

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  $\text{CaC}_2$ -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  $\text{CaC}_2$ -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  $\text{CaC}_2$ -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 ( $\text{CaC}_2$ ) является основным компонентом при производстве ацетиленов ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) 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 %  $\text{CaC}_2$  [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 ( $\sim 3000$  °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  $\sim 50,0$  %  $\text{CaO}$  с конгруэнтной точкой плавления  $1900$  °С. Эвтектические точки определены при содержаниях  $70,0$  и  $36,0$  %  $\text{CaC}_2$  и температурах  $\sim 1750$  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  $\text{CaO}$ , ковалентная – от  $\text{CaC}_2$ . 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  $\text{CaOCaC}_2$ , содержащего  $46,7$   $\text{CaO}$  +  $53,3$  %  $\text{CaC}_2$ , 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  $2\text{CaC}_2\text{CaO}$  ( $\text{Э}_1$ ,  $69,6/30,4$ ) при  $1750$  °С и  $\text{CaC}_2\text{CaO}$  ( $\text{Э}_2$ ,  $36,4/63,6$ ) – при  $1800$  °С. Здесь и далее  $\text{Э}_1$ ,  $\text{Э}_2$  – эвтектики, цифры в скобках относятся к %мас.  $\text{CaC}_2$  и  $\text{CaO}$ , соответственно. Первичная промежуточная фаза  $\text{CaC}_2\text{CaO}$  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.		CaO/CaC <sub>2</sub>	ρ, г/см <sup>3</sup>	температура, °С**		
				CaC <sub>2</sub>	CaO			образование	плавление	
CaC <sub>2</sub> -CaO	CaC <sub>2</sub> +CaO→CaC <sub>2</sub> CaO	CaC <sub>2</sub> CaO	1,1	53,3	46,7	0,88	2,76	1400 н. д.	1900 1900	
CaO- CaC <sub>2</sub> CaO	2CaO+ CaC <sub>2</sub> CaO→ → CaC <sub>2</sub> 3CaO	CaC <sub>2</sub> 3CaO	1,3	27,8	72,4	2,60	3,06	1650 н. д.	— н. д.	
CaC <sub>2</sub> CaO- -CaC <sub>2</sub> 4CaO	2(CaC <sub>2</sub> CaO)+CaC <sub>2</sub> 4CaO→ →3CaC <sub>2</sub> 6CaO	CaC <sub>2</sub> 2CaO (Э <sub>1</sub> )	1,2	36,4	63,6	1,75	2,95	1800 1800	1800 1800	
CaC <sub>2</sub> - CaC <sub>2</sub> CaO	2CaC <sub>2</sub> + CaC <sub>2</sub> CaO→ →3CaC <sub>2</sub> CaO	3CaC <sub>2</sub> CaO	3,1	77,4	22,6	0,29	2,48	1600 н. д.	— н. д.	
CaC <sub>2</sub> CaO- -3CaC <sub>2</sub> CaO	CaC <sub>2</sub> CaO+3CaC <sub>2</sub> CaO→ 4CaC <sub>2</sub> 2CaO	2CaC <sub>2</sub> CaO (Э <sub>1</sub> )	2,1	69,6	30,4	0,44	2,58	1750 1750	1750 1750	

\* первые цифры относятся к стехиометрическим коэффициентам CaO, вторые – к SiO<sub>2</sub> (смотри полигональную диаграмму системы CaC<sub>2</sub>-CaO 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

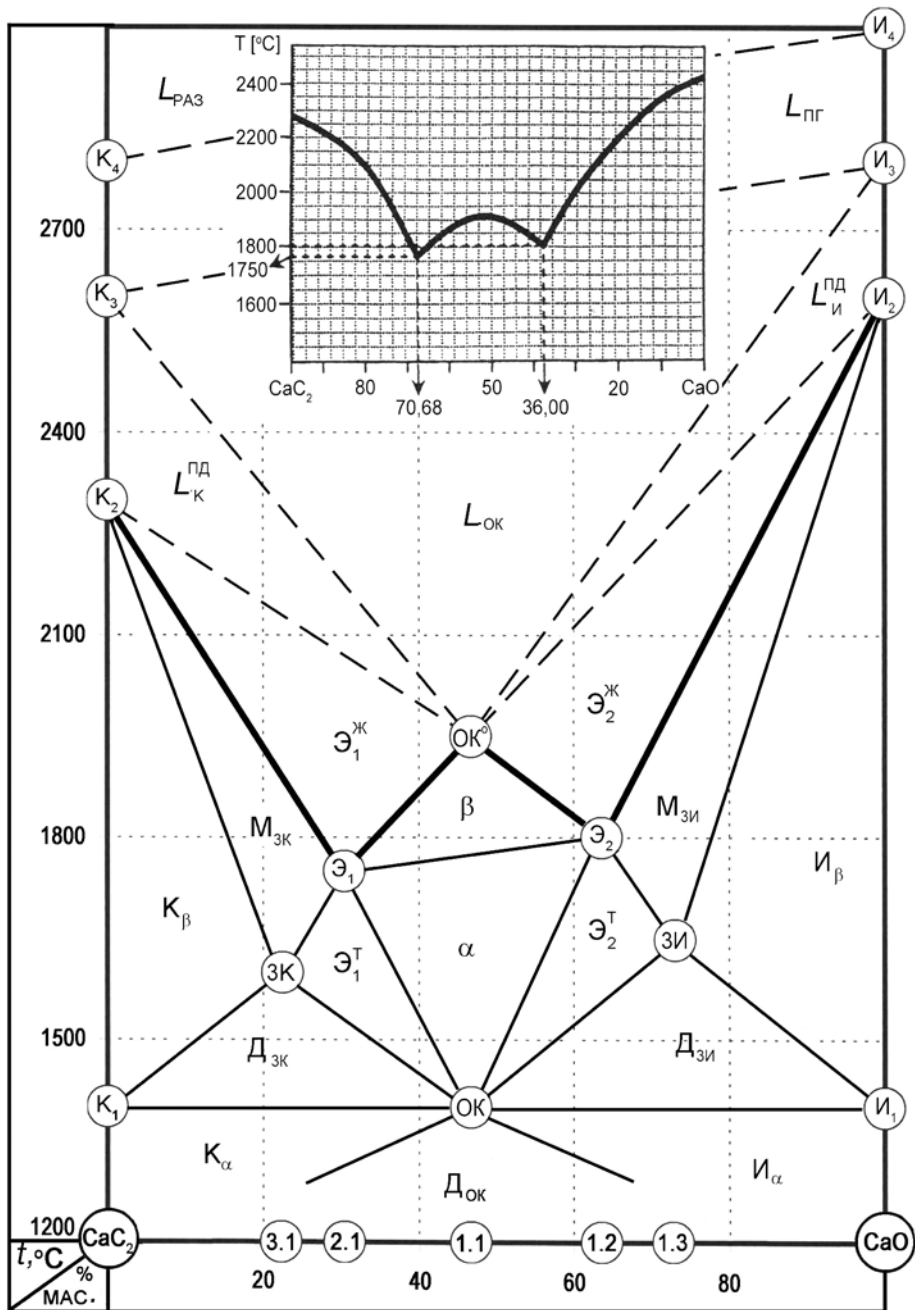
**Таблица 2. Структуризация оксикарбидов кальция**

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	$Ca_4O_4$ $N = 8$	 $S_{ПГЯ} = 0,0949 \text{ нм}^2$ $S^\circ = 0,01190$
CaC <sub>2</sub>	$Ca_4C_8$ $N = 12$	 $S_{ПГЯ} = 0,1241 \text{ нм}^2$ $S^\circ = 0,01034$
CaOCaC <sub>2</sub>	$Ca_8C_8O_4$ $N = 20$	 $S_{ПГЯ} = 0,3296 \text{ нм}^2, S^\circ = 0,0164$
CaO2CaC <sub>2</sub>	$Ca_{12}C_{16}O_4$ $N = 32$	 $S_{ПГЯ} = 0,9948 \text{ нм}^2, S^\circ = 0,0311$
CaO3CaC <sub>2</sub>	$Ca_{16}C_{24}O_4$ $N = 44$	 $S_{ПГЯ} = 1,4445 \text{ нм}^2, S^\circ = 0,0328$
3CaOCaC <sub>2</sub>	$Ca_{16}C_8O_{12}$ $N = 36$	 $S_{ПГЯ} = 0,7090 \text{ нм}^2, S^\circ = 0,1970$
2CaOCaC <sub>2</sub>	$Ca_{12}C_8O_8$ $N = 28$	 $S_{ПГЯ} = 0,5193 \text{ нм}^2, S^\circ = 0,0185$

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

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



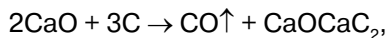
Полигональная диаграмма системы  $\text{CaC}_2\text{-CaO}$

Эвтектические фазы на диаграмме (рисунок) находятся в области гомогенности твердых ( $\text{Э}_1^T, \text{Э}_2^T$ ) 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 ( $L_K^{\text{ПД}}, L_{\text{И}}^{\text{ПД}}$ ), 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)  $\rightarrow 2\text{CaC}_2\text{CaO}$  ( $\text{Э}_1$ )  $\rightarrow \text{CaC}_2\text{CaO}$  (ППФ, ОК)  $\rightarrow$

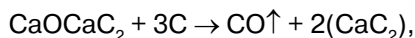
## Получение и обработка расплавов

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

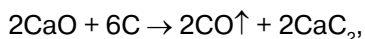
Проведенная классификация и структуризация оксикарбидов кальция позволяет представить технологическую схему получения карбида кальция и исследовать механизм процессов рафинирования через последовательный ряд структурно-химических реакций с образованием промежуточных фаз диаграммы  $\text{CaC}_2$ - $\text{CaO}$ . 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  $\text{CaO}$  требуется 0,643 кг углерода с образованием 1,15 кг  $\text{CaC}_2$ .

Образовавшиеся карбид и избыточный оксид кальция при 1400 °С сосуществуют с первичной фазой  $\text{CaOCaC}_2$ , 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)	$A_s, \%$	$\Delta S, \text{кг/кг}$	$\Delta O, \text{кг/кг}$
$\text{CaO} + \text{C}$	$4\text{CaO} + 4\text{C} + 4[\text{S}] \rightarrow 4\text{CO}\uparrow + 4\text{CaS}$	44,4	0,570	–
$\text{CaC}_2$	$4\text{CaC}_2 + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 4\text{CaS}$	44,4	0,500	0,500
$\text{CaOCaC}_2$	$4(\text{CaOCaC}_2) + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 4\text{CaO} + 4\text{CaS}$	25,0	0,270	0,270
$\text{CaO2CaC}_2$	$4(\text{CaO2CaC}_2) + 16(\text{O}) + 8[\text{S}] \rightarrow 16\text{CO}\uparrow + 4\text{CaO} + 8\text{CaS}$	32,0	0,350	0,350
$\text{CaO3CaC}_2$	$4(\text{CaO3CaC}_2) + 24(\text{O}) + 12[\text{S}] \rightarrow 24\text{CO}\uparrow + 4\text{CaO} + 12\text{CaS}$	35,3	0,390	0,390
$3\text{CaOCaC}_2$	$4(3\text{CaOCaC}_2) + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 12\text{CaO} + 4\text{CaS}$	13,3	0,140	0,140
$2\text{CaOCaC}_2$	$4(2\text{CaOCaC}_2) + 8(\text{O}) + 4[\text{S}] \rightarrow 8\text{CO}\uparrow + 8\text{CaO} + 4\text{CaS}$	17,4	0,180	0,180

*Примечание:*  $A_s$  – адсорбционная емкость шлака по сере (содержания серы в шлаке, %мас.);  $\Delta S$  – убыль серы из металла;  $\Delta O$  – 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 %  $\text{CaC}_2$  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  $\text{CaC}_2$ - $\text{CaO}$  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  $\text{CaC}_23\text{CaO}$ .

- 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  $\text{CaO}$ - $\text{CaC}_2$ .

- 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 // Elektrometallurgia 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