

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ

В.П. Чернобровый, АМ Пашкеев, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев

Шлак наряду с металлом является продуктом технологического процесса выплавки углеродистого феррохрома. Содержание восстанавливаемых оксидов хрома и железа, состав пустой породы и фракция хромовой руды, поступающей на плавку, определяют ход процесса восстановления и шлакообразования, что, в конечном счете, отражается на технологических показателях печи в целом. Физико-химические свойства шлаков влияют на нагрев металла в печи, нормальную работу на летке во время выпуска, степень разделения металла и шлака в ковше и на отделение металла от шлака в твердом состоянии. Основные физико-химические характеристики шлака: вязкость, температура плавления, электропроводность, поверхностные свойства определяются составом руды, поступающей на плавку. Кроме содержания оксидов хрома и железа важнейшей характеристикой руд является отношение в них MgO/Al_2O_3 .

Суммарное содержание оксидов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в производственных шлаках составляет более 90 %, остальное приходится на оксиды хрома, железа, кальция и щелочных металлов. Отсюда следует, что соотношение между MgO , Al_2O_3 и SiO_2 оказывает решающее влияние на свойства шлака.

Исследованиям вязкости расплавов на основе системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ посвящено много работ, выполненных в разное время. В 50-е годы исследования вязкости шлака выполнялись для отношений $MgO/Al_2O_3 = 0,5...1,5$ [1], что было обусловлено низким содержанием MgO в рудах и, соответственно, в промышленных шлаках. В более позднее время содержание MgO в рудах повысилось, и предметом исследований стали оксидные расплавы с соотношением $MgO/Al_2O_3 = 2,6...3,2$ [2,3]. Массовое содержание MgO в шлаках возросло с 26...31 % до 38...42 %. В настоящее время на Челябинский электрометаллургический комбинат (ЧЭМК) поступают руды различные по содержанию Cr_2O_3 и с содержанием пылевидной фракции до 50 %. Отношение MgO/Al_2O_3 в шлаках, образующихся при углетермическом восстановлении руды, т.е. без технологической корректировки их состава, достигло 3...3,5, а в некоторых случаях доходит до 4,1. Состав шлаков изменился настолько, что регулирование вязкости в области отноше-

ний $MgO/Al_2O_3 > 3$ путем добавления в шихту кварцита в качестве разжижающей шлак добавки стало неэффективно.

Авторами статьи был проведен анализ литературных данных по исследованию свойств шлаков производства углеродистого феррохрома и расплавов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ начиная с 50-х годов, который показал, что математического описания связи состава шлака с его свойствами нет. Все результаты и выводы по просмотренным работам относятся только к определенным составам шлака и носят качественный характер. Целью данного исследования является изучение вязкости и температуры затвердевания синтетических шлаков системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, близких по составу к современным шлакам производства углеродистого феррохрома, и получение математической зависимости указанных параметров от состава в виде полинома n -й степени:

$$y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{i \neq j} b_{ij} x_i x_j + \dots, \quad (1)$$

где y - параметр оптимизации шлака; x_i - содержание компонентов в шлаке; b_i - коэффициенты полинома, характеризующие влияние компонента шлака на параметр оптимизации; b_{ij} - коэффициенты парного взаимодействия компонентов.

Для исследования вязкости оксидных расплавов в работе применялся амплитудный вариант вибрационного метода [4]. Он заключается в определении вязкости расплава по изменению амплитуды колебаний погруженного в расплав измерительного зонда вискозиметра при фиксированной частоте. Достоинствами этого метода являются высокая чувствительность к измеряемой величине и возможность измерения с помощью одного устройства широкого диапазона вязкости.

Для проведения исследований применялась экспериментальная установка, состоящая из высокотемпературной печи с графитовым нагревателем и вибрационного вискозиметра с термостатированным рабочим блоком (рис. 1). В термостатируемый рабочий блок подается аргон, который, стекая по корундовой трубке вокруг подвижного молибденового стержня, создает защитную атмосферу, исключаящую окисление молибденовых деталей вискозиметра и изменение массы подвижной системы. Через нижнюю крышку печи также подается аргон, заполняющий все пространство печи, и таким образом при постоянной подаче ар-

гона через корпус вискозиметра и нижнюю крышку печи поддерживается нейтральная атмосфера в негерметичной по своей конструкции установке. Такая конструкция вискозиметра облегчает его обслуживание в процессе работы, что дает ряд преимуществ перед герметичными вискозиметрами аналогичных параметров.

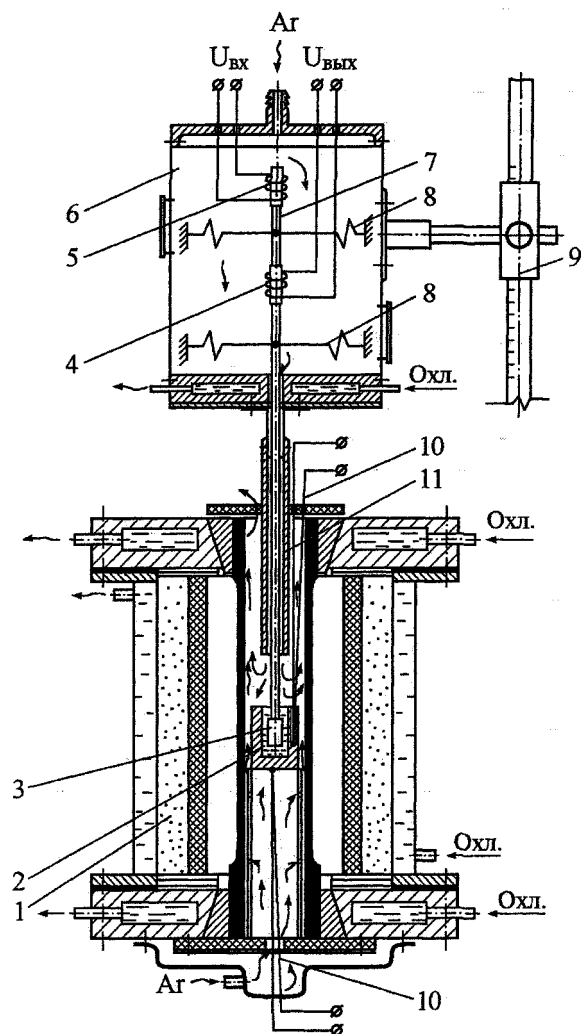


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – печь сопротивления; 2 – тигель; 3 – измерительный зонд; 4 – катушка выходного сигнала; 5 – катушка входного сигнала; 6 – термостат; 7 – подвижный стержень с ферритами; 8 – упругие подвески подвижного стержня (одна условно повернута на схеме на 90°); 9 – штатив; 10 – термопреобразователь; 11 – корундовая трубка

Методика эксперимента заключалась в следующем. Навески шихты готовились из оксидов марки ХЧ и ЧДА, в соответствии с табл. 2, тщательно перетирались и просеивались. Из полученной однородной смеси прессовались брикеты, которые затем переплавлялись в корундовом тигле. После охлаждения расплав извлекался и повторно наплаивался в молибденовом тигле непосредственно для проведения измерений вязкости. Во избежание взаимодействия исследуемого расплава со шлака, материала тигля и графитового нагревателя с кисло-

родом воздуха, исследования вязкости проводились в атмосфере аргона. Температура расплава измерялась термопарой ВР5/20, установленной в специальном сверлении тигля перед началом измерений, ЭДС термопары измерялась потенциометром ПП-63 (класс точности 0,05).

При нагреве печи до $T = 1850 \dots 1900 \text{ }^\circ\text{C}$ в окисный расплав погружался измерительный зонд вискозиметра и измерялась вязкость расплава с понижением температуры. По достижении температуры, близкой к затвердеванию, производились измерения вязкости при нагреве по достижении исходной температуры. Градуировочный график вискозиметра был построен на основании результатов измерения вязкости стандартных жидкостей. Дополнительная проверка работы вискозиметра проводилась по расплавам с известной вязкостью. В качестве такого расплава был выбран расплав V_2O_5 [5].

Для нахождения уравнений связи свойств шлака с его составом в виде полинома (1) в работе применен метод Бокса-Уилсона, обычно применяемый для нахождения экстремума функции в многомерном факторном пространстве.

В ходе эксперимента изменялись 4 фактора: содержание оксидов SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , CaO в расплаве. Поэтому матрица полного факторного эксперимента ($\text{ПФЭ } 2^4$) содержит 16 опытов плана. Параллельные опыты, соответствующие основному уровню, выполняли для определения ошибки коэффициентов полинома (1). Условия проведения $\text{ПФЭ } 2^4$ приведены в табл. 1. С учетом условий табл. 1 матрица планирования в натуральном масштабе приведена в табл. 2. Здесь Fe_2O_3 - изменяемый параметр (добавка в шихту), определяющий содержание железа в шлаке, а не его степень окисленности в расплаве.

В соответствии с методикой эксперимента было проведено 16 экспериментов плана и 3 параллельных опыта на основном уровне. По экспериментальным результатам были построены полимеры вязкости $\eta = f(T)$, представленные на рис. 2, 3. На рис. 2. также представлена вязкость промышленных шлаков ЧЭМК, по своим характеристикам близким к исследованным (43,6% SiO_2 , 13,13% Al_2O_3 , 38,32% MgO , 3,26% Cr_2O_3 , 0,86% FeO , 1,8% CaO , 0,20% Na_2O , 0,21% K_2O).

Зависимость вязкости расплавов только от состава определялась при температуре $1680 \text{ }^\circ\text{C}$, при которой все исследованные шлаки находились в жидком состоянии, а полимеры вязкости не отражают перехода к затвердеванию.

Для нахождения значений вязкости шлака, соответствующих температуре $1680 \text{ }^\circ\text{C}$, на графиках зависимости $\eta = f(T)$ была проведена изотерма. Точки пересечения политерм вязкости с

Условия проведения полного факторного эксперимента ПФЭ 2⁴
по исследованию вязкости шлаков

Факторы, параметры оптимизации	SiO ₂ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Na ₂ O, %	CaO, %	η, Па·с, T = const	T _{затв} , °C
Код фактора и параметров оптимизации, x _i , y _i	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y ₁	y ₂
Основной уровень, x ₀	36,0	2,0	0,2	2,0		
Интервал варьирования, Δx _i	2,5	0,5	0,1	1,0		
Верхний уровень варьирования, +1	38,5	2,5	0,3	3,0		
Нижний уровень варьирования, -1	33,5	1,5	0,1	1,0		

Дополнительные условия эксперимента: MgO=44,0%; Al₂O₃=12,8%; Cr₂O₃=3,0%; MgO/Al₂O₃=3,5.

Таблица 2

Условия проведения и результаты эксперимента ПФЭ 2⁴

№	SiO ₂ , %	Fe ₂ O ₃ , %	Na ₂ O, %	CaO, %	η ^{1680°C} , Па·с	T _{затв} , °C	T _{затв} , °C по ДТА
1	38,5	2,5	0,3	3,0	1,32	1525	
2	33,5	2,5	0,3	3,0	1,41	1640	
3	38,5	1,5	0,3	3,0	1,23	1545	1545
4	33,5	1,5	0,3	3,0	1,46	1657	
5	38,5	2,5	0,1	3,0	1,06	1654	
6	33,5	2,5	0,1	3,0	1,32	1633	1639
7	38,5	1,5	0,1	3,0	0,99	1552	
8	33,5	1,5	0,1	3,0	1,18	1631	
9	38,5	2,5	0,3	1,0	1,36	1614	1615
10	33,5	2,5	0,3	1,0	1,41	1638	
11	38,5	1,5	0,3	1,0	1,10	1648	1649
12	33,5	1,5	0,3	1,0	1,13	1663	
13	38,5	2,5	0,1	1,0	1,26	1632	
14	33,5	2,5	0,1	1,0	1,14	1652	1652
15	38,5	1,5	0,1	1,0	1,28	1614	
16	33,5	1,5	0,1	1,0	1,49	1673	
17	36,0	2,0	0,2	2,0	1,11	1648	
18	36,0	2,0	0,2	2,0	1,08	1650	
19	36,0	2,0	0,2	2,0	1,05	1645	1642

этой линией есть искомые значения вязкости при данной температуре. Эти значения были приняты за основу при расчете уравнения связи вязкости и состава шлака. Они приведены в табл. 2 (η^{1680°C}).

Коэффициенты уравнения регрессии рассчитывались по следующим формулам:

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^N y_u}{N}; \quad (2)$$

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N x_{iu} y_u}{N}, \quad (3)$$

где b₀ - по физическому смыслу, есть среднее арифметическое значение параметра оптимизации для N опытов плана, b_i отражает влияние i-го фак-

тора на параметр оптимизации, y_u - результат опыта u-й строки, x_{iu} - значение i-го фактора для i-й строки в кодовом масштабе.

Ниже приведены статистически значимые линейные коэффициенты и коэффициенты парного взаимодействия уравнения:

$$y_1 = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i x_i + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 b_{ij} x_i x_j, \quad (4)$$

где y₁ - вязкость расплава при температуре 1680 °C; x_i - i-й компонент шлака.

b₀=12,6; b₁=-0,6; b₂=0,26; b₃=0,43; b₄=0,13; b₁₂=0,24; b₁₄=-0,38; b₂₃=0,46; b₃₄=0,65.

Для проверки статистической значимости коэффициентов уравнения регрессии |b_i| ≥ |Δb_i| рас-

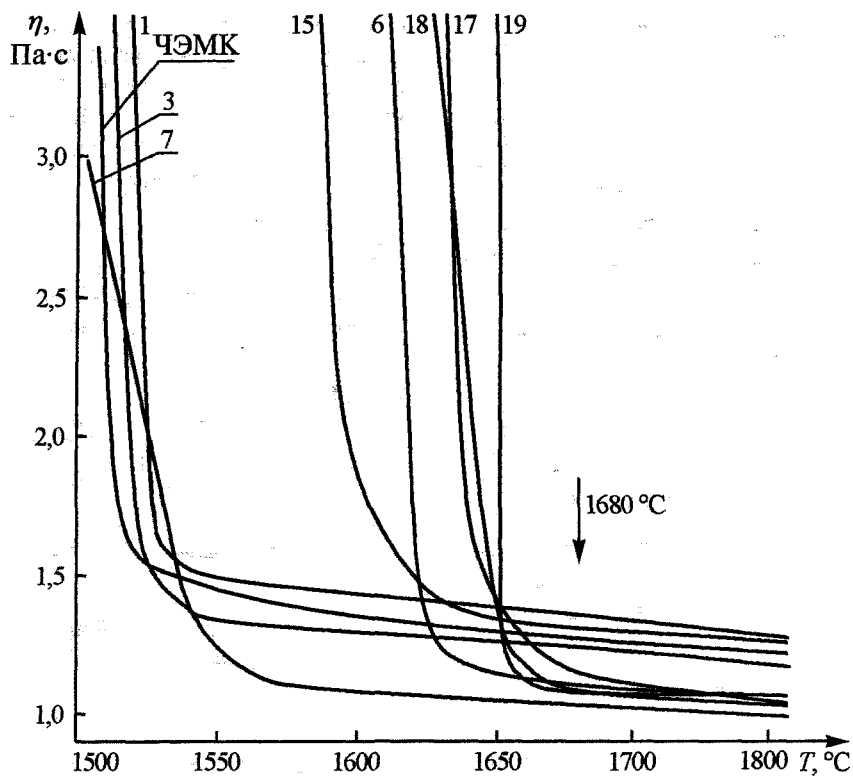


Рис. 2. Политермы вязкости исследованных расплавов.
Цифры у кривых соответствуют номеру в табл. 2

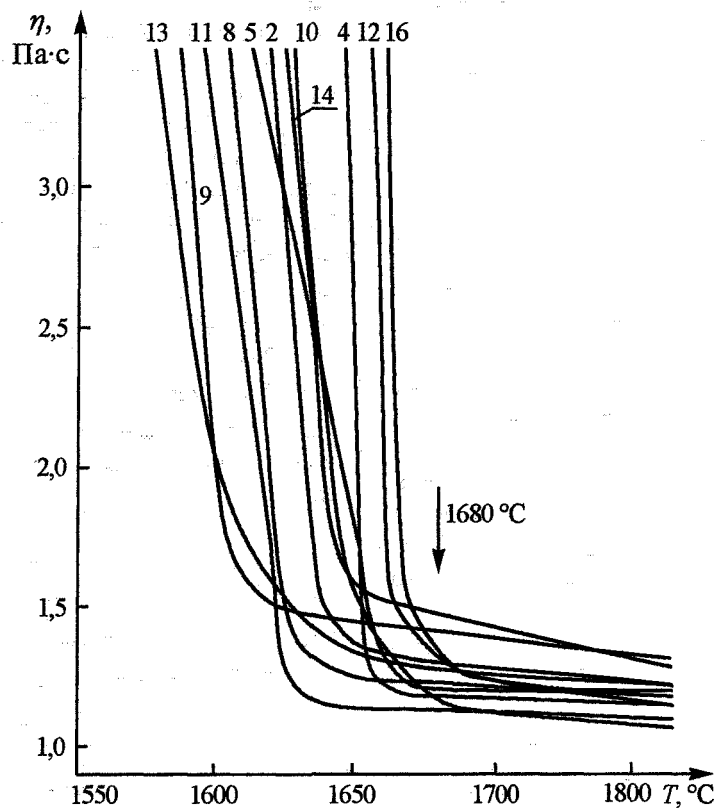


Рис. 3. Политермы вязкости исследованных расплавов.
Цифры у кривых соответствуют номеру в табл. 2

считывается ошибка в определении коэффициентов Δb_i по результатам параллельных опытов 17-19:

$$\Delta b_i = \pm t_{\alpha, N} \cdot S\{b_i\}, \quad (5)$$

где $t_{\alpha, N}$ - критерий Стьюдента; α - вероятность практически невозможных событий, принимаемая для металлургического эксперимента равной 0,05 или 0,1; N - число опытов в матрице планирования; $S\{b_i\}$ - среднеквадратичная ошибка в определении коэффициентов регрессии.

Для найденных коэффициентов регрессии уравнения (4) ошибка составила:

$$\Delta b_i = \pm 0,13.$$

Таким образом, полученная зависимость имеет вид:

$$y_1 = 12,6 - 0,6x_1 + 0,26x_2 + 0,43x_3 + 0,13x_4 + 0,24x_1x_2 - 0,38x_1x_4 + 0,46x_2x_3 + 0,65x_3x_4. \quad (6)$$

Приведя коэффициенты линейной части уравнения (6) к изменению любого фактора $\Delta x_i = 1\%$, получим изменение величины параметра оптимизации Δy_1 , в данном случае вязкости, при изменении на 1 % концентрации компонентов шлака:

$$y_1 = -0,24x_1 + 0,52x_2 + 4,3x_3 + 0,13x_4. \quad (7)$$

Проверка адекватности математической модели по t и F -критериям показала, что модель адекватна, т.е. расчетные значения параметра оптимизации, полученные по линейной модели, соответствуют экспериментальным. Из уравнения (7) следует, что только SiO_2 снижает вязкость шлаков исследованных составов. Однако здесь нет противоречий с результатами исследований, полученных другими методами. Хорошо известно, что Al_2O_3 образует алюминаты кальция и натрия. Соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ имеет температуру плавления 2020 °С [5], т.е. даже при небольших добавках в шлаки Na_2O возможно образование кластеров, микрогруппировок, близких по составу к $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. Появление таких кластеров приводит к развитию микрогетерогенности в шлаковом расплаве и увеличению вязкости. Добавки CaO также приводят к повышению вязкости расплава вследствие образования кластеров типа $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{пл}} = 1903$ °С). Экспериментальным подтверждением слабого влияния оксидов кальция и щелочных металлов на вязкость шлаков являются результаты работы [6], в которой показано, что вязкость шлаков передельного феррохрома практически не изменяется при добавлении до 3 % Na_2O и до 10 % CaO , но существенно изменяется температура затвердевания.

Для нахождения значений $T_{\text{затв}}$, соответствующих исследуемым составам, были построены графические зависимости $\lg \eta = f(1/T)$, по которым графоаналитическим методом определяли температуру начала затвердевания шлака.

Дополнительно на установке высокотемпера-

турного дифференциального термического анализа (ДТА) проверялись результаты определения температуры затвердевания шлаков, найденные графоаналитическим методом. Результаты определения $T_{\text{затв}}$ представлены в табл. 2. Эти значения были заложены в основу расчета зависимости температуры начала затвердевания шлака от состава:

$$y_2 = \varphi(x_i), \quad (8)$$

где y_2 - температура начала затвердевания шлака.

Были рассчитаны коэффициенты линейного, парного, тройного и четверного взаимодействия компонентов исследуемых расплавов:

$$b_0 = 1624; \quad b_1 = -26,0; \quad b_2 = 1,0; \quad b_3 = -6,2; \quad b_4 = -19,3; \\ b_{12} = 7,2; \quad b_{13} = -8,8; \quad b_{14} = -9,7; \quad b_{23} = -11,6; \quad b_{24} = 7,3; \\ b_{34} = -6,7; \quad b_{123} = -10,2; \quad b_{124} = 5,03; \quad b_{134} = -12,3; \\ b_{234} = -6,1; \quad b_{1234} = -2,7.$$

Ошибка в нахождении коэффициентов b_i :

$$\Delta b_i = \pm 0,83.$$

Все найденные коэффициенты статистически значимы и функция отклика (8) запишется:

$$y_2 = 1624 - 26x_1 + 1,0x_2 - 6,2x_3 - 19,3x_4 + 7,2x_1x_2 - 8,8x_1x_3 - 9,7x_1x_4 - 11,6x_2x_3 + 7,3x_2x_4 - 6,7x_3x_4 - 10,2x_1x_2x_3 + 5,0x_1x_2x_4 - 12,3x_1x_3x_4 - 6,1x_2x_3x_4 - 2,7x_1x_2x_3x_4. \quad (9)$$

Температура затвердевания шлаков является сложной функцией состава. Большие значения парных тройных и четверных взаимодействий уравнения (9) указывают на сильные взаимодействия компонентов расплава, что и подтверждается наличием химических соединений на соответствующих диаграммах состояния. Определение изменения $T_{\text{затв}}$ для практических целей оказалось достаточным лишь по линейной части уравнения (9). Приведя коэффициенты линейной части уравнения (9) к $\Delta x_i = 1\%$, получим изменение величины параметра оптимизации при изменении на 1 % концентрации компонентов шлака:

$$\Delta y_2 = -10,4x_1 + 2,0x_2 - 62x_3 - 19,3x_4. \quad (10)$$

Принимая коэффициент при x_1 за 1, рассчитываем остальные коэффициенты уравнения (10) относительного него. В результате получим выражение:

$$\Delta y_2 = -1,0x_1 + 0,2x_2 - 6,0x_3 - 1,9x_4. \quad (11)$$

Для количественного выражения влияния факторов x_i , на параметр оптимизации y_2 обратимся к диаграмме состояния системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [5].

В области исследуемых составов ($\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$) по данным [5] и уточненным нами данным при увеличении содержания SiO_2 в шлаке на 1 % температура плавления оксидного расплава снижается на 10,0 °С. Таким образом, умножая коэффициенты выражения (11) на 10,0, получим величину изменения температуры затвердевания шлака при введении добавок SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , CaO :

$$\Delta T_{\text{затв}} = -10,0(\text{SiO}_2, \text{мас.}\%) + 2,0(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{мас.}\%) - 60,0(\text{Na}_2\text{O}, \text{мас.}\%) - 19,0(\text{CaO}, \text{мас.}\%). \quad (12)$$

Уравнение (12) является по своей сути частным решением в методе Бокса-Уилсона, которое может применяться для количественной оценки влияния факторов на параметр оптимизации при плавном изменении рельефа поверхности отклика и одинаковой размерности всех факторов.

Как показал эксперимент, для исследованных шлаков вязкость изменяется в пределах 0,9-1,5 Пас, в то время как температура затвердевания изменяется с 1670 до 1525 °С, т.е. температура затвердевания по сравнению с вязкостью более чувствительный параметр к изменению состава шлаков. Следовательно, для создания наилучших условий разделения металла и шлака предпочтительнее понижать $T_{\text{затв}}$ с целью увеличения времени пребывания шлака в виде жидкой фазы, а следовательно, более полного разделения металла и шлака.

Выводы по работе:

Исследовано влияние добавок SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , CaO в шихту на вязкость и температуру затвердевания синтетических шлаков системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с отношением $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,5$.

Получены математические зависимости вязкости и температуры затвердевания от состава.

Определено количественное влияние компо-

нентов расплава на η и $T_{\text{затв}}$ в сложной системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с добавками Fe_2O_3 , Na_2O , CaO .

Литература

1. Бобкова О.С. Вязкость шлаков системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Физико-химические основы производства стали: Сб. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — С. 438-496.

2. Влияние состава шлаков системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на их физико-химические свойства/ В.И. Кулинич, Н.Л. Жило, ВТ. Мизин и др.// Производство ферросплавов: Тематич. отр. сб. -М.: Металлургия. -1980. -№ 8. - С. 19-24.

3. Вязкость и электропроводность шлаков системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при высоком содержании MgO /Н.Л. Жило, КС Острецова, Г.В. Чарушникова, Р.Ф. Першина// Изв. вузов. Черная металлургия. - 1982. -№4.- С. 35-40.

4. Гладкий В.Н.. Вискозиметрия металлургических расплавов. - М.: Металлургия, 1989. — 96 с.

5. Атлас шлаков: Справ, изд./ Пер. с нем. - М: Металлургия. - 1985, 208 с.

6. Свойства шлаков углеродистого феррохрома с добавками извести и щелочей/ Н.Л. Жило, КС. Острецова, Р.Ф. Першина, Г.В. Чарушникова// Новое в технологии ферросплавного производства: Тематич. отр. сб. - М: Металлургия, 1983. - С. 16-21.