили объектом многих экспериментальных и теоретических исследований [2–14].

Для того, чтобы судить о реакциях взаимодействия шлака с металлическими расплавами при сварке и в ходе металлургических процессов, необходимы сведения об их термодинамических свойствах, среди которых очень важными являются активности компонентов сплавов, теплота образования соединений и расплавов. Например, в работах [2–10] были определены активности диоксида кремния, а в [3–5, 8–10] — активности оксида кальция в диапазоне температур 1500...1930 °С. При этом использовали методы электродвижущих сил (ЭДС), высокотемпературной калориметрии, гетерогенных равновесий между шлаком и газом, а также сульфидной емкости шлаков, Кнудсенской диффузионной масс-спектрометрии (КЭМС). Также



выполнено термодинамическое моделирование для расплавов этой системы по квазихимической теории [11], модифицированной квазихимической теории [12], CALPHAD методом [13]. Ввиду того, что реакции взаимодействия между шлаком и сталью при сварке плавлением протекают при температурах 1800...2300 К, в работе [2] определение активности SiO<sub>2</sub> в расплавах системы CaO–SiO<sub>2</sub> выполнено при более высоких температурах, чем это делалось ранее. Активность SiO<sub>2</sub> измеряли методом ЭДС при температуре 2200 К, а при 1960 К исследовали теплоту (энтальпию) образования расплавов CaO–SiO<sub>2</sub>.

Для определения активности SiO<sub>2</sub> в рассмотренных расплавах методом ЭДС в работе [2] был изготовлен концентрационный элемент с переносом ионов вида



Из полученных значений ЭДС вычисляли активности SiO<sub>2</sub>. Результаты расчета приведены в таблице и на рис. 1.

На рис. 1 полученные в [2] значения активности SiO<sub>2</sub> сопоставлены с данными, приведенными в других источниках [3–9]. Эти данные лишь качественно согласуются между собой, проявляя знакопеременные отклонения от идеальных растворов, что согласуется с поведением их в твердом состоянии. Данные [2] коррелируют с основным количеством литературных сведений, но имеют меньшее отклонение от идеальных растворов. По-видимому, это обусловлено более высокой температурой проведения измерений, при повышении которой, как известно, уменьшается межчастичное взаимодействие.

Сопоставление всех имеющихся данных по активностям компонентов расплавов системы CaO–SiO<sub>2</sub> позволило установить, что только в работах [8, 10] они определены при близких температурах (1903 и 1933 К) и неплохо коррелируют между собой (рис. 2).

Чтобы определить достоверность этих данных и описать наиболее корректно термодинамические свойства жидких сплавов системы CaO–SiO<sub>2</sub>, использовали координаты ликвидуса диаграммы состояния этой системы и по разработанной нами методике [15] рассчитали  $a_{CaO}$  в эвтектическом расплаве с  $x_{CaO} = 0,295$ . Эта величина коррелирует с экспериментально установленными в работах [8, 10] (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что активности кремнезема в расплавах системы CaO–SiO<sub>2</sub> обнаруживают знакопеременные отклонения от закона Рауля. В расплавах данной системы с  $x_{SiO_2} < 0,65$  активность SiO<sub>2</sub> характеризуется отрицательными, а при  $x_{SiO_2} > 0,65$  – большими положительными отклонениями от идеальных растворов. Это согласуется с

Активности диоксида кремния в расплавах системы CaO–SiO<sub>2</sub> [2]

Моль. доля SiO <sub>2</sub> в расплаве CaO–SiO <sub>2</sub>	ЭДС, мВ	$a_{SiO_2}$ , моль. долей
0,675	11	0,786 ± 0,002
0,604	16	0,712 ± 0,002
0,503	53	0,325 ± 0,001
0,393	85	0,166 ± 0,001

поведением расплавов в твердом состоянии. В силикатокремнеземных сплавах, обогащенных SiO<sub>2</sub>, имеется большая область расщавивания. Наоборот, в сплавах с  $x_{SiO_2} < 0,65$  в твердом состоянии образуются два соединения, одно из которых (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) очень тугоплавкое и плавится конгруэнтно. Из рис. 2 видно, что в расплавах при  $x_{SiO_2} < 0,4$  активность SiO<sub>2</sub> на порядок меньше, чем его мольная доля в идеальном растворе и, следовательно, они будут слабо взаимодействовать с металлом сварочной ванны. Это объясняется образованием конгруэнтноплавящегося соединения Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. В нем образуется соединение 2CaO\*SiO<sub>2</sub>, что обуславливает существенное снижение активностей обоих компонентов. Согласно диаграмме состояния системы CaO–SiO<sub>2</sub> это соединение плавится при очень высокой температуре (2130 °С). Таким образом, во флюсах на основе системы CaO–SiO<sub>2</sub> содержание кремнезема должно быть меньше 0,4 моль. долей. Этим можно уменьшить вредное влияние кремнезема в расплавах системы CaO–SiO<sub>2</sub> и в многокомпонентных шлаках на металлургические и технологические свойства флюсов.

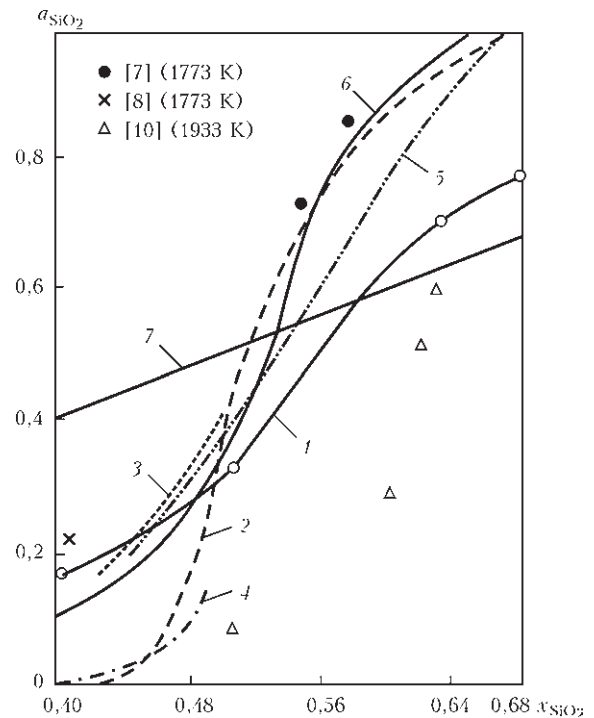


Рис. 1. Активности диоксида кремния в расплавах системы CaO–SiO<sub>2</sub>: 1 — данные работы [2] (2200 К); 2 — [3] (1873 К); 3 — [4] (1873 К); 4 — [5] (1873 К); 5 — [6] (1873 К); 6 — [9] (1773 К); 7 — идеальный раствор

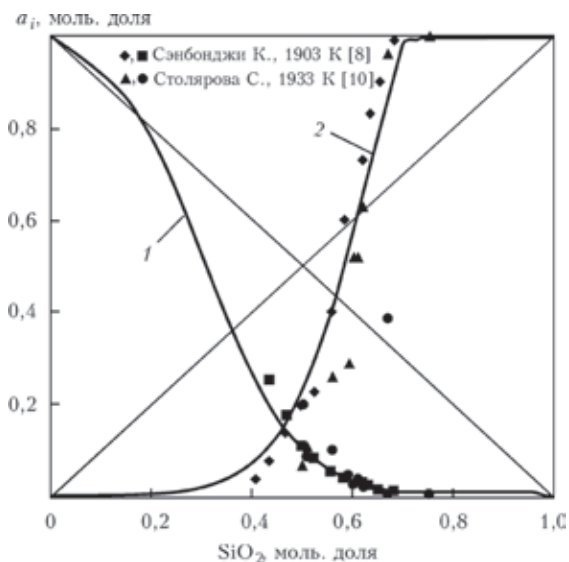


Рис. 2. Активности компонентов в расплавах системы CaO–SiO<sub>2</sub> (1 — активность CaO, расчет по диаграммам состояния, 2000 К; 2 — то же, активность SiO<sub>2</sub>)

До настоящего времени теплота образования расплавов системы CaO–SiO<sub>2</sub> практически не изучалась. В работе [2] исследована теплота (энтальпия) образования этих расплавов методом калориметрии с целью более полного представления об их природе. Калориметрическая ячейка, мешалка и чехол термпары были изготовлены из молибдена, который не взаимодействовал с изучаемыми расплавами. Исследование выполнено при температуре 1960 ± 15 К. Калибровку калориметра осуществляли образцами, изготовленными из молибдена, вольфрама или олова (все эти металлы не взаимодействуют с расплавами системы CaO–SiO<sub>2</sub>). При проведении опытов в калориметрическую ванну помещали сплав требуемого состава, а затем в него из барабанного дозатора вводили образцы SiO<sub>2</sub> и CaO в твердом виде. Порошкообразный оксид кальция предварительно помещали в ампулы, изготовленные из оловянной или медной фольги. Полученные данные о парциальных и интегральных молярных энтальпиях компонентов с вычисленными доверительными интервалами приведены на рис. 3.

На рисунке приведены также значения  $\Delta H_{см}$ , рассчитанные по усовершенствованному варианту квазихимической теории [14]. Видно, что между данными работ [2, 11] имеется качественное согласие. Сравнение определенных термодинамических свойств расплавов системы CaO–SiO<sub>2</sub> с диаграммой состояния показало, что они хорошо коррелируют между собой.

Для расплавов, содержащих более 0,3 молярных долей CaO, энтальпии смешения являются отрицательными величинами. Минимум на кривой зависимости  $\Delta H_{см}$  от состава составляет 52 кДж/моль и соответствует расплаву, близкому к конгруэнтноплавящемуся соединению CaSiO<sub>3</sub>.

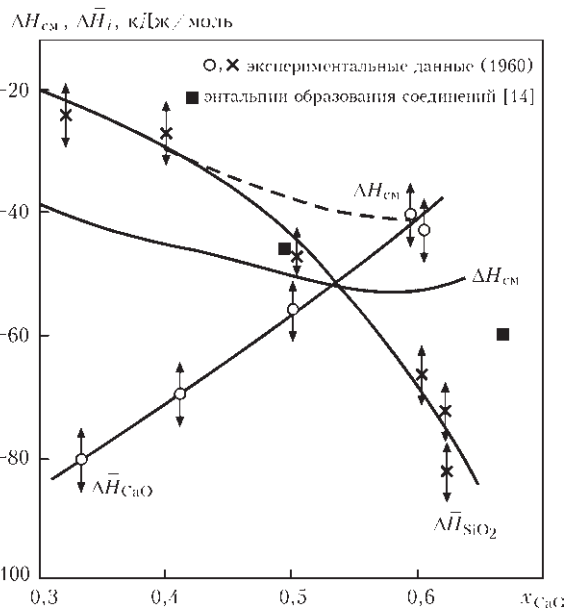


Рис. 3. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы CaO–SiO<sub>2</sub>: сплошные кривые — аппроксимирующие кривые для  $\Delta H_i$  и  $\Delta H_{см}$  [2]; штриховые — расчет [11]

Мы сравнили интегральные энтальпии образования расплавов и соединений системы CaO–SiO<sub>2</sub>, определенные в работе [14] в калориметре растворения. Видно, что они коррелируют между собой.

Итак, для двойной системы CaO–SiO<sub>2</sub> характерны положительные отклонения от идеальности (с областью расслоения при данной температуре) для сплавов с  $x_{SiO_2} > 0,5$ . При меньшем содержании SiO<sub>2</sub> эти отклонения становятся отрицательными (что коррелирует с образованием стойких твердых соединений). Самые большие отрицательные значения достигаются в полях кристаллизации такого комплексного соединения как 2CaO\*SiO<sub>2</sub>. Оно термодинамически стабильно, т. е. будет слабо взаимодействовать с металлом при сварке и ЭШП. Это подтверждается результатами наших расчетов активности SiO<sub>2</sub>. Таким образом, можно выбрать зону составов шлаковых расплавов, где активность SiO<sub>2</sub> будет минимальной и протекание процессов взаимодействия с металлом будет ограниченным. Такой анализ был проведен. Установлено, что с точки зрения обеспечения лучших формирующих свойств флюса наиболее приоритетным является формирование в расплаве 2CaO\*SiO<sub>2</sub>. Двухкальциевый силикат имеет температуру плавления 2130 °С, т. е. при этой температуре в жидком шлаковом расплаве будет образовываться твердая фаза 2CaO\*SiO<sub>2</sub>. Присутствие твердой фазы в жидком растворе приводит к изменению свойств, в частности, к повышению эффективной вязкости, что является положительным с точки зрения формирования шва при сварке на форсированных режимах и при ЭШП в подвижном кристаллизаторе. Исследова-





ние расплавов системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ , проведенное Парк Д. Х. [16], показало, что введение  $\text{CaF}_2$  в состав оксидного расплава позволяет снизить температуру солидус расплава, уменьшить размер твердофазной составляющей в жидком шлаковом расплаве. Таким образом, существуют возможности для управления строением и свойствами шлакового расплава.

Кроме того, формирование в расплаве  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  положительно с точки зрения обеспечения улучшенной отделимости шлаков с поверхности металла. Известно [17], что при  $725^\circ\text{C}$  в этом соединении происходит альфа-гамма превращение, которое сопровождается изменением объема. В результате в шлаках возникают значительные локальные напряжения, которые становятся причиной саморассыпания шлаков. Этот эффект очень важен прежде всего с точки зрения технологии ЭШП полых слитков, где проблема удаления шлаков с внутренней поверхности слитка стоит очень остро.

### Выводы

1. Проведенный критический анализ литературных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам сплавов системы  $\text{CaO-SiO}_2$  позволил установить, что диаграмма состояния корректна, а активности компонентов этих расплавов характеризуются большим разбросом.

2. Показано, что интегральные энтальпии образования расплавов и соединений системы  $\text{CaO-SiO}_2$ , определенные экспериментально в изопериболическом калориметре и калориметре растворения, коррелируют между собой.

3. Из координат линии ликвидус диаграммы состояния системы  $\text{CaO-SiO}_2$ , определенных разными авторами, рассчитаны  $a_{\text{CaO}}$  в эвтектическом расплаве с  $x_{\text{CaO}} = 0,295$ . Установлено, что она проявляет большие отрицательные отклонения от идеальных растворов и коррелирует с экспериментально установленными.

4. Из координат линии ликвидус диаграммы состояния системы  $\text{CaO-SiO}_2$ , определенных разными авторами, рассчитаны  $a_{\text{SiO}_2}$ . Установлено, что при  $x_{\text{SiO}_2} < 0,5$  и в эвтектическом расплаве она проявляет большие отрицательные отклонения от идеальных растворов и коррелирует с ранее экспериментально установленными. При  $x_{\text{SiO}_2} = 0,34$   $a_{\text{SiO}_2}$  составляет 0,03, т. е. активность  $\text{SiO}_2$  на порядок ниже ее концентрации в растворе. Это объясняется образованием термодинамически стабильного соединения  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Учитывая,

что при  $725^\circ\text{C}$  в этом соединении происходит альфа-гамма превращение, сопровождающееся изменением объема, можно рекомендовать в составе флюсов для ЭШП полых слитков и сварки именно такое соотношение оксидов кальция и кремния. Такие флюсы будут слабо взаимодействовать с расплавленным металлом и обеспечат отличную отделимость затвердевшего шлака с поверхности слитка и металла шва.

1. *Прогнозирование* термодинамических свойств расплавов системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  / И.А. Гончаров, В.И. Галинич, Д.Д. Мищенко, В.С. Судавцова // Автомат. сварка. – 2014. – № 4. – С. 33–36.
2. *Судавцова В.С., Курьяков В.М., Подгаецкий В.В.* Термодинамические свойства расплавов системы  $\text{CaO-SiO}_2$  // Там же. – 1988. – № 7. – С. 35–37.
3. *Richardson F.D., Jeffes H.E., Withers G.* Thermodynamic data on materials which are important for steel production // J. Iron and Steel Inst. – 1950. – **166**, № 2. – P. 213–234.
4. *Fincham C.J.B., Richardson F.D.* Behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts // Proc. Roy. Soc. Sec. A. – 1954. – **233**, № 1. – P. 40–62.
5. *Fullton J.C., Chipman J.* Slag-metal-graphite reaction and silica activity in limestone-alumina-silicate slags // Trans. Amer. Inst. Min. Eng. – 1954. – **200**, № 9. – P. 1136–1146.
6. *Murray P., White K.*  $\text{SiO}_2$  activities in molten  $\text{CaO-SiO}_2$  system // Disc. Faraday Society. – 1948. – 4, № 3. – P. 287–296.
7. *Chang L.C., Derge G.* Sampling and analysis in determination of hydrogen in steels // Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. – 1947. – **172**, № 1. – P. 90–120.
8. *Sanbongi K., Othani M.* Measurement of the equilibrium among silicon in molten iron,  $\text{CaO-SiO}_2$  binary slag and  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  mixed gas // Sci. Rep. Tohoku Univ. – 1952. – 4, № 1. – P. 59–71.
9. *Carter P.T., Macfarlane T.G.* Thermodynamics of slag systems. P. II. Thermodynamic properties of  $\text{CaO-SiO}_2$  slags // J. Iron and Steel Inst. – 1957. – **173**, № 1. – P. 62–66.
10. *High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of the  $\text{CaO-SiO}_2$  system* / V.L. Stolyarova, S.I. Shornikov, G.G. Ivanov, M.M. Shultz // J. Electrochem. Soc. – 1991. – **138**, № 12. – P. 3710–3714.
11. *Pelton A.D., Blander M.* Thermodynamic analysis of liquid solutions by a modified quasichemical approach – Application to silicate Slag // Met. Trans. (Ser. B). – 1986. – Vol. 7. – P. 805–815.
12. *Hillert M., Sundman Bo., Wang X.* An assesment of the  $\text{CaO-SiO}_2$  // Met. Trans. – 1990. – 21B, № 4. – P. 303–312.
13. *Ayed F., Sorrentino F., Castanet R.* Determination par calorimetrie de dissolution des enthalpies de formation de quelques silicates, aluminates et alumino-silicates de calcium // J. Thermal Anal. – 1994. – Vol. 41. – P. 755–766.
14. *Срывагин И.Т., Есин О.А.* Применение квазихимической теории для расчета термодинамических свойств сплавов силикатных расплавов // Физ. химия расплавленных шлаков. – Киев: Наук. думка, 1970. – С. 83–94.
15. *Судавцова В.С., Макара В.А., Кудін В.Г.* Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Ч. 3. Сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). – К.: Логос, 2005. – 216 с.
16. *Park J. H.* Solidification structure of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$  ( $-\text{CaF}_2$ ) systems and computational phase equilibria: Crystallization of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2007. – **31**. – P. 428–437.
17. *Slag Atlas.* – 2nd ed. – Dusseldorf: Verlag stahleisen GmbH, 1995. – 616 p.

Поступила в редакцию 30.10.2014