

УДК 669:541.1

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ**© 2019 г. Э. В. Дюльдина^а, *, Б. Р. Гельчинский^б, В. Н. Селиванов^а^аМагнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
455000 Россия, Магнитогорск, пр. Карла Маркса, 38^бИнститут металлургии УрО РАН, 620016 Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

*e-mail: e.dyuldina@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.2018

Основываясь на экспериментальных данных о плотности, в приближении модели ионной связи в работе впервые осуществлено молекулярно-динамическое моделирование многокомпонентных оксидно-фторидных металлургических шлакообразующих систем: $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaF}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--FeO}$, проведено обсуждение результатов и сопоставление с литературными экспериментальными и расчетными данными. Полученная модель свидетельствует о слабой температурной зависимости структуры исследуемого расплава. Выявлена повышенная диффузионная подвижность ионов фтора, а также ионов щелочных металлов по сравнению с другими элементами.

Ключевые слова: расплав, металлургический шлак, компьютерное моделирование, структура, свойства.

DOI: 10.1134/S0235010618050055

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывная разливка стали производится, как правило, с защитой поверхности жидкого металла в промежуточном ковше и в кристаллизаторе шлаком, получаемым из шлакообразующих смесей (ШОС). Все возрастающие требования к качеству слитков вызывает необходимость совершенствования существующих и создания новых ШОС. Для успешного решения этой задачи необходима информация о зависимости физико-химических свойств и структуры получающегося шлака от химического состава ШОС. Эти данные могут быть получены из экспериментальных исследований, однако для разработки более эффективных технологических процессов зачастую необходимо знать фундаментальные закономерности, лежащие в их основе. Такую информацию может дать микроскопическая теория расплавов и современные методы компьютерного моделирования. Большое число экспериментальных данных по свойствам оксидных систем указывает на значительный вклад ионной связи. Применимость ионной теории обуславливается значительной разницей электроотрицательностей кислорода (3.5 по Полингу) и обычных металлов (0.9 у Na, 1.0 у Ca, 1.5 у Al и т.д.). Выбор чисто ионного варианта имеет значительные преимущества. При этом удается получить неплохое согласие с опытом для структуры и энергии моделей. В последнее время ионная модель некристаллических оксидов применяется довольно широко, в том числе для моделирования многих простых и сложных оксидов и окси-фторидов [1]. В данной работе впервые проведено молекулярно-динамическое моделирование расплава многокомпонентного окси-фторида, состоящего из 9 ионов (Si, Ca, Al, Mg, K, Na, Fe, F, O), проведено обсуждение результатов и сопоставление с литературными экспериментальными и расчетными данными.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Построены молекулярно-динамические модели 8 компонентного окси-фторидного расплава шлакообразующей системы (ШОС) размером от 2000 до 20000 атомов в основном кубе с периодическими граничными условиями для четырех температур (1257, 1473, 1573, 1673 К) при фиксированном объеме. Шаг по времени равнялся $0.05t_0$, где t_0 – внутренняя единица времени, равная $7.608 \cdot 10^{-14}$ с. Для получения зависимостей средних квадратов смещения частиц от времени просчитывали до 50000–60000 шагов. Плотность расплавов брали из собственных экспериментальных данных [2]. Рассматриваемые модели расплава ШОС соответствуют реальному составу в мас. % (35.35% – SiO_2 ; 30.79% – CaO ; 8.58% – Al_2O_3 ; 1.26% – MgO ; 13.73% – CaF_2 ; 7.57% – Na_2O ; 0.88% – K_2O ; 1.82% – FeO). С учетом этих концентраций был проведен пересчет состава на мольные доли и вычислено соответствующее число ионов каждого компонента.

Потенциалы межчастичного взаимодействия были выбраны в форме Борна–Майера:

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2 / r + B_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) + C_{ij}/r^6,$$

где r – расстояние между центрами ионов, Z_i – заряд i -го иона в единицах элементарного заряда e , B_{ij} и ρ_{ij} – параметры отталкивания ионных оболочек частиц i и j , C_{ij} – параметры эффективного диполь-дипольного взаимодействия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основными структурными характеристиками некристаллических многокомпонентных систем являются парциальные парные корреляционные функции (ППКФ) $g_{ij}(r)$, описывающие вероятность обнаружения пары частиц сортов i и j на расстоянии r . Они нормированы так, что при $r \rightarrow \infty$ все $g_{ij}(r) \rightarrow 1$. Эти функции непосредственно рассчитываются в методе молекулярной динамики (МД). Введем обозначения: $R_1(ij)$, $g_1(ij)$ – координата и высота первого пика ППКФ для пар ij .

Для всех типов частиц в зависимости от состава получены парциальные парные корреляционные функции (ППКФ), а также интегральная ПКФ от всего расплава. Прежде всего следует отметить, что для изученного диапазона 1257–1673 К температурная зависимость ПКФ крайне незначительна. Положения пиков при всех температурах практически совпадают, а различия по их высоте невелики. В связи с этим для анализа особенностей атомной структуры в дальнейшем можно остановиться на какой-либо одной температуре, например, на температуре ликвидуса ($T = 1257$ К).

Рассмотрим корреляцию интегральной ПКФ и ППКФ оксидов, имеющих наибольший массовый процент в исследуемой системе, а именно Me-O , где $\text{Me} = \text{Si}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Mg}$ (рис. 1). Хорошо видно, что парциальные ПКФ достаточно четко структурированы по трем группам и положения пиков в этих группах коррелируют с указанными на рисунке положениями пиков R_1 , R_2 и R_3 , выявленных на интегральной ПКФ.

Все парциальные ПКФ имеют четко выраженные первые пики. Максимальная высота пиков парциальных ПКФ наблюдается для пар Si-O (~20), а также Al-O и Mg-O ; положение этих пиков соответствует расстоянию R_1 .

С расстоянием R_2 коррелирует пик, характерный для связей Mg-O , имеющие значительно меньшую высоту – порядка 6–7.

Для остальных пар Ca-O и O-O первые пики также явно выражены, но имеют большой разброс по высоте (от 3 до 4). Они формируют атомную структуру, дающую вклад в третий пик интегральной ПКФ, характеризуемый расстоянием R_3 . Пики этих парциальных ПКФ более широкие, чем первые, их полуширина составляет 0.4–0.6 Å. Все это свидетельствует о слабой корреляции расположения ионов этой группы.

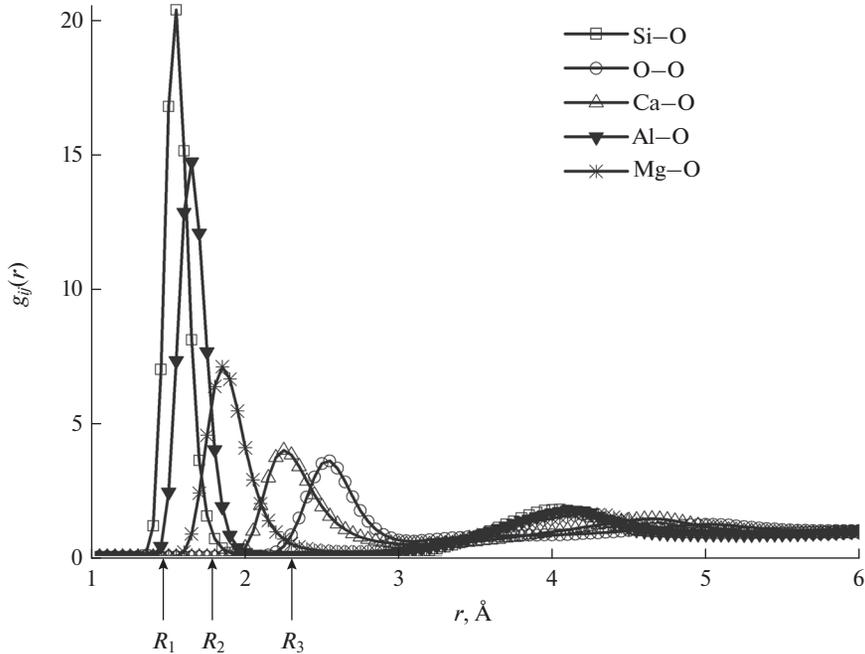


Рис. 1. Парциальные ПКФ, для O–O и оксидов Me–O, где Me = Si, Ca, Al, Mg.

Можно полагать, что ионы металла хаотически движутся внутри расплава, находясь преимущественно в кислородном окружении.

Следует отметить, что положение и высота пиков ППКФ для ряда оксидов, дающих основной вклад в интегральную ПКФ, например, SiO_2 , FeO , MgO , CaO , Al_2O_3 , Na_2O хорошо согласуются с данными дифракционного эксперимента для соответствующих расплавов [3].

Существует ряд других важных свойств, которые часто исследуются на моделях. Сюда относятся, например, расчет коэффициентов самодиффузии частиц, вязкости, автокорреляционных функций скоростей, потоков и т.д., которые позволяют определить колебательные спектры системы и провести сопоставление с экспериментальными данными по упругому и неупругому рассеянию излучения. Нами определена диффузионная подвижность частиц в модели, которая оказалась очень малой, что затрудняет их количественную оценку. Более или менее надежные данные для коэффициента самодиффузии можно получить только для ионов натрия ($1.1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$) и фтора ($2.3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), в меньшей степени, для ионов калия, для которых наблюдаются заметные перемещения частиц в МД-прогоне.

На рис. 2 представлены парциальные ПКФ для оксидов, массовый процент которых в расплаве невелик. По виду ППКФ для системы Ca–F и оксидов щелочных металлов можно полагать, что в этих системах довольно слабая корреляция в расположении ионов, как следствие более слабого межчастичного взаимодействия по сравнению с оксидами, дающими основной вклад в интегральную ПКФ. Это вполне может быть причиной повышенной диффузионной подвижности ионов фтора, натрия и калия.

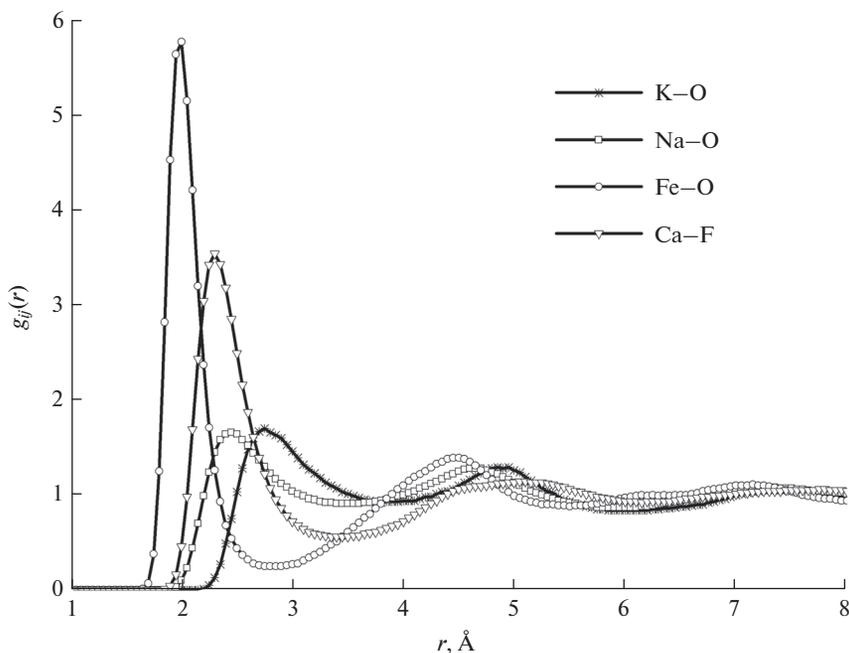


Рис. 2. Парциальные ПКФ для Ca–F и оксидов Me–O, где Me = Fe, Na, K.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основываясь на экспериментальных данных о плотности, в приближении модели ионной связи проведено молекулярно-динамическое моделирование расплава многокомпонентной окси-фторидной шлакообразующей смеси при нескольких температурах. Полученная модель свидетельствует о слабой температурной зависимости структуры этого расплава. Показано, что компьютерная модель позволяет получить достаточно реалистичную картину атомной структуры шлакового расплава, которая по основным параметрам (положение и высота пиков парциальных ПКФ) хорошо согласуется с данными дифракционного эксперимента. Обнаружена повышенная диффузионная подвижность ионов фтора и натрия (несколько меньше ионов калия) по сравнению с другими элементами, которая коррелирует с видом ППКФ соответствующих окси-фторидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белашенко Д. К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ // М.: МИСИС, 2005. 408 с.
2. Дюльдина Э. В., Селиванов В. Н., Лозовский Е. П., Истомина С. А., Рябов В. В., Ченцов В. П. Физико-химические свойства расплавов шлакообразующих смесей, используемых при непрерывной разливке стали // Расплавы. 2009. № 6. С. 3–10.
3. Пастухов Э. А., Ватолин Н. А., Лисин В. Л. и др. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. Екатеринбург: УрО РАН. 2003. 355 с.

Computer Simulation of Multicomponent Melts of Metallurgical Slags

E. V. Dyul'dina¹, B. R. Gelchinski², V. N. Selivanov¹

¹*Magnitogorsk State Technical University G.I. Nosova, 455000 Russia, Magnitogorsk, Karl Marx av., 38*

²*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
620016 Russia, Yekaterinburg, Amundsena st., 101*

Based on the experimental data on the density, the molecular dynamics simulation of multicomponent oxide-fluoride metallurgical slag-forming systems: $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaF}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--FeO}$ was carried out for the first time in the approximation of the ionic bond model. The results were discussed and compared with literary experimental and calculated data. The obtained model indicates a weak temperature dependence of the structure of the melt. An increased diffusion mobility of fluorine ions as well as ions of alkali metals in comparison with other elements has been revealed.

Keywords: melt, metallurgical slag, computer simulation, structure, properties

REFERENCES

1. Belashchenko D.K. Computer modeling of liquid and amorphous substances. [*Komp'yuternoye modelirovaniye zhidkikh i amorfnykh veshchestv*] // Moscow: MISIS. 2005. 408 p. [In Rus.].
2. Dyul'dina E.V., Selivanov V.N., Lozovskii E.P. et al. Physicochemical properties of the melts of slag-forming mixtures used for continuous casting of steel. [*Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavov shlakoobrazuyushchikh smesey, ispol'zuyemykh pri nepreryvnoy razlivke stali*] // *Rasplavy*. 2009. № 6. P. 3–10. [In Rus.].
3. Pastukhov E.A., Vatolin N.A., Lisin V.L. et al. Diffraction investigations of the structures of high-temperature melts. [*Difraktsionnyye issledovaniya stroyeniya vysokotemperaturnykh rasplavov*]. UrO RAN, Yekaterinburg, 2003. [in Rus.].