

IV МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ В МЕТАЛУРГІЇ ТА МАШИНОБУДУВАННІ

УДК 669.158:621.785.74

Канд. техн. наук Б. Ф. Белов¹, д-р техн. наук А. И. Троцан¹,
канд. техн. наук И. Л. Бродецкий¹, д-р хим. наук В. Д. Александров²,
канд. техн. наук В. В. Щиголев¹

¹ Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича, НАН Украины, г. Киев,
² Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

СТРУКТУРИЗАЦИЯ СИЛИКАТОВ ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ ШЛАКОВЫХ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ

На основе построенных новым графо-аналитическим методом полигональной диаграммы $FeO-SiO_2$ и ионно-молекулярных комплексов, параметры которых определены по модели гармонических структур, проведен анализ структурно-химического состояния жидких и твердых силикатов железа, образующих шлаковые и неметаллические включения. Предложен механизм эффективного рафинирования железоуглеродистых расплавов и оптимизации технологии производства стали.

Ключевые слова: сталь, рафинирование, полигональная диаграмма, ионно-молекулярные комплексы, силикаты, неметаллические включения.

Сталеплавильные шлаки и неметаллические включения относятся к термодинамической мультисистеме на основе оксидов железа, кремния, алюминия, кальция, магния, фосфора, а также сульфидов и оксисульфидов кальция и магния. Технологические свойства печных и ковшевых шлаков определяются окисленностью – по содержанию окислов железа и марганца и основностью (щелочно-кислотный модуль шлака) – из соотношения основных и кислых компонентов. Гомогенность и жидкоподвижность шлаковых расплавов, а также их адсорбционная емкость по отношению к неметаллическим включениям зависят от структурно-химического состояния исходных компонентов и промежуточных фаз, образующихся на базе бинарных систем в результате фазовых равновесий на соответствующих диаграммах состояния.

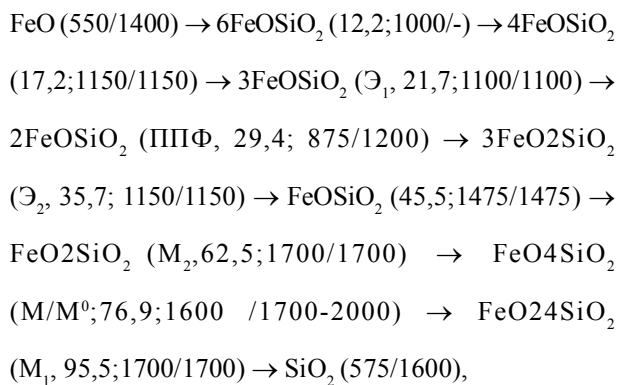
В рамках феноменологической теории строения металлургических фаз по модели гармонических структур вещества (теория МГС-фаз, [1]) разработан метод анализа структурно-химического состояния шлаковых и металлических систем (СХС-анализ), включающий определение физико-химических характеристик – химический и фазовый состав, температуры образования и плавления, область гомогенности и термической стабильности, а также формы и размеров наномасштабных модельных конструкций исход-

ных компонентов и промежуточных фаз в жидком и твердом состояниях – структурные ионно-молекулярные комплексы (СИМ- комплексы).

Структура металлургических расплавов, в соответствии с теорией МГС-фаз, является набором нуль-одно-двух-трех-мерных модульных конструкций конечных наномасштабных размеров. В жидком состоянии в интервале температур кипения и плавления наноструктура вещества, кроме нульмерных квазигазовых компонент, имеет три типа разноупорядоченных структурных элементов: одномерные (линейные элементарные ячейки – ЛЭЯ) → двухмерные (полигональные – ПГЯ) → трехмерные (полиэдрические – ПДЯ). Высшая форма организации структурного состояния вещества – кристаллическая решетка, которая является ионно-молекулярным комплексом, включающим все типы структурных элементов. Для кристаллов кубической сингонии, например, это вершины – нульмерные, ребра – одномерные, грани – двухмерные и каркас – трехмерный. При нагревании поликристалла до температур его плавления теряется механическая прочность и образуются кристаллиты, трехмерная решетка которых искажается за счет увеличения межатомных расстояний и появления последовательно направленной тетрагональности – политипных и полиморфных превращений, после которых появляется последовательный

ряд структурных модификаций на уровне дальнего и ближнего порядка в твердом и жидком состояниях, соответственно. При температуре плавления дальний порядок разрушается и образуются ближний порядок, генетически связанный с высокотемпературной модификацией кристалла, которая сохраняется в жидком состоянии в форме трехмерных кластеров – ПДЯ. При дальнейшем перегреве процессы структуризации жидкости реализуются в двухмерном пространстве с образованием ПГЯ, существующих в пяти разновидностях плоских сеток на базе известных 14-ти кристаллических ячеек Бравэ.

СХС-анализ физико-химических характеристик процессов структуризации силикатов железа – продуктов раскисления железа кремнием и компонентов покровного шлака, проведен с помощью полигональной диаграммы состояния системы FeO-SiO₂, построенной новым графо-аналитическим методом (ПДС-метод, [2]) во всем интервале концентраций твердых и жидких исходных компонентов, представленной на рис. 1. Установлен последовательный ряд промежуточных фаз, состоящих из твердых и жидких растворов на основе химических соединений:



где в скобках первые цифры – концентрация SiO₂ (масс. %), вторые и третьи – температуры образования и плавления (°C), Э₁ и Э₂ – эвтектические фазы, ППФ – первичная промежуточная фаза – фаялит, (M₁ – M/M⁰ – M₂) – реперные точки купола несмешиваемости жидких растворов.

Фаялит, эвтектические фазы и купол несмешиваемости существуют и на классической диаграмме FeO-SiO₂ (см. вставку на рис. 1), однако на полигональной дополнительно показаны семь промежуточных фаз, в т.ч. ферросилит – эквимолекулярный силикат железа, существование которого является дискуссионным вопросом. На основе исходных компонентов и указанных химических соединений на полигональной диаграмме приведены области гомогенности твердых и жидких растворов, ограниченные линиями сольвуса и ликвуса, соответственно, а также их микроструктурное состояние, отвечающее природе непрерывных моноструктурных (M-состояние) и периодических дистрактурных (D-состояние) растворов.

Энергетические и геометрические характеристики

наноструктурных элементов отдельных жидких и твердых силикатов железа, приведенные в таблице 1, рассчитаны по уравнениям радиально-орбитальной модели атомов [3] из численных значений квантово-механических и химических параметров железа, кремния и кислорода в разных зарядовых состояниях (квантовые числа, энергия электронов, орбитальные радиусы), по которым определены энергия и длина химической связи структурно-упорядоченных ионно-молекулярных комплексов (СИМ-комплексы) по форме и размерам, отвечающих полигональным и полиэдрическим ячейкам элементного состава, эквивалентного стехиометрическому составу промежуточных фаз на диаграмме FeO-SiO₂. Форма и линейные размеры СИМ-комплексов зависят от типа и энергии (длины) химической связи атомов (ионов) их составляющих. Сталеплавильные шлаки, включающие силикатные фазы, характеризуются ионным типом химической связи [4,5] валентных электронов внешних орбиталей атомов: 3d-электроны железа и (3p-3s)- электроны кремния, которые являются донорами вакантных квантовых ячеек 2p-электронов кислорода. Длины химических связей в СИМ-комплексах определены равными:

17,3 нм (Fe²⁺ - O²⁻), 22,0 нм (Fe²⁺ - Fe²⁺); 24,0 нм (O²⁻-O²⁻) – для FeO;

20,0 нм (O²⁻-O²⁻), 23,3 нм (O¹⁻-O¹⁻), 16,1 нм (Si⁴⁺-O¹⁻) и 14,1 нм (Si⁴⁺-O²⁻) – для SiO₂.

Установленная графическая зависимость геометрических параметров СИМ-комплексов от стехиометрического состава промежуточных фаз системы FeO-SiO₂, имеющая экстремальный характер для числа структурных атомов (N) и плотности (S₀, V₀) их упаковки: максимум для эвтектических и минимум для остальных силикатов. Первичная промежуточная фаза – фаялит является максимально плотноупакованной с минимальным числом структурных атомов, что отвечает общим принципам структуризации. Двухмерные ПГЯ образуются при развертке трехмерных ПДЯ, которые раскрываются по месту разрыва химических связей между максимально удаленными соседними атомами и, наоборот, при замыкании концевых связей ПГЯ образуются ПДЯ, т.е. переходы полигональных и полиэдрических СИМ-комплексов обратимы и являются первопричиной металлургической наследственности в процессах плавления и затвердевания конденсированных фаз, что является теоретической базой генной инженерии в литейном производстве [6].

Для описания структурно-химических реакций по типу структурных формул Варта [4], позволяющих раскрыть механизм химических реакций, служат полигональные ячейки в виде полимерных центрально-симметричных цепочек, в центре которых находятся кремний-кислородные (силаксановые) сетки с концевыми связями замкнутыми на атомы железа. Полиэдрические ячейки в соответствии с принципами Полинга [5] образуют электронейтральные трехмерные кар-

касы, состоящие из отдельных призматических структур конечного размера, сочлененных между собой боковыми гранями, задающими тип габитуса кристаллического тела. Полигональные структурные ячейки

позволяют исследовать механизм образования, форму и размер шлаковых и неметаллических включений в металлическом расплаве; полиэдрические позволяют оценить их линейные размеры в литом металле.

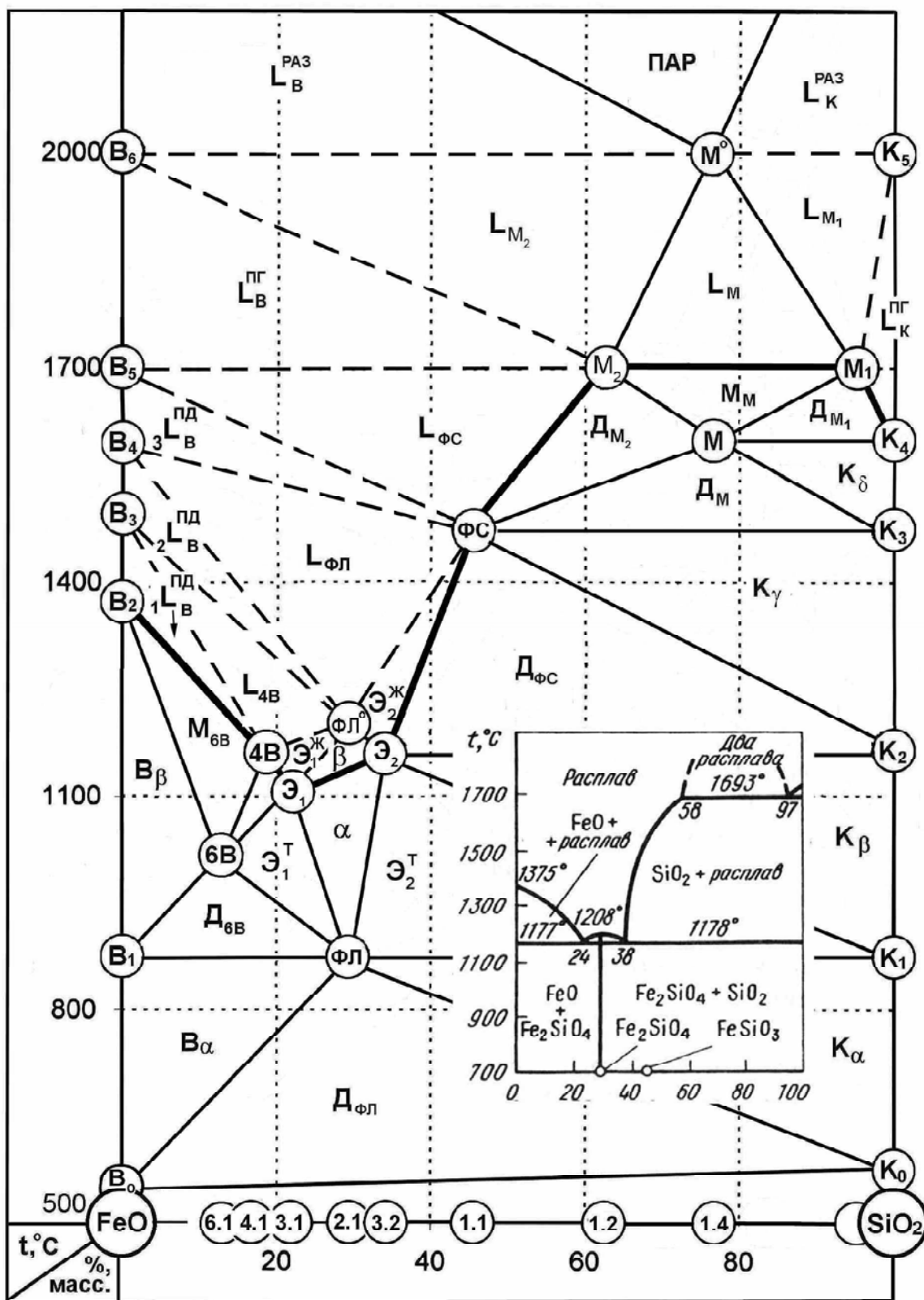

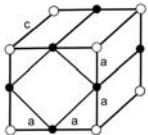

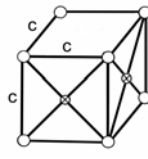
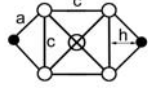
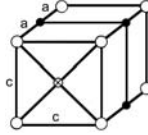
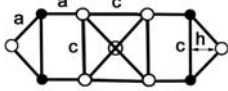
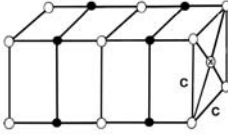

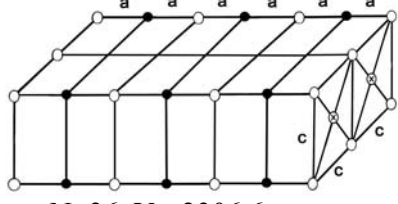
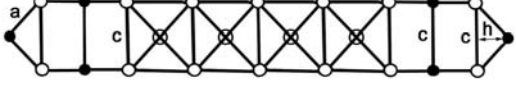
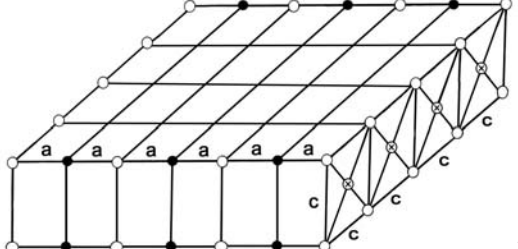


Рис. 1. Полигональная диаграмма состояния системы FeO-SiO₂

Таблиця 1 – Структуризація силікатів заліза

Формульний состав		СИМ - комплексы (O - кислород, ● - залізо, ⊗ - кремній)	
Стехиометрический	Структурный	Структурные ячейки полигональные / полиэдрические	
FeO	$(Fe_4 O_4)^0$	a=17,3 нм, c=24,0 нм	
	$(Fe_8 O_8)^0$	 N=8, S ₀ =149,6	 N=16, V ₀ =1795,8
SiO ₂	$(SiO_4)^{4-}$	b=23,3 нм, c=20,0 нм	
	$(Si_4 O_8)^0$	 N=5, S ₀ =108,6	 N=12, V ₀ =666,6
2FeOSiO ₂ ППФ	$(Fe_2 SiO_4)^0$	a=17,3 нм, c=20,0 нм, h=14,1 нм	
	$(Fe_4 Si_2 O_8)^0$	 N=7, S ₀ =97,4	 N=14, V ₀ =988,6
4FeOSiO ₂	$(Fe_4 SiO_6)^0$	 N=11, S ₀ =124,9	 N=22, V ₀ =1258,2
	$(Fe_8 Si_2 O_{12})^0$		
3FeOSiO ₂ Э ₁	$(Fe_6 Si_{12} O_{10})^0$	 N=18, S ₀ =137,0	 N=36, V ₀ =2306,6
	$(Fe_{12} Si_4 O_{20})^0$		
3FeO2SiO ₂ Э ₂	$(Fe_6 Si_{14} O_{14})^0$	 N=24, S ₀ =136,1	
	$(Fe_{12} Si_8 O_{28})^0$	 N=48, V ₀ =3460,0	

Таким образом, на основании проведенного анализа структурно-химического состояния силикатов железа, состав которых отвечает промежуточным фазам полигональной диаграммы FeO-SiO₂, построенной новым графо-аналитическим методом, установлены физико-химические закономерности образования и структуризации твердых и жидких силикатов железа, показана обратимость взаимных переходов полигональных и полиэдрических наноструктурных ионно-молекулярных комплексов, как первопричины металлургической наследственности конденсированных фаз в процессах их плавления и затвердевания, а также принципиальная возможность исследования механизма химических реакций в металлургических системах.

Перечень ссылок

1. Белов Б. Ф. Структуризация металлургических фаз в жидком и твердом состояниях / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, П. С. Харлашин // Изв. ВУЗов, ЧМ. – 2002. – № 4. – С. 70–75.
2. 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 р.
3. Троцан А. И. О природе химической связи элементов в металлургических фазах / Троцан А. И., Харлашин П. С., Белов Б. Ф. // Изв. ВУЗов, ЧМ. – 2002. – № 4. – С. 60–62.
4. Смолеговский А. М. Развитие представлений о структуре силикатов / Смолеговский А. М. – М. : Наука, 1979. – 231 с.
5. Шелудяков Л. Н. Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов / Шелудяков Л. Н. – Изд-во: «Наука» Казахской ССР, Алма-Ата. – 1980. – 55 с.
6. Никитин В. И. Наследственность и технологии генной инженерии в литейных сплавах. Литейное производство / Никитин В. И. – 2000. – № 10. – С. 8–10.

Одержано 06.04.2009

B. F. Belov, A. I. Trocjan, I. L. Brodeckiy, V. D. Aleksandrov, V. V. Shigolev

STRUCTURIZATION OF IRON SILICATES IN PROCESSES OF THE FORMATION OF SLAG AND NONMETALLIC INCLUSIONS IN STEEL

На основі побудованих новим графо-аналітичним методом полігональної діаграми FeO-SiO₂ та іонно-молекулярних комплексів, параметри яких визначені за моделлю гармонійних структур, проведений аналіз структурно-хімічного стану рідких і твердих силікатів заліза, що утворюють шлакові й неметалеві включення. Запропоновано механізм ефективного рафінування залізобуглецевих розплавів й оптимізації технології виробництва сталі.

Ключові слова: сталь, рафінування, полігональна діаграма, іонно-молекулярні комплекси, силікати, неметалеві включення.

The analysis of structural-chemical condition of liquid and solid iron silicates, forming slag and nonmetallic inclusions was made on base of FeO-SiO₂ and ion-molecular complexes, which parameters are determined on models of the harmonic structures constructed by new grapho-analytical method of polygonal diagram. Mechanism of the effective refining of iron-carbon fluxes and optimization of steel production engineering is proposed.

Key words: steel, refining, polygonal diagram, ion-molecular complexes, silicates, nonmetallic inclusions.