

## Лекция №11

**Тема: Химические свойства шлаков. Физические свойства шлаков. Методы контроля состава и свойств шлака. Роль свободной поверхностной энергии в термодинамических процессах. Поверхностное натяжение металлургических расплавов. Межфазное натяжение.**

### План лекции:

1. Химические свойства шлаков.
2. Физические свойства шлаков.
3. Методы контроля состава и свойств шлака.
4. Роль свободной поверхностной энергии в термодинамических процессах.
5. Поверхностное натяжение металлургических расплавов.
6. Межфазное натяжение.

### *Химические свойства шлаков*

Кислые шлаки содержат  $(SiO_2) = 50...55$ ,  $(FeO + MnO) = 40...45\%$ .

Основные шлаки содержат:  $(CaO + MnO + MgO) = 60...65$  (в том числе  $CaO > 40$ );  $(FeO) = 10...25$ ;  $(SiO_2 + P_2O_5 + Al_2O_3) = 20...25\%$ .

$MgO$  попадает в шлак в результате износа кладки ванны, сильно увеличивает вязкость шлака, поэтому целесообразно, чтобы  $(\%MgO)$  не превышал 10.

Содержание оксидов железа в шлаке увеличивается: с ростом интенсивности поступления кислорода в ванну; с увеличением основности шлака; с уменьшением содержания углерода в металле.

Важнейшая химическая характеристика шлака – его *основность* ( $B$ ). Наиболее часто она выражается как отношение:

$$B = \frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)}. \quad (3.46)$$

При фосфористой шихте:

$$B = \frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2) + (\%P_2O_5)}. \quad (3.47)$$

Такие способы определения основности шлака достаточны для производственных целей, так как удаление серы и фосфора из металла определяется главным образом отношением концентраций наиболее сильного основного оксида к концентрациям наиболее сильных кислотных оксидов. Обычно значение  $B$  колеблется в пределах 2,0...3,0.

В научных исследованиях для основности шлака применяется более полное выражение (3.24).

Избыток основных оксидов в шлаке (по Чипмену):

$$U_{осн.ок} = [n_{(CaO)} + n_{(MgO)} + n_{(MnO)}] - [2n_{(SiO_2)} +$$

$$+ 4n_{(P_2O_5)} + 2n_{(Al_2O_3)} + n_{(Fe_2O_3)}]. \quad (3.48)$$

Избыток оксида кальция (по Герти):

$$U_{CaO} = 0,01 \cdot [(\% CaO) - 0,93(\% SiO_2) - 1,175(\% P_2O_5)]. \quad (3.49)$$

Избыток основных оксидов в шлаке в значительной степени характеризует содержание в нем свободных анионов кислорода.

При расчетах основности шлака по «валовому» анализу часто получают побочные результаты, поскольку гетерогенность шлака не учитывается (в пробу шлака попадают твердые неассимилированные жидкой фазой частицы  $CaO$  и  $MgO$ ).

Окислительную способность шлака характеризуют два показателя:

— активность оксида железа (II)  $a_{(FeO)}$ , которая определяет

максимально возможное содержание кислорода в металле при равновесии со шлаком;

— интенсивность передачи кислорода из окислительной газовой фазы через шлак в металл  $i_{O_2}$ , кг/(м<sup>2</sup> · ч).

С чисто термодинамической точки зрения максимальной окислительной способностью при одинаковом содержании оксида железа (II) обладают шлаки с основностью  $B = 1,8...2,0$ , так как при такой основности максимален коэффициент активности  $\gamma_{(FeO)}$  (табл. 3.1).

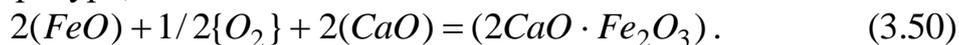
С точки зрения кинетики передачи кислорода из газовой фазы оптимальная основность шлака  $B = 2,5...2,8$ . Это вытекает из исследованного нами механизма передачи кислорода из атмосферы мартеновской печи в металл. Этот процесс состоит из пяти стадий.

**I стадия.** На поверхности шлак-газ оксид железа (II) окисляется до оксида железа (III). При 1600...1700 °С оксид железа (III) не устойчив (упругость диссоциации 2,5...16,5 МПа, т.е. намного больше парциального давления кислорода в атмосфере печи), поэтому возможно лишь образование ферритов ( $FeO \cdot Fe_2O_3$ ;  $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ), которые более устойчивы

Таблица 3.1. — Активность оксида железа (II) при различной основности шлака при  $(FeO) = 20\%$ ;  $t = 1600\text{ °C}$ ;  $[\%O]_{p.ш} = a_{(FeO)} \cdot 0,0023$

Расчетные величины	Основность шлака $B$				
	0	0,5	1,0	1,5	2,0
$\gamma_{(FeO)}$	1,0	1,3	1,9	2,5	2,9
$a_{(FeO)}$	20	26	38	50	58
$[\%O]_{p.ш}$	0,046	0,060	0,087	0,115	0,133
Расчетные величины	Основность шлака $B$				
	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
$\gamma_{(FeO)}$	2,5	2,0	1,8	1,6	1,4
$a_{(FeO)}$	50	40	36	32	28
$[\%O]_{p.ш}$	0,115	0,092	0,082	0,073	0,064

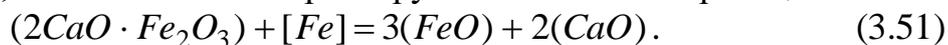
при высокой температуре, чем чистый оксид:



С ростом основности шлака реакция (3.50) протекает полнее вправо. В кислых шлаках возможно образование феррита железа  $Fe_2O_4$ , который устойчив при малых его содержаниях в шлаке (0,5...1,0%). Поэтому кислые шлаки менее интенсивно поглощают кислород из газовой фазы, чем основные.

**II стадия.** Ферриты (или ионы трехвалентного железа) диффундируют из верхних слоев шлака к границе шлак-металл. Скорость этой стадии зависит от площади зеркала ванны, толщины, вязкости и интенсивности перемешивания шлака, а также от градиента концентраций  $\Delta Fe_2O_3$  по высоте шлака.

**III стадия.** На границе шлак – металл ферриты, малоустойчивые при контакте с железом, почти полностью реагируют с железом по реакции



**IV стадия.** Оксид железа (II) (или ионы  $Fe^{2+}$ ) диффундируют снизу вверх, где снова реагируют по реакции (3.50).

**V стадия.** Оксид железа (II) частично переходит в металл, где кислород расходуется на окисление примесей.

Описанный механизм транспортировки кислорода из газовой фазы через шлак в металл подтвержден специальными опытами. С помощью тарельчатого прибора отбирали пробы шлака одновременно по всей его глубине в мартеновской ванне. Установлено, что ( $\% Fe_2O_3$ ) относительно больше в верхних слоях шлака, а ( $\% FeO$ ) – в нижних его слоях. С ростом основности шлака увеличивается разность концентраций  $Fe_2O_3$  (в виде ферритов) по глубине шлаков, среднее содержание оксида железа (II) в шлаке и скорость выгорания углерода в ванне, связанная с интенсивностью поступления в нее кислорода. Однако при значениях  $B$  выше оптимального определенного предела диффузионные процессы в шлаке замедляются из-за роста его вязкости, что приводит к стабилизации и даже к некоторому уменьшению интенсивности поступления кислорода в металл, несмотря на повышенные значения ( $FeO$ ) и  $\Delta(Fe_2O_3)$ . Изложенное иллюстрируется схемами, изображенными на рис. 3.12.

Таким образом, с точки зрения термодинамической активности оксида железа (II), желательная основность  $B = 1,8...2,0$ . С точки зрения кинетики передачи кислорода из окислительной атмосферы в металл основность должна быть несколько выше (2,5...2,8). Снижение при этом  $\gamma_{(FeO)}$  компенсируется увеличением ( $\% FeO$ ), а скорость передачи кислорода металлу растет за счет увеличения  $\Delta(Fe_2O_3)$  в глубине ванны. Необходимо обеспечить нормальную вязкость высокоосновного шлака присадками боксита или плавикового шпата и ранней наводкой шлака.

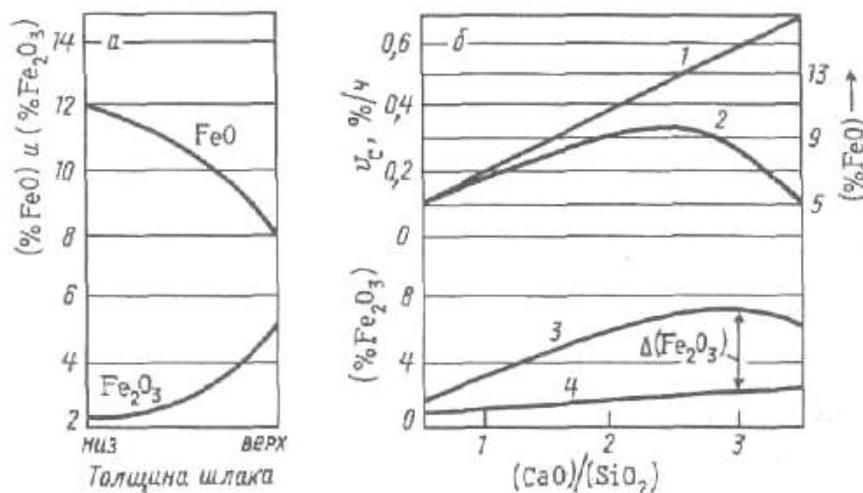


Рисунок 3.12 — Схемы изменения содержания оксидов железа по глубине шлака в мартеновской ванне (а) и влияния активности (б) на среднее значение ( $FeO$ ) (1),  $v_C$  в период чистого кипения (2), содержание  $Fe_2O_3$  в верхнем (3) и нижнем (4) слоях шлака

### Физические свойства шлаков

Физические свойства шлаков можно подразделить на *статические* (активность компонентов, поверхностное натяжение, плотность и т. п.), относящиеся обычно к состоянию термодинамического равновесия, и на *динамические* (вязкость, теплопроводность, диффузия, электропроводность и т. п.), связанные с нарушением этого равновесия.

Одной из важнейших динамических характеристик шлаковых расплавов является теплопроводность – распространение теплоты от более нагретых объемов тела к менее нагретым.

Одним из основных факторов, определяющих скорость процесса окисления или передачи элементов (серы, водорода, азота и т.д.) из атмосферы печи к металлу, является вязкость.

Теплопроводность шлаков  $\lambda_{ш} = 2,3...3,5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ , что на порядок меньше, чем у металла ( $\lambda_{Fe} = 21...23 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ). Следовательно, тепловое сопротивление ( $\delta/\lambda$ ) слоя шлака толщиной  $\delta = 0,1 \text{ м}$  примерно такое же, как у слоя металла толщиной  $1 \text{ м}$ .

При перемешивании ванны во время ее кипения и при продувке газами резко возрастает так называемый «виртуальный» коэффициент теплопроводности шлаков (до  $116...230 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ), но и при этом он на порядок меньше, чем у кипящего металла.

Теплосодержание (энтальпия) шлака  $i_{ш}$  незначительно зависит от его состава. В интервале  $1200...1600 \text{ }^\circ\text{C}$  оно может быть рассчитано по формуле:

$$i_{ш} = 0,276 \cdot (T - 273) + 0,569 \times 10^{-3} \cdot (T - 273)^2 \text{ кДж / кг} . \quad (3.52)$$

Истинная теплоемкость шлака при данной температуре

$$C_{ш} = \frac{\partial i}{\partial t} = 0,276 + 1,138 \times 10^{-3} \cdot (T - 273) \text{ кДж / (кг} \cdot \text{K)} . \quad (3.53)$$

Теплосодержание жидкого железа может быть рассчитано по приближенной формуле

$$i_{Fe} = 52,31 + 0,831 \cdot (T - 273) \text{ кДж / кг} . \quad (3.54)$$

Из приведенных формул следует, что энтальпия и теплоемкость шлака значительно ниже, чем у железа (при 1600 °С):  $i_{ш} = 1890 \text{ кДж / кг}$ ,  $C_{ш} = 2,09 \text{ кДж / (кг} \cdot \text{K)}$ ,  $i_{Fe} = 1390 \text{ кДж / кг}$ ,  $C_{Fe} = 0,84 \text{ кДж / (кг} \cdot \text{K)}$ . С жидким шлаком уносится много теплоты. При количестве шлака 10% массы металла (100 кг/т) шлак уносит 186700 кДж/т стали, что при коэффициенте использования теплоты топлива в мартеновской печи 30% требует дополнительного расхода теплоты топлива в мартеновской печи около 20% общего расхода.

Плотность шлака  $\rho_{ш}$  колеблется в пределах 2800...3200 кг/м<sup>3</sup>. Повышение температуры на 100 °С снижает  $\rho_{ш}$  на 70 кг/м<sup>3</sup>. Увеличение (FeO) и (MnO) способствует возрастанию  $\rho_{ш}$ , так как  $\rho_{(FeO)} = 5800 \text{ кг / м}^3$  и  $\rho_{(MnO)} = 5700 \text{ кг / м}^3$ .

Электропроводность шлаков смешанная (ионная и электронная); она составляет 0,001...0,009 (Ом·м)<sup>-1</sup>, что несоизмеримо меньше, чем у металлов (10<sup>-4</sup>) и у электролитов (0,02...0,07), но значительно больше, чем у диэлектриков (10<sup>-10</sup>). С увеличением (FeO) и (MnO) электропроводность шлака повышается до 0,16 (Ом·м)<sup>-1</sup>, что связано с увеличением концентрации ионов Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и O<sup>2-</sup> в шлаке. Замена FeO на CaO и SiO<sub>2</sub> (особенно при основности B = 2,0) приводит к падению электропроводности шлака. На этом основании некоторые авторы (У. Хейнман, Н.М. Чуйко и др.) полагают, что в основном шлаке присутствуют малоподвижные электронейтральные молекулы 2CaO · SiO<sub>2</sub>.

Вязкость (внутреннее трение) расплавов характеризует сопротивление, испытываемое его слоями при движении их относительно друг друга. Причина внутреннего трения заключается в переносе импульсов частицами или группами частиц (единицами вязкого течения), которые под влиянием внешней силы, перемещаясь из слоя, движущегося с большей скоростью, увеличивают скорость более медленно перемещающегося слоя и наоборот.

Динамическая вязкость представляет собой импульс, передаваемый через единицу площади соприкасающихся слоев.

Динамическая вязкость шлаков колеблется в широких пределах (0,01...0,4 Па·с) и служит важнейшим фактором, определяющим скорость всех диффузионных процессов в сталеплавильной ванне.

Коэффициент динамической вязкости  $\eta$  численно равен силе  $F, H$ , затраченной на перемещение слоя жидкости площадью  $S, м^2$ , относительно другого слоя жидкости, расположенного на расстоянии  $X = 1 м$ , со скоростью  $v = 1 м/с$ :

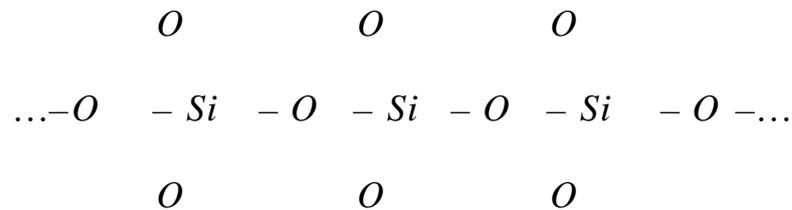
$$F = \eta \frac{dv}{dX} S;$$

$$|\eta| = \kappa \text{г} \cdot \text{м} / (\text{с}^2 \cdot 1/\text{с} \cdot \text{м}^2) = \kappa \text{г} / (\text{м} \cdot \text{с}) = H \cdot \text{с} / \text{м}^2 \quad (3.55)$$

*Кинематическая вязкость*  $\nu = \frac{\eta}{\rho}, м^2/с$  – частное от деления динамической вязкости на плотность жидкости. Это импульс, передаваемый единицей массы частиц, находящихся в единице объема, через единицу площади соприкасающихся слоев.

Кинематическая вязкость сталеплавильных шлаков колеблется в пределах  $3 \times (10^{-6} \dots 10^{-4}) м^2/с$ , что значительно выше, чем у воды ( $9 \times 10^{-7}$ ) и жидкой стали ( $4 \times 10^{-7} \dots 8 \times 10^{-7}$ ), но ниже, чем у глицерина ( $5 \times 10^{-4}$ ) и касторового масла ( $8 \times 10^{-4}$ ).

**Факторы, влияющие на вязкость шлаков.** Вязкость гомогенного (физически однородного) шлака непрерывно снижается с ростом его основности  $B$ . Кислые шлаки, содержащие крупные кислородные анионы, имеют высокую вязкость, так как перемещение крупных комплексов частиц затруднено. Например, анион  $Si_3O_9^{-6}$  имеет форму «цепочки»:

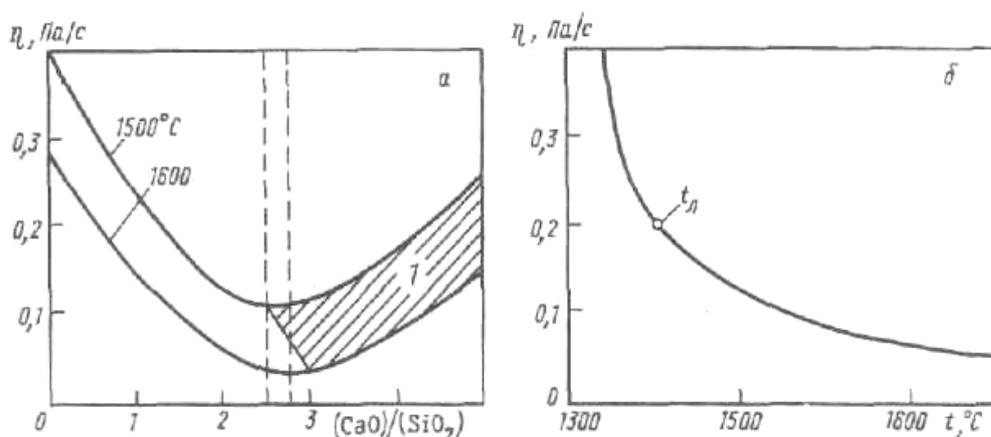


Такие громоздкие комплексы оказывают большое сопротивление движению жидкости под действием внешних сил. С повышением  $B$  резко снижается вязкость, так как увеличивается концентрация малых по размерам и подвижных ионов  $Ca^{2+}$  и  $O^{2-}$ .

Вязкость гомогенного шлака растет с увеличением основности  $B$ , что обусловлено повышением количества нерастворенных в шлаке частиц извести. При наличии гетерогенных шлаков повышение  $B$  неэффективно для удаления из металла серы и фосфора (степень десульфурации и дефосфорации металла оказывается значительно ниже теоретически возможной, которая достигается лишь при наличии гомогенного шлака).

Повышение температуры и присадка раскислителей (бокситов, плавленого шпата, окалины) снижают вязкость шлака и увеличивают оптимальный верхний предел его основности, что способствует растворению в шлаке твердых частиц оксидов кальция и магния.

Резкое увеличение вязкости шлака (рис. 3.13) наблюдается при температуре, близкой к точке ликвидуса, когда увеличивается количество микро- и макрокристаллов в шлаке.



$t_{л}$  – температура ликвидуса; *I* – область гетерогенных шлаков

Рисунок 3.13 — Схема влияния основности (а) и температуры (б) шлака на его вязкость

Минимальная вязкость шлака обычно обеспечивается при основности  $(CaO/SiO_2) \approx 2$ . Однако за счет увеличения степени перегрева шлака над линией ликвидуса, достигаемого повышением температуры и добавкой разжижителей, можно получить жидкоподвижные шлаки при основности 3 и выше.

### Методы контроля состава и свойств шлака.

Наиболее распространенным методом контроля шлака является отбор шлака специальной пробной ложкой с последующим химическим или спектральным анализом. Обычно контролируют содержание FeO и MnO в шлаке. Кроме того, в тех случаях, когда это требуется, определяется также содержание SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO и т.п.

Широкое распространение получил также метод контроля шлака по внешнему виду поверхности и характеру излома шлаковых лепешек. Степень подвижности или обратная ей величина – вязкость шлака – играют большую роль в процессах взаимодействия шлака и металла, особенно в тех случаях, когда скорость всего процесса определяется скоростью диффузии.

Чем меньше вязкость шлака, тем интенсивнее идет диффузия. Следует иметь в виду, что вязкость шлака обычно в несколько раз выше, чем вязкость стали. Так, при температуре около 1600°C вязкость стали в зависимости от состава колеблется в пределах 0,002-0,006 П, в то время как вязкость даже весьма жидких шлаков составляет не менее 0,02 П. Вязкость шлака определяют в лабораторных условиях на специальных установках. В заводских условиях при проведении исследований определяют жидкотекучесть шлака.

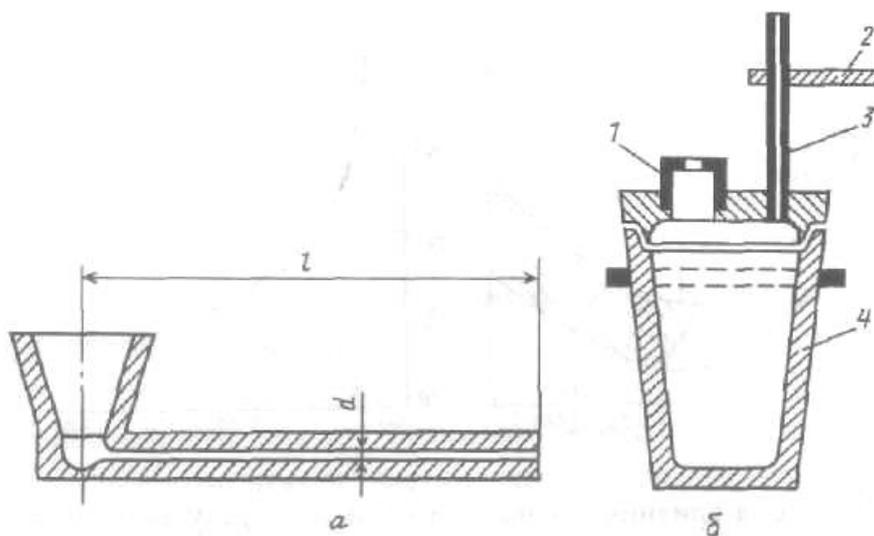
**Измерение вязкости шлаков.** В лабораторных условиях применяются

вискозиметры ротационные (вращение в жидком шлаке коаксиальных цилиндров) или работающие по принципу затухающих колебаний.

Для текущего контроля текучести шлака (величины, обратной вязкости) применяют более простые методы измерений.

«Вискозиметр» Герти (рис. 3.14, а) – разъемный на две части стальной брусок с воронкой и горизонтальным каналом длиной 250...300 мм и диаметром 6,4...9,0 мм. В воронку быстро заливают жидкий шлак. Длина затекшей и застывшей в канале струи шлака  $l$  характеризует жидкоподвижность шлака.

Жидкотекучесть шлака	$l$ , мм при $d = 6,4$ мм
пониженная (густой шлак).....	0...50
нормальная.....	100...150
повышенная.....	180 и более



1 – тигель с отверстием 9 мм; 2 – шайба для определения глубины погружения стакана; 3 – трубка для выхода воздуха; 4 – стакан

Рисунок 3.14 — Приборы для измерения текучести жидкого шлака.

Этот метод недостаточно точно характеризует текучесть шлака, так как длина пробега шлака в канале зависит от скорости кристаллизации, связанной с интервалом температур ликвидуса и солидуса шлака. Кроме того, на показания прибора влияет метод отбора проб шлака из печи (место отбора, прогрев ложки, быстрота слива шлака в воронку прибора).

Предложенный [27] «вискозиметр погружения» (рис. 3.14, б) дает более точные результаты. Прибор погружают на 10 с в шлак до уровня шайбы (этим создается постоянный напор жидкого шлака). Перед погружением, прибор прогревают в пламени также в течение 10 с.

Жидкотекучесть шлака характеризуется затекшей его массой в стакан ( $г/5 с$ ) через отверстие тигелька постоянного диаметра.

В отличие от прибора Герти, где длина пробега шлака зависит от скорости кристаллизации, в этом приборе шлак сохраняет жидкое состояние при прохождении через калиброванное отверстие и скорость протекания шлака зависит исключительно от его вязкости. Примерные значения текучести шлака при диаметре отверстия в тигельке 9 мм:

Шлак.....	густой	нормальный	жидкоподвижный
Количество, $г/5 с$ .....	50...100	150...200	250 и более

Вязкость жидкости определяет скорость диффузии (перемещения частиц растворенного компонента в направлении уменьшения свободной энергии системы). Коэффициент диффузии численно равен количеству растворенного компонента, диффундирующего в единицу времени через единичное поперечное сечение при градиенте концентраций, равном единице, т. е. при изменении концентрации на единицу на каждый метр расстояния.

**Коэффициенты диффузии в шлаках ( $D, м^2 / с$ ).** По формуле Стокса-Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (3.56)$$

где  $k = R / N_A = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж} / \text{К}$  – постоянная Больцмана;

$r$  – эффективный радиус частицы, м;

$\eta$  – динамическая вязкость,  $\text{Па} \cdot \text{с}$ .

Порядок величины  $D$  для стали ( $\eta = 5 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ;  $r = 10^{-10} \text{ м}$ ;  $T = 1800 \text{ К}$ )

$$D = \frac{1,4 \times 10^{-23} \cdot 1800}{6 \cdot 3,14 \cdot 5 \times 10^{-3} \cdot 10^{-10}} \approx 3 \times 10^{-9} \text{ м}^2 / \text{с}$$

При постоянных значениях  $r$  и  $T$

$$D = \frac{\text{const}}{\eta}. \quad (3.57)$$

Поскольку у шлака  $\eta$  на один порядок больше, чем у металла, то в шлаке  $D \approx 10^{-10} \text{ м}^2 / \text{с}$ . Для катионов и свободных анионов  $O^{2-}$   $D$  значительно больше, чем для молекул и сложных ионов, имеющих большие размеры  $r$ .

При перемешивании металла и шлака коэффициенты диффузии в объеме фаз (коэффициенты турбулентной диффузии или эффективные коэффициенты диффузии  $D_{эф}$  увеличиваются на 7–8 порядков и составляют в металле  $10^{-2} \dots 10^{-1} \text{ м}^2 / \text{с}$ , а в шлаке  $10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ м}^2 / \text{с}$ . Однако коэффициенты молекулярной диффузии тоже имеют огромное значение, так

как влияют на скорость массопереноса через неподвижные пограничные слои на границах раздела фаз (шлак–металл, шлак–твердая известь, жидкий металл–твердый скрап, металл–пузыри и др.).

**Поверхностное натяжение шлаков  $\sigma_{ш}$ .** Поверхностное натяжение (сила сжатия, действующая в перпендикулярном направлении на единицу длины контура, ограничивающего поверхность) отражает информацию о межчастичных силах в расплавах и о строении их поверхности. Величина его тем больше, чем сильнее взаимодействие между частицами, поскольку поверхностные частицы в этом случае с большей силой втягиваются в объем расплава, который при этом приобретает наименьшую возможную площадь при данных давлении, температуре и составе. Численно поверхностное натяжение равно поверхностной энергии. В зависимости от состава поверхностное натяжение шлаков на границе с газом  $\sigma_{ш.г}$  колеблется в пределах 200...600 мДж/м<sup>2</sup>, т.е. она в 3–9 раз меньше, чем у жидкого железа (1800 мДж/м<sup>2</sup>).

Поверхностно-активные оксиды (снижающие  $\sigma_{ш.г}$ ):  $P_2O_5, CaF_2, SiO_2, Na_2O, K_2O, Fe_2O_3$ ; поверхностно-инактивные оксиды (увеличивающие  $\sigma_{ш.г}$ ):  $CaO, MgO, Al_2O_3$ .

Некоторые авторы (С.И. Сапиро и др.) считают, что поверхностно-активные оксиды способствуют вспениванию шлака, так как они адсорбируются на поверхности пузырьков  $CO$ , образуя устойчивые пленки (наподобие «мыльной» пены). Однако это не единственный источник образования пены, зависящий не только от  $\sigma_{ш.г}$ , но и от вязкости шлака и механической прочности пленок.

Согласно правилу Антонова (межфазное натяжение равно разности поверхностных натяжений соприкасающихся фаз) межфазное натяжение металла и шлака  $\sigma_{ш.л}$  всегда меньше поверхностного натяжения металла на границе с газом  $\sigma_{м.г}$ , т.е.  $\sigma_{м.ш} = \sigma_{м.г} - \sigma_{ш.г}$ .

Это правило не всегда выполняется. Исследования С.И. Попеля показали, что некоторые оксиды снижают  $\sigma_{ш.г}$  и одновременно  $\sigma_{м.ш}$ . Покажем, что правило Антонова выполняется лишь при полном смачивании металла шлаком.

Снижение  $\sigma_{м.ш}$  в ряде случаев нежелательно, так как характеризует повышенное «прилипание» шлака к металлу (смачивание). Это вызывает повышение потерь металла в виде корольков, а также загрязнение металла неметаллическими включениями. Так, при наличии карбидных шлаков в электроплавке  $\sigma_{м.ш} = 200...300$  мДж/м<sup>2</sup> (малая величина), металл загрязняется карбидными включениями и необходимо перевести карбидный шлак в «белый» (известково-кремнеземистый) за счет присадок ферросилиция.

## Роль свободной поверхностной энергии в термодинамических процессах

Металлургическая система металл – шлак – газ всегда является многокомпонентной и гетерогенной. В ней одновременно протекает множество процессов, степень взаимной связи которых весьма различна и определяется как свойствами компонентов системы и соотношением сил взаимодействия между ними, так и рядом внешних факторов, например, тепловым режимом, состоянием поверхности контакта фаз, интенсивностью перемешивания металла и т.д. Термодинамический анализ гетерогенных систем и изучение кинетики протекающих в них процессов требует учета свойств границ раздела фаз и происходящих на их поверхности явлений.

Поверхностные явления в металлургических процессах играют важную роль и должны учитываться при управлении ими. С поверхностными явлениями связано образование новых фаз, газовых пузырей в процессах окисления углерода, рафинирование металла, его кристаллизация из жидкой фазы и т.д.

В общем случае в объеме конденсированных систем (жидких и твердых) каждая частица (молекула, атом) окружена другими такими же частицами и испытывает притяжение к ним в сфере действия молекулярных сил радиусом  $r = 0,1 \dots 1,0 \text{ нм}$ , равнодействующая которых равна нулю. У поверхности вещества (на границе с газом или вакуумом) частицы, расположенные на расстоянии меньше  $r$ , находятся в ином состоянии: силы их притяжения, направленные внутрь объема нормально к поверхности вещества, не уравновешены, так как со стороны газа (вакуума) притяжение весьма слабое или отсутствует. Такие частицы образуют некоторый слой, в котором осуществляется переход от потенциального поля одной фазы к потенциальному полю другой. Толщина слоя составляет от нескольких единиц до десятков атомных слоев, однако, указать его точные границы невозможно, поэтому переходный слой рассматривают как поверхность раздела, выбранный внутри или вблизи переходного слоя. С этой поверхностью раздела, называемой по имени исследователя поверхностных явлений в условиях равновесия фаз гетерогенных систем «гиббсовской поверхностью раздела» или «поверхностью натяжения» связывают все термодинамические свойства переходного слоя за исключением объема.

Обозначив индексами  $\alpha$  и  $\beta$  параметры, относящиеся соответственно к двум фазам  $\alpha$  и  $\beta$ , а индексом «пов» – к переходному слою (поверхности натяжения), можно записать:

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^{\text{пов}} \quad (4.1)$$

$$G = G^\alpha + G^\beta + G^{\text{пов}} \quad (4.2)$$

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^{\text{пов}} \quad (4.3)$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^{\text{пов}} \quad (4.4)$$

где  $N_i$  – число молекул  $i$ -того сорта в объеме системы;

$G$  – свободная энергия;

$U$  – внутренняя энергия;

$S$  – энтропия системы.

Из уравнений (4.1) – (4.4) вытекает термодинамическое определение свободной поверхностной энергии, называемой также энергией Гиббса поверхности:

$$G^{nov} = U^{nov} - TS^{nov} \quad (4.5)$$

Эта часть полной свободной энергии системы эквивалентна работе, которая должна быть затрачена на перемещение частицы из глубинных слоев фазы  $\alpha$  к поверхности ее раздела с фазой  $\beta$  (газом, вакуумом).

Удельная поверхностная энергия, т.е. количество свободной поверхностной энергии, приходящейся на единицу поверхности натяжения  $S_n$  между рассматриваемым веществом и газом (вакуумом) определяется как поверхностное натяжение и обозначается  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{dG^{nov}}{dS_n}. \quad (4.6)$$

Так как поверхностное натяжение определяется энергией, приходящейся на единицу площади, единицей его измерения является Дж / м<sup>2</sup> (мДж / м<sup>2</sup>, Н / м).

Роль поверхностных явлений в термодинамических системах наглядно отражает объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики, выражающее приращение энергии Гиббса через алгебраическую сумму приращений других видов энергии:

$$dG = \underset{\rightarrow}{\sigma} \cdot \underset{\rightarrow}{dS_n} \cdot \underset{\rightarrow}{S} \cdot \underset{\rightarrow}{dT} + \underset{\rightarrow}{V} \cdot \underset{\rightarrow}{dP} + \sum \underset{\rightarrow}{\mu_i} \cdot \underset{\rightarrow}{dn_i} + \underset{\rightarrow}{\varphi} \cdot \underset{\rightarrow}{dq}, \quad (4.7)$$

где  $G$  – энергия Гиббса;

$\sigma$  – поверхностное натяжение;

$S$  – энтропия;

$T$  – температура;

$V$  – объем;

$P$  – давление;

$S_n$  – площадь поверхности;

$\mu_i$  – химический потенциал компонента  $i$ ;

$n$  – число молей компонента  $i$ ;

$\varphi$  – электрический потенциал;

$q$  – количество электричества.

Стрелки указывают на возможные превращения поверхностной энергии в энергию Гиббса, в теплоту, в механическую, химическую и электрическую энергии, сопровождающиеся определенными поверхностными явлениями: изменением реакционной способности веществ с изменением дисперсности фаз, адгезией, смачиваемостью, капиллярностью,

адсорбцией и электрическими явлениями.

Поскольку уравнение (4.7), кроме энергии Гиббса, может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, а именно внутренней энергии  $U$ , энергии Гельмгольца  $F$  и энтальпии  $H$ , то при соответствующих постоянных параметрах  $\sigma$  можно выразить тождеством:

$$\sigma = \left( \frac{dG}{dS_n} \right)_{T,P,n_i} = \left( \frac{dU}{dS_n} \right)_{S,v,n_i} = \left( \frac{dF}{dS_n} \right)_{T,v,n_i} = \left( \frac{dH}{dS_n} \right)_{S,P,n_i}. \quad (4.8)$$

Отсюда следует, что поверхностное натяжение есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах. Однако чаще поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, поскольку условия равенства давления и температуры в системе легко осуществимы при исследовании, особенно в металлургических процессах.

### **Поверхностное натяжение металлургических расплавов**

Численные значения поверхностного натяжения металлургических расплавов зависят от их состава и температуры.

По определениям различных исследователей, поверхностное натяжение чистого железа при температурах 1550...1650 °С колеблется от 1650 до 1950  $мДж/м^2$ .

Влияние основных компонентов металлургических систем на изменение поверхностного натяжения связано с адсорбцией и будет подробнее рассмотрено ниже, при изложении материала об адсорбционных процессах.

Наиболее достоверные данные о поверхностном натяжении расплавов металлов и металлических сплавов на основе железа при температуре 1600 °С приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 — Поверхностное натяжение расплавов металлов и металлических сплавов на основе железа при температуре 1600 °С

Металл		Сплав		
Обозначения	$\sigma, \text{мДж} / \text{м}^2$	Состав	Массовая доля компонента примеси, %	$\sigma, \text{мДж} / \text{м}^2$
<i>Fe</i>	1730 – 1860		0,2	1850
<i>Cu</i>	1260 – 1400	<i>Fe – Cu</i>	0,5	1830
			3,0	1780
			5,0	1670
			10,0	1560
			50,0	1290
<i>Ni</i>	1770 – 1880	<i>Fe – Ni</i>	1,3	1740
			2,0	1715
			3,0	1710
<i>Cr</i>	1500 – 1560	<i>Fe – Cr</i>	1,0	1780
			1,2	1720
			4,8	1715
			9,7	1710
			24,3	1590
<i>Mn</i>	1090 – 1175	<i>Fe – Mn</i>	0,6	1715
			1,3	1580
			3,0	1440
			6,2	1370
<i>As</i>	—	<i>Fe – As</i>	0,1	1670
			0,2	1610
			0,3	1570
			0,8	1420

При повышении температуры силы взаимного притяжения между молекулами ослабляются как внутри фаз, так и в поверхностном слое, поэтому в общем случае с повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается, т.е.  $\frac{d\sigma}{dT} < 0$ .

Впервые зависимость поверхностного натяжения от состава и температуры была дана Б. Шишковским в виде эмпирического уравнения, справедливость которого была подтверждена более поздними исследованиями:

$$\sigma = \sigma_0 - z \cdot RT \cdot \ln(1 + bC), \quad (4.9)$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_0$  – поверхностные натяжения раствора и растворителя соответственно;

$C$  – концентрация раствора;

$z$  и  $b$  – константы;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура.

Поверхностное натяжение шлака  $\sigma_{ш}$  определяется силой связи между элементарными частицами, составляющими шлак. Оно в значительной мере зависит от состава шлака и колеблется в пределах 200...600 мДж/м<sup>2</sup>, что в 3 – 9 раз меньше величины  $\sigma$  жидкого железа (1800 мДж/м<sup>2</sup>). Для приближенной оценки межчастичного взаимодействия используют величину энергии взаимодействия  $E_{\text{вз}}$ , (кДж / моль), отнесенную к произведению валентности на число атомов в химической формуле вещества. В свою очередь  $E_{\text{вз}}$  зависит от энергии ионизации, сродства кислорода к электрону, энергии диссоциации молекул кислорода, теплот плавления оксида и сублимации металла. По снижению энергии взаимодействия  $E_{\text{вз}}$  с анионами кислорода катионы основных оксидов, составляющих металлургические шлаки, располагаются в следующий ряд: Fe (2359,7); Ca (1200,8); Mg (1179,8); Al (1171,8); Mn (1133,8); Si (995,7); P (723,8). Поверхностная активность и распределение оксидов в поверхностном слое и в объеме их расплавов приведены в табл. 4.2. Как видно, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SiO<sub>2</sub> характеризуются меньшими значениями  $\sigma$  и повышенным содержанием в поверхностном слое. Они относятся к наиболее сильным поверхностно-активным веществам, снижающим  $\sigma$  шлаков. Кроме P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SiO<sub>2</sub>,  $\sigma_{ш}$  снижают CaF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поверхностно-инактивными оксидами, увеличивающими  $\sigma_{ш}$ , являются CaO, MgO, FeO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 4.2 — Характеристика оксидов, входящих в состав металлургических шлаков

Оксид	Поверхностное натяжение оксидов $\sigma$ , мДж / м <sup>2</sup>	Массовая доля в шлаке, %		$\frac{C_{\text{нов}}}{C_{\text{об}}}$
		поверхностная $C_{\text{нов}}$	объемная $C_{\text{об}}$	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	60	3,1	1	3,1
SiO <sub>2</sub>	300 – 400	36,0	21	1,7
CaO	510	27,0	35	0,8
MgO	520	5,0	6	0,8

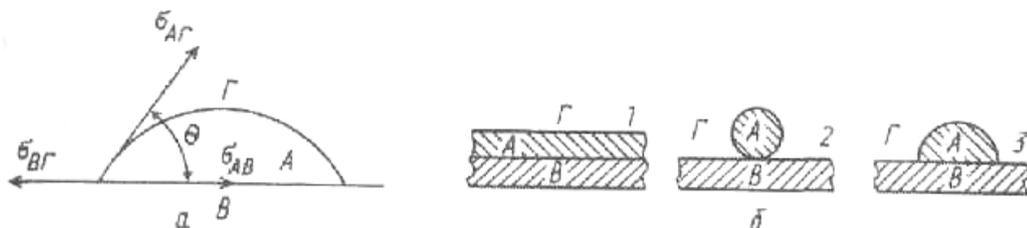
<i>FeO</i>	570 – 590	8,3	19	0,6
<i>MnO</i>	590 – 630	11,0	16	0,7
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	640 – 720	2,3	5	0,5

С повышением температуры с одной стороны увеличиваются кинетическая энергия частиц и расстояния между ними, что способствует уменьшению  $E_{сз}$  и снижению  $\sigma$ , с другой стороны – уменьшается адсорбция поверхностно-активных веществ и частичная замена в прилежащем к поверхности слое катионов  $Si^{4+}$  и  $P^{5+}$  катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ , прочнее связывающихся с ионами  $O^{2-}$ , что приводит к повышению прочности связи поверхностного слоя с объемом расплава и увеличению  $\sigma_{ш}$ . Поэтому суммарное изменение  $\sigma_{ш}$  под влиянием температуры незначительно: повышение температуры на 100 °С снижает  $\sigma_{ш}$  на величину, колеблющуюся в пределах от 25 для маложелезистых шлаков до 40 мДж/м<sup>2</sup> для шлаков с повышенным содержанием оксида железа.

Некоторые авторы считают, что поверхностно-активные оксиды способствуют пенообразованию, адсорбируясь на границе раздела шлака с пузырьками  $CO$  и образуя устойчивые пленки (наподобие мыльной пены). Однако степень вспенивания шлака зависит не только от его поверхностного натяжения, но и от вязкости шлака и механической прочности пленок на пузырьках.

### Межфазное натяжение

На границе раздела металл-шлак молекулы веществ испытывают различное воздействие со стороны граничащих фаз, определяющих межфазное натяжение между ними.



1 – полное смачивание ( $\theta = 0^\circ$ ); 2 – полное несмачивание ( $\theta = 180^\circ$ ); 3 – частичное смачивание ( $0^\circ < \theta < 180^\circ$ )

Рисунок 4.1 — Равновесие поверхностных натяжений при образовании капли (а) и различные случаи смачивания (б)

Величина межфазного натяжения зависит от поверхностных натяжений (энергии) контактирующих фаз. Ее определяют с учетом краевого угла смачивания  $\theta$ , характеризующего растекание шлака по металлу. Угол смачивания образуется между поверхностью металла и касательной к поверхности, находящейся на металле шлаковой капли  $A$  в точке ее соприкосновения с металлом  $B$  (рис. 4.1). При большей смачиваемости угол  $\theta$  уменьшается и соответственно уменьшается межфазное натяжение  $\sigma_{м.ш}$  между металлом и шлаком, которое рассчитывают по формуле:

$$\sigma_{м.ш} = \sigma_{м.г} - \sigma_{ш.г} \cdot \cos \theta. \quad (4.10)$$

Из уравнения (4.10) и рис. 4.1 видно, что лишь при полном смачивании (когда  $\theta = 0^\circ$ , а  $\cos \theta = 1$ ) соблюдается правило Антонова: межфазное натяжение равно разности поверхностных натяжений соприкасающихся фаз.

С.И. Попель с сотрудниками вывели более точную формулу для расчета межфазного натяжения в случае, когда подкладкой для капли шлака является жидкий металл. В этой формуле учтено частичное погружение капли шлака в металл, например, в жидкое железо.

После ряда тригонометрических преобразований получено следующее выражение для расчета межфазного натяжения на поверхности раздела металл – шлак:

$$\sigma_{м.ш} = \sqrt{\sigma_{м.г}^2 + \sigma_{ш.г}^2 + 2\sigma_{м.г} \cdot \sigma_{ш.г} \cdot \cos \theta}, \quad (4.11)$$

где  $\sigma_{м.г}$  и  $\sigma_{ш.г}$  – поверхностное натяжение металла и шлака соответственно (на границе с газом или с вакуумом).

Уравнение (4.11) можно использовать для расчетов  $\alpha X_2$  на поверхности контакта двух любых жидкостей с различной плотностью (индекс 1 относится к более тяжелой жидкости, а индекс 2 – к более легкой).

Результаты расчетов по формуле (4.10) незначительно отличаются от полученных по уравнению (4.11). Так, при  $\sigma_{м.г} = 1800$  и  $\sigma_{ш.г} = 400$  мДж / м<sup>2</sup> получаем следующие значения  $\sigma_{м.ш}$ :

$\theta$ , град.....	0	0	0	20	160	80
$\sigma_{м.ш}$ , мДж / м <sup>2</sup> (4.10)....	400	424	600	800	000	2176
$\sigma_{м.ш}$ , мДж / м <sup>2</sup> (4.11)....	400	430	637	844	030	2180

Таким образом, с достаточной для практических целей точностью можно рассчитывать межфазное натяжение на границе металл – шлак по простой формуле (4.10).

Поскольку на границе металл-шлак происходит контакт разноименно заряженных поверхностей, снижающий силу связи одноименно заряженных частиц, межфазное натяжение всегда меньше, чем поверхностное натяжение металла. Так, при  $\sigma_{Fe} = 1310$  мДж / м<sup>2</sup> и  $\sigma_{ш} = 470$  мДж / м<sup>2</sup> ( $CaO - 40$ ;  $SiO_2 - 40$ ;  $FeO - 20\%$ ) межфазное натяжение

$$\sigma_{Fe-u} = 1220 \text{ мДж} / \text{м}^2 (T = 1823 \text{ К}).$$

При малой растворимости одной фазы в другой, величина межфазного натяжения максимальна и близка к величине поверхностного натяжения фазы с более сильным межчастичным взаимодействием.

При введении в шлак компонентов, переходящих в металл,  $\sigma_{м.ш}$  снижается. То же происходит и при наличии в металле компонентов, растворимых в шлаке.

На межфазной границе поверхностно-активным компонентом, снижающим  $\sigma_{м.ш}$ , может быть компонент, более активно взаимодействующий с частицами расплава, если его атомы с большей силой удерживаются поверхностью другого расплава.

Межфазная энергия в равновесных системах зависит от природы и строения контактирующих фаз и уменьшается при сближении их свойств.

### **Вопросы для самоконтроля.**

1. Расскажите, что относится к химическим свойствам шлака.
2. Что такое основность?
3. Как влияет основность, на качество выплавляемой стали?
4. Что такое окислительная способность шлака?
5. Назовите основность шлака в конце плавки при глубокой десульфурации и дефосфорации?
6. Какую необходимо иметь основность шлака при высоких температурах конца плавки для успешного удаления серы и фосфора?
7. Напишите универсальную формулу основности шлака?
8. Что представляет собой кислотность, для кислых шлаков?
9. Расскажите о температуре плавления шлаков в каждый период плавки?
10. Что такое вязкость шлаков и от чего зависит вязкость?
11. Чем определяется поверхностное натяжение?
12. Какая причина вспенивания шлака?
13. Можно ли устроить полностью пенообразование?
14. Что затрудняет или замедляет повышенная вязкость шлака?
15. В каких пределах находится значение вязкости нормальных шлаков по ходу плавки?
16. Что называют подложкой?

### **Использованная литература:**

Бигеев А.М. «Металлургия стали», стр. 112-119,