

---

# ПОЛУЧЕНИЕ И ОБРАБОТКА РАСПЛАВОВ

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.**

### **Сообщение 1. Дуплекс-система $\text{SiO}_2$ -BaO / Si-Ba.**

*Проведен анализ структурно-химического состояния дуплекс-системы  $\text{SiO}_2$ -BaO/Si-Ba, представлена классификация оксидных и металлических фаз, исследованы механизмы получения углетермических сплавов кремния с барием и образования неметаллических включений (силикатов бария) – продуктов раскисления стали.*

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

*Проведено аналіз структурно-хімічного стану дуплекс-системи  $\text{SiO}_2$ -BaO / Si-Ba, представлено класифікацію оксидних і металевих фаз, досліджено механізми одержання вуглетермічних сплавів кремнію з барієм і утворення неметалевих включень (силікати барію) – продуктів розкислення сталі.*

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

*The analysis of a structurally-chemical condition of duplex-system CaO-TiO<sub>2</sub>/Ca-Ti is carried out; classification of oxide and metal phases is presented; restoration mechanisms of carbothermic alloys of silicon with barium and formations of nonmetallic inclusion (barium silicate) – deoxidation products are studied.*

**Keywords:** structurally-chemical analysis, polygonal diagrams, duplexes-systems, metal phases, silicon, barium, oxides, alloys.

**Д**ля рафинирования стали при ковшевой обработке широко применяют сплавы щелочно-земельных металлов (ЩЗМ-сплавы). Сплавы бария в процессах рафинирования обладают максимальной эффективностью, что связано с особенно-

стями его физико-химических свойств, отличающихся от остальных ЦЗМ. В частности, барий в 3,5 раза плотнее кальция, его температура кипения в 2,0 раза выше, что повышает активность бария в процессах раскисления и десульфурации жидкого металла, а также модифицирования неметаллических включений.

В связи с этим, целью настоящей работы является системная классификация оксидных и металлических фаз при раскислении стали сплавами силикобария и изучение механизма углетермического процесса их производства.

Оксидные и металлические фазы системы Fe-Si-Ba-O относятся к дуплекс-системе силикаты-силициды железо-бария, которые исследуются с помощью полигональных диаграмм состояния FeO-SiO<sub>2</sub>-BaO и Fe-Si-Ba, построенных графо-аналитическим методом [1, 2] на базе бинарных систем во всем интервале концентраций твердых и жидких исходных компонентов. Дуплекс-система FeO-SiO<sub>2</sub>-BaO / Fe-Si-Ba включает бинарные FeO-SiO<sub>2</sub> / Fe-Si, FeO-BaO / Fe-Ba, SiO<sub>2</sub>-BaO / Si-Ba. Дуплекс-система силикаты-силициды железа исследованы нами ранее [3]. Барий в железе не растворяется, оксиды железа с окисью бария не взаимодействуют и диаграммы бинарных систем FeO-BaO и Fe-Ba в справочниках отсутствуют [4, 5]. Классическая диаграмма SiO<sub>2</sub>-BaO содержит промежуточные фазы: 2BaOSiO<sub>2</sub>→BaOSiO<sub>2</sub>→2BaO3SiO<sub>2</sub>→BaO2SiO<sub>2</sub> и три эвтектики, состав которых не определен.

Построенная ПДС-методом [1] полигональная диаграмма состояния бинарной системы BaO-SiO<sub>2</sub> (рис. 1), являясь более информативной чем классическая, включает 9 промежуточных фаз: BaO→4BaOSiO<sub>2</sub>→3BaOSiO<sub>2</sub>→2BaOSiO<sub>2</sub>→3BaO2SiO<sub>2</sub>(Э<sub>1</sub>)→BaOSiO<sub>2</sub>→BaO2SiO<sub>2</sub>(Э<sub>2</sub>)→BaO4SiO<sub>2</sub>(M<sub>2</sub>)→BaO12SiO<sub>2</sub>(M)→BaO36SiO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)→SiO<sub>2</sub>.

Первичная промежуточная фаза 2BaOSiO<sub>2</sub> условно разделяет диаграмму на две подсистемы: BaO-2BaOSiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>-2BaOSiO<sub>2</sub>, в которых образуются вторичные промежуточные фазы, в том числе две эвтектические (Э<sub>1</sub>, Э<sub>2</sub>) и две монотектические (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>), купол несмешиваемости в точке M<sup>0</sup>. В табл. 1 приведена классификация силикатов бария, содержащая химические реакции образования промежуточных фаз в линейных квазибинарных системах, стехиометрический и химический состав, температуры образования и плавления, основность (BaO:SiO<sub>2</sub>), условные обозначения. Последние в виде двухзначных чисел, где первые цифры относятся к стехиометрическим коэффициентам для BaO, вторые – SiO<sub>2</sub>. В табл. 2 представлена структуризация отдельных промежуточных фаз и исходных компонентов с образованием структурных ионно-молекулярных комплексов (СИМ-комплексы) в виде полигональных (ПГЯ) и полиэдрических (ПДЯ) ячеек. ПГЯ – полимерные сетки конечных размеров (длина – L<sub>ПГЯ</sub>, нм) центрально-симметричные относительно кремнезема, где кремний служит сеткообразователем, а барий замыкает сетку. ПДЯ – трехмерные образования из двоянных ПГЯ. Относительная плотность упаковки СИМ-комплексов, рассчитанная из приведенной площади ПГЯ (S<sub>0</sub>) или объема ПДЯ (V<sub>0</sub>), характеризует термодинамическую прочность силикатных фаз. Первичная промежуточная фаза 2BaOSiO<sub>2</sub> имеет максимальную плотность упаковки (минимальные значения S<sub>0</sub> и V<sub>0</sub>) из минимального числа частиц (N).

Эвтектические фазы, существующие в жидком состоянии, представлены только полигональными ячейками, длина которых больше, а относительная плотность меньше других, кроме первичной, промежуточных фаз. Исходные компоненты отличаются и структурным типом и плотностью упаковки, которая у кварцита SiO<sub>2</sub> много больше (V<sub>0</sub> = 0,0007), чем у окиси барита BaO (V<sub>0</sub> = 0,0127), что свидетельствует о высокой термодинамической прочности кварцита (ΔG<sup>0</sup><sub>298</sub> = – 805,0 КДж/моль) по сравнению с барием (ΔG<sup>0</sup><sub>298</sub> = – 528,4 КДж/моль) [6]. СИМ-комплексы определяют механизм руднотермического процесса получения сплавов силикобария и механизм образования ковшевых шлаков и неметаллических включений при раскислении и десульфурации стали сплавами заданного марочного состава.

Системным классификатором сплавов силикобария является полигональная

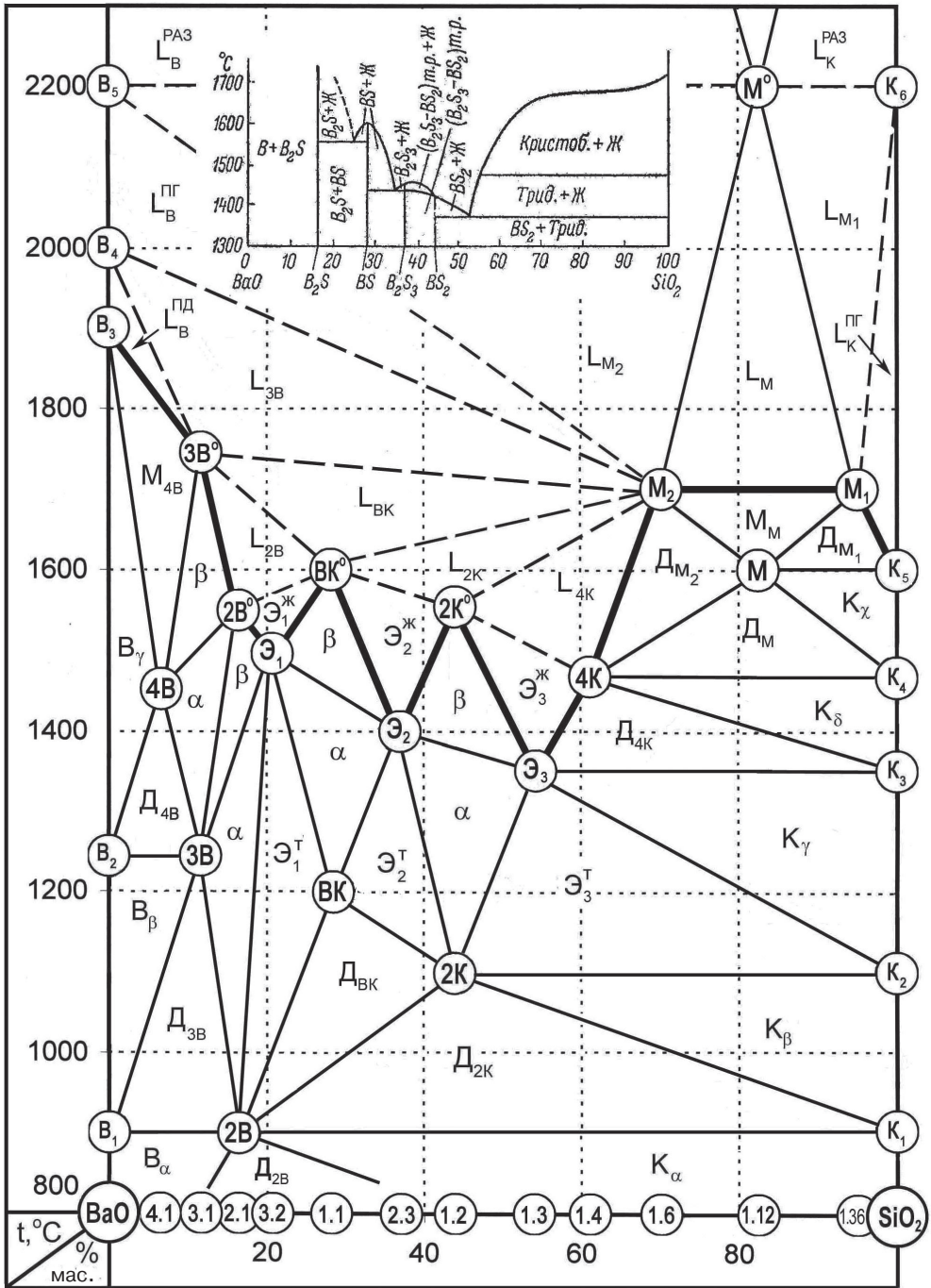


Рис. 1. Полигональная диаграмма состояния системы BaO-SiO<sub>2</sub> (вставка классическая диаграмма из работы [4])

диаграмма состояния (ПДС) системы Ba-Si, построенная ПДС-методом [1] и представленная на рис. 2. ПДС включает последовательный ряд 9-ти промежуточных фаз: Ba→Ba<sub>4</sub>Si(Э<sub>1</sub>)→Ba<sub>2</sub>Si→BaSi→BaSi<sub>2</sub>→BaSi<sub>3</sub>(Э<sub>2</sub>)→BaSi<sub>4</sub>→BaSi<sub>6</sub>→BaSi<sub>12</sub>→BaSi<sub>3</sub>→Si. На классической диаграмме (вставка на рис. 2 [5]) существуют лишь несколько фаз: Ba<sub>7</sub>Si→Ba<sub>2</sub>Si→Ba<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>→BaSi→Ba<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>→BaSi<sub>2</sub> и две эвтектики; фазы с дробными стехиометрическими числами отвечают составу Ba<sub>2</sub>Si и BaSi.

В табл. 3 представлена классификация и марочный состав сплавов силикобария.

Таблица 1. Классификация силикатов бария

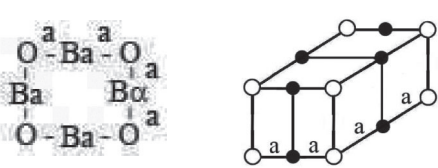
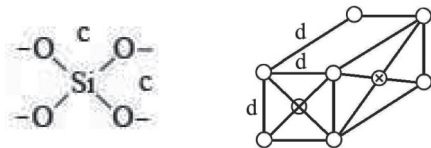
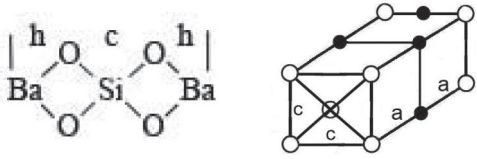
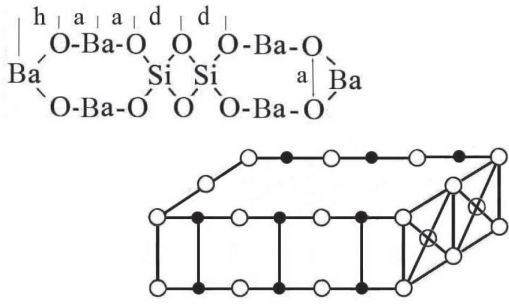
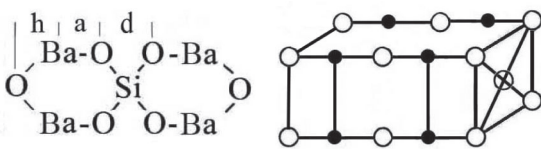
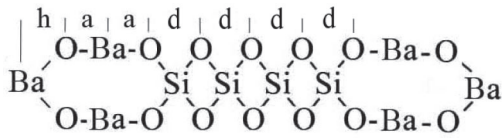
Линейные системы	Промежуточные фазы							
	химические реакции	стехиометрический состав	условные обозначения	SiO <sub>2</sub> % мас.	BaO/SiO <sub>2</sub>	температура, °С*	температура, °С*	
1	2	3	4	5	6	7	8	
BaO-SiO <sub>2</sub>	$BaO + SiO_2 \leftrightarrow 2BaOSiO_2$ $3(2BaOSiO_2) \leftrightarrow 3BaOSiO_2 + 3BaO2SiO_2$	2BaOSiO <sub>2</sub>	2.1(2B)	16,4	5,1	900 н.д.	<u>1550</u> н.д.	
BaO-2BaOSiO <sub>2</sub>	$BaO + 2BaOSiO_2 \leftrightarrow 3BaOSiO_2$ $4(3BaOSiO_2) \leftrightarrow 6BaOSiO_2 + 3(2BaOSiO_2)$	3BaOSiO <sub>2</sub>	3.1(3B)	11,6	7,7	1250 н.д.	<u>1750</u> н.д.	
BaO-3BaOSiO <sub>2</sub>	$BaO + 3BaOSiO_2 \leftrightarrow 4BaOSiO_2$	4BaOSiO <sub>2</sub>	4.1(4B)	9,1	10,2	1450 н.д.	<u>1450</u> н.д.	
2BaOSiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	$3SiO_2 + 2BaOSiO_2 \leftrightarrow 2(BaO2SiO_2)$	BaO2SiO <sub>2</sub>	1.2(2K)	44,0	1,3	1100 н.д.	<u>1550</u> 1450	
2BaOSiO <sub>2</sub> -BaO2SiO <sub>2</sub>	$2BaOSiO_2 + BaO2SiO_2 \leftrightarrow 3(BaOSiO_2)$	BaOSiO <sub>2</sub>	1.1(BK)	28,2	2,6	1200 н.д.	<u>1600</u> 1605	
2BaOSiO <sub>2</sub> -BaOSiO <sub>2</sub>	$2BaOSiO_2 + BaOSiO_2 \leftrightarrow 3BaO2SiO_2$	3BaO2SiO <sub>2</sub>	3.2(Э <sub>1</sub> )	20,7	3,8	1500 1550	<u>1500</u> 1550	
BaOSiO <sub>2</sub> -BaO2SiO <sub>2</sub>	$BaOSiO_2 + BaO2SiO_2 \leftrightarrow 2BaO3SiO_2$	2BaO3SiO <sub>2</sub>	2.3(Э <sub>2</sub> )	37,0	1,7	1400 1450	<u>1400</u> 1450	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{SiO}_2\text{-BaO2SiO}_2$	$\text{SiO}_2 + \text{BaO2SiO}_2 \leftrightarrow \text{BaO3SiO}_2$	$\text{BaO3SiO}_2$	1.3(Э <sub>3</sub> )	54,1	0,85	$\frac{1350}{1350}$ н.д.	$\frac{1350}{1350}$ н.д.
$\text{BaO}_3\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$	$\text{SiO}_2 + \text{BaO3SiO}_2 \leftrightarrow \text{BaO4SiO}_2$ $2(\text{BaO4SiO}_2) \leftrightarrow \text{BaO2SiO}_2 + \text{BaO6SiO}_2$	$\text{BaO4SiO}_2$	1.4(4К)	61,1	0,64	$\frac{1475}{\text{н.д.}}$	$\frac{\text{н.д.}}{\text{н.д.}}$
$\text{SiO}_2\text{-BaO4SiO}_2$	$8\text{SiO}_2 + \text{BaO4SiO}_2 \leftrightarrow \text{BaO12SiO}_2$ $5(\text{BaO12SiO}_2) \leftrightarrow 4(\text{BaO6SiO}_2) +$ $+ \text{BaO36SiO}_2$	$\text{BaO12SiO}_2$	1.12 (М/М <sup>0</sup> )	82,5	0,21	$\frac{1600}{\text{н.д.}}$	$\frac{1600}{\text{н.д.}}$
$\text{BaO4SiO}_2\text{-BaO12SiO}_2$	$3(\text{BaO4SiO}_2) + \text{BaO12SiO}_2 \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 4(\text{BaO6SiO}_2)$	$\text{BaO6SiO}_2$	1.6(М <sub>2</sub> )	70,2	0,43	$\frac{1700}{\text{н.д.}}$	$\frac{1700}{\text{н.д.}}$
$\text{SiO}_2\text{-BaO12SiO}_2$	$24\text{SiO}_2 + \text{BaO12SiO}_2 \leftrightarrow \text{BaO36SiO}_2$	$\text{BaO36SiO}_2$	1.36(М <sub>1</sub> )	93,0	0,21	$\frac{1700}{\text{н.д.}}$	$\frac{1700}{\text{н.д.}}$

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

Таблица 2. Структуризация силикатов бария

Формульный состав		СИМ – комплексы (○ – кислород, ● – барий, ⊗ – кремний)
стехиометрический	структурный	полигональные / полиэдрические ячейки
BaO	$Ba_4O_4$ $N = 8, S_0 = 0,0430$	$a = 0,294$ нм
	$Ba_8O_8$ $N = 16,$ $V_0 = 0,0127$	
SiO <sub>2</sub>	$(SiO_4)^{4-}$ $N = 5, S_0 = 0,0106$	$c = 0,23$ нм, $d = 0,20$ нм
	$(Si_4O_8)^0$ $N = 12, V_0 = 0,0007$	
2BaOSiO <sub>2</sub>	$Ba_2SiO_4$ $L_{\text{ПЯ}} = 0,672$ нм $N = 7, S_0 = 0,0192$	$h = 0,236$ нм
	$Ba_4Si_2O_8$ $N = 14,$ $V_0 = 0,0019$	
3BaOSiO <sub>2</sub>	$Ba_6Si_2O_{10}$ $L_{\text{ПЯ}} = 2,048$ нм $N = 18, S_0 = 0,0228$	
	$Ba_{12}Si_4O_{20}$ $N = 36,$ $V_0 = 0,0039$	
4BaOSiO <sub>2</sub>	$Ba_4SiO_8$ $L_{\text{ПЯ}} = 0,966$ нм $N = 11, S_0 = 0,0288$	
	$Ba_8Si_2O_{12}$ $N = 32,$ $V_0 = 0,0017$	
3BaO2SiO <sub>2</sub> (Э <sub>1</sub> )	$Ba_6Si_4O_{14}$ $L_{\text{ПЯ}} = 2,488$ нм $N = 24,$ $S_0 = 0,0204$	

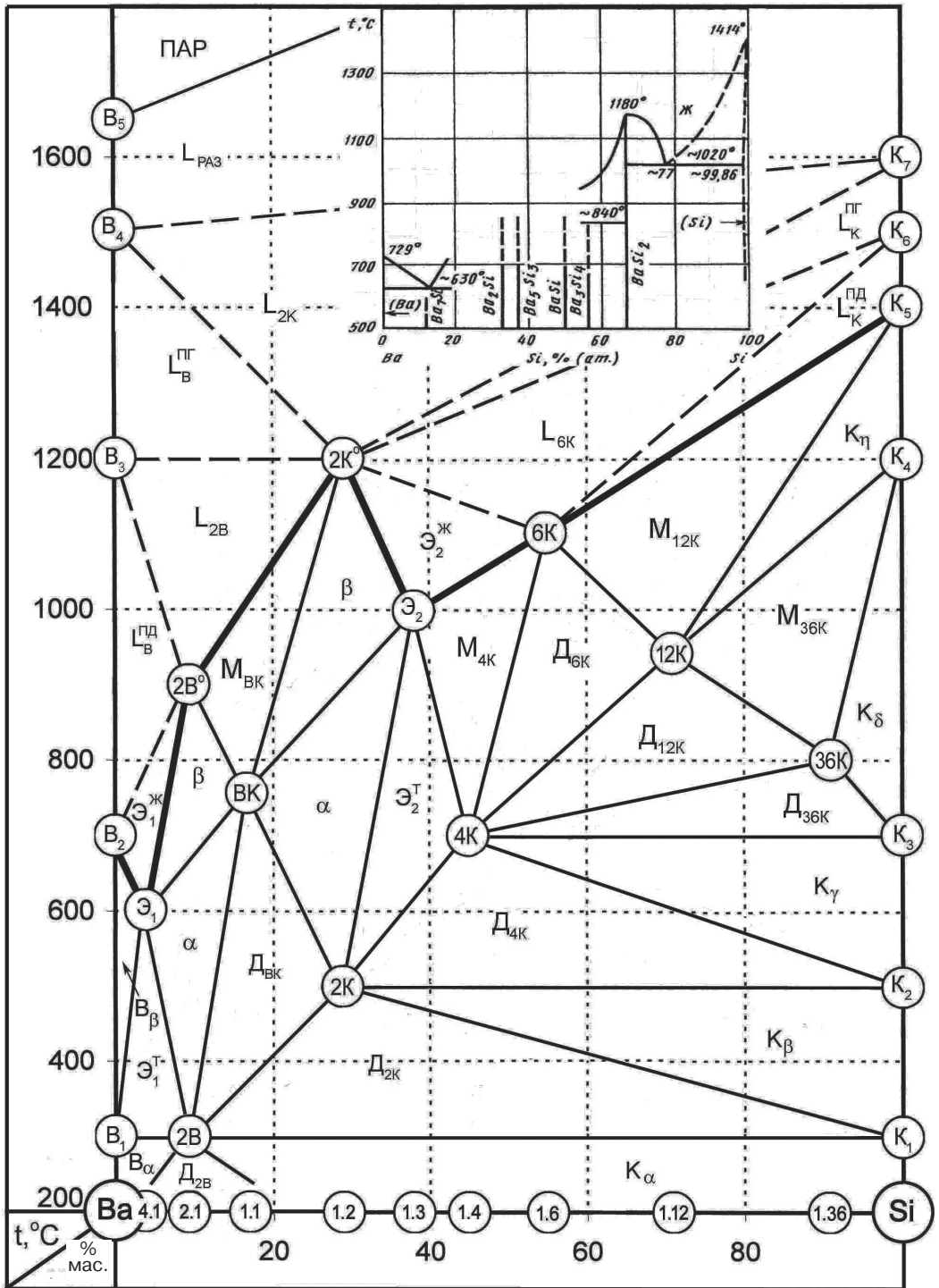


Рис. 2. Полигональная диаграмма состояния системы Ba-Si (вставка – классическая диаграмма из работы [5])

Стабильным сплавам, образующихся в твердом и существующих в жидком состояниях, отвечают сплавы на базе интерметаллидов  $Ba_2Si$  (С10Ba90),  $BaSi_2$  (С30Ba70). Сплавы на базе интерметаллидов  $BaSi$  (С15Ba85),  $BaSi_4$  (С50Ba55),  $BaSi_{12}$  (С85Ba15) и  $BaSi_{36}$  (С90Ba10) образуются в твердом и распадаются в жидком состояниях. Эвтектические сплавы существует в жидком и распадаются в твердом состояниях.

Таблица 3. Классификация силицидов бария

Линейные системы	Промежуточные фазы							температура, °С*	
	химические реакции	стехиометрический состав	условные обозначения	Si, %мас.	марочный состав	ρ, г/см <sup>3</sup>	образования	плавления	
Ba-Si	$2Ba + Si \leftrightarrow Ba_2Si$ $5(Ba_2Si) \leftrightarrow Ba_6Si + 4(BaSi)$	Ba <sub>2</sub> Si	2.1(2B)	9,3	C10Ba90	3,47	$\frac{300}{н.д.}$	$\frac{900}{н.д.}$	
Ba-Ba <sub>2</sub> Si	$2Ba + Ba_2Si \leftrightarrow Ba_4Si$	Ba <sub>4</sub> Si	4.1(Э <sub>1</sub> )	4,9	C5Ba95	3,50	$\frac{600}{630}$	$\frac{600}{630}$	
Si-Ba <sub>2</sub> Si	$3Si + Ba_2Si \leftrightarrow 2(BaSi_2)$ $2(BaSi_2) \leftrightarrow BaSi + BaSi_3$	BaSi <sub>2</sub>	1.2(2K)	29,0	C30Ba70	3,22	$\frac{500}{н.д.}$	$\frac{1200}{н.д.}$	
BaSi <sub>2</sub> -Ba <sub>2</sub> Si	$BaSi_2 + Ba_2Si \leftrightarrow 3(BaSi)$	BaSi	1.1(БК)	17,0	C15Ba85	3,38	$\frac{750}{н.д.}$	$\frac{750}{н.д.}$	
Si-BaSi <sub>2</sub>	$2Si + BaSi_2 \leftrightarrow BaSi_4$ $3(BaSi_4) \leftrightarrow 2(BaSi_3) + BaSi_6$	BaSi <sub>4</sub>	1.4(4K)	45,0	C45Ba55	3,12	$\frac{700}{н.д.}$	$\frac{700}{н.д.}$	
BaSi <sub>4</sub> -BaSi <sub>2</sub>	$BaSi_4 + BaSi_2 \leftrightarrow 2(BaSi_3)$	BaSi <sub>3</sub>	1.3(Э <sub>2</sub> )	38,7	C35Ba65	3,20	$\frac{1000}{1020}$	$\frac{1000}{1020}$	
Si-BaSi <sub>4</sub>	$32Si + BaSi_4 \leftrightarrow BaSi_{36}$	BaSi <sub>36</sub>	1.36(36K)	88,0	C85Ba15	3,46	$\frac{800}{н.д.}$	$\frac{800}{н.д.}$	
BaSi <sub>36</sub> -BaSi	$BaSi_{36} + 3(BaSi_4) \leftrightarrow 4(BaSi_{12})$	BaSi <sub>12</sub>	1.12(12K)	71,0	C70Ba30	2,80	$\frac{950}{н.д.}$	$\frac{950}{н.д.}$	
BaSi <sub>4</sub> -BaSi <sub>12</sub>	$3(BaSi_4) + BaSi_{12} \leftrightarrow 4(BaSi_6)$	BaSi <sub>6</sub>	1.6(6K)	55,0	C55Ba45	3,02	$\frac{1100}{н.д.}$	$\frac{1100}{н.д.}$	

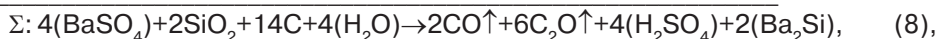
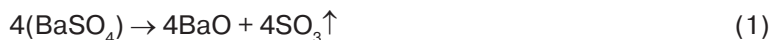
\* «н.д.» – нет данных, «-» – инконгруэнтное плавление



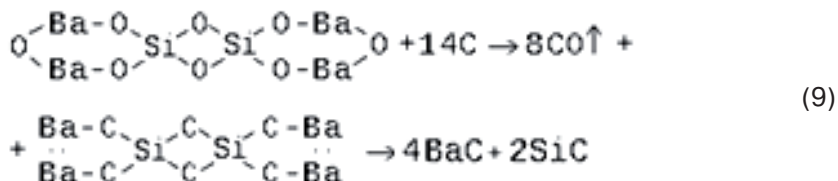
## Получение и обработка расплавов

Плотность сплавов составляет 2,5-3,5 г/см<sup>3</sup>, максимальная для первичного сплава С10Ба90.

Исходя из вышеизложенного, механизм углетермического процесса получения сплавов силикобария включает последовательный ряд структурно-химических реакций. Для получения первичного сплава марки С10Ба90 на базе интерметаллида Ba<sub>2</sub>Si компонентами шихты являются смесь кварцита и барита (BaSO<sub>4</sub>) при соотношении BaO:SiO<sub>2</sub> = 5:1, которые взаимодействуют с углеродистым материалом – восстановителем по реакциям:



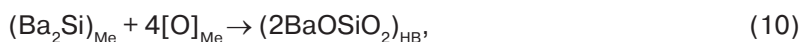
где структурно-химическая реакция восстановления (4) силиката бария (2BaOSiO<sub>2</sub>) имеет вид:



Из уравнения балансовой реакции (8) следует, что шихтовые материалы в количестве (кг/т): 0,93 BaSO<sub>4</sub> + 0,120 SiO<sub>2</sub> + 0,168 C отвечают массе конечных продуктов: 0,604 Ba<sub>2</sub>Si + 0,296 газ; выход готового сплава составляет 64,8 %.

Вода служит адсорбентом сернистого газа для образования серной кислоты.

Механизм образования неметаллических включений при раскислении стали сплавами Si-Ba, например С10Ба90 и кремнием, описываются реакциями:

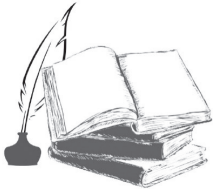


из которых следует, что в случае равных содержаний кремния в стали, при использовании сплава удаляется кислорода в два раза больше, чем для чистого кремния, раскислительная способность которого повышается в присутствии бария.

### Выводы

Построены полигональные диаграммы состояния бинарных оксидных BaO-SiO<sub>2</sub> и металлических Ba-Si систем, на основе которых проведен анализ структурно-химического состояния силикатов и силицидов бария. Выполнена классификация

оксидных и металлических фаз дуплекс-системы  $\text{SiO}_2$ -BaO / Si-Ba во всем интервале концентраций исходных компонентов. Представлены механизмы получения углеродистых сплавов силикобария и образования неметаллических включений при раскислении ими стали. Показано, что раскислительная способность сплава силикобария значительно выше, чем у чистого кремния.



### 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, І. Д. Буга, А. І. Троцан та ін. // Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 48344 від 18.03.2013.
3. Структурно-химический анализ дуплекс-системы силикаты-силициды железа / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, Ф. С. Крейденко и др. // Бюл. «Черная металлургия». – 2013. – № 10. – С. 31-38.
4. Атлас шлаков. Справочник, пер. с нем. М.: Металлургия. – 1985. – 208 с.
5. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М.: Металлургиздат. – 1962. – 1608 с.
6. Краткий справочник по химии Киев. – «Наукова думка». – 1974. – 991 с.



### References

1. Belov B. F., Trotsan A. I., Charlashin P. S., Creydenko F. S. Metodika postroeniia poligonalnykh diagramm sostoianiia binarnykh metallurgicheskikh system. [Method of construction of the polygonal state diagrams binary metallurgical systems]. The certificate of state registration the intellectual property rights on production, № 2825 of 29.02.2000. [in Russian].
2. Belov B. F., Buga I. D., Trotsan A. I. et al. Metod pobudovy polihonalnykh diahram stanu potriinykh metalurhiinykh system. [Method of construction of the polygonal state diagrams triple metallurgical systems]. The certificate of state registration the intellectual property rights on production, № 48344 of 18.03.2013. [in Ukrainian].
3. Belov B. F., Trotsan A. I., Kreydenko F. S. et al. (2013). Strukturno-khimicheskii analiz dupleks-sistemy silikaty-silicidy zheleza. [The structurally-chemical analysis of the duplex-system silicates-silicides of the iron]. The Bull. Ferrous metallurgy, № 10, pp.31-38. [in Russian].
4. The atlas of slags. (1985). Reference book; translated from Dutch. Moscow: Metallurgy, 208 p. [in Russian].
5. Hansen M, Anderko K. (1962). Struktura dvoinykh splavov. [Structures of double alloys]. Moscow: Publishing house the metallurgist, 1608 p. [in Russian].
6. Short directory in chemistry. (1974). Kiev, Scientific thought, 991 p. [in Russian].

Поступила 21.06.2016