

УДК 621.746.58

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

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев

*Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

**НПО «Перспектива», Запорожье

АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО-КРЕМНИЙ-БАРИЙ-КИСЛОРОД. Дуплекс-система $\text{FeO-SiO}_2\text{-BaO}$ / Fe-Si-Ba . Сообщение 2

Построены, отсутствующие в справочниках, полигональные диаграммы состояния оксидных и металлических фаз дуплекс-системы $\text{FeO-SiO}_2\text{-BaO}$ / Fe-Si-Ba . Выполнены системная классификация и структуризация оксидных и металлических фаз; рассмотрены механизмы углетермического процесса получения сплавов Fe-Si-Ba и образования неметаллических включений в стали.

Ключевые слова: структурно-химический анализ, полигональные диаграммы, классификация, металлические фазы, железо, кремний, барий, оксиды.

Побудовано, відсутні в довідниках, полігональні діаграми стану оксидних і металевих фаз дуплекс-системи $\text{FeO-SiO}_2\text{-BaO}$ / Fe-Si-Ba . Виконано системну класифікацію й структуризацію оксидних і металевих фаз; розглянуто механізми вуглетермічного процесу одержання сплавів Fe-Si-Ba й утворення неметалевих включень у сталі.

Ключові слова: структурно-хімічний аналіз, полігональні діаграми, класифікація, металеві фази, залізо, кремній, барій, оксиди.

Polygonal phase diagrams, absent in directories, oxide and metal phases of the duplex-system $\text{FeO-SiO}_2\text{-BaO}$ / Fe-Si-Ba are constructed. System classification and structuring of the oxide and metal phases is done; the mechanism of carbothermic process of making the Fe-Si-Ba alloys and formation of non-metallic inclusions in a steel are observed.

Keywords: structurally-chemical analysis, polygonal diagrams, ranging, metal phases, iron, silicon, barium, oxides.

Сплавы ферросиликобария в отличие от низколегированных сплавов силикобария ($\text{Ba} \leq 30\%$), используемых для ковшевой обработки стали, являются более плотными, чем шлаковые расплавы, что расширяет технологические возможности

Получение и обработка расплавов

центрального треугольника $\text{FeO} \cdot \text{BaO} (101) - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 (210) - \text{SiO}_2 \cdot 2\text{BaO} (012)$, разделяет концентрационное поле общего треугольника на три зоны около его вершин, в которых обозначены исходные (базовые) компоненты. Зона «FeO» – область $\text{FeO} \cdot \text{BaO} (101) - \text{FeO} - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 (210)$, зона « SiO_2 » – область $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 (210) - \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2 \cdot 2\text{BaO} (012)$, зона «BaO» – область $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{BaO} (012) - \text{BaO} - \text{FeO} \cdot \text{BaO} (101)$. Фаза 101 – гипотетическая, получена в точке пересечения лучевой системы от SiO_2 на ребро FeO–BaO. Купол несмешиваемости в зоне FeO–412–212–214–BaO с критической точкой, отвечающей составу $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{BaO} (212)$. Общее число промежуточных фаз тройной системы равно 14: 6 первичных + 5 эвтектических + 3 базовые. Классификация первичных и вторичных фаз приведена в табл. 1, которая содержит химические реакции образования промежуточных фаз в линейных и триангуляционных системах, стехиометрический и химический состав, плотность (г/см^3) и температуры ликвидуса (Тл, °С), рассчитанные аддитивно из температур плавления исходных компонентов в реакциях их образования. Плотность силикатов железобария меняется в пределах 3,63–5,49 г/см^3 , температура ликвидуса 1020–1700 °С в зависимости от состава.

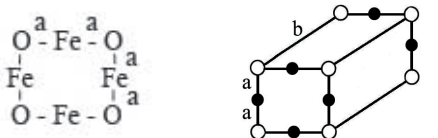
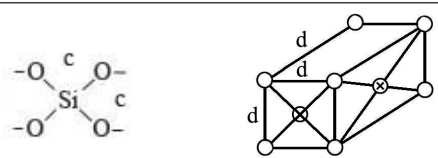
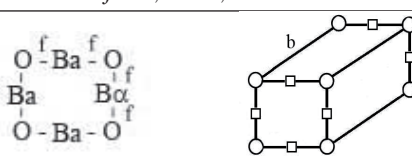
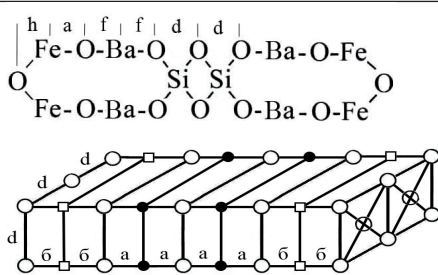
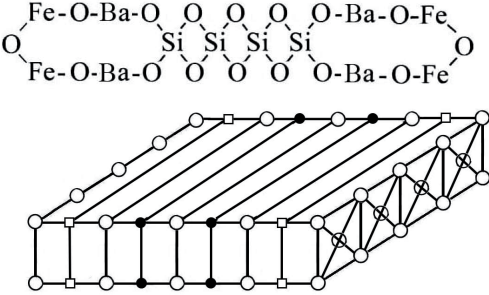
Таблица 1. Классификация системы FeO– SiO_2 –BaO

Нумерация фаз	Формульный состав	Условные обозначения	Химический состав, %мас.			BaO/SiO ₂	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/см ³	Тл, °С
			FeO	SiO ₂	BaO			
первичные фазы								
1	$4\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{BaO}$	4.1.2	46,3	9,6	44,1	4,6	5,42	1465
2	$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{BaO}$	1.1.1	25,3	21,0	53,7	2,55	5,00	1480
3	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{BaO}$	2.1.4	17,6	7,4	75,0	10,2	5,49	н.д.
4	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{BaO}$	2.1.2	28,2	11,8	60,0	5,10	5,35	1500
5	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{BaO}$	2.1.1	40,3	16,8	42,9	2,55	5,20	1410
6	$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{BaO}$	1.1.2	16,3	13,7	70,0	5,10	5,30	1520
эвтектические фазы								
1	$10\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{BaO}$	10.3.2 (Э ₁)	59,7	14,9	25,4	1,70	5,25	1300
2	$4\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO}$	4.3.1 (Э ₂)	46,4	29,0	24,6	0,85	4,82	1270
3	$\text{FeO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{BaO}$	1.5.2 (Э ₃)	10,6	44,3	45,1	1,05	4,36	1400
4	$\text{FeO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 3\text{BaO}$	1.5.3 (Э ₄)	8,7	36,1	55,2	1,53	4,61	1425
5	$\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{BaO}$	1.3.4 (Э ₅)	8,4	20,8	70,8	3,40	5,10	1470
базовые фазы								
1	$\text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO}$	1.2.1	20,9	34,8	44,3	1,28	4,65	1465
2	$\text{FeO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO}$	1.8.1	10,2	68,1	21,7	0,32	3,63	1700
3	$\text{FeO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO}$	1.5.1	13,7	57,1	29,2	0,51	3,96	1020

Получение и обработка расплавов

В табл. 2 представлены структурные ионно-молекулярные комплексы (СИМ-комплексы), определяющие структуру исходных компонентов и промежуточных фаз на ПДС FeO-SiO₂-BaO и механизм образования шлаковых и неметаллических включений при раскислении стали сплавами ферросиликобария. СИМ-комплексы

Таблица 2. Структуризация системы FeO-SiO₂-BaO

Формульный состав		СИМ – комплексы (O – кислород, ● – железо, ⊗ – кремний, □ – барий)
стехиометрический	структурный	полигональные ячейки / полиэдрические ячейки
FeO	$(Fe_4O_4)^0$ $N = 8, S_0 = 0,0150$	$a = 0,173 \text{ нм}, b = 0,24 \text{ нм}$
	$(Fe_8O_8)^0$ $N = 16, V_0 = 0,0018$	
SiO ₂	$(SiO_4)^{4-}$ $N = 5, S_0 = 0,0105$	$c = 0,23 \text{ нм}, d = 0,20 \text{ нм}$
	$(Si_4O_8)^0$ $N = 12, V_0 = 0,0007$	
BaO	Ba_4O_4 $N = 8, S_0 = 0,0545$	$f = 0,33 \text{ нм},$
	Ba_8O_8 $N = 16, V_0 = 0,0065$	
2FeOSiO ₂ 2BaO	$Fe_4Si_2Ba_4O_{12}$ $L_{\text{ПДЯ}} = 2,268 \text{ нм}$ $N = 22, S_0 = 0,0205$	$h = 0,123 \text{ нм}$
	$Fe_8Si_4Ba_8O_{24}$ $N = 44, V_0 = 0,0036$	
FeOSiO ₂ BaO	$Fe_4Si_4Ba_4O_{16}$ $L_{\text{ПДЯ}} = 3,058 \text{ нм}$ $N = 28, S_0 = 0,0218$	
	$Fe_8Si_8Ba_8O_{32}$ $N = 56$ $V_0 = 0,0057$	

Продолжение таблицы 2

FeO2SiO ₂ BaO	$Fe_4Si_8Ba_4O_{24}$ $L_{ПГЯ} = 3,512$ нм $N = 40, S_0 = 0,0175$	
FeO5SiO ₂ BaO (Э ₃)	$Fe_2Si_{10}Ba_4O_{26}$ $L_{ПГЯ} = 3,566$ нм $N = 42, S_0 = 0,0170$	
4FeO3SiO ₂ BaO (Э ₂)	$Fe_{16}Si_{12}Ba_4O_{44}$ $L_{ПГЯ} = 5,734$ нм $N = 76, S_0 = 0,0151$	

представлены в виде полигональных (ПГЯ) и полиэдрических (ПДЯ) ячеек конечных размеров (L , нм) при заданном числе частиц (N) и плотности упаковки (S_0, V_0). ПГЯ – полимерные сетки центрально-симметричные относительно кремнезема (SiO₂), в котором кремний выступает сеткообразователем, барий – промежуточный, железо – концевые элементы сетки. ПДЯ – трехмерные образования из сдвоенных (парных) ПГЯ.

В соответствии с теорией МГС-фаз [3] структура жидкости состоит из трех составляющих: ПГЯ + ПДЯ + СРС, где СРС – статистически разупорядоченные (мононульмерные) структурные элементы. Сумма относительных долей структурных составляющих равна единице, соотношение которых является функцией температуры, когда с ростом температуры возрастает доля разупорядоченных и уменьшается доля упорядоченных структур в критических точках. В связи с этим различают жидкость на полиэдрическую ($L_{ПДЯ}$), полигональную ($L_{ПГЯ}$) и разупорядоченную ($L_{РПЗ}$). В точке плавления образуется $L_{ПДЯ}$, содержащая все структурные составляющие, при повышении температуры в критических точках исчезает $L_{ПДЯ}$, затем $L_{ПГЯ}$ и, наконец, остается моноструктурная (идеальная) жидкость – $L_{РПЗ}$. Структурная микронеоднородность жидкости вызывает химическую, которая определяет механизм образования промежуточных фаз в процессах рафинирования металлургических расплавов. Диаграмма состояния тройной системы железо-кремний-барий в справочниках отсутствует, бинарные сплавы железо-барий не образуются, в жидком состоянии расслаиваются [4].

Построенная нами ПДС-методом [1] полигональная диаграмма состояния системы Fe-Si-Ba представлена на рис. 2. Диаграмма включает 15 промежуточных фаз: 6 – первичных, 4 – эвтектических, 5 – базовых и является системным классификатором сплавов ферросиликобария.

Интерметаллид гипотетического состава Fe-Ba получен в точке пересечения лучевой системы от Si к ребру треугольника Fe-Ba. Купол несмешиваемости сплавов в жидком состоянии находится в концентрационном поле Fe-412-212-214-Ba с критической точкой, отвечающей составу интерметаллида Fe₂SiBa₂(212). Трехзначные числа – условные обозначения промежуточных фаз, стехиометрические коэффициенты которых соответствуют принятым цифрам: первые цифры – железо, вторые – кремний, третьи – барий. Классификация сплавов ферросиликобария приведена в табл. 3.

Марочный состав сплавов, установленный на базе интерметаллидов, содержит 25-90 % Ba, плотность сплавов 3,24-6,22 г/см³. Температура ликвидуса, рассчитанная аддитивно по температурам плавления исходных интерметаллидов, изменяется в пределах 730-1270 °С.

Для получения углеродистых сплавов ферросиликобария в качестве исходных компонентов шихтовых материалов используется железная руда (Fe₂O₃), металлолом (Fe), кварцит (SiO₂), барит (BaSO₄). При дуплекс-процессе комплексные ферросплавы получают смешиванием металлических расплавов из разных плавильных

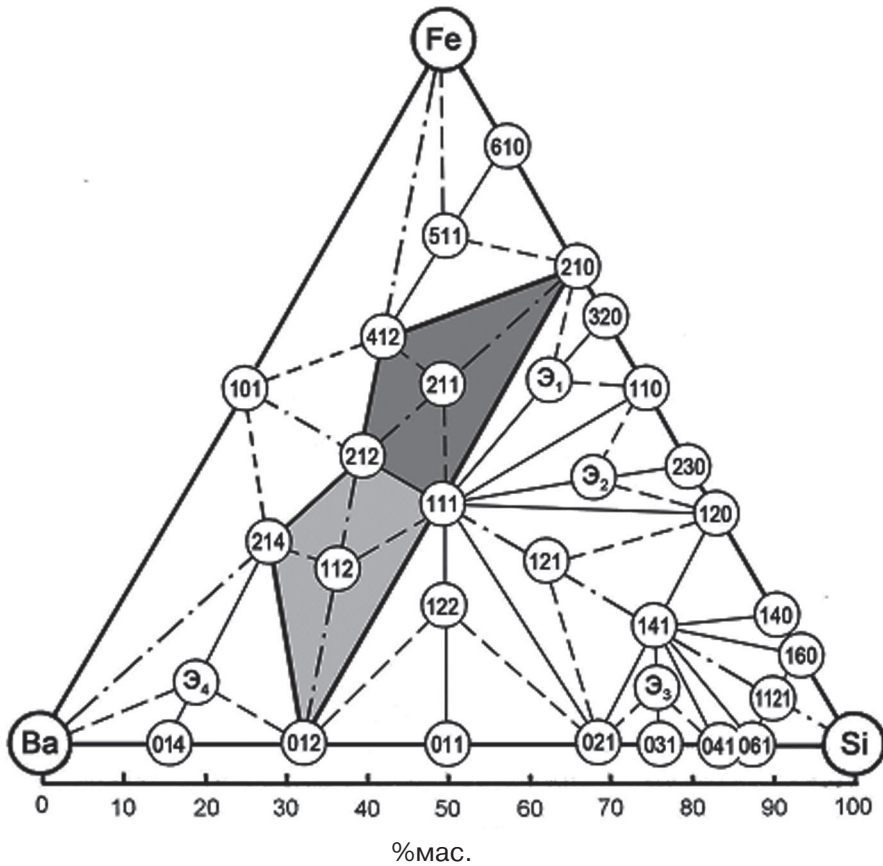


Рис. 2. Полигональная диаграмма состояний системы Fe-Si-Ba

агрегатов. Сплавы ферросиликобария получают при сливе в ковш расплавов ферросилиция и силикобария в заданных пропорциях, отвечающих марочному составу тройного сплава [5].

Механизм руднотермического процесса образования первичного сплава марки ФС5Ба65 описывается последовательным рядом структурно-химических реакций:

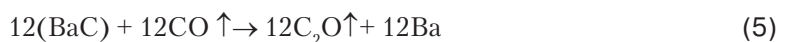
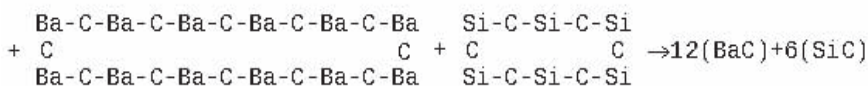
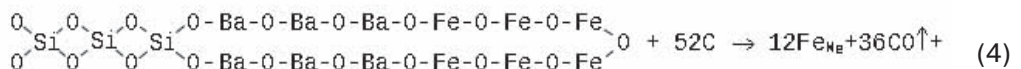
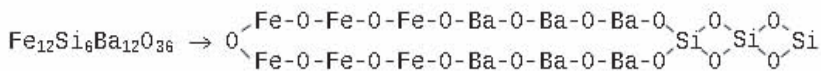
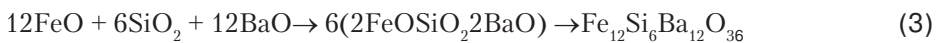
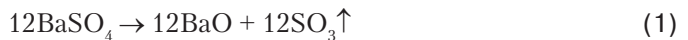


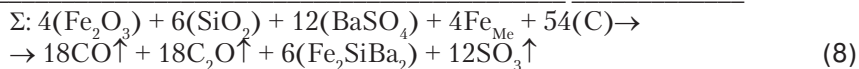
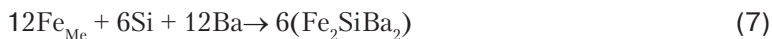
Таблица 3. Классификация сплавов ферросиликобария

Но- мер фаз	Линейные и триангуля- ционные системы	химические реакции	формуль- ный состав	Промежуточные фазы					марочный состав	
				условные обозна- чения	химический состав, %мас.		ρ, г/см ³	Тл, °С		
3	4	5	6		7	8			9	10
первичные сплавы										
1	FeBa-Fe ₂ Si	2(FeBa)+Fe ₂ Si→Fe ₄ SiBa ₂	Fe ₄ SiBa ₂	4.1.2	42,6	5,3	52,1	5,43	1170	ФС5Ба50
2	Fe ₂ Si-Ba ₂ Si	Fe ₂ Si+Ba ₂ Si→FeSiBa	FeSiBa	1.1.1	25,3	12,7	62,0	5,14	1000	ФС10Ба60
3	Ba ₂ Si-FeBa	Ba ₂ Si+2(FeBa)→Fe ₂ SiBa ₄	Fe ₂ SiBa ₄	2.1.4	16,3	4,1	79,6	4,37	900	ФС5Ба80
4	Fe ₄ SiBa ₂ -FeSiBa- -Fe ₂ SiBa ₄	Fe ₄ SiBa ₂ +2(FeSiBa)+ +Fe ₂ SiBa ₄ →Fe ₈ Si ₄ Ba ₈	Fe ₈ Si ₄ Ba ₈	2.1.2	27,0	6,8	66,2	5,30	950	ФС5Ба65
5	FeBa-Fe ₂ Si-Ba ₂ Si	2(FeBa)+Fe ₂ Si+Ba ₂ Si→ →Fe ₈ Si ₄ Ba ₈								
6	Fe ₂ SiBa ₂ -Fe ₂ Si	Fe ₂ SiBa ₂ +Fe ₂ Si→Fe ₄ Si ₂ Ba ₂	Fe ₄ Si ₂ Ba ₂	2.1.1	40,4	10,1	49,5	5,27	1025	ФС10Ба50
7	Fe ₂ SiBa ₂ -Ba ₂ Si	Fe ₂ SiBa ₂ +Ba ₂ Si→Fe ₂ Si ₂ Ba ₄	FeSiBa ₂	1.1.2	15,6	7,9	76,5	4,29	900	ФС10Ба75
звёзчатые сплавы										
1	FeSiBa-Fe ₃ Si ₂	FeSiBa+Fe ₃ Si ₂ →Fe ₄ Si ₃ Ba	Fe ₄ Si ₃ Ba (Θ ₁)	4.3.1	50,3	18,9	30,8	5,55	1100	ФС15Ба30
2	FeSiBa-Fe ₂ Si ₃	FeSiBa+Fe ₂ Si ₃ →Fe ₃ Si ₄ Ba	Fe ₃ Si ₄ Ba (Θ ₂)	3.4.1	40,3	26,9	32,9	5,10	1100	ФС25Ба30
3	FeSi ₄ Ba-Si ₃ Ba	FeSi ₄ Ba+2(Si ₃ Ba)→ →FeSi ₁₀ Ba ₃	FeSi ₁₀ Ba ₃ (Θ ₃)	1.10.3	7,5	37,5	55,0	3,52	1220	ФС35Ба55
4	Fe ₂ SiBa ₄ -SiBa ₄	Fe ₂ SiBa ₄ +SiBa ₄ →Fe ₂ Si ₂ Ba ₈	FeSiBa ₄ (Θ ₄)	1.1.4	8,8	4,4	86,8	4,00	730	ФС5Ба85

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
базовые сплавы										
1	FeSiBa-FeSi ₄ Ba	2(FeSiBa)+FeSi ₄ Ba→ →Fe ₃ Si ₆ Ba ₃	FeSi ₂ Ba	1.2.1	22,5	22,5	55,0	4,30	1000	ФС20Ба55
2	FeSiBa-SiBa	FeSiBa+SiBa→FeSi ₂ Ba ₂	FeSi ₂ Ba ₂	1.2.2	14,5	14,5	71,0	4,10	1050	ФС15Ба70
3	FeSi ₂ -Si ₂ Ba	FeSi ₂ +Si ₂ Ba→FeSi ₄ Ba	FeSi ₄ Ba	1.4.1	18,4	36,8	44,8	3,94	1220	ФС35Ба45
4	FeSi ₆ -Si ₆ Ba	FeSi ₆ +Si ₆ Ba→FeSi ₁₂ Ba	FeSi ₁₂ Ba	1.12.1	10,6	63,5	25,9	3,24	1270	ФС60Ба25
5	FeSi ₄ -Si ₄ Ba	FeSi ₄ +Si ₄ Ba→FeSi ₈ Ba	FeSi ₈ Ba	1.8.1	13,4	53,7	32,9	3,48	1230	ФС50Ба30

Получение и обработка расплавов



Из уравнения балансовой реакции (8) следует, что масса колоши (кг/т) составляет 3,7 (0,64 Fe₂O₃ + 0,36 SiO₂ + 2,80 BaSO₄ + 0,22 Fe_{Me} + 0,65 C), масса конечных продуктов – 2,48 ФС5Ба65 + 2,20(CO + SO₃ + C₂O)↑, выход сплава – более 60,0 %. Механизм руднотермического процесса на первом этапе включает твердофазные реакции образования промежуточных оксидных фаз (1-3) с последующим их восстановлением углеродом при температурах выше 1500 °С (табл. 2) с образованием карбидных фаз (4) и реакции их металлизации окисью углерода. В продуктах реакций (5,6) появляется газовая фаза – закись углерода (C₂O), которая последовательно окисляется кислородом атмосферы (6) до двуокиси углерода (CO₂).

При использовании сплава марки ФС5Ба65 для раскисления стали механизм образования неметаллических включений описывается реакциями:



Из балансового уравнения (11) следует, что при расходе 0,414 кг/т ФС5Ба65, содержащего 0,028 кг/т Si, удаляется 0,096 кг/т [O] с образованием 0,366 кг/т неметаллических включений (НВ). При использовании ферросилиция, например марки ФС45, для раскисления стали, отвечающему составу интерметаллида FeSi₂ [7]. Механизм образования НВ описывается реакциями:



Из сопоставления балансовых уравнений (11) и (14) следует, что для удаления 0,096 кг/т [O]_{Me} потребуется 0,168 кг/т ФС45, содержащего 0,084 кг/т Si, следовательно, раскислительная способность сплава с барием в три раза выше ФС45.

Выводы

Построены, ранее неизвестные по справочным данным, полигональные диаграммы состояния тройных систем FeO-SiO₂-BaO и Fe-Si-Ba. Проведен структурно-химический анализ промежуточных фаз диаграмм состояния, на основе которого выполнена классификация оксидных и металлических фаз.

Исследован механизм углетермического процесса получения сплавов ферросиликобария с выходом более 60,0 %; установлен марочный состав эффективных рафинирующих сплавов на базе тройных интерметаллидов. Показано, что в сплавах с барием раскислительная способность кремния в несколько раз выше, чем у ФС45. Определен механизм образования неметаллических включений при раскислении стали сплавами Fe-Si-Ba.



Список литературы

1. Метод побудови полігональних діаграм стану потрійних металургійних систем / Б. Ф. Белов, І. Д. Буга, А. І. Троцан та ін. // Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір №48344 від 18.03.2013.
2. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. – К.: – Наукова думка. – 1970. – 540 с.
3. Теория МГС-фаз и ее применение для разработки рафинировочных шлаков / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий и др. // Бюл. «Черная металлургия». 2014. – № 4. – С.34-41.
4. Диаграммы состояния двойных многокомпонентных систем на основе железа / Справочник, под ред. проф. Д. А. Банных // М.: Металлургия. – 1986. – 440 с.
5. Рябчиков И. В., Мизин В. Г., Андреев В. В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение // Челябинск: ЮурГу. – 2013. – 295 с.
6. Рябчиков И. В., Б. Ф. Белов, В. Г. Мизин / О механизме взаимодействия оксидов металлов с углеродом // Сталь. – 2014. – № 5. – С. 35-40.
7. Структурно-химический анализ дуплекс-системы силикаты-силициды железа / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, Ф. С. Крейденко и др. // Бюл. «ЧМ». – 2013. – №10. – С.31-37.



References

1. Belov B. F., Buga I. D., Trotsan A. I. et al. Metod pobudovy polihonal'nykh diahram stanu potriinykh metalurhiinykh system. [Method of construction of the polygonal state diagrams triple metallurgical systems]. The certificate of state registration of the intellectual property rights on production. № 48344 of 18.03.2013. [in Ukrainian].
2. Berezhnoi A. S. (1970). Mnogokomponentnye sistemy okislov. [Multicomponent systems of oxides]. Kiev: Naukova dumka. [in Russian].
3. Belov B. F., Trotsan A. I., Brodetsky I. L. et al. (2014). Teoriia MGSfaz i ee primeneniye dlia razrabotki rafinirovocnykh shlakov. [Theory MGSphases and its application for working out refining slags]. Bul. Ferrous metallurgy. № 4, pp. 3441. [in Russian].
4. Diagrammy sostoiianiia dvoinykh mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza. [Diagrammes of a condition of double multicomponent systems on iron basis]. The reference book, ed. by the editorship of prof. D. A. Bannyh. Moscow: Metallurgy. 1986. [in Russian].
5. Riabchikov I. V., Mizin V. G., Andreev V. V. (2013). Kremnistye ferrosplavy i modifikatory novogo pokoleniia. Proizvodstvo i primeneniye. [Siliceous ferroalloys and modifiers of new generation. Production and application]. Chelyabinsk: JUrGu. [in Russian].
6. Riabchikov I. V., Belov B. F., Mizin V. G. (2014). O mekhanizme vzaimodeistviia oksidov metallov s uglerodom. [About the interaction mechanism of metals oxides with carbon]. Steel, № 5, pp. 3540. [in Russian].
7. Belov B. F., Trotsan A. I., Kreydenko F. S. et al. (2013). Strukturnokhimicheskii analiz duplekssistemy silikatysilicidy zheleza. [The structurallychemical analysis of the duplexsystem silicatessilicides of the iron]. Bul. Ferrous metallurgy, № 10, pp. 3138. [in Russian].

Поступила 21.06.2016