

УДК 669.046.55:669.14

к.т.н. Белов Б. Ф.,  
 д.т.н. Бабанин А. Я.  
 (ДонНАСА, г. Макеевка, ДНР),  
 д.т.н. Пономаренко А. Г.,  
 Абакумов И. А.  
 (ДонНТУ, г. Донецк, ДНР)

## КЛАССИФИКАЦИЯ СПЛАВОВ СИЛИКОКАЛЬЦИЯ И МЕХАНИЗМ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ

На основании результатов проведённых исследований выполнена и представлена классификация силицидов кальция в твёрдом и жидком состоянии. Представленная классификация и структуризация характеризует структурно-химическое состояние как равновесных, так и промежуточных фаз данной системы. Представлен и описан механизм рафинирования стали и модифицирования неметаллических включений с указанием конкретных параметров процесса.

**Ключевые слова:** силициды кальция, структурно-химическое состояние, металлическая Si-Ca система.

**Проблема и её связь с научными и практическими задачами.** Силициды кальция являются термодинамической системой процессов окисления сплавов силикокальция при раскислении стали. В настоящее время металлическая Si-Ca система изучена в недостаточной степени, отсутствие данных о структурно-химических изменениях силицидов кальция в стабильных и промежуточных фазах является серьёзной проблемой в совершенствовании и разработке новых технологий.

Поэтому исследование и изучение металлической Si-Ca системы на предмет изменения её структурно-химического состояния в зависимости от температуры применительно к разработке более наукоёмких и эффективных технологий рафинирования и микролегирования стали для перевода её качества на более высокий уровень является актуальной и необходимой задачей.

**Постановка задачи.** Имеющиеся данные по результатам исследования вышеуказанной системы основаны на закономерностях равновесной термодинамики, лежащей в основе существующего классического материаловедения. Данные результаты имеют значительные неточности и являются неприемлемыми в связи с но-

выми представлениями о физико-химических процессах, протекающих в жидком металле на наноуровне и преимущественно в стохастическом состоянии.

Это является существенной проблемой, не позволяющей управлять процессом образования неметаллических включений и обеспечения их заданного структурно-химического состояния, которое определяет уровень качества, механических и служебных свойств металлопродукции.

Задачей данной работы является исследование структурно-химического состояния металлической Si-Ca системы.

**Изложение материала и его результаты.** Системным классификатором сплавов силикокальция является полигональная диаграмма системы «кремний-кальций», построенная ПДС-методом (полигональная диаграмма состояния Ca-Si) [1], представленная на рисунке 1, а основные её параметры — в таблице 1. Данная ПДС включает последовательный ряд 9-ти промежуточных фаз — силицидов кальция:  $\text{Ca} \rightarrow \text{CaO}_{12}\text{Si}(\text{Э}) \rightarrow \text{Ca}_4\text{Si} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Si} \rightarrow \text{CaSi} \rightarrow \text{CaSi}_2 \rightarrow \text{CaSi}_3 \rightarrow \text{CaSi}_4 \rightarrow \text{CaSi}_6 \rightarrow \text{CaSi}_{24} \rightarrow \text{Si}$ . Первичной фазой является двухкальциевый силицид —  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , образующийся при восстановлении первичного си-

ликата кальция  $2\text{CaOSiO}_2$ , существующего ПДС  $\text{CaO-SiO}_2$  (рис. 1).

Первичная промежуточная фаза ПДС  $\text{Ca-Si}$  разделяет на две подсистемы  $\text{Ca-Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{Si-Ca}_2\text{Si}$ , в которых образуются вторичные фазы в твёрдом или жидком состоянии.  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и  $\text{CaSi}$  двух модификаций ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) образуются в твёрдом состоянии и плавятся конгруэнтно. На линии ликвидуса (жирная линия) в сингулярных точках  $\text{C}_3 \rightarrow \text{Э} \rightarrow 2\text{C}^\circ \rightarrow \text{K}^\circ \rightarrow 2\text{K} \rightarrow 3\text{K} \rightarrow \text{K}_5$  находятся фазы, которые плавятся конгруэнтно и существуют в области гомогенности жидкого состояния  $\text{L}_\text{C}^{\text{ПД}} \rightarrow \text{Э}^\text{Ж} \rightarrow \text{L}_{2\text{C}} \rightarrow \text{L}_{\text{KC}} \rightarrow \text{L}_{2\text{K}} \rightarrow \text{L}_{3\text{K}} \rightarrow \text{L}_\text{K}^{\text{ПД}}$ , соответственно.

При температурах ниже ликвидуса находятся твёрдые растворы — моноструктурные (М) и двухструктурные (Д) выше или ниже температуры их образования:  $\text{M}_{4\text{C}}/\text{D}_{4\text{C}} \rightarrow \text{D}_{2\text{C}} \rightarrow \text{D}_{\text{KC}} \rightarrow \text{D}_{2\text{K}} \rightarrow \text{D}_{3\text{K}} \rightarrow \text{M}_{4\text{K}}/\text{D}_{4\text{K}} \rightarrow \text{M}_{6\text{K}}/\text{D}_{6\text{K}} \rightarrow \text{M}_{24\text{K}}/\text{D}_{24\text{K}}$ .

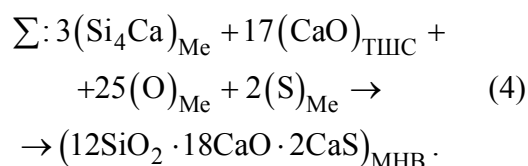
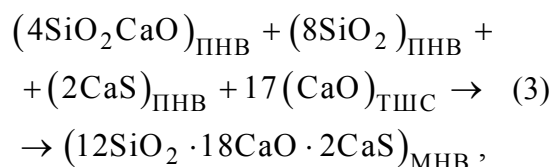
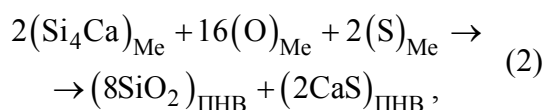
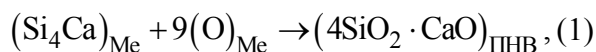
Эвтектика (Э) существует в жидком состоянии ( $\text{Э}_\text{ж}$ ) и при охлаждении распадается на исходные компоненты с образованием двухструктурного твёрдого ( $\text{Э}_\text{т}$ ) раствора [2].

Для исходных компонентов структурные превращения происходят при заданных температурах в результате тепловых (термических) воздействий или при взаимодействии с промежуточными фазами (химические). Для кальция:  $\text{C}_\alpha \rightarrow \text{C}_\beta \rightarrow \text{C}_\gamma$  в твёрдом состоянии и  $\text{L}_\text{C}^{\text{ПД}} \rightarrow \text{L}_\text{C}^{\text{ПГ}} \rightarrow \text{L}_\text{C}^{\text{РАЗ}}$  в жидкости. Для кремния:  $\text{K}_\alpha \rightarrow \text{K}_\beta \rightarrow \text{K}_\gamma \rightarrow \text{K}_\delta \rightarrow \text{K}_\chi$  в твёрдом и в жидкости  $\text{L}_\text{K}^{\text{ПД}} \rightarrow \text{L}_\text{K}^{\text{ПГ}} \rightarrow \text{L}_\text{K}^{\text{РАЗ}}$ . Температура при  $\text{C}_1$  отвечает полиморфному превращению  $\alpha\text{-Ca} \rightarrow \beta\text{-Ca}$  при  $450^\circ\text{C}$  [3],  $\text{C}_2$  — химическая точка в результате взаимодействия кальция с  $\text{Ca}_4\text{Si}$  при  $600^\circ\text{C}$ , остальные точки от температуры плавления ( $\text{C}_3 = 850^\circ\text{C}$ ) до точки кипения ( $\text{C}_6 = 1500^\circ\text{C}$ ) отвечают структурным переходам  $\text{L}_{\text{ПД}} \rightarrow \text{L}_{\text{ПГ}} \rightarrow \text{L}_{\text{РАЗ}}$ . Температуры для кремния в точках  $\text{K}_1$  ( $450^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow \text{K}_2$  ( $700^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow \text{K}_3$  ( $800^\circ\text{C}$ ) относятся к структурным превращениям в результате химических взаимодействий кремния с промежуточными фазами. Температура в точке  $\text{K}_4$  ( $1200^\circ\text{C}$ ) отвечает переходу «полупроводник–металл» [4, 5]. Выше точки плавления

$\text{K}_5$  ( $1420^\circ\text{C}$ ) при  $1500^\circ\text{C}$  (т.  $\text{K}_6$ ) и при  $1600^\circ\text{C}$  (т.  $\text{K}_7$ ) происходят структурные превращения  $\text{L}_{\text{ПА}} \rightarrow \text{L}_{\text{ПГ}} \rightarrow \text{L}_{\text{РАЗ}}$  в жидком кремнии [6]. Вставка на рисунке 1 [7] включает интерметаллиды  $\text{Ca}_2\text{Si} \rightarrow \text{CaSi} \rightarrow \rightarrow \text{Ca}_3\text{Si}_4 \rightarrow \text{CaSi}_2$ , которые представлены ПДС  $\text{Si-Ca}$ . Интерметаллид  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  является твёрдым раствором на базе  $\text{CaSi}$ .

Механизм рафинирования, образования и модифицирования (глобуляризация) неметаллических включений исследован в рамках теории МГС-фаз стохастическим анализом [8] последовательного ряда структурно-химических реакций раскисления и десульфурации стали.

При использовании сплавов силикокальция марки СК25 ( $\text{Si}_4\text{Ca}$ ) и обожжённой извести ( $\text{CaO}$ )<sub>ТШС</sub> структурно-химические реакции рафинирования представлены последовательным рядом:



Реакции (1, 2) — раскисление и десульфурация стали с образованием первичных неметаллических включений (ПНВ), реакция (3) — модифицирование неметаллических включений (МНВ) при взаимодействии ПНВ и извести с образованием оксисульфидной фазы эвтектического состава типа ранкинит  $2\text{SiO}_2 \cdot 3(\text{CaO} + \text{CaS})$  на ПДС  $\text{CaO-SiO}_2$ . При температурах металлического расплава эвтектическая фаза существует в жидком состоянии и сохраняет глобулярную форму когерентно связанную с металлической матрицей.

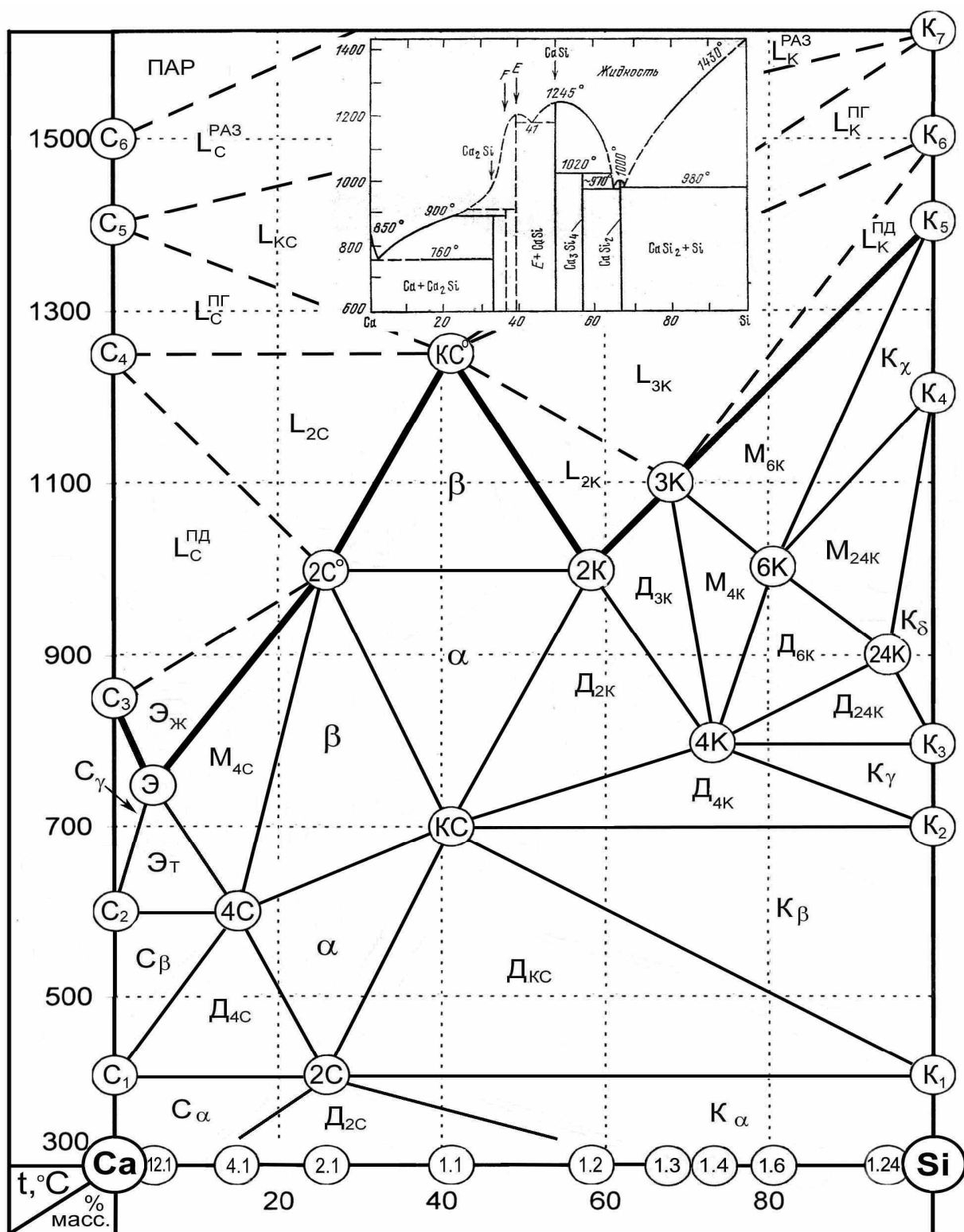


Рисунок 1 Полигональная диаграмма состояния системы «кальций-кремний»

## МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Таблица 1

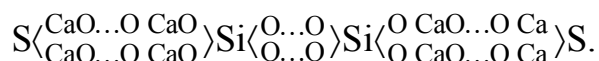
## Классификация сплавов силикокальция

№ п/п	Промежуточные фазы									
	Линейные системы	Химические реакции	Стехиометрический состав	Услов. обозначения	Химический состав, масс. %		*Температура, °С		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Марочный состав
					Si	Si/Ca	образования	плавления		
1	Si-Ca	$Si+2Ca \leftrightarrow SiCa_2$ $3(SiCa_2) \leftrightarrow SiCa_3+2(SiCa)$	SiCa <sub>2</sub>	1,2(2К)	25,9	0,35	450 н.д.	1000 н.д.	1,76	C25K75
2	Ca-SiCa <sub>2</sub>	$SiCa_2+2Ca \leftrightarrow SiCa_4$	SiCa <sub>4</sub>	1,4(4К)	14,9	0,18	600 н.д.	н.д.	1,67	C15K85
3	Ca-SiCa <sub>4</sub>	$8Ca+SiCa_4 \leftrightarrow SiCa_{12}$	SiCa <sub>12</sub>	1,12(Э)	5,5	0,06	750 760	750 760	1,60	C5K95
4	Si-SiCa <sub>2</sub>	$Si+SiCa_2 \leftrightarrow 2(SiCa)$ $4(SiCa) \leftrightarrow SiCa_2+Si_3Ca_2$	SiCa	1,1(СК)	41,2	0,70	700 н.д.	1250 1245	1,90	C40K60
5	SiCa-Si <sub>4</sub> Ca	$2(SiCa)+Si_4Ca \leftrightarrow 3(Si_2Ca)$ $3(Si_2Ca) \leftrightarrow Si_3Ca_2+Si_5Ca$	Si <sub>2</sub> Ca	2,1(2С)	58,3	1,40	1000 1000	1000 1000	2,04	C60K40
6	Si-SiCa	$3Si+SiCa \leftrightarrow Si_4Ca$	Si <sub>4</sub> Ca	4,1(4С)	73,7	2,8	800 н.д.	н.д.	2,18	C70K30
7	Si-Si <sub>4</sub> Ca	$20Si+Si_4Ca \leftrightarrow Si_{24}Ca$ $Si_{24}Ca \leftrightarrow 18Si+Si_6Ca$	Si <sub>24</sub> Ca	24,1(24С)	97,3	36,0	900 н.д.	н.д.	2,38	C95K5
8	Si <sub>2</sub> Ca-Si <sub>4</sub> Ca	$Si_2Ca+Si_{24}Ca \leftrightarrow 2(Si_6Ca)$	Si <sub>6</sub> Ca	3,1(3С)	67,7	2,1	1100 н.д.	1100 н.д.	2,12	C65K35
9	Si <sub>4</sub> Ca-Si <sub>24</sub> Ca	$9(Si_4Ca)+Si_{24}Ca \leftrightarrow 10(Si_6Ca)$	Si <sub>6</sub> Ca	6,1(6С)	80,8	4,2	1000 н.д.	н.д.	2,24	C80K20

Суммарная реакция (4) материального баланса позволяет рассчитать количество присадочных материалов, степень раскисления, десульфурации, а также состав и количество МНВ. При расходе сплава СК25 в количестве 1,0 кг/т потребуется 2,0 кг/т  $(\text{CaO})_{\text{ТШС}}$  для удаления 870 ppm кислорода + 140 ppm серы и 4,1 кг/т МНВ.

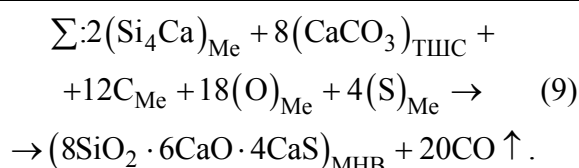
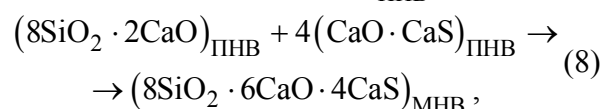
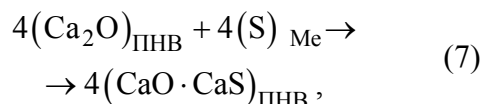
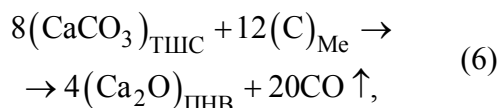
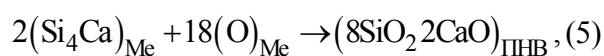
Химический состав (масс.%) МНВ:  $38,5\text{SiO}_2 + 53,8\text{CaO} + 7,7\text{CaS}$  при основном  $B = \text{CaO} + \text{CaS}/\text{SiO}_2 = 1,6$ ; адсорбционная ёмкость (масс.%) по сере  $A_S = 3,42$ , по кислороду  $A_O = 21,4$ .

МНВ стехиометрического состава  $12\text{SiO}_2 \cdot 18\text{CaO} \cdot 2\text{CaS}$  содержит 76 частиц (N) в структурной формуле  $\text{Si}_{12}\text{Ca}_{20}\text{O}_{42}\text{S}_2$ , которая представлена полигональной ячейкой (ПГЯ) СИМ-комплекса (сокращённая форма записи):



Геометрические параметры, рассчитанные по орбитальным радиусам модели ром-атома для ионного типа химической связи  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ , составляют: длина  $L_{\text{ПГЯ}} = 4,43$  нм; площадь  $S_{\text{ПГЯ}} = 0,885$  нм<sup>2</sup> и относительная плотность упаковки  $S_0 = S_{\text{ПГЯ}}/N = 0,0116$ .

При замене гигроскопичной обожжённой извести воздушно-сухим известняком  $\text{CaCO}_3$  структурно-химические реакции рафинирования представляют последовательный ряд:

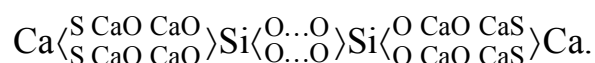


Реакция (5) — раскисление с образованием первичных неметаллических включений — силикатов кальция. Реакция (6) — разложение известняка в присутствии углерода с образованием активированной извести — низшего оксида кальция —  $\text{Ca}_2\text{O}$  с высокой химической активностью к сере в раскислённом металле (реакция 7). Реакция (8) — образование модифицированных МНВ при взаимодействии первичных неметаллических включений (ПНВ).

Суммарная реакция (9) материального баланса определяет расход присадочных материалов и степень рафинирования. При расходе 1,0 кг/т СК25 +  $2,63\text{CaCO}_3 + 0,42\text{C}$  удаляется 940 ppm  $(\text{O})_{\text{Me}} + 420$  ppm  $(\text{S})_{\text{Me}}$  с образованием 3,63 МНВ +  $0,56\text{CO}$ . Окись углерода способствует перемешиванию и усреднению состава металлического расплава, а также восстановлению оксидов железа и марганца в шлаке и образованию теплового экрана на его поверхности при дожигании в воздушной атмосфере.

Химический состав МНВ (масс.%):  $43,5\text{SiO}_2 + 30,4\text{CaO} + 26,1\text{CaS}$  при основном  $B = 1,3$ ;  $A_S = 11,6$ ;  $A_O = 26,1$ .

МНВ стехиометрического состава  $8\text{SiO}_2 \cdot 6\text{CaO} \cdot 4\text{CaS}$  содержит 44 частицы в структурной формуле  $\text{Si}_8\text{Ca}_{10}\text{O}_{22}\text{S}_4$  полигональной ячейки СИМ-комплекса:



Геометрические параметры ПГЯ:  $L_{\text{ПГЯ}} = 3,12$  нм;  $S_{\text{ПГЯ}} = 0,625$  нм<sup>2</sup>;  $S_0 = 0,0142$ .

Сопоставленный анализ рафинирования стали сплавами силикокальция марки СК25, отвечающего составу твёрдого раствора на базе интерметаллида  $\text{Si}_4\text{Ca}$ , существующего на ПДС Ca-Si, показывает высокую эффективность использования известняка в смеси с углеродистыми материалами при соотношении  $\text{C}:\text{CaCO}_3 = 1:(5,0-6,0)$  вместо обожжённой извести с образованием жидкоподвижных окисульфидных фаз при температурах металлического расплава и глобулярных в твёрдом металле. Глубина раскисления увеличивается на 70 % при сокращении количества неметаллических включений на 10–15 %.

**Выводы и направление дальнейших исследований.** Таким образом, в результате проведённых исследований выполнена и представлена классификация по химическому составу и структуризация по структурному состоянию силицидов кальция в твёрдом и жидком состоянии.

Представленная классификация и структуризация силицидов кальция характеризует структурно-химическое состояние как равновесных, так и промежуточных фаз данной системы. Кроме того, представлен и описан механизм рафинирования стали и модифицирования неметаллических включений с указанием конкретных параметров процесса. Применение полученных результатов исследований позволяет оптимизировать обработку ста-

ли сплавами кальция. В частности, показана высокая эффективность использования известняка в смеси с углеродистыми материалами при соотношении  $C:CaCO_3 = 1:(5,0-6,0)$  вместо обожжённой извести, обеспечивающего образование неметаллических включений в виде жидкоподвижных оксисульфидных фаз при температурах металлического расплава и глобулярных в твёрдом металле. Глубина раскисления увеличивается на 70 % при сокращении количества неметаллических включений на 10–15 %.

Целесообразно проведение дальнейших исследований в этом направлении для отработки данной технологии в промышленных условиях.

#### Библиографический список

1. Пат. № 89504 Украины, С21С7/06. Сплав кремнію з кальцієм / Б. Ф. Белов. — Оубл. 25.04.14, Бюл. № 8.
2. Залкин, В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления [Текст] / В. М. Залкин. — М.: Металлургия. — 1987. — 152 с.
3. Краткий справочник по химии / под общ. ред. чл.-кор. АН УССР О. Д. Куриленко. — [4-е изд., испр. и доп.]. — К.: Наукова думка, 1974. — 992 с.
4. Вейнов, А. М. Твердофазные превращения в заэвтектических силуминах [Текст] / А. М. Вейнов, Р. Е. Великоцкий // Металловедение и термическая обработка металлов: материалы научно-технической конференции. — Донецк, 1996. — С. 86–87.
5. Куцова, В. З. Структурные превращения кремния и их влияние на кристаллизацию силуминов [Текст] / В. З. Куцова, К. И. Узлов // Теория и практика металлургии. — 1997. — № 2. — С. 19–23.
6. Туровский, Б. М. Исследование температурной зависимости вязкости расплавленного кремния [Текст] / Б. М. Туровский, И. И. Иванова // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. — 1974. — № 12. — С. 19–23.
7. Хансен, М. Структура двойных сплавов [Текст] / М. Хансен, К. М. Андерко. — М.: Металлургиздат, 1962. — 1608 с.
8. Белов, Б. Ф. Аналіз стохастичних металургійних за допомогою балансових рівнянь сумарних структурно-хімічних реакцій [Текст] / Б. Ф. Белов, А. І. Троцан, І. Л. Бродецкий та ін. // Свідоцтво прав автора на твір. — ПА № 54359 від 02.04.2014.

© Белов Б. Ф.  
 © Бабанин А. Я.  
 © Пономаренко А. Г.  
 © Абакумов И. А.

*Рекомендована к печати к.т.н., проф., зав. каф. МЧМ ДонГТУ Куберским С. В.,  
 д.т.н., проф., зав. каф. АДА ДонНАСА Брачуном В. И.*

Статья поступила в редакцию 20.11.19.

**к.т.н. Бєлов Б. Ф.** (ДонНАБА, м. Макіївка, ДНР, *belosvet100mail.ru*), **д.т.н. Бабанін А. Я.** (ДонНАБА, м. Макіївка, ДНР, *bay1957@mail.ua*), **д.т.н. Пономаренко А. Г.** (ДонНТУ, м. Донецьк, ДНР), **Абакумов І. А.** (ДонНТУ, м. Донецьк, ДНР, *pervuhin.mitya@yandex.ru*)  
**КЛАСИФІКАЦІЯ СПЛАВІВ СИЛІКОКАЛЬЦІЮ ТА МЕХАНІЗМ РАФІНУВАННЯ СТАЛІ**

*На підставі результатів проведених досліджень виконано і подано класифікацію силіцидів кальцію в твердому і рідкому стані. Представлена класифікація і структуризація характеризує структурно-хімічний стан як рівноважних, так і проміжних фаз даної системи. Представлено і описано механізм рафінування сталі і модифікування неметалевих включень із зазначенням конкретних параметрів процесу.*

**Ключові слова:** силіциди кальцію, структурно-хімічний стан, металева Si-Ca система.

**PhD in Engineering Belov B. F.** (DonNABA, Makeyevka, DPR, *belosvet100mail.ru*), **Doctor of Technical Sciences Babanin A. Ya.** (DonNABA, Makeyevka, DPR, *bay1957@mail.ua*), **Doctor of Technical Sciences Ponomarenko A. G.** (DonNTU, Donetsk, DPR), **Abakumov I. A.** (DonNTU, Donetsk, DPR, *pervuhin.mitya@yandex.ru*)

**CLASSIFICATION OF SILICOCALCIUM ALLOYS AND MECHANISM OF STEEL REFINING**

*The classification of calcium silicides in solid and liquid state is performed and presented on the basis of the research results. The presented classification and structuring characterize the structural and chemical state of both equilibrium and intermediate phases of the system. The mechanism of steel refining and modification of non-metallic inclusions with the indication of specific process parameters is presented and described.*

**Key words:** calcium silicides, structural and chemical state, metallic Si-Ca system.