

УДК 621.746.58

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

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 $\text{CaO-TiO}_2/\text{Ca-Ti}$. Сообщение 1

Проведён анализ структурно-химического состояния дуплекс-системы $\text{CaO-TiO}_2/\text{Ca-Ti}$, представлена классификация оксидных и металлических фаз, исследованы механизмы получения углетермических сплавов кальция с титаном и образования неметаллических включений (титанаты кальция) – продуктов раскисления стали.

Ключевые слова: структурно-химический анализ, полигональные диаграммы, дуплекс-системы, металлические фазы, кальций, титан, оксиды, сплавы.

Проведено аналіз структурно-хімічного стану дуплекс-системи $\text{CaO-TiO}_2/\text{Ca-Ti}$, представлено класифікацію оксидних і металевих фаз, досліджено механізми одержання вуглетермічних сплавів кальцію з титаном і утворення неметалевих включень (титанати кальцію) – продуктів розкислення сталі.

Ключові слова: структурно-хімічний аналіз, полігональні діаграми, дуплекс-системи, металеві фази, кальцій, титан, оксиди, сплави.

The structurally-chemical condition of duplex-system $\text{CaO-TiO}_2/\text{Ca-Ti}$ state was analyzed; classification of oxide and metal phases is presented; formation mechanisms of carbothermic alloys of calcium with titanium and formations of nonmetallic inclusion (calcium titanate) – deoxidation products was studied.

Keywords: structurally-chemical analysis, polygonal diagrams, duplexes-systems, metal phases, calcium, titan, oxides, alloys.

Дуплекс-система силикаты-силициды кальций-титан включает базовые бинарные оксид-металл термодинамические системы Ca-Si-Ti-O, структурно-химическое состояние которых во всём интервале концентраций твёрдых и жидких исходных компонентов исследуется с помощью полигональных диаграмм систем

Получение и обработка расплавов

CaO-SiO₂/Ca-Si, SiO₂-TiO₂/Si-Ti, CaO-TiO₂/Ca-Ti, CaO-SiO₂-TiO₂/Ca-Si-Ti, построенных разработанным авторами графо-аналитическим методом [1, 2]. Дуплекс-системы CaO-SiO₂/Ca-Si и SiO₂-TiO₂/Si-Ti исследованы нами ранее [3, 4], анализ дуплекс-системы CaO-TiO₂/Ca-Ti представлен в настоящем сообщении.

Полигональная диаграмма системы (ПДС) CaO-TiO₂ (рис. 1) является классификатором титанатов кальция, служащих основными шихтовыми компонентами для руднотермического процесса получения сплавов кальция с титаном и являющихся

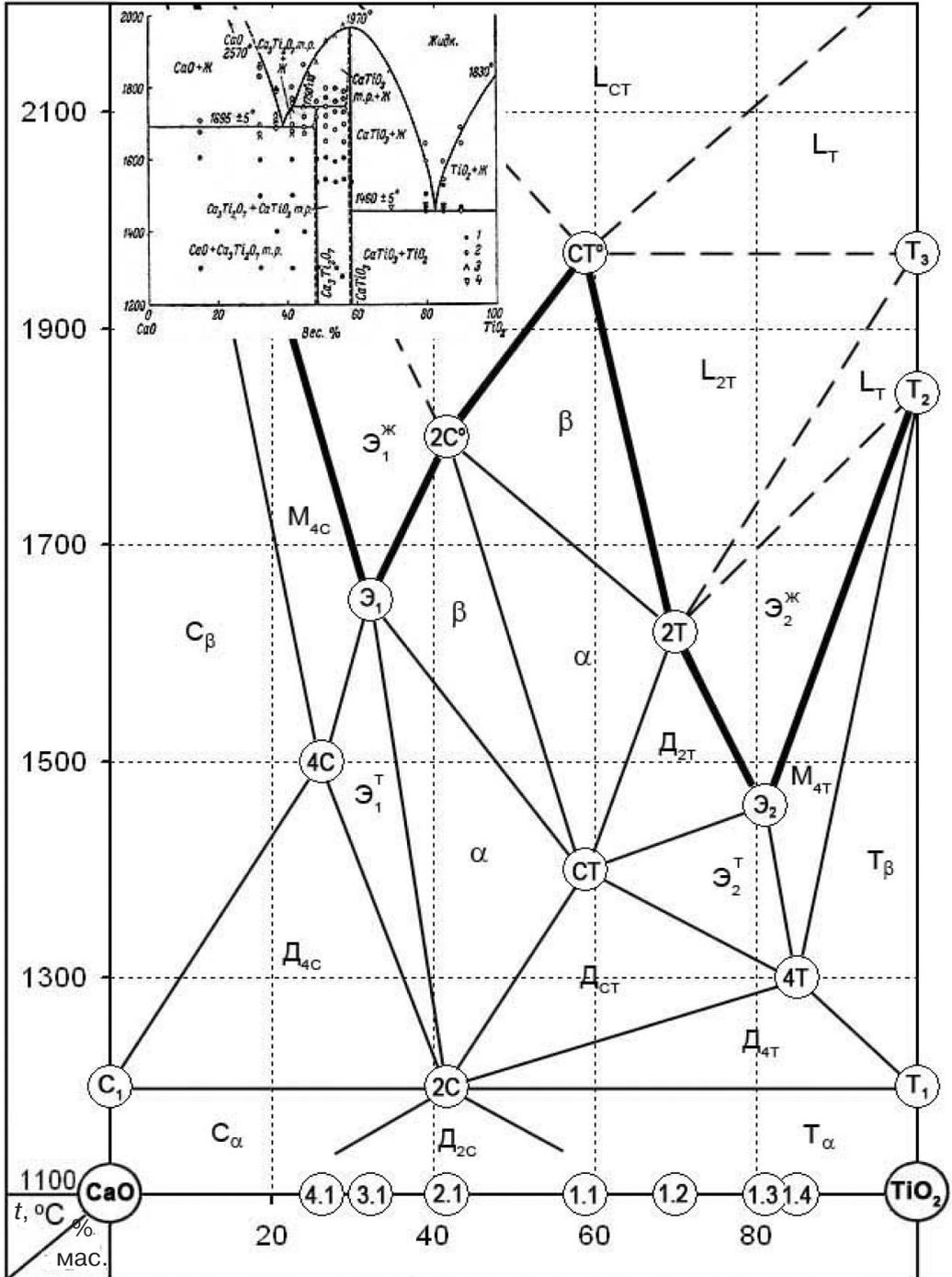


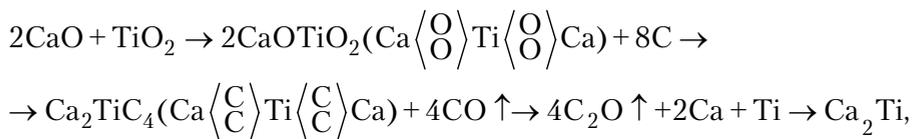
Рис. 1. Полигональная диаграмма системы CaO-TiO₂ (вставка из работы [5])

продуктами раскисления и десульфурации при ковшовой обработке стали этими сплавами. ПДС CaO-TiO₂ включает семь промежуточных фаз: CaO→4CaOTiO₂→→3CaOTiO₂(Э₁)→2CaOTiO₂(ППФ)→CaOTiO₂(перовскит)→CaO2TiO₂→CaO3TiO₂(Э₂)→→CaO4TiO₂→TiO₂. Первичная промежуточная фаза 2CaOTiO₂(ППФ) условно разделяет диаграмму на две подсистемы: CaO-2CaOTiO₂ и TiO₂-2CaOTiO₂, в которых образуются вторичные промежуточные, включая две эвтектические фазы: 3CaOTiO₂(Э₁, T_э = 1650 °С) и CaO3TiO₂(Э₂, T_э = 1460 °С), которые существуют на классической диаграмме (вставка на рис. 1 [5]) между исходными компонентами и перовскитом (CaOTiO₂).

В табл. 1 приведена классификация титанатов кальция, включающая реакции их образования в линейных системах, температуры образования и плавления, химический состав. В табл. 2 представлена структуризация исходных компонентов и промежуточных фаз – структурные ионно-молекулярные комплексы (СИМ-комплексы) в виде полигональных (ПГЯ) и полиэдрических (ПДЯ) ячеек. ПГЯ представляют собой полимерные сетки конечного размера, центрально-симметричные относительно рутила (TiO₂), в котором титан является сеткообразователем, кальций и кислород замыкают ячейку. ПДЯ – трёхмерные образования из двойных ПГЯ, связанных между собой ионными связями [6]. Параметры полигональной ячейки: N – число частиц, L_{пгя} – длина, S_{пгя} – площадь. Плотность упаковки (рассчитанная из приведённых площади ПГЯ (S₀) и объёма ПДЯ (V₀), где S₀ = S_{пгя} / N; V₀ = V_{пгя} / N) характеризует термодинамическую прочность оксидных фаз. Первичная фаза обладает максимальной плотностью и минимальным количеством частиц её образующих, при этом плотность рутила больше оксидов кальция, что указывает на высокую термодинамическую прочность оксидов титана. СИМ-комплексы определяют структурно-химический механизм руднотермического восстановления минерального сырья до образования металлических фаз и неметаллических включений.

Системным классификатором титанидов кальция, на базе которых образуются сплавы кальция с титаном, является полигональная диаграмма системы Ca-Ti, представленная на рис 2. ПДС Ca-Ti включает последовательный ряд промежуточных фаз – интерметаллидов: Ca→Ca₁₂Ti(Э₁)→Ca₄Ti→Ca₃Ti→Ca₂Ti→CaTi→CaTi₂→CaTi₃→→CaTi₄→Ti, повторяющий адекватно оксидный ряд промежуточных фаз системы CaO-TiO₂. Следует отметить, что на классической диаграмме (вставка на рис. 2 из работы [7]) не обнаружены интерметаллиды, но показан купол несмешиваемости исходных компонентов на коноде 850 °С. В таблице 3 представлена классификация интерметаллидов системы Ca-Ti и приведён марочный состав сплавов кальция с титаном, обладающих плотностью 1,8-4,0 г/см³ и содержащих 10-85 % Ti.

Механизм получения углетермических сплавов кальция и титана сопровождается образованием промежуточных комплексных карбидных фаз при восстановлении титанатов кальция (шихтовых материалов) последовательно через структурно-химические реакции:



приводящие к металлизации карбидной фазы в атмосфере окиси углерода (CO) и выделении газовой фазы – закиси углерода (C₂O)↑. В частности, механизм раскисления стали сплавами кальций-титан, например марки K60Ti40, сопровождается образованием оксидных фаз – продуктов раскисления (2CaOTiO₂).

Таблица 1. Классификация промежуточных фаз системы CaO-TiO₂

Линейные системы	Промежуточные фазы							температура, * °C	
	химические реакции	стехиометрический состав	условные обозначения	химический состав, %		CaO/TiO ₂	образования	плавления	
				CaO	TiO ₂				
CaO-TiO ₂	$2\text{CaO} + \text{TiO}_2 \leftrightarrow 2\text{CaOTiO}_2$ $2(2\text{CaOTiO}_2) \leftrightarrow 3\text{CaOTiO}_2 + \text{CaOTiO}_2$	2CaOTiO ₂	2.1 (ШПФ)	58,3	41,7	1,4	$\frac{1200}{\text{н.д.}}$	$\frac{1800}{\text{н.д.}}$	
CaO-2CaOTiO ₂	$2\text{CaO} + 2\text{CaOTiO}_2 \leftrightarrow 4\text{CaOTiO}_2$ $4\text{CaOTiO}_2 \leftrightarrow \text{CaO} + 3\text{CaOTiO}_2$	4CaOTiO ₂	4.1(4С)	73,7	26,3	2,8	$\frac{1500}{\text{н.д.}}$	$\frac{1650}{\text{н.д.}}$	
$2\text{CaOTiO}_2 - 4\text{CaOTiO}_2$	$2\text{CaOTiO}_2 + 4\text{CaOTiO}_2 \leftrightarrow 2(3\text{CaOTiO}_2)$	3CaOTiO ₂	3.1(Э)	67,7	32,3	2,1	$\frac{1650}{1695}$	$\frac{1650}{1695}$	
$\text{TiO}_2 - 2\text{CaOTiO}_2$	$7\text{TiO}_2 + 2\text{CaOTiO}_2 \leftrightarrow 2(\text{CaO}_4\text{TiO}_2)$	CaO ₄ TiO ₂	1.4(4Т)	14,9	85,1	0,175	$\frac{1300}{\text{н.д.}}$	$\frac{1650}{\text{н.д.}}$	
$2\text{CaOTiO}_2 - \text{CaO}_4\text{TiO}_2$	$3(2\text{CaOTiO}_2) + \text{CaO}_4\text{TiO}_2 \leftrightarrow 7(\text{CaOTiO}_2)$ $3(\text{CaOTiO}_2) \leftrightarrow 2\text{CaOTiO}_2 + \text{CaO}_2\text{TiO}_2$	CaOTiO ₂	1.1 (перовскит)	41,2	58,8	0,70	$\frac{1400}{\text{н.д.}}$	$\frac{2000}{1970}$	
$\text{CaOTiO}_2 - \text{CaO}_4\text{TiO}_2$	$(\text{CaOTiO}_2) + 2\text{CaO}_4\text{TiO}_2 \leftrightarrow 3(\text{CaO}_3\text{TiO}_2)$	CaO ₃ TiO ₂	1.3(Э ₂)	18,9	81,1	0,23	$\frac{1460}{1460}$	$\frac{1460}{1460}$	
$\text{CaOTiO}_2 - \text{CaO}_3\text{TiO}_2$	$\text{CaOTiO}_2 + \text{CaO}_3\text{TiO}_2 \leftrightarrow 2(\text{CaO}_2\text{TiO}_2)$	CaO ₂ TiO ₂	1.2(2Т)	30,0	70,0	0,35	$\frac{1620}{\text{н.д.}}$	$\frac{1620}{\text{н.д.}}$	

* н.д. – нет данных, « - » – инконгруэнтное плавление

Таблица 2. Структуризация исходных компонентов и промежуточных фаз системы CaO-TiO₂

Формульный состав		СИМ-комплексы (O – кислород, ● – кальций, ⊗ – титан)
стехиометрический	структурный	структурные ячейки полигональные / полиэдрические
CaO	(Ca ₄ O ₄) ⁰ , N = 8, S _{пря} = 0,094нм ² S ₀ = 0,0117	a = 0,153 нм, b = 0,240 нм
	(Ca ₈ O ₈) ⁰ , N = 16, V = 0,0225нм ³ V ₀ = 0,0014	
TiO ₂	(TiO ₄) ⁴⁻ , N = 5, S _{пря} = 0,054нм ² S ₀ = 0,0108	c = 0,232 нм, k = 0,202 нм
	(Ti ₂ O ₈) ⁰ , N = 10, V = 0,011нм ³ V ₀ = 0,0011	
2CaOTiO ₂	(Ca ₂ TiO ₄) ⁰ , N = 7, L _{пря} = 0,418 нм S _{пря} = 0,0844нм ² S ₀ = 0,0120	h = 0,108 нм, k = 0,202 нм
	(Ca ₄ Ti ₂ O ₈) ⁰ , N = 14, V = 0,0125нм ³ V ₀ = 0,0010	
CaO2TiO ₂	Ca ₂ Ti ₄ O ₁₀ , N = 16, L _{пря} = 1,024 нм S _{пря} = 0,207нм ² S ₀ = 0,0129	
	Ca ₄ Ti ₈ O ₂₀ , N = 32, V = 0,050 нм ³ V ₀ = 0,0016	
CaOTiO ₂	Ca ₂ Ti ₂ O ₆ , N = 10, L _{пря} = 0,620 нм S _{пря} = 0,125нм ² S ₀ = 0,0125	
	Ca ₄ Ti ₄ O ₁₂ , N = 20, V = 0,025 нм ³ V ₀ = 0,0013	
3CaOTiO ₂ (Э ₁)	Ca ₆ Ti ₂ O ₁₀ , N = 10, L _{пря} = 1,228 нм S _{пря} = 0,123нм ² S ₀ = 0,068	

Таблица 3. Классификация сплавов титан-кальций (тикаль)

Линейные системы	Промежуточные фазы										марочный состав
	химические реакции	стехиометрический состав	химический состав, %		условные обозначения	температура, °С*		ρ, г/см ³			
			Ca	Ti		образования	плавления				
Ca-Ti	$2Ca+Ti \leftrightarrow Ca_2Ti$ $2Ca_2Ti \leftrightarrow Ca_3Ti+CaTi$	Ca ₂ Ti	62,5	37,5	2.1 (ППФ)	$\frac{450}{н.д.}$	$\frac{1100}{н.д.}$	2,65	K60Ti40		
Ca-Ca ₂ Ti	$Ca+Ca_2Ti \leftrightarrow Ca_3Ti$	Ca ₃ Ti	71,4	28,6	3.1	$\frac{640}{н.д.}$	$\frac{-}{н.д.}$	2,39	K70Ti30		
Ca-Ca ₃ Ti	$9Ca+Ca_3Ti \leftrightarrow Ca_{12}Ti$	Ca ₁₂ Ti	90,9	9,1	12.1 (Э)	$\frac{710}{н.д.}$	$\frac{710}{н.д.}$	1,80	K90Ti10		
Ca ₃ Ti-Ca ₁₂ Ti	$8(Ca_3Ti)+Ca_{12}Ti \leftrightarrow \leftrightarrow 9(Ca_4Ti)$	Ca ₄ Ti	76,9	23,1	4.1	$\frac{940}{н.д.}$	$\frac{940}{н.д.}$	2,88	K75Ti25		
Ti-Ca ₂ Ti	$Ti+Ca_2Ti \leftrightarrow 2(CaTi)$	CaTi	45,5	54,5	1.1	$\frac{700}{н.д.}$	$\frac{1300}{н.д.}$	3,15	K50Ti50		
Ti-CaTi	$2Ti+CaTi \leftrightarrow CaTi_3$	CaTi ₃	21,7	78,3	1.3	$\frac{860}{н.д.}$	$\frac{-}{н.д.}$	3,86	K20Ti80		
Ti-CaTi ₃	$Ti+CaTi_3 \leftrightarrow CaTi_4$	CaTi ₄	17,2	82,8	1.4	$\frac{980}{н.д.}$	$\frac{-}{н.д.}$	4,00	K15Ti85		
CaTi-CaTi ₃	$CaTi+CaTi_3 \leftrightarrow \leftrightarrow 2(CaTi_2)$	CaTi ₂	29,4	70,6	1.2	$\frac{1100}{н.д.}$	$\frac{1100}{н.д.}$	3,63	K30Ti70		

* н.д. – нет данных, « » – инконгруэнтное плавление, ППФ – первичная промежуточная фаза, Э – эвтектика

Выводы

На базе построенных во всём интервале концентраций твёрдых и жидких исходных компонентов полигональных диаграмм состояния оксидных CaO-TiO_2 и металлических Ca-Ti систем выполнен анализ структурно-химического состояния оксидных и металлических фаз дуплекс-системы $\text{CaO-TiO}_2/\text{Ca-Ti}$. Исследованы механизмы получения углетермических сплавов кальций-титан и образования неметаллических включений при раскислении стали сплавами кальция с титаном.



Список литературы

1. Методика построения полигональных диаграмм состояния бинарных металлургических систем / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, П. С. Харлашин, Ф. С. Крейденко // Свідоцтво про державну реєстрацію прав автора на твір. – ПА №2825 від 29.02.2000 р.
2. Метод побудови полігональних діаграм стану потрійних металургійних систем / Б. Ф. Белов, И. Д. Буга, А. И. Троцан та ін. // Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір №48344 від 18.03.2013.
3. Белов Б. Ф. Структурно-химическое состояние и классификация оксидных и металлических фаз системы железо-кремний-титан-кислород. Сообщение 1. Анализ структурно-химического состояния дуплекс-системы титанаты-титаниды железа / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий и др. // Процессы литья. – 2015. – № 2 (110). – С. 10-17.
4. Белов Б. Ф. Структурно-химическое состояние и классификация оксидных и металлических фаз системы железо-кремний-титан-кислород. Сообщение 2. Структурно-химическое состояние дуплекс-системы силикаты-силициды титана / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий и др. // Процессы литья. – 2015. – № 5 (113). – С. 8-15.
5. Атлас шлаков. Справочник, пер. с нем. М.: Металлургия. – 1985. – 208 с.
6. 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.
7. Хансен М. Структура двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат. – 1962. – 1608 с.



References

1. Belov B. F., Trocan A. I., Harlashin P. S., Kreidenko F. S. Metodika postroieniia poligonal'nyh diagramm sostoianiiia binarnykh metallurgicheskikh system [The method of constructing polygonal diagrams of a binary metallurgical systems state] Svidoctvo pro derzhavnu reiestraciiu prav avtora na tvir. PA № 2825, 29.02.2000 [in Russian].
2. Belov B. F., Buga I. D., Trocan A. I. et al. Metod pobudovy poligonal'nyh diagram stanu potriinykh metalurgiinykh system [Method of constructing polygonal diagrams of a binary metallurgical systems state] Svidoctvo pro reiestraciiu avtors'kogo prava na tvir. № 48344, 18.03.2013 [in Ukrainian].
3. Belov B. F., Trocan A. I., Brodeckii I. L. et al. (2015). Strukturno-himicheskoe sostoianie i klassifikaciia oksidnyh i metallicheskih faz sistemy zhelezo-kremnii-titan-kislород. Soobshheniie 1. Analiz strukturno-himicheskogo sostoianiia dupleks-sistemy titanaty-titanidy zheleza [Structural and chemical status and classification of oxide and metallic phases of the iron-titanium-silicon-oxygen. Report 1. Analysis of the structural and chemical state of the duplex system titanates-titanides iron]. Protsessy lit'ia, № 2 (110), pp. 10-17 [in Russian].

4. *Belov B. F., Trocan A. I., Brodeckii I. L. et al. (2015). Strukturno-himicheskoe sostoiianie i klasifikatsiia oksidnyh i metallicheskih faz sistemy zhelezo-kremnii-titan-kislород. Soobshhenie 2. Strukturno-himicheskoe sostoiianie dupleks-sistemy silikaty-silicidy titana [Structural and chemical status and classification of oxide and metallic phases of the iron-titanium-silicon-oxygen. Report 2. Structural and chemical status of a duplex system silicates, titanium silicide]. Protsessy lit'ia, № 5 (113), pp. 8-15 [in Russian].*
5. Atlas shlakov. (1985). Spravochnik (Translated from German). Moscow: Metallurgiiia, 208 p. [in Russian].
6. *Trocan A. I., Belov B. F., Harlashin P. S. (2002). O prirode himicheskoi sviazi elementov v metallurgicheskikh fazah [On the nature of chemical bonding of elements in the metallurgical phases]. Izv. VUZov, ChM, № 4, pp. 60-64 [in Russian].*
7. *Hansen M., Anderko K. (1962). Struktura dvoinyh splavov [The structure of the binary alloys]. Moscow: Metallurgizdat, 1608 p. [in Russian].*

Поступила 18.01.2016

**К сведению читателей
и подписчиков!
Телефон редакции
журнала "Процессы литья"
(044) 424-04-10**