

МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ШЛАКУ НА НАДХОДЖЕННЯ ВОДНЮ В МЕТАЛ

Автономов Д.В., Камкін В.Ю., Тогобицька Д.М., Мянновська Я.В.

Анотація. Проведено моделювання впливу хімічного складу шлакових розплавів на ступінь розчинності водню та парів води та розроблено моделі структури шлакових та металевих розплавів, які використані для оцінки впливу різних варіантів розміщення домішкових елементів у розплавах на їхній зарядовий стан. Розчинення водяної пари припадають на область шлаків з деяким надлишком кисню, а розчинення водню – область шлаків з дефіцитом кисню. Іншими словами, розчинення води в шлаках відбувається лише в окислювальних умовах, а водню – у відновлювальних. У світлі викладеного логічно припустити, що домінуюча роль p у багатофакторних залежностях є ознакою перебування водню в відносно нейтральному стані, підвищення ролі параметра Δe свідчить про активізацію його взаємодії з навколишніми атомами матриці, в першу чергу кисню.

Ключові слова: водень, розчинність, шлак, властивості шлаку, моделювання.

Вступ. Як відомо, якість готової металопродукції значною мірою визначається вмістом шкідливих домішок, у тому числі водню. Водень є неминучою домішкою, що погіршує експлуатаційні властивості сталей та сплавів. Проблема боротьби з воднем у сталі стала однією з актуальних і важко вирішуваних. Існують деякі прийоми, що забезпечують зниження вмісту розчинених газів у металі. Одним із них є підбір оптимального шлакового режиму та підвищення в'язкості шлаку перед випуском для гальмування масообмінних процесів на межі шлак-метал.

Мета роботи. Шлакові розплави супроводжують практично всі основні виробництва металу, та його властивості, і навіть склад (зокрема і вміст водню) визначають якість кінцевої продукції.

Розглядаючи закономірності розподілу водню між металом і шлаком, слід зазначити, що паралельно протікає ряд аналогічних процесів, зокрема, перерозподіл кисню, марганцю, заліза тощо, необхідність обліку наслідків яких ускладнює вибір тієї чи іншої схеми аналізу процесу розподілу як водню, і будь-якого іншого компонента. Саме тому в цій роботі особлива увага приділяється моделюванню властивостей шлакових розплавів та

прогнозуванню впливу складу шлаку на ступінь розчинності в ньому водню та парів води.

Теоретичний аналіз розчинності водню у шлаках.

Вивчення розчинності водню в металургійних фазах не може бути обмежене тільки сталеплавильними системами. Використання природного газу в доменній плавці робить актуальним вивчення особливостей розподілу водню на різних стадіях формування чавуну. Спінюваність газомістких доменних шлаків значною мірою впливає на газодинаміку процесу плавки, а водночас і на продуктивність доменних печей [1].

Припущення про існування іонів водню в шлакових або металевих розплавах у вигляді протона давно вже розглядалося як малоімовірне з огляду на очікувану сильну його взаємодію з оточуючими атомами, а тим більше аніонами типу O^{2-} матриці. З іншого боку, аналіз публікацій як раннього, і більш пізнього періоду [2, 3] дає підстави вважати, що форма існування іонів водню, їх зарядовий стан розуміється як якась постійна. Значення Z_n є дробовими і змінюються залежно як властивостей партнера утворених зв'язків, і їх довжини (d) [4]. Розроблені моделі структури шлакових та металевих розплавів використані для оцінки впливу різних варіантів розміщення домішкових елементів у розплавах на їхній зарядовий стан. Результати розрахунків виконано при припущенні, що структура розплавів системи $CaO-SiO_2$ повністю упорядкована, тобто, характеризується інтегральними модельними параметрами, прийнятими для металевих розплавів (Z^Y), де Z - заряд неполяризованого іона елемента може бути дробової величиною; α - кут нахилу прямих в координатах $lgRu$ від Z . Прийняли, що розміщення всіх домішок у структурі шлакових розплавів відбувається по вакантних вузлах аніонної ґрати, або по катіонних міжвузлів. Обидва ці випадки є крайніми гіпотетичними варіантами взаємного розташування атомів домішки та матриці. Вони дають певну якісну інформацію, в якій можна бачити масштаб впливу складу розплаву, його структури та хімічної індивідуальності домішкового компонента на процеси міжатомної взаємодії у розплавах, де інтегральними характеристиками виступають: хімічний еквівалент складу - Δ_e ,

що характеризує взаємодію зв'язку катіон-аніон; структурний параметр – d , що показує середньостатистичну міжядерну відстань; показник стехіометрії – ρ , який визначається відношенням числа катіонів K до числа аніонів A в 100г розплаву; електрохімічний еквівалент – $tg\alpha$, що характеризує хімічну індивідуальність аналізованого поєднання елементів.

Аналіз досить великої кількості експериментальних даних показує, що шлак, порівняно з металом, зазвичай відносно пересичений воднем. Це свідчить про те, що шлак дійсно є захисним середовищем і передача водню через нього металу пов'язана з необхідністю подолання іонами енергетичного бар'єру на міжфазному кордоні метал-шлак.

Результати дослідження різними авторами розчинності H_2O в розплавах системи $CaO-SiO_2$, для тих самих складів істотно різняться. Для розробки узагальнюючої моделі використано дані вивчення систем $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, $CaO-MgO-SiO_2$ та $CaO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ і для яких за розробленою раніше методикою [5] визначено модельні параметри електронної будови (табл.1). Аналіз об'єднаного масиву такої інформації про розчинність води ($cm^3/100g$) у шлаках узагальнює рівняння

$$C_{H_2O}^0 = -452,3 - 33\Delta e + 2341tg\alpha + 89,5\rho + 0,0294t - 34,0\Delta e \quad (r=0,87), \quad (1)$$

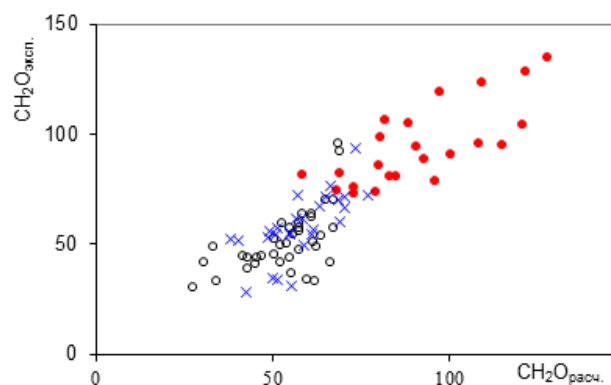
де параметр Δe є показником хімічної мікронеоднорідності структури шлаків. Графічна інтерпретація цих результатів наведено на рис.1.

Таблиця 1.

Модельні параметри структури шлаків системи $CaO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$

№	d	Δe	$Tg\alpha$	ρ	$\Delta\Delta e$
1	3.143	-3.344	0.114	0.746	-1.33
2	3.260	-4.219	0.101	0.677	-0.74
3	3.227	-3.913	0.106	0.699	-0.98
4	3.270	-4.082	0.104	0.705	-0.86
5	3.276	-3.875	0.107	0.736	-1.08
6	3.292	-3.905	0.107	0.737	-1.10
7	3.352	-4.367	0.099	0.715	-0.69
8	3.336	-4.188	0.102	0.731	-0.84
9	3.383	-4.783	0.098	0.719	-0.60
10	3.399	-4.638	0.095	0.707	-0.47
11	3.55	-4.559	0.096	0.829	-0.57
12	3.426	-4.749	0.093	0.710	-0.37
13	3.217	-4.071	0.103	0.671	-0.83
14	3.456	-4.774	0.093	0.729	-0.35

Аналіз отриманих результатів показав, що для доменних шлаків, що формуються в умовах відновлювальної атмосфери, на поглинання водяної пари визначальний вплив надає зміна параметра ρ , тобто. ступеня заповненості аніонних міжвузлів катіонами. Для шлаків ж окислювального виробництва ситуація змінюється і основне навантаження в поглинальній здатності шлаку переходить від ρ (для $C_{H_2O}=f(\rho)$ $r=0,19$) до Δe (для $C_{H_2O}=f(\Delta e)$ $r=0,69$). З цього погляду опис всіх даних як єдиного масиву інформації (рис.1) недостатньо коректно, але водночас показово з погляду ілюстрації можливостей методології фізико-хімічного моделювання. Перемикання навантаження з одного фактора на інший у розглянутому вище випадку можна трактувати як посилення ролі хімізму у взаємодії газу з атомами матриці у разі окислювальних процесів.



○ – CaO-Al₂O₃-SiO₂, ✕ – CaO-MgO-SiO₂, X – CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃

Рисунок 1- Співвідношення між розрахованими та експериментальними значеннями розчинності води в шлаках

Слід мати на увазі, що випадки розчинення водяної пари припадають на область шлаків з деяким надлишком кисню, а випадки розчинення Н₂ на область шлаків з дефіцитом кисню. Іншими словами, розчинення води в шлаках відбувається тільки в окислювальних умовах, а водню у відновлювальних. У світлі викладеного логічно припустити, що домінуюча роль ρ у багатофакторних залежностях є ознакою перебування водню в відносно нейтральному стані, підвищення ролі параметра Δe свідчить про активізацію його взаємодії з навколишніми атомами матриці, в першу чергу кисню.

Висновки. Проведено моделювання впливу хімічного складу шлакових розплавів на ступінь розчинності водню та парів води та розроблено моделі структури шлакових та металевих розплавів, які використані для оцінки впливу різних варіантів розміщення домішкових елементів у розплавах на їхній зарядовий стан. Результати розрахунків виконано при припущенні, що структура розплавів системи CaO-SiO₂ повністю упорядкована. Аналіз експериментальних даних показує, що шлак, порівняно з металом, зазвичай відносно пересичений воднем. Це свідчить про те, що шлак дійсно є захисним середовищем і передача водню через нього металу пов'язана з необхідністю подолання іонами енергетичного бар'єру на міжфазному кордоні метал-шлак. Аналіз отриманих результатів показав, що для доменних шлаків, що формуються в умовах відновлювальної атмосфери, на поглинання водяної пари визначальний вплив надає зміна параметра ρ , тобто ступеня заповненості аніонних міжвузлів катіонами. Для шлаків ж окислювального виробництва ситуація змінюється і основне навантаження в поглинальній здатності шлаку переходить від ρ (для $C_{H_2O}=f(\rho)$ $r=0,19$) до Δe (для $C_{H_2O}=f(\Delta e)$ $r=0,69$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Приходько Е.В., Тогобицька Д.М. Фізико-хімічне моделювання процесів міжатомної взаємодії у металургійних розплавах. Вісник ПДТУ: Сб.научн.трудів. Вип. №7.- Маріуполь, 1998.- С. 72-83.
2. Ткачов В.І., Холодний В.І., Левіна І.М. Працездатність сталей та сплавів у середовищі водню. -Львів: Вид.ФМІ, 1999. -255 с.
3. Гаврилюк В.Г. Розподіл вуглецю у сталі. -К.: Наукова думка, 1987. -208 с.
4. Приходько Е.В., Белькова А.І. Фізико-хімічні критерії з метою оцінки впливу мікронеоднорідності структури оксидних розплавів з їхньої властивості //Теорія і практика металургії. – Дніпропетровськ. -1998. -№3. -С.25-28.
5. Приходько Е.В., Белькова А.І. Фізико-хімічні критерії з метою оцінки впливу мікронеоднорідності структури оксидних розплавів з їхньої властивості //Теорія і практика металургії. – Дніпропетровськ. -1998. -№3. -С.25-28.

SIMULATION OF THE INFLUENCE OF SLAG COMPOSITION ON HYDROGEN ACCESS TO METAL

Avtonomov D.V., Kamkin V.Yu., Togobytska D.M., Mianovska Ya.V.

Abstract. *The influence of the chemical composition of slag melts on the degree of solubility of hydrogen and water vapor was simulated and models of the structure of slag*

and metal melts were developed, which were used to assess the influence of various options for placing impurity elements in melts on their charge state. The dissolution of water vapor falls on the region of slags with some excess oxygen, and the dissolution of hydrogen - on the region of slags with a deficiency of oxygen. In other words, the dissolution of water in slags occurs only under oxidizing conditions, and hydrogen - under reducing conditions. In light of the above, it is logical to assume that the dominant role of ρ in multifactorial dependencies is a sign of hydrogen being in a relatively neutral state, an increase in the role of the parameter Δe indicates the intensification of its interaction with the surrounding atoms of the matrix, primarily oxygen.

Keywords: *hydrogen, solubility, slag, slag properties, modeling.*

REFERENCE

1. Prykhodko E.V., Tohobytska D.M. Fyzyko-khimichne modeliuvannia protsesiv mizhatomnoi vzaiemodii u metalurhiinykh rozplavakh. Visnyk PDTU: Sb.nauchn.trudiv. Vyp. №7.- Mariupol, 1998.- S. 72-83.
2. Tkachov V.I., Kholodnyi V.I., Levina I.M. Pratsездatnist stalei ta splaviv u seredovyshchi vodniu. -Lviv: Vyd.FMI, 1999. -255 s.
3. Havryliuk V.H. Rozpodil vuhletsiu u stali. -K.: Naukova dumka, 1987. -208 s.
4. Prykhodko E.V., Bielkova A.I. Fyzyko-khimichni kryterii z metoiu otsinky vplyvu mikroneodnorodnosti struktury oksydneykh rozplaviv z yikhnoi vlastyvosti //Teoriia i praktyka metalurhii. – Dnipropetrovsk. -1998. -№3. -S.25-28.
5. Prykhodko E.V., Bielkova A.I. Fyzyko-khimichni kryterii z metoiu otsinky vplyvu mikroneodnorodnosti struktury oksydneykh rozplaviv z yikhnoi vlastyvosti //Teoriia i praktyka metalurhii. – Dnipropetrovsk. -1998. -№3. -S.25-28.