

УДК 669.046.512:544; 669.022:544

**Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий*,
Ф. С. Крейденко, В. А. Алексеева***

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

*Государственное высшее научное заведение «Приазовский государственный технический университет», Мариуполь

АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОКСИКАРБИДОВ КАЛЬЦИЯ ПРИ РАФИНИРОВАНИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

На основе полигональной диаграммы состояния CaC_2 -CaO, построенной графоаналитическим методом во всем интервале концентраций твердых и жидких компонентов, проведен структурно-химический анализ, включающий классификацию и структуризацию исходных компонентов и промежуточных фаз. Установлено, что структурные ионо-молекулярные комплексы оксикарбидов кальция представляют собой полигональные ячейки – полимерные сетки с ионо-ковалентными химическими связями, определяющими механизм взаимодействия оксикарбидов со шлаковыми и металлическими расплавами в процессах рафинирования.

Ключевые слова: оксикарбид кальция, диаграмма состояния, классификация, структурные ионо-молекулярные комплексы, шлак, расплав, рафинирование.

На основі полігональної діаграми стану CaC_2 -CaO, яка побудована графоаналітичним методом в усьому інтервалі концентрацій твердих і рідких компонентів, проведено структурно-хімічний аналіз, що включає класифікацію і структуризацію вихідних компонентів і проміжних фаз. Встановлено, що структурні іоно-молекулярні комплекси оксикарбідів кальцію є полігональними комітками – полімерними сітками з іоно-ковалентними хімічними зв'язками, що визначають механізм взаємодії оксикарбідів зі шлаковими і металевими розплавами в процесах рафінування.

Ключові слова: оксикарбид кальцію, діаграма стану, класифікація, структурні іоно-молекулярні комплекси, шлак, розплав, рафінування.

The polygonal constitutional diagram of system CaC_2 -CaO in all interval of concentration of hard and liquid initial components by a grapho-analytical method is formulated; the structurally-chemical analysis which is switching on classification and structurization of starting components and intermediate phases is spent. Structural ionic-molecular complexes oxycarbides of calcium, which represent polygonal cells-polymeric grids with ionic-covalent chemical bonds defining the mechanism of their interacting with slag and metal melts in processes of refining is determined.

Keywords: oxycarbides of calcium, constitutional diagram, classification, structural ionic-molecular complexes, slag, melt, refining.

Получение и обработка расплавов

Карбид кальция (CaC_2) является основным компонентом при производстве ацетиленов (C_2H_2) для газосварки. В последнее время фракционированный карбид кальция широко применяют для раскисления шлака, металла и десульфурации чугуна [1-3]. Промышленные сорта карбида кальция содержат 50-80 % CaC_2 [3], остальное – оксид кальция, в том числе примеси серы, углерода и других элементов (ТУ 6-01-1347-87). Технология производства карбида кальция, который получают в дуговых электропечах восстановлением оксида кальция углеродом при высоких температурах (~ 3000 °С), реализуется через последовательный ряд структурно-химических реакций с образованием промежуточных фаз в соответствии с диаграммой состояния бинарной системы $\text{CaO}-\text{CaC}_2$.

Целью настоящей работы являются классификация и структуризация исходных компонентов и промежуточных фаз системы $\text{CaO}-\text{CaC}_2$, а также структурно-химический анализ механизма взаимодействия оксикарбидов кальция со шлаковыми и металлическими расплавами для повышения эффективности их рафинирования.

Системным классификатором оксикарбидов кальция является полигональная диаграмма состояния бинарной системы $\text{CaO}-\text{CaC}_2$, построенная графоаналитическим методом во всем интервале концентраций твердых и жидких исходных компонентов (ПДС-метод, [4]). В основу ПДС-метода заложено нахождение реперных точек первичной промежуточной фазы (ППФ) – стехиометрического и химического составов, температур образования и плавления, областей гомогенности твердых и жидких растворов на ее основе. Структурное состояние исходных компонентов и промежуточных фаз характеризуется типом ионо-молекулярного комплекса (СИМ-комплекса), который для ППФ отличается минимальным числом частиц (атомов) и максимально плотной их упаковкой. Число частиц (N), составляющих СИМ-комплекс, находят из структурной формулы исходных компонентов и промежуточных фаз, а плотность упаковки определяют из приведенных площади (S^0) или объема (V^0) полигональных (ПГЯ) и полиэдрических (ПДЯ) ячеек путем деления численных значений площади (объема) ячейки на число атомов в ней [4].

Известная диаграмма $\text{CaO}-\text{CaC}_2$ [3] относится к эвтектическому типу с химическим соединением, содержащим $\sim 50,0$ % CaO с конгруэнтной точкой плавления 1900 °С. Эвтектические точки определены при содержаниях $70,0$ и $36,0$ % CaC_2 и температурах ~ 1750 и 1800 °С. В табл. 1 приведены стехиометрический и химический составы промежуточных фаз, представленных на рисунке (вставка – известная диаграмма $\text{CaO}-\text{CaC}_2$). Структуризация оксикарбидов кальция, включающая формульный состав и СИМ-комплексы, геометрические параметры которых рассчитаны по квантовомеханическим данным химических элементов в соответствии с радиально-орбитальной моделью электронного строения атомов [5]), представлена в табл. 2. Структурный тип СИМ-комплексов оксикарбидов кальция определяется наличием ионо-ковалентных химических связей [6], ионная доля которых зависит от концентрации CaO , ковалентная – от CaC_2 . Ионная связь реализуется между кальцием и кислородом ($\text{Ca} - \text{O}$); ковалентная – между атомами кальция ($\text{Ca} : \text{Ca}$); углерода ($\text{C} : \text{C}$) и кальция – углерода ($\text{Ca} : \text{C}$), где атомы находятся в двухзарядном состоянии.

Стехиометрический состав ППФ отвечает формуле химического соединения CaOCaC_2 , содержащего $46,7$ CaO + $53,3$ % CaC_2 , образующегося при температуре 1400 °С с точкой плавления 1900 °С. СИМ-комплекс ППФ состоит из 20-ти атомов и плотностью упаковки $S^0 = 0,0164$, что отвечает критериям существования первичной фазы. Стехиометрический состав эвтектик отвечает формулам $2\text{CaC}_2\text{CaO}$ (Э_1 , $69,6/30,4$) при 1750 °С и CaC_2CaO (Э_2 , $36,4/63,6$) – при 1800 °С. Здесь и далее Э_1 , Э_2 – эвтектики, цифры в скобках относятся к %мас. CaC_2 и CaO , соответственно. Первичная промежуточная фаза CaC_2CaO разделяет диаграмму (рисунок) на две квазибинарные системы: $\text{CaC}_2-\text{CaC}_2\text{CaO}$ и $\text{CaO}-\text{CaC}_2\text{CaO}$, в которых образуются вторичные фазы – эвтектические и эвтектоидные. К эвтектоидным фазам относят-

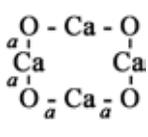
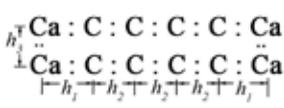
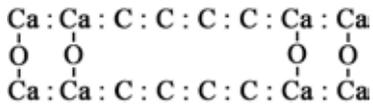
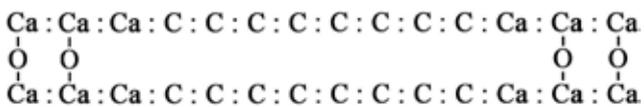
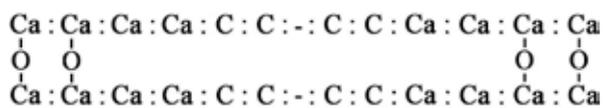
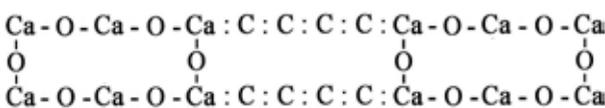
Таблица 1. Классификация оксикарбидов кальция

| Литейные сплавы | Промежуточные фазы | | | | | | | | | |
|---|---|--|-----------------------|-------------------------------|------|----------------------|----------------------|-------------------|--------------|--|
| | химические реакции | формульный состав | условные обозначения* | содержания компонентов, %мас. | | СаО/СаС ₂ | ρ, г/см ³ | температура, °С** | | |
| | | | | СаС ₂ | СаО | | | образование | плавление | |
| СаС ₂ -СаО | СаС ₂ +СаО→СаС ₂ СаО | СаС ₂ СаО | 1,1 | 53,3 | 46,7 | 0,88 | 2,76 | 1400 н. д. | 1900 1900 | |
| СаО- СаС ₂ СаО | 2СаО+ СаС ₂ СаО→ → СаС ₂ 3СаО | СаС ₂ 3СаО | 1,3 | 27,8 | 72,4 | 2,60 | 3,06 | 1650 н. д. | — н. д. | |
| СаС ₂ СаО- -СаС ₂ 4СаО | 2(СаС ₂ СаО)+СаС ₂ 4СаО→ →3СаС ₂ 6СаО | СаС ₂ 2СаО (Э ₁) | 1,2 | 36,4 | 63,6 | 1,75 | 2,95 | 1800 1800 | 1800 1800 | |
| СаС ₂ - СаС ₂ СаО | 2СаС ₂ + СаС ₂ СаО→ →3СаС ₂ СаО | 3СаС ₂ СаО | 3,1 | 77,4 | 22,6 | 0,29 | 2,48 | 1600 н. д. | — н. д. | |
| СаС ₂ СаО- -3СаС ₂ СаО | СаС ₂ СаО+3СаС ₂ СаО→ 4СаС ₂ 2СаО | 2СаС ₂ СаО (Э ₁) | 2,1 | 69,6 | 30,4 | 0,44 | 2,58 | 1750 1750 | 1750 1750 | |

* первые цифры относятся к стехиометрическим коэффициентам СаО, вторые – к SiO₂ (смотри полигональную диаграмму системы СаС₂-СаО на рисунке)

** числитель – расчетные данные, знаменатель – литературные; прочерк в числителе означает, что данная фаза плавится инконгруэнтно и не имеет точку плавления; н. д. – нет данных

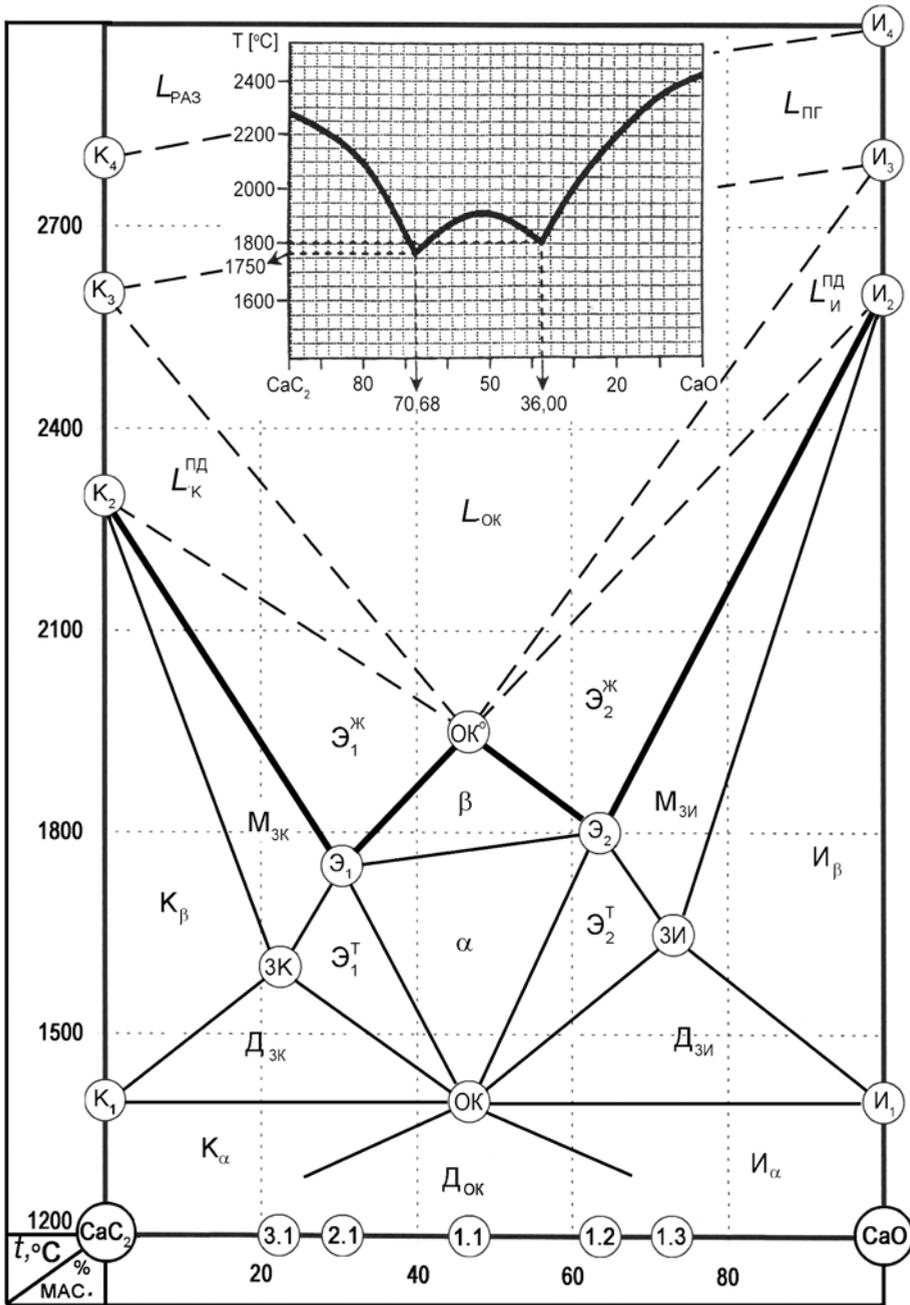
Таблица 2. Структуризация оксикарбидов кальция

| Формульный состав | | СИМ-комплексы |
|----------------------|--------------------------------|---|
| стехиометрический | структурный | геометрические параметры (нм) $a = 0,154, h_1 = 0,155, h_2 = 0,140, h_3 = 0,170$ |
| CaO | Ca_4O_4 $N = 8$ |  $S_{\text{ПГЯ}} = 0,0949 \text{ нм}^2$ $S^0 = 0,01190$ |
| CaC ₂ | Ca_4C_8 $N = 12$ |  $S_{\text{ПГЯ}} = 0,1241 \text{ нм}^2$ $S^0 = 0,01034$ |
| CaOCaC ₂ | $Ca_8C_8O_4$ $N = 20$ |  $S_{\text{ПГЯ}} = 0,3296 \text{ нм}^2, S^0 = 0,0164$ |
| CaO2CaC ₂ | $Ca_{12}C_{16}O_4$ $N = 32$ |  $S_{\text{ПГЯ}} = 0,9948 \text{ нм}^2, S^0 = 0,0311$ |
| CaO3CaC ₂ | $Ca_{16}C_{24}O_4$ $N = 44$ |  $S_{\text{ПГЯ}} = 1,4445 \text{ нм}^2, S^0 = 0,0328$ |
| 3CaOCaC ₂ | $Ca_{16}C_8O_{12}$ $N = 36$ |  $S_{\text{ПГЯ}} = 0,7090 \text{ нм}^2, S^0 = 0,1970$ |
| 2CaOCaC ₂ | $Ca_{12}C_8O_8$ $N = 28$ |  $S_{\text{ПГЯ}} = 0,5193 \text{ нм}^2, S^0 = 0,0185$ |

Примечание: N – число частиц; $S_{\text{ПГЯ}}$ – площадь полигональной ячейки, нм^2 ; S^0 – плотность упаковки атомов = $S_{\text{ПГЯ}}/N$

ся химические соединения стехиометрического состава $3CaC_2CaO$ (77,4/22,6) и CaC_23CaO (27,6/72,4), образующиеся при 1600 и 1650 °С, соответственно.

На базе эвтектоидных фаз (рисунок) существуют непрерывные твердые растворы – моноструктурные ($M_{\text{ЗК}}, M_{\text{ЗИ}}$) при температурах выше и дистрактурные ($D_{\text{ЗК}}, D_{\text{ЗИ}}$), образующиеся при распаде эвтектоида ниже температуры их образования. На базе исходных компонентов существуют твердые растворы (K_{β} и I_{β}), содержащие максимальные концентрации другого компонента в эвтектоидных точках (ЗК и ЗИ).



Полигональная диаграмма системы $\text{CaC}_2\text{-CaO}$

Эвтектические фазы на диаграмме (рисунок) находятся в области гомогенности твердых ($\text{Э}_1^т, \text{Э}_2^т$) и жидких ($\text{Э}_1^ж, \text{Э}_2^ж$) растворов. Выше линии ликвидуса $\text{K}_2\text{Э}_1\text{ОК}^\circ\text{Э}_2\text{И}_2$ (жирная линия), кроме эвтектических расплавов, находятся области гомогенности, ограниченные пунктирными линиями, полиэдрической ($L_{\text{К}}^{\text{ПД}}, L_{\text{И}}^{\text{ПД}}$), полигональной ($L_{\text{ПГ}}$) и разупорядоченной ($L_{\text{РАЗ}}$) жидкости на основе исходных компонентов, а также область гомогенности расплава первичной фазы ($L_{\text{ОК}}$). Принятые цифровые обозначения относятся к стехиометрическим коэффициентам промежуточных фаз: первые цифры – карбид, вторые – оксид кальция. Последовательный ряд промежуточных фаз: $\text{CaC}_2 \rightarrow 3\text{CaC}_2\text{CaO}$ (ЗК) $\rightarrow 2\text{CaC}_2\text{CaO}$ (Э_1) $\rightarrow \text{CaC}_2\text{CaO}$ (ППФ, ОК) \rightarrow

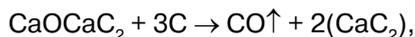
Получение и обработка расплавов

$\text{CaC}_2\text{2CaO}$ (Э_2) \rightarrow $\text{CaC}_2\text{3CaO}$ (3И) \rightarrow CaO включает пять наименований против трех на классической диаграмме.

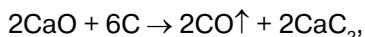
Проведенная классификация и структуризация оксикарбидов кальция позволяет представить технологическую схему получения карбида кальция и исследовать механизм процессов рафинирования через последовательный ряд структурно-химических реакций с образованием промежуточных фаз диаграммы CaC_2 - CaO . Действительно, восстановление оксидов кальция углеродом начинается с образования первичной промежуточной фазы по следующей реакции:



которая при избытке углерода образует свободный карбид



балансовое уравнение суммарной реакции имеет вид



из которой определяют расходные коэффициенты шихтовых материалов и продуктов реакции: при расходе 1,0 кг CaO требуется 0,643 кг углерода с образованием 1,15 кг CaC_2 .

Образовавшиеся карбид и избыточный оксид кальция при 1400 °С сосуществуют с первичной фазой CaOCaC_2 , с которой вступают во взаимодействие при повышении температуры с образованием вторичных промежуточных фаз – эвтектоидных и эвтектических. Механизм рафинирования включает стохастические реакции раскисления, десульфурации и шлакообразования при условии раскисления шлака только углеродом и десульфурацию металла – кальцием.

В табл. 3 приведен сопоставительный анализ эффективности рафинирования оксикарбидами, окисью и карбидом кальция, рассчитанный на основе суммарных химических реакций. Карбид кальция, как и оксикарбид, относится к раскислителям и десульфураторам, тогда как оксид кальция является шлакообразующим компонентом, повышающим основность рафинировочного шлака, раскисленного углеродом и только тогда способного адсорбировать серу из расплава при равной с карбидом адсорбционной емкостью по сере ($A_s = 44,4\%$).

Таблица 3. Адсорбционная емкость оксикарбидов кальция

| Исходные компоненты | Химические реакции рафинирования (суммарные) | A_s , % | ΔS , кг/кг | ΔO , кг/кг |
|-------------------------|--|-----------|--------------------|--------------------|
| $\text{CaO} + \text{C}$ | $4\text{CaO} + 4\text{C} + 4[\text{S}] \rightarrow 4\text{CO}\uparrow + 4\text{CaS}$ | 44,4 | 0,570 | – |
| CaC_2 | $4\text{CaC}_2 + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 4\text{CaS}$ | 44,4 | 0,500 | 0,500 |
| CaOCaC_2 | $4(\text{CaOCaC}_2) + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 4\text{CaO} + 4\text{CaS}$ | 25,0 | 0,270 | 0,270 |
| CaO2CaC_2 | $4(\text{CaO2CaC}_2) + 16(\text{O}) + 8[\text{S}] \rightarrow 16\text{CO}\uparrow + 4\text{CaO} + 8\text{CaS}$ | 32,0 | 0,350 | 0,350 |
| CaO3CaC_2 | $4(\text{CaO3CaC}_2) + 24(\text{O}) + 12[\text{S}] \rightarrow 24\text{CO}\uparrow + 4\text{CaO} + 12\text{CaS}$ | 35,3 | 0,390 | 0,390 |
| 3CaOCaC_2 | $4(3\text{CaOCaC}_2) + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 12\text{CaO} + 4\text{CaS}$ | 13,3 | 0,140 | 0,140 |
| 2CaOCaC_2 | $4(2\text{CaOCaC}_2) + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 8\text{CaO} + 4\text{CaS}$ | 17,4 | 0,180 | 0,180 |

Примечание: A_s – адсорбционная емкость шлака по сере (содержания серы в шлаке, %мас.); ΔS – убыль серы из металла; ΔO – убыль кислорода из шлака

Получение и обработка расплавов

Адсорбционная емкость оксикарбидов значительно ниже и зависит от их состава. Максимальные значения $A_s = 35,3$ % получены для эвтектоидного оксикарбида ($\text{CaO}3\text{CaC}_2$), содержащего 77,4 % CaC_2 и образующего оксисульфид с высоким содержанием сульфида (79,4 %). Минимальные значения $A_s = 13,3$ % получены для эвтектоида $3\text{CaO}3\text{CaC}_2$.

К оптимальным составам следует отнести эквимольярный оксикарбид $\text{CaO}3\text{CaC}_2$ с адсорбционной емкостью $A_s = 25,0$ %, обеспечивающий снижение серы на 0,027 % и менее трудоемкий при его производстве в качестве первичной промежуточной фазы.

Выводы

- Графоаналитическим методом построена полигональная диаграмма состояния бинарной системы CaC_2 - CaO во всем интервале концентраций твердых и жидких исходных компонентов, обладающая большей информативностью по сравнению с классической диаграммой и включающая пять промежуточных фаз: $\text{CaC}_2 \rightarrow 3\text{CaC}_2\text{CaO} \rightarrow 2\text{CaC}_2\text{CaO} (\Theta_1) \rightarrow \text{CaC}_2\text{CaO} (\text{ППФ}) \rightarrow \text{CaC}_23\text{CaO} \rightarrow \text{CaC}_22\text{CaO} (\Theta_2) \rightarrow \text{CaO}$, в том числе две новые эвтектоидные фазы $3\text{CaC}_2\text{CaO}$ и CaC_23CaO .

- Выполнена системная классификация оксикарбидов кальция, включающая определение их стехиометрического и химического составов, температур образования и плавления, областей гомогенности твердых и жидких растворов. Предложена технологическая схема получения карбида кальция через последовательный ряд структурно-химических реакций с образованием промежуточных фаз диаграммы CaO - CaC_2 .

- Показан механизм рафинирования расплавов на основе наноструктурного анализа СИМ-комплексов оксикарбидов кальция, представляющих собой полигональные ячейки с ионо-ковалентными химическими связями, определяющими характер взаимодействия их со шлаковыми и металлическими расплавами в процессах рафинирования; предложен оптимальный состав оксикарбида кальция, отвечающий эквимольярной первичной промежуточной фазе $\text{CaO}3\text{CaC}_2$ (46,7/53,3 %).



Список литературы

1. Технология внепечной обработки стали с использованием нового раскислителя /А. Н. Луценко, А. А. Немтинов, С. Б. Ерошкин и др. // *Металлург.* – 2007. – № 10. – С. 48-51.
2. Повышение чистоты металла при внепечной обработке карбидом кальция /С. Б. Ерошкин, К. Э. Прудов, О. В. Попов и др. // *Сталь.* – 2007. – № 12. – С. 26-28.
3. *Santiago R. J., Mombello L. A. / Determination of Optimum Calcium Carbide for Deoxidation of Steel // Elektrometalurgia Andina S.A.I.C. – 2005. – P. 1-5.*
4. Пат. 2825 Украина. Методика построения полигональных диаграмм состояния бинарных металлургических систем / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, П. С. Харлашин, Ф. С. Крейденко. – Надрук. 29.02.2000.
5. *Троцан А. И., Харлашин П. С., Белов Б. Ф. О природе химической связи элементов в металлургических фазах // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 2002. – № 4. – С. 60-64.*
6. *Самсонов Г. В. Высокотемпературные карбиды. – Киев: Наук. думка, 1975. – 191 с.*

Поступила 18.02.2014