

УДК:669.046.55:669.14

А.Я. Бабанин /д.т.н./, Б.Ф. Белов /к.т.н./

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» (Макеевка)

А.Г. Пономаренко /д.т.н./, Д.В. Первухин

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

А.Я. Минц, И.А. Абакумов

ГП «Юзовский металлургический завод» (Донецк)

КЛАССИФИКАЦИЯ И СТРУКТУРИЗАЦИЯ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Выполнена и представлена классификация по химическому составу и структуризация по структурному состоянию, представленная в виде СИМ-комплексов, жидких и твердых силикатов кальция. Представленная классификация и структуризация силикатов кальция характеризует структурно-химическое состояние во всем интервале концентраций исходных компонентов данной системы, а применение результатов исследований позволяет оптимизировать состав шихтовых материалов для получения заданного состава сплавов силикокальция и его продуктов раскисления, образующих неметаллические включения в стали.

Ключевые слова: силикаты кальция, классификация и структуризация, оксидная система.

Постановка проблемы

Силикаты кальция являются термодинамической системой процессов восстановления оксидных фаз для получения заданного состава сплавов силикокальция и окисления сплавов силикокальция при раскислении стали. Оксидная система CaO-SiO₂ подробно изучена [1,2] методами термодинамического анализа, что недостаточно для исследований механизма образования и структурного состояния силикатных фаз как основных компонентов металлургических шлаков.

Исследование и изучение оксидной CaO-SiO₂-системы на предмет изменения ее структурно-химического состояния при температурах жидкого металла применительно к разработке более наукоемких и эффективных технологий рафинирования и микролегирования стали для перевода их качества на более высокий уровень является актуальной задачей.

Анализ последних исследований и публикаций

В настоящее время имеющиеся данные по результатам исследования вышеуказанной системы основаны на закономерностях химической термодинамики [3,4], лежащей в основе существующего классического материаловедения, не раскрывают механизма структуризации. Квантовое материаловедение исследует металлургические процессы, протекающие в стохастических системах на наноуровне структурных элементов. Наноструктурные элементы опреде-

ляют форму и размер неметаллических включений заданного состава в жидком и твердом состояниях [5], влияющих на уровень качества механических и служебных свойств металлопродукции.

Цель (задачи) исследования

Целью данной работы является исследование структурно-химического состояния оксидной CaO-SiO₂-системы в соответствии с квантовым материаловедением на основе теории МГС-фаз [6] с учетом квантово-механических параметров атомов (ионов), образующих силикаты кальция.

Основной материал исследования

В данной работе структурно-химическое состояние оксидной системы исследовано с помощью полигональных диаграмм состояния бинарной CaO-SiO₂-системы, построенной графоаналитическим методом (ПДС-метод [7]) во всем интервале твердых и жидких исходных компонентов.

ПДС-метод соответствует правилу фаз Гиббса, когда в качестве исходных компонентов выступают валентные электроны атомов (ионов), определяющие тип связи химических реакций как химические потенциалы электронов в коллективизированных системах [8...11].

Системным классификатором силикатов кальция является полигональная диаграмма системы CaO-SiO₂, построенная ПДС-методом и представленная на рис. 1.

ПДС CaO-SiO₂ включает последовательный ряд 12-ти промежуточных фаз: CaO → 12CaOSiO₂(12C) → 6CaOSiO₂(6C) → 4CaOSiO₂(Э₁) → 3CaOSiO₂(АЛ) → 2CaOSiO₂(БЛ) → 3CaO₂SiO₂(Э₂) → CaOSiO₂(ВЛ) → 2CaO₃SiO₂(Э₃) → CaO₂SiO₂(2К) → CaO₃SiO₂(М₂) → CaO₆SiO₂(М) → CaO₂₄SiO₂(М₁) → SiO₂.

На ординатах исходных компонентов обозначены температуры структурных переходов в твердом и жидком состояниях, которые различаются как термические и концентрационные. Последние возникают в результате химических взаимодействий исходных компонентов и промежуточных фаз.

Для SiO₂ термические структурные превращения при температурах – в точках K₁(875 °С) → K₄(1475 °С) → K₅(1600 °С) → K₆(2000 °С) → K₇(2700 °С), концентрационные (химические) – в точках K₂(1125 °С, ВЛ), K₃(1350 °С, Э₃). Критическая точка купола несмешиваемости (L_М) двух монотектических жидкостей L_{М2} и L_{М1} – при температуре 2100 °С (т. М°). Для CaO на рис. 1 показаны точка С₄ – температура плавления (2600 °С) и концентрационные С₁ (875 °С, БЛ) → С₂(1250 °С, АЛ).

Ликвидус – жирная линия, проходящая через сингулярные точки С₃ → 6С → Э₁ → АЛ° → БЛ° → Э₂ → ВЛ° → Э₃ → 2К → М₂ → М₁ → К₅, в которых плавятся исходные компоненты и промежуточные фазы, существующие в жидком состоянии.

Область гомогенности полиэдрической (L_С^{ПД}) и полигональной (L_С^{ПГ}, L_К^{ПГ}) жидкости исходных компонентов и промежуточных фаз: Э₁^Ж → L_{АЛ} → L_{БЛ} → Э₂^Ж → L_{ВЛ} → L_{2К} → L_{М2} → L_М → L_{М1}. В сингулярных точках линии ликвидуса образуются полиэдрические жидкости, тогда как над куполом несмешиваемости – разупорядоченная жидкость (L^{раз}_М).

Промежуточные фазы силикатов кальция [13] образуются в твердом или жидком состояниях и плавятся инконгруэнтно или конгруэнтно. Эвтектики (Э₁, Э₂, Э₃), монотектики (М₁, М₂) и сингулярные фазы плавятся конгруэнтно с образованием полиэдрической жидкости. Сингулярные фазы 6CaOSiO₂ (6С, 61), 3CaOSiO₂ (АЛ, 3.1), 2CaOSiO₂ (БЛ, 2.1) и CaOSiO₂ (ВЛ, 1.1) образуются в твердом состоянии и существуют в двух модификациях (α, β), которые при температурах ниже точки образования промежуточных фаз распадаются на твердые растворы переменного состава в двухструктурном состоянии (D_{6С}, D_{АЛ}, D_{БЛ}, D_{ВЛ}), как и другие сингулярные фазы (D_{2К}, D_М, D_{М1}, D_{М2}) и (Э₁^Т, Э₂^Т, Э₃^Т), которые распадаются на исходные компоненты.

По справочным данным, рис. 1 [13], существуют 3CaOSiO₂ (АЛ – алит) → 2CaOSiO₂ (БЛ – белит) → 3CaO₂SiO₂ (РН – ранкинит) → CaOSiO₂ (ВЛ – волластонит) и три эвтектики. Купол несмешиваемости замыкается при 2100 °С с содержанием CaO 12,0 %. Температуры образования и плавления алита и белита не установлены [14].

В табл. 1 приведена классификация силикатов кальция, которые условно обозначены двухзначными числами, отвечающими стехиометрическим коэффициентам промежуточных фаз – первые цифры для CaO, вторые – SiO₂.

В табл. 2 представлены СИМ-комплексы для жидких силикатов кальция. Для силикатов, образующихся в твердом и существующих в жидком состоянии, структуры представлены полигональными ячейками (ПГЯ).

ПГЯ – это полимерные сетки, центрально-симметричные относительно сеткообразующих катионов кремния (Si⁴⁺), объединенных мостиковыми связями ионов кислорода (O²⁻) с ионами кальция (Ca²⁺), замыкающих сетку. Геометрические параметры СИМ-комплексов рассчитаны из орбитальных радиусов ионов кремния, кислорода и кальция по радиально-орбитальной модели электронного строения атомов (теория РОМ-атом) (длина ПГЯ, нм, площадь S_{ПГЯ}, нм²). Плотность упаковки ПГЯ (S₀), рассчитанная из приведенной площади к числу частиц в СИМ-комплексах, характеризует стабильность промежуточных фаз и последовательность их образования.

Первичная фаза характеризуется минимальным числом частиц (N) и максимальной плотностью упаковки, т.е. минимальными значениями S₀. Таким условиям отвечает двухкальциевый силикат 2CaOSiO₂ (БЛ – белит) при N_{ПГЯ}=7 и S₀=0,0126.

По известным экспериментальным данным [14], эта первичная фаза образуется при температурах, превышающих 600 °С.

Первичная фаза на полигональной диаграмме условно разделяет ее на две подсистемы, в которых образуются вторичные фазы, последовательность образования которых также определяется по численным значениям относительной плотности упаковки полигональных (для жидкости) и полиэдрических (для кристалла) ячеек.

Результаты данных исследований были опробованы и подтверждены для повышения рафинировочной способности ковшевого шлака в условиях агрегатов ковш-печь ПАО «МК «Азовсталь» и Днепровского металлургического комбината им. Дзержинского.

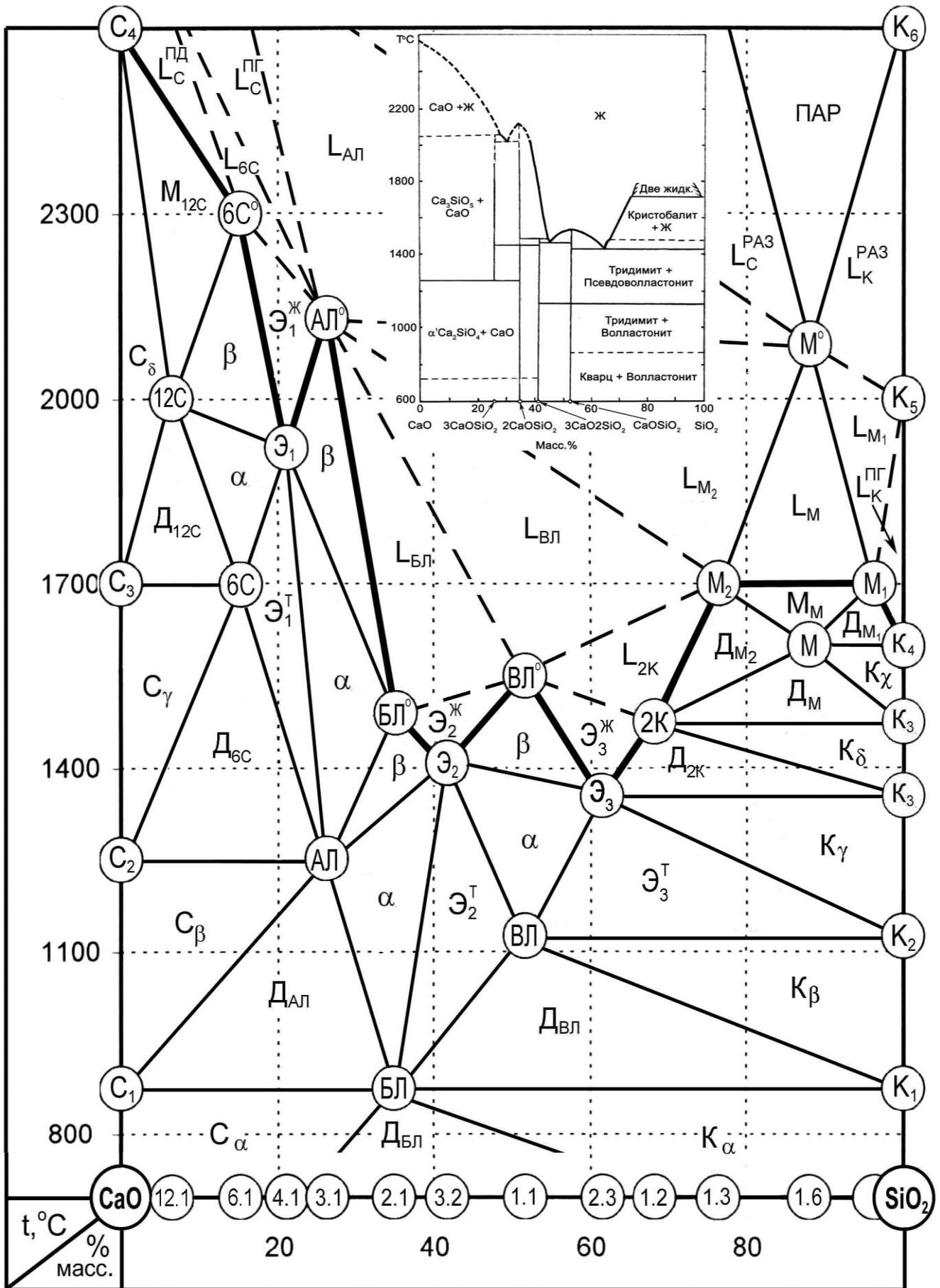


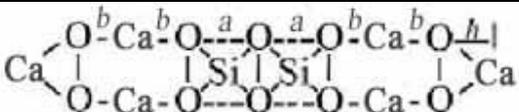
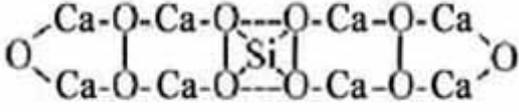
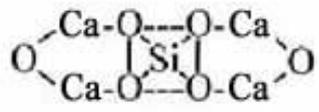
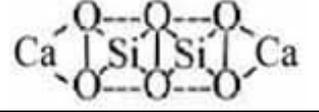
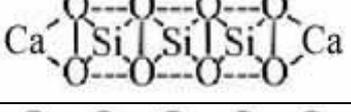
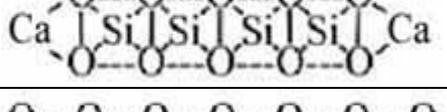
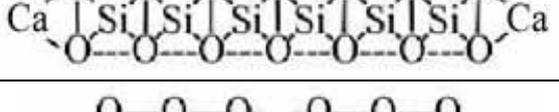
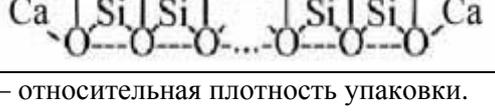
Рис. 1. Полигональная диаграмма состояния системы CaO-SiO₂ [13]

Табл. 1. Классификация промежуточных фаз системы CaO-SiO₂

№ п/п	Линейные системы	Промежуточные фазы						
		Химические реакции	Стехиометрический состав	Условн. обозначения	SiO ₂ , масс. %	CaO/SiO ₂	Температура, °С*	
							образов.	плавл.
1	CaO-SiO ₂	2CaO+SiO ₂ ↔ 2CaOSiO ₂ 3(2CaOSiO ₂) ↔ 3CaO ₂ SiO ₂ + 3CaOSiO ₂	2CaOSiO ₂ (белит)	2.1(БЛ)	34,9	1,87	<u>875</u> н.д.	<u>1500</u> 2130
2	SiO ₂ - 2CaOSiO ₂	SiO ₂ +2CaOSiO ₂ ↔ 2(CaOSiO ₂) 5(CaOSiO ₂) ↔ 3CaO ₂ SiO ₂ +2CaO ₃ SiO ₂	CaOSiO ₂ (волластонит)	1.1(ВЛ)	51,7	0,93	<u>1125</u> 1125	<u>1550</u> 1545
3	CaOSiO ₂ - 2CaOSiO ₂	CaOSiO ₂ +2CaOSiO ₂ ↔ 3CaO ₂ SiO ₂	3CaO ₂ SiO ₂ (ранкинит)	3.2(Э ₂)	41,7	1,4	<u>1400</u> <u>1420</u>	<u>1400</u> <u>1420</u>
4	CaOSiO ₂ - SiO ₂	2(CaOSiO ₂)+SiO ₂ ↔ 2CaO ₃ SiO ₂ 2(2CaO ₃ SiO ₂) ↔ CaO ₂ SiO ₂ +CaOSiO ₂	2CaO ₃ SiO ₂	2.3(Э ₃)	61,6	0,62	<u>1350</u> 1400	<u>1350</u> 1400
5	2CaO ₃ SiO ₂ - SiO ₂	2CaO ₃ SiO ₂ +SiO ₂ ↔ 2(CaO ₂ SiO ₂) 2(CaO ₂ SiO ₂) ↔ CaOSiO ₂ +CaO ₃ SiO ₂	CaO ₂ SiO ₂	1.2(2К)	68,2	0,47	<u>1475</u> н.д.	«-» н.д.
6	SiO ₂ - CaO ₂ SiO ₂	4SiO ₂ +CaO ₂ SiO ₂ ↔ CaO ₆ SiO ₂ 7(CaO ₆ SiO ₂) ↔ 6(CaO ₃ SiO ₂)+ +CaO ₂₄ SiO ₂	CaO ₆ SiO ₂	1.6(М/М ⁰)	86,5	0,16	<u>1600</u> н.д.	<u>1700/2100</u> 2100
7	CaO ₂ SiO ₂ - CaO ₆ SiO ₂	3(CaO ₂ SiO ₂)+CaO ₆ SiO ₂ ↔ 4(CaO ₃ SiO ₂)	CaO ₃ SiO ₂	1.3(М ₂)	76,3	0,31	<u>1700</u> н.д.	<u>1700</u> н.д.
8	SiO ₂ - CaO ₆ SiO ₂	CaO ₆ SiO ₂ +18SiO ₂ ↔ CaO ₂₄ SiO ₂	CaO ₂₄ SiO ₂	1.24(М ₁)	96,3	0,04	<u>1700</u> н.д.	<u>1700</u> н.д.
9	CaO- 2CaOSiO ₂	CaO+2CaOSiO ₂ ↔ 3CaOSiO ₂ 2(3CaOSiO ₂) ↔ 4CaOSiO ₂ +2CaOSiO ₂	3CaOSiO ₂ (алит)	3.1(3С)	26,3	2,8	<u>1250</u> н.д.	<u>2100</u> н.д.
10	CaO- 3CaOSiO ₂	3CaO+3CaOSiO ₂ ↔ 6CaOSiO ₂ 2(6CaOSiO ₂) ↔ 4CaOSiO ₂ +8CaO	6CaOSiO ₂	6.1(6С)	15,2	5,58	<u>1700</u> н.д.	<u>2300</u> н.д.
11	3CaOSiO ₂ - 6CaOSiO ₂	2(3CaOSiO ₂)+6CaOSiO ₂ ↔ 3(4CaOSiO ₂)	4CaOSiO ₂	4.1(Э ₁)	21,1	3,73	<u>1900</u> 2000	<u>1900</u> 2000
12	CaO- 6CaOSiO ₂	6CaO+6CaOSiO ₂ ↔ 12CaOSiO ₂	12CaOSiO ₂	12.1	8,2	11,2	<u>2000</u> н.д.	«-» н.д.

Примечание: * – числитель – настоящие исследования, знаменатель – справочные данные [13]; н.д. – нет данных; «-» – инконгруэнтное плавление.

Табл. 2. Структуризация жидких и твердых силикатов кальция

№ п/п	Формульный состав		СИМ-комплексы
	Стехиометрический	Структурный	Геометрические параметры полигональных ячеек: $a=0,20$ нм, $b=0,153$ нм, $h=0,12$ нм
1	$2CaOSiO_2$ (ППФ)	$Ca_2Si_1O_4$ $N=7, L=0,44$ нм $S_0=0,0126$	
2	$3CaOSiO_2$	$Ca_6Si_2O_{10}$ $N=18, L=1,252$ нм $S_0=0,0131$	
3	$8CaOSiO_2$	$Ca_8Si_1O_{10}$ $N=19, L=1,358$ нм $S_0=0,0143$	
4	$4CaOSiO_2$ (Э1)	$Ca_4Si_1O_6$ $N=11, L=0,746$ нм $S_0=0,0136$	
5	$CaOSiO_2$	$Ca_2Si_2O_6$ $N=10, L=0,8$ нм $S_0=0,0128$	
6	$2CaO3SiO_2$ (Э2)	$Ca_2Si_3O_8$ $N=13, L=0,64$ нм $S_0=0,0121$	
7	$CaO2SiO_2$	$Ca_2Si_4O_{10}$ $N=16, L=1,04$ нм $S_0=0,0130$	
8	$CaO3SiO_2$ (M2)	$Ca_2Si_6O_{14}$ $N=22, L=1,44$ нм $S_0=0,0132$	
9	$CaO6SiO_2$ (M)	$Ca_2Si_{12}O_{26}$ $N=40, L=2,64$ нм $S_0=0,0132$	

Примечание: N – число частиц, L – длина (нм), S_0 – относительная плотность упаковки.

Выводы

Построена графоаналитическим методом полигональная диаграмма состояния системы $CaO-SiO_2$ во всем интервале концентраций твердых и жидких исходных компонентов, включающая последовательный ряд промежуточных фаз: $CaO \rightarrow 12CaOSiO_2(12C) \rightarrow 6CaOSiO_2(6C) \rightarrow 4CaOSiO_2(Э_1) \rightarrow 3CaOSiO_2(АЛ) \rightarrow 2CaOSiO_2(БЛ) \rightarrow 3CaO2SiO_2(Э_2) \rightarrow CaOSiO_2(ВЛ) \rightarrow 2CaO3SiO_2(Э_3) \rightarrow CaO2SiO_2(2К) \rightarrow CaO3SiO_2(M_2) \rightarrow CaO6SiO_2(M) \rightarrow CaO24SiO_2(M_1) \rightarrow SiO_2$.

Представлена классификация промежуточных фаз, существующих на полигональной диаграмме, включающая стехиометрический и химический состав, температуры образования и плавления, области гомогенности твер-

дых и жидких растворов, а также структурное состояние жидких силикатов кальция в форме полигональных ячеек ионно-молекулярных комплексов, рассчитанных из орбитальных радиусов ионов кальция, кремния и кислорода.

Показано, что при температурах металлического расплава до $1700^\circ C$ в жидком состоянии находятся силикаты монотектические ($M_1 \rightarrow M \rightarrow M_2$), эвтектические ($Э_3, Э_2$) и $CaO2SiO_2 \rightarrow CaOSiO_2 \rightarrow 2CaOSiO_2$, жидкотекучесть которых регламентируется основностью шлака из отношения CaO/SiO_2 не более 2.

Список литературы

1. Смолеговский, А.М. Развитие представле-

- ний о структуре силикатов. – М.: Наука, 1979. – 231 с.
2. Зайцев, А.И. Физическая химия металлургических шлаков / А.И. Зайцев, Б.М. Могутов, Е.Х. Шахпазов. – М.: Наука, 2008. – 352 с.
 3. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: МИСиС, 2009. – 520 с.
 4. Improvement in efficiency, resource and ecological indices for extra-furnace steel treatment with fluxcored wire containing calcium reagents / V.V. Belousov [et al.] // Metallurgist. – 2013. – No.11-12. Vol. 56. – P. 58-62.
 5. Наноструктурный анализ механизма образования неметаллических включений при ковшевой обработке стали сплавами ферросиликоалюминия / А.Я. Бабанин [и др.] // Электротехнология. – 2018. – №8. – С. 30-38.
 6. Обработка железоуглеродистых расплавов высокоактивными реагентами / А.Я. Бабанин [и др.]. – Донецк: Восточный издательский дом, 2015. – 219 с.
 7. Белов, Б.Ф. Структурно-химические основы процессов рафинирования железоуглеродистых расплавов / Б.Ф. Белов, А.И. Троцан, Я.П. Карликова. – Мариуполь: ПГТУ, 2018. – 184 с.
 8. Irons, G.A. Settling and Clustering of Silicon Carbide Particles in Aluminum Metal Matrix Composites / G.A. Irons, K. Owusu-Boahen // Metallurgical & Materials Transactions B. – 1995. – Issue 5. Vol.26. – P. 981-989.
 9. Bloom, F. Mathematical Modeling of the Flotation Deinking Process / F. Bloom, T.J. Heindel // Mathematical and Computer Modeling. – 1997. – Iss.5. Vol.25. – P. 13-58.
 10. Пономаренко, А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему // ЖФХ. – 1974. – №7. Т.48. – С. 168-167.
 11. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов / Г.А. Григорян [и др.]. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
 12. О строении силикатных шлаковых расплавов / Б.Ф. Белов [и др.] // Процессы литья. – 2003. – №2. – С. 18-22.
 13. Атлас шлаков: справочн. изд. / Пер. с нем. / Под ред. И.С. Куликова. – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.
 14. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 542 с.

A.Ya. Babanin /Dr. Sci. (Eng.), B.F. Belov /Cand. Sci. (Eng.)/
Donbass National Academy of Construction and Architecture (Makeevka)
A.G. Ponomarenko /Dr. Sci. (Eng.), D.V. Pervukhin
Donetsk National Technical University (Donetsk)
I.A. Abakumov, A.Ya. Mints
Yuzovsky metallurgical plant (Donetsk)

CLASSIFICATION AND STRUCTURE OF CALCIUM SILICATES

Background. *The study of the structural and chemical state of the CaO-SiO₂ oxide system and the classification by chemical composition and structure by the architectural state of liquid and solid calcium silicates is an urgent task.*

Materials and/or methods. *The structural and chemical state of the oxide system was studied using polygonal diagrams of the state of oxide binary CaO-SiO₂ and metal calcium silicates systems built by the graph-analytical state-diagram construction method (SDC-method) in the entire range of solid and liquid initial components. The SDC-method corresponds to the Gibbs phase rule when the primary components are valence electrons of atoms (ions), which determine the type of chemical reactions as the chemical potentials of electrons in collectivised systems.*

Results. *As a result of the research, the classification by chemical composition and structure by a structural state of liquid and solid silicates of calcium presented in the form of SIM-complexes made. The given classification and structure of calcium silicates characterise the structural and chemical state of both equilibrium and intermediate phases of this system. Application of the research results allows optimising the composition of charge materials for obtaining a given structure of silicate-calcium alloys, as well as the technology of their use for refining and microalloying of steel in conditions of PJSC “Azovstal Iron & Steel Works” and Dneprovsky Metallurgical Complex.*

Conclusion. *Classification and structure of liquid and solid calcium silicates with the determination of*

both equilibrium and intermediate phases concerning the processes of production of silicate calcium alloys and their application for steel refining carried out.

Keywords: *calcium silicates, classification, structure, oxide system.*

Сведения об авторах

А.Я. Бабанин

Author ID: 25928278900
Телефон: +380 (71) 358-59-50
Эл. почта: Bay1957@mail.ua

А.Г. Пономаренко

SPIN-код: 6455-5863
Телефон: +380 (99) 764-27-66

А.Я. Минц

Телефон: +380 (71) 391-85-91
Эл. почта: minc@istil.cjm.ua

Б.Ф. Белов

Телефон: +380 (71) 478-47-65
Эл. почта: belosvet100mail.ru

Д.В. Первухин

Телефон: +380 (50) 924-22-98
Эл. почта: pervuhin.mitya@yandex.ru

И.А. Абакумов

Телефон: +380 (71) 426-50-47
Эл. почта: vanekweird777@mail.ru

Статья поступила 05.12.2019 г.

*© А.Я. Бабанин, Б.Ф. Белов, А.Г. Пономаренко,
Д.В. Первухин, А.Я. Минц, И.А. Абакумов, 2020*

Рецензент д.х.н., проф. Л.Ф. Бутузова

ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПРОЕКТ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ




metal.donntu.org





ТЕХНОПАРК

УНИВЕРСИТЕТСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ