Д.Н.Тогобицкая, А.Ф.Хамхотько, Ю.М.Лихачев, Д.А.Степаненко

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗЫ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ РАСЧЕТА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

Разработана методика оценки перехода шлаковых расплавов из гомогенного состояния в гетерогенное, включающая определение температурного интервала затвердевания расплавов, энергии активации вязкого течения на различных этапах, количества выделяющейся твердой фазы в процессе кристаллизации, максимальной линейной скорости кристаллизации и соответствующей температуры.

Введение. Одной из важнейших характеристик оксидных расплавов является вязкость. Она в значительной мере определяет рафинирующую способность шлаков в доменном и сталеплавильном процессах, защитные свойства технологических стеклопокрытий и стеклосмазок для горячей деформации металлов, процессы формирования структуры и свойств стеклокристаллических материалов и т.д.

Особенно важное значение как с теоретической, так и с практической точек зрения имеют вискозиметрические характеристики оксидных материалов в диапазоне температур ликвидус – солидус, в котором происходит их плавление или кристаллизация, существенно влияющие на скорость и полноту протекающих процессов. Так, в области высоких температур, т.е. при значительном перегреве выше температуры ликвидуса, различие в вязкости металлургических шлаков заметно уменьшаются. В процессе же охлаждения, в особенности вблизи температуры солидуса, металлургические шлаки в зависимости от химического и минералогического состава обнаруживают значительные различия вязкости.

Изложение основных материалов исследования. В связи с изложенным анализ зависимостей вязкости различных по составу шлаков от температуры может предоставить широкую информацию для оценки процессов перехода многокомпонентных металлургических шлаков из гомогенного состояния в гетерогенное.

Энергия активации вязкого течения в интервале кристаллизации шлакового расплава связана с изменением структуры расплава и определяет его кристаллизационную способность, а именно скорость образования центров кристаллизации и линейную скорость роста кристаллов. При этом наиболее важными показателями являются температура ликвидус ($T_{\rm J}$) как предельная температура существования кристаллизации $\phi_{\rm TB}$, максимальная линейная скорость кристаллизации $V_{\rm max}$ и соответствующая ей температура $T_{\rm V}$.

Созданная в ИЧМ база данных «Шлак» в рамках Банка данных «Металлургия» содержит фактографическую информацию о вискозиметрических исследованиях свыше 5000 составов различных шлаков, стекол и других аналогичных оксидных материалов [1]. Причем, наиболее ценной и интересной для анализа является информация, представленная в табличном виде без сглаживания и математической интерпретации.

Рассмотрим возможность использования вискозиметрических характеристик для определения вышеупомянутых показателей на примере доменных шлаков различной основности по данным [2] (табл. 1).

N⁰	Содержание, мас. %							CaO
п/п	SiO ₂	CaO	MgO	Al_2O_3	FeO	MnO	S	SiO_2
1	41,74	46,86	3,08	4,83	0,68	1,90	1,10	1,12
2	41,57	33,95	9,66	8,08	0,67	2,49	0,62	0,82
3	33,06	47,20	6,87	11,8	0,44	0,39	2,55	1,43

Таблица 1. Химический состав доменных шлаков

В работе [2] приведена вязкость шлаков (η, Па·с), измеренная при их охлаждении от 1600^{0} C до 1250^{0} C, и температура при резком увеличении вязкости до величины η=4 Па·с, которая фактически соответствует T солидус. Нами дополнительно рассчитана величина lgŋ и $10000 \cdot (T+273)^{-1}$, которые предназначены для расчета энергии активации и определения T ликвидус (табл. 2) графическим методом.

T, ⁰ C		1600	1550	1500	1450	1400	1350	1300	1280	1250	T_{4}^{0}, C
10 ⁴ ∙T	⁻¹ , ⁰ K ⁻¹	5,339	5,485	5,64	5,804	5,977	6,161	6,357	6,489	6,566	
№	η,Па∙с	0,16	0,19	0,23	0,27	0,35	0,51	0,73	0,89	1,22	1200
1	lgη	-0,796	-0,721	-0,638	-0,569	-0,456	-0,292	-0,137	-0,051	0,086	
№	η,Па∙с	0,27	0,3	0,34	0,4	0,48	0,62	0,9	1,07	1,52	1156
2	lgη	-0,569	-0,523	-0,468	-0,398	-0,319	-0,208	-0,046	0,029	0,182	
№	η,Па∙с	0,17	0,2	0,25	0,42	0,69	2,55				1342
3	lgη	-0,77	-0,699	-0,602	-0,327	-0,161	0,406				

Таблица 2. Вязкость доменных шлаков

На рис.1 представлена вязкость шлаков №№ 1–3 различной основности в координатах η – Т в виде плавных кривых. Шлаки №1 и №3 с основностью более 1,1, маловязкие при высоких температурах 1600–1500⁰С, имеют температуру затвердевания T_C соответственно 1200⁰С и 1342⁰С. Особенно быстро затвердевает высокоосновный шлак №3. Низкоосновный шлак №2 при высоких температурах более вязкий (в 1,5 – 1,6 раза), однако он более легкоплавкий ($T_C = 1156^0$ С).

Преобразование координат в $\lg \eta - \frac{10^4}{T}$, как показано на рис.2 более информативно, позволяет рассчитать активационные характеристики вязкого течения шлаков и более обстоятельно проанализировать их поведение в диапазоне охлаждения и кристаллизации.



Рис. 1. Вязкость шлаков в координатах η – Т. Цифры у кривых соответствуют позициям табл. 1.

Как видно из рис.2, в координатах $lg\eta$ – $\frac{10^4}{T}$ зависимость логарифма вязкости каждого из шлаков разной

основности от обратной температуры трансформируется из плавной кривой (рис.1) в ломаную прямую с тремя прямолинейными участками и двумя перегибами. Прямая линия в высокотемпературной области соответствует гомогенному расплаву. Первая точка перегиба соответствует Т ликвидус, когда в расплаве изученных шлаков системы **CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO** появляются первые кристаллы самого тугоплавкого соединения – ларнита (2CaO·SiO₂, $T_{пл}$ =2130⁰C). Второй прямолинейный участок в области средних температур соответствует кристаллизации расплава практически с постоянной скоростью, которая резко увеличивается после второго перегиба. По данным [2] кристаллизация шлаков практически завершается при достижении вязкости 4 Па·с.



Рис.2. Вязкость шлака в координатах $\lg \eta - \frac{10^4}{T}$. Цифры у кривых соответствуют позициям табл.1.

Прямолинейные участки зависимости $lg\eta$ от $\frac{10^4}{T}$ свидетельствуют об отсутствии структурных изменений в расплавах и возможности вычисления

энергии активации вязкого течения E_η по формуле, предложенной в работе [3], как показано в табл.3:

202

$$E_{\eta} = T_1 \cdot T_2 \frac{19,155 \cdot (\lg \eta_1 - \lg \eta_2)}{1000(T_2 - T_1)}, \ \kappa Дж/моль$$
(1)

		Участок					
Шлак	Свойство	Высоко-	Средне-	Низко-			
N⁰		температурный температурный		температур-			
				ный			
1	$T_2 - T_1, {}^{0}K$	1873 - 1663	1663 - 1528	1528 - 1473			
	$\lg \eta_1 - \lg \eta_2$,	(-0,44)-(-	0,04–(–0,44)	0,602-0,04			
	Па•с	0,796)					
	Т _{перехода}	Тл=1663	Тп=1528	Tc=1473			
	Еη, кДж/моль	101,1	173,1	440,5			
2	$T_2 - T_1, {}^{0}K$	1873 - 1698	1698 - 1593	1593-1429			
	$lg\eta_1 - lg\eta_2$,	(-0,37)-(-	(-0,15)-(-	0,602–(-0,15)			
	Па∙с	0,569)	0,37)				
	Т _{перехода}	Тл=1698	Тп=1593	Tc=1429			
	Еη, кДж/моль	69,3	108,6	199,9			
3	$T_2 - T_1, {}^{0}K$	1873-1780	1780 - 1665	1665–1615			
	$lg\eta_1 - lg\eta_2$,	(-0,63)-(-	(-0,12)-(-	0,602–(–0,12)			
	Па•с	0,77)	0,63)				
	Т _{перехода}	Тл=1780	Тп=1665	Tc=1615			
	Еη, кДж/моль	96,1	251,8	743,8			

Таблица 3. Активационные характеристики доменных шлаков.

С увеличением основности шлаков их энергия активации вязкого течения возрастает. Так, у шлака №3 с основностью $CaO/SiO_2=1,43$ по сравнению со шлаком №2 энергия активации вязкого течения в высокотемпературной области гомогенного состояния расплава увеличилась на 40%, в среднетемпературной области в 2,3 раза и в низкотемпературной – в 3,7 раза. Интервал кристаллизации этого шлака уменьшился до 165^{0} К. Эти активационные характеристики свидетельствуют о повышенной склонности высокоосновного шлака №3 к кристаллизации и низкой стабильности этого «короткого» шлака в ходе доменной плавки. Шлак №2 с основностью $CaO/SiO_2=1,12$ по активационным характеристикам и интервалу кристаллизации занимает промежуточное положение между шлаками №2 и №3.

Рассмотрим влияние гетерогенности на вязкость шлаков. Оценке влияния количества выделяющейся твердой фазы на вязкость жидкости и решению обратной задачи посвящен ряд исследований. Так, Эйнштейном показано, что связь между вязкостью дисперсной системы (η) и объемной долей дисперсной фазы ($\varphi_{\rm rs}$) в виде частиц сферической формы независимо от их размера описывается соотношением [4]:

$$\eta = \eta_{o} (1 + 2, 5 \cdot \boldsymbol{\varphi}_{\scriptscriptstyle TB}), \qquad (2)$$

где η_o – вязкость чистой дисперсной среды.

Это уравнение, как показано в работе [5], справедливо при малых значениях $\varphi_{_{TR}} \leq 0,05$.

В случае концентрированных дисперсных систем использование теории Эйнштейна позволило получить [6]:

$$\eta = \eta_{o} \cdot \exp(\alpha \cdot \varphi_{\rm TB}), \qquad (3)$$

где *а* – некоторый коэффициент.

При изучении влияния степени гетерогенности на вязкость синтетического шлака мелилитового состава в работе [7] было получено аналогичное уравнение, в котором величина α =0,073, а содержание твердой фазы $\varphi_{\rm TB}$ представлено в %. После его преобразования получаем для расчета $\varphi_{\rm TB}$ уравнение:

$$\varphi_{\rm TB} = \frac{\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)}{0.073} \tag{4}$$

В работах [8, 9] исследованы особенности вязкого течения металлических, солевых и оксидных расплавов в рамках представлений о структурной микронеоднородности, когда при больших перегревах расплавов они становятся структурно однородными (разупорядоченными), а при понижении температуры в них наряду с разупорядоченной структурой появляются микрообъемы с упорядоченным расположением частиц, близким к таковому в кристаллической решетке (кластеры). Очевидно, применительно к шлаковым расплавам разупорядоченную структуру при их перегреве можно трактовать как гомогенную. Тогда появление при охлаждении расплава упорядоченных группировок соответствует выпадению в гомогенном расплаве твердых частиц, и расплав становится гетерогенным.

Температурная зависимость вязкости в координатах η -Т (рис. 1) состоит из линейного высокотемпературного и экспоненциального низкотемпературного участков. Температура начала линейного участка по данным [8, 9] является температурой полного разупорядочения (гомогенизации) расплава Т_{раз.}. Она же практически является температурой ликвидуса (Т_{раз.}=Т_{лик}). Экстраполяция линейного участка в область низких температур вплоть до температуры солидус расплава (T_C) дает гипотетическую температурную зависимость вязкости гомогенного расплава. Учитывая изложенное, с привлечением экстраполяционного метода и соотношений, представленных в [8, 9]:

$$\varphi_{\rm o} + \varphi_{\rm \tiny TB} = 1 \tag{5}$$

$$\varphi_{\rm o} \approx \frac{\eta_{\rm o}}{\eta},$$
 (6)

получим:

$$\varphi_{\rm TB} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta} \cdot 100, \text{ of. \%},$$
 (7)

где φ_0 и $\varphi_{_{TB}}$ – объемные доли соответственно гомогенной и дисперсной (твердой) фаз расплава, η_0 и η – вязкость соответственно гомогенного и гетерогенного расплава.

Полученное уравнение (7) позволяет по вискозиметрическим данным определить количество выделяющейся твердой фазы во всем температурном диапазоне измерения вязкости. Уравнения (4) и (7) использованы нами для сравнительной оценки количества твердой фазы, кристаллизующейся при различных температурах в процессе охлаждения при измерении вязкости шлаковых расплавов различной основности (табл.4).

Величины η соответствуют экспериментальным данным, а η_o – соответствуют таковым лишь на прямолинейных участках зависимостей η – T, а при температурах ниже T_{Λ} получены экстраполяцией этих участков в область низких температур вплоть до T_C (рис.1).

Расчетные данные свидетельствуют о наименьшей кристаллизационной способности кислого шлака №2 и максимальной – высокоосновного шлака №3. Эти данные корреспондируются с активационными характеристиками шлаков.

Что касается расчетных величин $\varphi_{\rm TB}$, то полученные по формуле (7) они в 3–7 раз больше, чем по формуле (4), при симбатном их изменении с температурой.

По нашему мнению, расчет $\varphi_{\rm TB}$ по формуле (7) является более достоверным, что подтверждается в работе [9] на реальных оксидных соединениях, поэтому может быть рекомендован для практического использования при оценке кристаллизационной способности шлаковых расплавов.

Для металлургической промышленности, где кристаллизация шлаков в технологическом процессе, например в доменном, является нежелательным явлением, а также для технологии переработки шлаков в закристаллизованные строительные материалы (шлакоситаллы, пемза и др.), важно знать основные параметры, характеризующие кристаллизационную способность шлаковых расплавов, а именно температуру ликвидуса T_{Λ} , максимальную скорость кристаллизации V_{max} и соответствующую ей температуру $T_{V_{max}}$.

Шлак	Свой-	T, ⁰ C								
№	ство	1600	1550	1500	1450	1400	1350	1300	1250	T_C
1	η,Па∙с	0,16	0,19	0,23	0,27	0,35	0,51	0,73	1,22	4,0
	$η_o$,Πa·c	0,16	0,19	0,23	0,27	0,31	0,35	0,38	0,42	0,46
	<i>Ф</i> _{тв} , об.%(4)	0	0	0	0	1,7	5,2	8,9	14,6	29,6
	<i>Ф</i> _{тв} , об. %(7)	0	0	0	0	11,5	31,5	48	65,5	88,5
	η,Па∙с	0,27	0,3	0,34	0,4	0,48	0,62	0,9	1,52	4,0
	$η_o$,Πa·c	0,27	0,3	0,34	0,4	0,44	0,48	0,53	0,58	0,66
2	<i>Ф</i> _{тв} , об. %(4)	0	0	0	0	1,2	3,5	7,3	13,2	24,7
	<i>Ф</i> _{тв} , об. %(4)	0	0	0	0	8,3	22,6	41,1	61,9	83,5
3	η,Па∙с	0,17	0,2	0,25	0,42	0,69	2,55			4,0
	$η_o$,Πa·c	0,17	0,2	0,25	0,3	0,35	0,38			0,4
	<i>Ф</i> _{тв} , об. %(4)	0	0	0	4,6	9,3	26,1			31,5
	<i>Ф</i> _{тв} , об.%(4)	0	0	0	28,6	49,3	85,1			90

Таблица 4. Расчет количества твердой фазы при охлаждении шлаковых расплавов

В работах Шелудякова Л.Н. с соавторами глубоко проанализирована связь кристаллизационной способности оксидных расплавов с их вязкостью, которая была впервые отмечена Тамманом. В дальнейшем в результате развития работ Тернбала, Коэна, Кумма и Шольце Шелудяковым Л.Н. с сотрудниками предложены уравнения для расчета V_{max} , мк/мин и $T_{V_{max}}$, ⁰К [10, 11]:

$$\lg V_{max} = 4,7 - \lg \eta_{T_{JI}} \tag{8}$$

$$T_{\text{Vmax}} = T_{\Pi} \left(1 - \frac{RT_{\Pi}}{E_{\eta} + RT_{\Pi}} \right)$$
(9)

где T_{Π} – температура ликвидус, ⁰К;

 $\eta_{T_{\pi}}$ – вязкость при температуре ликвидус, пуаз;

 E_{η} – энергия активации вязкого течения в высокотемпературной области, Дж/моль;

R – газовая постоянная, равная 8,32036 Дж/моль-град.

Результаты расчета кристаллизационной способности доменных шлаков различной основности по уравнениям (8) и (9) с использованием ранее полученных исходных величин приведены в табл. 5.

Шлак №	CaO/SiO ₂	$V_{ m max}$, мк/мин	T _{Vmax} , ⁰ K
1	1,12	13190	1463
2	0,82	11360	1410
3	1,43	20050	1542

Таблица 5. Кристаллизационная способность доменных шлаков

Как видно, самая низкая величина максимальной скорости роста кристаллов и соответствующая ей температура – у кислого шлака, а самые высокие величины – у высокоосновного. Следовательно кристаллизационная способность шлаков увеличивается с ростом их основности, что соответствует полученным ранее выводам на основе расчетов энергии активации вязкого течения и количества твердой фазы в расплавах.

Таким образом, показана возможность использования базы данных о свойствах металлургических шлаков для описания процессов перехода их из гомогенного состояния в гетерогенное вплоть до полной кристаллизации. В частности, для любого конкретного оксидного расплава по температурной зависимости вязкости представляется возможность оценить ряд характеристик процесса его кристаллизации.

Использование методики модельного описания структуры оксидных расплавов с позиций теории направленной химической связи, разработанной Приходько Э.В. [12], позволяет на основе экспериментальной информации, сконцентрированной в соответствующих базах данных, прогнозировать по химическому составу целый ряд свойств, как показано нами в работе [13].

Рассмотрим возможность использования этого подхода для обобщения кристаллизационной способности шлаков различных составов. Для этого используем данные, опубликованные в работах Кручинина Ю.Д. с соавторами [14, 15]. В работе [14] исследованы синтетические доменные шлаки системы CaO–Al₂O₃–SiO₂ в диапазоне содержания (мас. %): CaO – 39–49; Al₂O₃ – 13–20,5; SiO₂ – 35,5–40,5 с добавками 3% и 10% MgO и по 1,5% одного из оксидов: FeO; MnO;K₂O (всего 45 составов). В работе [15] – натуральные доменные шлаки ряда уральских заводов в диапазоне содержания компонентов (мас. %): CaO – 31,6–44,6; Al₂O₃ – 10–24,7; SiO₂ – 32,24–44,2; MgO – 1,22–9,92; MnO – 0,27–1,41; FeO – 0,46–1,1; TiO₂ – 0–6,7; Na₂O – 0–0,45; K₂O – 0–1,31; S – 0,28–1,2 (всего 17 составов).

Диапазон изменения величины максимальной линейной скорости кристаллизации (V_{max}) объединенного массива синтетических и натуральных шлаков оказался довольно широким и составил 10,3 – 4090 мк/мин, то есть максимальная величина отличается от минимальной примерно на 2,6 порядка. Диапазон величин температур ликвидуса (T_{Π}) составил 1574–1776⁰К. Несмотря на столь существенный диапазон изменения кристаллизационной способности исследованных доменных шлаков, использование предложенной в [12] методики позволило получить уравнения для прогнозирования V_{max} и T_{Π} по химическому составу, «свернутому» в виде модельных параметров, с достаточно высокой точностью для практического использования.

$$lg V_{\text{max}}, (MK/MUH) = -28,424 - 0,618\Delta e + 42,388\rho,$$

$$R = 0,865; \quad \mu = 26,4; \quad S_{\text{KB}} = 12,9\%$$

$$T_{\text{J}}, {}^{0} K = -523,3 + 72,984\Delta e + 3390,435\rho,$$

$$R = 0.852; \quad \mu = 244; \quad S = -1.89\%$$
(11)

$$R = 0.853; \quad \mu = 24.1; \quad S_{\rm KB} = 1.8\%$$

где ∆е и р – химический эквивалент и стехиометрия шлака соответственно [12];

R – коэффициент корреляции; μ – критерий надежности; $S_{\kappa B}$ – остаточное среднеквадратичное отклонение.

Выводы

1. Показаны возможности использования базы вискозиметрических данных о металлургических шлаках.

2. Разработан довольно информативный способ оценки перехода металлургических шлаковых расплавов из гомогенного состояния в гетерогенное, включающий определение температурного интервала затвердевания шлакового расплава, энергии активации вязкого течения на различных этапах, количества выделяющейся твердой фазы в процессе кристаллизации, максимальной линейной скорости кристаллизации и соответствующей температуры.

3. Разработаны уравнения для прогнозирования кристаллизационной способности доменных шлаков.

4. Представленные алгоритмы реализованы в виде программы для персонального компьютера.

- 1. Фактографические базы физико-химических данных в рамках банка данных «Металлургия» / А.Ф.Хамхотько, Т.Б.Рудненко, В.Л.Столярова и др. // Изв. АН СССР. Металлы. –1991. –№4. –С.221–223.
- Физико-химические свойства конечных доменных шлаков заводов СССР / Н.Л.Жило, Л.И.Большакова, М.Я.Остроухов и др. // В сб. Шлаковый режим доменных печей. – М.: Металлургия, 1967. –С.149–168.
- Борнацкий И.И. Теория металлургических процессов. // Киев Донецк: «Вища школа», 1978. –228 с.

- 4. Регель А.Р., Глазов В.М. Закономерности формирования структуры электронных расплавов. // М.: Наука, 1982.
- 5. Ладьянов В.И., Логунов С.В., Кузьминых Е.В. О вязкости микронеоднородных жидких металлов // Металлы. –1997. –№4. –С.22–27.
- 6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. // М.: Химия, 1982.
- 7. Чернявский И.Я., Тумашов В.Ф., Владимирова Л.А. О связи вязкости шлаковых расплавов со степенью их кристаллизации //Изв. АН СССР. Металлы. – 1972. –№5. –С.73–75.
- Новохатский И.А., Архаров В.И. Количественная оценка структурной микронеоднородности жидких металлов // ДАН СССР. Физическая химия. –1971. – Т.201. –№4. –С.905–908.
- Скрябин В.Г., Новохатский И.А. Исследование некоторых особенностей вязкого течения окисных расплавов //ЖФХ.–1971.–Т.Х.I.Х. –№11. –С.2759–2762.
- Шелудяков Л.Н. Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. //Алма–Ата. :Наука, –1980. –155 с.
- 11. Шелудяков Л.Н., Косьянов Э.А., Марконренков Ю.А. Комплексная переработка силикатных отходов. //Алма–Ата.:Наука, 1985. –172 с.
- Приходько Э.В. Моделирование структуры при исследовании связи между составом и свойствами оксидных расплавов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. –1980. –Т.16. –№5. –С.900–906.
- Приходько Э.В., Хамхотько А.Ф., Тогобицкая Д.Н. Строение и физикохимические свойства металлургических шлаковых расплавов // Экспрессинформация. Ин-т «Черметинформация». –М.: –1983. –21 с.
- 14. *Кручинин Ю.Д., Иванова Л.В.* О кристаллизации и вязкости доменных шлаков // Изв. АН СССР. Металлы. –1968. –№2. –С.50–58.
- Кручинин Ю.Д., Иванова Л.В., Румбах В.Э. Кристаллизационные свойства уральских доменных шлаков // Изв. АН СССР. Металлы.–1965.–№6.–С.14–23.

Статья рекомендована к печати докт.техн.наук, проф. Э.В.Приходько