

Челябинский государственный технический университет

На правах рукописи

ЛОПАТКО Наталья Николаевна

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ  
ЛЕГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ ( V, Cr, Mn ) С КИСЛОРОДОМ  
В ЖИДКОЙ СТАЛИ

Специальность 02.00.04.- "Физическая химия"

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Челябинск - 1994

Работа выполнена на кафедре "Физико-химические исследования металлургических процессов" Челябинского государственного технического университета.

Научный руководитель - доктор технических наук,  
профессор МИХАИЛОВ Г.Г.

Официальные спонсоры: доктор технических наук,  
профессор МОРОЗОВ А.Н.;  
кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
АГЕЕВ Ю.А.

Ведущее предприятие - Челябинский металлургический комбинат.

Защита состоится "26" окт 1994 г., в 14:00,  
на заседании специализированного совета № 053.13.03  
при Челябинском государственном техническом университете.

Адрес: 454080, г.Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76,  
ЧГТУ, Ученый совет университета, тел.39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЧГТУ.

Автореферат разослан "12" сен 1994 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
канд.физ.-мат.наук

Бескачко В.П.

Актуальность работы. Проблема качества металла теснейшим образом связана с проблемой неметаллических включений, образующихся на различных стадиях его производства. Важность этой проблемы с развитием техники все более возрастает, т.к. растут требования к физико-механическим, технологическим и эксплуатационным свойствам стали. Особое внимание уделяется вопросам управления фазовым и химическим составом, размерами и свойствами включений, характером их распределения и взаимодействия с металлической матрицей. Кроме того, по-прежнему существует необходимость изыскания путей снижения погрешности наиболее ценных легирующих составляющих при окислении в условиях открытой плавки или разливки.

Несмотря на большое количество работ, выполненных по данной теме, и обширность накопленного теоретического, экспериментального и технологического материала, процессы взаимодействия компонентов жидкого металла и образования неметаллических включений нельзя в целом считать исследованными. Достаточно глубокие разработки относятся, в основном, к простейшим системам типа Fe - Мe - O. Между тем накопленный экспериментальный материал позволяет построить алгоритмы исследования процессов взаимодействия компонентов в системах, по сложности приближающихся к реальным металлургическим системам. Результаты такого типа исследований могли бы поднять на более высокий качественный уровень понимание сложных окислительно-восстановительных процессов, протекающих в реальных многокомпонентных металлических расплавах.

В настоящей работе проведено изучение термодинамики процессов взаимодействия компонентов и образования неметаллических фаз в сложных металлических расплавах, содержащих наряду с другими элементами ванадий, хром и марганец. Результаты представлены в основном в виде впервые построенных диаграмм фазовых равновесий, связывающих состав металла с составом равновесных неметаллических фаз. Полученные диаграммы дают возможность установить последовательность окисления компонентов и прогнозировать природу и состав неметаллических включений в сталях, легированных ванадием, хромом и марганцем. В связи с необходимостью описания неметаллических фаз, равновесных с жидким металлом, выполнен ряд экспериментов по исследованию фазовых равновесий в отдельных оксидных ванадийсодержащих системах. Результаты этой части работы могут иметь само-

стоятельное научное и практическое значение. При выполнении работы использовались методы термодинамического математического моделирования, экспериментальный метод высокотемпературного дифференциального термического анализа, а также данные рентгеноспектрального микроанализа, металлографического, рентгенографического и химического методов анализа. Методика, примененная для анализа конкретных систем, носит общий характер и может быть использована при соответствующем параметрическом и экспериментальном сопровождении для анализа других систем, отличающихся от изученных как по химическому составу, так и по числу компонентов.

### Цель работы

1. Обобщить и систематизировать термодинамические данные по взаимодействию компонентов с кислородом в расплавах на основе железа, содержащих наряду с другими элементами ванадий, хром и марганец.
2. Экспериментальными методами исследовать фазовые равновесия в системах  $V_2O_3 - SiO_2$  и  $V_2O_3 - Al_2O_3$  при высоких температурах.
3. Определить границы существования твердых растворов, содержащих ванадиты, хромиты и алюминаты железа и марганца.
4. На основании термодинамических данных по взаимодействию компонентов в ванадийсодержащих расплавах на основе железа построить диаграммы состояния жидкого металла, равновесного с образующимися неметаллическими фазами, для систем Fe - Me - V - O. Установить концентрационные области реализации фазовых равновесий.
5. Провести термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов и образования включений в сложных металлических расплавах, отвечающих сталям, легированным ванадием, хромом и марганцем. Определить условия образования различных типов неметаллических включений в рассматриваемых расплавах.

Научная новизна. Разработан комплекс диаграмм фазовых равновесий с участием жидкого металла для систем на основе железа, содержащих ванадий, хром и марганец. На основании теоретических и экспериментальных данных впервые построены поверхности раствори-

ности компонентов в жидким металле (ПРКМ). Их сечения для систем Fe - Al - V - O, Fe - Si - V - O, Fe - Cr - V - O, Fe - Mg - V - O, Fe - Al - Mn - V - O, Fe - Mn - Cr - V - O, Fe - Al - Mn - Cr - V - O, Fe - Si - Al - Mn - Cr - V - O, Fe - Ca - Si - Al - Mn - Cr - V - O.

Установлено влияние углерода на строение ПРКМ перечисленных систем.

Методами высокотемпературного дифференциального термического анализа, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенографии исследованы фазовые равновесия в системе  $V_2O_3$  -  $SiO_2$ . Впервые построена диаграмма состояния системы.

Предложена методика исследования твердых растворов в оксидных и шпинельных системах путем рентгеноспектрального микроанализа. Изучена взаимная растворимость шпинелей в системах  $FeV_2O_4$  -  $FeCr_2O_4$  -  $MnV_2O_4$  -  $MnCr_2O_4$  и  $MnAl_2O_4$  -  $MnV_2O_4$  при температуре 1500 $^{\circ}C$ .

Изучены фазовые равновесия в системе  $V_2O_3$  -  $Al_2O_3$  при 1600 $^{\circ}C$  методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа.

Практическая значимость работы. Получен большой материал, имеющий характер справочного, о фазовых равновесиях в ванадийсодержащих оксидных системах.

Разработанный комплекс диаграмм фазовых равновесий с участием жидкого металла позволил создать основу для оценки последовательности окисления компонентов и прогнозирования и управления природой и составом неметаллических включений в сталях, легированных ванадием, хромом и марганцем.

Работа выполнена в соответствии с Межвузовской программой научно-исследовательских работ на 1990-1993 годы "Новые ресурсосберегающие металлургические технологии", раздел 2.3 "Разработка термодинамических моделей и расчет диаграмм состояния легированных железоуглеродистых систем".

Результаты работы использованы при разработке технологии выплавки роторных сталей в НПО ЦНИИТАШ.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: Всесоюзная научно-техническая конференция "Эффективность производства и применения новых модификаторов, раскислителей и лигатур в металлургии и машиностроении", Челябинск, 1988; VII Всесоюзная конференция "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", Челябинск, 1990; VII Всесоюзная конференция "Современные проблемы электрометаллургии стали", Челябинск, 1990; Всесоюзная научно-техническая конференция "Создание и освоение экологически чистых, ресурсосберегающих технологий в черной металлургии", Донецк, 1991; X Всесоюзная конференция "Физико-химические основы металлургических процессов", Москва, 1991; Международная научно-техническая конференция "Актуальные проблемы фундаментальных наук", Москва, 1991; Международная научно-техническая конференция "Современные проблемы электрометаллургии стали", Челябинск, 1992.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка из 157 наименований, приложения; содержит 100 страниц основного текста, 16 таблиц, 74 рисунка.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой части работы дан аналитический обзор материалов по проблеме исследования. Проведен анализ данных по термодинамике процессов взаимодействия ванадия, хрома и марганца с кислородом в расплавах на основе железа. Описан метод построения поверхностей растворимости компонентов в жидким металле (ПРИМ). Проанализированы данные по фазовым равновесиям в системах, содержащих оксиды ванадия, хрома и марганца. Поставлены цель и задачи исследования.

#### Экспериментальное исследование фазовых равновесий в оксидных системах, содержащих ванадий (III)

Выбор объектов для исследований диктовался необходимостью описания фаз, образующихся в металлическом расплаве в результате взаимодействия его компонентов.

Изучена взаимная растворимость шпинелей в системе  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  -

$\text{FeCr}_2\text{O}_4$  -  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  -  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ . Исследованы образцы составов  $\text{FeV}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_{2-2x}\text{V}_{2x}\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cr}_{2-2y}\text{V}_{2y}\text{O}_4$ . В качестве исходных материалов для приготовления образцов использовали синтезированные чистые шпинели  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ , которые готовили керамическим способом из порошков  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  квалификации "чда",  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}$  квалификации "ч",  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  квалификации "осч" и карбонильного железа "осч 13-3". Спекание шпинелей проводили в вакууме в две стадии: при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 15 часов и при  $1500^\circ\text{C}$  в течение 20 часов. Готовность синтезированных шпинелей проверяли на дифрактометре ДРОН-3. Из чистых шпинелей аналогичным методом готовили образцы промежуточных составов. Скорость охлаждения образцов от  $1500^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$  составляла  $\sim 150$  град/мин. Структуру образцов проверяли рентгено-графическим методом.

Шпинели указанной системы имеют близкие по значениям параметры кристаллической решетки. В связи с этим весьма затруднительно исследовать их взаимную растворимость рентгеноструктурным методом. Изучение образцов проводили по разработанной методике с использованием рентгеноспектрального микроанализа. Если образец имеет однородный химический состав, то он представляет собой твердый раствор. В двухфазных образцах должны наблюдаться зерна двух сортов, каждый из которых имеет свой химический состав. Анализ показал, что все образцы гомогенны. Полученные результаты свидетельствуют о том, что шпинели системы  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  -  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  -  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  -  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  неограниченно растворимы друг в друге.

Проведено изучение возможности образования твердых растворов в системе  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  -  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ . Процедура подготовки образцов аналогична описанной выше. Исследование проводили с использованием рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа. В соответствии с полученными данными, шпинели  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnV}_2\text{O}_4$  при  $1500^\circ\text{C}$  образуют непрерывный ряд твердых растворов.

Исследованы фазовые равновесия в системе  $\text{V}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1600^\circ\text{C}$  методами рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа. Синтез образцов проводили по керамической технологии. Спекание вели в вакууме в течение 16 часов. Скорость охлаждения образцов от  $1600^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$  составляла  $\sim 170$  град/мин. Установлено, что при рассматриваемой температуре в системе возможно образование граничных твердых растворов. Область равновесия

двух твердых растворов при  $1600^{\circ}\text{C}$  лежит приблизительно между 34 и 35 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сложных соединений в системе не обнаружено. По полученным результатам и литературным данным построен фрагмент диаграммы состояния системы в интервале температур от  $700$  до  $1600^{\circ}\text{C}$ .

Выполнено исследование фазовых равновесий в системе  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  методами высокотемпературного дифференциального термоанализа, рентгеноспектрального микронализса и рентгенофазового анализа. Образцы, содержащие от 3,5 до 98 мол.%  $\text{SiO}_2$ , предварительно сплавляли в молибденовых тиглях в нейтральной атмосфере, затем перетирали. При термоанализе образцы в молибденовых тиглях медленно нагревали до  $2080^{\circ}\text{C}$  и медленно охлаждали в атмосфере гелия. Скорость нагрева и охлаждения в диапазоне температур от  $1260$  до  $2080^{\circ}\text{C}$  составляла 27 град/мин. Полученные данные термоанализа обработали статистическими методами. Результаты исследования показали, что кремнезем и оксид ванадия (III) практически нерастворимы друг в друге в твердом состоянии и ограниченно растворимы в жидким состоянии. Промежуточные химические соединения в системе  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  не образуются. По результатам эксперимента построена диаграмма состояния системы (рис.1).

Термодинамический анализ взаимодействия компонентов  
в металлических расплавах систем  $\text{Fe} - \text{Me} - \text{V} - \text{C} - \text{O}$   
( $\text{Me} - \text{Al}, \text{Si}, \text{Mn}, \text{Cr}$ ) при температурах сталеварения

В качестве основного метода анализа выбран метод построения ПРКМ. Проведен анализ и систематизация термодинамических данных для реакций взаимодействия компонентов указанных металлических расплавов.

При построении ПРКМ использовали литературные данные и результаты проведенных экспериментов. Активности компонентов металлического расплава определяли с помощью параметров взаимодействия. Оксидные расплавы описывали по теории регулярных ионных растворов. Твердые растворы считали совершенными (за исключением твердых растворов оксидов  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые описывали по теории субрегулярных ионных растворов, используя энергетические параметры теории, рассчитанные по результатам проведенного эксперимента и литературным данным).

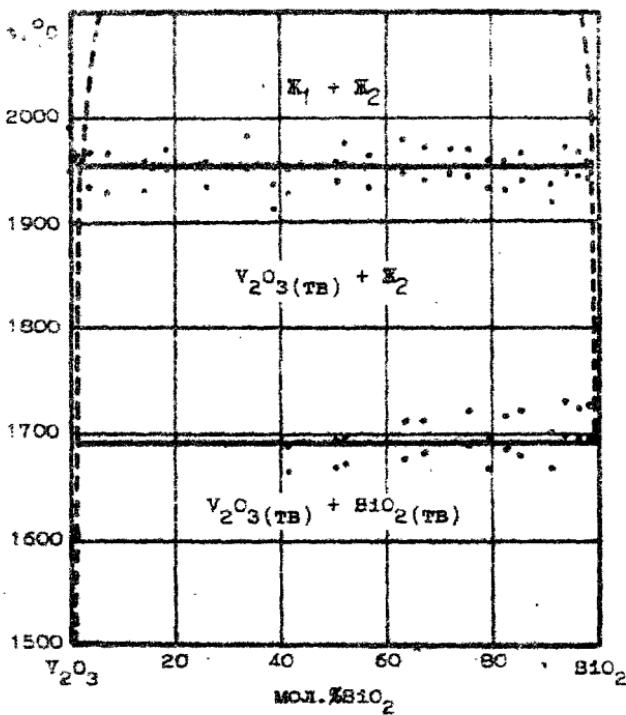


Рис.1. Диаграмма состояния системы  $V_2O_3$  -  $SiO_2$

Для иллюстрации приведена ПРКМ системы Fe - Mn - V - O (рис.2). В области I заданы составы жидкого металла, равновесного с оксидным расплавом ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}$ ), в области II - с твердым раствором ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ), в области III - с твердым раствором ( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ ), в области IV - с  $\text{V}_2\text{O}_3$ , в области V - с  $\text{VO}$ .

Был изучен состав неметаллических включений, образующихся при диффузионном раскислении железа ванадием и марганцем. По направлению увеличения концентраций этих компонентов в металле зоны включений расположились следующим образом: глобуллярные включения, содержащие марганец, железо и ванадий, включения твердого раствора ванадитов железа и марганца, включения оксидов ванадия. Эти данные качественно соответствуют диаграмме фазовых равновесий, приведенной на рис.2.

Результаты, полученные при расчете ПРКМ анализируемых систем, сравнили с приведенными в литературе экспериментальными данными. Расчетные и экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются.

Рассмотрено влияние углерода на характер фазовых равновесий с участием жидкого металла. Металлический расплав, содержащий углерод, может находиться в равновесии с газовой фазой ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). На рис.3 приведено сечение ПРКМ системы Fe - Mn - V - C - O, в области VI заданы составы жидкого металла, равновесного с газовой фазой. В пределах этой области с кислородом взаимодействует углерод, остальные компоненты металла не окисляются.

#### Термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов в металлических расплавах, содержащих ванадий, хром и марганец

Проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов и образования неметаллических включений в сложных металлических расплавах, содержащих ванадий, хром и марганец. Результаты представлены в виде диаграмм фазовых равновесий с участием жидкого металла.

Установлено, что металлический расплав системы Fe - Al - Mn - V - C - O в зависимости от своего состава может находиться в равновесии с газовой фазой ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), оксидным расплавом ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}$ ), твердыми растворами ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ ), ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ) и ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) на основе корунда и

на основе оксида ванадия (III). Равновесие с VO реализуется при высоких концентрациях ванадия в металле (более 6,8 мас.%). По данным расчета, в жидкой малоуглеродистой стали, легированной ванадием и марганцем, в основном образуются шпинельные включения на основе галаксита ( $MnAl_2O_4$ ) и включения на основе корунда. Жидкий металл, содержащий более 0,25 мас.% углерода, включения шпинелей не содержит.

На рис.4 приведено сечение ПРИМ системы Fe - Mn - Cr - V - C. В области I заданы составы жидкого металла, равновесного с твердым раствором ( $Fe_3O_4, MnO$ ), в области II - с твердым раствором шпинелей ( $FeV_2O_4, FeCr_2O_4, MnV_2O_4, MnCr_2O_4$ ), в области III - с твердым раствором ( $Cr_2O_3, V_2O_3$ ), в областях IV и VII - с оксидным расплавом ( $FeO, MnO, Cr_2O_3, CrO, V_2O_3, VO$ ), в областях V и VI - с  $Cr_3O_4$  и VO соответственно. На поле диаграммы нанесены результаты проведенного экспериментального исследования неметаллических включений, образующихся при введении в жидкое железо ванадия, хрома и марганца. Видно, что расчетные и экспериментальные данные согласуются между собой.

Рассмотрено взаимодействие компонентов металлического расплава системы Fe - Al - Mn - Cr - V - C - O. В соответствии с полученными данными в жидком металле, отвечающем по составу хромо-ванадиевым конструкционным сталям, основными типами включений являются корунд с примесями  $Cr_2O_3$  и  $V_2O_3$  и шпинельные включения. Изменение концентраций компонентов металла данной системы не позволяет предотвратить образование в нем кристаллических оксидных фаз.

Приведенные данные в целом соответствуют опубликованным в литературе результатам изучения неметаллических включений в стаях, легированных ванадием, хромом и марганцем.

#### Термодинамический анализ процессов образования неметаллических включений в жидкой роторной стали 25ХН3МФА

При производстве роторных сталей стоит проблема получения равномерно распределенных в металлической матрице округлых включений и предотвращения образования остроугольных кристаллических включений. Данные, полученные в предыдущих разделах, позволяют рассмотреть процессы образования неметаллических включений в жидкой роторной стали 25ХН3МФА.

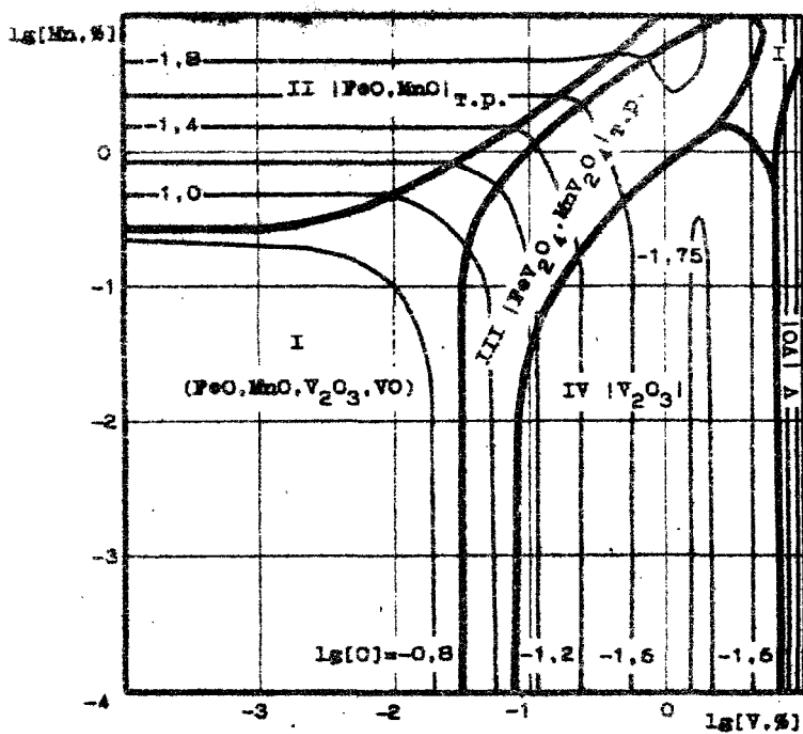


Рис.2. Сечение ПРИМ-системы Fe - Mn - V - O.  $T = 1600^{\circ}\text{C}$

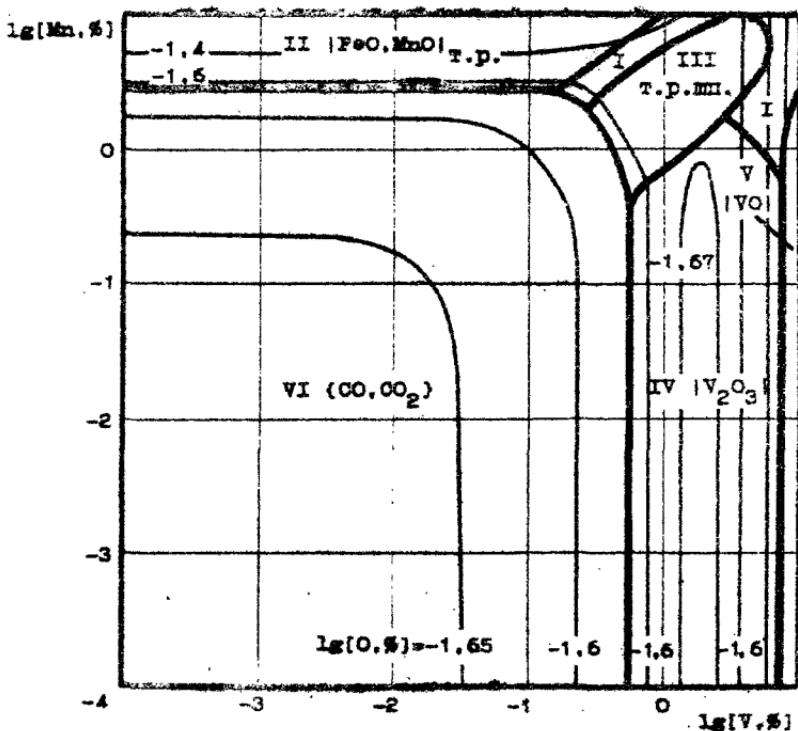


Рис.3. Сечение ПРКМ системы  $\text{Fe} - \text{Mn} - \text{V} - \text{C} - \text{O}$ .  
 $T = 1600^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  атм,  $[\text{C}] = 0,1$  мас.-%

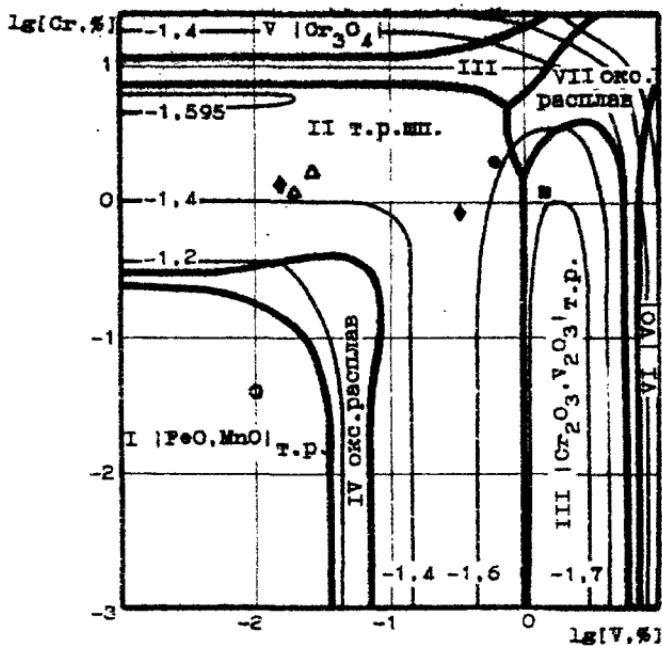


Рис.4. Сечение ПРКМ системы  $\text{Fe} - \text{Mn} - \text{Cr} - \text{V} - \text{O}$ .  
 $T = 1600^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Mn}] = 0,7$  мас.%

В области II жидкий металл находится в равновесии с твердым раствором ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ ). Результаты эксперимента:

- - глобулярные оксидные включения;
- ◆ - шпинельные включения;
- △ - шпинели + сложные включения;
- - включения твердого раствора ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ );
- - включения твердого раствора ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ).

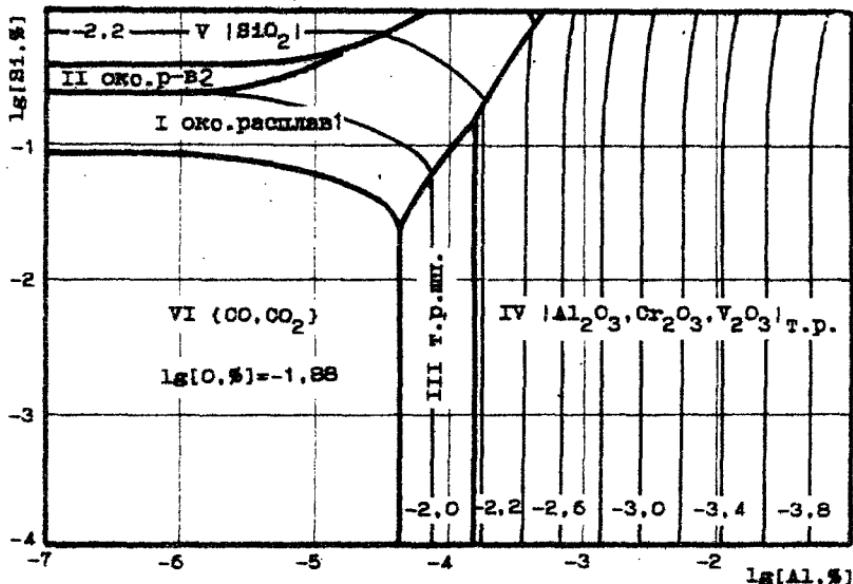


Рис.5. Сечение ПРКМ системы Fe - Si - Al - Mn - Cr - V - C - O.  
 $T = 1550^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  атм,  $[\text{Mn}] = 0,5$  мас.%,  $[\text{Cr}] = 1,5$  мас.%,  
 $[\text{V}] = 0,1$  мас.%,  $[\text{C}] = 0,25$  мас.%

Анализ фазовых равновесий с участием жидкого металла системы Fe - Si - Al - Mn - Cr - V - C - O показал, что в металлическом расплаве, отвечающем роторным сталим, вплоть до температуры разливки ( $1550^{\circ}\text{C}$ ) основными неметаллическими включениями являются жидкие алюромарганцевые силикаты, шпинельный раствор на основе галаксита и корунд, содержащий примеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$  (рис.5). Эти данные совпадают с результатами анализа включений в стали 25ХН3МФА, проведенного в НПО ЦНИИМаш. Избежать выделения шпинельных включений и корунда в рассматриваемых условиях затруднительно.

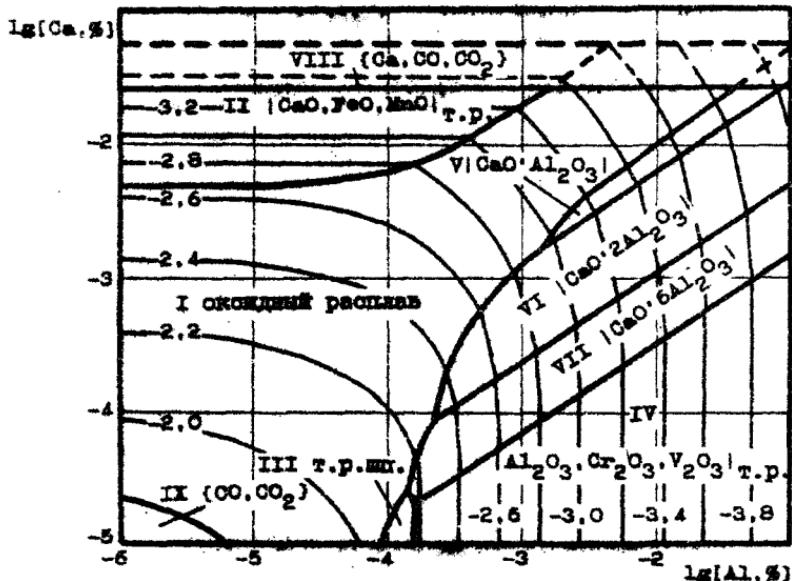


Рис.6. Сечение ПРКМ системы Fe - Ca - Si - Al - Mn - Cr - V - C - O  
 $T = 1550^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1$  атм,  $[\text{Si}] = 0,05$  мас.%,  $[\text{Mn}] = 0,5$  мас.%,  
 $[\text{Cr}] = 1,5$  мас.%,  $[\text{V}] = 0,1$  мас.%,  $[\text{Cl}] = 0,25$  мас.%  
 - - -  $P = 2$  атм

Введение в жидкий металл активных элементов, например ЦЭМ, могло бы позволить избавиться от остроугольных тугоплавких кристаллических включений в стали. Был проведен анализ процессов образования включений в жидкой стали 25ХНЗМФА при модифицировании кальцием. На рис.6 показана картина фазовых равновесий с участием металлического расплава в системе Fe - Ca - Si - Al - Mn - Cr - V - C - O. В соответствии с полученными данными, в жидкой стали, модифицированной кальцием, могут содержаться жидкие включения на основе оксидов кальция, кремния и алюминия и алюминаты кальция. Такие включения имеют округлую форму и сохраняют ее при ковке и прокатке. Образование остроугольных кристаллических включений шпинелей и корунда практически исключается.

## Выводы по работе

1. Проведены поиск и систематизация термодинамических данных для описания процессов взаимодействия компонентов в сложных металлических расплавах, отвечающих стальям, легированным ванадием, хромом и марганцем.

2. Разработана методика исследования твердых растворов в оксидных и шпинельных системах с использованием рентгеноспектрального микроанализа. Изучена взаимная растворимость шпинелей в системе Fe - Mn - Cr - V - O. Установлено, что шпинели  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  неограниченно растворимы друг в друге.

Методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа изучены твердые растворы в системе  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  -  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ . Показано, что в данной системе при  $1500^\circ\text{C}$  существует непрерывный ряд твердых растворов.

3. Исследованы фазовые равновесия в системе  $\text{V}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $1600^\circ\text{C}$ . Определены границы взаимной растворимости оксидов.

4. Методами высокотемпературного дифференциального термоанализа, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенографии исследованы фазовые равновесия в системе  $\text{V}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ . Установлено, что кремнезем и оксид ванадия (III) практически нерастворимы друг в друге в твердом состоянии и ограниченно растворимы в жидким состоянии, промежуточных химических соединений не образуют. По результатам эксперимента построена диаграмма состояния системы.

5. Проведен термодинамический анализ фазовых равновесий с участием жидкого металла в системах Fe - Me - V - O (Me - Al, Si, Cr, Mn). Определены координаты ПРКМ указанных систем.

Установлено влияние углерода на фазовые равновесия в рассмотренных системах. Построены ПРКМ систем Fe - Me - V - C - O (Me - Al, Si, Cr, Mn).

6. Проведен термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов и образования включений в сложных металлических расплавах, отвечающих стальям, легированным ванадием, марганцем и хромом. По расчетным и экспериментальным данным построены диаграммы фазовых равновесий с участием жидкого металла в системах Fe - Al - Mn - V - C - O, Fe - Mn - Cr - V - C - O, Fe - Al - Mn - Cr - V - C - O.

7. Выполнен анализ процессов образования неметаллических включений в жидкой роторной стали 25ХНЭМФА. Показано, что модифицирование кальцием позволяет предотвратить образование в жидком металле кристаллических включений корунда и шпинелей.

## ПУБЛИКАЦИИ

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Лопатко Н.Н., Михайлов Г.Г., Чернова Л.А., Сафронова М.В. Термодинамический анализ процессов взаимодействия компонентов в сталях, легированных ванадием и хромом // Эффективность производства и применения новых модификаторов, раскислителей и лигатур в металлургии и машиностроении: Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции. - М.: Черметинформация, 1988. - С.37.

2. Лопатко Н.Н., Михайлов Г.Г. Исследование твердых растворов со структурой шпинели в системе Fe - Mn - V - Cr - O // Физико-химические основы металлургических процессов: Сб. научн. тр. - Челябинск: ЧПИ, 1989. - С.42-45.

3. Лопатко Н.Н., Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ процессов взаимодействия кислорода с ванадием, хромом и марганцем в жидким железе // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Научн. сообщения VII Всесоюзной конференции. - Челябинск: ЧПИ, 1990. - Т.І. - Ч.ІІ. - С.279-280.

4. Танклевская Н.М., Лопатко Н.Н., Михайлов Г.Г., Новиков В.А. Термодинамические закономерности образования включений при охлаждении и кристаллизации роторной стали 25ХНЭМФА // Современные проблемы электрометаллургии стали: Тезисы докладов VII Всесоюзной научной конференции. - Челябинск: ЧПИ, 1990. - С.9-10.

5. Лопатко Н.Н., Танклевская Н.М., Михайлов Г.Г. Исследование фазовых равновесий в системе Fe - Al - Si - Mn - V - Cr - O - C применительно к стали марки 25ХНЭМФА // Создание и освоение экологически чистых, ресурсосберегающих технологий в черной металлургии: Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции.. - Донецк, 1991. - С.27.

6. Михайлов Г.Г., Лопатко Н.Н. Термодинамика процессов взаимодействия ванадия и хрома с кислородом в жидкой стали // Физи-

ко-химические исследования металлургических процессов. - Екатеринбург: УГИ, 1991. - С.96-101.

7. Михайлов Г.Г., Лопатко Н.Н. Фазовые равновесия в расплавах на основе железа при взаимодействии кислорода с марганцем, ванадием и хромом // Известия АН СССР. Металлы. - 1991. - №2. - С.11-15.

8. Михайлов Г., Чернова Л., Лопатко Н. Методы построения диаграмм состояний для гетерогенных систем с жидкими металлами // Актуальные проблемы фундаментальных наук: Тезисы докладов Международной научно-технической конференции. - М.: Изд-во МГТУ, 1991. - Т.4. - С.101.

9. Лопатко Н.Н., Михайлов Г.Г., Новоселова Н.Г. Термодинамика процессов образования неметаллических включений в сталях, содержащих ванадий и марганец // Современные проблемы электрометаллургии стали: Тезисы докладов международной научно-технической конференции. - Челябинск, 1992. - С.13.

10. Михайлов Г.Г., Лопатко Н.Н. Исследование фазовых равновесий в системе Fe - Al - V - C - O // Известия вузов. Черная металлургия. - 1993. - №6. - С.7-10.

Н.Лопатко

Техн. редактор А.В.Миних

Издательство Челябинского  
государственного технического университета

ЛР № С20364. 20.01.92. Пожисано в печать 31.08.94. Формат бумаги 60x84 I/16. Печать офсетная. Печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,99.  
Тираж 100 экз. Заказ 189/428.

УОП издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76.