

УДК 669.046.58:54-126

*И.В. Некрасов, О.Ю. Шешуков, В.Н. Невидимов, С.А. Истомин*

Институт металлургии УрОРАН (г. Екатеринбург)

**МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ВЯЗКОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ШЛАКОВ\***

Возможность прогнозирования физико-химических свойств шлаков важна для разработки и совершенствования металлургических технологий. Одним из наиболее значимых свойств шлаков является вязкость, поскольку в основе многих металлургических процессов лежат явления, зависящие от характера тепло- и массопереноса в шлаковой фазе. В производственных условиях шлаки, как правило, гетерогенны, поэтому на практике необходимую вязкость шлака получают, фактически, регулируя степень его гетерогенности. При этом используют эмпирические зависимости, отражающие только качественную сторону процесса и частные условия. Объективные трудности в описании свойств гетерогенных шлаков затрудняют разработку и применение научно-обоснованных количественных зависимостей. Очевидно, это снижает возможности управляющих воздействий и эффективность технологий.

Средний химический состав гетерогенных шлаков не в полной мере характеризует их свойства. Для разработки адекватных моделей свойств необходимо иметь метод расчета распределения компонентов по фазам и количества фаз, отражающий природу гетерогенных шлаков. Подобный метод позволит оценивать их эффективную вязкость по данным о среднем химическом составе и температуре, используя зависимости, предложенные А. Эйнштейном и Я. Френкелем для вязкости суспензий [1].

В ряде исследований [2 – 4] обсуждалась возможность применения к шлакам уравнения Эйнштейна и его модификаций:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varepsilon); \quad (1)$$

здесь  $\eta$  – вязкость суспензии;  $\eta_0$  – вязкость жидкой фазы суспензии;  $\varepsilon$  – объемная доля твердых частиц.

\* Статья подготовлена при финансовой поддержке междисциплинарного проекта «Формирование стратегических приоритетов инновационных преобразований в металлургии», выполняемого в рамках программы фундаментальных исследований РАН №26 «Научно-технологический прогноз развития экономики России», проекта «Создание новых материалов – металлизированного концентрата и магнезиальных шлаковых смесей путем переработки минерального сырья, содержащего карбонаты железа и магнезия для применения в сталеплавильном производстве», выполняемого в рамках программы ОХНМ-5 РАН «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья», НШ-5253-2010.3 «Физико-химические основы пирометаллургических процессов переработки комплексных руд и техногенных отходов».

Авторы работы [2] проверили возможность использования диаграммы состояния  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{FeO}_n$  для оценки эффективной вязкости гетерогенных шлаков этой системы путем определения количества твердых частиц и состава жидкой фазы из геометрических построений. Известный состав жидкой фазы позволял определять ее вязкость  $\eta_0$  по моделям вязкости для гомогенных шлаков и рассчитать эффективную вязкость по уравнению (1) или его модификациям. Сопоставляя опытные значения вязкости гетерогенного шлака с расчетными, проверяли адекватность этих уравнений. Было отмечено удовлетворительное соответствие опытных данных и результатов расчетов по уравнению

$$\eta = \eta_0(1 - \varepsilon)^{-2,5}. \quad (2)$$

Возможность использования для расчетов эффективной вязкости диаграммы состояния определяется тем, что последняя является диаграммой растворимости какого-либо соединения в расплаве [5]. Поэтому диаграмму состояния можно рассматривать как «графически изображенную модель насыщения» для двух-, трех- или, максимум, четырехкомпонентной системы. Возможность расчета состава жидкой фазы и количества твердых частиц по диаграммам определяется тем, что известно положение линии ликвидус в координатах состав – температура.

Очевидно, что диаграмма состояния в качестве «графически изображенной модели насыщения» менее практична, чем аналитическая модель, которая позволила бы рассчитывать количество и состав фаз при равновесии с многокомпонентным расплавом при разных температурах. Методика определения количества фаз и их составов в аналитической модели может быть аналогична известной методике расчета по диаграммам состояния, являясь ее обобщением для многокомпонентных систем [6].

В настоящей работе для оценки равновесного состава твердых и жидких фаз в шлаках предлагается использовать современный вариант полимерной модели строения шлаков [7 – 9]. Полимерная теория строения шлака является дальнейшим развитием ионной теории. Ее особенностью является учет наличия в расплаве не только простейших ионов, но также и крупных комплексных анионов, которые могут объединяться друг с другом, т.е. полимеризоваться. Причиной образования комплексных анионов является существенное различие

ионных потенциалов катионов шлака, оцениваемых отношением заряда катиона к его размеру. Это различие приводит к тому, что наиболее «сильные» катионы, прежде всего кремния, формируют вокруг себя достаточно стабильное окружение из анионов кислорода. Сила связи внутри этих комплексов больше, чем между этими анионами и окружающими катионами, что и позволяет выделять комплексы как отдельные структурные единицы расплава. Кроме того, в отличие от солевых систем простейшие анионы оксидных расплавов имеют заряд  $2^-$ , поэтому он может образовывать две связи с ближайшими катионами. Например, одну связь с катионом кремния, а другую – с катионом кальция или же обе связи с катионами кремния. В результате в зависимости от состава шлака, например, от содержания катионов кальция, возможно различное развитие процессов объединения кремнекислородных анионов (полимеризации). Исходя из учета этих процессов в полимерной модели строения оксидных расплавов рассчитываются ряд свойств шлаков и активности их компонентов [8, 9].

Рассмотрим разработанный нами алгоритм прогнозирования состава и количества фаз на примере, отражающем аналогию алгоритма с методикой расчетов по диаграммам состояния (рис. 1). В точке 1, расположенной выше линии ликвидус  $L$ , исходный расплав имеет соответствующие температуру и содержание оксида  $MeO$ . Степень приближения расплава к насыщению  $MeO$  в полимерной модели оценивается по соотношению двух параметров:  $a_{\text{тд}}$  – термодинамической активности  $MeO$  в расплаве, являющейся функцией состава расплава, и  $a_{\text{нас}}$  – активности насыщения  $MeO$ , являющейся функцией температуры  $T$  [7].

В точке 1 с соответствующей температурой  $T_1$  справедливо неравенство, свидетельствующее о ненасыщенности расплава  $MeO$  (рис. 1, а, б):

$$a_{\text{тд}} < a_{\text{нас}(T_1)}. \quad (3)$$

При понижении температуры от точки 1 до точки 2 (не включая саму точку 2, лежащую на линии ликвидус  $L$ ) происходит снижение активности насыщения, однако ее значения все еще превышают значения  $a_{\text{тд}}$ . В точке 2 активность насыщения  $MeO$ , определяемая температурой  $T_2$ , достигает термодинамической активности  $MeO$  в расплаве, что свидетельствует о насыщении расплава  $MeO$  [7]:

$$a_{\text{тд}} = a_{\text{нас}(T_2)}. \quad (4)$$

Если и при дальнейшем снижении температуры от точки 2 до точки 3 считать, что состав исходного расплава не изменяется (не снижается содержание  $MeO$ ), то значение  $a_{\text{тд}}$  становится выше, чем, например значение  $a_{\text{нас}(T_3)}$ . Это говорит о том, что гомогенный расплав с исходным содержанием  $MeO$  при температурах

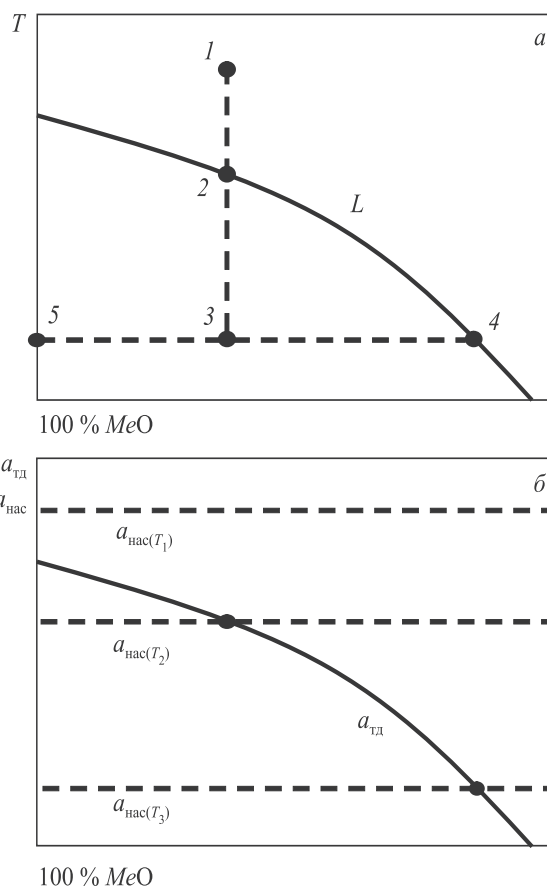


Рис. 1. Принципиальная схема расчета количества твердых частиц в гетерогенном шлаке и состава его жидкой фазы, иллюстрирующая аналогию с методикой расчетов по диаграммам состояния:

а – участок гипотетической диаграммы состояния бинарного расплава в координатах состав – температура; б – соотношение термодинамической активности и активности насыщения оксида  $MeO$  в расплаве при изменении температуры

ниже ликвидуса существовать не может. Поэтому при понижении температуры ниже ликвидуса начинается выделение  $MeO$  из гомогенного расплава в таких количествах, чтобы при каждой температуре соблюдалось равенство  $a_{\text{тд}} = a_{\text{нас}}$ , т.е. при понижении температуры от точки 2 до точки 3 изменение состава гомогенного расплава происходит по линии 2 – 4 (рис. 1, а).

Если рассматривать указанный пример в виде части диаграммы состояния (рис. 1, а), то массовую долю кристаллов  $MeO$  и состав жидкой фазы шлака можно определить из графических построений (линия 5 – 3 – 4) – эта возможность обусловлена известным положением линии ликвидус на диаграмме. Однако наличие графически представленной линии ликвидус в координатах состав – температура не обязательно, поскольку линия ликвидус описывается равенством  $a_{\text{тд}}$  и  $a_{\text{нас}}$ , фактически задающих эти же координаты. Поэтому положение линии ликвидус в координатах состав – температура может определяться расчетом (рис. 1, б). Это позволяет применить описанный выше алгоритм для многокомпонентных шлаков, для которых не существует графически представленных диаграмм состояния – графически

изображенные поверхности ликвидус равноценно заменяются уравнениями полимерной модели.

Таким образом, методика определения количества нерастворенных кристаллов и состава жидкой фазы гетерогенного шлака состоит в следующем:

– определение минимальной температуры, при которой для всех компонентов шлака термодинамические активности не превышают активностей насыщения (определяется температура ликвидус);

– уменьшение содержания тех компонентов в расплаве, для которых по мере снижения температуры ниже ликвидуса активность насыщения сравнивается с термодинамической; уменьшение содержания этих компонентов в расплаве производится таким образом, чтобы при каждой температуре имели равенство  $a_{\text{тд}} = a_{\text{нас}}$  (рассчитывается состав жидкой фазы гетерогенного шлака);

– определение массовой доли нерастворенных кристаллов по балансу компонентов исходного расплава при температуре ликвидус и состава жидкой фазы при его гетерогенизации.

Известный состав жидкой фазы позволяет определить ее вязкость  $\eta_0$  по моделям для гомогенных систем [7]. Для пересчета массовой доли твердой фазы в объемную долю следует иметь данные о плотности твердых частиц и жидкой фазы шлака [5]. Используя формулы вида (1) и (2) при имеющихся значениях вязкости  $\eta_0$  жидкой фазы и объемной доли  $\varepsilon$  нерастворенных кристаллов, можно определять эффективную вязкость шлака  $\eta$ . Сопоставление опытных данных и результатов расчета вязкости по представленной методике приведено на рис. 2 для типичного шлака внепечной обработки стали, содержащего 55,8 % CaO; 23,6 % SiO<sub>2</sub>; 7,7 % MgO; 1,5 % FeO; 11,4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Согласно расчетам по полимерной модели при снижении температуры ниже ликвидуса (1565 °С) начинается уменьшение количества CaO в расплаве (рис. 2, а), что приводит к появлению в шлаке соответствующего количества кристаллов CaO (рис. 2, в). По мере снижения содержания CaO в жидкой фазе шлака происходит соответствующее повышение содержания остальных компонентов в жидкой фазе шлака, в том числе MgO (рис. 2, б). При температуре 1440 °С жидкая фаза насыщается оксидом MgO, дальнейшее снижение температуры приводит к снижению его содержания в жидкой фазе (рис. 2, б) и появлению соответствующего количества кристаллов MgO (рис. 2, в). Поэтому при снижении температуры ниже ликвидуса вязкость шлака растет быстрее, чем можно судить по расчетам, не учитывающим гетерогенизацию (рис. 2, з).

Необходимо отметить, что обоснованно использовать результаты расчетов по представленной методике для описания свойств реальных шлаков можно только при сохранении ньютоновского характера их вязкого течения, т.е. при значениях  $\varepsilon$  до 0,1 – 0,25 [3, 4]. Кроме того, выделившиеся кристаллы CaO и MgO могут поглощать оксиды железа и марганца из жидкой фазы

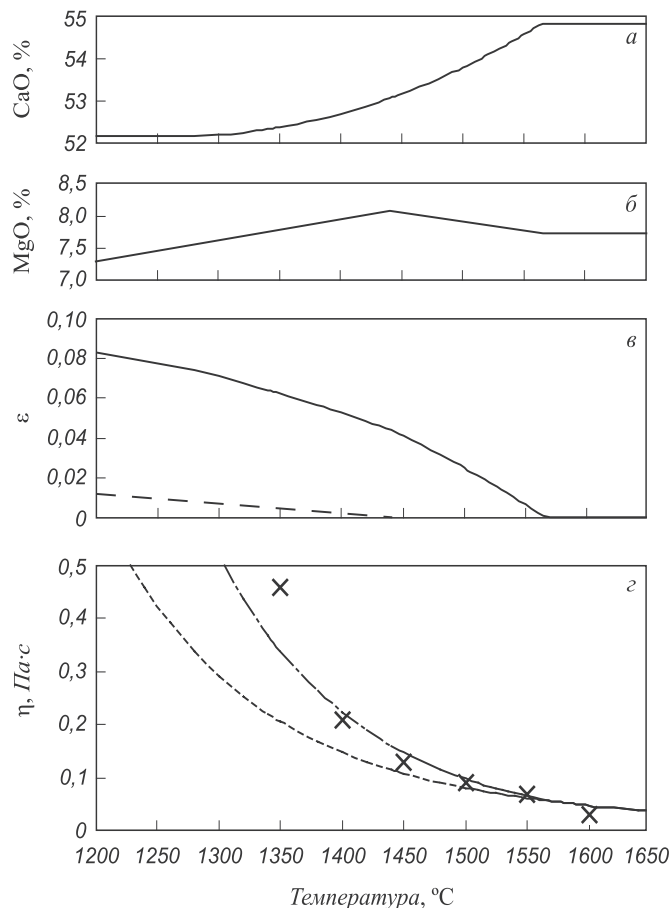


Рис. 2. Температурные зависимости опытных значений вязкости  $\eta$  и промежуточных результатов ее расчета:

а и б – содержание CaO и MgO в жидкой фазе шлака;

в – объемная доля  $\varepsilon$  твердых частиц CaO (—) и MgO (---) в шлаке; з – значения вязкости, рассчитанные по полимерной модели с учетом гетерогенизации (---) и без ее учета (.....); x – опытные значения вязкости

шлака с образованием растворов типа (Ca-Fe-Mn)O и (Mg-Fe-Mn)O, что должно оказывать влияние на результаты экспериментов по измерению вязкости [10]. Чем больше в шлаке частиц CaO и MgO и чем дольше они существуют, тем больше эти частицы должны поглощать оксидов железа и марганца из жидкой фазы шлака, повышая ее вязкость и увеличиваясь в размерах.

**Выводы.** Результаты собственных исследований и известных работ [1 – 4] позволяют считать, что разработанный подход к оценке вязкости гетерогенных шлаков допустимо использовать при решении ряда практических задач.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975.– 487 с.
2. Ito K., Fruehan R.J. // Metallurgical transactions. 1989. V. 20B. P. 515 – 521.
3. Wright S., Zhang L., Sun S., Jahanshahi S. // Metallurgical and Materials Transactions. 2000. V. 31B. P. 97 – 104.
4. Seok Seong-Ho, Jung Sung-Mo // ISIJ International. 2007. V. 47. № 8. P. 1090 – 1096.

5. Металлургия стали: Учебник для вузов / В.И. Явойский, Ю.В. Кряковский, В.П. Григорьев и др. – М.: Металлургия, 1983. – 584 с.
6. Свойства жидких доменных шлаков / В.Г. Воскобойников, Н.Е. Дунаев, А.Г. Михалевич и др. – М.: Металлургия, 1975. – 184 с.
7. Новиков В.К., Невидимов В.Н. Полимерная природа расплавленных шлаков. – Екатеринбург: изд. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 62 с.
8. Некрасов И.В., Невидимов В.Н., Шешуков О.Ю. Труды XII Российской конференции «Строение и свойства

металлических и шлаковых расплавов». – Екатеринбург: изд. УрО РАН, 2008. Т. 1. С. 123 – 126.

9. Новиков В.К., Невидимов В.Н. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 1. С. 5 – 10.
10. Штенгельмейер С.В., Богатенков В.Ф. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1958. № 11. С. 23 – 28.

© 2012 г. И.В. Некрасов, О.Ю. Шешуков,  
В.Н. Невидимов, С.А. Истомин  
Поступила 16 мая 2011 г.

УДК 621.98:539.37

**В.А. Панамарев<sup>1</sup>, В.Н. Перетяцько<sup>1</sup>, Б.В. Горев<sup>2</sup>,  
В.Е. Реморов<sup>1</sup>, В.И. Базайкин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Сибирский государственный индустриальный университет

<sup>2</sup> Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, (г. Новосибирск)

**О НАПРЯЖЕНИИ ПОЛЗУЧЕГО СТЕРЖНЯ  
С УЧЕТОМ ПАРАМЕТРА ПОВРЕЖДЕННОСТИ\***

В кинетической теории ползучести [1, 2], кроме напряжения  $\sigma$  и деформации ползучести  $\epsilon$ , вводится новая величина, называемая параметром поврежденности  $\omega$ . Согласно этой теории, процесс ползучести протекает одновременно с процессом повреждаемости материала, которые взаимно зависимы. Параметр поврежденности определяет собой изменения, возникшие в материале на предыдущих этапах деформирования. Имеющиеся в литературе экспериментально-теоретические исследования показывают, что процесс одномерной ползучести можно описать системой двух дифференциальных уравнений [1, 2]

$$\begin{cases} \frac{d\epsilon}{dt} = \varphi(\epsilon, \sigma, \omega); \\ \frac{d\omega}{dt} = f(\epsilon, \sigma, \omega), \end{cases} \quad (1)$$

где параметр поврежденности  $\omega$  принимает значения 0 – 1.

В момент начала деформирования он равен нулю, а в момент разрушения – единице. Следует отметить, что, вообще говоря, параметр  $\omega$  носит формальный характер, но для ряда материалов ему можно придать вполне определенный физический смысл.

При высоких температурах некоторые металлические материалы в процессе ползучести разрушаются при постоянной, критической величине деформации  $\epsilon^*$ , которая не зависит от вызвавшего ее напряжения. К таким материалам относятся, например, следующие сплавы: ВТ-14 при температуре  $T = 950 - 1000$  °С,

ВТ-20 при  $T = 850$  °С, АМг-6 при  $T = 420$  °С, 01419У при  $T = 400$  °С, 01995 при  $T = 475$  °С, Л-62 при  $T = 800$  °С [1, 2]. Для таких материалов в качестве параметра поврежденности можно принять отношение текущей деформации ползучести  $\epsilon$  к ее критическому значению  $\epsilon^*$ :  $\omega = \epsilon / \epsilon^*$ . В этом случае параметр  $\omega$  будет пропорционален величине текущей деформации и его можно называть деформационным параметром поврежденности. При использовании такого параметра система уравнений (1) может быть представлена в виде

$$\begin{cases} \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{B\sigma^n}{\omega^\alpha (1-\omega)^m}; \\ \frac{d\omega}{dt} = \frac{1}{\epsilon^*} \frac{d\epsilon}{dt}. \end{cases} \quad (2)$$

Находящийся в знаменателе первого выражения системы множитель  $\omega^\alpha$  характеризует упрочнение материала, а множитель  $(1 - \omega)^m$  характеризует его разупрочнение при деформировании [1, 2].

Первая формула в системе уравнений (2) выражает скорость деформации через напряжение. Такое уравнение типично для расчетов элементов конструкций на прочность, где задачи формулируются в силовой постановке: по заданным усилиям определяются напряжения и деформации. Но для обработки металлов давлением более типичны задачи в кинематической постановке, когда заранее задаются условия на деформации или их скорости, а напряжения и внешние усилия подлежат определению. Для решения подобных задач целесообразно выразить в системе (2) напряжение через скорость деформации и определить закон изменения напряжения в зависимости от времени или от деформации. Другими словами найти зависимость сопротив-

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 11-08-00845-а).