



ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ОСНОВНОСТИ ШЛАКОВОГО РАСПЛАВА В СИСТЕМЕ ГАЗ–ШЛАК–МЕТАЛЛ

В. В. Лакомский, Г. М. Григоренко

Рассмотрены различные подходы к оценке основности шлаковых расплавов. Указано, что основность характеризует не столько соотношение концентрации основных и кислотных оксидов в шлаках, сколько окислительный потенциал системы.

Different approaches to the evaluation of basicity of slag melts are considered. It is shown that the basicity characterizes not so much the ratio of concentration of basic and acid oxides in slags as the oxidizing potential of system.

Ключевые слова: основность; шлак; окисленность; металл

Шлаки присутствуют во многих металлургических и сварочных (микрометаллургических) процессах и предназначены для осуществления различных технологических функций. В одних процессах они предохраняют металлургическую ванну от тепловых потерь при контакте с атмосферой и защищают металл от взаимодействия с компонентами атмосферы [1]; в других — являются средой, адсорбирующей вредные примеси (серу, фосфор, неметаллические включения и т. п.), удаляемые из металла [2, 3].

В некоторых случаях шлаки служат источником тепла, необходимого для нагрева и расплавления металла [4]. Указанные функции шлаков можно совместить в некоторых металлургических процессах или расширить их набор за счет других требований, предъявляемых к шлаковым расплавам.

Традиционно шлаками называют оксидные расплавы, образующиеся в результате протекания обменных реакций при производстве металла. Состав шлаков определяется составом расплавляемого металла и шихтовых компонентов и может в ходе плавки меняться в зависимости от условий процесса и типа добавляемых компонентов.

В первичных металлургических агрегатах каждому периоду плавки соответствуют шлаки различного состава. Достичь такого изменения можно в результате корректировки во время плавки состава шлаков путем удаления части шлакового расплава из плавильного пространства или/и добавления других шихтовых шлакообразующих компонентов.

Для осуществления внепечной обработки, сварки или электрошлакового процесса необходимы шлаки с заранее установленными концентрациями комплекствующих соединений, названные

при их создании синтетическими шлаками или флюсами. Эти шлаки имеют в своем составе требуемый набор компонентов, включающий, кроме оксидов, фториды щелочноземельных (в некоторых случаях и щелочных) металлов. Оксиды шлаков могут быть как основными, так и кислотными. Соотношение их количества определяет свойства расплавленных шлаков. Для упрощения оценки указанного соотношения используют такой параметр, как основность. Подходов к оценке основности несколько.

Первый (самый простой) основан на соотношении концентраций оксидов кальция и кремния. Дальнейшее изучение строения шлаковых расплавов привело к тому, что основность определяли соотношением практически всех оксидов, содержащихся в расплаве. При этом концентрацию амфотерных оксидов корректировали множителями, определяющими степень основности или кислотности данного оксида. Таким образом, получались сложные формулы, в которых определялось влияние каждого оксида на основность расплава, а в результате — и на его свойства, в частности формула расчета основности, рекомендованная Международным институтом сварки:

$$B = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)} + \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{CaF}_2 + 0,5(\text{MnO} + \text{FeO})}{\text{SiO}_2 + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)}$$

Дальнейшая оценка основности способствовала созданию такого понятия, как оптическая основность λ_i (или теоретическая оптическая основность), которое сводится к оценке энергетического состояния анионов шлакового расплава либо выражается следующим образом:



$$\lambda_1 = \frac{0,745}{D + 0,6}; \quad D = \frac{aZ}{r^2},$$

де a — параметр аниона; Z — заряд аниона; r — среднее расстояние между анионом и катионом: либо такой формулой:

$$\lambda = \frac{1}{1,36 (\chi - 0,26)}, \quad (3)$$

где χ — электроотрицательность по Л. Полингу [5, 6]

При указанной оценке основности определяли не соотношение массовых долей стехиометрических соединений оксидов, присутствующих в шлаках, а соотношение энергетических состояний анионов, имеющих в шлаковых расплавах. Таким образом, при оценке основности шлаков исходили из соотношения концентраций основных и кислотных оксидов в них.

Однако подход к оценке основности шлаков изменился из-за современных представлений о строении шлаковых расплавов, согласно которым главными поставщиками ионов в шлаковый расплав являются основные, а не кислотные катионы, участвующие преимущественно в создании комплексных, довольно сложных, конгломератных соединений, присутствующих в расплаве оксидов [7]. Эти катионы являются не только поставщиками свободного кислорода в расплав, а и возможными потребителями других анионов в этом же расплаве [8], например при десульфурации или дефосфорации [6, 9, 10], азотации или деазотации металла. Таким образом, оценка основности шлакового расплава основывалась на оценке соотношения возможностей основных и кислотных свойств шлаков.

В современных шлаках, используемых в металлургических процессах, присутствуют не только оксиды, но и галогениды (в частности фториды щелочноземельных элементов, например CaF_2). В последних, в отличие от оксидов, где химические связи между элементами являются ковалентными, они более насыщены и квалифицируются как ионные, вследствие чего могут легко разрушаться с формированием свободных анионов и катионов. Поэтому в ходе пирометаллургических процессов создаются термодинамические условия, способствующие ионизации не только галогенидных соединений, но и оксидных. Происходят данные процессы благодаря тому, что присутствие галогенидных соединений в жидких перегретых шлаках способствует перераспределению соотношений концентрации оксидных составляющих шлаковых расплавов [10].

Определяющим для всех металлургических взаимодействий, происходящих в ходе пирометаллургических процессов (плавка металла или сварка его), является их описание не термодинамическими, а кинетическими зависимостями, поскольку в указанных процессах не достигаются условия термодинамического равновесия, определяющего соб-

людение равенства трех параметров — температуры, давления и химического потенциала [10].

Из всех указанных параметров не успевает установиться одинаковым для всей системы за время технологического цикла химический потенциал. Давление, вследствие законов гидродинамики и благодаря им [9], в металлургической системе устанавливается быстро. Равенство температуры и химического потенциала достигается по одинаковым законам, хотя при этом скорость выравнивания температуры выше, чем у химического потенциала [10]. Связано это не только с выравниванием химического содержания данного элемента в соответствии со стехиометрическим составом, а и с установлением его фиксированных химических связей с соседствующими элементами или готовыми для связей с ним соединениями (комплексами). В современных шлаковых системах такое равновесие трудно достижимо. Поэтому можно утверждать, что оценка основности шлакового расплава есть ни что иное, как определение окислительной способности этого расплава.

Изложенное выше позволяет предположить, что понятие основности шлака требуется для прогнозирования возможных взаимодействий в тройной системе газ–шлак–металл, присутствующих практически во всех пирометаллургических процессах и происходящих не только в шлаке, но и во всей системе. Таким образом, именно свойства шлака, а не металла или газа, являются определяющими для всей системы.

Данное сообщение предваряет последующие статьи, в которых будет рассмотрено влияние основности шлаковых расплавов на физико-химические процессы, происходящие в тройных системах газ–шлак–металл.

1. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. — М.: Металлургия, 1967. — 518 с.
2. Поляков А. Ю. Теоретические основы рафинирования сталеплавильной ванны. — М.: Наука, 1975. — 208 с.
3. Медовар Б. И., Цыкуленко А. К., Шевцов В. Л. Металлургия электрошлакового процесса. — Киев: Наук. думка, 1986 — 248 с.
4. Корнфельд М. Упругость и прочность жидкостей. — М.; Л.: Гостехиздат, 1951 — 107 с.
5. Полинг Л. Природа химической связи. — М.; Л.: Госхимиздат, 1947. — 440 с.
6. Wrampelmeyer J.-C., Dimitrov S., Janke D. Dephosphorisation equilibria // Steel Research. — 1990. — № 1. — P. 1–7.
7. Жмюйдин Г. И., Чаттерджи А. К. Шлаки для рафинирования металла. Динамика свойств системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. — М.: Металлургия, 1986. — 296 с.
8. Евтюхина И. А., Коршикова Н. Г., Кунин Л. Л. Измерение относительной активности иона кислорода для оценки кислотно-основных свойств шлаков // Свойства шлаковых расплавов. — М.: Наука, 1970 — С. 107–120.
9. Лакомский В. В. Об одновременной десульфурации и дефосфорации стали добавками Na_2CO_3 // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1991. — № 3. — С. 23–25.
10. Григорян В. А., Беляничков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 256 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины

Поступила 22.05.2009