

УДК 621.746.58

**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–КАЛЬЦИЙ–БАРИЙ–КИСЛОРОД. СПЛАВЫ СИЛИКОКАЛЬЦИЙБАРИЯ. Сообщение 2

*Построена неизвестная ранее полигональная диаграмма системы Si–Ca–Ba, служащая системным классификатором сплавов силикокальцийбария. Предложен механизм перевода стекловидных слитков, образующих хрупкие неметаллические включения, в глобулярные за счет присадок извести при заданном соотношении масс силикатного стекла и извести.*

**Ключевые слова:** полигональные диаграммы, силикаты, кремний, кальций, барий.

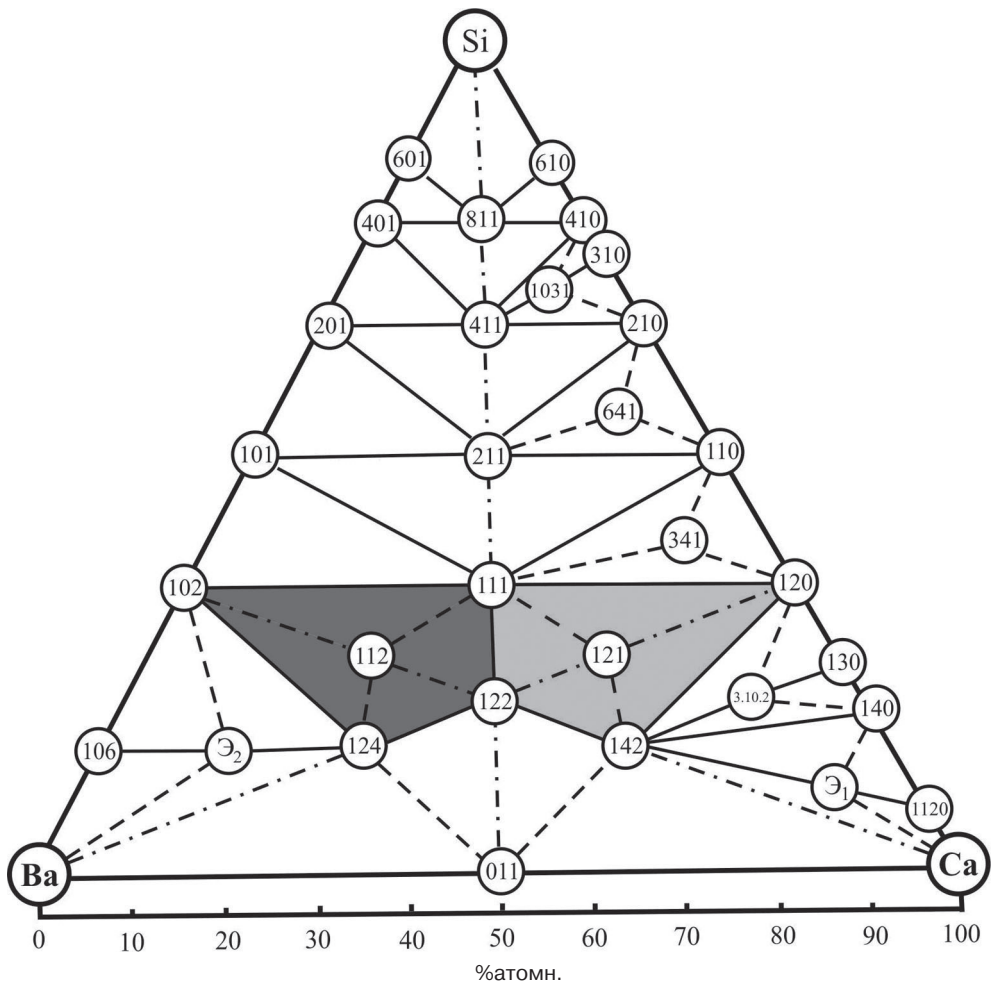
*Побудовано невідому раніше полігональну діаграму системи Si–Ca–Ba, що служить системним класифікатором сплавів силікокальційбарія. Запропоновано механізм переведення склоподібних силікатів, що утворюють крихкі неметалеві включення, в глобулярні за рахунок присадок вапна при заданому співвідношенні мас силікатного скла і вапна.*

**Ключові слова:** полігональні діаграми, силікати, кремній, кальцій, барій.

*A polygonal diagram of the Si–Ca–Ba system, which is not known before, serves as a system classifier for silicocalcium-barium alloys. A mechanism is proposed for transferring vitreous silicates forming brittle nonmetallic inclusions into globular ones due to additives of lime at a given ratio of silicate glass and lime mass.*

**Keywords:** polygonal diagrams, silicates, silicon, calcium, barium

**В** настоящее время тройная система кремний–кальций–барий еще не изучена и не построена диаграмма ее состояния. Системным классификатором сплавов силикокальцийбария является полигональная диаграмма состояния (ПДС) системы Si–Ca–Ba, построенная ПДС-методом [1] на базе бинарных систем (рисунок).



### ПДС-системы Si–Ca–Ba

В бинарной системе Ca–Ba не образуются твердые растворы, однако в жидком состоянии компоненты взаимно растворяются [2]. Максимальная взаимная растворимость кальция и бария определена на ПДС Si–Ca–Ba в точке пересечения лучевой системы из Si-вершины треугольника и бинарной системы Ca–Ba, в которой существует жидкий раствор при 605 °С, отвечающей интерметаллиду стехиометрического состава CaBa (22,6 / 77,4) [3], на базе которого образуются метастабильные сплавы марки K20Ba80, полученные при сверхбыстрой закалке [4].

ПДС Si–Ca–Ba включает 15 промежуточных фаз: 6 первичных, 2 эвтектических и 7 базовых. Первичные фазы расположены в зоне центрального треугольника, образованного линейными системами бинарных первичных промежуточных фаз. Зона первичных промежуточных фаз  $\text{SiBa}_2$ – $\text{SiCa}_2$ – $\text{CaBa}$  разделяет концентрационное поле общего треугольника на три зоны у каждой его вершины. Зона сплавов на базе кремния:  $\text{SiBa}_2(102)$ – $\text{Si}$ – $\text{SiCa}_2(120)$ , зона кальция:  $\text{SiBa}_2(102)$ – $\text{Ca}$ – $\text{CaBa}(011)$  и зона бария:  $\text{CaBa}(011)$ – $\text{Ba}$ – $\text{SiBa}_2(102)$ . В этих зонах находятся вторичные промежуточные фазы – базовые и эвтектические сплавы. Здесь трехзначные цифры обозначают стехиометрические коэффициенты интерметаллидов: первые цифры – Si, вторые – Ca, третьи – Ba.

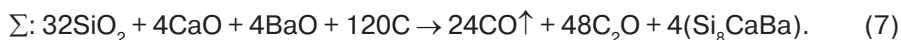
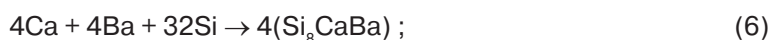
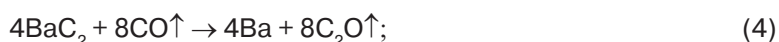
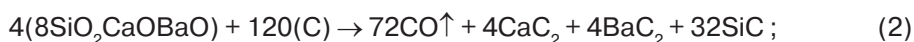
Базовые сплавы на основе кремния [7] регламентируют содержание бария по ТУ 0823000-006-311780390-2001 до 30,0 %. К таким сплавам относятся сплавы в триангуляционных зонах системы Si–Ca, отвечающие стехиометрическому составу

## Получение и обработка расплавов

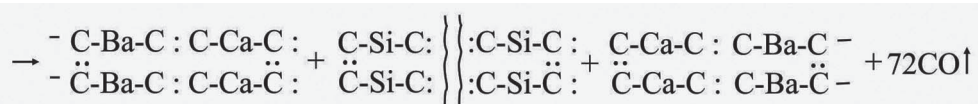
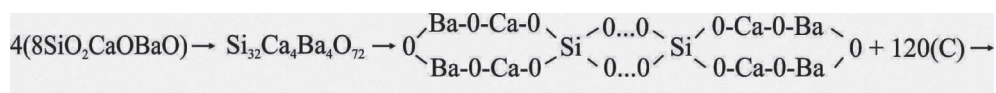
интерметаллидов  $\text{Si}_{10}\text{Ca}_3\text{Ba}$ ,  $\text{Si}_6\text{Ca}_4\text{Ba}$ ,  $\text{Si}_3\text{Ca}_4\text{Ba}$  и других, на базе которых образуются твердые растворы переменного состава, определяющие марку сплава С50К25Ба25, С35К30Ба35.

Классификация сплавов силикокальцийбария приведена в таблице, которая включает химические реакции образования промежуточных фаз в линейных и триангуляционных системах, химический и стехиометрический состав интерметаллидов, плотность, температуры ликвидуса, рассчитанные аддитивно по температурам плавления исходных компонентов в химических реакциях, марочный состав. Марочный состав сплавов содержит (%мас.): (5–75) кремния + (5–65) кальция + (20–90) бария, плотность изменяется в пределах 1,71–3,45 г/см<sup>3</sup>, температура ликвидуса – 600–1250 °С. Компоненты рудного сырья задаются в пропорциях, отвечающих марочному составу сплавов.

Механизм углестермического процесса получения сплавов силикокальцийбария марки С55К10Ба35 описывается рядом структурно-химических реакций восстановления рудного сырья углеродом в пересчете на оксидные фазы:



Структурно-химическая реакция восстановления силиката  $8\text{SiO}_2\text{CaOBaO}$  углеродом имеет вид (сокращенная форма записи):



Реакция (2) сопровождается образованием ионно-ковалентных промежуточных фаз карбидов бария, кальция и кремния [5], которые в атмосфере окиси углерода (CO) металлизуются с выделением закиси углерода ( $\text{C}_2\text{O}$ ). Балансовая реакция (7) позволяет определить состав колоши (%мас.): 45,8  $\text{SiO}_2$  + 5,3  $\text{CaO}$  + 14,6  $\text{BaO}$  + 34,3 С. Выход годного металла – 38,2 и горючих газов ( $\text{CO} + \text{C}_2\text{O}$ ) = 61,8 % – оборотных теплоносителей, при соотношении  $M_{\text{OK}} : M_{\text{ME}} = (1,5 - 2,0) : 1$ .

Механизм образования неметаллических включений (НМВ) при раскислении стали сплавами марки С5К10Бф35 описывается реакцией с образованием силикатной фазы:



Силикатная фаза основностью  $\leq 0,5$  является стекловидным образованием типа кварцевого стекла с высокой вязкостью, которая в присутствии извести переходит

Классификация сплавов силикокальцийбария

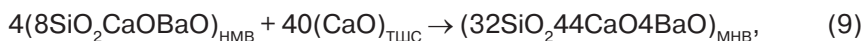
| Но-<br>мер<br>п/п        | Линейные и<br>триангуляцион-<br>ные системы    | Химические реакции                                                                  | Стехиометри-<br>ческий состав       | Условные<br>обозна-<br>чения* | Химический состав,<br>%мас./атом. |                     |                     | Плот-<br>ность<br>$\rho$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | Темпе-<br>ратура<br>ликви-<br>дус $T_{\text{л}}$ ,<br>°C | Марочный<br>состав,<br>%мас. ** |
|--------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|
|                          |                                                |                                                                                     |                                     |                               | Si                                | Ca                  | Ba                  |                                                 |                                                          |                                 |
| 1                        | 2                                              | 3                                                                                   | 4                                   | 5                             | 6                                 | 7                   | 8                   | 9                                               | 10                                                       | 11                              |
| первичные сплавы         |                                                |                                                                                     |                                     |                               |                                   |                     |                     |                                                 |                                                          |                                 |
| 1                        | SiBa <sub>2</sub> -SiCa <sub>2</sub>           | SiBa <sub>2</sub> +SiCa <sub>2</sub> ↔Si <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Ba            | SiCaBa                              | 1.1.1                         | $\frac{13,7}{33,3}$               | $\frac{19,5}{33,3}$ | $\frac{66,8}{33,3}$ | 3,13                                            | 1145                                                     | C15K20Ba65                      |
| 2                        | SiBa <sub>2</sub> -CaBa                        | SiBa <sub>2</sub> +2(CaBa)↔SiCa <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub>                        | SiCa <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub>   | 1.2.4                         | $\frac{4,3}{14,4}$                | $\frac{12,2}{28,6}$ | $\frac{83,5}{57,0}$ | 3,43                                            | 875                                                      | C5K10Ba85                       |
| 3                        | CaBa-SiCa <sub>2</sub>                         | 2(CaBa)+SiCa <sub>2</sub> ↔SiCa <sub>4</sub> Ba <sub>2</sub>                        | SiCa <sub>4</sub> Ba <sub>2</sub>   | 1.4.2                         | $\frac{6,0}{14,1}$                | $\frac{34,6}{57,2}$ | $\frac{59,4}{28,7}$ | 2,91                                            | 690                                                      | C5K35Ba60                       |
| 4                        | Ca-SiBa <sub>2</sub>                           | Ca+SiBa <sub>2</sub> ↔SiCaBa <sub>2</sub>                                           | SiCaBa <sub>2</sub>                 | 1.1.2                         | $\frac{8,2}{25,0}$                | $\frac{11,7}{25,0}$ | $\frac{80,1}{50,0}$ | 3,38                                            | 1160                                                     | C10K10Ba80                      |
| 5                        | Ba-SiCa <sub>2</sub>                           | Ba+SiCa <sub>2</sub> ↔SiCa <sub>2</sub> Ba                                          | SiCa <sub>2</sub> Ba                | 1.2.1                         | $\frac{11,4}{25,0}$               | $\frac{32,7}{50,0}$ | $\frac{55,9}{25,0}$ | 2,87                                            | 840                                                      | C10K35Ba55                      |
| 6                        | SiBa <sub>2</sub> -SiCa <sub>2</sub> -<br>CaBa | SiBa <sub>2</sub> +SiCa <sub>2</sub> +CaBa↔<br>↔SiCa <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub>   | SiCa <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub>   | 1.2.2                         | $\frac{7,4}{20,0}$                | $\frac{20,9}{40,0}$ | $\frac{71,7}{20,0}$ | 3,19                                            | 860                                                      | C10K20Ba70                      |
| сплавы на основе кремния |                                                |                                                                                     |                                     |                               |                                   |                     |                     |                                                 |                                                          |                                 |
| 1                        | SiBa-SiCa                                      | SiBa+SiCa↔Si <sub>2</sub> CaBa                                                      | Si <sub>2</sub> CaBa                | 2.1.1                         | $\frac{24,0}{50,0}$               | $\frac{17,2}{25,0}$ | $\frac{58,8}{25,0}$ | 3,03                                            | 1070                                                     | C25K15Ba60                      |
| 2                        | Si <sub>2</sub> Ba-Si <sub>2</sub> Ca          | Si <sub>2</sub> Ba+Si <sub>2</sub> Ca↔Si <sub>4</sub> CaBa                          | Si <sub>4</sub> CaBa                | 4.1.1                         | $\frac{38,8}{66,7}$               | $\frac{13,8}{16,7}$ | $\frac{47,4}{16,7}$ | 2,89                                            | 1130                                                     | C40K15Ba45                      |
| 3                        | Si <sub>4</sub> Ba-Si <sub>4</sub> Ca          | Si <sub>4</sub> Ba+Si <sub>4</sub> Ca↔Si <sub>8</sub> CaBa                          | Si <sub>8</sub> CaBa                | 8.1.1                         | $\frac{55,9}{80,0}$               | $\frac{10,0}{10,0}$ | $\frac{34,1}{10,0}$ | 2,74                                            | 1120                                                     | C55K10Ba35                      |
| 4                        | Si <sub>4</sub> CaBa-Si <sub>3</sub> Ca        | Si <sub>4</sub> CaBa+2(Si <sub>3</sub> Ca)↔<br>↔Si <sub>10</sub> Ca <sub>3</sub> Ba | Si <sub>10</sub> Ca <sub>3</sub> Ba | 10.3.1                        | $\frac{52,2}{71,6}$               | $\frac{22,3}{21,3}$ | $\frac{25,5}{7,1}$  | 2,51                                            | 1100                                                     | C50K25Ba25                      |

Продолжение таблицы

| сплавы на основе кремния |                                                           |                                                                                                                           |                                        |                            |                     |                     |                     |      |      |            |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------|------|------------|
| 1                        | 2                                                         | 3                                                                                                                         | 4                                      | 5                          | 6                   | 7                   | 8                   | 9    | 10   | 11         |
| 5                        | $\text{Si}_2\text{CaBa}-\text{Si}_2\text{Ca}-\text{SiCa}$ | $\text{Si}_2\text{CaBa}+\text{Si}_2\text{Ca}+2(\text{SiCa})\leftrightarrow\leftrightarrow\text{Si}_6\text{Ca}_4\text{Ba}$ | $\text{Si}_6\text{Ca}_4\text{Ba}$      | 6.4.1                      | $\frac{36,1}{54,5}$ | $\frac{34,5}{36,4}$ | $\frac{29,4}{9,1}$  | 2,48 | 1050 | C35K35Ba30 |
| 6                        | $\text{SiCaBa}-\text{SiCa}-\text{SiCa}_2$                 | $\text{SiCaBa}+\text{SiCa}+\text{SiCa}_2\leftrightarrow\leftrightarrow\text{Si}_3\text{Ca}_4\text{Ba}$                    | $\text{Si}_3\text{Ca}_4\text{Ba}$      | 3.4.1                      | $\frac{22,0}{37,5}$ | $\frac{42,0}{50,0}$ | $\frac{36,0}{12,5}$ | 2,51 | 1120 | C20K45Ba35 |
| сплавы на основе кальция |                                                           |                                                                                                                           |                                        |                            |                     |                     |                     |      |      |            |
| 1                        | $\text{SiCa}_4\text{Ba}_2-\text{SiCa}_3$                  | $\text{SiCa}_4\text{Ba}_2+2(\text{SiCa}_3)\leftrightarrow\leftrightarrow\text{Si}_3\text{Ca}_{10}\text{Ba}_2$             | $\text{Si}_3\text{Ca}_{10}\text{Ba}_2$ | 3.10.2                     | $\frac{11,0}{20,0}$ | $\frac{52,8}{66,8}$ | $\frac{36,2}{13,2}$ | 2,43 | 850  | C10K50Ba40 |
| 2                        | $\text{SiCa}_4\text{Ba}_2-\text{SiCa}_{12}$               | $\text{SiCa}_4\text{Ba}_2+\text{SiCa}_{12}\leftrightarrow\leftrightarrow\text{Si}_2\text{Ca}_{10}\text{Ba}_2$             | $\text{SiCa}_8\text{Ba}$               | 1.8.1<br>(Э <sub>1</sub> ) | $\frac{5,8}{11,1}$  | $\frac{66,0}{88,9}$ | $\frac{28,2}{11,1}$ | 2,21 | 650  | C5K65Ba30  |
| сплавы на основе бария   |                                                           |                                                                                                                           |                                        |                            |                     |                     |                     |      |      |            |
| 1                        | $\text{SiCa}_2\text{Ba}_4-\text{SiBa}_6$                  | $\text{SiCa}_2\text{Ba}_4+\text{SiBa}_6\leftrightarrow\leftrightarrow\text{Si}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_{10}$                | $\text{SiCaBa}_5$                      | 1.1.5<br>(Э <sub>2</sub> ) | $\frac{3,7}{14,0}$  | $\frac{5,3}{14,0}$  | $\frac{91,0}{72,0}$ | 3,59 | 550  | C5K5Ba90   |

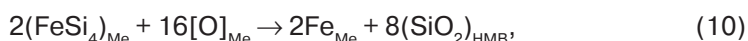
Примечания: \*трехзначные числа – стехиометрические коэффициенты тройных интерметаллидов: первые цифры – кремний, вторые – кальций, третьи – барий; \*\*С – кремний, К – кальций, Ба – барий

в жидкотекучее состояние с образованием модифицированных глобулярных неметаллических включений (МНВ):



содержащих (%мас.): 38,4 SiO<sub>2</sub> + 49,4 CaO + 12,2 BaO при основности 1,60 и температуре плавления 1400 °С. При модифицировании 1,0 кг/т силикатного стекла требуется 0,8 кг/т извести.

Раскислительная способность кремния в сплаве С55К10Бф35 повышается на 10–15 % при использовании ферросилиция ФС65 (FeSi<sub>4</sub>) в соответствии с реакцией:



или на модифицирование 1,0 кг/т кварцевого стекла по реакции (11) требуется 1,4 кг/т СО:



### Выводы

- Построена неизвестная ранее полигональная диаграмма системы Si–Ca–Ba, служащая системным классификатором сплавов силикокальцийбария.
- Установлено, что кальций и барий взаимно растворяются в жидком состоянии при температуре 750 °С с образованием интерметаллида стехиометрического состава CaBa (22,6/77,4), на базе которого образуются метастабильные сплавы кальцийбария.
- Представлен механизм получения углеродистых сплавов силикокальцийбария через последовательный ряд структурно-химических реакций восстановления углеродом компонентов рудного сырья с образованием промежуточных фаз – карбидов бария, кальция, кремния и газовой смеси: закись-окись углерода (C<sub>2</sub>O + CO).
- Показан механизм образования неметаллических включений при раскислении стали сплавами силикобария с образованием стекловидных продуктов типа кварцевого стекла.
- Предложен механизм перевода стекловидных силикатов, образующих хрупкие неметаллические включения, в глобулярные за счет присадок извести при заданном соотношении стекло:известь как 1: (1,5–2,0).



### Список литературы

1. Белов Б. Ф. Метод побудови полігональних діаграм стану потрійних металургійних систем / Б. Ф. Белов, И. Д. Буга, А. І. Троцан та ін. // Свідectво про реєстрацію авторського права на твір 48344 від 18.03.2013.
2. Вахабов А. В. Систематизация видов взаимодействия в двойных системах на основе кальция, стронция, бария / А. В. Вахабов, В. Н. Вигдорович, Т. Д. Джурев // Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. – М.: Наука, 1973. – С. 121–124.
3. Структуры двойных сплавов. Справочник / М. Хансен и К. Андерко. – М., 1962. – Т. 1. – С. 291–292.
4. Мирошниченко И. С. Кристаллизация метастабильных фаз и метастабильные диаграммы состояния / Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем. – М.: Наука, 1973. – С. 130–135.

5. Сплав кремнію з кальцієм. ПУ № 89504, С21С7/06, опубл. 25.04.2014, Бюл. № 8.
6. Сплав кремнію з барієм. ПУ № 93964, С21С7/06, опубл. 27.10.2016, Бюл. № 20.
7. Рябчиков И. В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение / И. В. Рябчиков, В. С. Мизин, В. В. Андреев. – Челябинск: ЮурГу, 2013. – 295 с.



## References

1. Belov, B. F., Buha, Y. D., Trotsan A. I. et al. Metod pobudovy polihonalnykh diahram stanu potriynykh metalurhiinykh system [The method of motivating the polygonal dyagrams will become the post-production metal systems]. Svidotstvo pro reiestratsiiu avtorskoho prava na tvir 48344 vid 18.03.2013 [in Ukrainian].
2. Vakhabov, A. V., Vigdorovich, V. N., Dzhuraev, T. D. (1973) Sistematizatsiya vidov vzaimodeystviya v dvoynykh sistemakh na osnove kal'tsiya, strontsiya, bariya [Systematization of types of interaction in binary systems based on calcium, strontium, barium]. Obshchie zakonomernosti v stroenii diagramm sostoyaniya metallichesikh sistem. Moscow: Nauka, pp. 121–124 [in Russian].
3. Khansen, M. & Anderko, K. (eds) (1962) Struktury dvoynykh splavov. Spravochnik [The structures of binary alloys. Directory]. Moscow, T. 1, pp. 291–292 [in Russian].
4. Miroshnichenko, I. S. (1973) Kristallizatsiya metastabilnykh faz i metastabilnye diagrammy sostoyaniya [Crystallization of metastable phases and metastable state diagrams]. Obshchie zakonomernosti v stroenii diagramm sostoyaniya metallichesikh sistem. Moscow: Nauka, pp. 130–135. [in Russian].
5. Splav kremniyu z kal'tsiyem [Alloy silicon with calcium]. PU № 89504, S21S7/06, opubl. 25.04.2014, Byul. № 8 [in Ukrainian].
6. Splav kremniyu z bariyem [Alloy silicon in barium]. PU № 93964, S21S7/06, opubl. 27.10.2016, Byul. № 20 [in Ukrainian].
7. Ryabchikov, I. V., Mizin, V. S., Andreev, V. V. (2013) Kremnistye ferrosplavy i modifikatory novogo pokoleniya. Proizvodstvo i primeneniye [Siliceous ferroalloys and modifiers of a new generation. Production and application]. Chelyabinsk: YuurGu, 295 p. [in Ukrainian].

Поступила 25.10.2017

\*\*\*\*\*

## ПОЗДРАВЛЯЕМ

директора Физико-технологического института  
металлов и сплавов НАН Украины,  
доктора технических наук

**АНАТОЛИЯ ВАСИЛЬЕВИЧА  
НАРИВСКОГО**

с избранием член-корреспондентом НАН Украины  
и желаем новых творческих свершений !

Администрация и коллектив  
ФТИМС НАН Украины

\*\*\*\*\*