



РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ШЛАКОВЫХ СИСТЕМ ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК

В. Н. ШЛЕПАКОВ, д-р техн. наук, **С. М. НАУМЕЙКО**, инж. (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

На базе теории Ван-Лаара и метода Мелвин-Хьюза разработана методика оценки динамической вязкости трехкомпонентных солеоксидных систем. Показана возможность предварительного теоретического исследования вязкости шлаковых систем.

Ключевые слова: вязкость, многокомпонентные шлаковые системы, порошковые проволоки, теория Ван-Лаара, метод Мелвин-Хьюза, вязкость шлака, неассоциированные жидкости

При дуговой сварке вязкость шлаковых расплавов часто имеет определяющее значение при формировании сварного шва и его качества. Представление взаимосвязи условий получения шва с основными физико-химическими свойствами шлаков отображено в ряде работ [1–5]. Установлено, что в вертикальном и потолочном положениях и при сварке кольцевых швов целесообразно использовать короткие шлаки с повышенной вязкостью, когда шлак твердеет быстро и надежно удерживает сварочную ванну от растекания. В противном случае шлак в процессе сварки стекает, в результате образуются плохо сформированные бугристые швы с натеками металла, подрезами и другими дефектами. В то же время при сварке в нижнем положении для получения ровной и гладкой поверхности сварочного шва необходимы шлаки, имеющие относительно низкие значения вязкости при температуре плавления стали (шлак успевает растекаться по поверхности), и быстротвердевающие (короткие шлаки) при снижении температуры до 1200...1300 °С. Таким образом, зная температурную зависимость вязкости шлака, можно прогнозировать сварочно-технологические свойства порошковых проволок по показателям кроющей способности шлака и формированию шва на вертикальной плоскости.

Экспериментальное определение вязкости достаточно трудоемко, часто практическая сторона выбора шлака не учитывает изменения ряда свойств. Одним из альтернативных методов является создание математических моделей с целью предсказания температурной зависимости вязкости шлаковых систем. Многие известные математические модели сложны и базируются на большом количестве экспериментальных данных [6–8]. В данной статье предлагается метод расчета вязкости трехкомпонентных систем на базе теории Ван-Лаара и метода Мелвин-Хьюза [9].

Теория Ван-Лаара рассматривает расплавы, состоящие из молекул приблизительно одинаковых размеров, хаотически перемешанных и определенным образом взаимодействующих друг с другом. Этот метод ведет к довольно сложным уравнениям, из которых видно, что энергия взаимообмена за-

висит от координационного числа и энергий взаимодействия Q_{ij} , свойственных различным парам молекул. Теория в изложенном виде учитывает только взаимодействие ближайших соседей и не принимает в расчет притяжение к молекулам, находящимся вне первого координационного слоя. Уравнения, описывающие изменение вязкости, применимы только для неассоциированных жидкостей, т. е. для солеоксидных шлаковых систем, имеющих ионную природу. Согласно теории Ван-Лаара и методу Мелвин-Хьюза [9], коэффициент вязкости в бинарных регулярных расплавах с учетом ионной природы систем имеет вид

$$\eta = \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} \left(\frac{1}{6\pi r_1 D} \frac{\partial \mu_1}{\partial l} - \frac{1}{6\pi r_2 D} \frac{\partial \mu_2}{\partial l} \right) \frac{\partial l}{\partial x_1}, \quad (1)$$

где x_1, x_2 — мольные доли компонентов 1 и 2 в расплаве; r_1, r_2 — радиус молекул соответственно компонентов 1 и 2, нм; D — коэффициент диффузии; μ_1, μ_2 — химические потенциалы компонентов 1 и 2 в расплаве; l — расстояние между молекулами, измеренное в направлении, перпендикулярном к направлению движения.

Теорию Ван-Лаара для двухкомпонентных систем применим для трехкомпонентных систем. Тогда вязкость можно выразить в виде

$$\eta = \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2 + x_3} \left(\frac{1}{6\pi r_1 D} \frac{\partial \mu_1}{\partial l} - \frac{1}{6\pi r_2 D} \frac{\partial \mu_2}{\partial l} \right) \frac{\partial l}{\partial x_1} + \frac{x_1 x_3}{x_1 + x_2 + x_3} \left(\frac{1}{6\pi r_1 D} \frac{\partial \mu_1}{\partial l} - \frac{1}{6\pi r_3 D} \frac{\partial \mu_3}{\partial l} \right) \frac{\partial l}{\partial x_1} + \frac{x_2 x_3}{x_1 + x_2 + x_3} \left(\frac{1}{6\pi r_2 D} \frac{\partial \mu_2}{\partial l} - \frac{1}{6\pi r_3 D} \frac{\partial \mu_3}{\partial l} \right) \frac{\partial l}{\partial x_1}. \quad (2)$$

Конкретные зависимости коэффициента вязкости от состава согласно уравнению (2) можно получить, если известны химические потенциалы единиц текучести. На основании данных для двойных систем в приближении усложненной модели теории регулярных растворов получены выражения химических потенциалов для трехкомпонентной системы:

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln x_k - \sum_{j=1}^k (x_i x_j Q'_{ij} + 2x_i x_j^2 Q''_{ij}) + \sum_{j=1}^{k-1} (x_i Q'_{ik} + 2x_i x_k Q''_{ik}) + \sum_{j=k+1}^n (x_j Q'_{kj} + x_j^2 Q''_{kj}), \quad (3)$$



где μ_k — химический потенциал компонента «к» в расплаве; μ_k^0 — химический потенциал чистого жидкого компонента «к»; x_k, x_i, x_j — мольные доли компонентов; $Q_{ij}, Q'_{ij}, Q''_{ik}, Q'_{ik}, Q''_{kj}, Q'_{kj}$ — энергии межчастичного взаимодействия, определяемые по диаграммам состояния бинарных расплавов, Дж; R — универсальная газовая постоянная; T — температура шлака, К.

Химические потенциалы компонентов 1, 2 и 3 в расплаве имеют следующий вид:

$$\mu_1 = kT \ln x_1 + (x_2^2 + x_2 x_3) Q'_{12} + (x_2^3 + x_2^2 x_3 - x_1 x_2^2) Q''_{12} + (x_2 x_3 + x_3^2) Q'_{13} + (x_2 x_3^2 + x_3^3 - x_1 x_3^2) Q''_{13} - x_2 x_3 Q'_{23} - 2x_2 x_3^2 Q''_{23}; \quad (4)$$

$$\mu_2 = kT \ln x_2 + (x_1^2 + x_1 x_3) Q'_{12} + (2x_1^2 x_2 + 2x_1 x_2 x_3) Q''_{12} - x_1 x_3 Q'_{13} - 2x_1 x_3^2 Q''_{13} + (x_1 x_3 + x_3^2) Q'_{23} + (x_1 x_3^2 + x_3^3 - x_2 x_3^2) Q''_{23}; \quad (5)$$

$$\mu_3 = kT \ln x_3 - x_1 x_2 Q'_{12} - 2x_1 x_2^2 Q''_{12} + (x_1^2 + x_1 x_2) Q'_{13} + (2x_1^2 x_3 + 2x_1 x_2 x_3) Q''_{13} + (x_1 x_2 + x_2^2) Q'_{23} + (2x_1 x_2 x_3 + 2x_2^2 x_3) Q''_{23}; \quad (6)$$

где k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-24}$ Дж/К.

Продифференцируем выражения (4)...(6) по l

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial l} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x_3} = \quad (7)$$

$$= kT \left[\frac{1}{x_1} - (3x_2 + x_3) \frac{Q'_{12}}{RT} + (2x_1 x_2 - 2x_2^2 x_3 - 5x_2^2 \frac{Q''_{12}}{RT} + (x_3 + x_2) \frac{Q'_{23}}{RT} + 2x_3(x_3 + 2x_2) \frac{Q''_{23}}{RT} - (3x_3 + x_2) \frac{Q'_{13}}{RT} + (2x_1 x_3 - 2x_2 x_3 - 5x_3^2 \frac{Q''_{13}}{RT}) \right] \frac{\partial x_1}{\partial l};$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial l} = \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_3} = \quad (8)$$

$$= kT \left[\frac{1}{x_2} - (3x_1 + x_3) \frac{Q'_{12}}{RT} + 2(x_1^2 + x_1 x_3 - x_2 x_3 - 3x_1 x_2) \frac{Q''_{12}}{RT} - (3x_3 + x_1) \frac{Q'_{23}}{RT} + (2x_2 x_3 - 5x_3^2 - 2x_1 x_3) \frac{Q''_{23}}{RT} + (x_1 + x_3) \frac{Q'_{13}}{RT} + 2(x_3^2 + 3x_1 x_3^2) \frac{Q''_{13}}{RT} \right] \frac{\partial x_2}{\partial l};$$

$$\frac{\partial \mu_3}{\partial l} = \frac{\partial \mu_3}{\partial x_3} - \frac{\partial \mu_3}{\partial x_1} - \frac{\partial \mu_3}{\partial x_2} = \quad (9)$$

$$= kT \left[\frac{1}{x_3} + (x_1 + x_2) \frac{Q'_{12}}{RT} + 2(x_2^2 + 2x_1 x_2) \frac{Q''_{12}}{RT} - (x_1 + 3x_2) \frac{Q'_{23}}{RT} + 2(x_2^2 + x_1 x_2 + x_1 x_3 - 3x_2 x_3) \frac{Q''_{23}}{RT} - (3x_1 + x_2) \frac{Q'_{13}}{RT} + 2(x_1^2 + x_1 x_2 - x_2 x_3 - 3x_1 x_3) \frac{Q''_{13}}{RT} \right] \frac{\partial x_3}{\partial l};$$

При условии $x_1 + x_2 + x_3 = \text{const}$ и $r_1 \approx r_2 \approx r_3$, вязкость чистых компонентов

$$\eta_1^0 = \frac{kT}{6\pi r_2 D}, \quad \eta_2^0 = \frac{kT}{6\pi r_3 D}, \quad \eta_3^0 = \frac{kT}{6\pi r_1 D}. \quad (10)$$

Подставляя значение производных (7)...(9) в формулу (2) и учитывая (10), можно описать вяз-

кость расплавов, единицы текучести которых либо вообще не изменяются либо претерпевают незначительные изменения.

Рассмотрим солеоксидную систему CaO–CaF₂–Al₂O₃. Объем и радиус дырок, возникающих при плавлении шлаков (составы шлаков указаны в табл. 1), можно оценить по уравнению [10]

$$V_d = 0,68 \left(\frac{kT}{\sigma} \right)^{3/2} = \frac{4}{3} \pi r_d^3, \quad (11)$$

где σ — поверхностное натяжение шлаков, Н/м; r_d — радиус дырок, имеющий вид

$$r_d^3 = \frac{3 \cdot 0,68 (kT/\sigma)^{3/2}}{4\pi} \text{ (м)}. \quad (12)$$

Поверхностное натяжение шлаков $\sigma_1 = 0,35$; $\sigma_2 = 0,42$; $\sigma_3 = 0,34$ Н/м при температуре 1873 К [4]. Таким образом, по опытным данным поверхностного натяжения и формуле (12) находим радиус дырок r_d , необходимых для вязкого течения (табл. 1).

У всех составов шлаков значения радиуса дырок оказываются близкими ($r_d = 0,135 \dots 0,15$ нм) размерам иона кислорода ($r = 0,132$ нм), единицами вязкого течения являются одноатомные ионы, т. е. данные шлаки относятся к неассоциированным жидкостям и к ним применима теория Ван-Лаара.

Поскольку теоретические единицы вязкого течения неизменны при всех температурах, зависимость коэффициентов вязкости фторида и оксидов можно получить экстраполяцией политемпературных данных чистых компонентов, построенных в системе координат $\lg \eta = f(1/T)$.

Полученные экстраполяцией значения

$$\lg \eta_{\text{CaO}}^0 = \frac{7050}{T} - 5,22, \quad (13)$$

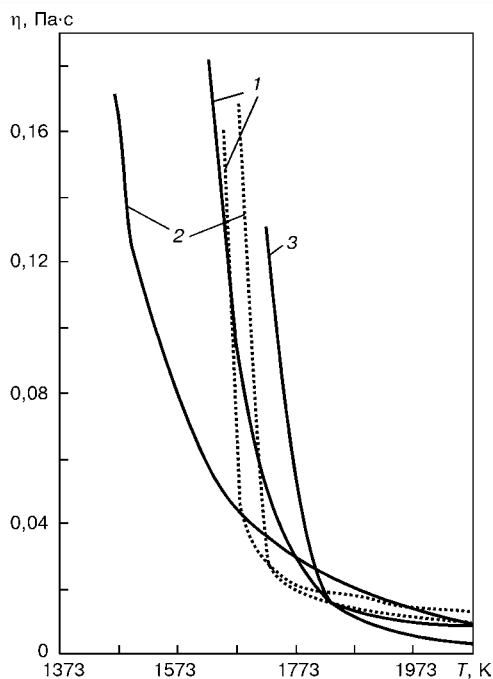
$$\lg \eta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = \frac{14030}{T} - 8,78, \quad (14)$$

$$\lg \eta_{\text{CaF}_2}^0 = \frac{3850}{T} - 3,62 \quad (15)$$

представляют собой коэффициенты вязкости гипотетических оксидов и фторидов, способных образовывать жидкие растворы во всем интервале составов при температурах, меньших температур плавления реальных оксидов. Несмотря на это, их использование обеспечивает необходимые значения коэффициентов вязкости расплавов при температурах, меньших температур плавления чистых компонентов.

Таблица 1. Состав шлаков и радиус дырок, возникающих при плавлении шлаков

№ состава	Содержание компонентов, % мас.	r_d , нм
1	60CaF ₂ –7CaO–33Al ₂ O ₃	0,148
2	20CaF ₂ –55CaO–25Al ₂ O ₃	0,135
3	65CaF ₂ –10CaO–25Al ₂ O ₃	0,150



Температурные зависимости динамической вязкости η сварочных шлаков системы CaO–CaF₂–Al₂O₃ для флюса состава АНФ-6 (кривая 1), АНФ-23 (2) и 20 % CaF₂–55 % CaO–25% Al₂O₃ (3): сплошные кривые — расчетные данные по формуле (2), точечные — эксперимент по [11]

Параметры взаимодействия для бинарных систем определяли из диаграмм состояния по уравнениям:

$$RT \ln \frac{x_1'}{x_1} + [(x_2')^2 - (x_2'')^2] (Q'_{ij} - Q''_{ij}) + [(x_2')^3 - (x_2'')^3] 2Q''_{ij} = 0, \quad (16)$$

$$RT \frac{x_2''}{x_2} + [(x_1'')^2 - (x_1')^2] (Q'_{ij} + 2Q''_{ij}) - [(x_1'')^3 - (x_1')^3] 2Q''_{ij} = 0, \quad (17)$$

где $x_1' + x_2' = 1$, $x_1'' + x_2'' = 1$, x_1' и x_2'' — мольные доли компонентов (верхний индекс — номер фазы, нижний — компонента).

В табл. 2 приведены опытные и расчетные данные вязкости шлаков системы CaO–CaF₂–Al₂O₃. Отклонение расчетных политерм вязкости шлаков АНФ-6 и АНФ-23 от экспериментальных данных также обусловлено тем, что реальные шлаки АНФ-6 и АНФ-23 содержат в своем составе до 3 % SiO₂, который не учитывается в расчетах. Таким образом с помощью теоретических формул можно описывать вязкость оксидно-фторидных расплавов. Очевидно, что вязкость расплава зависит как от размера и формы отдельных молекул и образованных ими комплексов, так и от прочности межмолекулярных связей, а в случае образования комплексов также от соотношения прочности свя-

Таблица 2. Опытные и расчетные данные вязкости шлаков системы CaO–CaF₂–Al₂O₃

Состав, массовая доля элементов, %	Температура, °С	Вязкость, Па·с	
		расчетная	опытная
60CaF ₂ –7CaO–33Al ₂ O ₃ (АНФ-6)	1400	0,0945	0,40 [11]
	1500	0,0299	0,33 [11]
	1600	0,0121	0,031 [11]
20CaF ₂ –55CaO–25Al ₂ O ₃	1400	0,285	0,15 [4]
	1500	0,056	0,08 [4]
	1600	0,0216	0,08 [4]
65CaF ₂ –10CaO–25Al ₂ O ₃ (АНФ-23)	1400	0,045	0,10 [11]
	1500	0,0307	0,03 [11]
	1600	0,0205	0,03 [11]

зей между молекулами внутри и вне комплекса. Для исследуемой системы CaO–CaF₂–Al₂O₃ по данным вязкости можно предположить, что в выбранных точках системы комплексообразование не происходит.

В заключение стоит отметить, что теория Ван-Лаара и метод Мелвин-Хьюза позволяют проводить оценку динамической вязкости трехкомпонентных солеоксидных систем. Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных свидетельствуют о пригодности использования разработанной методики для предварительного теоретического исследования вязкости шлаковых систем.

1. Попель С. И. Теория металлургических процессов. — М.: ВИНТИ, 1971. — 132 с.
2. Попель С. И., Павлов В. В. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик: Кабард.-Балкар. кн. изд-во, 1965. — С. 46–60.
3. Изучение свойств шлаковых расплавов применительно к обоснованию составов сварочных флюсов: Ч. 1. Структура // В. Г. Кузьменко, В. И. Галинич, В. С. Токарев и др. // Автомат. сварка. — 1999. — № 11. — С. 38–41.
4. Подгаецкий В. В., Кузьменко В. Г. Сварочные шлаки. — Киев: Наук. думка, 1988. — 256 с.
5. Соколов Л. Н., Байдов В. В., Куни Л. Л. Об особенностях строения поверхностного слоя шлаковых расплавов // Теория металлург. процессов. — 1974. — № 2. — С. 87–90.
6. Любимов А. П., Гвоздева Л. И. Теория свободного объема // Журн. физ. химии. — 2000. — №2. — С. 247–250.
7. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. — М.: Изд-во иностр. лит., 1948. — 583 с.
8. McAllister R. A. Application of eiring's theory for evaluation of kinematic viscosity of binary systems // J. Analytic Chemistry. — 1960. — 6, № 3. — P. 427.
9. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Кн. 2 / Пер. с англ. под ред. Я. И. Герасимова. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962. — 1148 с.
10. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов: Ч. 2. Взаимодействие с участием расплавов. — М.: Металлургия, 1966. — 704 с.
11. Жмюидин Г. И., Молдавский О. Д. Вязкость фторсодержащих расплавов // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. — 1970. — № 1. — С. 70–73.

Van-Laar theory and Melvin-Huse methods were the basis to develop the procedure of evaluation of dynamic viscosity of three-component salt-oxide systems. The possibility of preliminary theoretical investigation of the viscosity of slag systems is demonstrated.

Поступила в редакцию 31.10.2002