

Реологическое поведение шлаков

Высокотемпературная реометрия - это точный метод, используемый для измерения вязкоупругости материалов с высокими температурами плавления, таких как шлаки, силикаты и расплавы металлов. Многокомпонентные расплавы силикатов, в отличие, например, от расплавов монооксидов или чистых металлов, обычно характеризуются интервалом температур кристаллизации, где образец представляет собой смесь жидкого расплава и твердых кристаллов, с увеличением процентного содержания кристаллов при более низкой температуре.

Для исследования расплава шлака использовалась высокотемпературная реометрия с использованием коаксиальных цилиндров с интервалом температур кристаллизации. Осцилляционные измерения позволяют разделить вязкое и упругое поведения компонентов образца в частично расплавленных системах. Поскольку тест является чувствительным контролем начала кристаллизации, суспензия шлака демонстрирует поведение сдвигового утоньшения с возможным переходом от сдвигового утоньшения к сдвиговому утолщению по мере увеличения твердой фракции до полного затвердевания. Кроме того, образование кристаллов может сопровождаться созреванием и растворением кристаллов.

Результаты учитывают адекватную техническую конфигурацию рабочих температур, размеров труб и соответствующих скоростей потока и показывают поведение суспензии шлака, когда частицы добавляются во время переработки расплава. Даже несмотря на то, что чистые расплавы в условиях супер жидкого состояния часто показывают поведение течения ньютоновской жидкости, необходимо учитывать такие факторы, как влияние дегазации, окислительно-восстановительных реакций, а также коррозии и загрязнения материалами контейнера, и их можно контролировать как функцию времени.

1 Введение

Переработка шлака в доменных печах позволяет извлекать металл из рудных материалов. Как металлы, так и остатки (шлаки, обедненные металлом) извлекаются для дальнейшей переработки (например, сталь и шлаковый цемент). Во время переработки шлака более низкая вязкость шлака означает более высокую коррозионную активность относительно огнеупоров тигля; но переработка расплава более эффективна при низкой вязкости расплава. Это связано с тем, что процессы конвективного и диффузионного обмена происходят быстрее, что важно для очистки расплава стали. Кроме того, вязкость влияет на типы минеральных включений в конечном шлаке (1).

При извлечении металла реологические свойства системы изменяются как при переходе от однофазной жидкости к многофазной суспензии, так и при изменении химического состава шлака. Существует несколько моделей для прогнозирования вязкости как для чистых расплавов (2), так и для кристалл содержащих расплавов (3). Разумные оценки для процесса затвердевания возможны для расплавов без кристаллов; однако при увеличении содержания кристаллов форма кристаллов, а также распределение по размеру сильно зависят от

тепловой истории (например, скорости охлаждения, температурных градиентов и циклические условия течения или потока). Эти факторы не могут быть полностью охвачены существующими моделями, поэтому необходимы прямые измерения и экспериментальные исследования.

Оксид	Вес %
SiO ₂	43.1
TiO ₂	0.99
ZrO ₂	0.01
Al ₂ O ₃	2.83
Cr ₂ O ₃	<0.01
Fe ₂ O ₃	9.68
Mn ₃ O ₄	0.76
MgO	5.47
SrO	0.01
CaO	36.5
Na ₂ O	0.43
K ₂ O	0.04
SO ₃	0.07
P ₂ O ₅	0.06
Total	100.0



Таблица 1 и Рисунок 1: Химический состав образца порошкообразного шлака, определенный с помощью рентгеновских флуоресцентных измерений (в массовых процентах).

Хорошо известно, что приложенное напряжение сдвига влияет на зарождение и рост (ингибирование) кристаллов из силикатных расплавов (4). Осцилляционные и ротационные измерения подходят для введения сильно меняющихся величин напряжения сдвига и, следовательно, позволяют обосновать этот эффект. В отличие от однофазных силикатных жидкостей, реологическое поведение полутвердых продуктов зависит от скорости сдвига: обычно сдвиговое утоньшение для твердых фракций от 1% до 40% и, возможно, сдвиговое утолщение для более твердых фракций. Знание реологических свойств имеет потенциал для оптимизации переработки шлака, особенно в многофазной области суб-жидкого состояния.

Здесь представлены ротационные и осцилляционные измерения в концентрических цилиндрах силикатного шлака с высоким содержанием кальция и железа с поведением зависимым от скорости сдвига при различных температурах от супержидкого до суб-жидкого состояния.

2 Образцы, Методы и Стратегия Измерения

Шлак был предоставлен Deutsches Institut für Feuerfestkeramik (5) с химическим составом, показанным в таблице 1. Измерения проводились с использованием реометра FRS 1800 с измерительной головкой DSR 502 с охлаждением термостатом VT2. Для контроля температуры использовалась печь C-ETD 1800 с контроллером Carbolite / GERO (Eurotherm 3216). Во время измерений реометр продували аргоном.

Цель тестов состояла в том, чтобы идентифицировать температуру жидкого состояния путем измерения начала неньютоновского поведения (то есть сдвигового утоньшения) и количественной оценки вязкоупругости с помощью осцилляционных измерений. Первый набор измерений проводился при температурах от 1600 до 1500 °C с шагом 100 K – это температурный интервал, в котором шлак полностью расплавлен. Использовалась профилированная (P6) измерительная система CC19 (Al₂O₃). Второй набор измерений был выполнен при температурах от 1400 до 1200 °C с шагом 25 K, в течение которого шлак начал кристаллизоваться. Здесь тесты проводились с использованием измерительной системы CC27.6 (Al₂O₃).

Начиная с 1600° C для первого эксперимента и с 1400° C для второго, образец выдерживали при целевой температуре в течение 30 минут при постоянной скорости сдвига 5 с⁻¹. Стационарность вязкости затем проверяли при различных постоянных скоростях сдвига в течение 300 с. Стационарность G' и G'' в режиме осцилляции была впоследствии проверена при постоянной частоте и деформацию (10%, 1 рад·с⁻¹).

3 Результаты

Стационарность сигнала как ротационного, так и осцилляционного тестов была подтверждена для каждого температурного шага (см. Рисунок 2). Ротационные измерения показали, что шлак ведет себя как ньютоновская жидкость между 1600 и 1400° C (таблица 2), но поведение сдвигового утоньшения становится более выраженным при температурах ниже 1400° C (Рисунок 3).

Результаты осцилляционных измерений были пересчитаны в значения комплексной вязкости через отношение комплексного модуля сдвига и частоты (правило Кокса-Мерца). Комплексная вязкость сравнивалась с вязкостью (правило Кокса-Мерца), определенной с помощью ротационных измерений в Таблице 3, и показала хорошее совпадение при температурах супержидкого состояния.

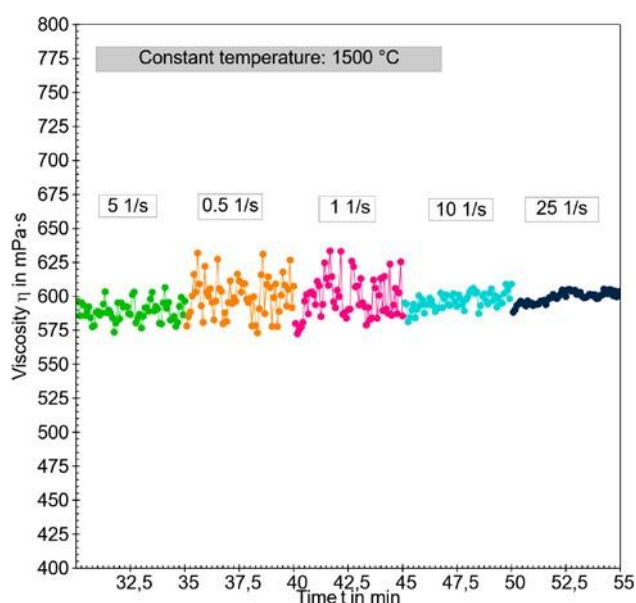


Рисунок 2: Проверка ротационной стационарности при 1500° C для разных скоростей сдвига.

Таблица 2: Вязкости супержидкого состояния для разных скоростей сдвига. Средние значения, рассчитанные по 60 точкам данных в ротационном режиме.

Температура [°C]	Скорость сдвига (с ⁻¹)	Вязкость (мПа·с)
1600	0.5	324.2
1600	1	303.7
1600	5	281.9
1600	10	285.6
1600	25	281.6
1500	0.5	600.1
1500	1	598.9
1500	5	589.2
1500	10	596.6

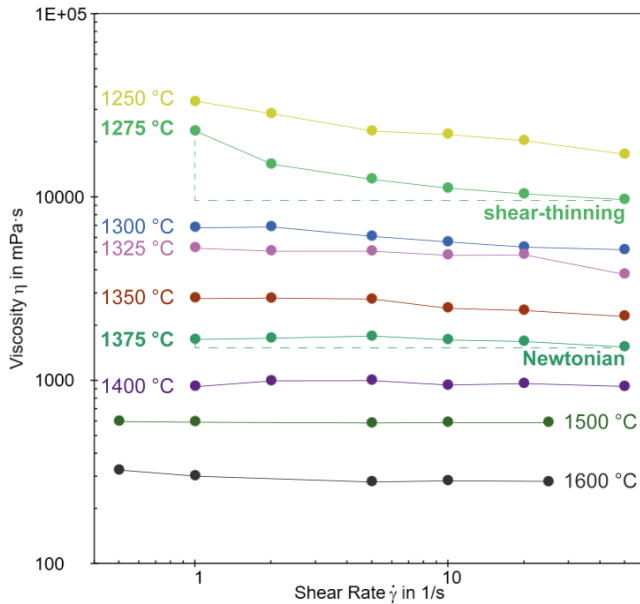


Рисунок 3: Ньютоновское поведение, которое наблюдается при самых высоких температурах, переходит в возрастающую зависимость скорости сдвига (сдвиговое утоньшение) с понижением температуры.

Таблица 3: Сравнение вязкости при различных температурах для ротационных и осцилляционных тестов (через соотношение Кокса-Мерца). Комплексные вязкости представляют собой средние значения четырех точек данных при постоянных условиях осцилляции (10%, 1 рад · с⁻¹).

Температура T [°C]	Вязкость @ 10 с ⁻¹ η (Па·с)	Вязкость @ 1 с ⁻¹ η (Па·с)	Комплексная вязкость @ 0.1 с ⁻¹ η (Па·с)
1600	0.2856	0.3037	0.3088
1500	0.5951	0.5994	0.6295
1400	0.9482	0.9350	0.9768
1375	1.681	1.686	2.447
1350	2.505	2.842	7.091
1325	4.880	5.344	5.264
1300	5.744	6.896	7.427
1275	11.29	23.15	10.81
1250	22.25	33.50	24.78

4 Интерпретация & Выводы

Значения вязкости, полученные экспериментально при 1600 и 1500° С, сравнивались со значениями, рассчитанными с использованием модели вязкости шлака без кристаллов (модель Джордано, Джордано и др. 2008) (рисунок 4). Эта модель основана на химическом составе шлака (таблица 1). Экспериментальные измерения вязкости в этом диапазоне подтвердили, что модель Джордано является хорошим приближением для бескристаллических шлаков (рис. 4). Увеличение кристаллической фракции привело к сдвиговому утоньшению между 1400 и 1350° С с явной тенденцией обратной корреляции между скоростью сдвига и вязкостью (рис. 4).

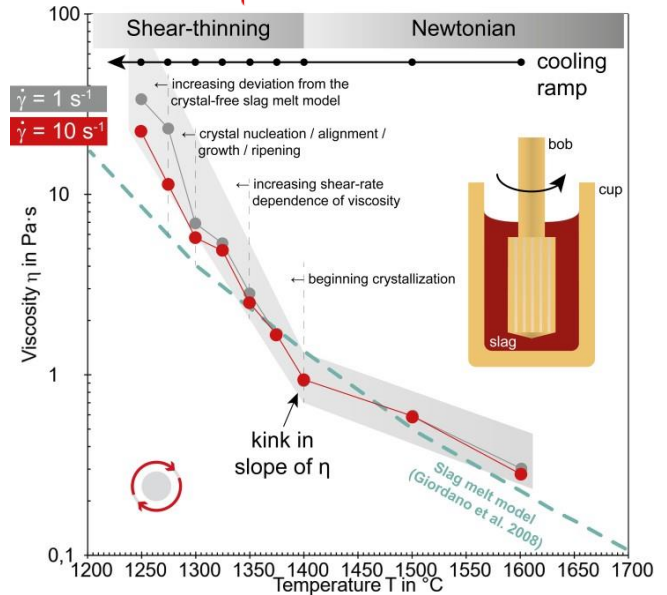


Рисунок 4: Температурное сканирование в ротационном режиме и возможные причины наблюдаемых значений вязкости.

Кроме того, утоньшение сдвига стало более выраженным в этом температурном интервале. Осцилляционные тесты показали излом на склоне G'' при 1400° С, а первое появление G' наблюдалось при 1375° С (рис. 5). После дальнейшего снижения до 1350° С G' падает, но затем происходит параллельное увеличение G'' при более низких температурах. Возможными процессами, ответственными за временное падение G' , являются зарождение, выравнивание, рост или созревание кристаллов (рис. 5). При температурах супержидкого состояния наблюдалось очень хорошее совпадение результатов ротационных и осцилляционных тестов в отношении (комплексной) вязкости. Это подтверждает ньютоновское поведение и доказывает достоверность данных, полученных в ходе осцилляционных тестов. После начала

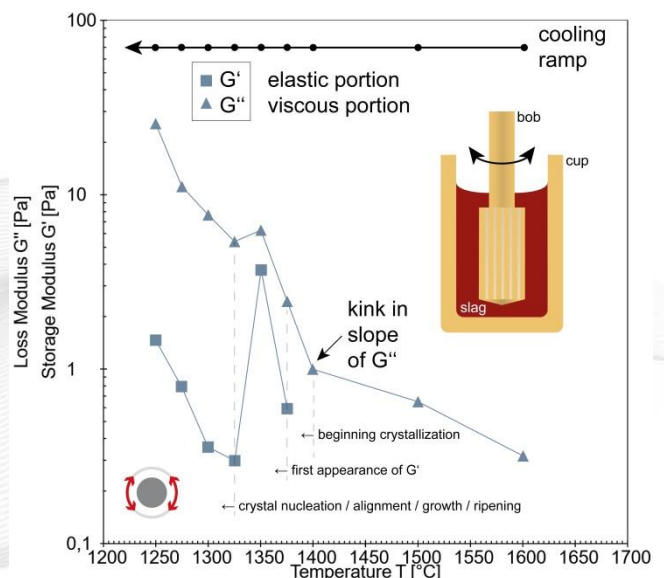


Рисунок 5: Температурное сканирование в осцилляционном режиме.

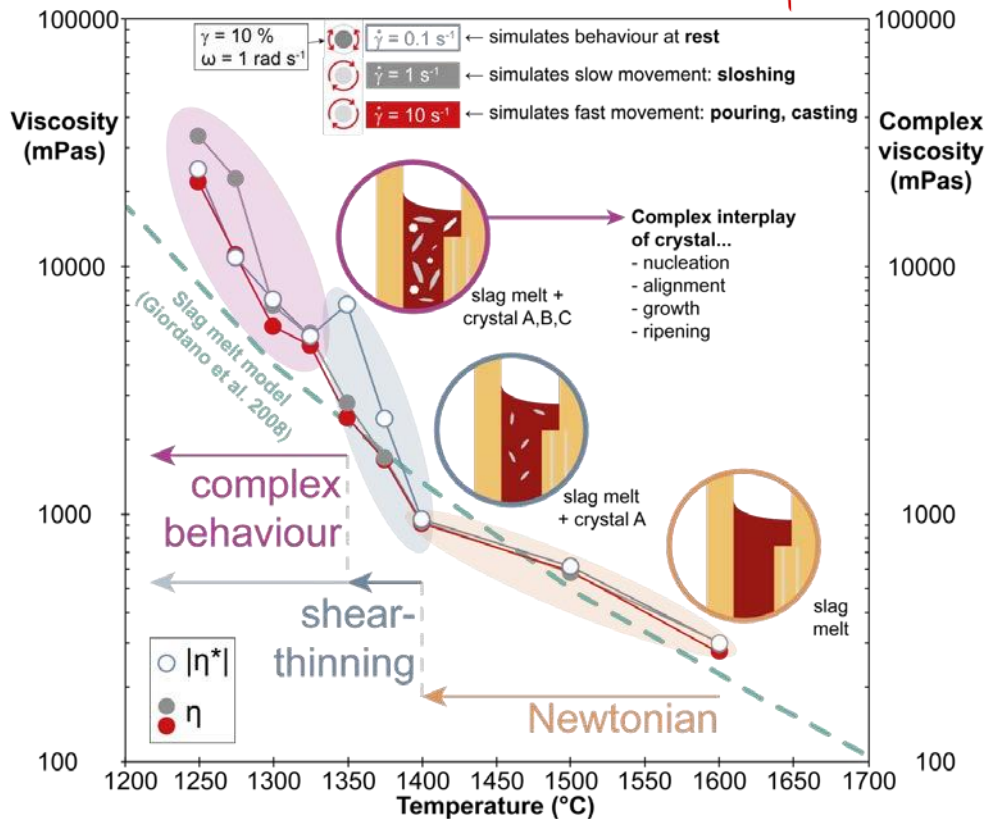


Рисунок 6: Сравнение ротационных и осцилляционных тестов.

кристаллизации при температуре около 1400° С образец показал поведение сдвигового утоньшения (рис. 6).

Ниже 1350° С появляется вторая кристаллическая фаза или созревания кристаллов (созревание по Оствальду), включающее рост и растворение, что может быть причиной излома при 1325° С. Лю и соавторы (3) обнаружили, что более высокие скорости сдвига уменьшают средний размер кристаллов, а сам сдвиг может вызывать более высокие скорости кристаллизации.

5 Заключение

Надежность оценки модели вязкости ограничена в кристаллосодержащих шлаках из-за присутствия нескольких фаз с переменными формами частиц, что приводит к поведению, зависящему от скорости сдвига. Знания, полученные из высокотемпературной реометрии, позволяют рассчитывать геометрию потока и скорости в соответствии со свойствами шлака. Это также имеет применение при добавлении частиц для корректировки состава шлака. Кроме того, можно исследовать коррозию материалов тигля с точки зрения температуры, вязкости и скорости потока. Выполняя ротационные и осцилляционные измерения, можно охарактеризовать шлаки от высокотемпературного потока жидкости, через состояние полутвердой суспензии до полного затвердевания.

Эту возможность обеспечивает только ЕС-двигатель с воздушным подшипником DSR, что дает системам FRS важное

конкурентное преимущество, поскольку на рынке нет других доступных устройств, имеющих сопоставимую чувствительность или обеспечивающих возможность осцилляционных измерений при таких высоких температурах.

6 Источники

1. Stenholm K, Andersson M, Nzotta M, Jönsson P (2016) Effect of Top Slag Composition on Inclusion Characteristics during Vacuum Degassing of Tool Steel. *Steel Research International* 78, 522-530.
2. Giordano D, Russell JK and Dingwell DB (2008) Viscosity of Magmatic Liquids: A Model. *Earth & Planetary Science Letters* 271: 123-134 (www.eoas.ubc.ca/~krussell/VISCOSITY/grdViscosity.html)
3. Liu Z, Pandalaers L, Blanpai B, Guo M (2017) Viscosity of Heterogeneous Silicate Melts: Assessment of the Measured Data and Modeling. *ISIJ International* 57: 1895-1901.
4. Gu S, Wen G, Ding Z, Tang P, Liu Q (2018) Effect of Shear Stress on Isothermal Crystallization Behavior of CaO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O-CaF₂ Slags. *Materials* 11: 1085. doi: 10.3390/ma11071085
5. Deutsches Institut für Feuerfestkeramik (DIFK). hemberger@difk.de.

Контакты:

ООО «АВРОРА» - эксклюзивный дистрибьютор Anton Paar в России
paar@avrora-lab.com
www.paar.ru
+7-(495)-258-83-05/-06/-07