

**Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий,  
Я. П. Карликова\*, И. В. Рябчиков\*\*, О. Е. Полозюк\***

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

\*ГВУЗ «ПГТУ», Мариуполь

\*\*НПО «Перспектива», Запорожье

## **АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СИСТЕМЫ КАЛЬЦИЙ-КРЕМНИЙ-ТИТАН-КИСЛОРОД.**

### **Дуплекс-система $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2 / \text{Ca-Si-Ti}$ . Сообщение 2**

*Выполнены системная классификация и структуризация оксидных и металлических фаз дуплекс-системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ca-Si-Ti}$ ; рассмотрены механизмы углетермического процесса получения сплавов кальцийсиликотитана и образования неметаллических включений в стали.*

**Ключевые слова:** структурно-химический анализ, полигональные диаграммы, классификация, металлические фазы, кальций, кремний, титан, оксиды.

*Виконано системну класифікацію й структуризацію оксидних і металевих фаз дуплекс-системи  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ca-Si-Ti}$ ; розглянуто механізми вуглетермічного процесу одержання сплавів кальційсілікотитану й утворення неметалевих включень у сталі.*

**Ключові слова:** структурно-хімічний аналіз, полігональні діаграми, класифікація, металеві фази, кальцій, кремній, титан, оксиди.

*It was performed system classification and structuring of the oxide and metal phases of duplex-system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ca-Si-Ti}$ ; and also was observed the mechanism of carbothermic process for production of calcium-silicon-titan alloys and formation of non-metallic inclusions in a steel.*

**Keywords:** structurally-chemical analysis, polygonal diagrams, classification, metal phases, calcium, silicon, titanium, oxides.

**С**иликаты кальций-титана являются как основными шихтовыми компонентами для руднотермических сплавов кальций-силикотитана (касилит), так и продуктами раскисления и десульфурации стали. В настоящем исследовании в качестве системного классификатора шлаковых и металлических фаз используются полигональные диаграммы состояния (ПДС)  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  для силикатов кальций-титан и ПДС  $\text{Ca-Si-Ti}$  для силицидов.

Полигональная диаграмма тройной системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , построенная новым графоаналитическим методом [1] во всём интервале концентраций исходных твёрдых и жидких компонентов на базе бинарных систем  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , представлена на рис. 1. Промежуточные фазы обозначены трёхзначными цифрами, отвечающие стехиометрическим коэффициентам исходных компонентов: первые цифры –  $\text{CaO}$ , вторые –  $\text{SiO}_2$ , третьи –  $\text{TiO}_2$ . Концентрационное поле общего треугольника разделяется зоной первичных промежуточных фаз (образованной линейными квазибинарными системами  $2\text{CaOSiO}_2\text{-SiO}_2\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{TiO}_2\text{-}2\text{CaOTiO}_2$ ,  $2\text{CaOTiO}_2\text{-}2\text{CaOSiO}_2$ ) на три зоны у вершин общего треугольника: зона « $\text{CaO}$ » в области  $2\text{CaOTiO}_2\text{-CaO-}2\text{CaOSiO}_2$ , зона « $\text{SiO}_2$ » →  $2\text{CaOSiO}_2\text{-SiO}_2\text{-SiO}_2\text{TiO}_2$ , зона « $\text{TiO}_2$ » →  $\text{SiO}_2\text{TiO}_2\text{-TiO}_2\text{-}2\text{CaOTiO}_2$ . В области этих зон существуют вторичные промежуточные фазы – базовые и эвтектические.

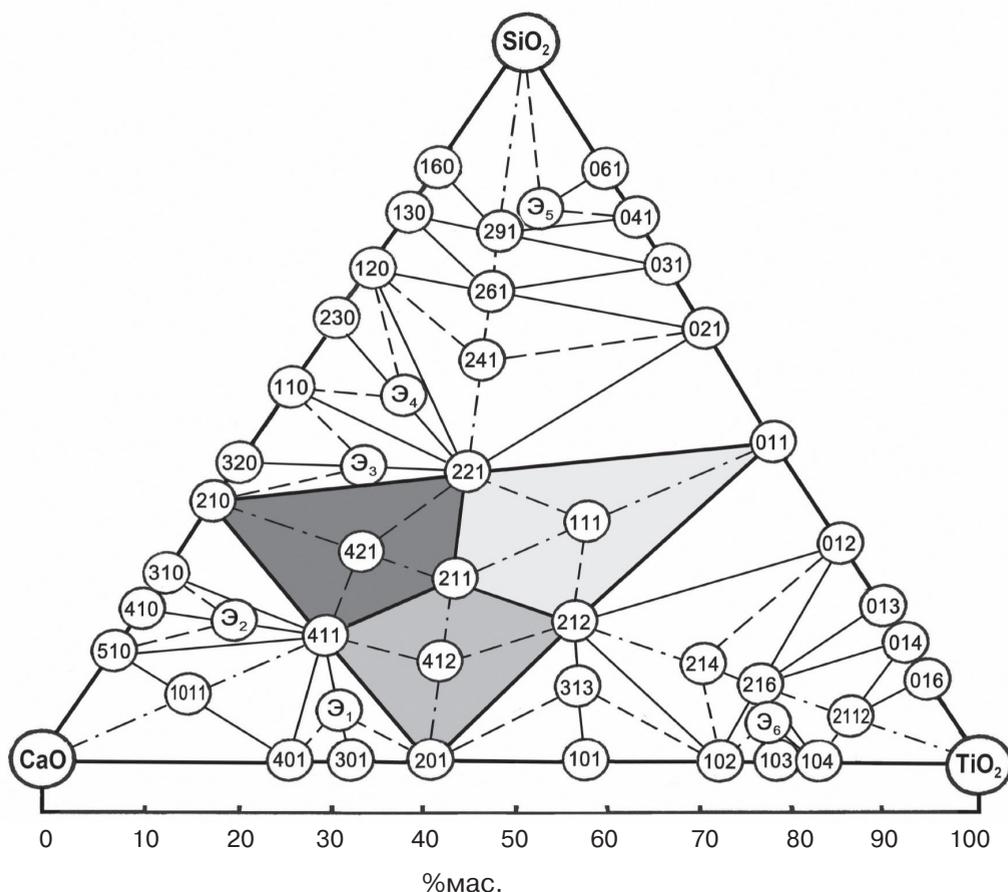


Рис. 1. Полигональная диаграмма системы CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

Всего в системе CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> существуют 21 промежуточная фаза: 7 первичных, 6 эвтектических, 8 базовых. Классификация промежуточных фаз приведена в табл. 1. Следует отметить, что на классической диаграмме [2] существуют лишь две промежуточные фазы: CaTiSiO<sub>5</sub> (сфен), CaTi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (рамзаит) и эвтектика при 1400 °С, содержащая 20%CaTiO<sub>3</sub> + 80%CaSiO<sub>3</sub>.

Структуризация исходных компонентов и промежуточных фаз представлена в табл. 2, где структурные ионно-молекулярные комплексы (СИМ-комплексы) показаны в виде полигональных (ПГЯ) и полиэдрических (ПДЯ) ячеек конечных размеров. Геометрические параметры СИМ-комплексов рассчитаны из квантово-механических и химических характеристик атомов по модели ПОМ-атома [3]. ПГЯ представляют собой плоские полимерные сетки с ионным типом химической связи, центрально-симметричные относительно кремнезёма, где кремний и титан являются элементами сеткообразователями, кальций и кислород – концевые атомы, закрывающие сетку. ПДЯ – трёхмерные конструкции модульного типа из спаренных ПГЯ, связанных между собой ионно-ковалентными силами. Геометрические параметры ячеек включают длину ( $L_{\text{пгя}}$ , нм), площадь ( $S_{\text{пгя}}$ , нм<sup>2</sup>), объём ( $V_{\text{пдя}}$ , нм<sup>3</sup>) и приведённые площадь ( $S_0$ ) и объём ( $V_0$ ), равные:  $S_0 = S_{\text{пгя}} / N$ ;  $V_0 = V_{\text{пдя}} / N$ , где  $N$  – число атомов в ячейке.

Приведённые площадь ( $S_0$ ) и объём ( $V_0$ ), определяющие относительную плотность упаковки, характеризуют термодинамическую прочность соединения. Первичная тройная фаза, отвечающая стехиометрическому составу 2CaOSi<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>, имеет структурную формулу Ca<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>12</sub> с минимальным числом частиц  $N = 20$  и  $S_0 = 0,0102$ .

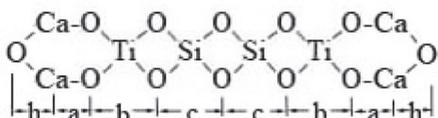
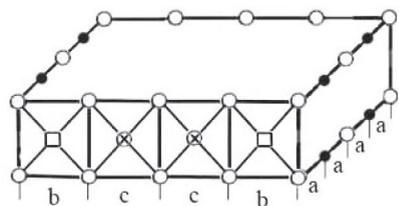
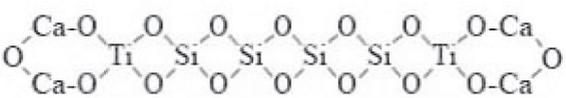
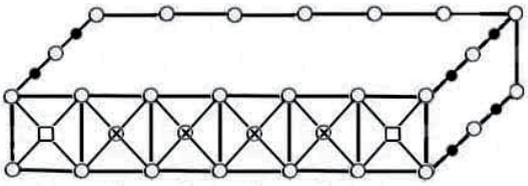
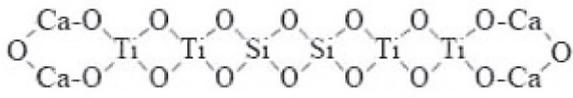
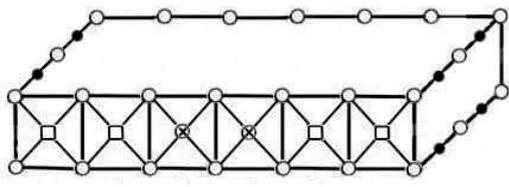
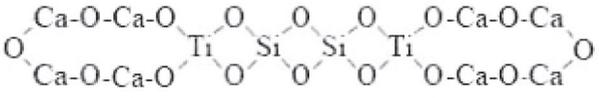
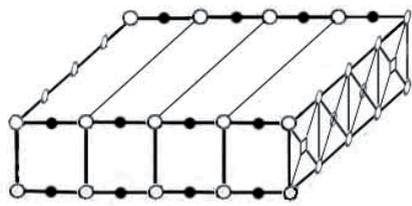
**Таблица 1. Классификация системы CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>**

Стехиометрический состав	Условные обозначения	Химический состав, %мас.			V <sub>0</sub> , (CaO/SiO <sub>2</sub> )	T <sub>л</sub> , °C
		CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>		
первичные фазы						
2CaO2SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	2.2.1	35,9	38,5	25,6	0,93	1545
2CaOSiO <sub>2</sub> 2TiO <sub>2</sub>	2.1.2	33,7	18,1	48,2	1,87	1716
4CaOSiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	4.1.1	61,5	16,5	22,0	3,73	1656
2CaOSiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	2.1.1	44,5	23,8	31,7	1,87	1640
CaOSiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	1.1.1	28,6	30,6	40,8	0,93	1625
4CaOSiO <sub>2</sub> 2TiO <sub>2</sub>	4.1.2	50,5	13,5	36,0	3,73	1780
4CaO2SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	4.2.1	52,8	28,3	18,9	1,87	1580
эвтектические фазы						
10CaOSiO <sub>2</sub> 3TiO <sub>2</sub>	10.1.3 (Э <sub>1</sub> )	65,1	7,0	27,9	9,3	1650
16CaO4SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	16.4.1 (Э <sub>2</sub> )	73,7	19,7	6,6	3,73	1900
5CaO4SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	5.4.1 (Э <sub>3</sub> )	46,7	40,0	13,3	1,17	1480
4CaO5SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	4.5.1 (Э <sub>4</sub> )	37,1	49,7	13,2	0,75	1450
2CaO15SiO <sub>2</sub> 2TiO <sub>2</sub>	2.15.2 (Э <sub>5</sub> )	9,5	76,8	13,7	0,12	1700
4CaOSiO <sub>2</sub> 12TiO <sub>2</sub>	4.1.12 (Э <sub>6</sub> )	18,0	4,8	77,2	3,73	1560
базовые фазы						
10CaOSiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	10.1.1	80,0	8,6	11,4	9,3	2000
2CaO6SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	2.6.1	20,3	65,2	14,5	0,31	1520
2CaO4SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	2.4.1	25,9	55,6	18,5	0,47	1530
2CaO9SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	2.9.1	15,3	73,8	10,9	0,21	1700
2CaOSiO <sub>2</sub> 12TiO <sub>2</sub>	2.1.12	9,9	5,3	84,8	1,87	1600
2CaOSiO <sub>2</sub> 6TiO <sub>2</sub>	2.1.6	17,2	9,2	73,6	1,87	1640
2CaOSiO <sub>2</sub> 4TiO <sub>2</sub>	2.1.4	22,8	12,2	65,0	1,87	1660
3CaOSiO <sub>2</sub> 3TiO <sub>2</sub>	3.1.3	35,9	12,8	51,3	2,8	1670

Тип СИМ-комплексов определяет механизм образования стохастических химических реакций процессов руднотермического получения сплавов кальцийсиликотитана и образования неметаллических включений при раскислении и десульфурации железоуглеродистых расплавов.

Классификация сплавов кальцийсиликотитана (табл. 3) получена на основе результатов анализа структурно-химического состояния полигональной диаграммы состояния (ПДС) тройной системы Ca-Si-Ti (рис. 2), построенной графо-аналитическим методом [1] на базе бинарных полигональных диаграмм Ca-Si, Ca-Ti, Si-Ti.

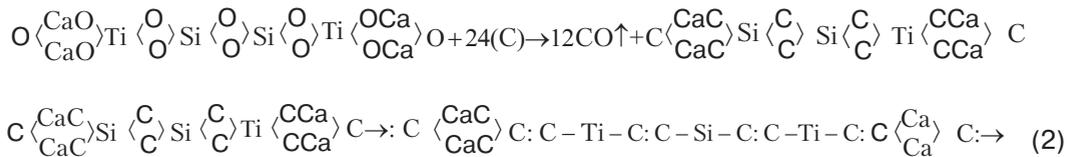
Таблица 2. Структуризация промежуточных фаз системы CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

Формульный состав		СИМ - комплексы (o – кислород, • – кальций, ⊗ – титан, □ – кремний)
стехиометрический	структурный	структурные ячейки полигональные / полиэдрические
2CaOSiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> (211)	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ $N = 20$ $L_{\text{пря}} = 1,338 \text{ нм}$ $S_{\text{пря}} = 0,268 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0134$	$a = 0,153 \text{ нм}, b = 0,208 \text{ нм}, c = 0,200 \text{ нм},$ $h = 0,108 \text{ нм}$ 
	$\text{Ca}_8\text{Si}_4\text{Ti}_4\text{O}_{24}$ $N = 40$ $V = 0,0998 \text{ нм}^3$ $V_0 = 0,0025$	
2CaO2SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> (221)	$\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ $L_{\text{пря}} = 1,738 \text{ нм}$ $S_{\text{пря}} = 0,3476 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0134, N = 26$	
	$\text{Ca}_8\text{Si}_8\text{Ti}_4\text{O}_{32}$ $N = 52$ $V = 0,1488 \text{ нм}^3$ $V_0 = 0,0029$	
2CaOSiO <sub>2</sub> 2TiO <sub>2</sub> (212)	$\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{Ti}_4\text{O}_{16}$ $L_{\text{пря}} = 1,754 \text{ нм}$ $S_{\text{пря}} = 0,3508 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0135, N = 26$	
	$\text{Ca}_8\text{Si}_4\text{Ti}_8\text{O}_{32}$ $N = 52$ $V = 0,150 \text{ нм}^3$ $V_0 = 0,0030$	
4CaOSiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> (411)	$\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ $N = 28$ $L_{\text{пря}} = 1,95 \text{ нм}$ $S_{\text{пря}} = 0,39 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0139$	
		

## Получение и обработка расплавов

ПДС Ca-Si-Ti включает 20 интерметаллидов: 7 первичных, 8 базовых, 5 эвтектических. Справочные данные по этой системе не обнаружены. Интерметаллиды являются базовыми компонентами тройных сплавов, марочный состав которых приведён в табл. 3. Максимальная плотность первичных сплавов составляет 3,0 г/см<sup>3</sup>, минимальная – 1,76 г/см<sup>3</sup> для эвтектических сплавов. Температура ликвидуса ( $T_{л}$ , °C) для эвтектических фаз, рассчитанная аддитивно по температурам плавления исходных компонентов химических реакций их образования, максимальная – 1400 и минимальная – 765 °C.

Механизм получения углеродных сплавов кальцийсиликотитана при восстановлении углеродом промежуточных тройных оксидных фаз – шихтовых компонентов включает последовательный ряд стохастических структурно-химических реакций. В частности, для первичного сплава K50C20Ti30:



**Таблица 3. Классификация сплавов системы Ca-Si-Ti (касилит)**

Стехиометрический состав	Условные обозначения	Химический состав, %мас.			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Тл, °C	Марочный состав
		Ca	Si	Ti			
первичные фазы							
Ca <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Ti	2.2.1	43,5	30,4	26,1	2,54	1370	K45C30Ti25
Ca <sub>2</sub> SiTi <sub>2</sub>	2.1.2	39,2	13,7	47,1	3,00	1400	K40C10Ti50
Ca <sub>4</sub> SiTi	4.1.1	67,8	11,9	20,3	2,23	1080	K70C10Ti20
Ca <sub>2</sub> SiTi	2.1.1	51,2	18,0	30,8	2,59	1280	K50C20Ti30
Ca <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> Ti	4.2.1	60,6	21,2	18,2	2,24	1160	K60C20Ti20
CaSiTi	1.1.1	34,5	24,1	41,4	2,95	1480	K35C25Ti40
Ca <sub>4</sub> SiTi <sub>2</sub>	4.1.2	56,4	9,8	33,8	2,62	1220	K60C10Ti30
эвтектические сплавы							
Ca <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> Ti	18.2.1 (Э <sub>1</sub> )	87,4	6,8	5,8	1,76	765	K90C5Ti5
Ca <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> Ti	5.4.1 (Э <sub>2</sub> )	55,6	31,1	13,3	2,17	1140	K55C30Ti15
Ca <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> Ti	4.5.1 (Э <sub>3</sub> )	46,0	40,2	13,8	2,25	1150	K45C40Ti15
CaSi <sub>10</sub> Ti	1.10.1 (Э <sub>4</sub> )	10,9	76,1	13,0	2,50	1300	K10C75Ti15
Ca <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> Ti <sub>13</sub>	2.2.13 (Э <sub>5</sub> )	10,5	7,4	82,1	4,00	1340	K10C10Ti80
базовые фазы							
Ca <sub>6</sub> SiTi	6.1.1	75,9	8,9	15,2	2,0	790	K75C10Ti15
Ca <sub>2</sub> Si <sub>12</sub> Ti	2.12.1	17,3	72,4	10,3	2,4	1290	K15C75Ti10
Ca <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> Ti	2.4.1	33,3	46,7	20,0	2,5	1250	K35C45Ti20
Ca <sub>2</sub> SiTi <sub>9</sub>	2.1.9	14,8	5,2	80,0	3,95	1340	K15C5Ti80
Ca <sub>2</sub> SiTi <sub>6</sub>	2.1.6	20,2	7,0	72,8	3,75	1410	K20C5Ti75
Ca <sub>2</sub> SiTi <sub>4</sub>	2.1.4	26,7	9,3	64,0	3,5	1400	K25C10Ti65
Ca <sub>3</sub> SiTi <sub>3</sub>	3.1.3	41,1	9,6	49,3	3,1	1370	K40C10Ti50
Ca <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> Ti	2.6.1	27,0	56,8	16,2	2,45	1180	K30C55Ti25

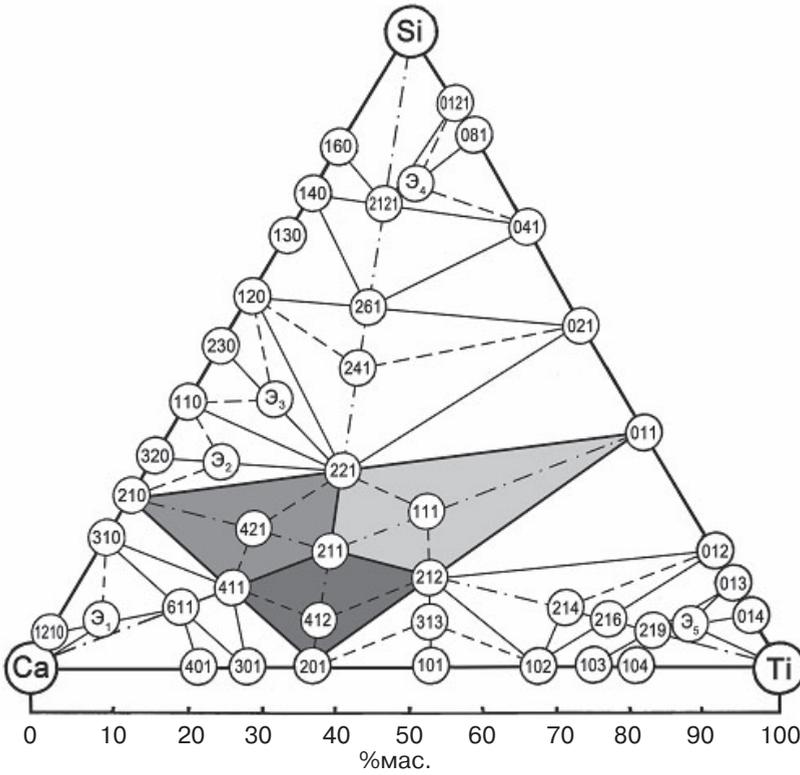
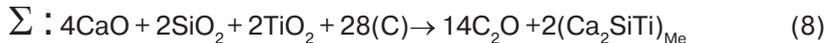
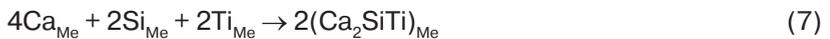
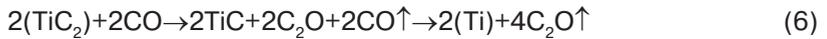
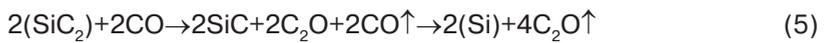
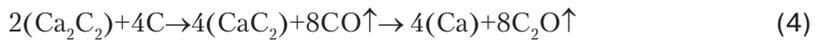


Рис. 2. Полигональная диаграмма системы Ca-Si-Ti

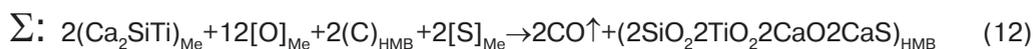
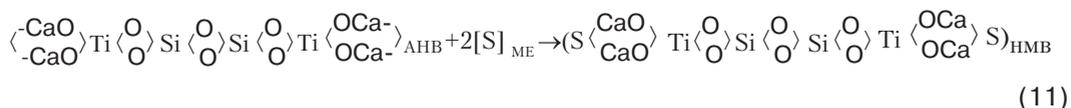
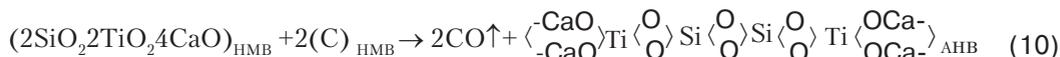


Для получения 0,312 кг сплава марки K50C20Ti30 (реакция 8) требуется приготовить колошу массой 0,792 кг, содержащую 0,224 кг CaO + 0,12 кг SiO<sub>2</sub> + 0,16 кг TiO<sub>2</sub> + 0,228 (C). Структурно-химические реакции включают промежуточные образования тройной оксидной фазы (1), комплексной карбидной фазы (2) с ионным типом химической связи, переход на ионно-ковалентную фазу и разложение её на двойные карбиды (3) низшей (CaC) и высшей валентности (SiC<sub>2</sub>, TiC<sub>2</sub>), металлизация карбидных фаз в атмосфере окиси углерода с образованием закиси углерода (C<sub>2</sub>O) – реакции (4-6).

Механизм образования неметаллических включений (НМВ) при раскислении и десульфурации стали сплавом марки K50C20Ti30 реализуется через последовательный ряд структурно-химических реакций с образованием активированных

## Получение и обработка расплавов

неметаллических включений (АНВ), в которых ионы кальция имеют свободные химические связи:



Химический состав неметаллических включений (%мас.):

22,4 SiO<sub>2</sub> + 29,9 TiO<sub>2</sub> + 20,9 CaO + 26,8 CaS.

При этом основность  $B_0 = 0,93$ ; модуль  $M = 0,91$ ; адсорбционная ёмкость по кислороду  $A_0 = 29,9\%$ ; адсорбционная ёмкость по сере  $A_S = 11,9\%$ .

Расходные коэффициенты по (12) зависят от степени раскисления и десульфурации стали. При расходе сплава K50C20Ti30 в количестве 0,3 кг/т удаляется ~0,2 кг/т [O]<sub>Me</sub> + 0,06 кг/т [S]<sub>Me</sub> с образованием ~0,5 кг/т HMB.

### Выводы

Проведён структурно-химический анализ промежуточных фаз тройных полигональных диаграмм состояния систем CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> и Ca-Si-Ti, построенных новым графоаналитическим методом во всём интервале концентраций исходных твёрдых и жидких компонентов. Выполнена системная классификация оксидных и металлических фаз дуплекс-системы CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ca-Si-Ti.

Разработан механизм углетермического процесса получения сплавов кальцийсиликотитана и образования неметаллических включений при раскислении и десульфурации стали через последовательный ряд структурно-химических реакций восстановления углеродом шихтовых материалов и окисления сплавов кислородом металлического расплава.



### Список литературы

1. Белов Б. Ф. Метод побудови полігональних діаграм стану потрійних металургійних систем / Б. Ф. Белов, И. Д. Буга, А. І. Троцан та інш. // Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір №48344 від 18.03.2013.
2. Атлас шлаков. Справочник, пер. с нем. – М.: Металлургия. – 1985. – 208 с.
3. 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.



### References

1. Belov B. F., Buha Y. D., Trotsan A. I. et al. Metod pobudovy polihonal'nykh diahram stanu potriinykh metalurhiinykh system. [*Method of constructing polygonal diagrams of triple metallurgical systems*]. Svidotstvo pro reiestratsiiu avtors'koho prava na tvir № 48344 from 18.03.2013. [in Ukrainian].
2. Atlas shlakov. Spravochnik. (1985). [*Atlas of slag. Directory*]. Trans. from Ger. Moscow: Metallurgiiia. [in Russian].
3. Trocan A. I., Belov B. F., Harlashin P. S. (2002). O prirode himicheskoi svyazi elementov v metallurgicheskikh fazah. [*On the nature of chemical bonding of elements in the metallurgical phases*]. (№ 4, pp. 60-64). Izv. VUZov, ChM. [in Russian].

Поступила 18.01.2016

### **Вниманию авторов!**

Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь название статьи, ФИО авторов, аннотации, ключевые слова на русском, украинском и английском языках, а также список литературы на английском языке, согласно международным требованиям. Объём статьи – не более **10 стр.**, рисунков – не более **5**.

Статьи подаются как на бумажном, так и электронном носителях. Для текстовых материалов желательно использовать формат **doc**. Для графических материалов – формат **jpeg**. Графические материалы необходимо сохранять в отдельных файлах. Фотографии, рисунки, графики и чертежи должны быть чёрно-белыми, чёткими и контрастными.

Статьи в редакции проходят научное рецензирование.