

**Б.Ф. Белов**, канд. техн. наук, ведущ. науч. сотр., e-mail: ipmm@mail.ru  
**А. И. Троцан**, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр., e-mail: don1945@ukr.net  
**Я. П. Карликова\***, канд. техн. наук, доцент, e-mail: yanakpt@gmail.com  
**И. В. Рябчиков\*\***, д-р техн. наук, науч. консультант

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев  
\*ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», Мариуполь  
\*\*НПО «Перспектива», Запорожье

## **АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ОКСИДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ СИСТЕМЫ КРЕМНИЙ-БАРИЙ-КИСЛОРОД. Полигональная диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO}$ . Сообщение 1**

*Оксидные и металлические фазы термодинамической системы Si–Ca–Ba–O относятся к дуплекс-системе силикаты-силициды кальций-бария, которые исследованы с помощью полигональных диаграмм состояния тройных систем, построенных ПДС-методом на базе бинарных диаграмм во всем интервале концентраций твердых и жидких исходных компонентов.*

**Ключевые слова:** структурно-химический анализ, полигональные диаграммы, дуплекс-системы, металлические фазы, кремний, барий, кислород.

*Оксидні та металеві фази термодинамічної системи Si–Ca–Ba–O відносяться до дуплекс-системи силікати-силіциди кальцій-барію, що досліджені за допомогою полігональних діаграм стану потрійних систем, побудованих ПДС-методом на базі бінарних діаграм у всьому інтервалі концентрацій твердих і рідких вихідних компонентів.*

**Ключові слова:** структурно-хімічний аналіз, полігональні діаграми, дуплекс-системи, металеві фази, кремній, барій, кисень.

*The oxide and metal phases of the Si–Ca–Ba–O thermodynamic system relate to the silicates-silicides duplex system of calcium-barium, which were studied using polygonal phase diagrams of ternary systems constructed by the PDS method on the basis of binary diagrams in the entire concentration range of solid and liquid initial components.*

**Keywords:** structural chemical analysis, polygonal diagrams, duplex systems, metal phases, silicon, barium, oxygen.

**О**ксидные и металлические фазы термодинамической системы Si–Ca–Ba–O относятся к дуплекс-системе силикаты-силициды кальций-бария, которые исследованы с помощью полигональных диаграмм состояния тройных систем, построенных ПДС-методом [1] на базе бинарных диаграмм во всем интервале концентраций твердых и жидких исходных компонентов.

Дуплекс система  $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO/Si-Ca-Ba}$  включает бинарные  $\text{SiO}_2\text{-CaO/Si-Ca}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-BaO/Si-Ba}$  и  $\text{CaO-BaO/Ca-Ba}$ .

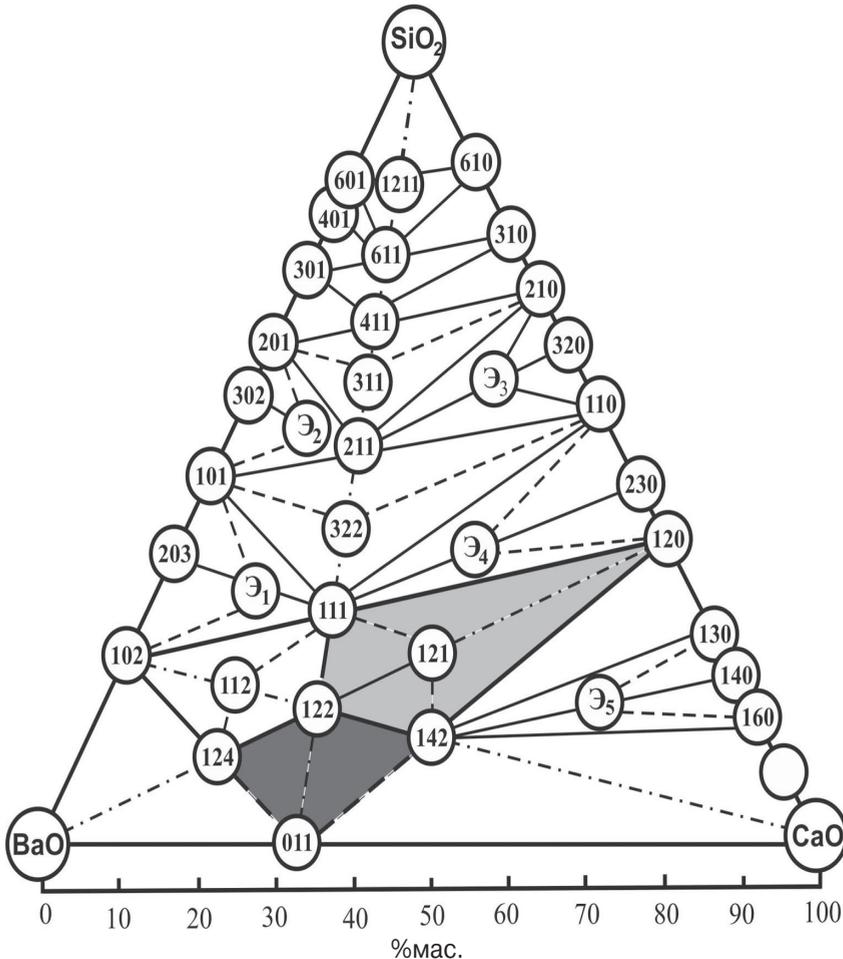
Две первые системы рассмотрены нами ранее [2, 3], последняя не изучена и отсутствует в справочных пособиях [4, 5].

Полигональная диаграмма бинарной системы CaO–BaO, построенная ПДС-методом [1], представляет собой простую эвтектическую диаграмму с точкой эвтектики при 1650 °С, отвечающей стехиометрическому составу CaOBaO (26,8/73,2), существующую в жидком состоянии до температур плавления исходных компонентов.

Полигональная диаграмма состояния тройной системы  $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO}$ , представ-

## Получение и обработка расплавов

ленная на рисунке, включает 17 промежуточных фаз, в т. ч. 6 первичных, 5 эвтектических и 6 базовых, классификация которых приведена в табл. 1. Первичные фазы находятся в зоне центрального треугольника 102–120–011, образованного квазибинарными линейными системами между бинарными первичными промежуточными фазами. Зона первичных тройных промежуточных фаз разделяет концентрационное поле общего треугольника на три области: область «SiO<sub>2</sub>» (102–SiO<sub>2</sub>–120), область «CaO» (011–CaO–120) и область «BaO» (011–BaO–102). В этих зонах находятся вторичные промежуточные фазы – эвтектические и базовые. Стехиометрический состав бинарных и тройных промежуточных фаз условно обозначен трехзначными цифрами: первые цифры – SiO<sub>2</sub>, вторые – CaO, третьи – BaO.



Полигональная диаграмма состояний системы SiO<sub>2</sub>–CaO–BaO

В зоне «SiO<sub>2</sub>» существуют несмешивающиеся жидкие фазы на базе SiO<sub>2</sub> (310–SiO<sub>2</sub>–611) и (301–SiO<sub>2</sub>–611), которые разделяют купол тройной жидкости по лучевой системе SiO<sub>2</sub>–CaO–BaO в области 310–301–SiO<sub>2</sub>.

В табл. 2 приведены инвариантные точки системы SiO<sub>2</sub>–CaO–BaO [2], которые идентифицированы по стехиометрическому составу на представленной полигональной диаграмме.

Сопоставительный анализ показывает, что 7 промежуточных фаз полигональной диаграммы обнаружены экспериментально, что свидетельствует о высокой точности и надежности ПДС-метода. Кроме того, в квазибинарных системах CaO–SiO<sub>2</sub>–BaOSiO<sub>2</sub> и 2CaOSiO<sub>2</sub>–2BaOSiO<sub>2</sub> обнаружены тройные силикаты, состав которых

Таблица 1  
Классификация системы  $\text{SiO}_2\text{--CaO--BaO}$

Но- мер п/п	Линейные и триангуляционные системы	Промежуточные фазы						$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	
		химические реакции	условные обозначения	стехиометри- ческий состав	химический состав (%мас.)				
					$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{BaO}$		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
первичные фазы									
1	$\text{SiO}_2\text{CaO} - \text{SiO}_2\text{BaO}$	$\text{SiO}_2\text{CaO} + \text{SiO}_2\text{BaO} \rightarrow 2(\text{SiO}_2\text{CaOBaO})$	111	$\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$	22,3	20,8	56,9	4,58	1500
2	$\text{SiO}_2\text{CaO} - \text{CaOBaO}$	$2(\text{SiO}_2\text{CaO}) + 2(\text{CaOBaO}) \rightarrow \text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO}$	142	$\text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO}$	10,1	38,0	51,8	4,48	1550
3	$\text{CaOBaO} - \text{SiO}_2\text{BaO}$	$2(\text{CaOBaO}) + \text{SiO}_2\text{BaO} \rightarrow \text{SiO}_2\text{CaO}_4\text{BaO}$	124	$\text{SiO}_2\text{CaO}_4\text{BaO}$	7,7	14,3	78,0	5,13	1700
4	$\text{SiO}_2\text{CaO} - \text{CaOBaO} - \text{SiO}_2\text{BaO}$	$\text{SiO}_2\text{CaO} + 2(\text{CaOBaO}) + \text{SiO}_2\text{BaO} \rightarrow 2(\text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO})$	122	$\text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO}$	12,6	23,4	64,0	4,76	1750
5	$\text{SiO}_2\text{BaO} - \text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO}$	$\text{SiO}_2\text{BaO} + \text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO} \rightarrow 2(\text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO})$	112	$\text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO}$	14,2	13,3	72,5	4,94	1600
6	$\text{SiO}_2\text{CaO} - \text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO}$	$\text{SiO}_2\text{CaO} + \text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO} \rightarrow 2(\text{SiO}_2\text{CaOBaO})$	121	$\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$	18,5	34,5	47,0	4,31	1680
эвтектические фазы									
1	$2\text{SiO}_2\text{BaO} - \text{SiO}_2\text{CaOBaO}$	$2\text{SiO}_2\text{BaO} + \text{SiO}_2\text{CaOBaO} \rightarrow 3\text{SiO}_2\text{CaO}_4\text{BaO}$	314 (Э <sub>1</sub> )	$3\text{SiO}_2\text{CaO}_4\text{BaO}$	21,8	6,6	72,2	4,91	1500
2	$3\text{SiO}_2\text{BaO} - 2\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$	$3\text{SiO}_2\text{BaO} + 2\text{SiO}_2\text{CaOBaO} \rightarrow 5\text{SiO}_2\text{CaO}_3\text{BaO}$	513 (Э <sub>2</sub> )	$5\text{SiO}_2\text{CaO}_3\text{BaO}$	36,8	6,9	56,3	4,52	1480
3	$3\text{SiO}_2\text{CaO} - 2\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$	$3\text{SiO}_2\text{CaO} + 2\text{SiO}_2\text{CaOBaO} \rightarrow 5\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$	531 (Э <sub>3</sub> )	$5\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$	48,3	27,1	24,6	3,57	1450

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
			эвтектические фазы							
4	$2\text{SiO}_2,3\text{CaO} - \text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO}$	$2\text{SiO}_2,3\text{CaO} + \text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO} \rightarrow$ $3\text{SiO}_2,4\text{CaO}, \text{BaO}$	341 (Э4)	$3\text{SiO}_2,4\text{CaO}, \text{BaO}$	32,3	40,2	27,5	3,74	1450	
5	$\text{SiO}_2,4\text{CaO} -$ $\text{SiO}_2,4\text{CaO}, 2\text{BaO}$	$\text{SiO}_2,4\text{CaO} + \text{SiO}_2,4\text{CaO}, 2\text{BaO} \rightarrow$ $2(\text{SiO}_2,4\text{CaO}, \text{BaO})$	141 (Э5)	$\text{SiO}_2,4\text{CaO}, \text{BaO}$	13,7	51,3	35,0	4,60	1470	
			базовые фазы							
1	$\text{SiO}_2, \text{CaO} - \text{SiO}_2, \text{BaO}$	$\text{SiO}_2, \text{CaO} + \text{SiO}_2, \text{BaO} \rightarrow 2\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO}$	211	$2\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO}$	36,5	17,0	46,5	4,18	1580	
2	$\text{SiO}_2, \text{CaO} - \text{SiO}_2, \text{BaO} - \text{SiO}_2 -$ $\text{CaO}, \text{BaO}$	$\text{SiO}_2, \text{CaO} + \text{SiO}_2, \text{BaO} + \text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO} \rightarrow$ $3\text{SiO}_2, 2\text{CaO}, 2\text{BaO}$	322	$3\text{SiO}_2, 2\text{CaO} -$ $2\text{BaO}$	30,1	18,7	51,2	4,34	1540	
3	$2\text{SiO}_2, \text{CaO} - 2\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO} -$ $2\text{SiO}_2, \text{BaO}$	$2\text{SiO}_2, \text{CaO} + 2\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO} + 2\text{SiO}_2, \text{BaO} \rightarrow$ $2(3\text{SiO}_2, 2\text{CaO}, \text{BaO})$	311	$3\text{SiO}_2, 2\text{CaO}, \text{BaO}$	46,3	14,4	39,3	3,95	1525	
4	$2\text{SiO}_2, 2\text{CaO} - 2\text{SiO}_2, \text{BaO}$	$\text{SiO}_2, \text{CaO} + 2\text{SiO}_2, \text{BaO} \rightarrow 4\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO}$	411	$4\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO}$	53,5	12,5	34,0	3,77	1485	
5	$3\text{SiO}_2, \text{CaO} - 3\text{SiO}_2, \text{BaO}$	$3\text{SiO}_2, \text{CaO} + 3\text{SiO}_2, \text{BaO} \rightarrow 6\text{SiO}_2, \text{CaO}, 2\text{BaO}$	611	$6\text{SiO}_2, \text{CaO}, 2\text{BaO}$	63,3	9,8	26,9	3,50	1470	
6	$6\text{SiO}_2, \text{CaO} - 6\text{SiO}_2, \text{BaO}$	$6\text{SiO}_2, \text{CaO} + 6\text{SiO}_2, \text{BaO} \rightarrow 12\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO}$	12,11	$12\text{SiO}_2, \text{CaO}, \text{BaO}$	77,5	6,0	16,5	3,10	1420	

Таблица 2  
Инвариантные точки диаграммы  $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO}$

Химический состав (%мас.)			$T_{\text{л}}, ^\circ\text{C}$	Стехиометрический состав
$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{BaO}$		
47,5	14,5	38,0	1150	$3\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$ (311)
46,5	14,0	39,5	1190	$3\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$ (311)
36,0	29,5	34,5	1300	$3\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$ (321)
36,0	31,0	33,0	1310	$3\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$ (341-Э <sub>4</sub> )
33,0	15,5	51,5	1255	$3\text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO}$ (312)
36,0	11,5	52,3	1235	$5\text{SiO}_2\text{CaO}_3\text{BaO}$ (513-Э <sub>2</sub> )
41,0	11,0	48,0	1210	$2\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$ (211)
13,0	15,0	72,0	–	$\text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO}$ (112)

идентифицируется на полигональной диаграмме стехиометрическими формулами  $3\text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO}$  (322) и  $3\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$  (311),  $4\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$  (411).

Силикаты барий-кальция отличаются сравнительно высокой плотностью стале-плавильных шлаков ( $\leq 3,0 \text{ г/см}^3$ ). Температура ликвидуса, рассчитанная аддитивно из температур плавления исходных компонентов в реакциях образования промежуточных фаз, достигает  $1750\text{--}1850^\circ\text{C}$ , эвтектические фазы плавятся при температурах  $\geq 1300^\circ\text{C}$ , тогда как экспериментальные данные ( $1150\text{--}1310^\circ\text{C}$ ) значительно ниже (см. табл. 2).

Структурный анализ исходных компонентов и промежуточных фаз, включающий определение стехиометрического состава и геометрических параметров ионно-молекулярных комплексов в виде полигональных и полиэдрических ячеек, представлен в табл. 3. В табл. 3 показаны типовые структуры СИМ-комплексов для первичных и эвтектических фаз, геометрические параметры которых вычислены по радиально-орбитальной модели электронного строения атомов (теория РОМ-атома [3]).

Относительная плотность упаковки, рассчитанная из приведенной площади полигональных ячеек ( $S_0$ ) и приведенного объема ( $V_0$ ) полиэдрических ячеек, характеризует относительную термодинамическую прочность структурных фаз. Термодинамическая стабильность исходных компонентов располагается в последовательном ряду (убывающий):  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{BaO}$ , где  $S_0$  и  $V_0$  min для  $\text{SiO}_2$  и max для  $\text{BaO}$ .

Первичная промежуточная фаза –  $\text{SiO}_2\text{CaO}_2\text{BaO}$  обладает максимально плотной упаковкой среди тройных фаз и минимальным числом образующих частиц, СИМ-комплексы эвтектических фаз имеют одну структурную форму – полигональную.

Полигональные ячейки представляют собой полимерные сетки центральносимметричные относительно кварцита с ионным типом межатомных связей. Кремний выступает в качестве сеткообразователя, кислород является связующим элементом катионов, расположенных в сетке последовательно в зависимости от энергии связи катион-анион, убывающей от кремния к барию. Полиэдрические ячейки относятся к трехмерным образованиям из сдвоенных полигональных ячеек, связанных между собой ионно-ковалентными силами.

СИМ-комплексы оксидных фаз определяют механизм руднотермического процесса получения сплавов силикокальцийбария и образования неметаллических включений при обработке стального расплава.

### Выводы

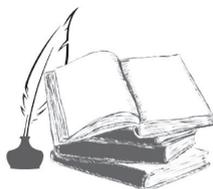
- ПДС-методом на базе бинарных систем построена полигональная диаграмма состояния тройной системы  $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO}$ , которая является системным клас-

Структуризация исходных компонентов и промежуточных фаз системы  $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO}$

Формульный состав		СИМ-комплексы (o – кислород, • – кальций, ⊗ – кремний, □ – барий)
стехиометрический	структурный	полигональные / полиэдрические ячейки
$\text{SiO}_2$	$(\text{SiO}_4)^{4-}$ $N = 5, S_0 = 0,0106$	$c = 0,23 \text{ нм}, a = 0,20 \text{ нм}$
	$(\text{Si}_4\text{O}_8)^0$ $N = 12, V_0 = 0,0007$	
$\text{CaO}$	$\text{Ca}_4\text{O}_4$ $N = 8, S_0 = 0,0117$	$b = 0,153 \text{ нм}, d = 0,24 \text{ нм}$
	$\text{Ca}_8\text{O}_8$ $N = 16, V_0 = 0,0014$	
$\text{BaO}$	$\text{Ba}_4\text{O}_4$ $N = 8, S_0 = 0,0545$	$f = 0,33 \text{ нм}$
	$\text{Ba}_8\text{O}_8$ $N = 16, V_0 = 0,0545$	
$\text{SiO}_2\text{CaO}2\text{BaO}$ (ППФ)	$\text{Si}_2\text{Ca}_4\text{Ba}_4\text{O}_{12}$ $L_{\text{ПФЯ}} = 2,144 \text{ нм}$ $N = 22, S_0 = 0,0195$	
	$\text{Si}_4\text{Ca}_8\text{Ba}_8\text{O}_{24}$ $N = 44, V_0 = 0,0035$	
$\text{SiO}_2\text{CaO}4\text{BaO}$	$\text{Si}_4\text{Ca}_4\text{Ba}_4\text{O}_{16}$ $L_{\text{ПФЯ}} = 2,544 \text{ нм}$ $N = 28, S_0 = 0,0182$	
	$\text{Si}_4\text{Ca}_8\text{Ba}_8\text{O}_{24}$ $N = 56, V_0 = 0,0276$	
$3\text{SiO}_2\text{CaO}4\text{BaO}$ (Э1)	$\text{Si}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Ba}_{16}\text{O}_{44}$ $L_{\text{ПФЯ}} = 8,104 \text{ нм}$ $N = 76, S_0 = 0,0213$	
$5\text{SiO}_2\text{CaO}4\text{BaO}$ (Э3)	$\text{Si}_{20}\text{Ca}_{12}\text{Ba}_4\text{O}_{56}$ $L_{\text{ПФЯ}} = 6,968 \text{ нм}$ $N = 92, S_0 = 0,0151$	

сификатором шихтовых материалов для руднотермического процесса получения сплавов силикокальцийбария и неметаллических включений при раскислении стали.

• Система  $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO}$  содержит 17 промежуточных фаз (6 – первичных, 5 – эвтектических и 6 – базовых), из которых половина установлена экспериментально в литературных источниках, что свидетельствует о высокой надежности и информативности разработанного графоаналитического метода построения диаграмм состояния металлургических систем.



### Список литературы

11. Белов Б. Ф. Метод побудови полігональних діаграм стану потрійних металургійних систем / Б. Ф. Белов, И. Д. Буга, А. І. Троцан та ін. // Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 48344 від 18.03.2013.
2. Белов Б. Ф. О строении силикатных шлаковых расплавов / Б. Ф. Белов, П. П. Харлашин, А. И. Троцан, П. С. Харлашин // Процессы литья. – 2003. – № 2. – С. 18–22.
3. Белов Б. Ф. Анализ структурно-химического состояния и классификация оксидных и неметаллических фаз системы железо-кремний-барий-кислород. Дуплекс система  $\text{SiO}_2\text{-BaO/Si-Ba}$ . Сообщение 1 / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий и др. // Процессы литья. – 2016. – № 5. – С. 3–12.
4. Торопов Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов, В. П. Борзаковский, В. В. Лапин и др. // Справочник. – Ленинград: Наука, 1972. – Т. 3. – 448 с.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. РАН Н. П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – С. 549–550.
6. Троцан А. И. О природе химической связи элементов в металлургических фазах / А. И. Троцан, П. С. Харлашин, Б. Ф. Белов // Изв. ВУЗов. ЧМ. – 2002. – № 4. – С. 60–64.



### References

1. Belov, B. F., Buga, Y. D., Trotsan, A. I. et al. Metod pobudovy polihonalnykh diahram stanu potriinykh metalurhiinykh system [Method of construction of polygon diagrams of the state of triple metallurgical systems]. Svidotstvo pro reiestratsiiu avtorskoho prava na tvir no. 48344 vid 18.03.2013. [in Ukrainian].
2. Belov, B. F. Kharlashin, P. P., Trotsan, A. I., Kharlashin, P. S. (2003) O stroenii silikatnykh shlovakikh rasplavov [On the structure of silicate slag melts]. Protsessy litya, no. 2, pp. 18–22. [in Russian].
3. Belov, B. F., Trotsan, A. I., Brodetskiy, I. L. et al. (2016) Analiz strukturno-khimicheskogo sostoyaniya i klassifikatsiya oksidnykh i nemetallicheskiykh faz sistema zhelezo-kremniy-bariy-kislород. Dupleks sistema  $\text{SiO}_2\text{-BaO/Si-Ba}$ . Soobshchenie 1 [Analysis of the structural-chemical state and classification of oxide and non-metallic phases of the iron-silicon-barium-oxygen system. Duplex system  $\text{SiO}_2\text{-BaO/Si-Ba}$ . Message 1]. Protsessy litya, no. 5, pp. 3–12. [in Russian].
4. Toropov, N. A., Borzakovskiy, V. P., Lapin, V. V. et al. (1972) Diagrammy sostoyaniya silikatnykh system. Spravochnik. [Diagrams of the state of silicate systems. Directory]. Leningrad: Nauka, T. 3, 448 p. [in Russian].
5. Lyakishev, N. P. (1997) Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem [Diagrams of the state of double metal systems]. Moscow: Mashinostroenie, T. 2, pp. 549–550. [in Russian].
6. Trotsan, A. I. Kharlashin, P. S., Belov, B. F. (2002) O prirode khimicheskoy svyazi elementov v metallurgicheskikh fazakh [On the nature of the chemical bonding of elements in metallurgical phases]. Izv. VUZov, ChM, no. 4, pp. 60–64. [in Russian].

Поступила 18.10.2017