

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАКОВ ЭШП НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ*

Д. Н. Тогобицкая¹, А. П. Стовпченко², Л. А. Лисова²,
А. А. Полишко², Д. А. Степаненко¹

¹Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова НАН Украины.
49000, г. Днепр, пл. Академика Стародубова, 1. E-mail: office@isi.gov.ua

²Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Сделан прогноз свойств шлаков ЭШП с использованием модели упорядоченной структуры оксидных расплавов. Модель представлена системой уравнений, позволяющих прогнозировать свойства шлаков. Выполнен расчет параметров структурного и зарядового состояния Δe ; ρ ; d ; $\text{tg}\alpha_k$ исследуемых шлаков и статистический анализ влияния этих параметров на величины вязкости и электропроводности. На основе регрессионного анализа исследуемых данных получены модели, которые описывают вязкость и электропроводность шлаков с использованием наиболее значимых параметров. Для десяти составов оксидно-фторидных шлаков уточнены модели вязкости и электропроводности, что позволило провести вычислительный эксперимент по влиянию компонентного состава шлака на его свойства. Исследовано влияние добавок FeO и Al_2O_3 в количестве от 2 до 12 % на вязкость и электропроводность шлаковой системы 30 % CaF_2 –40 % CaO–12 % SiO_2 –18 % Al_2O_3 . Показано, что добавка FeO разжижает шлак, повышая электропроводность. Увеличение содержания Al_2O_3 приводит к незначительному повышению вязкости и несущественно снижает электропроводность. Библиогр. 6, табл. 3, ил. 4.

Ключевые слова: физико-химическое моделирование; шлак; электрошлаковый переплав; вязкость, электропроводность

Введение. Изучение и совершенствование шлаков для электрошлакового переплава (ЭШП) по-прежнему остается одним из ключевых направлений в области специальной электрометаллургии. Это связано с постоянным усложнением химического состава сталей и сплавов, подвергаемых ЭШП, и необходимостью повышения его эффективности. Для управления электрошлаковым процессом необходимо знать физико-химические характеристики шлаков [1, 2].

К наиболее важным свойствам шлаков ЭШП относятся вязкость и электросопротивление, величины которых зависят как от соотношения компонентов, так и от температуры процесса. При большем электросопротивлении шлака увеличивается тепловыделение в шлаковой ванне, что способствует большей энергоэффективности процесса. Однако это сопровождается повышением температуры шлака и металла, что ведет к увеличению глубины жидкометаллической ванны и ухудшению структуры слитка. Вязкость шлаков также должна быть в оптимальном диапазоне,

чтобы обеспечить формирование тонкой сплошной корочки гарнисажа, под которой слиток будет иметь гладкую поверхность без гофр и заливов.

Традиционный анализ диаграмм состояния шлаковых систем способствует уменьшению объема прямых экспериментов, но для многокомпонентных составов диаграммы зачастую фрагментарны или отсутствуют. Поэтому для решения задач оптимизации компонентного состава и создания новых шлаков для ЭШП целесообразно использование современных методов физико-химического моделирования.

Основы моделирования оксидных расплавов.

В настоящей работе сделана попытка прогнозирования свойств шлаков ЭШП с использованием модели упорядоченной структуры оксидных расплавов, учитывающей межатомные взаимодействия на основе системы неполяризованных ионных радиусов [3].

Модель представлена системой уравнений, позволяющих прогнозировать свойства шлаков по

*По материалам доклада, представленного на VIII Международной конференции «Математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах», г. Одесса, 19–23 сентября 2016 г.

ряду среднестатистических параметров, характеризующих оксидную систему как единое целое:

Δe — среднестатистическое число электронов, локализуемых на орбиталях в направлении связи катион (К)–анион (А). Выполняет функции химического эквивалента системы:

$$\Delta e = \sum_{i=1}^n D_{ai} \sum_{j=1}^m D_{kj} \Delta e_{K-A}, \quad (1)$$

где D_{ai} , D_{kj} — атомные доли А и К в соответствующих подрешетках;

ρ — показатель стехиометрии оксидной системы, равный отношению числа катионов (К) к числу анионов (А):

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^m M_{K_i}}{\sum_{i=1}^m M_{A_i}}, \quad (2)$$

где M_{K_i} , M_{A_i} — мольные доли К и А в их подрешетках; m — количество оксидов в системе;

d — среднестатистическое межъядерное расстояние К–А;

$\text{tg}\alpha_K$ — среднестатистический параметр, характеризующий индивидуальность катионной подрешетки:

$$\text{tg}\alpha_K = \sum_{i=1}^n M_{K_i} \text{tg}\alpha_{K_i}. \quad (3)$$

Шлаковый расплав трактуется как химически единая система, где влияние состава на структуру и свойства проявляется соотношением характеристик межатомных связей в непрерывном анионном каркасе. Введение комплекса модельных параметров Δe ; ρ ; d ; $\text{tg}\alpha_K$ позволяет обобщить опытные данные в виде моделей и оценить влияние состава на свойства шлака. Наличие моделей для прогно-

Таблица 1. Химический состав и экспериментально полученные свойства шлаков ЭШП при $T = 1400$ °С

Шлаки	Химический состав шлаков, мас. %							Свойства*	
	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	TiO ₂	FeO	Вязкость, Па·с	Электропроводность, 1/ Ом·м
АНФ-39	32,0	33,0	29,5	2,0	3,0	0,2	–	0,0393	257
1	30,0	18,0	33,8	18,2	–	–	–	0,0655	112
2	30,0	18,0	36,0	16,0	–	–	–	0,04585	100
3	30,0	18,0	38,0	14,0	–	–	–	0,04978	115
4	30,0	18,0	40,0	12,0	–	–	–	0,03406	220
5	30,0	18,0	38,0	12,0	–	–	2,0	0,03144	162
6	30,0	18,0	37,0	11,0	–	–	4,0	0,03013	196
7	30,0	18,0	36,0	10,0	–	–	6,0	0,02882	144
8	30,0	20,0	38,0	12,0	–	–	–	0,03668	145
9	30,0	22,0	37,0	11,0	–	–	–	0,04192	127
10	30,0	24,0	36,0	10,0	–	–	–	0,04454	149
11	56,0	22,0	–	–	–	22,0	–	0,01048	450
12	50,0	20,0	–	–	10,0	20,0	–	0,00917	484
13	44,0	18,0	–	–	20,0	18,0	–	0,01048	380
14	61,0	22,0	–	–	–	17,0	–	0,00786	280
15	51,0	22,0	–	–	–	27,0	–	0,01703	205
16	61,0	17,0	–	–	–	22,0	–	0,01048	300
17	51,0	27,0	–	–	–	22,0	–	0,00917	270
18	56,0	17,0	–	–	–	27,0	–	0,01048	343
19	56,0	27,0	–	–	–	17,0	–	0,00786	328
22	58,0	25,0	–	–	17,0	–	–	0,01572	580
24	52,2	22,5	–	–	15,3	10,0	–	0,016	263
27	55,1	23,75	16,15	–	–	5,0	–	0,015	498
28	52,1	22,5	15,30	–	–	10,0	–	0,020	325
29	58,0	27,5	8,50	–	8,50	–	–	0,046	366
30	55,1	23,75	8,076	–	8,075	5,0	–	0,033	332
31	52,2	22,5	7,65	–	7,65	10,0	–	0,014	272
37	32,0	32,0	32,0	–	3,0	–	–	0,04847	193
38	32,0	31,5	32,0	1,5	3,0	–	–	0,04061	206
39	31,0	31,0	32,0	3,0	3,0	–	–	0,04323	208
40	32,0	31,0	31,0	–	6,0	–	–	0,07336	117
42	31,0	31,0	31,0	–	3,0	3,0	–	0,06419	135
43	30,0	29,0	29,0	–	3,0	9,0	–	0,06288	156

*Измерения проводили в ИЭС им. Е.О. Патона с участием И. А. Гончарова и Д. Д. Мищенко.

за дает возможность оптимизировать состав шлака для получения требуемых свойств путем наложения соответствующих процедур [4, 5].

Модели для прогнозирования вязкости и электропроводности шлаков ЭШП. Литературные и собственные экспериментальные исследования свойств шлаков ЭШП введены в базу данных «Шлак» банка данных «Металлургия» (табл. 1) для опробования возможностей описанной методики прогнозирования их свойств [6].

Следует отметить, что шлаки ЭШП представляют собой многокомпонентные системы, которые в отличие от большинства металлургических шлаков содержат много фторида кальция, высокая электропроводность которого обеспечивает протекание электрошлакового процесса. Помимо фтористого кальция в состав шлаков ЭШП чаще всего входят оксиды алюминия и кальция, которые являются прочными оксидами с высокой температурой плавления. Для увеличения интервала кристаллизации шлака, снижения его температу-

ры плавления в его состав дополнительно вводят оксиды кремния, магния, а для шлаков специального назначения — титана.

Большое число компонентов в составе шлаков усложняет определение влияния каждого из них на технологически важные свойства. Поэтому выполнен расчет параметров структурного и зарядового состояния Δe ; ρ ; d ; $\text{tg}\alpha_k$ исследуемых шлаков, величины которых представлены в табл. 2.

Проведен статистический анализ влияния параметров межатомного взаимодействия на величины вязкости и электропроводности шлаков ЭШП.

Наиболее значима связь величины вязкости шлака с показателем стехиометрии — ρ и параметром зарядового состояния — Δe (рис. 1). Коэффициенты детерминации (R^2) полученных зависимостей составили 0,499 и 0,753 для влияния параметров межатомного взаимодействия Δe и ρ соответственно.

На основе выполненного регрессионного анализа исследуемых данных получена модель, ко-

Т а б л и ц а 2. Параметры структурного и зарядового состояния исследуемых шлаков

Шлак	Δe	$\text{tg}\alpha$	ρ	d
АНФ-39	0,1718	0,1536	0,6877	2,2362
1	-0,8616	0,1410	0,6555	2,5224
2	0,6754	0,1424	0,6656	2,4764
3	-0,4927	0,1436	0,6750	2,4296
4	-0,2934	0,1448	0,6846	2,3768
5	-0,5965	0,1437	0,6836	2,4846
6	-0,7776	0,1432	0,6875	2,5592
7	-0,9419	0,1427	0,6915	2,6286
8	-0,3208	0,1449	0,6796	2,3781
9	-0,2421	0,1457	0,6794	2,3507
10	-0,1588	0,1464	0,6792	2,3218
11	-2,3895	0,1398	0,5409	3,4724
12	-2,6122	0,1488	0,5848	3,5576
13	-2,7717	0,1566	0,6292	3,6122
14	-2,0167	0,1427	0,5409	3,3320
15	-2,6984	0,1368	0,5410	3,5788
16	-2,3640	0,1391	0,5319	3,5133
17	-2,4122	0,1404	0,5499	3,4320
18	-2,6756	0,1361	0,5319	3,6205
19	-2,0424	0,1432	0,5498	3,2931
22	-1,4569	0,1639	0,6261	3,0334
24	-2,2146	0,1578	0,6141	3,380
27	-0,3275	0,1498	0,6032	2,5723
28	-1,2039	0,1470	0,5978	2,9411
29	-0,3635	0,1581	0,6124	2,564
30	-1,2933	0,1556	0,6119	2,9685
31	-1,7960	0,1526	0,6061	3,1937
37	0,6028	0,1549	0,6993	2,1047
38	0,3492	0,1539	0,6954	2,1834
39	0,1259	0,1530	0,6937	2,2495
40	-0,0145	0,1567	0,7067	2,3244
42	-0,3315	0,1533	0,6934	2,8580
43	-1,2937	0,1503	0,6797	2,2023

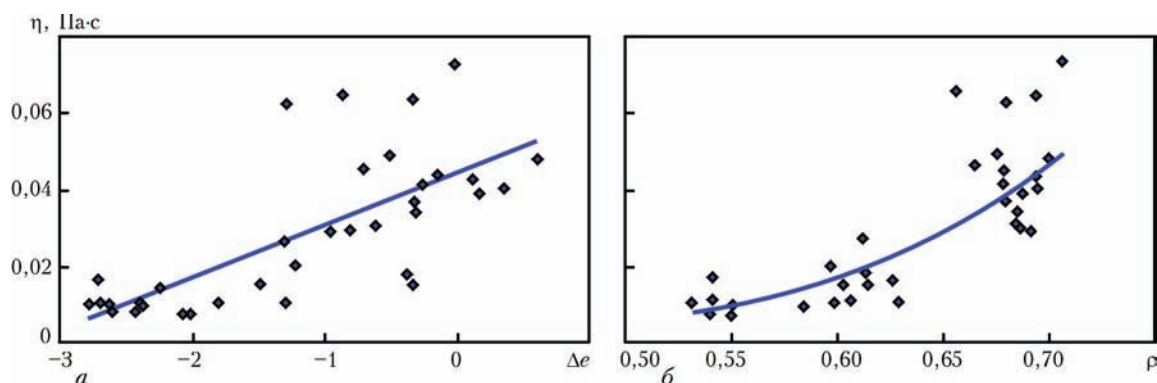


Рис. 1. Зависимость вязкости (η) шлаков ЭШП от параметров межатомного взаимодействия Δe , ρ при $T = 1400$ °C и R^2 равном 0,499 (а); 0,753 (б)

торая описывает вязкость исследуемых шлаков с использованием значимых параметров:

$$\lg \eta = -3,614 + 0,098\Delta e + 3,266\rho, (R^2 = 0,86). \quad (4)$$

Графическая интерпретация точности модели представлена на рис. 2.

Высокая степень совпадения расчетных и экспериментальных данных дает основание для применения полученной модели при прогнозировании вязкости шлаков похожих систем.

Аналогичным образом выполнили корреляционно-регрессионный анализ связи электропроводности с химическим составом исследуемых шлаков, «свернутым» через параметры межатомного взаимодействия. Влияние наиболее значимых параметров на электропроводность шлаков представлено на рис. 3.

Для прогнозирования электропроводности исследуемых составов шлаков с учетом нелинейности взаимосвязи ($\chi - \Delta e$) получена модель:

$$\lg \chi = 4,319 - 2,974\rho + 0,092\Delta e + 0,018\Delta e^2, (R^2 = 0,81). \quad (5)$$

Следует отметить, что для фторсодержащих кремнеземистых шлаков (шлаки 1–10) отклонение экспериментальных данных электропроводности от рассчитанных величин довольно существенно. Причиной этого может быть как недостаток данных экспериментальных измерений для статистического анализа, так и наличие в силикатсодержащих шлаках кремнийкислородной полимерной сетки, влияющей на зарядовое состояние атомов.

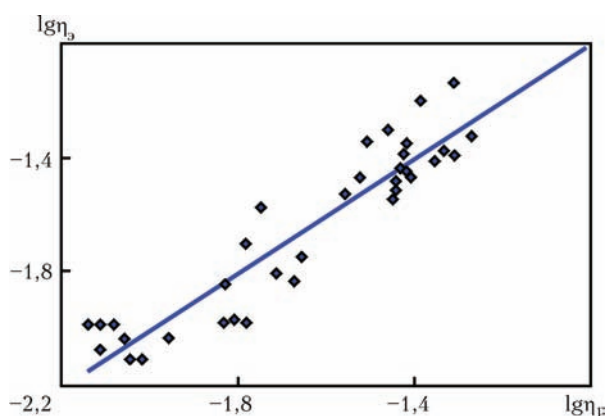


Рис. 2. Соотношение экспериментальных и расчетных значений вязкости исследуемых шлаковых расплавов при $R^2 = 0,868$

Для вязкости и электропроводности шлаков 1–10 при температуре 1400 °C получены более точные модели с привлечением параметра $\text{tg}\alpha$:

$$\eta = 0,627909 + 0,847693 \cdot \text{tg}\alpha - 1,04545\rho, (R^2 = 0,88), \quad (6)$$

$$\chi = -1489,31 + 266,6032 \cdot \text{tg}\alpha + 2356,361\rho, (R^2 = 0,70). \quad (7)$$

Эти модели описывают свойства шлаков с существенно более высокой точностью, достаточной для проведения численного эксперимента влияния химического состава шлака на исследуемые свойства.

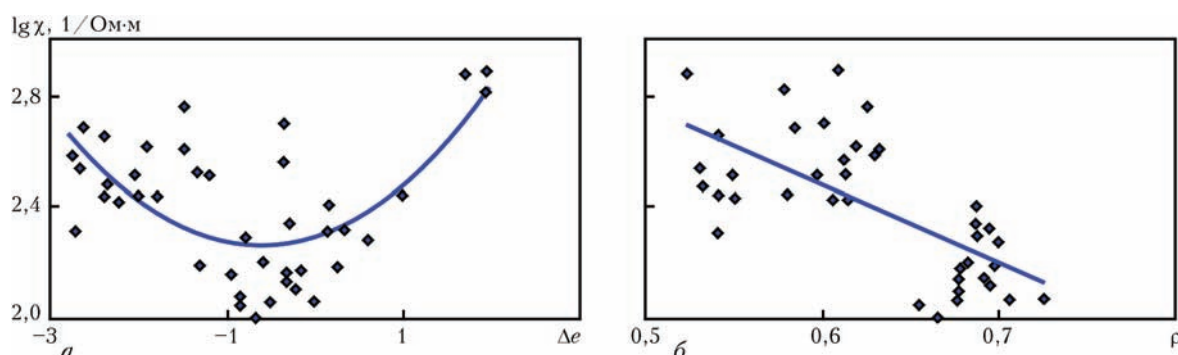


Рис. 3. Связь электропроводности (χ) исследуемых шлаков и параметров межатомного взаимодействия Δe , ρ при $T = 1400$ °C и R^2 равном 0,455 (а); 0,463 (б)

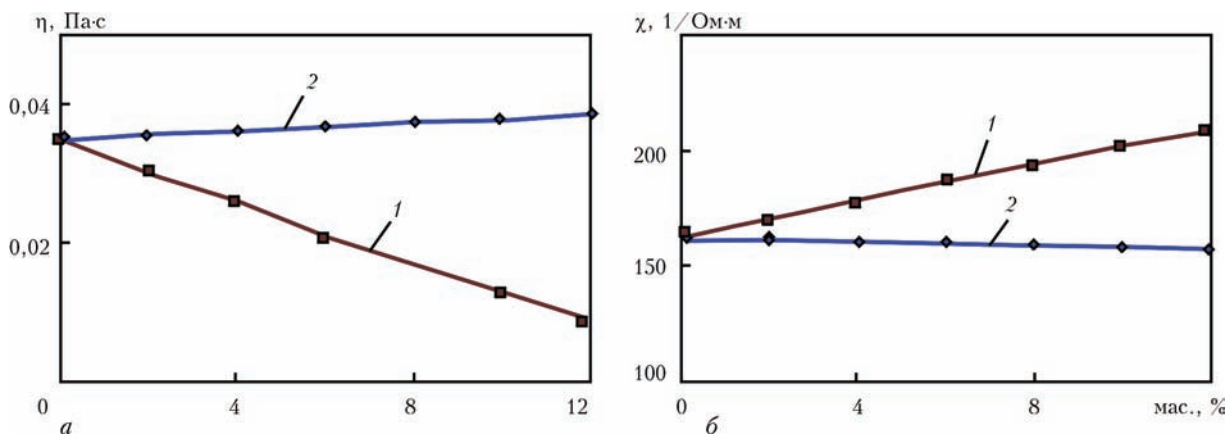


Рис. 4. Влияние добавок FeO (1) и Al_2O_3 (2) на вязкость (а) и электропроводность (б) шлаков системы 30 % CaF_2 –40 % CaO–18 % Al_2O_3 –12 % SiO_2

Таблица 3. Параметры межатомного взаимодействия и прогнозируемые величины свойств шлака 30 % CaF_2 –40 % CaO–12 % SiO_2 –18 % Al_2O_3 с добавками FeO и Al_2O_3

№ п/п	Добавки, мас. %		Параметры межатомного взаимодействия		Прогнозируемые величины свойств	
	Al_2O_3	FeO	$tg\alpha$	ρ	$\eta_{1400}, Pa\cdot c$	$\chi_{1400}, 1/\Omega\cdot m$
1	0	0	0,1448	0,6846	0,0349	162,46
2	0	0	0,1448	0,6846	0,0349	162,46
3	2	0	0,1451	0,6842	0,0356	161,60
4	4	0	0,1453	0,6838	0,0362	160,71
5	6	0	0,1456	0,6834	0,0368	159,84
6	8	0	0,1458	0,6830	0,0374	158,96
7	10	0	0,1460	0,6827	0,0379	158,30
8	12	0	0,1462	0,6823	0,0385	157,41
9	0	2	0,1439	0,6882	0,0304	170,70
10	0	4	0,1430	0,6917	0,0259	178,71
11	0	6	0,1421	0,6952	0,0215	186,72
12	0	8	0,1412	0,6985	0,0173	194,25
13	0	10	0,1404	0,7018	0,0132	201,82
14	0	12	0,1396	0,7050	0,0092	209,14

Проведение эксперимента. Электрошлаковый переплав — длительный процесс, в ходе которого состав шлака изменяется. Так, из окалины, присутствующей на поверхности электрода, в шлак попадают оксиды железа, что делает необходимым раскисление шлака, которое обычно производят присадками алюминия. С учетом этого с использованием моделей (6, 7) выполнен расчет влияния на вязкость и электропроводность шлаковой системы состава 30 % CaF_2 –40 % CaO–12 % SiO_2 –18 % Al_2O_3 добавок FeO и Al_2O_3 в количестве от 2 до 12 %. Рассчитанные значения параметров межатомного взаимодействия и прогнозируемые с помощью моделей значения вязкости и электропроводности таких шлаков представлены в табл. 3.

Геометрическая интерпретация полученных результатов численного эксперимента представлена на рис. 4.

Показано, что добавка FeO в базовую шлаковую систему оказывает разжижающее действие на шлак, повышая при этом электропроводность.

Повышение содержания Al_2O_3 несколько увеличивает вязкость шлака, однако незначительно. Влияние оксида алюминия на электропроводность носит обратный характер, но тоже несущественный.

Полученный прогноз изменения свойств шлака с различным содержанием оксидов алюминия и железа в целом укладывается в общепринятые представления и подтверждается многолетней практикой.

В развитие настоящей работы для повышения точности прогноза свойств шлаков по физико-химической модели база данных «Шлак» дополнена результатами, полученными разными авторами для различных шлаков ЭШП. Кроме того, запланирована серия экспериментов по выплавке шлаков и измерения их вязкости и электропроводности при различных температурах.

Выводы

1. Экспериментальные данные по вязкости и электропроводности шлаков ЭШП различных оксидно-фторидных систем включены в базу данных «Шлак» банка данных «Металлургия».

2. С позиции концепции направленной химической связи на уровне межатомного взаимодействия построены модели для прогнозирования вязкости и электропроводности шлаков ЭШП. Адекватность полученной модели вязкости подтверждена результатами других авторов, содержащихся в банке данных.

3. Численным экспериментом показано влияние добавок FeO и Al_2O_3 на вязкость и электропроводность шлака системы 30 % CaF_2 –40 % CaO–18 % Al_2O_3 –12 % SiO_2 , характер которого соответствует известной практике электрошлаковых процессов.

4. Модель для прогноза электропроводности шлаков требует уточнения путем проверки и увеличения количества экспериментальных данных по шлакам ЭШП в базе данных. После уточнения прогнозные модели могут стать перспективным инструментом оптимизации составов шлаков ЭШП с целью обеспечения заданных технологических свойств.

1. *Металлургия* электрошлакового процесса / Б. И. Медовар, А. К. Цыгуленко, В. Л. Шевцов [и др.]. — К.: Наукова думка, 1986. — 248 с.
2. *Современные требования к процессу и шлакам электрошлакового переплава* / Л. Б. Медовар, А. П. Стовпченко,

- Л. А. Лисова [и др.] // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. — 2012. — № 07. — С. 297–301.
3. *Приходько Э. В.* *Металлохимия многокомпонентных систем* / Э. В. Приходько. — М.: Metallurgia, 1995. — 320 с.
4. *К вопросу выбора оптимального состава шлака — десульфуратора трубных марок стали* / Д. Н. Тогобицкая, В. П. Пиптюк, В. А. Кондрашкин [и др.] // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. — 2014. — Вып. 28. — С. 170–178.
5. *Тогобицкая Д. Н.* *Экспериментальная и теоретическая оценка серопоглощительной способности шлаков производства электростали* / Д. Н. Тогобицкая // Там же. — 2016. — Вып. 31. — С. 150–159.
6. *Прогнозирование физико-химических свойств оксидных систем* / Э. В. Приходько, Д. Н. Тогобицкая, А. Ф. Хамхотко [и др.]. — Днепрпетровск: Пороги, 2013. — 344 с.

Prediction of properties of ESR slags using the model of ordered structure of oxide melts was made. Model is presented by a system of equations allowing predicting the slag properties. Calculation of parameters of structural and charged state Δe ; ρ ; d ; $\text{tg}\alpha_k$ of slags being investigated and statistic analysis of effect of these parameters on values of viscosity and electric conductivity was made. On the basis of regressive analysis of investigated data the models are obtained which describe the viscosity and electric conductivity of slags by using the most important parameters. For 10 compositions of oxide-fluoride slags the models of viscosity and electric conductivity were précised, that allowed carrying out the computational experiment on effect of component of composition of slag on its properties. The effect of additions of FeO and Al_2O_3 in the amount from 2 up to 12 % on viscosity and electric conductivity of slag system 30 % CaF_2 –40 % CaO–12 % SiO_2 –18 % Al_2O_3 was investigated. It was shown that addition of FeO liquefies the slag, increasing the electric conductivity. Increase in content of Al_2O_3 leads to negligible increase of viscosity and slight reduction in electric conductivity. Ref. 6. Tables 3. Figures 4.

Keywords: physical-chemical modeling; slag; electroslag remelting, viscosity, electric conductivity

Поступила 09.11.2016

IX Международная специализированная выставка

КИЕВСКАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ ЯРМАРКА

28–30
марта
2017 г.

Организатор:
Международный выставочный центр



+38 044 201-11-56, 201-11-58
e-mail: is@iec-expo.com.ua
maria@iec-expo.com.ua
www.iec-expo.com.ua, www.мвц.укр
www.tech-expo.com.ua

МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР
Украина, Киев, Броварской пр-т, 15
М "Левобережная"