
РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}$, ГДЕ R – Na И K С ДОБАВКАМИ CaO, MgO, FeO ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2021 г. С. К. Вильданов^{1, 2, *}

¹*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский проспект, 4, Москва, 119049 Россия*

²*ООО “ОгнеупорТрейдГрупп”, ул. Сурикова, 24, Москва, 125028 Россия*

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

Поступила в редакцию 13.11.2020 г.

После доработки 21.12.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Рассчитана вязкость и теплопроводность многокомпонентных стеклообразующих оксидных смесей $\text{SiO}_2\text{--MgO--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO--K}_2\text{O--Na}_2\text{O}$ на основе диоксида кремния. Построены политермы вязкости в температурном интервале 1798–1973 К. Теплопроводность рассчитана при температуре 1823 К. Показано, что вязкость оксидных растворов удовлетворительно описывается соотношением, учитывающим вязкость соответствующих двухкомпонентных систем $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$. Расчетные формулы для вязкости и теплопроводности получены на основе предположения о наличии в жидкой оксидной фазе только простых катионов металлов и анионов кислорода.

Ключевые слова: вязкость, теплопроводность, стеклообразующая оксидная смесь, стеклообразующий оксидный раствор, стеклообразующий расплав, стекло, температура, состав

DOI: 10.31857/S0132665121030136

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее распространение, в частности, в металлургии, приобретают неорганические материалы на основе природных кремнеземсодержащих пород, например, перлитов с добавками зол от сжигания энергетических углей; такие смеси будем называть стеклообразующей оксидной смесью [1–3]. Подобные материалы являются основой так называемых теплоизолирующих смесей [4–8]. Результатом действия таких смесей является сохранение физического тепла жидкого металла, находящегося в различных футерованных емкостях, защита его от вторичного окисления кислородом воздуха и ассимиляция нежелательных неметаллических включений в жидком металле. Указанные смеси подаются непосредственно на поверхность металлического расплава в порошкообразном состоянии. В процессе взаимодействия с металлическим расплавом неорганические ингредиенты смесей плавятся, образуя оксидные растворы. В твердой фазе такие оксидные растворы будем называть стеклообразующими оксидными растворами, а в жидкой фазе – стеклообразующими расплавами. При этом образуется в общем случае слоистая структура, состоящая из стеклообразующего расплава, двухфазной области и стеклообразующей оксидной смеси. Каждая из образованных фаз выполняет определенную функцию. Стеклообразующий расплав в большей степени выполняет функцию защиты жидкого металла от воздействия окислительной

Таблица 1. Химический состав стекол, мас. %, по синтезу

Номер состава	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	Na ₂ O
1	77.1	0.9	0.9	13.7	0.8	3.8	2.1
2	75.9	1.0	1.2	14.0	1.1	3.7	2.5
3	74.2	1.1	1.1	15.8	1.2	3.7	2.4

газовой фазы и поглощения неметаллических включений, в меньшей степени выполняет функцию теплоизолятора. Твердая фаза выполняет функцию эффективного теплоизолятора, уменьшающего скорость охлаждения жидкого металла. Важнейшими свойствами таких материалов в жидкой и твердой фазах являются вязкость и теплопроводность. Эти свойства системы SiO₂–Al₂O₃–R₂O с добавками CaO, MgO, FeO исследованы недостаточно [9–11].

ВЯЗКОСТЬ

Химический состав (массовая доля, %) стеклообразующих оксидных растворов приведен в табл. 1. Составы выбраны таким образом, что в них увеличивается суммарная концентрация ингредиентов, снижающих вязкость, или, что то же самое, – снижается концентрация SiO₂. Диапазон концентраций ингредиентов соответствует данным результатов химического анализа проб, отобранных из промежуточного ковша в зависимости от времени (от момента отбора в начале разливки (состав 1) до завершающего момента разливки (состав 3)).

Как видно из данных табл. 1, все оксидные растворы представляют собой стеклообразные материалы (стекла). Исследованию вязкости стекол посвящено значительное количество работ. В их числе работы, в которых исследована вязкость чистого диоксида кремния, например, [12–14] и работы, в которых исследована вязкость стекол на основе диоксида кремния [15–18]. Анализ работ показывает, что вязкость стеклообразующих оксидных растворов указанного химического состава в высокотемпературном диапазоне исследована недостаточно [11, 19, 20]. Нами предпринята попытка теоретического расчета вязкости, основанного на экспериментальных данных по вязкости соответствующих двухкомпонентных систем SiO₂–Me_xO_y.

Предположим, что вязкость оксидного раствора как функция его химического состава и температуры $\eta(X, T)$ представима в виде произведения двух функций: $\eta(X)$ – вязкости, зависящей только от химического состава и $\eta(T)$ – вязкости, зависящей только от температуры [21]. Функционально такую зависимость будем искать в виде:

$$\eta = (X, T) = \eta(X)\eta(T), \quad (1)$$

где: $\eta(X)$ компонента вязкости, зависящая от состава; $\eta(T)$ компонента вязкости, зависящая от температуры.

Охарактеризуем химический состав изучаемых оксидных растворов ионной долей соответствующих катионов, поскольку данная система является раствором с общим анионом. Под ионной долей x_i подразумеваем отношение числа ионов данного сорта n_i к общему числу ионов $\sum_{i=0}^k n_i$ того же знака. При таком выражении концентрации, ионная доля анионов кислорода тождественно равна 1.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}. \quad (2)$$

Зависимость вязкости $\eta(X)$ будем искать в виде полинома:

$$\sum_{i=0}^n a_{n-i} x^i, \quad (3)$$

где: a_0, \dots, a_n действительные числа, $a_0 \neq 0$; n – целое число.

Для вязкости $\eta_2(X)$ 2-х компонентного оксидного раствора и вязкости $\eta_3(X)$ 3-х компонентного оксидного раствора предложенные расчетные формулы принимают вид:

$$\eta_2(X) = a_0 x_1^2 \eta_{11 \text{ чист.}} + a_1 x_1 x_2 \eta_{12 \text{ изб.}} + a_2 x_1 x_2 \eta_{21 \text{ изб.}} + a_3 x_2^2 \eta_{22 \text{ чист.}}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \eta_3(X) = & a_0 x_1^3 \eta_{11 \text{ чист.}} + a_1 x_1 x_2 \eta_{12 \text{ изб.}} + a_2 x_1 x_2 \eta_{13 \text{ изб.}} + a_3 x_2 x_2 \eta_{21 \text{ изб.}} + a_4 x_2^2 \eta_{22 \text{ чист.}} + \\ & + a_5 x_2 x_3 \eta_{23 \text{ изб.}} + a_6 x_3 x_2 \eta_{31 \text{ изб.}} + a_7 x_3 x_2 \eta_{32 \text{ изб.}} + a_8 x_3^2 \eta_{33 \text{ чист.}} \end{aligned} \quad (5)$$

Учитывая, что $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, полагая $\eta_{ij \text{ изб.}} = ((\eta_{ij \text{ чист.}} - \eta_{ij \text{ эксп.}}), x_i x_j \eta_{ij \text{ изб.}} = x_i x_j \eta_{ji \text{ изб.}}$. полагая далее $\eta_{22} \ll 1, \eta_{33} \ll 1, x_2 x_3 \ll 1$, после некоторых преобразований приходим к соотношению:

$$\eta_3(X) = a_1 x_1 \eta_{11 \text{ чист.}} - \Theta [x_1 x_2 (\eta_{11 \text{ чист.}} - \eta_{12 \text{ эксп.}}) + x_1 x_3 (\eta_{11 \text{ чист.}} - \eta_{13 \text{ эксп.}})]. \quad (6)$$

Применяя данный результат к стеклообразующему расплаву, содержащему k катионов, получим выражение для вязкости как функции состава в виде многочлена первой степени вида:

$$\begin{aligned} \eta_k(X) = & a_{00} x_1 \eta_{11} + \dots + a_{kk} x_k \eta_{kk} - \Theta_1 [x_1 x_2 (\eta_{11} - \eta_{12 \text{ эксп.}}) + \dots + x_1 x_k (\eta_{11} - \eta_{1k \text{ эксп.}}) + \\ & + x_1 x_3 (\eta_{22} - \eta_{23 \text{ эксп.}}) + \dots + x_2 x_k (\eta_{22} - \eta_{2k \text{ эксп.}}) + x_{k-1} x_k (\eta_{(k-1)(k-1)} - \eta_{(k-1)k \text{ эксп.}})], \end{aligned} \quad (7)$$

где η_{11} вязкость чистой жидкой SiO_2 ; $\eta_{ii \text{ чист.}}$ вязкость чистого второго компонента жидкого двухкомпонентного раствора, $i \neq 1$; $\eta_{ij \text{ эксп.}}$ экспериментальная вязкость двухкомпонентных систем; $\eta_{ij \text{ изб.}}$ и $\eta_{ji \text{ изб.}}$ – избыточные вязкости, связанные с взаимным расположением катионов; $a_0, a_{00}, a_{kk}, \Theta, \Theta_1$ – числовые коэффициенты; a_0, a_{00}, a_{kk} близки к 1; x_k – ионные доли катионов оксидного раствора.

Так как все вязкости чистых оксидов $\eta_{(k-1)(k-1)} < 1, k > 2$, для изучаемого 7-ми компонентного оксидного раствора расчетная формула принимает вид:

$$\begin{aligned} \eta_7(X) = & x_1 \eta_{11} - \Theta_1 [x_1 x_2 (\eta_{11} - \eta_{12 \text{ эксп.}}) + x_1 x_3 (\eta_{11} - \eta_{13 \text{ эксп.}}) + x_1 x_4 (\eta_{11} - \eta_{14 \text{ эксп.}}) + \\ & + x_1 x_5 (\eta_{11} - \eta_{15 \text{ эксп.}}) + x_1 x_6 (\eta_{11} - \eta_{16 \text{ эксп.}}) + x_1 x_7 (\eta_{11} - \eta_{17 \text{ эксп.}})], \end{aligned} \quad (8)$$

где: $\eta_{12 \text{ эксп.}}, \dots, \eta_{17k \text{ эксп.}}$ – экспериментальные значения вязкостей двухкомпонентных систем $\text{Me}_x \text{O}_y$.

Вязкость как функция температуры для большинства простых жидкостей и ряда сложных жидких растворов удовлетворительно описывается соотношением вида:

$$\eta(T) = A_{ij} e^{\frac{W_{ij}}{kT}}, \quad (9)$$

где A_{ij} – коэффициент, имеющий размерность вязкости, в общем случае зависящий от состава ионного раствора; W_{ij} некоторая суммарная энергия активации для растворов, зависящая от состава ионного раствора; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Физический смысл энергии W_{ij} ($i = 1, \dots, k; j = 1, \dots, k - 1$) для жидкого раствора, согласно [21], состоит в том, что эта суммарная энергия активации. Часть этой энер-

гии необходима для образования свободного объема в жидкости, например, дырки некоторых минимальных размеров. Другая часть энергии обеспечивает перемещение в нее структурных единиц раствора – катионов. Эта энергия также зависит от температуры раствора и концентрации участвующих в тепловом движении частиц раствора – ионов $W_{ij} = f(T, x_1, \dots, x_k)$. Ее зависимость от концентрации многокомпонентных оксидных растворов носит, по-видимому, сложный нелинейный характер. Ниже будет показано, что для двухкомпонентных растворов эта зависимость может быть описана линейной функцией $W_{ij} = mx_i + b$, где: x_i – ионная доля, например, второго катиона двухкомпонентной системы, m, b – постоянные. Что касается зависимости энергии W_{ij} от температуры, отметим следующее. Исследуемый температурный интервал составляет 125°C и относится к высокотемпературной области, где оксидный раствор находится в жидкой фазе. Учитывая эти условия, будем считать энергию не зависящей от температуры.

Комбинируя соотношения (8) и (9), будем иметь:

$$\eta_7(X, T) = x_1 A_{11} e^{\frac{W_{11}}{kT}} - \Theta_1 [x_1 x_2 \left(A_{11} e^{\frac{W_{11}}{kT}} - A_{12 \text{эксп.}} e^{\frac{W_{12 \text{эксп.}}}{kT}} \right) + \dots + x_1 x_7 \left(A_{11} e^{\frac{W_{11}}{kT}} - A_{17 \text{эксп.}} e^{\frac{W_{17 \text{эксп.}}}{kT}} \right)]. \quad (10)$$

Здесь, как и прежде, энергии w_{11}, \dots, w_{kk} будем отождествлять с энергиями активации для чистых жидких оксидов. Их значения не зависят от состава и, предположительно, не зависят от температуры. Энергии $w_{12 \text{эксп.}}, \dots, w_{1k \text{эксп.}}, w_{23 \text{эксп.}}, \dots, w_{2k \text{эксп.}}, \dots, w_{(k-1)k \text{эксп.}}$ отождествляются с энергиями активации соответствующих двухкомпонентных систем, значения которых зависят только от состава. Значения предэкспоненциальных множителей $A_{12 \text{эксп.}}, \dots, A_{1k \text{эксп.}}$ также являются функциями, зависящими от химического состава двухкомпонентного оксидного раствора.

Регрессионный анализ экспериментальных данных вязкости двухкомпонентных оксидных систем как функции химического состава [22–26] позволил установить соответствующие зависимости энергий активации и предэкспоненциальных множителей от концентрации второго компонента. Полученные зависимости представлены в табл. 2.

В окончательном виде для одного моля расчетная формула принимает вид:

$$\eta_7(X, T) = x_1 A_{11} e^{\frac{W_{11}}{RT}} - \Theta_1 [x_1 x_2 \left(A_{11} e^{\frac{W_{11}}{RT}} - A(x_2)_{12 \text{эксп.}} e^{\frac{W(x_2)_{12 \text{эксп.}}}{RT}} \right) + \dots + x_1 x_7 \left(A_{11} e^{\frac{W_{11}}{RT}} - A(x_7)_{17 \text{эксп.}} e^{\frac{W(x_7)_{17 \text{эксп.}}}{RT}} \right)]. \quad (11)$$

Необходимо заметить, что коэффициент Θ_1 не является строгой константой. Его значения в зависимости от температуры изменяются приблизительно линейно от значения, равного 3.85 при 1798 К, до 3.90 при 1973 К.

Расчетные политермы вязкости исследуемых стеклообразующих расплавов и сравнительные политермы вязкости близких по химическому составу стеклообразующих расплавов перлита, обсидиана и полевого шпата, рассчитанные экстраполяцией на изучаемый температурный диапазон, показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1, исследуемые стеклообразующие расплавы являются сильновязкими жидкостями. При температуре 1798 К вязкость составляет более 50000 Пз.

Таблица 2. Результаты регрессионного анализа

Система $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$	Вид функции		Уравнение регрессии		Выборочный коэфф. Корр. R		Дисперсия S_x		Дисперсия S_y	
	A_{ij}	W'_{ij}	A_{ij}	W'_{ij}	A_{ij}	W'_{ij}	x_i	A_{ij}	A_{ij}	W'_{ij}
$\text{SiO}_2\text{--MgO}$	$y = bx^a$	$y = ax + b$	$\ln(A_{12}) = 21.53x_2 - 15.81$	$W'_{12} = -20.5522x_2 + 12.6306$	0.98	-0.99	0.18	$\ln(A_{12})$	3.87	36121
$\text{SiO}_2\text{--CaO}$	$\ln y = 1/(ax + b)$	$y = 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{13}) = -0.067x_3 - 0.067$	$1/W'_{13} = 0.0000035x_3 + 0.0000078$	-0.96	0.99	0.22	$\ln(A_{13})$	0.02	39128
$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$	$y = ax + b$	$y = ax + b$	$A_{14} = -3.27 \times 10^{-7}x_4 + 1.35 \times 10^{-8}$	$W'_{14} = -143073x_4 + 12.6235$	-0.76	-0.99	0.07	3.1×10^{-8}		42797
$\text{SiO}_2\text{--FeO}$	$y = bx^a$	$y = ax + b$	$\ln(A_{15}) = 20.30x_5 - 15.47$	$W'_{15} = -185041x_5 + 12.4289$	0.97	-0.98	0.27	$\ln(A_{15})$	5.66	50982
$\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$	$\ln y = 1/(ax + b)$	$y = 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{16}) = -0.476x_6 - 0.097$	$1/W'_{16} = 0.000058x_6 + 0.000008$	-0.87	0.94	0.10	$1/\ln(A_{16})$	0.06	$1/W'_{16}$ 6.4×10^{-6}
$\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$	$\ln y = 1/(ax + b)$	$y = 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{17}) = -0.442x_7 - 0.06$	$1/W'_{17} = 0.000061x_7 + 0.000008$	-0.99	0.99	0.14	$1/\ln(A_{17})$	0.06	$1/W'_{17}$ 8×10^{-6}

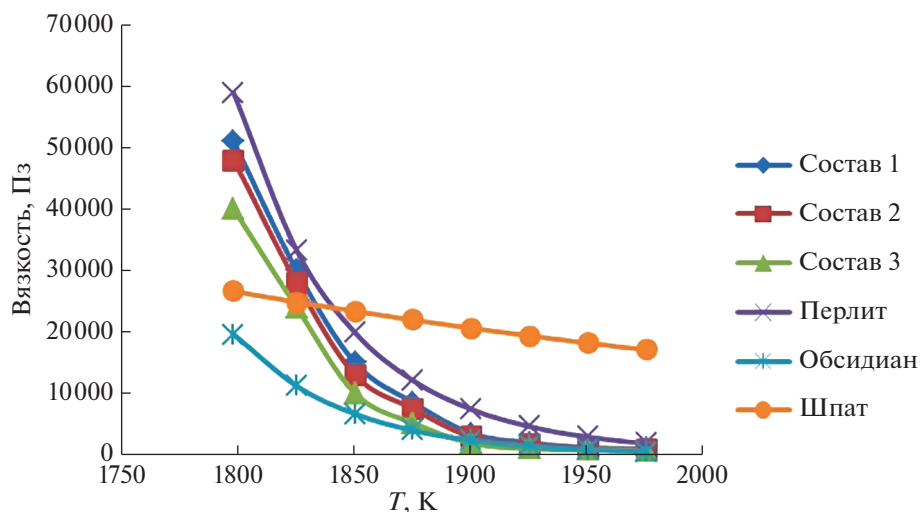


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости стеклообразующих расплавов.

Увеличение температуры приводит к значительному снижению вязкости, и при температуре 1975 К значение вязкости становится равным приблизительно 1000 Па·с.

Из наиболее близких по ингредиентному содержанию и концентрации составов, вязкость которых была исследована экспериментально, можно отметить работы [20, 27, 28]. В указанных работах экспериментальные значения вязкости ограничены сравнительно невысокими температурами. В работе [20] исследование вязкости обсидиана ограничено значениями температуры — до 1100°C (1373 К). В работе [27] исследование вязкости закарпатского перлита ограничено значениями температуры — до 1327°C (1600 К). В работе [28] исследование вязкости расплава полевого шпата ограничено значениями температуры — до 1375°C (1648 К). Сравнение оказывается возможным только при выполнении экстраполяции экспериментальных данных на изучаемый нами температурный интервал. Вязкость обсидиана состава $\text{SiO}_2 - 76.12$, $\text{TiO}_2 - 0.11$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 13.37$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.36$, $\text{FeO} - 0.38$, $\text{MnO} - 0.07$, $\text{MgO} - 0.06$, $\text{CaO} - 0.64$, $\text{K}_2\text{O} - 4.83$, $\text{Na}_2\text{O} - 4.06$, $\text{H}_2\text{O} - 0.1$ в исследуемом интервале температур описывается линейной функцией вида: $\lg \eta = -0.009T + 20.475$. Экстраполяция значений вязкости на изучаемый нами интервал дает для граничных температур величины 19 600 Па·с (1798 К) и 500 Па·с (1975 К). Для закарпатского перлита состава $\text{SiO}_2 - 74.48$, $\text{TiO}_2 - 0.17$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 14.02$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.71$, $\text{FeO} - 0.36$, $\text{CaO} - 1.35$, $\text{MgO} - 0.36$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - 5.64$ автор [27] приводит уравнение зависимости вязкости (Па·с) перлита от температуры: $\lg \eta = A + B/T$, где: $A = -11.99$, $B = 30125$. Значения вязкости, рассчитанные по указанной формуле для температур 1798 и 1975 К составляют 58000 Па·с и 1900 Па·с соответственно, что находится в удовлетворительном согласии с нашими расчетными данными. Вязкость полевого шпата состава $\text{Na}_2\text{O} - 5.6$, $\text{K}_2\text{O} - 4.4$, $\text{CaO} - 0.8$, $\text{MgO} - 0.2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.06$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 14.0$, $\text{SiO}_2 - 73.7$ в диапазоне температур 1275°C (1548 К)–1375°C (1648 К) описывается функцией вида $\eta = AB^T$, где: $A = 2400000$, $B = 0.9975$, T — температура, К. Экстраполированные значения вязкости в граничных точках исследуемого нами диапазона температур равны 27000 Па·с (1798 К) и 17000 Па·с (1975 К). В этом случае, удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений вязкости имеет место только в интервале температур 1800–1850 К.

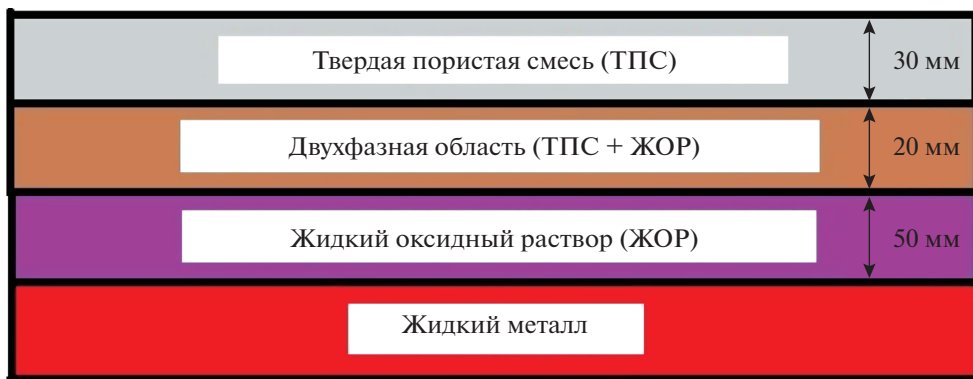


Рис. 2. Последовательность образования слоев над металлическим расплавом в процессе подачи стеклообразующей оксидной смеси.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Пакетированную по 10 кг в пакете порошкообразную теплоизолирующую оксидную смесь подают на открытую поверхность жидкого металла в промежуточном ковше. При этом смесь “растекается” по поверхности металлического расплава, образуя равномерный слой. Толщина слоя составляет приблизительно 10 см. По истечении времени на границе раздела фаз “металлический расплав—оксидная смесь” происходит плавление смеси. Рассмотрим следующую модель, включающую последовательность образования слоев над металлическим расплавом в процессе подачи оксидной смеси. Первый слой — стеклообразующий расплав — образуется при плавлении смеси и расположен над металлическим расплавом. Над ним располагается двухфазный слой, состоящий из стеклообразующего расплава и не растворившихся компонентов смеси. Третий слой представляет собой исходную стеклообразующую смесь (рис. 2).

Рассчитаем теплопроводность каждого слоя λ_i суммарную эффективную теплопроводность $\lambda_{эф.}$ Вт/м К. Расчет выполнен для состава № 1.

Можем записать:

$$\lambda_{эф.} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \quad (12)$$

где λ_1 — теплопроводность жидкого оксидного раствора; λ_2 — теплопроводность двухфазной области; λ_3 — теплопроводность твердой пористой смеси.

Согласно [29], рассматривая оксидный раствор как катионно-анионную смесь катионов кремния, алюминия, магния, кальция и натрия и т.д. и анионов кислорода, теплопроводность жидкого оксидного раствора можно вычислить по приближенному соотношению:

$$\lambda_1 = \prod_{i=1}^k \lambda_{ж. i}^{x_i}, \quad (13)$$

где $\lambda_{ж. i}$ — теплопроводность i -го компонента жидкого оксидного раствора в форме чистого оксида; x_i — ионная доля i -го катиона в оксидном растворе.

В табл. 3 приведены экстраполированные значения теплопроводности чистых оксидов, составляющих жидкий оксидный раствор, взятых из [30–34], и ионные доли соответствующих катионов оксидного раствора. Экстраполяция выполнена при температуре 1823 К. Ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных по темпера-

Таблица 3. Теплопроводность оксидов при температуре 1823 К и ионные доли катионов в оксидном растворе

$\lambda_{ж,1}$ SiO ₂	$\lambda_{ж,2}$ MgO	$\lambda_{ж,3}$ CaO	$\lambda_{ж,4}$ Al ₂ O ₃	$\lambda_{ж,5}$ FeO	x_1	x_5	x_3	x_4	x_5
4.5	7.0	6.5	4.2	4.0	0.803	0.014	0.009	0.168	0.008

Таблица 4. Теплопроводность фаз и их объемная доля при температуре 1823 К

$\lambda_{ф1}$	$\lambda_{ф2}$	$\lambda_{ф3}$	$\lambda_{ф4}$	$\lambda_{ф5}$	$\lambda_{ф6}$	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6
4.50	6.90	8.10	8.30	8.60	0.10	0.47	0.09	0.02	0.01	0.01	0.40

турным зависимостям теплопроводности оксидов Na₂O и K₂O их значения теплопроводности в расчетах не учитывали.

Теплопроводность жидкого оксидного раствора выразится:

$$\lambda_1 = \lambda_{ж,1}^{x_1} \lambda_{ж,2}^{x_2} \lambda_{ж,3}^{x_3} \lambda_{ж,4}^{x_4} \lambda_{ж,5}^{x_5} \quad (14)$$

Значение теплопроводности будет равно

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 4.5^{0.803} \times 7.0^{0.014} \times 6.5^{0.009} \times 4.2^{0.168} \times 4.0^{0.008} = \\ &= 3.35 \times 1.03 \times 1.02 \times 1.27 \times 1.01 = 4.51 \text{ Вт/м К.} \end{aligned}$$

Оксидная смесь является порошкообразным пористым материалом, а температура применения смеси весьма значительна. Составляющая суммы λ_3 , в свою очередь, есть сумма теплопроводностей:

$$\lambda_3 = \lambda^* + \lambda_{конв.} \quad (15)$$

где: λ^* – теплопроводность смеси в отсутствие конвекции; $\lambda_{конв.}$ – конвективная составляющая теплопроводности смеси в горизонтальном слое.

Согласно [33], для многокомпонентных огнеупорных систем, в которых теплопроводности отдельных составляющих отличаются не более, чем в 10 раз, λ^* можно представить в виде произведения:

$$\lambda^* = \prod_{i=1}^k \lambda_i^{v_i} \quad (16)$$

где: λ_i – теплопроводность i -й компоненты смеси; v_i – объемная концентрация i -й компоненты смеси.

Для составов, приведенных в табл. 1, примем, что весь Al₂O₃ присутствует в смеси в виде муллита Al₆Si₂O₁₃; CaO в виде CaSiO₃; MgO в виде MgSiO₃; FeO в виде фаялита Fe₂SiO₄; газовая фаза в виде воздуха. Остальная стекловидная фаза – SiO₂. В расчетах не учитывали концентрацию оксидов натрия и калия. Для этого состава соотношение (16) выразится:

$$\lambda^* = \lambda_{ф1}^{v_1} \lambda_{ф2}^{v_2} \lambda_{ф3}^{v_3} \lambda_{ф4}^{v_4} \lambda_{ф5}^{v_5} \lambda_{ф6}^{v_6} \quad (17)$$

где: $\lambda_{фi}$, v_i – теплопроводности и объемные доли SiO₂, Al₆Si₂O₁₃, CaSiO₃, MgSiO₃, Fe₂SiO₄, воздуха соответственно (табл. 4).

В табл. 4 приведены расчетные значения теплопроводности фаз и их объемные доли.

Расчет λ^* и $T = 1823$ К дает величину

$$\lambda^* = 4.5^{0.47} \times 6.9^{0.09} \times 8.1^{0.02} \times 8.3^{0.01} \times 8.6^{0.01} \times 0.1^{0.4} = 1.05 \text{ Вт/м К.}$$

Таблица 5. Результаты расчета параметров критериальных уравнений и значение конвективной составляющей теплопроводности

Gr	Da	Pr*	Ra*	Nu*	$\lambda_{\text{конв.}}$
6.3×10^7	10^{-4}	18.1×10^{-3}	114.30	2.80	2.94

Для проведения оценки величины $\lambda_{\text{конв.}}$ комплексной смеси нам понадобится анализ критериальных уравнений. Согласно [33, 35], в слое пористого материала, к которому относится смесь, расположенного горизонтально к источнику тепла (жидкий металлический расплав), естественная конвекция может развиваться при значении критерия Релея $Ra > Ra_{\text{кр.}} = 40$. Оценку этой величины для нашего случая дает соотношение

$$Ra^* = Gr \cdot Pr^* \cdot Da, \quad (18)$$

где: Ra^* – модифицированный критерий Релея; $Gr = \frac{g\beta\Delta T\delta^3}{\nu^2}$ критерий Грасгоффа;

$Pr^* = \frac{\nu}{a^*}$ модифицированный критерий Прандтля; $Da = \frac{K}{\delta^2}$ критерий Дарси;

$a^* = \frac{\lambda^*}{C_p \rho_{\text{каж.}}}$; c_p – теплоемкость; $\rho_{\text{каж.}} = \frac{MP}{RT}$ – кажущаяся плотность газа; $\beta = 1/T$; $g = 9.8 \text{ м/с}^2$; K – газопроницаемость; ν – кинематическая вязкость воздуха; δ – толщина слоя смеси; M – молекулярная масса воздуха.

Для дальнейшего расчета примем $\lambda^* = 1.05 \text{ Вт/м К}$; газопроницаемость слоя $K = 10^{-6} \text{ м}^2$; $M = 0.029 \text{ кг}$; $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Дж/кмоль К}$; $P = 10^5 \text{ Па}$; кинематическая вязкость воздуха при 1823 К $\nu = 11.8 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; кажущаяся плотность воздуха при 1823 К $\rho_{\text{каж.}} = 0.191 \text{ кг/м}^3$; $\delta = 0.1 \text{ м}$; значение модифицированного критерия Nu* при $40 < Ra^* < 400$, равно $Nu^* = 0.4\sqrt{Ra^*} - 1.5$. Конвективная теплопроводность выразится $\lambda_{\text{конв.}} = \lambda^* Nu^*$ [33, 36]. Результаты расчета сведены в табл. 5. Значение λ_3 будет равно: $\lambda_3 = 1.05 + 2.94 = 3.99 \text{ Вт/м К}$. Теплопроводность двухфазной области λ_2 можно вычислить следующим образом. Пусть ϕ – объемная доля жидкой фазы в двухфазной области и $(1 - \phi)$ – объемная доля твердой фазы в двухфазной области, тогда теплопроводность λ_2 выразится:

$$\lambda_2 = \lambda_1\phi + \lambda_3(1 - \phi). \quad (19)$$

Значение теплопроводности двухфазной области для величины ϕ , равной, например, 0.5, будет равно: $\lambda_2 = 4.51 \times 0.5 + 3.99 \times 0.5 = 4.26 \text{ Вт/м К}$.

Когда зная теплопроводность оксидного раствора λ_1 , теплопроводность двухфазной области λ_2 – теплопроводность твердой пористой части смеси λ_3 , можно рассчитать распределение температур по слоям, образованным смесью.

Тепловой поток от поверхности металлического расплава выразится:

$$q = \frac{T_M - T_{\text{о.с.}}}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + \frac{\delta_3}{\lambda_3} + \frac{1}{\alpha}}, \quad (20)$$

где T_M – температура жидкого металла – 1550°C; $T_{\text{о.с.}}$ – температура окружающей среды – 20°C; δ_1 – толщина слоя оксидного раствора – 50 мм; δ_2 – толщина двухфазной области – 20 мм; δ_3 – толщина твердой пористой части – 30 мм; α – коэффициент теплоотдачи твердого пористого слоя в окружающую среду.

$$\alpha = \alpha_{\text{изл.}} + \alpha_{\text{кон.}} \quad (21)$$

где $\alpha_{\text{изл.}}$ теплоотдача излучением; $\alpha_{\text{кон.}}$ теплоотдача конвекцией.

Теплоотдачу излучением определим по соотношению

$$\alpha_{\text{изл.}} = 5.7\varepsilon \frac{\left(\frac{T_{\text{п.с.}} + 273}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_{\text{о.с.}} + 273}{100}\right)^4}{T_{\text{п.с.}} - T_{\text{о.с.}}}, \quad (22)$$

где 5.7 – коэффициент излучения абсолютно черного тела, Вт/(м² К); ε – степень черноты твердого пористого слоя – 0.9; $T_{\text{п.с.}}$ – температура поверхности твердого пористого слоя – 600°С.

Теплоотдача излучением составит: $\alpha_{\text{изл.}} = 5.7 \times 0.9((600 + 273)/100)^4 - ((20 + 273)/100)^4)/(250 - 20) = 50.7$ Вт/(м² К).

Теплоотдача конвекцией выразится:

$$\alpha_{\text{кон.}} = A\sqrt[4]{T_{\text{п.с.}} - T_{\text{о.с.}}}, \quad (23)$$

где А коэффициент для горизонтального слоя – 2.6.

Теплоотдача конвекцией составит: $\alpha_{\text{кон.}} = 2.6\sqrt[4]{600 - 20} = 12.8$ Вт/(м² К).

Коэффициент теплоотдачи твердого пористого слоя в окружающую среду равен

$$\alpha = 50.7 + 12.8 = 63.5 \text{ Вт/(м}^2 \text{ К)}.$$

Тепловой поток будет равен

$$q = \frac{1550 - 20}{\frac{0.05}{4.51} + \frac{0.02}{4.26} + \frac{0.03}{3.99} + \frac{1}{63.5}} = 38250 \text{ Вт/м}^2.$$

Распределение температур по слоям найдем по соотношению

$$T_{\text{нар. пов.}} = T_{\text{вн. пов.}} - q \frac{\delta_i}{\lambda_i}, \quad (24)$$

где $T_{\text{нар. пов.}}$ – температура наружной поверхности; $T_{\text{вн. пов.}}$ – температура внутренней поверхности; δ_i – толщина i -го слоя; λ_i – теплопроводность i -го слоя.

Температура T_1 оксидного раствора на границе с двухфазной областью

$$T_1 = 1550 - 38250(0.05/4.51) = 1129^\circ\text{С}.$$

Температура T_2 двухфазной области на границе с твердым пористым слоем

$$T_2 = 1129 - 38250(0.02/4.26) = 937^\circ\text{С}.$$

Температура T_3 вердой пористой части на границе с воздушной средой:

$$T_3 = 937 - 3825(0.03/3.99) = 631^\circ\text{С}.$$

Таким образом, мы получили удовлетворительную сходимость между измеренной температурой поверхности твердого пористого слоя и расчетной температурой.

На рис. 3 показано распределение температуры по слоям. Как видно из рис. 3 все три слоя смеси обладают эффективной теплоизолирующей способностью.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета вязкости были выбраны три состава оксидных растворов, в которых суммарное количество оксидов за исключением диоксида кремния возрастает, или, что то же самое, уменьшается содержание диоксида кремния. Видно, что уменьшение концентрации диоксида кремния приводит к снижению вязкости во всем температурном диапазоне исследования.

Обоснованность представления вязкости оксидного раствора как произведения двух функций, одна из которых зависит только от химического состава, а другая толь-

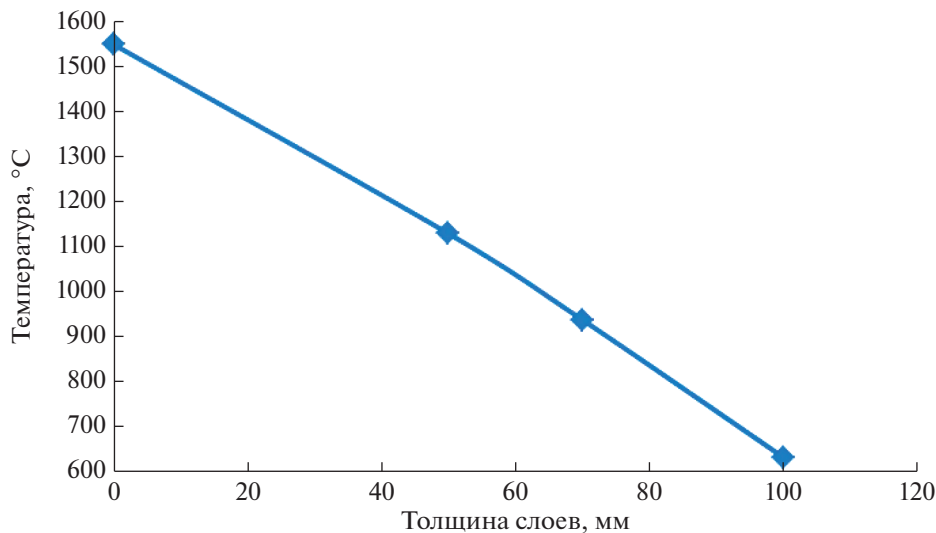


Рис. 3. Распределение температуры по слоям смеси.

ко от температуры, обусловлена следующим. Для температурной зависимости вязкости чистого оксида кремния мы пренебрегли температурной зависимостью энергии

активации и предэкспоненциального множителя в соотношении $\eta(T) = A_{ij} e^{\frac{W_{ij}}{kT}}$. Очевидно, что от химического состава это выражение для чистого оксида кремния не зависит. С другой стороны, для двухкомпонентных оксидных растворов мы также приняли независимыми от температуры значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей. Пренебречь концентрационной зависимостью энергии активации и предэкспоненциального множителя уже нельзя. В конечном выражении для вязкости многокомпонентного оксидного раствора содержатся произведения экспонент и концентраций. Для концентрационных зависимостей A_{ij} и W_{ij} найдены наилучшие приближения, которые использованы в расчетной формуле (11). Фигурирующий там же коэффициент Θ_1 рассчитан по вероятностной модели, предложенной в [21]. Полученное соотношение для расчета вязкости дает удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений вязкости многокомпонентного оксидного раствора, сходного по химическому составу с исследуемыми растворами.

Слоевое расположение оксидной смеси на поверхности жидкого металла подтверждается прямыми наблюдениями и экспериментами, проведенными путем намораживания оксидной смеси, расположенной на поверхности жидкого металла, на стальной прут. После подачи смеси на поверхность металлического расплава в промежуточном ковше и формирования слоя смеси толщиной 10 см проводили выдержку длительностью 30 мин. Такая длительность выдержки соответствует середине периода разлива металла. В смесь вертикально вводили металлический прут на глубину более 10 см. При извлечении металлического прута на его поверхности четко прослеживаются границы затвердевших фаз, толщину которых измеряют. Измеренная толщина соответствует в точности толщине образующихся слоев смеси при ее подаче на поверхность металлического расплава и плавлении в течение указанного промежутка времени. Первая фаза — затвердевший металл, вторая — твердая однородная стеклообразная фаза, соответствующая толщине жидкого стеклообразующего расплава, обра-

зованного смесью, третья – неоднородная двухфазная область. Толщина стеклообразного слоя – 50 мм, толщина двухфазной области 20 мм. Толщину верхней сыпучей пористой смеси определяли визуально, значение толщины составило приблизительно 30 мм.

При расчете эффективной теплопроводности $\lambda_{\text{эф.}}$ наиболее сложной оказалась оценка теплопроводности жидкого оксидного раствора, ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных. Для такой оценки приняли допущение, что в жидком оксидном растворе существуют только катионы и анион кислорода, что позволило рассчитать соответствующие ионные доли i -го катиона. Теплопроводность твердой пористой оксидной смеси λ_3 и ее конвективной составляющей $\lambda_{\text{конв.}}$ в грубом приближении, по-видимому, может быть оценена только с привлечением критериальных уравнений. Такой подход, несмотря на невысокую точность, оправдан отсутствием надежных экспериментальных данных, в частности по газопроницаемости слоя.

В дальнейшем, при расчете теплового потока и конечного распределения температуры по слоям показано, что оксидные смеси обладают низкой теплопроводностью в твердой фазе и более высокой теплопроводностью в жидкой фазе, остающейся, однако на уровне 4.51 Вт/м К при 1823 К. Для слоя оксидной смеси толщиной 100 мм, включающего и жидкую оксидную фазу и твердую оксидную фазу суммарная теплопроводность при 1823 К, составляет $\lambda_{\text{эф.}} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda^* + \lambda_{\text{конв.}} = 4.51 + 4.26 + 1.05 + 2.94 = 12.76$ Вт/м К. Сравним результаты расчета эффективной теплопроводности оксидной смеси с теплопроводностью, полученной при прямых измерениях температуры поверхности стеклообразующей смеси, находящейся на зеркале металлического расплава. Теплоемкость смеси ввиду отсутствия надежных экспериментальных данных приняли равной теплоемкости соответствующей алюмо-силикатной композиции 1.280 кДж/кг К [33]. Плотность для трехкомпонентного расплава $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ взята из [37]. Для слоевой структуры расчетная формула примет вид: $\lambda_{\text{эф.}} =$

$= a(T)C(T\rho_{\text{каж.}})$, где: $a(T) = \frac{bR^2}{\Delta T}$ – температуропроводность, b – скорость нагрева поверхности оксидной смеси, ΔT – разность температур между температурой жидкого металла 1823 К и экспериментальным значением температуры на поверхности оксидной смеси, $C(T) = 1.056 + 0.000125T$ – теплоемкость, $\rho_{\text{каж.}}$ – кажущаяся общая плотность слоев оксидной смеси, принятая равной 2500 кг/м³. Данные для расчета таковы. За период времени, равный 30 мин, поверхность смеси нагревается от температуры окружающей среды до значения 600°C (873 К). Скорость нагревания 0.33°C в с. Толщина слоя смеси 0.1 м. Расчет дает: $\lambda_{\text{эф.}} = \frac{0.33 \times 0.01}{950} \times 1280 \times 2500 = 11.12$ Вт/м К. Рас-

четная величина эффективной теплопроводности оксидной смеси находится в удовлетворительном согласии с величиной теплопроводности, полученной при измерениях температуры поверхности стеклообразующей оксидной смеси, находящейся на поверхности металлического расплава в промежуточном ковше при непрерывной разливке стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчетная формула для вязкости получена при допущении, что в жидком оксидном растворе существуют только свободные элементарные ионы. Наличие сложных анионов, ассоциированных тетраэдров SiO_4^{4-} и т.д., не предполагается. По уровню вязкости исследуемый состав относится к сильновязким жидкостям – силикатным стеклам. Предложенная модель теплопроводности применима для стационарного случая, при котором отсутствует турбулентное перемешивание слоев. При расчете теплопроводности жидкого оксидного раствора по предложенной эмпирической формуле так-

же принято допущение о существовании в жидком оксидном растворе только элементарных катионов. Тепловой расчет выполнен в приближении последовательно расположенных не взаимно проникающих горизонтальных слоев. Смесь сохраняет высокую теплоизолирующую способность при значительной температуре – 1823 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Топтыгин А.М., Полозов Е.Г., Айзин Ю.М.* Совершенствование защитных шлакообразующих смесей для промежуточного ковша МНЛЗ // *Сталь*. 2007. № 3. С. 20–24.
2. *Капитанов В.А., Куклев А.В., Полозов Е.Г.* Исследование теплоизоляционных свойств шлаковых смесей для промежуточного ковша // *Сталь*. 2009. № 1. С. 28–31.
3. *Вильданов С.К.* Разработка и внедрение теплоизолирующих и шлакообразующих материалов серии “Изотерм-1600” // *Сталь*. 2018. № 9. С. 17–22.
4. *Фукс Э., Савицки Й., Генералов А.В.* Применение теплоизоляционных и экзотермических материалов фирмы “Foseco Steel” в ОАО “МЗ Камасталь” // *Сталь*. 2006. № 11. С. 46–51.
5. *Шабловский В.А., Климов Ю.В., Онищенко Н.Ф.* Специализированные смеси для сифонной разливки стали // *Сталь*. 2009. № 6. С. 21–24.
6. *Вильданов С.К., Лиходиевский А.В., Пыриков А.Н.* Разработка и внедрение энергосберегающих материалов для разливки стали // *Новые огнеупоры*. 2011. № 8. С. 3–6.
7. *Ахметов А.Б.* Разработка и освоение новых теплоизолирующих смесей для разливки стали // *Сталь*. 2008. № 8. С. 29–31.
8. *Бабина И.А., Бабин А.О.* Исследование свойств оксидных расплавов в модельном эксперименте // *Расплавы*. 2019. № 2. С. 133–141.
9. *Воларович М.П., Леонтьева А.А.* Исследование вязкости обсидианов в связи с вопросом генезиса пемзы // *ДАН СССР*. 1937. Т. 17. № 8. С. 419–421.
10. *Брянцев Б.А., Хан Б.Х.* Исследование некоторых физико-химических свойств петругических расплавов // *Проблемы каменного литья*. 1968. № 2. С. 152–159.
11. *Леонтьева А.А.* Измерения вязкости обсидианов и водородсодержащих стекол // *Изв. АН СССР. Сер. Геол. Наук*. 1940. № 2. С. 44–54.
12. *Филипович В.Н.* Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол и ее применение к кварцевому стеклу // *Физика и химия стекла*. 1975. Т. 1. № 3. С. 256–264.
13. *Маковецкий А.А., Замятин А.А., Иванов Г.А.* Методика оценки вязкости расплава кварцевого стекла по кинетике схлопывания капилляра // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 40. № 5. С. 696–702.
14. *Леко В.К.* Вязкость кварцевых стекол // *Физика и химия стекла*. 1979. Т. 5. № 3. С. 258–278.
15. *Гусакова Н.К., Леко В.К., Мещерякова Е.В.* Исследование вязкости различных кварцевых стекол в широком диапазоне температур // *Неорганические материалы*. 1974. Т. X. № 2. С. 338–340.
16. *Леко В.К.* Совместное влияние примесей оксидов щелочных металлов и алюминия на вязкость стеклообразного кремнезема // *Физика и химия стекла*. 1980. Т. 6. № 5. С. 553–557.
17. *Мазурин О.В., Клюев В.П., Леко В.К.* Исследование температурной зависимости вязкости оконного и кварцевых стекол в интервале 10^{13} – 10^{16} пуаз при равномерном охлаждении // *Физика и химия стекла*. 1975. Т. 1. № 4. С. 371–373.
18. *Сандитов Д.С., Мункуева С.Б.* Температурная зависимость вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. № 2. С. 191–199.
19. *Кани К.* Исследование вязкости стекла из базальта при высоких температурах // *Физико-химическая минералогия и петрология*. 1936. Вып. 1. С. 65–68.
20. *Леонтьева А.А.* Исследование физических свойств обсидианов в связи с вопросом пемзообразования // *АН СССР Труды института геологических наук, петрогр. Сер.* 1938. Вып. 5. № 4. С. 35–40.
21. *Вильданов С.К.* Расчет вязкости многокомпонентных оксидных растворов на основе SiO_2 с использованием данных по вязкости двухкомпонентных систем SiO_2 – Me_xO_y в интервале концентраций SiO_2 от 65 до 75% // *Расплавы*. 2020. № 4. С. 375–392.
22. *Vockris J. O.M., Mackenzie J.D., Kitchener J.A.* Viscous flow in silica and binary liquid silicates // *Trans. Faraday Soc.* 1955. V. 51. P. 1734–1748.
23. *Асланова М.С., Чернов В.А., Кулаков Л.Ф.* Исследование вязкости и кристаллизационных свойств кварцевого стекла с легирующими добавками окиси алюминия // *Стекло и керамика*. 1974. № 6. С. 19–21.
24. *Hofmaier G., Urbian G.* The viscosity of pure silica // *Sci. Ceram.* 1968. V. 4. P. 25–32.
25. *Bacon J.F., Kasapis A., Wholley J.* Viscosity and density of molten silica and high silica content glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 1960. V. 1. № 3. P. 90–98.

26. *Bruckner R.* Properties and structure of vitreous silica // *J. Non-Crystalline Solids*. 1970. V. 5. № 2–3. P. 123–216.
27. *Варужанян А.А.* Исследование вязкости кислых вулканических водосодержащих стекол в интервале температур размягчения под давлением водяных паров // *Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла*. М.: Наука. 1969. С. 160–169.
28. *Безбородов М.А.* Вязкость силикатных стекол. Минск.: Наука и техника, 1975. 352 с.
29. *Вильданов С.К., Рогалева Л.В., Пыриков А.Н.* О некоторых критериях эффективности комплексных теплоизолирующих и шлакообразующих смесей // *Новые огнеупоры*. 2020. № 5. С. 16–22.
30. *Сергеев О.А., Шашков А.Г., Уманский А.С.* Теплофизические свойства кварцевого стекла // *Инж.-физ. журн.* 1982. Т. 43. № 6. С. 960–970.
31. *Лисовский С.А.* Теплопроводность твердого и жидкого оксида алюминия при высокой температуре // *Очерки по физико-химии и материаловедению*. М.: СП Интермет инжиниринг, 1998. С. 174–193.
32. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. IV. Ч. 1. Л.: Наука, 1980. 461 с.
33. *Литовский Е.Я., Пучкелевич Н.А.* Теплофизические свойства огнеупоров. М.: Metallurgia, 1982. 150 с.
34. *Физико-химические свойства окислов*. Справочник. под ред. Самсонова Г.В. М.: Metallurgia, 1969. 455 с.
35. *Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
36. *Дульнев Г.Н., Новиков В.В.* Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 247 с.
37. *Атлас шлаков*. М.: Metallurgia, 1985. 207 с.