

**Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий,
И. В. Рябчиков*, В. С. Кобец***

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

*НПО „Перспектива”, Запорожье

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-КРЕМНИЙ-ТИТАН-КИСЛОРОД. АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДУПЛЕКС- СИСТЕМЫ СИЛИКАТЫ-СИЛИЦИДЫ ТИТАНА. Сообщение 2

С использованием построенных полигональных диаграмм бинарных систем SiO_2 - TiO_2 и Si-Ti проведён анализ структурно-химического состояния дуплекс-системы силикаты-силициды титана, определяющий взаимосвязь оксидных и металлических фаз и условия их образования. На основе результатов исследования механизма жидко-твёрдофазного углетермического процесса установлены оптимальные составы компонентов шихтовых материалов и температурные интервалы выплавки сплавов силикотитана.

Ключевые слова: структурно-химический анализ, полигональные диаграммы, дуплекс-системы, силикаты, силициды, титан, сплавы.

З використанням побудованих полігональних діаграм бінарних систем SiO_2 - TiO_2 і Si-Ti проведено аналіз структурно-хімічного стану дуплекс-системи силікати-силіциди титану, що визначає взаємозв'язок оксидних і металевих фаз і умови їхнього утворення. На основі результатів дослідження механізму рідко-твердофазного вуглетермічного процесу встановлено оптимальні склади компонентів шихтових матеріалів і температурні інтервали виплавки сплавів силікотитану.

Ключові слова: структурно-хімічний аналіз, полігональні діаграми, дуплекс-системи, силікати, силіциди, титан, сплави.

The structurally-chemical analysis of the state duplex-system silicates-silicides of the titan by means of the built polygonal diagrammes of binary systems SiO_2 - TiO_2 and Si-Ti is spent. The oxide and metal phases interconnection and a condition of their formation are defined. On the basis of results of research of the mechanism liquid-solid-phase carbothermic process optimum compositions of burden materials and temperature intervals of smelting al-loys silico-titan are offered.

Keywords: structurally-chemical analysis, polygonal diagrams, duplexes-systems, silicates, silicides, titan, alloys.

Ранее, в сообщении 1, нами проведён анализ структурно-химического состояния оксидных и металлических фаз дуплекс-системы титанаты-титаниды железа с использованием построенных полигональных диаграмм состояния бинарных систем FeO-TiO_2 и Fe-Ti [1]. В настоящем сообщении проведён анализ структурно-химического состояния (СХС-анализ [2]) дуплекс-системы силикаты-силициды титана с помощью полигональных диаграмм состояния SiO_2 - TiO_2 и Si-Ti , построенных разработанным графо-аналитическим методом [3], во всём интервале концентраций твёрдых и жидких исходных компонентов, что позволяет установить оптимальный состав шихтовых материалов и температурный интервал выплавки сплавов силикотитана.

Силикаты титана

Оксиды кремния (SiO_2) и титана (TiO_2) существуют в нескольких модификациях: кварц→тридимит→кristобаллит→стекло для SiO_2 и анатаз→брукит→рутил для TiO_2 ,

Новые литые материалы

структурные переходы которых происходят в широком интервале температур. Полигональная диаграмма состояния (ПДС) $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (рис. 1), построенная для высокотемпературных модификаций исходных компонентов – кристобаллита и рутила, включает последовательный ряд восьми промежуточных фаз: $\text{SiO}_2 \rightarrow 4\text{SiO}_2\text{TiO}_2 \rightarrow 3\text{SiO}_2\text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}_2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$ и являясь системным классификатором компонентов шихтовых материалов для производства сплавов силикотитана. Область гомогенности кристобаллита 875-1600, рутила 1200-1850 °C [4, 5].

Первичная промежуточная фаза SiO_2TiO_2 (42,5/ 57,1; $T_{\text{обр}} = 1200$, $T_{\text{пл}} = 1600$ °C) разделяет диаграмму на две подсистемы исходных компонентов $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2\text{TiO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{TiO}_2$, где образуются вторичные промежуточные фазы, в том числе две монотектики M_1 ($4\text{SiO}_2\text{TiO}_2$, 75,0/25,0; $T_M = 1700$ °C) и M_2 (SiO_2TiO_2 , 15,8/84,2; $T_M = 1700$ °C) на коноде купола при температуре несмешиваемости в интервале кон-

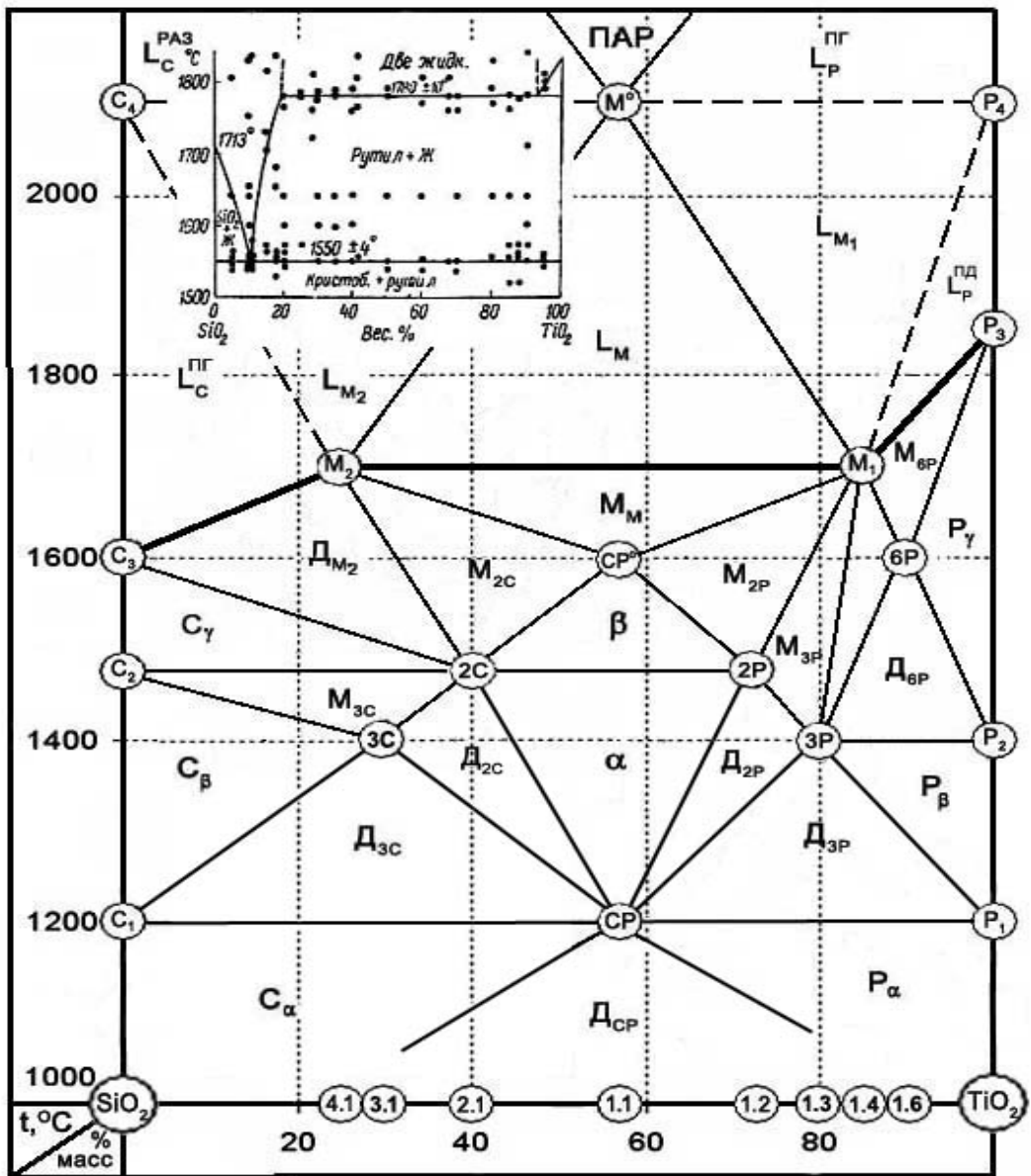


Рис. 1. Полигональная диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (вставка из [6])

центраций 25,0-84,2 % TiO_2 с критической точкой M (SiO_2TiO_2) при $T_{\text{кр}} = 2150$ °С. В отличие от других силикатных систем, в этом случае первичная промежуточная фаза (SiO_2TiO_2), образующаяся при 1200 °С из рутила и тридимит, плавится конгруэнтно при 1600 °С, с образованием гомогенной жидкости (M_M), которая на коноде при 1700 °С образует купол несмешиваемости двух монотектических фаз M_1 и M_2 . На классической диаграмме [6] показана лишь одна эвтектика при 1550 °С с 10÷20 % TiO_2 и область расслоения на коноде 1780 °С при содержании 20÷90 % TiO_2 .

В табл. 1 приведена классификация силикатов титана, а в табл. 2 – структуризация исходных компонентов первичной промежуточной (M) и монотектических (M_1 , M_2) фаз. Структурный тип представлен ионно-молекулярными комплексами двух типов – полигональные (ПГЯ) и полиэдрические ячейки (ПДЯ), геометрические параметры которых рассчитаны из квантово-механических и химических параметров в соответствии с радиально-орбитальной моделью электронного строения атомов (модель РОМ-атом [7]). ПГЯ – плоские двухмерные, ПДЯ – объёмные (трёхмерные) нанометрические элементы ответственны за структуру жидкого и твёрдого состояния, которые сосуществуют в монокристаллическом разупорядоченном жидком растворе и определяют тип кристаллической структуры в твёрдом теле.

Полигональные ячейки исходных компонентов и промежуточных фаз являются комплексами со свободными химическими связями концевых атомов кислорода с зарядом 4-, тогда как ПДЯ – электро-нейтральные элементы с насыщенными химическими связями концевых атомов кислорода ПГЯ. Для монотектических фаз существуют только ПГЯ, так как в твёрдом состоянии эти фазы распадаются на исходные компоненты, существующие только в твёрдом состоянии.

Из приведённых результатов следует, что в качестве шихтовых материалов руднотермического процесса производства сплавов силикотитана оптимальными составами являются исходные компоненты, отвечающие смеси в области купола несмешиваемости при $T = 1700$ - 2150 °С при жидкофазном (15,8-75,0 % SiO_2) или 20,0-69,2 % SiO_2 при $T = 1200$ - 1700 °С для твёрдофазных восстановительных реакций, позволяющих получить сплавы заданного марочного состава.

Силициды титана

Сплавы силикотитана не сертифицированы и не имеют практического применения. Однако для классификации и сертификации сплавов ферросиликотитана сплавы силикотитана относятся к базовым бинарным системам ферросилиция-ферротитана-силикотитана. Поэтому представляется целесообразной классификация и оптимизация сплавов силикотитана для исследования условий образования комплексных сплавов системы Fe-Si-Ti.

Системным классификатором сплавов силикотитана является ПДС бинарной системы Si-Ti, построенная графо-аналитическим методом во всём интервале концентраций твёрдых и жидких исходных компонентов. ПДС системы Si-Ti представлена на рис. 2, классификация сплавов – в табл. 3. Последовательный ряд промежуточных фаз включает 9 интерметаллидов: $\text{Si} \rightarrow \text{Si}_{12}\text{Ti} \rightarrow \text{Si}_6\text{Ti}(\Theta_1) \rightarrow \text{Si}_4\text{Ti} \rightarrow \text{Si}_2\text{Ti} \rightarrow \text{SiTi} \rightarrow \text{SiTi}_2 \rightarrow \text{SiTi}_3 \rightarrow \text{SiTi}_4(\Theta_2) \rightarrow \text{SiTi}_6 \rightarrow \text{Ti}$ в отличие от классической диаграммы [8], в которой существуют лишь три эвтектики при 1330 °С и 1490 °С неустановленного состава и пять интерметаллидов: $\text{Si}_2\text{Ti} \rightarrow \text{SiTi} \rightarrow \text{Si}_4\text{Ti}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{Ti}_5 \rightarrow \text{SiTi}_3$ (вставка на рис. 2), температуры образования и области гомогенности которых не установлены.

Механизм рудно-восстановительного процесса получения углестермических сплавов силикотитана

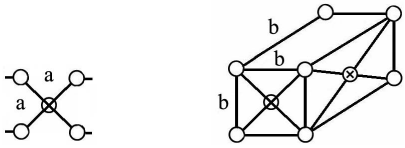
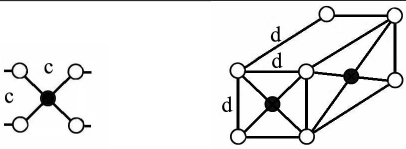
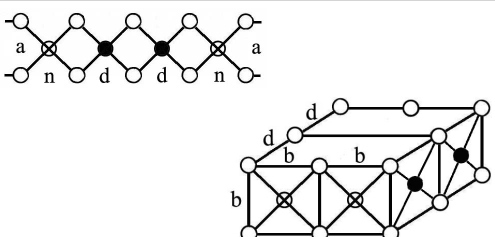
Механизм рудно-восстановительного процесса определяется структурно-химическим состоянием шихтовых материалов. Для углестермического силикотитана в качестве шихтовых материалов выступают исходные компоненты – кварцит (SiO_2), рутил (TiO_2) и промежуточные оксидные фазы системы SiO_2 - TiO_2 (силикаты титана), а также углеродистые материалы. Термодинамический анализ процессов восстановления углеродом кварцита и рутила [9] показывает, что механизм получения

Таблица 1. Классификация силикатов титана

Линейные системы	Промежуточные фазы						температура, °С	
	химические реакции	химические формулы	Условные обозначения	SiO ₂ , %мас.	SiO ₂ /TiO ₂	образования	плав-ления	
SiO ₂ -TiO ₂	SiO ₂ + TiO ₂ ↔ SiO ₂ TiO ₂	SiO ₂ TiO ₂	1.1 (CP)	42,9	0,75	1200 н.д.*	1600 2150	
SiO ₂ -SiO ₂ TiO ₂	2SiO ₂ + SiO ₂ TiO ₂ ↔ 3SiO ₂ TiO ₂	3SiO ₂ TiO ₂	3.1 (M/M ⁰) (3C)	69,2	2,25	1400 н.д.	- н.д. **	
SiO ₂ TiO ₂ -3SiO ₂ TiO ₂	SiO ₂ TiO ₂ + 3SiO ₂ TiO ₂ ↔ 2(2SiO ₂ TiO ₂)	2SiO ₂ TiO ₂	2.1 (2C)	60,0	1,50	1475 н.д.	- н.д.	
SiO ₂ -2SiO ₂ TiO ₂	2SiO ₂ + 2SiO ₂ TiO ₂ ↔ 4SiO ₂ TiO ₂	4SiO ₂ TiO ₂	4.1 (M ₁)	75,0	3,00	1700 н.д.	1700 н.д.	
TiO ₂ -SiO ₂ TiO ₂	2TiO ₂ + SiO ₂ TiO ₂ ↔ SiO ₂ 3TiO ₂	SiO ₂ 3TiO ₂	1.3 (3P)	20,0	0,25	1400 н.д.	- н.д.	
SiO ₂ TiO ₂ -SiO ₂ 3TiO ₂	SiO ₂ TiO ₂ + SiO ₂ 3TiO ₂ ↔ 2(SiO ₂ 2TiO ₂)	SiO ₂ 2TiO ₂	1.2 (2P)	27,3	0,375	1475 н.д.	- н.д.	
TiO ₂ -SiO ₂ 3TiO ₂	3TiO ₂ + SiO ₂ 3TiO ₂ ↔ SiO ₂ 6TiO ₂	SiO ₂ 6TiO ₂	1.6 (6P)	11,1	0,125	1600 н.д.	- н.д.	
SiO ₂ 3TiO ₂ -SiO ₂ 6TiO ₂	2(SiO ₂ 3TiO ₂) + SiO ₂ 6TiO ₂ ↔ 3(SiO ₂ 4TiO ₂)	SiO ₂ 4TiO ₂	1.4 (M ₂)	15,8	0,188	1700 н.д.	1700 н.д.	

* н.д. – нет данных; **.- инконгруэнтное плавление

Таблица 2. Структуризация силикатов титана

Формульный состав		СИМ – комплексы (O – кислород, ● – титан, ⊗ – кремний)
стехиометрический	структурный *	полигональные ячейки / полиэдрические ячейки
SiO ₂	(SiO ₄) ⁴⁻ N = 5, S ₀ = 0,0104 S _{пгя} = 0,0158 нм ²	a = 0,228 нм, b = 0,199 нм
	(Si ₄ O ₈) ⁰ N = 12, V ₀ = 0,00067 V _{пдя} = 0,008 нм ³	
TiO ₂	(TiO ₄) ⁴⁻ N = 5, S ₀ = 0,0113 S _{пгя} = 0,056 нм ²	c = 0,282нм, d = 0,208 нм
	(Ti ₄ O ₈) ⁰ N = 12, V ₀ = 0,00075 V _{пдя} = 0,009нм ³	
SiO ₂ TiO ₂ (M)	(Si ₂ Ti ₂ O ₁₀) ⁴⁻ N = 14, S ₀ = 0,00137 S _{пгя} = 0,192 нм ² L _{пгя} = 0,844 нм	a = 0,228 нм, b = 0,199 нм, d = 0,208нм, n = 0,214 нм
	(Si ₄ Ti ₄ O ₁₆) ⁰ N = 24, V ₀ = 0,00139 V _{пдя} = 0,0333 нм ³	
4SiO ₂ TiO ₂ (M ₁)	(Si ₈ Ti ₂ O ₂₂) ⁴⁻ N = 32, S ₀ = 0,0151 S _{пгя} = 0,483 нм ² L _{пгя} = 2,038 нм	b = 0,199 нм, k = 0,237нм, c = 0,233 нм
SiO ₂ 4TiO ₂ (M ₂)	(Si ₂ Ti ₈ O ₂₂) ⁰ N = 32, S ₀ = 0,0149 S _{пгя} = 0,477 нм ² L _{пгя} = 2,092 нм	a = 0,228 нм, d = 0,208нм, n = 0,214 нм

* S_{пгя}, S₀ – общая и приведённая площади полигональной ячейки, соответственно; V_{пдя}, V₀ – общий и приведённый объёмы полиэдрической ячейки, соответственно; N – число частиц в ячейке; L_{пгя} – длина полигональной ячейки

углетермических сплавов является многостадийным и сопровождается образованием карбидных фаз и летучих компонентов (CO, SiO и др.).

Структурно-химическая реакция взаимодействия углерода и моносиликата титана описывается схемой:

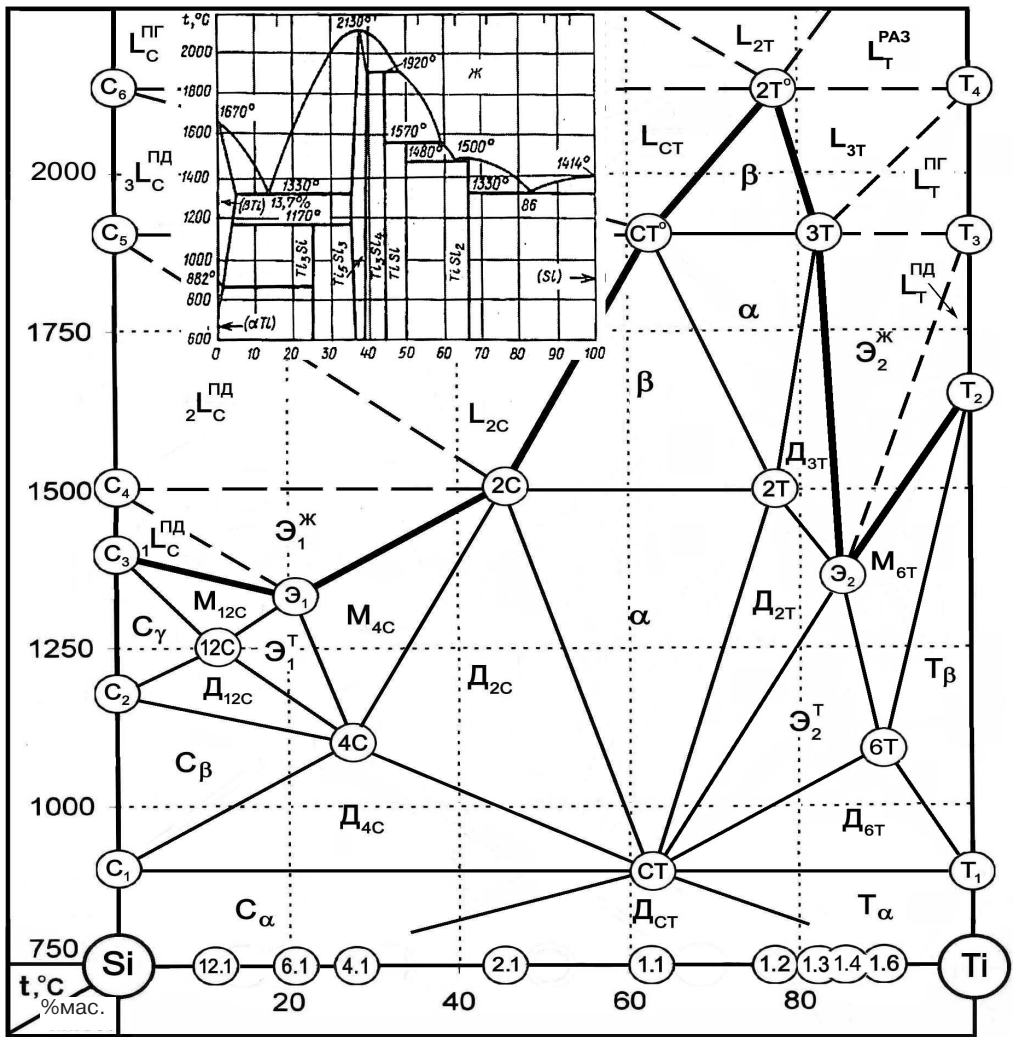
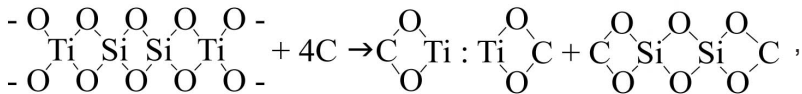


Рис. 2. Полигональная диаграмма состояния сплавов Si-Ti (вставка из [8])



когда полигональная ячейка $(\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_{10})^{4-}$ превращается в две ячейки, отвечающие составам оксикаридов титана $(\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4)^0$ и кремния $(\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}_6)^0$ с ионно-ковалентной химической связью или ионной, соответственно. При избытке углерода восстанавливаются оксикариды через последовательный ряд реакций:

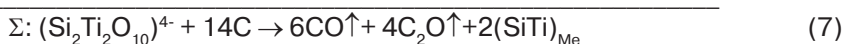
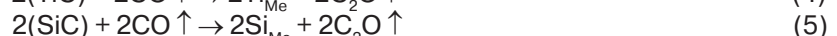
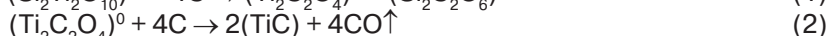


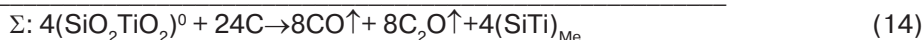
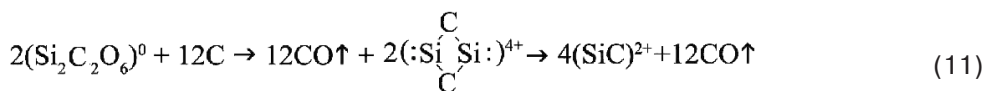
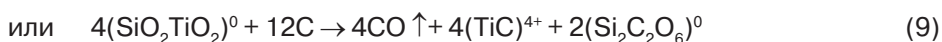
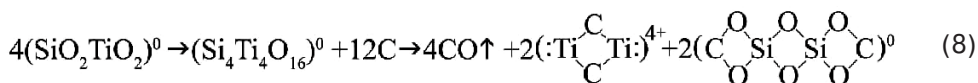
Таблица 3. Классификация сплавов силикотитана

Линейные системы	Промежуточные фазы							марочный состав
	химические реакции	химические формулы	условные обозначения	Si, % мас./атом	ρ, г/м ³	температура, °С *		
						образования	плавления	
Si-Ti	$Si + Ti \leftrightarrow SiTi$ $3(SiTi) \rightarrow Si_2Ti + SiTi_2$	SiTi	1.1 (CT)	36,8/50,0	3,69	$\frac{900}{н. д.}$	$\frac{1900}{1920}$	C35Ti65
Si-SiTi	$3Si + SiTi \leftrightarrow Si_4Ti$ $2(Si_4Ti) \leftrightarrow Si_6Ti + Si_2Ti$	Si ₄ Ti	4.1 (4C)	70,0/80,0	3,00	$\frac{1100}{н. д.}$	$\frac{1100}{н. д.}$	C70Ti30
Si-Si ₄ Ti	$8Si + Si_4Ti \leftrightarrow Si_{12}Ti$	Si ₁₂ Ti	12.1	87,5/92,3	2,62	$\frac{1250}{н. д.}$	$\frac{-}{н. д.}$	C85Ti15
Si-SiTi	$5Si + SiTi \leftrightarrow Si_6Ti$ $4(Si_6Ti) \leftrightarrow Si_{12}Ti + 3(Si_4Ti)$	Si ₄ Ti	6.1 (Э ₁)	77,8/85,7	2,79	$\frac{1300}{н. д.}$	$\frac{1300}{1330}$	C75Ti25
SiTi-Si ₄ Ti	$2(SiTi) + Si_4Ti \leftrightarrow 3(Si_2Ti)$	Si ₂ Ti	2.1 (2C)	53,8/66,7	3,31	$\frac{1500}{н. д.}$	$\frac{1500}{1500}$	C50Ti50
SiTi-Ti	$SiTi + 5Ti \leftrightarrow SiTi_6$	SiTi ₆	1.6 (6T)	8,9/14,4	4,57	$\frac{1100}{н. д.}$	$\frac{-}{н. д.}$	C5Ti95
SiTi ₆ -SiTi	$3SiTi_6 + 2SiTi \leftrightarrow 5(SiTi_4)$	SiTi ₄	1.4 (Э ₂)	12,7/20,0	4,22	$\frac{1350}{1330}$	$\frac{1330}{1330}$	C10Ti90
SiTi-SiTi ₄	$2(SiTi) + SiTi_4 \leftrightarrow 3(SiTi_2)$ $2(SiTi_2) \leftrightarrow SiTi + SiTi_3$	SiTi ₂	1.2 (2T)	22,6/33,0	4,00	$\frac{1500}{н. д.}$	$\frac{2100}{2130}$	C20Ti80
SiTi ₂ -SiTi ₄	$SiTi_2 + SiTi_4 \leftrightarrow 2(SiTi_3)$	SiTi ₃	1.3 (3T)	16,3/25,0	4,14	$\frac{1900}{н. д.}$	$\frac{1900}{н. д.}$	C15Ti85

* числитель – расчётные, знаменатель – экспериментальные данные, н. д. – нет данных, (-) – инконгруэнтное плавление

Реакция (1) реализуется по выше приведённой схеме на первом этапе, реакции (2 и 3) – второй этап, (4, 5) – третий, (6) – четвёртый. Суммарная реакция (7) реализуется в интервале температур 1600-2150 °С при соотношении масс шихтовых материалов ($M_{\text{Ш}}$), углерода (M_{C}) и металла (M_{Me}), равных ~2:1:1. Полученный сплав содержит 36,8 % Si + 63,2 % Ti, что отвечает марочному составу С35Тi65.

Механизм твёрдофазного углетермического процесса определяется структурным типом полиэдрической ячейки ионно-молекулярного комплекса, который для моносиликата представлен кристаллом кубической сингонии с заданными геометрическими параметрами (табл. 2). Последовательный ряд структурно-химических реакций включает:



Реакция первого этапа (9) описывает схему структурных превращений моносиликата в карбид титана и оксикарбид кремния (8), которые восстанавливаются твёрдым углеродом в атмосфере оксидов углерода (10-12). Реакция (13) описывает образование сплава марки С35Тi65. Суммарная реакция (14) материального баланса реализуется при температурах 1200-1600 °С и соотношении $M_{\text{Ш}} : M_{\text{C}} : M_{\text{Me}} \sim 2 : 1 : 1$.

Летучие компоненты углетермического процесса состоят из газообразных оксидов углерода разной валентности: +1 для C_2O и +2 для CO , которые образуются при металлизации карбидов титана и кремния через одно или двухэлектронные связи с атомарным кислородом. СИМ-комплексы полигонального типа (табл. 2) увеличивают число этапов в углетермическом процессе за счёт образования дополнительной промежуточной фазы – оксикарида титана, тогда как полиэдрические ячейки исключают этот этап. Кроме того, структурный тип исходных компонентов шихтовых материалов оказывает влияние на реализацию жидко- или твёрдофазного механизма в заданном интервале температур.

Выводы

Графо-аналитическим методом построены полигональные диаграммы состояния во всём интервале концентраций твёрдых и жидких исходных компонентов бинарных систем $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и Si-Ti . Выполнен анализ структурно-химического состояния дуплекс-системы силикаты-силициды титана, определяющий взаимосвязь оксидных и металлических фаз и условия их образования. На основе результатов исследования механизма жидко-твёрдофазного углетермического процесса установлены оптимальные составы компонентов шихтовых материалов и температурный интервал выплавки сплавов силикотитана.



Список литературы

1. Белов Б. Ф. Структурно-химическое состояние и классификация оксидных и металлических фаз системы железо-кремний-титан-кислород. Сообщение 1. / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, И. В. Рябчиков, В. С. Кобец // Процессы литья. – 2015. – № 2 (110). – С. 10-17.
2. Белов Б. Ф. Структуризация металлургических фаз в жидком и твердом состояниях / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, П. С. Харлашин // Изв. ВУЗов, ЧМ. – 2002. – № 4. – С. 70-75.
3. Белов Б. Ф. Методика побудови полігональних діаграм стану бінарних металургійних систем / Б. Ф. Белов, А. І. Троцан, П. С. Харлашин, Ф. С. Крейденко // Свідоцтво про державну реєстрацію прав автора на твір. – ПА № 2825 від 29.02.2000 р.
4. Краткий справочник по химии / под ред. Член-корр. АН УССР О. Д. Куршенко. Наукова думка. – К. – 1974. – С. 228-230.
5. Добровольский И. П. Некоторые физико-химические основы синтеза хлоридной двуокиси титана / И. П. Добровольский, Л. М. Ленев, И. В. Антипов, Ю. Н. Назаров // Южно-Уральское кн. изд-во: Челябинск. – 1974. – 195 с.
6. Атлас шлаков: справочник / пер. с нем. – М.: Металлургия. – 1985. – 208 с.
7. Троцан А. И. О природе химической связи элементов в металлургических фазах / А. И. Троцан, Б. Ф. Белов, П. С. Харлашин // Изв. вузов. ЧМ. – 2002. – № 4. – С. 60-64.
8. Хансен М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. М. Андерко. – М.: Металлургиздат. – 1962. – 1608 с.
9. Рябчиков И. В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение / И. В. Рябчиков, В. Г. Мизин, В. В. Андреев // Челябинск: ЮурГу. – 2013. – 295 с.

Поступила 15.05.2015