

УДК 669.02/09:669.14.018.29:669.18.046.58.001.8 ПИПТЮК В.П., к.т.н., ст.науч.сотр.  
ПЕТРОВ А.Ф., мл.науч.сотр.  
ПРИХОДЬКО Э.В., д.т.н., профессор  
МОРОЗ В.Ф., к.т.н., ст.науч.сотр.  
ПОЛЯКОВ В.А., к.т.н.  
ГРЕКОВ С.В., мл.науч.сотр.  
АНОСОВА А.А., инженер

Институт черной металлургии им. З.И.Некрасова НАН Украины (ИЧМ НАНУ)

## МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ В СИСТЕМЕ СТАЛЬ-ШЛАК

**Введение.** *Состояние вопроса.* На основе анализа межфазного натяжения в системе сталь-шлак и положений теории направленной связи применительно к металлическим и шлаковым расплавам установлена связь коэффициента межфазного натяжения  $\sigma_{ст-шл}$  с разностными параметрами межатомного взаимодействия ( $\delta d$ ,  $\delta Z^Y$  и  $\delta tga$ ). Предложена полуэмпирическая модель для аналитической оценки межфазного натяжения на границе сталь-шлак в зависимости от их состава и температуры. Показана применимость данной модели для прогнозирования межфазного натяжения при выплавке и доводке стали в ковше в условиях ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Ф.Э.Дзержинского».

Поверхностные явления в металлических и шлаковых расплавах играют важную роль в процессах сталеплавильного производства.

Одной из основных характеристик является межфазное натяжение ( $\sigma_{м-шл}$ ) на границе раздела фаз. Знание этой характеристики, а также ее изменения от состава и температуры необходимо при физико-химическом рассмотрении процессов рафинирования сталей, очистки их от неметаллических включений, вспенивания шлаков, их взаимодействия с огнеупорными материалами и т.п.

Межфазное натяжение между металлом и шлаком рассчитывается по значениям поверхностного натяжения шлаковой и металлической фаз и краевого угла смачивания между ними по формуле, полученной в предположении, что нижняя часть шлаковой капли – плоская

$$\sigma_{м-шл} = \sigma_{м} - \sigma_{шл} \cdot \cos\theta \rightarrow \quad (1)$$

или 
$$\sigma_{м-шл} = \sqrt{\sigma_{м}^2 + \sigma_{шл}^2 - 2\sigma_{шл} \cdot \sigma_{м} \cdot \cos\theta}, \quad (2)$$

полученной из условий равновесия поверхностных сил, приложенных к шлаковой линзе, с учетом того, что часть капли шлака погружена в металл [1],

где  $\sigma_{м-шл}$  – межфазное натяжение,  $\sigma_{м}$  и  $\sigma_{шл}$  – поверхностное натяжение металла и шлака соответственно,  $\theta$  – краевой угол смачивания стали шлаком.

Разница между значениями  $\sigma_{м-шл}$ , рассчитанными по этим формулам, составляет 4-10% [1].

**Постановка задачи.** К настоящему времени в большинстве работ по межфазному натяжению системы металлический расплав-шлак (оксидный расплав) дается лишь качественное описание результатов, что связано как с большими погрешностями в измерениях  $\sigma_{м-шл}$  по сравнению с  $\sigma_{м}$  и  $\sigma_{шл}$ , так и практическим отсутствием уравнений, описывающих изменения межфазного натяжения в зависимости от температуры и со-

става контактуючих расплавів. В зв'язі з цим пошук напіваемпіричних моделей для розрахунку міжфазного натяження ( $\sigma_{ст-шл}$ ) є актуальним.

**Результати роботи.** Методом фізико-хімічного моделювання з використанням фізико-хімічних моделей окисних (шлакових) і металічних расплавів [2-3] виконано аналіз зміни міжфазного натяження на межі розділу сталеплавильних шлаків і сталей.

Для вивчення міжфазного натяження  $\sigma_{ст-шл}$  використано різнісні інтегральні параметри  $\delta d = d_{ст} - d_{шл}$ ,  $\delta Z^Y = Z_{ст}^Y - Z_{шл}^Y$  і  $\delta tg\alpha = tg\alpha_{ст} - tg\alpha_{шл}$ . На основі існуючих по ПАО «Дніпропецсталь» даних з цією метою для визначення  $d_{шл}$ ,  $Z_{шл}^Y$  і  $tg\alpha_{шл}$  склад шлаку з компонентного складу (концентрація окислів) переисчислювався на елементний і розраховувалися інтегральні параметри шлаку.

Вивчення залежності міжфазного натяження  $\sigma_{ст-шл}$  [4-10] від різнісних інтегральних параметрів дозволило встановити їх зв'язь в формі рівняння:

$$\sigma_{ст-шл} = 86803,71 - 3128\delta d - 757,34\delta Z^Y - 297079\delta tg\alpha + 0,2421t; \quad r=0,525. \quad (3)$$

Значення різнісних параметрів частинно представлені в табл.1.

Таблиця 1 – Різнісні параметри і значення міжфазного натяження по даним [4, 5]

Ист-к	Шлак	Сталь	$\delta d \cdot 10^{-1}$ , нм	$\delta Zy$	$\delta tg\alpha$	t, °C	$\sigma_{ст-шл}$ , МДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{ст-шл}$ , МДж/м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
[4]	1	12X1MФ	0,3353	0,1146	-0,0558	1600	1179	1001
		20К	0,3252	0,0754	-0,0554	1600	1129	1019
		45X	0,2821	0,1262	-0,0553	1600	1073	997
		У8А	0,2308	0,1067	-0,0546	1600	988	1007
	3	12X1MФ	0,4076	0,0747	-0,0544	1600	1295	1035
		20К	0,3975	0,0355	-0,054	1600	1254	1053
		45X	0,3544	0,0863	-0,0539	1600	1187	1032
		У8А	0,3031	0,0668	-0,0532	1600	974	1042
	4	12X1MФ	0,4417	0,0576	-0,0531	1600	1265	1057
		20К	0,4316	0,0184	-0,0527	1600	1200	1075
	7	20К	0,4243	0,0206	-0,054	1600	1199	1061
		45X	0,3812	0,0714	-0,0539	1600	1146	1039
		У8А	0,3299	0,0519	-0,0532	1600	988	1050
	8	12X1MФ	0,4286	0,0386	-0,0531	1600	1226	1063
		20К	0,4185	-0,0006	-0,0527	1600	1176	1081
		45X	0,3754	0,0502	-0,0526	1600	1193	1060
		У8А	0,3241	0,0307	-0,0519	1600	970	1070
	9	12X1MФ	0,4677	-0,0469	-0,0518	1600	1344	1111
		20К	0,4576	-0,0861	-0,0514	1600	1301	1129
		45X	0,4145	-0,0353	-0,0513	1600	1222	1108
		У8А	0,3632	-0,0548	-0,0506	1600	1043	1118
[5]	SiO <sub>2</sub> -0	40ХНМА	0,2958	0,1426	-0,0551	1500	873	888
	3		0,3263	0,1304	-0,0542	1520	1015	925
	6		0,3553	0,1188	-0,0534	1560	714	982
	9		0,3832	0,1078	-0,0526	1520	929	954

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
			0,2972	0,142	-0,0559	1520	978	902
	SiO <sub>2</sub> -6		0,3486	0,1341	-0,0538	1560	1037	972
	9		0,3765	0,1231	-0,053	1560	965	986
			0,2905	0,1573	-0,0563	1520	1097	892
	MgO-9		0,2905	0,1573	-0,0563	1540	948	913
	SiO <sub>2</sub> -9	ШХ15	0,2984	0,1362	-0,0522	1540	1290	962

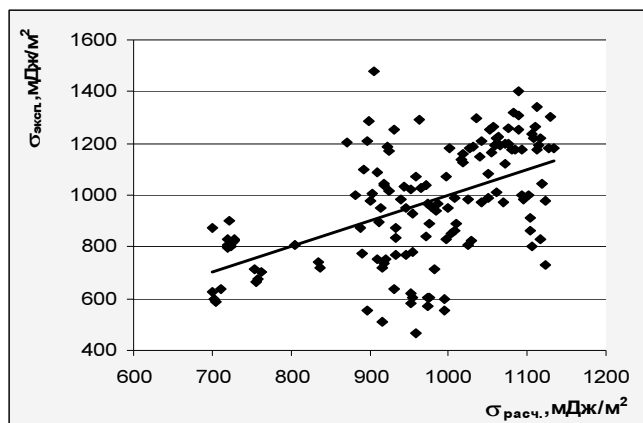


Рисунок 1 – Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по уравнению (3) значений межфазного натяжения

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по уравнению (3) значений межфазного натяжения представлено на рис.1.

Теснота связей  $\sigma_{ст-шл}$  с разностными параметрами по каждому из источников экспериментальных данных выше, чем таковая для общей выборки (табл.2).

Полученную модель (3), связывающую  $\sigma_{ст-шл}$  с разностными интегральными параметрами сталей и шлаков, использовали для расчета межфазного

Таблица 2 – Коэффициенты при разностных параметрах в уравнении  $\sigma_{ст-шл} = A_0 + A_1 \delta d + A_2 \delta Z^Y + A_3 \delta \text{tg } \alpha + A_4 t$

Источник	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	Выборка	r
[4]	-906,05	1746,014	-14,9946	-35098,9	-0,288	38	0,908
[5]	11399,59	4410,956	23819,3	160334,5	-4,191	29	0,832
[6]	61753,04	-8291,97	-29714,2	908114,9	-2,873	35	0,780
[7]	-16669	2433,542	12269,96	-339490	0	17	0,890
[8]	-50989,6	69310,94	39075,62	276361,7	1,131	21	0,943
[4-8]	-123,607	78,659	-375,069	9887,63	1,058	140	0,525

натяжения промышленных сталей и шлаков производства ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Ф.Э.Дзержинского».

Из массива более чем 9500 плавов сталей марок ЗПС, ЗПСМ1, 4ПСМ1, 5ПСМ, 5ПСМ1, GR60M1 и ОС были отобраны по 5 плавов разного состава каждой марки.

Для сталей этих марок (45 составов) были рассчитаны интегральные параметры для стали и шлака на выпуске из конвертера, на УКДС, на УКИ и в готовом металле. Так, в качестве примера, в табл.3 приведены разностные параметры системы сталь-шлак и рассчитанные на их основе значения  $\sigma_{ст-шл}$  по уравнению (3). На основе этих данных рассчитана работа адгезии  $A_{адг.}$  (по уравнению  $A_{адг.} = \sigma_{ст} + \sigma_{шл} - \sigma_{ст-шл}$ ), при этом поверхностное натяжение сталей и шлаков рассчитывалось по уравнениям (4)-(5), приведенным в [9, 10]:

$$\sigma_{ст.} = 86803,71 - 3128 d - 757,34 Z^Y - 297079 \operatorname{tg} \alpha + 0,2421 t; \quad (4)$$

$$\sigma_{шл.} = 1828,28 - 596,18 \rho - 142,485 d - 0,3433 t. \quad (5)$$

Таблиця 3 – Характеристики поверхнового натяження металла и шлака и их межфазного натяження на выпуске из конвертера

Марка ст.	t, C <sup>0</sup>	$\sigma_{ст.}$ , МДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{шл.}$ , МДж/м <sup>2</sup>	$\delta d \cdot 10^{-1}$ , нм	$\delta Z^Y$ , e	$\delta \operatorname{tg} \alpha$	$\sigma_{ст-шл.}$ , МДж/м <sup>2</sup>	A <sub>адг.</sub> , МДж/м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
3ПС	1651	1355	321	0,5688	0,16577	0,04454	1290	386
3ПС	1628	1352	334	0,5121	-0,13261	-0,04599	1234	452
3ПС	1659	1358	311	0,5133	-0,12995	-0,04632	1263	406
3ПС	1672	1360	310	0,5411	-0,14906	-0,04526	1296	374
3ПС	1659	1356	311	0,5336	-0,16507	-0,04477	1293	375
3ПСМ1	1690	1366	317	0,5503	-0,12523	-0,04672	1293	390
3ПСМ1	1673	1361	342	0,5534	-0,12406	-0,04569	1285	419
3ПСМ1	1716	1370	289	0,5075	-0,16928	-0,04441	1356	304
3ПСМ1	1698	1370	313	0,506	-0,11715	-0,04694	1293	391
3ПСМ1	1667	1359	330	0,5265	-0,14404	-0,04586	1282	406
4ПСМ1	1657	1358	349	0,557	-0,12482	-0,04575	1268	439
4ПСМ1	1669	1360	311	0,5157	-0,15378	-0,04568	1289	382
4ПСМ1	1674	1361	321	0,5336	-0,13276	-0,04707	1274	408
4ПСМ1	1698	1368	310	0,5437	-0,12721	-0,04661	1303	375
4ПСМ1	1676	1347	280	0,4881	-0,18094	-0,04389	1322	306
5ПСМ	1684	1364	306	0,5451	-0,15276	-0,04509	1312	358
5ПСМ	1689	1362	306	0,4738	-0,15477	-0,04577	1312	357
5ПСМ	1712	1370	311	0,5493	-0,12706	-0,04625	1321	360
5ПСМ	1669	1359	325	0,523	-0,12464	-0,04699	1266	419
5ПСМ	1694	1372	316	0,5335	-0,8421	-0,0504	1244	444
5ПСМ1	1689	1363	339	0,5559	-0,13201	-0,04597	1302	400
5ПСМ1	1657	1356	306	0,5137	-0,17464	-0,04483	1292	370
5ПСМ1	1695	1365	293	0,5299	-0,14564	-0,04575	1314	345
5ПСМ1	1683	1364	313	0,5205	-0,13292	-0,04604	1293	384
5ПСМ1	1625	1348	331	0,5079	-0,17816	-0,04314	1276	403
3СПМ1	1635	1351	318	0,5404	-0,16303	-0,04433	1272	398
3СПМ1	1695	1368	316	0,5258	-0,1154	-0,04776	1282	401
3СПМ1	1656	1356	321	0,544	-0,13418	-0,0469	1258	419
3СПМ1	1678	1362	306	0,5329	-0,14724	-0,04534	1301	368
3СПМ1	1693	1364	300	0,5399	-0,18427	-0,04396	1345	319
5СПМ1	1684	1364	338	0,513	-0,13354	-0,04602	1293	408
5СПМ1	1664	1357	283	0,5016	-0,20182	-0,0427	1330	310
5СПМ1	1641	1353	317	0,5235	-0,16544	-0,04513	1270	400
5СПМ1	1670	1359	321	0,518	-0,12882	-0,04639	1274	407
5СПМ1	1695	1366	328	0,5141	-0,13309	-0,0455	1310	384
GR60M1	1649	1355	307	0,5091	-0,13531	-0,0473	1244	419
GR60M1	1703	1371	306	0,5032	-0,11546	-0,04791	1287	390
GR60M1	1655	1356	321	0,5011	-0,15931	-0,04392	1292	385
GR60M1	1676	1366	312	0,4768	-0,11912	-0,04828	1254	423

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
GR60M1	1638	1354	302	0,4846	-0,15449	-0,04668	1244	413
OC	1661	1358	328	0,5581	-0,14648	-0,0452	1286	400
OC	1679	1362	320	0,554	-0,12631	-0,04691	1280	402
OC	1651	1355	327	0,559	-0,13429	-0,04624	1260	422
OC	1670	1359	317	0,5276	-0,14704	-0,04586	1286	390
OC	1704	1368	300	0,5434	-0,14964	-0,04538	1329	338

Аналогичным образом эти параметры были рассчитаны для металла и шлака при обработке на УКДС и У КП.

Средние значения расчетных значений разностных параметров  $\sigma_{ст}$ ,  $\sigma_{шл}$ ,  $\sigma_{ст-шл}$  и  $A_{адг}$  представлены в табл.4.

Таблица 4 – Средние значения разностных параметров и поверхностных свойств сталей и шлаков

Марка ст., агрегат	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{ст},$ МДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{шл},$ МДж/м <sup>2</sup>	$\delta d,$ 10 <sup>-1</sup> , нм	$\delta Z^Y,$ е	$\delta tg\alpha$	$\sigma_{ст-шл},$ МДж/м <sup>2</sup>	$A_{адг},$ МДж/м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Конвертер</b>								
3ПС	1654	1356	318	0,5338	-0,1485	-0,0454	1275	399
3ПСМ1	1689	1365	318	0,5287	-0,1358	-0,0459	1302	382
4ПСМ1	1675	1359	314	0,5276	-0,1439	-0,0458	1291	382
5ПСМ	1690	1366	313	0,5249	-0,1278	-0,0468	1291	388
5ПСМ1	1670	1359	316	0,5256	-0,1527	-0,0451	1295	380
3СПМ	1671	1360	312	0,5366	-0,1488	-0,0457	1291	381
5СПМ1	1671	1360	318	0,5140	-0,1525	-0,0451	1295	382
GR60M1	1664	1361	310	0,4950	-0,1367	-0,0468	1264	406
OC	1673	1360	318	0,5484	-0,1408	-0,0459	1288	390
<b>УКДС</b>								
3ПС	1552	1236	392	0,5028	-0,0469	-0,0500	1081	547
3ПСМ1	1589	1230	374	0,5309	-0,0748	-0,0477	1155	448
4ПСМ1	1572	1234	373	0,5150	-0,0607	-0,0490	1118	489
5ПСМ	1564	1169	376	0,4638	-0,0424	-0,0485	1105	441
5ПСМ1	1571	1222	384	0,5002	-0,0565	-0,0470	1134	473
3СПМ	1587	1205	377	0,5216	-0,0455	-0,0496	1123	460
5СПМ1	1557	1197	385	0,4791	-0,0481	-0,0476	1109	474
GR60M1	1554	1221	369	0,4939	-0,0417	-0,0479	1102	488
OC	1563	1276	387	0,4720	-0,0255	-0,0493	1089	575
<b>УКП</b>								
3ПС	1567	1320	390	0,6291	0,1837	-0,0496	1024	686
3ПСМ1	1611	1351	382	0,6697	0,1756	-0,0494	1079	654
4ПСМ1	1607	1315	377	0,6759	0,2001	-0,0498	1063	629
5ПСМ	1579	1349	394	0,5913	0,1801	-0,0505	1026	716
5ПСМ1	1591	1354	395	0,6347	0,2069	-0,0502	1036	713
3СПМ	1605	1313	389	0,6900	0,2102	-0,0497	1059	643
5СПМ1	1586	1352	388	0,6199	0,1826	-0,0498	1042	697
GR60M1	1593	1323	384	0,6599	0,2311	-0,0494	1039	668
OC	1564	1331	405	0,5900	0,1912	-0,0504	1007	729

**Выводы.** Представленные результаты свидетельствуют в пользу того, что полуэмпирическая модель (уравнение (3)) может быть использована для расчета поверхностных свойств жидких сталей и шлаков ( $\sigma_{ст-шл}$ ,  $A_{адг}$ ) и прогнозирования их поведения при изменении состава и температуры.

Анализ поверхностных свойств стали и шлака в конвертере и установках внепечной обработки стали, рассчитанных с использованием полученной модели, показал, что межфазное натяжение сталь-шлак является высоким ( $>1000$  мДж/м<sup>2</sup>), что способствует снижению  $A_{адг}$  шлак-сталь, а, следовательно, и хорошему отделению шлака от металла, т.к.  $A_{адг} < A_{ког.шлака} < 2\sigma_{шл}$ , и, возможно, удалению из стали неметаллических включений.

Установлена в виде полуэмпирической модели связь межфазного натяжения в системе сталь-шлак с разностными параметрами межатомного взаимодействия. Показаны возможности использования этой модели для прогнозирования межфазного натяжения и работы адгезии в системе сталь-шлак в зависимости от их состава и температуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смоляренко В.Д. Межфазное натяжение на границе железо известково-глиноземистых шлаков с добавками SiO<sub>2</sub>, MgO, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> / В.Д.Смоляренко, А.М.Якушев, Ф.П.Еднерал // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – № 3. – 1965. – С.36-40.
2. Приходько Э.В. Металлохимия многокомпонентных систем / Э.В.Приходько // – М.: Металлургия. – 1995. – 320с.
3. Приходько Э.В. Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов / Э.В.Приходько // К.: Наукова думка. – 1995. – 292с.
4. Комельков В.К. Роль поверхностных явлений при обработке сталей синтетическими известково-глиноземистыми шлаками, содержащими кремнезем, окись магния и фтористый кальций / В.К.Комельков, Г.Б.Ширер, А.Г.Шалимов, С.Г.Воинов // Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия. – 1972. – № 1. – С.50-58.
5. Бобкова О.С. Роль поверхностных явлений при перемешивании стали с синтетическими шлаками / О.С.Бобкова, В.С.Петухов // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – К.: Изд. АН УССР. – 1963. – С.212-221.
6. Бобкова О.С. Влияние серы на межфазное взаимодействие стали со шлаками системы СаО-Аl<sub>2</sub>О<sub>3</sub> / О.С.Бобкова, В.С.Петухов, В.И.Желаданов // В сб. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия. – 1965. – Вып. 40. – С.35-40.
7. Попель С.И. Влияние углерода на прочность сцепления железа с белым и карбидным шлаками / С.И.Попель, Н.И.Джемилев // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – К.: Изд. АН УССР. – 1963.
8. Бобкова О.С. Влияние плавикового шпата и окиси натрия на поверхностное натяжение шлака и межфазное натяжение на границе с феррохромом / О.С.Бобкова, В.С.Петухов // Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия. – 1967. – Вып. 50. – С.30-32.
9. Приходько Э.В. Прогнозирование поверхностного натяжения шлаков сталеплавильного производства / Э.В.Приходько, В.П.Пиптюк, В.Ф.Мороз // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: сб. научн. трудов ИЧМ. – 2012. – № 26. – С.155-161.
10. Пиптюк В.П. Физико-химическое моделирование поверхностного натяжения расплавов стали / В.П.Пиптюк, А.Ф.Петров, Э.В.Приходько и др. // Сб. научн. трудов Днепродзержинского государственного технического университета (технические науки). – Днепродзержинск: ДГТУ. – 2013. – Вып. 1(21). – С.43-48.

Поступила в редколлегию 04.02.2014.