

# • ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 669.017.12

<https://doi.org/10.51301/vest.su.2021.i3.16>

**<sup>1</sup>Н.З. Нургали\*, <sup>1</sup>Б.С. Келаманов, <sup>2</sup>Е.Б. Тажиев, <sup>1</sup>О.Р. Сариев, <sup>1</sup>А.М. Абдирашит,  
<sup>1</sup>А.Г. Бурумбаев, <sup>3</sup>О.В. Заякин**

<sup>1</sup>Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, Актобе, Казахстан

<sup>2</sup>Satbayev University, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail.ru: n.nurgali@yandex.kz

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ Fe-Ti, Ti-Si, Ti-Al

**Аннотация.** В данной статье представлено математическое моделирование металлических систем железо - титан, титан - кремний, титан - алюминий. применение в качестве восстановителя при выплавке низкопроцентного ферротитана, нетрадиционного для металлургических процессов ферросиликоалюминия (ФСА), повлечет определенную неясность, как именно комплексный сплав из Si, Al и Fe поведет себя при сплавообразовании. В отличие от классической алюминотермии, где элементом-восстановителем является алюминий, в разрабатываемой технологии алюминий работает в комплексе с ФСА (Si=50-60%). Поскольку в металлическую систему (ферротитан) дополнительно вводится чужеродный металл Si, возникает вопрос, как он будет влиять на формирование сплава в системе Fe-Ti-Al. Вероятно, что внедрение Si в среду может привести к образованию прочных гетерополярных связей в тройной системе Fe-Ti-Al.

По результатам исследования с теоретической точки зрения использование кремнеалюминиевого восстановителя (ФСА) при производстве низкопроцентного ферротитана не должно препятствовать получению кондиционного по примесям продукта.

**Ключевые слова:** диаграмма, коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма, ферротитан, ферросиликоалюминий, металлическая система, восстановитель.

**Введение.** Для получения эффективных составов сплавов требуется глубокое изучение физико-химических свойств твердых сплавов. Существует связь между свойствами расплавов и твердых сплавов, на основе которых строится диаграмма состояния, и ее графическое изображение.

Несомненно, применение в качестве восстановителя при выплавке низкопроцентного ферротитана, нетрадиционного для металлургических процессов ферросиликоалюминия (ФСА), повлечет определенную неясность, как именно комплексный сплав из Si, Al и Fe поведет себя при сплавообразовании. В отличие от классической алюминотермии, где элементом-восстановителем является алюминий, в разрабатываемой технологии алюминий работает в комплексе с ФСА (Si=50-60%). Поскольку в металлическую систему (ферротитан) дополнительно вводится чужеродный металл Si, возникает вопрос, как он будет влиять на формирование сплава в системе Fe-Ti-Al. Существует вероятность, что внедрение Si в среду может привести к образованию прочных гетерополярных связей в тройной системе Fe-Ti-Al. Оценочным критерием вероятности образования, указанных связей в двойных системах может служить размерность осмотического коэффициента Бьеррума-Гуггенгейма ( $\Phi_i > 1$ ), т.е. если Si в системе Ti-Si испытывает положительное отклонение от идеальности ( $\Phi_i < 1$ ) и не склонен к образованию различных ассоциатов, то использование нового восстановителя (ФСА) при получении ферротитана не имеет препятствий.

**Методы.** Диаграммы состояния металлических систем Fe-Ti, Ti-Si, Ti-Al подробно описаны в работе [1-5], и краткое описание приведено ниже по тексту. Данные диаграммы имеют существенное значение для технологии производства ферротитана, силикотитана и других сплавов на основе титана.

**Система железо - титан.** Система является основной моделирующей частью составов ферротитана. По исследованиям сплавов с 18-38 вес. (20,4 – 41,7 ат.) % Ti было точно установлено, что соединение TiFe<sub>3</sub> не существует. Обнаружено, что фаза, сосуществует с богатым Fe твердым раствором, представляет собой TiFe<sub>2</sub> (30,01 вес. % Ti) и имеет максимум плавления при 1530°C. Для эвтектической температуры дают значения 1310, 1350 и 1340±10°C. В дополнение к этому было показано, что помимо TiFe<sub>2</sub> существуют фазы TiFe (46,17 вес. % Ti) и Ti<sub>2</sub>Fe (63,17 вес. % Ti). Утверждается, что TiFe<sub>2</sub> не характеризуется максимумом плавления, а образуется по перитектической реакции: Ж + TiFe → TiFe<sub>2</sub> при 1520°C.

**Система титан - кремний.** В системе имеется три соединения: Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (37,5 ат. % Si), TiSi (36,96 вес. % Si) и TiSi<sub>2</sub> (53,98 вес. % Si). В сплавах содержащих менее 26 вес. (37,5 ат) или более 28 вес. (40 ат.) % Si, наблюдается гетерогенные микроструктуры, тогда как в некоторых работах утверждается, что сплав с 33,5 ат. % Si гомогенен. Эта фаза переменного состава базируется на соединении Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

**Система титан - алюминий.** Диаграмма состояния составов в интервале 0 – 0,75 ат. % Al (TiAl<sub>3</sub>). В диаграмме существуют следующие соединения TiAl (36,03 вес. % Al) и TiAl<sub>3</sub> (62,82 вес. % Al). Область первичного твердого раствора Al в α- Ti простирается при низких температурах только до 5,5 вес (9,5 ат.) % Al и что в интервале концентраций, в котором ранее предполагалось существование только α-фазы, имеются одна или две промежуточные фазы.

Расшифровка диаграмм состояний с получением термодинамических функций расплавов и равновесных с ними твердых растворов относится к типу обратных задач, именуемая обратной задачей Дж. Гиббса. Основные положения этой задачи до сих пор не нашли своего полного решения, хотя им посвящено огромное количество как теоретических, так и экспериментальных работ.

Реализация данной задачи фактически зависит от решения двух задач: математического описания диаграмм состояния и дальнейшего преобразования этих аналитических моделей на термодинамические функции равновесных фаз. Анализ изученного материала по проблеме извлечения термодинамической информации из диаграмм состояния показывает, что решение обратной задачи Гиббса в целом зависит от вида унифицированных функций, пригодных для описания всех видов систем. Поэтому проблема математического описания диаграмм состояния является актуальной задачей [1].

**Результаты.** На основе анализа многочисленных бинарных металлических, оксидных, солевых и водных систем вдоль кривых моновариантного фазового равновесия «твердое-жидкость» [2,3] была установлена закономерная связь между осмотическим коэффициентом Бьеррума-Гутгенгейма ( $\Phi_i$ ) и активностью ( $a_i$ ) кристаллизующего компонента в жидкой фазе:

$$\Phi_i = \frac{\ln a_i}{\ln X_i} = A_i + B_i \cdot X_{i,id} \quad (1)$$

где  $X_i$  и  $X_{i, id}$  – мольные доли ликвидусного компонента в реальном и идеальном расплаве;  $A_i$  и  $B_i$  – константы определяемые природой взаимодействий компонента в расплаве.

Мольная доля ( $X_{i, id}$ ), численно равная активности ( $a_i$ )  $i$ -го компонента в реальном расплаве, вычисляется по уравнению Шредера-Ле-Шателье:

$$\ln a_i = \frac{\Delta H_{m,i}}{R} \left( \frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$X_{i,id} = a_i = \exp \left( \frac{\Delta H_{m,i}}{R} \left( \frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (2)$$

где  $\Delta H_{m,i}$ ,  $T_{m,i}$  - энтальпия и температура плавления ликвидусного компонента;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура ликвидуса.

Обнаруженные закономерности вдоль линий ликвидус и солидус, которые были обозначены в виде зависимостей [2,3]:

$$\Phi'_i = \frac{\ln a_i^L / a_i^S}{\ln X_i^L / X_i^S} = A_i + B_i \cdot a_i^L / a_i^S \quad (3)$$

$$\Phi''_i = \frac{\ln a_i^L / a_i^S}{\ln X_i^L} = M_i + N_i \cdot a_i^L / a_i^S \quad (4)$$

позволяют вывести полуэмпирические зависимости для расчета линий ликвидуса и солидуса каждой кристаллизующейся фазы рассматриваемой системы:

$$\ln X_i^L = \frac{\frac{\Delta H_{m,i}}{R} \left( \frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right)}{\Phi''_i}$$

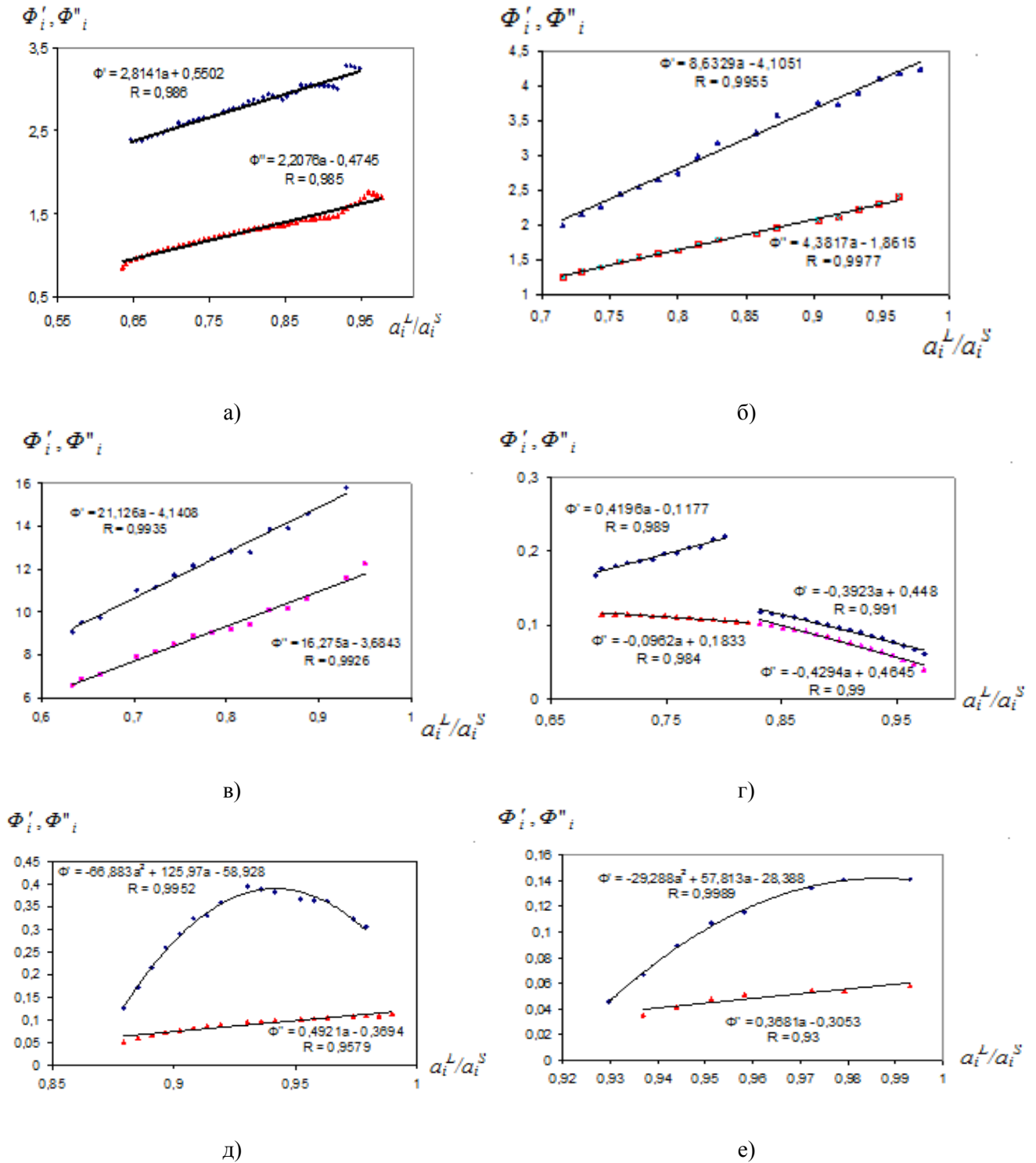
$$\ln X_i^S = \frac{\Delta H_{m,i}}{R} \left( \frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right) \cdot \left( \frac{1}{\Phi''_i} - \frac{1}{\Phi'_i} \right) \quad (5)$$

Прямолинейный характер изменения величин  $\Phi'_i$  и  $\Phi''_i$  чаще обнаруживается в системах, в расплавах которых преобладает только ван-дер-ваальсовские силы взаимодействия между элементарными структурными единицами.

Когда же в расплавах будет иметь место образование различных группировок (ассоциатов) из исходных элементов или, наоборот, диссоциация изучаемого соединения, то коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма описывается полинаминальной зависимостью второго порядка:

$$\Phi_i = A_i + B_i \cdot a_i^{L(S)} + C_i \left( a_i^{L(S)} \right)^2 \quad (6)$$

Для зависимостей (2), (3) и (6) коэффициенты уравнений вычисляются методом наименьших квадратов, после чего вычисляется коэффициент корреляции  $R_{xy}$ . Все расчеты выполняются с помощью программ, написанных на языке Delphi [2,3]. С помощью составленных нами программ были изучены фазовые равновесия в вышеуказанных металлических системах с участием титана. Графики зависимости  $\Phi'$  и  $\Phi''$  от отношения  $a_i^L/a_i^S$  для бинарных систем Ti-Fe, Ti-Si, Ti-Al приведены на рисунке 1.



- а) Область кристаллизации Ti на участке Ti-TiFe<sub>2</sub>;
- в) Область кристаллизации Ti на участке Ti-Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>;
- д) Область кристаллизации Ti на участке Ti-TiAl;

- б) Область кристаллизации TiFe<sub>2</sub> на участке TiFe<sub>2</sub>-Fe;
- г) Область кристаллизации Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> на участке Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-TiSi<sub>2</sub>;
- е) Область кристаллизации TiAl на участке TiAl-TiAl<sub>3</sub>;

Относительно систем: Ti-Fe (а,б), Ti-Si (в,г), Ti-Al (д,е)

Рисунок 1. Графики зависимости  $\Phi''_i$  и  $\Phi'_i$  от отношения  $a_i^L/a_i^S$  для бинарных систем

С целью математического описания линий моновариантных фазовых равновесий и выяснения истинного их положения проведен анализ диаграмм плавкости систем: Ti-Fe, Ti-Si, Ti-Al, представляющих важное значение для технологии производства титановых сплавов. Особенностью представленных систем является наличие обширных полей кристаллизаций Ti на диаграмме Ti-Al и образование в них ряда конгруэнтно плавящихся соединений.

Для получения данных о характере межчастичного взаимодействия в расплавах и математического описания линий ликвидус и солидус, были обработаны экспериментальные точки составов жидкой и твердой фаз с интервалом 10-20°C от температуры плавления Ti до стабильной эвтектики для указанных систем. По справочным сведениям [6-10], были сформированы исходные данные об энтальпии и температурах плавления простых и сложных компонентов. Для тех веществ, у которых отсутствовали данные о таковых, были найдены расчетным путем.

**Обсуждение.** По результатам исследований областей кристаллизации Ti в системах Ti-Fe, Ti-Si и Ti-Al выяснилось, что прямолинейный характер изменения  $\Phi'$  и  $\Phi''$  осмотических коэффициентов ( $\Phi_i$ ) титана указывает на преимущественное наличие в концентрированных титаном расплавах ван-дер-вальсовых сил взаимодействия между частицами (при изменении состава расплава вдоль линии ликвидуса) от температуры плавления чистого компонента до эвтектики. При этом поведения примесных компонентов разнонаправлены: железо сильно ассоциируется с титаном, кремний испытывает положительное отклонение от идеальности, а алюминий – слабое отрицательное отклонение. Поэтому Si при алюмосиликотермии ильменитового концентрата стремится выделиться из металлической системы, что способствует к его окислению оксидами железа ильменита. Напротив, Al растворяется в образующемся сплаве, сохраняясь в металле в виде остаточных концентраций. Указанное позволяет заключить, что с теоретической точки зрения использование кремнеалюминиевого восстановителя (ФСА) при производстве низкопроцентного ферротитана не должно препятствовать получению кондиционного по примесям продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Перевод с английского. Том II. – М: Металлургиздат, 1962. - 1488 с.
- [2] Байсанов С.О., Абдулабеков Е.Э., Нарикбаева Г.И., Корсукова И.Я. Закономерности формирования линий моновариантных фазовых равновесий в оксидных системах с участием оксида хрома // В кн. Прогрессивные энерго- и ресурсосберегающие технологии и оборудование электротермии ферросплавов: Матер. межд. науч.-прак. конф. Запорожье, 2003. С.189-194.
- [3] Нургали Н.З., Абдулабеков Е.Э., Чекимбаев А.Ф., Байсанов С.О., Привалов О.Е. Особенности плавки титанистого шлака и ферротитана из ильменитового сырья Казахстана // Материалы межд. науч.-прак. конф.: «Академик Е.А. Букетов - ученый, педагог, мыслитель». - Караганда, 2005г. - С. 439-446.
- [4] Baisanov S. Phase equilibrium thermodynamics in binary systems // Proceedings of INFACON XIII - 13th International Ferroalloys Congress: Efficient Technologies in Ferroalloy Industry, 2020, P. 605-620.
- [5] Б.К. Касенов, М.К. Алдабергенов, А.С. Пашинкин, Ш.Б. Касенова, Г.Т. Балакеева, С.М. Адекенов. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии // Караганда: «Гласир», 2008. - 332 с.
- [6] Akberdin A., Kim A., Sultangaziyev R., Karbayev M. Thermodynamic modeling of the borbarium ferroalloy smelting technological process // Metalurgija, 2020, 59(3), pp. 333-336.
- [7] Oskembekov, I.M., Kasenov, B.K. Calculations of the thermodynamic properties of rare-earth metal ferrites doped with alkaline-earth metals // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2002, 76(12), P. 1930-1932.
- [8] Akberdin A., Kim A., Sultangaziyev R., Karbayev M. Thermodynamic modeling of the borbarium ferroalloy smelting technological process // Metalurgija, 2020, 59(3), pp. 333-336.
- [9] Akberdin A.A., Kim A.S., Sultangaziev R.B. Experiment Planning in the Simulation of Industrial Processes // Steel in Translation, 2018, 48(9), P. 573-577.
- [10] Zhumagaliev Ye., Baisanov, S., Chekimbaev, A., Nurgali, N. Phase diagram of Ti-Fe-Al system // Proceedings of the 12th International Ferroalloys Congress: Sustainable Future, 2010, P. 653-656.

## REFERENCES

- [1] Khansen M., Anderko K. *Struktury dvoynykh splavov. Perevod s angliyskogo [Structures of double alloys.]*. Tom II. – M: Metallurgizdat, 1962. - 1488 s.
- [2] Baysanov S.O., Abdulabekov Ye.E., Narikbayeva G.I., Korsukova I.YA.. *Zakonomernosti formirovaniya liniy monovariantnykh fazovykh ravnovesiy v oksidnykh sistemakh s uchastiyem oksida khroma [Regularities of the formation of lines of monovariant phase equilibria in oxide systems with the participation of chromium oxide]* // V kn. *Progressivnyye energo- i resursoberegayushchiye tekhnologii i oborudovaniye elektrotermii ferrosplavov: Mater. mezhd. nauch.-prak. konf. Zaporozh'ye, 2003. S.189-194.*
- [3] Nurgali N.Z., Abdulabekov Ye.E., Chekimbayev A.F., Baysanov S.O., Privalov O.Ye. *Osobennosti plavki titanistogo shlaka i ferrotitana iz il'menitovogo syr'ya Kazakhstana [Features of smelting titanium slag and ferrotitanium from ilmenite raw materials of Kazakhstan]* // *Materialy mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya: «Akademik Ye.A. Buketov - uchenyy, pedagog, myslitel'»*. - Karaganda, 2005g. - S. 439-446.
- [4] Baisanov S. *Phase equilibrium thermodynamics in binary systems* // *Proceedings of INFACON XIII - 13th International Ferrous Alloys Congress: Efficient Technologies in Ferrous Alloy Industry, 2020, P. 605-620.*
- [5] B.K. Kasenov, M.K. Aldabergenov, A.S. Pashinkin, SH.B. Kasenova, G.T. Balakeyeva, S.M. Adekenov. *Metody prikladnoy termodinamiki v khimii i metallurgii [Methods of Applied Thermodynamics in Chemistry and Metallurgy]* // Karaganda: «Glasir», 2008. - 332 s.
- [6] Akberdin A., Kim A., Sultangaziyev R., Karbayev M. *Thermodynamic modeling of the borbarium ferroalloy smelting technological process* // *Metallurgiya, 2020, 59(3), pp. 333-336.*
- [7] Oskembekov, I.M., Kasenov, B.K. *Calculations of the thermodynamic properties of rare-earth metal ferrites doped with alkaline-earth metals* // *Russian Journal of Physical Chemistry A, 2002, 76(12), P. 1930-1932.*
- [8] Akberdin A., Kim A., Sultangaziyev R., Karbayev M. *Thermodynamic modeling of the borbarium ferroalloy smelting technological process* // *Metallurgiya, 2020, 59(3), pp. 333-336.*
- [9] Akberdin A.A., Kim A.S., Sultangaziyev R.B. *Experiment Planning in the Simulation of Industrial Processes* // *Steel in Translation, 2018, 48(9), P. 573-577.*
- [10] Zhumagaliev Ye., Baisanov, S., Chekimbaev, A., Nurgali, N. *Phase diagram of Ti-Fe-Al system* // *Proceedings of the 12th International Ferrous Alloys Congress: Sustainable Future, 2010, P. 653-656.*

<sup>1</sup>Н.З. Нурғали\*, <sup>1</sup>Б.С. Келаманов, <sup>2</sup>Е.Б. Тажиев, <sup>1</sup>О.Р. Сариев, <sup>1</sup>А.М. Әбдірашит,  
<sup>1</sup>А.Г. Бурумбаев, <sup>3</sup>О.В. Заякин

<sup>1</sup>Қ.Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан

<sup>2</sup>Satbayev University, Алматы, Қазақстан

<sup>3</sup>РГА Орал бөлімшесі Metallurgia институты, Екатеринбург, Ресей

\*e-mail.ru: n.nurgali@yandex.kz

## Fe-Ti, Ti-Si, Ti-Al МЕТАЛДЫҚ ЖҮЙЕЛЕРІН МОДЕЛЬДЕУ

**Аңдатпа.** Бұл мақалада темір - титан, титан - кремний, титан - алюминий металдық жүйелерінің математикалық моделі ұсынылған. Дәстүрлі емес төмен пайыздық ферротитанды балқыту кезінде тотықсыздандырғыш ретінде металлотермиялық үрдістері үшін ферросиликоалюминийдің (ФСА) қолдану кезінде Si, Al және Fe кешенді қорытпасы балқыманың пайда болуында қалай әрекет ететіні белгілі бір түсініксіздікке әкеледі.

Тотықсыздандырғыш элемент алюминий болып табылатын классикалық алюминотермияға қарағанда, әзірленетін технологияда алюминий ФСА-мен (Si=50-60%) кешенді жұмыс істейді. Таза металл Si металл жүйесіне (ферротитан) қосымша енгізілгендіктен, Fe-Ti-Al жүйесінде қорытпаның пайда болуына қалай әсер етеді деген сұрақ туындайды. Si-ді ортаға енгізу Fe-Ti-Al үштік жүйесінде берік гетерополярлық байланыстардың пайда болуына әкелуі мүмкін.

Теориялық тұрғыдан зерттеу нәтижелері бойынша кремний алюминий тотықсыздандырғышты (ФСА) пайдалану төмен пайыздық ферротитанды өндіру кезінде қоспалар бойынша қорытпаның өнім алуға кедергі келтірмеуі тиіс.

**Негізгі сөздер:** диаграмма, Бьеррум-Гуггенгейм коэффициенті, ферротитан, ферросиликоалюминий, металл жүйесі, тотықсыздандырғыш.

<sup>1</sup>N.Z. Nurgali\*, <sup>1</sup>B.S. Kelamanov, <sup>2</sup>Ye.B. Tazhiyev, <sup>1</sup>O.R. Sariyev, <sup>1</sup>A.M. Abdirashit,  
<sup>1</sup>A.G. Burumbayev, <sup>3</sup>O.V. Zayakin

<sup>1</sup>Aktobe Regional University named after K. Zhubanov, Republic of Kazakhstan

<sup>2</sup>Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

\*e-mail.ru: (n.nurgali@yandex.kz)

### MODELING OF METAL SYSTEMS Fe-Ti, Ti-Si, Ti-Al

**Abstract.** This article presents a mathematical modeling of the metal systems iron-titanium, titanium-silicon, titanium-aluminum. The use of low-percentage ferrotitane, which is not traditional for metal-thermal processes of ferrosilicoaluminium (FSA), as a reducing agent in the smelting process, will lead to some uncertainty about how exactly a complex alloy of Si, Al and Fe will behave during alloying. In contrast to the classical aluminothermy, where the reducing element is aluminum, in the developed technology aluminum works in combination with FSA (Si=50-60%). Since the foreign metal Si is additionally introduced into the metal system (ferrotitane), the question arises as to how it will affect the formation of the alloy in the Fe-Ti-Al system. It is likely that the introduction of Si into the medium can lead to the formation of strong heteropolar bonds in the Fe-Ti-Al triple system.

According to the results of the study, from a theoretical point of view, the use of a silicon-aluminum reducing agent (FSA) in the production of low-percentage ferrotitane should not prevent the production of a product that is conditioned by impurities.

**Keywords:** diagram, Bjerrum-Guggenheim coefficient, ferrotitane, fersilicoaluminium, metal system, reducing agent.