УДК 669:541.1

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИФТОРИДНОГО РАСПЛАВА ДЛЯ МНЛЗ

Э. В. ДЮЛЬДИНА¹, канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии и химической технологии,
e.dyuldina@mail.ru; В. Н. СЕЛИВАНОВ¹, канд. техн. наук, профессор кафедры металлургии и химической
технологии; Л. И. ЛЕОНТЬЕВ², д-р техн. наук, академик РАН, советник РАН;
Б. Р. ГЕЛЬЧИНСКИЙ², д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией порошковых,
композиционных и наноматериалов

¹ Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
Россия, Челябинская обл., г. Магнитогорск;

² Институт металлургии Уральского отделения РАН, Россия, г. Екатеринбург

Аннотация. Важным условием обеспечения рационального шлакового режима в кристаллизаторе машины непрерывного литья является установление связи свойств оксидных расплавов на основе силикатов и алюмосиликатов кальция и магния с их химическим составом и структурой. Выполнено математическое моделирование расплавов шлаков и шлакообразующих смесей (ШОС). Для моделирования выбрана оксифторидная система, для которой экспериментально была определена структура после затвердевания. Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaF}_2\text{-FeO}$, соответствующей составу промышленной ШОС, используемой при разливке стали для наведения шлака в кристаллизаторе машины непрерывного литья заготовок (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 в модели для каждого компонента. Моделирование 8-компонентного оксифторидного расплава размером 2003 иона в основном кубе (длина ребра 31,01 Å) с периодическими граничными условиями провели при экспериментально определенной температуре начала затвердевания (1257 К) и при фиксированном объеме. Кулоновское взаимодействие учитывали методом Эвальда-Хансена. Шаг по времени равнялся $0,05t_0$, где t_0 — внутренняя единица времени, равная $7,608 \times 10^{-14}$ с. Плотность расплава ($3,04 \text{ г/см}^3$) принимали на основании собственных экспериментальных данных. Потенциалы межчастичного взаимодействия были выбраны в форме Борна-Майера. По результатам моделирования определена структура субкристаллических группировок атомов, присутствующих в расплаве при температуре начала затвердевания. Проведено обсуждение результатов моделирования и их сопоставление с литературными данными.

Ключевые слова: непрерывная разливка стали, шлакообразующие смеси, многокомпонентная оксифторидная система, тетраэдрические группировки, молекулярно-динамическое моделирование расплава, потенциал межчастичного взаимодействия.

Ссылка для цитирования. Дюльдина Э.В., Селиванов В.Н., Леонтьев Л.И., Гельчинский Б.Р. Математическое моделирование атомной структуры многокомпонентного оксифторидного расплава для МНЛЗ // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 5. С. 589–592.

Doi: 10.32339/0135-5910-2019-5-589-592

V. N. SELIVANOV¹

MATHEMATIC SIMULATION OF ATOMIC STRUCTURE OF MULTICOMPONENT OXIDE-FLUORIDE MELT FOR CONTINUOUS CASTING MACHINES

E. V. DYUL'DINA¹, PhD (Tech), Prof. Ass., Dpt of metallurgy and chemical technology,
e.dyuldina@mail.ru; V. N. SELIVANOV¹, PhD (Tech), Prof. Ass., Dpt of metallurgy
and chemical technology; L. I. LEONT'EV², HD (Tech), RAN Academician, RAN advisor,
B. R. GEL'CHINSKII², HD (Phys.-Math.), Prof., Head of Lab. "Powder, composition and nanomaterials"
¹ Magnitogorsk State Technical University after G.I. Nosov, Russia, Chelyabinsk rgn., Magnitogorsk;
² Institute of Metallurgy, Ural branch of RAN, Russia, Ekaterinburg

Abstract. Determination of relation between oxides melts properties, based on silicates and calcium alum-silicates and magnesium and their chemical composition and structure is an important condition to provide a rational slag mode in a continuous casting machines mold. A mathematical simulation of slag melts and casting powders accomplished. The oxide-fluoride system was chosen for the simulation, for which the structure after solidification was determined by experiment. Results of molecular-dynamic simulation of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaF}_2\text{-FeO}$ system, correspondent to industrial casting powders composition, used during steel casting for slag formation in a CCM mold (35.35 % SiO_2 ; 30.79 % CaO ; 8.58 % Al_2O_3 ; 1.26 % MgO ; 13.73 % CaF_2 ;

7.57 % Na₂O; 0.88 % K₂O; 1.82 % FeO). Taking into account the concentration, a re-calculation was accomplished to mole shares and correspondent number of ions in the model for each component calculated. Simulation of the 8-component oxide-fluoride melt with 2003 ions size in the main cube (a side length of 31.01 Å) was accomplished at the experimentally determined temperature of solidification onset (1257 K) under periodic boundary conditions and fixed volume. The Coulomb interaction was taken into account by the Ewald–Hansen method. The time step was 0.05 t_0 , where $t_0 = 7,608 \times 10^{-14}$ sec is the internal unit of time. The melt density was taken as 3.04 g/cm³ based on the experimental data. The inter-particle interaction potentials were chosen in the Born–Mayer form. According to the simulation results, the structure of sub-crystalline groups of atoms present in the melt at the temperature of the onset of solidification was determined. A discussion of the simulation results and their comparison with the literature data presented.

Keywords: continuous casting of steel, casting powders, multi-component oxide-fluoride system, tetrahedral groupings, molecular-dynamic simulation of melt, potential of inter-particles interaction.

For citation. Dyul'dina E.V., Selivanov V.N., Leont'ev L.I., Gel'chinskii B.R. Mathematic simulation of atomic structure of multicomponent oxide-fluoride melt for continuous casting machines. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2019, vol. 75, no. 4, pp. 589–592. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2019-5-589-592

Математическое моделирование расплавов шлаков и шлакообразующих смесей (ШОС) рассматривается как составная часть комплекса работ, направленных на выявление связи свойств оксидных расплавов на основе силикатов и алюмосиликатов кальция и магния с их химическим составом и структурой. Выявление такой связи

даст возможность организовать рациональный шлаковый режим для ряда технологических процессов. Для моделирования выбрана оксифторидная система, для которой экспериментально была определена структура после затвердевания.

Методика молекулярно-динамического моделирования

Проведено молекулярно-динамическое моделирование расплава многокомпонентной оксифторидной системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO–Na₂O–K₂O–CaF₂–FeO, соответствующей составу промышленной ШОС (35,35 % SiO₂; 30,79 % CaO; 8,58 % Al₂O₃; 1,26 % MgO; 13,73 % CaF₂; 7,57 % Na₂O; 0,88 % K₂O; 1,82 % FeO). С учетом этих концентраций был проведен пересчет состава на мольные доли и вычислено соответствующее число ионов в модели для каждого компонента.

Моделирование 8-компонентного оксифторидного расплава размером 2003 иона в основном кубе (длина ребра 31,01 Å) с периодическими граничными условиями провели при экспериментально определенной температуре начала затвердевания (1257 K) и фиксированном объеме. Кулоновское взаимодействие учитывали методом Эвальда–Хансена [1]. Шаг по времени равнялся 0,05 t_0 , где t_0 — внутренняя единица времени, равная $7,608 \times 10^{-14}$ с. Для получения зависимостей средних квадратов смещения частиц от времени просчитывали 50000–60000 шагов. Плотность расплава (3,04 г/см³) принимали

на основании собственных экспериментальных данных [2]. 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 i и j ; Z_i , Z_j — заряд i -го и j -го ионов в единицах элементарного заряда e ; B_{ij} и ρ_{ij} — параметры отталкивания ионных оболочек частиц i и j соответственно; C_{ij} — параметры эффективного диполь-дипольного взаимодействия.

Заряды ионов приняли следующими: 4,00 для Si; –2,00 для кислорода; 3,00 для Al; 2,00 для Ca, Mg и Fe; 1,00 для Na и K; –1,00 для F. Параметры B_{ij} для различных пар ионов одинакового знака, кроме пар O–O, приняли равными нулю, поскольку эти пары из-за кулоновского отталкивания находятся на большом расстоянии. Для пары O–O значение B_{ij} взяли из работы [3]. Остальные параметры B_{ij} приведены в обзоре [1]. Все коэффициенты $\rho_{ij} = 0,29$ Å [1].

Результаты и обсуждение

По результатам молекулярно-динамического моделирования можно прежде всего получить основополагающую информацию о структуре расплава, которую дают парциальные парные корреляционные функции (ППКФ), например для пар Si–O и Al–O (рис. 1). Эти функции очень близки друг к другу. Они имеют пикообразный максимум при r , равном 1,55 и 1,65 Å соответственно, причем как до пика, так и на значитель-

ном расстоянии после него функции имеют нулевое значение. Значение 1,55 Å близко к расстоянию Si–O в природных силикатах, равному 1,6 Å. Количество ионов O^{2–}, окружающих ионы Si⁴⁺ и Al³⁺ (так называемое координационное число Z), находится интегрированием ППКФ по ширине пика. Для пиков ППКФ Si⁴⁺ и Al³⁺ численное интегрирование дает величину Z , равную 3,75 и 3,23 соответственно. Эти значения близки

к 4, т. е. ионы Si^{4+} и Al^{3+} окружены обычно четырьмя ионами O^{2-} и в расплаве присутствуют кремне- и алюмокислородные тетраэдры. Средние размеры тетраэдров (расстояние между центрами ионов кислорода в тетраэдре) определяются по положению максимума ППКФ для пары O–O, составляющему 2,55 Å (см. рис. 1).

Рис. 1. Парциальные парные корреляционные функции для пар Si–O, Al–O и O–O

Fig. 1. Partial paired correlation functions for Si–O, Al–O and O–O pairs

Из минералогии известно, что ионы Si^{4+} , Al^{3+} и O^{2-} имеют радиус 0,41, 0,57 и 1,32 Å соответственно [4]. Это указывает на то, что атомы и кремния, и алюминия находятся в плотном окружении атомов кислорода.

Из экспериментальных исследований шлаковых систем с использованием химического и рентгеноструктурного анализов, а также из теории шлаков, известно, что в минералах, как и в большинстве неорганических соединений, отсутствуют замкнутые группировки атомов в виде самостоятельных молекул, и что частицами, составляющими кристаллы, являются преимущественно ионы [5–8]. В узлах кристаллических решеток оксидов металлов располагаются катионы последних и анионы кислорода. Установлено, что основной структурной составляющей всех силикатных систем является кремнекислородный тетраэдр SiO_4^{4-} , в вершинах которого располагаются четыре крупных аниона O^{2-} , а в центре — маленький высокозарядный катион Si^{4+} . Тетраэдры в силикатах находятся либо в виде изолированных друг от друга структурных единиц, либо, соединяясь между собой через вершины, образуют комплексные анионы (рис. 2).

Эти положения теории хорошо подтверждают данные визуализации ионной структуры, полученные по результатам компьютерного моделирования. На рис. 3 показан фрагмент системы Si–O–Al в форме шаров. На рис. 3 стрелками по-

казаны примеры отдельных тетраэдров, состоящих из атома Si или атома Al, и четырех атомов кислорода (см. рис. 3, стрелка 1), тетраэдрические цепочки (см. рис. 3, стрелка 2), в которых два соседних тетраэдра кремния и алюминия имеют один общий ион кислорода. Стрелкой 3 отмечено тетраэдрическое кольцо.

Рис. 2. Кремнекислородный тетраэдр (а) и соединение двух тетраэдров (б) [5]

Fig. 2. Silicon-oxygen tetrahedron (a) and combinations of two tetrahedrons (b) [5]

Рис. 3. Фрагмент системы Si–O–Al, где Si и Al — темные, O — светлые шары. Стрелки 1, 2, 3 указывают одиночные тетраэдры, цепочки тетраэдров и кольцо из тетраэдров соответственно

Fig. 3. Fragment of Si–O–Al system, where Si and Al are dark, and O are light balls. Arrow 1, 2, 3 point single tetrahedrons, chains of tetrahedrons and ring of tetrahedrons correspondently

Используемая система визуализации позволяет выявлять в модели тетраэдрические структуры.

На рис. 4 представлен тот же самый фрагмент модели, что на рис. 3, но уже в форме тетраэдров. Здесь отдельные тетраэдры, цепочки и кольцо также отмечены стрелками 1, 2, 3 соответственно.

Рис. 4. Фрагмент системы Si-O-Al , где Si-O — черные, Al-O — темно-серые тетраэдры. Стрелки 1, 2, 3 указывают одиночные тетраэдры, цепочки тетраэдров и кольцо из тетраэдров соответственно

Fig. 4. Fragment of Si-O-Al system, where the Si-O are black and the Al-O are darkly grey tetrahedrons. Arrow 1, 2, 3 point single tetrahedrons, chains of tetrahedrons and ring of tetrahedrons correspondently

Заключение

Основные физико-химические и технологические свойства расплавов определяются их структурой. Если научиться по известному химическому составу расплава прогнозировать его структуру, то можно в первом приближении предсказать и его свойства.

Структура шлакового расплава при небольшом перегреве над температурой ликвидус имеет сходство со структурой той фазы, с выделения которой начинается его кристаллизация. Структура расплавов на основе силикатов и алюмосиликатов кальция и магния определяется тем, как кремнекислородные тетраэдры соединены в полимерные анионы.

Метод будет полезен для прогнозирования свойств многокомпонентных расплавов различного назначения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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. и др. Физико-химические свойства расплавов шлакообразующих смесей, используемых при непрерывной разливке стали // *Расплавы*. 2009. № 6. С. 3–10.
3. Белашенко Д.К., Сапожникова С.Ю. Компьютерное исследование структуры, термодинамических свойств и механизма переноса ионов в криолит-глиноземных расплавах // *Журнал физической химии*. 1997. Т. 71. № 6. С. 1036–1040.
4. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты. — М.: Мир, 1965. — 406 с.
5. Гольдштейн Н.Л. Краткий курс теории металлургических процессов. — Свердловск: Metallurgizdat, 1961. — 334 с.
6. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. — М.: Metallurgiya, 1966. — 702 с.
7. Masson C.R., Smith I.B., Whiteway S.G. Molecular Size Distribution in Multichain Polymers: Application of Polymer theory of to Silicate Melts // *Can J. Chem.* 1970. V. 48. P. 1456–1464.
8. Gaskel D.R. Activities and Free Energies of Mixing in Binary Silicate Melts // *Met. Trans.* 1977. V. 8B. № 1. P. 131–145.

Поступила 2 апреля 2019 г.

REFERENCES

1. Belashchenko D.K. *Komp'yuternoe modelirovanie zhidkikh i amorfnykh veshchestv* [Computer simulation of liquid and amorphous substances]. Moscow: MISiS, 2005, 408 p. (In Russ.).
2. Dyul'dina E.V., Selivanov V.N., Lozovskii E.P., Istomin S.A., Ryabov V.V., Chentsov V.P. Physical and chemical properties of molten slag-forming powders used at the continuous casting of steels. *Rasplavy*, 2009, no. 6, pp. 3–10. (In Russ.).
3. Belashchenko D.K., Sapozhnikova S.Yu. Computer study of the structure, thermodynamic properties and mechanism of ion transfer in cryolite-alumina melts. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 1997, vol. 71, no. 6, pp. 1036–1040. (In Russ.).
4. Dir U.A., Khaun R.A., Zusman Dzh. *Porodoobrazuyushchie mineraly. T. 2. Tsepochechnye silikaty* [Rock-forming minerals. V.2. Chained silicates]. Moscow: Mir, 1965, 406 p. (In Russ.).
5. Gol'dshtein N.L. *Kratkii kurs teorii metallurgicheskikh protsessov* [A short course in the theory of metallurgical processes]. Sverdlovsk: Metallurgizdat, 1961, 334 p. (In Russ.).
6. Esin O.A., Gel'd P.V. *Fizicheskaya khimiya pirometallurgicheskikh protsessov. Ch. 2* [Physical chemistry of pyrometallurgical processes, part 2]. Moscow: Metallurgiya, 1966, 702 p. (In Russ.).
7. Masson C.R., Smith I.B., Whiteway S.G. Molecular Size Distribution in Multichain Polymers: Application of Polymer theory of to Silicate Melts. *Can J. Chem.*, 1970, vol. 48, pp. 1456–1464.
8. Gaskel D.R. Activities and Free Energies of Mixing in Binary Silicate Melts. *Met. Trans.*, 1977, vol. 8B, no. 1, pp. 131–145.

Received April 2, 2019