

Б. Ф. Бєлов, А. І. Троцан, О. В. Власова

Інститут проблем матеріалознавства НАН України, м. Київ

РОЗВИТОК СТРУКТУРО-ХІМІЧНИХ ЗАСАД ПРОЦЕСІВ РАФІНУВАННЯ ЗАЛІЗО-ВУГЛЕЦЕВИХ РОЗПЛАВІВ СИЛІКАТАМИ МАГНІЮ MgO-SiO₂ ТА СПЛАВАМИ СИЛІКО-МАГНІЮ Mg-Si

Структурно-хімічний аналіз дуплекс-систем виконували за допомогою полігональних діаграм стану бінарних оксидних фаз (силікати ЛЗМ) та бінарних сплавів кремнію із ЛЗМ (силіциди ЛЗМ). Полігональні діаграми побудовані графічно-аналітичним методом (ПДС-метод, [1]) у всьому інтервалі концентрації твердих та рідких вихідних компонентів. Геометричний образ полігональних діаграм (ПДС) залежить від первинної проміжної фази (ППФ), умови утворення якої – стехіометричний та хімічний склади, температури утворення та плавлення, область гомогенності твердих та рідких розчинів, визначаються за критеріями феноменологічної теорії будови металургійних фаз (теорія МГС-фаз, [2]).

В даній роботі приводяться результати подальшого розвитку структурно-хімічних засад процесів рафінування залізо-вуглецевих розплавів [3,4] з використанням полігональної діаграми MgO-SiO₂. Встановлено, що ПДС MgO-SiO₂ включає послідовний ряд проміжних фаз: MgO → 4MgO-SiO₂ → 3MgOSiO₂(E₁) → 2MgOSiO₂(ППФ) → MgOSiO₂ → 2MgO3SiO₂ (E₂) → MgO2SiO₂ → MgO3SiO₂ (M₁) → MgO6SiO₂ (M) → MgO24SiO₂ (M₂) → SiO₂, що містить евтектичні (E₁, E₂), монотектичні (M₁, M, M₂) фази, енстатит, форстерит, а також купол незмішуваності у рідкому стані з критичною точкою при температурі 2200 °C [5].

Критична точка купола незмішуваності відповідає стехіометричному складу силікату магнію MgO6SiO₂, що утворюється в рідкому стані при температурі 1600 °C [6] і існує у трьох модифікаціях: поліедрична (L_{M^{пд}}), полігональна (L_{M^{пр}}) та розупорядкована (L_{M^{паз}}). Купол незмішуваності обмежують дві рідини (L_{M₁}) на базі монотектичної фази MgO3SiO₂ та (L_{M₂}) на базі MgO24SiO₂. Лінія ліквідус проходить через сингулярні точки: P₂ (температура плавлення периклазу - MgO) → E₁ → 2P → E₂ → M₂ → M → M₁ → K₅. На класичній діаграмі існують дві евтектики - форстерит (2MgOSiO₂) і енстатит (MgOSiO₂).

Нами показано, що класифікація силікатів магнію містить стехіометричний та

хімічний склад, умовні позначення, температури утворення та плавлення. Форстерит плавиться конгруентно при температурі 1900 °C та існує в рідкому стані (L_{2p}), енстатит (PK) плавиться інконгруентно в інтервалі 1550 – 1900 °C, евтектичні точки при температурах 1800 °C (E_1) та 1550 °C (E_2).

Проміжні фази в області гомогенності є моно- або двоструктурними вище (M) або нижче (D) температур їх утворення: M – неперервний, D – періодичний тверді розчини змінного складу.

Встановлено, що первинна проміжна фаза (ППФ) відповідає складу форстериту, що утворюється в твердому стані з поліедричною коміркою (ПДК) з 14 частинок і відносною щільністю упаковки $MgO = 0,0009$. У рідкому стані форстерит утворює ПГК із 7 частинок та щільністю упаковки $S_o=0,0118$. Область гомогенності твердих розчинів форстериту при температурах 1400 – 1800 °C існує в межах 33,3 – 60,0 % SiO_2 . У рідкому стані форстерит є розчином змінного складу в інтервалі температур 2200 – 2800 °C при вмісті MgO від 10,0 до 100,0 мас. %.

Вторинні фази утворюються в твердому - енстатит з ПДК з 20 частинок і $V_o=0,0012$, евтектичні та монотектичні фази утворюються та існують у рідкому стані з менш щільною упаковкою.

Системним класифікатором сплавів силікомагнію є полігональна діаграма стану бінарної системи магній-кремній, що представлена в [4] ПДС $Mg-Si$ включає послідовний ряд 9 проміжних фаз - інтерметалідів $Mg \rightarrow Mg_{24}Si (E_1) \rightarrow Mg_4Si \rightarrow Mg_3Si \rightarrow Mg_2Si (ППФ) \rightarrow Mg_5Si (Э_2) \rightarrow MgSi_2 \rightarrow MgSi_3 \rightarrow MgSi_6 \rightarrow Mg_2Si_{24}$. На противагу класичній діаграмі [6,7], де представлено інтерметалід та дві евтектики.

Нами же приведено класифікацію сплавів силікомагнію, що включає хімічні реакції утворення інтерметалідів у лінійних системах, стехіометричний та хімічний склад, температури утворення та плавлення, а також умовний марочний склад сплавів (Si - кремній, Mg - магній), який відповідає твердим розчинам змінного складу на основі інтерметалідів.

Первинною фазою є Mg_2Si , що утворює СІМ-комплекси з мінімальною кількістю частинок $N = 6$ для ПГК та $N = 12$ для ПДК та максимальною щільною упаковкою $S_o=0,0020$ для ПГК та $V_o=0,0002$ для ПДК.

Геометричні параметри СІМ-комплексів розраховані за квантово-механічними параметрами атомів магнію та кремнію для заданого типу хімічного зв'язку. На відміну від оксидних фаз, що мають іонний тип хімічного зв'язку, інтерметаліди характеризуються метало-ковалентним типом хімічного зв'язку. Металевий зв'язок характерний для атомів магнію, а ковалентний для кремнію. У рідкому стані сплави мають лише металевий тип

зв'язку Mg-Mg, Si-Si і Mg-Si, бо кремній за температури 1200 °С стає металевим провідником [8, 9]. У твердих сплавах силікомагнію металевий зв'язок зберігається тільки для магнію, тоді як зв'язок Si-Si та Mg-Si залишається ковалентним.

Довжина хімічного зв'язку (ДЗ, нм) є основним параметром, що визначає термодинамічну стабільність неметалевих та металевих фаз. ДЗ розраховується з рівнянь квантової механіки для заданого типу зв'язку [4]. Металічний зв'язок для атомів магнію складає $DZ_{мет} = 2 R^{\circ}_{Mg} = 0,080$ нм, для кремнію $DZ_{мет} = 2 R^{\circ}_{Si} = 0,102$ нм, для магнію-кремнію $DZ_{мет} = R^{\circ}_{Mg} + R^{\circ}_{Si} = 0,091$ нм. Ковалентний зв'язок для кремнію становить $DZ_{ков} = 4 R^{\circ}_{Si} = 0,204$ нм, для магній-кремній $DZ_{ков} = 2 (R^{\circ}_{Mg} R^{\circ}_{Si}) = 0,182$ нм.

Встановлені параметри хімічного зв'язку для оксидів з іонним типом зв'язку, для рідких сплавів силікомагнію, що мають металевий тип хімічного зв'язку та для твердих сплавів, що мають метало-ковалентний зв'язок. Побудовані полігональні діаграми систем Mg-Si та MgO-SiO₂, встановлено послідовні ряди проміжних фаз для цих систем, а також структурні характеристики фаз. Визначені хімічні реакції утворення інтерметалідів у системі Mg-Si, їх стехіометричний склад, температури утворення та плавлення. Для сплавів силікомагнію визначено умовний марочний склад, що відповідає твердим розчинам змінного складу на основі інтерметалідів. Представлені результати структурно-хімічного аналізу дуплекс-системи MgO-SiO₂-Mg-Si дозволяють розкрити механізми процесів десульфурзації, визначити адсорбційну ємність щодо сірки окисульфідних фаз, що утворюються при використанні сплавів силікомагнію, та розробити технології десульфурзації доменного чавуну при виплавці та ковшовій обробці пічними (горновими) шлаками, магнієм та його сплавами з кремнієм.

Література

1. Белов Б.Ф. Методика построения полигональных диаграмм состояния бинарных металлургических систем/ Б.Ф. Белов, А.И. Троцан, П.С. Харлашин, Ф.С. Крейденко// Свідоцтво прав автора на твір. – ПА № 2825 від 14.03.2000.
2. Белов Б.Ф. Структуризация металлургических фаз в жидком и твердом состоянии/ Б.Ф. Белов, А.И. Троцан, П.С. Харлашин // Изв.ВУЗов. Ч.М. – 2002. – №4. – С. 70-75.
3. Белов Б.Ф. Структурно-химические основы процессов рафинирования железоуглеродистых расплавов / Б.Ф. Белов, А.И. Троцан, Я.П. Карликова // Мариуроль: ПГТУ, 2018, - 184 с.
4. Белов Б.Ф. Аналіз структурно-хімічного стану дуплекс-систем силікати-силіциди

лужно-земельних металів. Б. Ф. Белов, А. І. Троцан, О.В. Власова. Процеси лиття. 2022. - №4 (150).С. 3-12.

5. Атлас шлаков. Справочник, (пер. с нем.) // М.: Металлургия. – 1985. – 208 с.

6. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. Акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. – 1976. –1008 С.

7. Хансен М., Андерко КМ. Структура двойных сплавов. М: Металлургиздат, 1962. – т. 2. – 1488с.

8. Куцова В.З. Структурные превращения в кремнии и их влияние на кристаллизацию силуминов / В.З. Куцова, К.И. Узлов // Теория и практика металлургии, 1997. – №2. – С. 19-23.

9.Туровский Б.М. Исследование температурной зависимости вязкости расплавленного кремния/ Б.М. Туровский, И.И. Иванова // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974. – №12. – С. 2108-2111.

УДК 621.746.58+669.33

Б. Ф. Белов, А. І. Троцан, О. В. Власова

Інститут проблем матеріалознавства НАН України, м. Київ

РОЗРОБКА НАУКОВИХ ЗАСАД ПРОЦЕСІВ РАФІНУВАННЯ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ РОЗПЛАВІВ ПЛАВИЛЬНИМИ ШЛАКАМИ ТА СПЛАВАМИ МАГНІЮ

В даний час інтенсивно розвивається теорія асоційованих розчинів, що складаються з іонно-молекулярних комплексів заданого складу, які знаходяться в динамічній рівновазі з вільними мономерними компонентами [1].

Квазіполікристалічна модель [2] представляє структуру рідини у вигляді кристалоподібних кластерів з ближнім порядком і розпорядкованої міжкластерної зони зі статистичним розподілом атомів (іонів), що знаходяться в динамічній рівновазі, сума відносних часток яких дорівнює одиниці.

Теорія будови металургійних розплавів за моделлю гармонійних структур речовини (теорія МГС - фаз, [3]) розглядає рідину як ансамбль різноупорядкованих та різномірних структурних елементів, що складаються з трьох-, двох-, моно- та нульмірних статистичних утворень, стабільних у заданому інтервалі температур [4].