

Б. Ф. Белов, канд. техн. наук, пров. наук. співроб; e-mail: ipmm@mail.ru

А. І. Троцан, д-р техн. наук, проф., гол. наук. співроб;
e-mail: don1945@ukr.net

Я. П. Карлікова*, канд. техн. наук, доцент; e-mail: yanakpt@gmail.com

І. В. Рябчиков**, д-р техн. наук., наук. консультант

Інститут проблем матеріалознавства НАН України Київ (Київ, Україна)

*ДВНЗ «ПДТУ», (Маріуполь, Україна)

**НПО «Перспектива» (Запоріжжя, Україна)

ПРО МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ОКСИДІВ АЛЮМІНІЮ В ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ РОЗПЛАВАХ

Графо-аналітичним методом побудовано полігональну діаграму стану системи $Al-Al_2O_3$ у всьому інтервалі концентрацій твердих і рідких вихідних компонентів. На відміну від відомої, в даній діаграмі представлено послідовний ряд оксидів алюмінію, що включає первинну фазу Al_2O , вторинні проміжні фази AlO і Al_3O_4 , які співіснують з рідким алюмінієм, а також область їх розшарування. На основі квантово-механічних параметрів алюмінію і кисню проведено аналіз структурно-хімічного стану оксидів і встановлено послідовний ряд проміжних фаз між алюмінієм і корундом, які утворюються в рідкому і твердому станах: $Al_P \rightarrow Al_2O (Al_6O_3)_P^{4+} : (Al_{12}O_6)_{Tb}^0 \rightarrow AlO \times (Al_4O_4)_P^{4+} : (Al_6O_6)_{Tb}^0 \rightarrow Al_3O_4 (Al_6O_8)_P^{2+} : (Al_{12}O_{16})_{Tb}^0 \rightarrow Al_2O_3 (Al_4O_8)_P^{4+} : (Al_{16}O_{24})_{Tb}^0$. Для встановлених проміжних фаз оксидів алюмінію наведено структурно-хімічні реакції їх утворення, хімічні і структурні формули, температури їх утворення та плавлення. Усі нижчі оксиди утворюються в твердому стані і співіснують з рідким алюмінієм. Шпінель $AlO-Al_2O_3 \rightarrow (Al_3O_4)$ утворюється при температурі монотектики 1900 °С. Послідовність утворення оксидів алюмінію залежить від кількості частинок і відносної щільності упаковки полігональних (ПГК) і поліедричних (ПДК) осередків іонно-молекулярних комплексів (СІМ-комплекси) іонів алюмінію і кисню. Показано, що при дефіциті кисню в металевому розплаві на базі нижчих оксидів алюмінію утворюються повновалентні оксисульфіди $(Al_6O_3S_2)^0 \rightarrow (Al_4O_4S_2)^0$, які існують при температурах рідкої сталі, та $(Al_{12}S_6)^0$, $(Al_8S_8)^0$, присутні в твердому металі. Углибоко розкисленому металі, який містить сірку і алюміній, утворюються в твердому стані сульфіди алюмінію нижчої і повної валентності стехіометричного складу $Al_{12}S_6 \rightarrow Al_8S_8 \rightarrow Al_{12}S_{16} \rightarrow Al_{16}S_{24}$ залежно від окисленості металу. Представлені результати доповнюють відомі експериментальні дані про діаграму стану системи $Al-Al_2O_3$ і дозволяють розкрити механізм формування неметалевих включень при розкисленні сталі алюмінієм.

Ключові слова: полігональна діаграма, оксиди алюмінію, квантово-механічні параметри, класифікація та структуризація.

Оксиди алюмінію є основними компонентами сталеплавильних шлаків та неметалічних включень (НВ) в сталі. Фізико-хімічні властивості шлаків та НВ залежать від форми існування алюмінію в металевих розплавах, що містять кисень.

В системі алюміній–кисень експериментально виявлено оксидні фази $Al_2O \rightarrow$

Взаємодія фаз

→ $\text{AlO} (\text{Al}_2\text{O}_2) \rightarrow \text{AlO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ [1–3], що відповідає принципу академіка О. О. Байкова [4] про послідовність процесів окислення хімічних елементів з утворенням проміжних (нижчих оксидів) до появи стабільних (повновалентних) фаз.

При відновленні глинозему коксом отримали шпінель $\text{AlO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ у твердому стані з температурою плавлення $\sim 2000^\circ\text{C}$ [2]. При відновленні глинозему оксидом вуглецю по реакції: $3(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{ТВ}} + \text{CO}_{\text{газ}} \rightarrow 2(\text{Al}_3\text{O}_4)_{\text{газ}} + \text{CO}_2$ у конденсатах виявлено фазу Al_3O_4 [3].

Нижчі оксиди утворюються [1] при взаємодії рідкого алюмінію та кристалічного корунду по реакціях:



Реакція (1) починається при температурі $\geq 1000^\circ\text{C}$ з утворення оксидної фази Al_2O , що існує до $1500\text{--}600^\circ\text{C}$. Реакція (2) відбувається при температурах $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ з утворенням оксидної фази AlO , що існує до 1900°C . При температурі нижче 1000°C ці фази розпадаються на Al та Al_2O_3 .

При окисленні алюмінію на повітрі [1] утворюється аморфна фаза (глинозем), яка при прожарюванні ($\geq 700^\circ\text{C}$) переходить у кристалічну фазу різних модифікацій. Високотемпературна модифікація Al_2O_3 (корунд) плавиться при температурі 2050°C , щільність $\sim 4,0 \text{ г/см}^3$, теплота утворення ($\Delta H \sim 400 \text{ ккал/моль}$). Теплота утворення нижчих оксидів складає 248 ккал/моль (Al_2O) та 138 ккал/моль (AlO), щільність Al_2O складає $2,74 \text{ г/см}^3$. Кристалічні структури для Al_2O_3 різних модифікацій – ромбоєдрична, гексагональна, кубічна, для нижчих оксидів – кубічна.

На діаграмі стану системи алюміній–кисень показано розшарування у рідкому стані та не показані проміжні фази [5]. У зв'язку з цим метою даної роботи є побудова графоаналітичним методом (ПДС-метод [6]) полігональної діаграми стану системи $\text{Al}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ у всьому інтервалі концентрацій твердих та рідких висхідних компонентів з урахуванням відомих експериментальних даних.

Реакційна здатність елементів таблиці Д. І. Менделєєва розподіляється на фізичну та хімічну активності, які залежать від конфігурації зовнішніх (валентних) електронів, взаємодія яких визначає тип та параметри міжатомних зв'язків [7].

Фізична активність елементів оцінюється по енергії взаємодії ядро-електрон, яка визначає величину потенціалів іонізації, хімічна активність – довжиною міжатомного зв'язку залежно від орбітальних радіусів атомів (іонів).

Квантово-механічні та хімічні характеристики алюмінію, кисню, сірки, що визначають фізичну та хімічну активність елементів, представлено в табл. 1.

Енергія зв'язку ядро-електрон, що дорівнює відношенню енергії електронів до орбітального радіусу [7], змінюється синусоїдально з максимумом для Al^{1+} та Al^{3+} . Потенціали іонізації за довідниковими даними зростають зі збільшенням заряду алюмінію, тоді як розраховані з рівняння:

$$(\text{III})_{\text{Е}} = \Delta(\text{III}) = (\text{III})_{\text{n}} - (\text{III})_{\text{n-1}} \quad (3)$$

змінюються екстремально з максимумом для двоховалентного алюмінію Al^{2+} .

Довідникові дані для потенціалів іонізації хімічних елементів не враховують вклад енергії відриву попередніх (n) для наступних ($n-1$) електронів.

Енергія відриву (виходу) електронів з атомної системи залежить від конфігурації зовнішніх електронів, побудованої з квантових комірок з одним електроном та направленим спіном або з двома електронами та компенсованим спіном. Для одноелектронної комірки сума квантових чисел збільшується на величину 0,5 порівняно з двоелектронною квантовою коміркою, що приводить до зростання орбітального радіусу та зниження енергії виходу електронів [9].

Дійсно, для атомів алюмінію з нульовим зарядом (Al^0) на сферичній оболонці

Квантово-механічні та хімічні характеристики алюмінію, кисню та сірки

Хімічні елементи (атоми, іони)	Конфігурація зовнішніх електронів (КВЕ)	Сума квантових чисел $\Sigma (n)$	Орбітальні радіуси (R), нм	E_e , еВ	(П), еВ	ДЗ, нм оксиди сульфідів
				$E_{з'яз-е}$, еВ/нм		
1	2	3	4	5	6	7
$\frac{13}{27}Al^0$	$3s^23p_x^13p_y^03p_z^0$	3,83	$\frac{0,060}{0,143}$	$\frac{156,7}{2611,2}$	–	–
$\frac{13}{27}Al^{1+}$	$3s^23p_x^03p_y^03p_z^0$	3,0	$\frac{0,0367}{н.д.}$	$\frac{255,4}{6958,6}$	$\frac{5,98}{5,98}$	$\frac{0,145}{0,180}$
$\frac{13}{27}Al^{2+}$	$3s^13p_{x0}^13p_y^03p_z^0$	3,5	$\frac{0,050}{н.д.}$	$\frac{187,6}{3752,0}$	$\frac{12,84}{18,82}$	$\frac{0,165}{0,200}$
$\frac{13}{27}Al^{3+}$	$3s^0(2s^22p^6)$	3,0	$\frac{0,0367}{0,057}$	$\frac{255,4}{6958,6}$	$\frac{9,62}{28,44}$	$\frac{0,145}{0,180}$
$\frac{8}{16}O^0$	$2s^22p_x^23p_y^23p_z^0$	2,67	$\frac{0,0472}{0,0546}$	$\frac{122,0}{2586,4}$	–	–
$\frac{8}{16}O^{1-}$	$2s^22p_x^22p_y^23p_z^1$	3,33	$\frac{0,0735}{н.д.}$	$\frac{78,4}{1065,4}$	–	–
$\frac{8}{16}O^{2-}$	$2s^22p_x^22p_y^22p_z^2$	3,0	$\frac{0,060}{0,136}$	$\frac{96,7}{1611,9}$	–	–
$\frac{16}{32}S^0$	$3s^23p_x^2p_y^2p_z^0$	4,33	$\frac{0,062}{н.д.}$	$\frac{185,7}{2995,0}$	–	–
S^{1-}	$3s^23p_x^23p_y^23p_z^1$	5,17	$\frac{0,088}{н.д.}$	$\frac{130,3}{1480,0}$	–	–
S^{2-}	$3s^23p_x^2p_y^2p_z^2$	5,0	$\frac{0,083}{0,162}$	$\frac{139,3}{1678,0}$	–	–

Примітка: E_e – енергія електронів, еВ; н. д. – немає даних; $E_{з'яз-е} = E_e/R$ – енергія зв'язку ядро–електрон; R, нм, П, еВ; чисельник – розрахунок, знаменник – довідникові дані [8]; ДЗ, нм – довжина хімічного зв'язку, чисельник – оксиди, знаменник – сульфідів

$3s^2$ знаходиться один електрон ($3p_x^1$) на круговій орбіті в ортогональній X-площині тривимірного простору з максимальним орбітальним радіусом ($R^0 = 0,060$ нм), мінімальною енергією електронів ($E^0 = 156,67$ еВ) та мінімальною енергією зв'язку ядро–електрон ($E_{я-е} = 2611,2$). При виході електрону $3p_x^1$ утворюється одновалентний алюміній (Al^{1+}) в стабільній сферичній оболонці $3s^2$ з максимальною енергією зв'язку ядро–електрон ($E_{я-е} = 6958,6$), мінімальним орбітальним радіусом ($0,0367$ нм), довжиною хімічного зв'язку для оксидів (ДЗ = $0,145$ нм) та потенціалом іонізації (ПІ = $5,98$ еВ). Двовалентний алюміній (Al^{2+}) утворюється при виході електрона $3s^1$ з розщепленням спінів, що підвищує до максимуму потенціал іонізації ($12,84$ еВ згідно рівняння 3), радіус одноелектронної сфери збільшується до $0,050$ нм, довжина a хімічного зв'язку зростає до $0,165$ нм при зниженні енергії зв'язку $E_{я-е}$ до $3752,0$ еВ. При виході останнього електрона утворюється трьохвалентний алюміній (Al^{3+}) з квазісферичною конфігурацією зовнішніх електронів типу $Ne^0 (2s^22p^6)$, що знижує орбітальний радіус до розмірів сферичної оболонки $2s^2 (R^{3+} = 0,0367$ нм) з підвищенням енергії зв'язку ядро–електрон $E_{я-е}$ до $6958,6$ еВ, потенціалом іонізації ПІ до $9,62$ еВ та зменшенням довжини хімічного зв'язку ДЗ до $0,145$ нм. Довжина хімічного зв'язку для сульфідів більша, ніж для оксидів, та змінюється у тій же послідовності.

Отже, потенціали іонізації змінюються послідовно $5,98 (Al^{1+}) \rightarrow 12,84 (Al^{2+}) \rightarrow 9,62 (Al^{3+})$, максимальна величина для Al^{2+} , коли розпадається стаціонарна $3s^2$ – орбіталь з утво-

Взаємодія фаз

ренням одноелектронної квантової комірки з напрямленим спіном. Орбітальний радіус квантової комірки з одним електроном більший, ніж для двоелектронної комірки. Для сферичної орбіталі радіуси алюмінію $R(3s^1) = 0,050$ нм та $R(3s^2) = 0,0367$ нм відрізняються на 25–30 %, тобто збільшується відстань та зменшується енергія зв'язку ядро–електрон, що знижує величину потенціалу іонізації.

На основі наведених експериментальних даних побудовано полігональну діаграму стану Al–Al₂O₃ у всьому інтервалі концентрацій твердих та рідких висхідних компонентів, представлено на рис. 1. Між Al та Al₂O₃ є розшарування в рідкому стані, температура монотектики біля температури плавлення корунду (вставка [5] на рис. 1). На полігональній діаграмі монотектика на коноді M₁–M₂ при 1900 °С, купол незмішуваності з критичною точкою M⁰ при 2200 °С (точка кипіння алюмінію) відповідає складу оксиду AlO (т. М), який утворюється при 1600 °С.

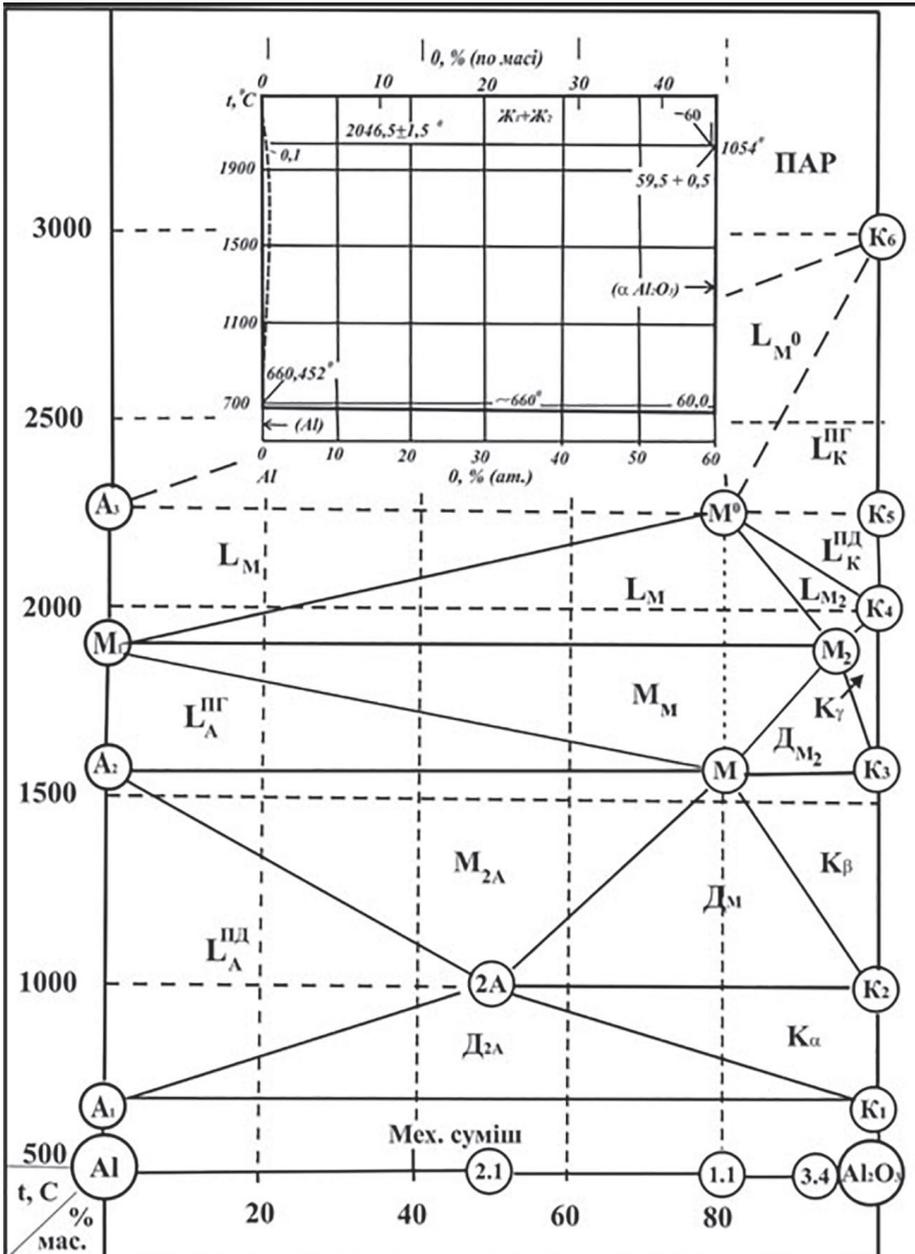


Рис. 1. Полігональна діаграма системи Al–Al₂O₃ (вставка [5])

Взаємодія фаз

В таблиці 2 представлено класифікацію оксидів алюмінію, яка містить структурно-хімічні реакції утворення проміжних фаз в лінійних системах, хімічні та структурні формули, хімічний склад, температури утворення та плавлення оксидів. Умовні позначення у вигляді двозначних чисел, де перші цифри – стехіометричні коефіцієнти алюмінію, другі – кисню. На рис. 1 вказано висхідні компоненти (А.К) та проміжні фази – 2.1 (2А), 1.1 (М), 3.4 (М₂) у рідкому (L) та твердому (М. Д) станах.

Таблиця 2

Класифікація оксидів алюмінію

Номер п\п	Лінійні системи	Структурно-хімічні реакції		Стехіометричний та структурний склад	
1	2	3		4	
1	Al–Al ₂ O ₃	4(Al _p) + (Al ₂ O ₃) _{тв} → (Al ₆ O ₃) _{тв}		Al ₂ O/(Al ₆ O ₃) ⁴⁺	
2	Al ₂ O–Al ₂ O ₃	(Al ₂ O) _{тв} + (Al ₂ O ₃) _{тв} → (Al ₄ O ₄) _{тв}		AlO/(Al ₄ O ₄) ⁴⁺	
3	AlO–Al ₂ O ₃	(AlO) _{тв} + (Al ₂ O ₃) _{тв} → (Al ₃ O ₄) _{тв}		Al ₃ O ₄ /(Al ₆ O ₈) ²⁺	
4	Al–O ₂	4(Al) _{тв} + 3(O ₂) _{газ} → (Al ₄ O ₆) _{тв}		Al ₂ O ₃ /(Al ₄ O ₈) ⁴⁻	
5	умовні позначення	хімічний склад, %мас.		температура, °C	
		Al	Al ₂ O ₃	утворення	плавлення
6	5	6	7	8	9
7	2.1	51,4	48,6	1000/1000	1600/н.д.
8	1.1	20,9	79,1	1600/1600	1900/1900
9	3.4	6,2	93,8	1900/н.д.	1900/н. д.
10	2.3	–	100	450/450	2050/2050

н.д. – немає даних; T, °C: чисельник – дані дослідження, знаменник – довідкові дані [1–3]

Структурно-хімічні реакції утворення нижчих оксидних фаз алюмінію включають: Al_p → Al₂O(Al₆O₃)_{тв} → AlO(Al₄O₁₂₄)_{тв} → Al₃O₄(Al₆O₈)_{тв} → Al₂O₃(Al₄O₆)_{тв}. Всі оксиди утворюються в твердому стані та співіснують з рідким алюмінієм. Шпінель AlO·Al₂O₃ → (Al₃O₄) утворюється при температурі монотектики 1900 °C.

В таблиці 3 представлено структурування оксидів алюмінію, що містить стехіометричний склад та структурну формулу полігональних (ПГК) і поліедричних (ПДК) комірок іонно-молекулярних комплексів (СІМ–комплекси). Геометричні параметри орбітальних радіусів іонів алюмінію та кисню розраховані залежно від типу хімічного зв'язку.

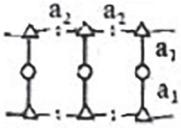
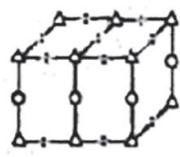
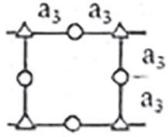
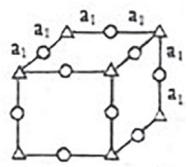
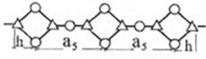
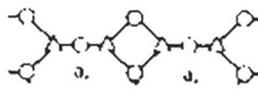
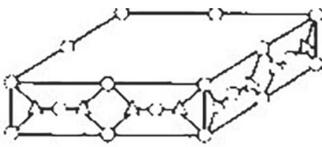
Геометричні параметри взаємооборотних ПДК і ПГК СІМ-комплексів, розраховані з орбітальних радіусів алюмінію та кисню за моделлю РОМ-атома [9], характеризують послідовність утворення оксидів алюмінію. Послідовність утворення оксидів алюмінію залежить від кількості часток (N) та відносної щільності пакування ПГК (S_o) і ПДК (V_o). Щільність пакування тим більша, чим менші числові значення, отримані з співвідношення для їхньої наведеної площі S_o = S_{пгк} / N_{пгк} або об'єму V_o = V_{пдк} / N_{пдк}.

Структура СІМ-комплексів враховує тип хімічного зв'язку елементів, що утворюють взаємооборотні полігональні та поліедричні комірки, які характеризують структурно-хімічний стан рідини та кристала. Цей структурно-хімічний стан визначає «металургійну спадковість» твердих та рідких компонентів.

Первинна фаза стехіометричного складу Al₂O має при мінімальному N структурну формулу (Al₆O₃)⁴⁺ для ПГК, утворює замкнутий контур з іонно-металічним типом хімічного зв'язку та максимальною щільністю упаковки для рідкого та твердого станів. Довжина іонного хімічного зв'язку складає ДЗ (Al⁺/O²⁻) = 0,145 нм, металічного: ДЗ (Al⁺/Al⁺) = 0,073 нм, ПДК утворюється з подвоєних ПГК при наявності іонно-металічного зв'язку.

Вторинна фаза стехіометричного складу AlO структурної формули (Al₄O₄)⁴⁺ для ПГК замкнутого контуру з насиченими іонними зв'язками ДЗ (Al²⁺/O²⁻) = 0,165 нм і

Структуризація оксидів алюмінію

Но- мер	Стехіо- мет- ричний склад	Структурна формула	СІМ-комплекси Δ – алюміній, O – кисень	
			$a_1 = 0,145, a_2 = 0,073, a_3 = 0,165, (*$ $a_4 = 0,10, a_{15} = 0,496, h = 0,103$	
1	Al ₂ O	(Al ₆ O ₃) ⁴⁺ ПГК		$S_{ПГК} = 0,04234 \text{ нм}^2,$ $N = 9, S_0 = 0,0047$
		(Al ₁₂ O ₆) ⁰ ПДК		$V_{ПДК} = 0,0062 \text{ нм}^3,$ $N = 18, V_0 = 0,00034$
2	AlO	(Al ₄ O ₄) ⁴⁺ ПГК		$S_{ПГК} = 0,109 \text{ нм}^2,$ $N = 8, S_0 = 0,0136$
		(Al ₈ O ₈) ⁰ ПДК		$V_{ПДК} = 0,0109 \text{ нм}^3,$ $N = 16, V_0 = 0,00068$
3	Al ₃ O ₄ (AlO. Al ₂ O ₃)	(Al ₆ O ₈) ²⁺ ПГК		$S_{ПГК} = 0,279 \text{ нм}^2,$ $N = 14, S_0 = 0,020$
		(Al ₁₂ O ₁₆) ⁰ ПДК		$V_{ПДК} = 0,203 \text{ нм}^3,$ $N = 28, V_0 = 0,0073$
4	Al ₂ O ₃	(Al ₄ O ₈) ⁴⁻ ПГК		$S_{ПГК} = 0,0992468 \text{ нм}^2,$ $N = 12, S_0 = 0,021$
		(Al ₁₆ O ₂₄) ⁰ ПДК		$V_{ПДК} = 0,2957 \text{ нм}^3,$ $N = 40,$ $V_0 = 0,0074$

* ПГК і ПДК – полігональна та поліедрична комірки;
S₀ і V₀ – відносна щільність упаковки ПГК і ПДК,
(* – геометричні параметри, нм

4-ма вільними зв'язками з загальним зарядом 4+. ПДК утворюється зі здвоєних ПГК з насиченими іонно-металічними зв'язками.

Фаза стехіометричного складу Al_2O_3 представляє собою полімерну сітку, яка утворює ПГК структурної формули $(Al_4O_8)^{4-}$ з насиченими іонними зв'язками $ДЗ(Al^{3+}/O^{2-}) = 0,145$ нм. ПДК відповідає стехіометричному складу $(Al_{16}O_{24})^0$ з нульовим зарядом.

Шпінель є стехіометричною хімічною сполукою у твердому стані $(Al_{12}O_{16})^0$ з нульовим зарядом, а в рідкому стані $(Al_6O_8)^{2+}$ з позитивним зарядом.

Нижчі оксиди у рідкому стані мають вільні валентні електрони, які в металевому окисленому розплаві утворюють повновалентні оксиди алюмінію в продуктах розкислювання $(Al_6O_9)^0 \rightarrow (Al_4O_6)^0 \rightarrow (Al_6O_9)^0$.

На рис. 2 представлено результати електронно-мікроскопічних досліджень вугільних реплік (а) та поверхні зламу (г), рентгеноспектральних (б, в) та Оже-спектрів (д, е) неметалічних включень на поверхні руйнування ударних зразків сталі 15ГБ, що містять легкоплавкі оксиди та оксисульфіді алюмінію нижчої валентності [10].

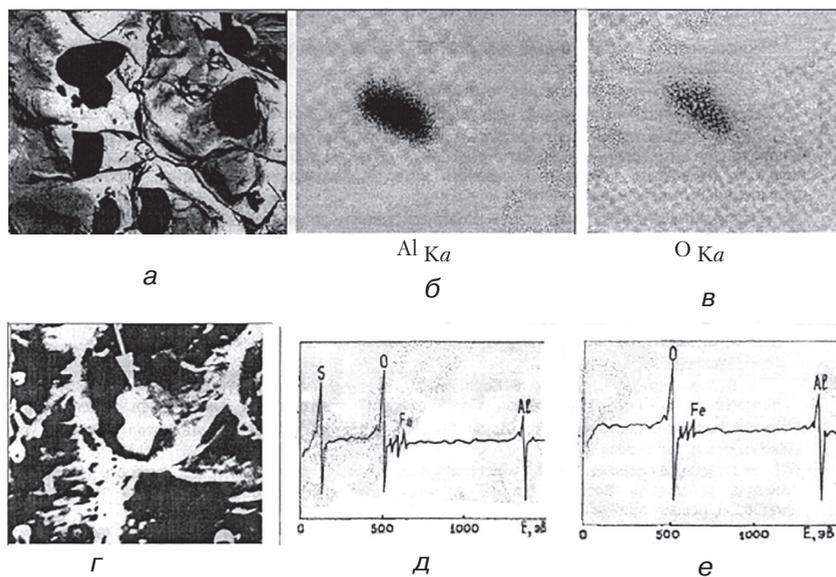
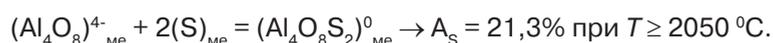
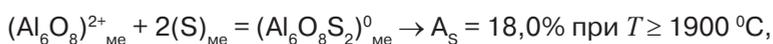
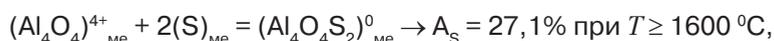
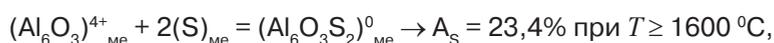


Рис. 2. Неметалічні включення (НВ) на поверхні руйнування ударних зразків (Z – напрямок, $\delta = 500$ мм) сталі 15ГБ; а – ПЕМ х2000; б, в – характеристичне рентгенівське зображення; г – ПЕМ х3000, д – Оже-спектр поверхні НВ, е – Оже-спектр поверхні НВ після іонного (аргон) травлення

Хімічний склад НВ не встановлений, на Оже-спектрах після іонного травлення зникає пік сірки, що пов'язано з низькою енергією зв'язку алюміній–сірка порівняно з киснем. Довжина іонного хімічного зв'язку $ДЗ(Al^{3+}/S^{2-}) = 0,180$ нм набагато більша, ніж $ДЗ(Al^{3+}/O^{2-}) = 0,145$ нм. Це визначає структуру СІМ-комплексів, в яких сірка є містковим елементом для з'єднання комплексів в мікроструктури розмірами понад 10 мкм.

При дефіциті кисню в рідкому металі утворюються оксисульфіді різного складу в результаті структурно-хімічних реакцій:



Взаємодія фаз

Тут A_s , % – сульфідна ємність сірки в оксидах, яка максимальна для рідких оксидів одно- та двовалентного алюмінію, які існують при температурах рідкої сталі.

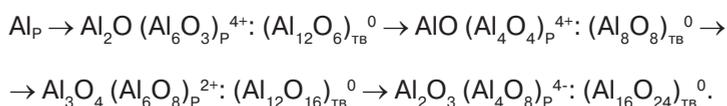
У глибоко розкисленому металі, що містить сірку та алюміній, утворюються в твердому стані сульфідні алюмінію нижчої та повної валентності стехіометричного складу $Al_{12}S_6 \rightarrow Al_8S_8 \rightarrow Al_{12}S_{16} \rightarrow Al_{16}S_{24}$ залежно від окисності металу.

Результати даних досліджень доповнюють відомі експериментальні дані про діаграму стану системи Al–Al₂O₃, яка розкриває механізм вуглетермічного процесу отримання металевого алюмінію, а також природу неметалічних включень при розкисленні сталі алюмінієм.

Висновки

- Побудовано графо-аналітичним методом полігональну діаграму Al–Al₂O₃ у всьому інтервалі концентрацій твердих та рідких висхідних компонентів, яка містить первинну (Al₂O) та вторинні (AlO, Al₃O₄) проміжні фази, які співіснують з рідким алюмінієм, та область їхнього розшарування.

- Проведено аналіз структурно-хімічного стану оксидів з урахуванням квантово-механічних параметрів алюмінію та кисню, на основі якого представлено послідовний ряд між алюмінієм та корундом проміжних фаз стехіометричного та структурного складів в рідкому та твердому станах:



- Показано, що при дефіциті кисню в металічному розплаві на базі нижчих оксидів алюмінію утворюються повновалентні оксисульфідні $(Al_6O_3S_2)^0 \rightarrow (Al_4O_4S_2)^0$, що існують при температурах рідкої сталі, та $(Al_{12}S_6)^0$, $(Al_8S_8)^0$ в твердому металі.

Список літератури

1. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Изд-во физ.-мат. литературы, М. 1959. Т. 1. С. 247–252.
2. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник под ред. Акад. Н. А. Торопова Изд. Наука. Л. 1969. Т. 2. 372 с.
3. Рощин В. Е., Поволоцкий Д. Я., Речкалова А. В. и др. Об образовании субокислов алюминия и кремния при раскислении расплавов железа. *Металлы*. 1974. № 6. С. 5–10.
4. Байков А. А. Собрание трудов. М.: Изд-во АН СССР. 1948. 240 с.
5. Лякишев И. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник, М.: Машиностроение. 1996. Т. 1. С. 186–187.
6. Белов Б. Ф., Троцан А. И., Харлашин П. С., Крейденко Ф. С. *Методика построения полигональных диаграмм состояния бинарных металлургических систем*. Свідоцтво прав автора на твір. ПА № 2825 від 14.03.2000.
7. Белов Б. Ф., Бакин И. К., Рябчиков И. В. и др. Анализ структурно-химического состояния элементов II группы периодической таблицы Д. И. Менделеева. *Сталь*. 2018. № 11 С. 14–17.
8. Таблицы физических величин. Справочник под ред. Акад. И. К. Кикоина. М. Атомиздат. 1976. 1008 с.
9. Троцан А. И., Белов Б. Ф., Харлашин П. С. О природе химической связи элементов в металлургических фазах. *Изв. ВУЗов, Черная металлургия*. 2002. № 34. С. 70–75.
10. Троцан А. И., Бродецкий И. Л., Иценко А. И. Теория и практика микролегирования с учетом межкристаллитной внутренней адсорбции. К.: «КИМ». 2009. 272 с.

Надійшла 11.11.2020

References

1. Vol A. E. (1959) Structure and properties of double metal systems. Publishing house phys.-mat. literature, M. Vol. 1, pp. 247–252. [in Russian].
2. Diagrams of the state of silicate systems. Directory. Edited by Academician Toropov N. A. Publishing house Science. L. 1969. Vol. 2. 372 p. [in Russian].
3. Roshchin V. E., Povolotsky D. Ya., Rechkalova A. V. et al. (1974) On the formation of aluminum and silicon suboxides during deoxidation of iron melts. *Metals*. No. 6, pp. 5–10. [in Russian].
4. Baykov A. A. (1948) Collected Works. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR. 240 p. [in Russian].
5. Lyakishev I. P. (1996) State diagrams of binary metal systems. Handbook, Moscow: Mechanical Engineering. Vol. 1, pp. 186–187. [in Russian].
6. Belov B. F., Trotsan A. I., Kharlashin P. S., Kreidenko F. S. (2000) *Methods for constructing polygonal state diagrams of binary metallurgical systems*. Certificate of copyright to the work. PA № 2825 dated March 14. [in Ukrainian].
7. Belov B. F., Bakin I. K., Ryabchikov I. V. et al. (2018) Analysis of the structural and chemical state of the elements of group II of the periodic table D. I. Mendeleev. *Steel*. No 11, pp. 14–17. [in Russian].
8. Tables of physical quantities. Handbook edited by academician I. K. Kikoina. Moscow: Atomizdat. 1976. 1008 p. [in Russian].
9. Trotsan A. I., Belov B. F., Kharlashin P. S. (2002) On the nature of chemical communication of elements in metallurgical phases. *Izvestiya VUZov, Black Metallurgists*. No 34, pp. 70–75. [in Russian].
10. Trotsan A. I., Brodetsky I. L., Itsenko A. I. (2009) Theory and practice of microalloying taking into account intercrystalline internal adsorption. Kiev: "KIM". 272 p. [in Russian].

Received 11.11.2020

B. F. Belov, PhD (Engin.), Senior Research Scientist, e-mail: ipmm@mail.ru

A. I. Trotsan, Dr. Sci. (Engin.), Prof., e-mail: don1945@ukrИ..net

Ya. P. Karlikova*, PhD (Engin.), Associate Professor, e-mail: yanakpt@gmail

I. V. Rjabchikov**, Dr. Sci. (Engin.), Scientific consultant

Institute for Problem of Materials Science of the National Academy of Science of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

*Pryazovskyi State Technical University (PSTU), (Mariupol, Ukraine)

**Production and Research Company "Perspektiva" (Zaporizhzhia, Ukraine)

ABOUT THE MECHANISM OF THE FORMATION OF ALUMINUM OXIDES IN IRON CARBONATE MELTS

A polygonal diagram of the state of the Al–Al₂O₃ system in the entire range of concentrations of solid and liquid initial components was constructed using the graphical-analytical method. In contrast to the known one, this diagram shows a sequential series of aluminum oxides, including the primary phase Al₂O, secondary intermediate phases AlO and Al₃O₄, which coexist with liquid aluminum, as well as the area of their separation. Based on the quantum-mechanical parameters of aluminum and oxygen, an analysis of the structural-chemical state of the oxides was carried out and a sequential series of intermediate phases between aluminum and corundum, which are formed in liquid and solid states, were established: Al_{liq.} → Al₂O (Al₆O₃)_{liq.}⁴⁺: (Al₁₂O₆)_{sol.}⁰ → AlO (Al₄O₄)_{liq.}⁴⁺: (Al₈O₈)_{sol.}⁰ → Al₃O₄ × (Al₆O₈)_{liq.}²⁺: (Al₁₂O₁₆)_{sol.}⁰ → Al₂O₃ (Al₄O₈)_{liq.}⁴⁺: (Al₁₆O₂₄)_{sol.}⁰. For the established intermediate phases of aluminum oxides, structural and chemical reactions of their formation, chemical and structural formulas, temperatures of their formation and melting are given. All lower oxides are formed in the solid state and coexist with liquid aluminum. Spinel AlO · Al₂O₃ → (Al₃O₄) is formed at a monotectic temperature of 1900 °C. The sequence of formation of aluminum oxides depends on the number of particles and the relative packing density of polygonal and polyhedral cells of ion-molecular

Взаємодія фаз

complexes of aluminum and oxygen ions. It is shown that under oxygen deficiency in a metal melt on the basis of lower aluminum oxides, full-valent oxysulfides $(Al_6O_3S_2)^0 \rightarrow (Al_4O_4S_2)^0$ are formed, which exist at the temperatures of liquid steel, and $(Al_{12}S_6)^0$, $(Al_8S_8)^0$, which are present in the solid metal. In a deeply deoxidized metal, which contains sulfur and aluminum, aluminum sulfides of low and linear valence of the stoichiometric composition $Al_{12}S_6 \rightarrow Al_8S_8 \rightarrow Al_{12}S_{16} \rightarrow Al_{16}S_{24}$ are formed in the solid state, depending on the oxidation of the metal. The presented results supplement the known experimental data on the phase diagram of the Al–Al₂O₃ system and allow us to reveal the mechanism of the formation of nonmetallic inclusions during the deoxidation of steel with aluminum.

Keywords: polygonal diagram, aluminum oxides, quantum mechanical parameters, classification and structuring.

До уваги авторів!

Статті, що надходять в редакцію, повинні мати анотації і ключові слова українською та англійською мовами. Об'єм статті - не більше 12 стор., малюнків - не більше 5.

Статті подаються як на папері, так і в електронному форматі. Для текстових матеріалів бажано використати формат doc. Для графічних матеріалів - jpeg. Графічні матеріали необхідно зберігати в окремих файлах. Фотографії, малюнки, графіки і креслення мають бути чорно-білими, чіткими і контрастними.