

几种典型冶金熔体本构方程的实验研究^①

吴 铿 潜 伟 储少军 牛 强 王 颖

(北京科技大学冶金学院, 北京 100083)

摘 要 采用可变转速高温粘度计, 测定了具有较好流动性的液态铝、熔融无水 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和熔渣等冶金熔体的表观粘度进而导出了它们的本构方程。实验中如果试验结果偏离牛顿流体的误差小于试验的整体误差, 则将试验得到的本构方程修正为牛顿流体的本构方程。讨论了由于温度变化和加入添加物等因素引起非牛顿流体的原因。

关键词 冶金熔体 本构方程 流变行为 非牛顿流体 粘度

中图法分类号 TF01 O648. 24

新兴功能泡沫金属材料 and 泡沫渣强化冶炼新工艺的发展, 促使人们对冶金熔体的性能进行更深入的研究^[1-3]。在基础理论的研究中, 熔体的流变特性格外引人注目。本构方程即剪切应力和剪切速率的关系, 是流变学 (rheology) 研究中的一个重要内容。对流动性较好的高温冶金熔体本构方程的测定目前尚未见报道。

本文采用可变转数的高温旋转粘度计来测量冶金熔体的本构方程^[4]。这是一种相对测量方法, 即将未知流变特性的熔体先按牛顿流体处理, 然后根据本构方程的形式来确定该熔体是否为牛顿流体。按牛顿流体的定义, 如果本构方程中的剪切速率 D 的指数 n 不等于 1, 此流体为非牛顿流体, 进而可判断为哪类非牛顿流体。通过对一些具有应用背景熔体的本构方程的测量, 可为冶金过程泡沫化理论的深入研究提供必要的理论基础。

1 实验

采用中国计量科学研究院发放的三种国家一级粘度标准油对可变转速的旋转高温粘度计

进行标定。因流体受离心力作用, 会产生径向流动。为防止在测量时形成湍流, 试验选定最大的剪切速度为 2.008 s^{-1} 。粘度计的测量系统误差为 $\pm 3.35\%$ (其中包括计时设备、液面位置、偏心度和仪器常数的随机度)。

铝熔体 (工业纯铝) 和无水硼酸盐 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (化学纯) 的试验是在 SG2A 坩埚电阻炉内进行的。控温仪的型号为 TDW-2001, 热电偶采用单铂铑型, 其总体控温相对误差为 $\pm 0.67\%$ 。采用的石墨坩埚内径为 40 mm, 高为 120 mm。在铝熔体的试验过程中, 通入高纯氮气防止液态铝氧化。作者在前期工作中发现, 在初始发泡温度 (t_f) 为 $680 \text{ }^\circ\text{C}$ 和加入 2% Ca 和 1% Mg 时, 在熔融铝中加入 2% TiH_2 发泡剂可得到最佳效果^[5]。所以, 铝熔体试验主要是考虑上述研究结果来安排的。选用无水硼酸盐是由于它的许多性质与熔渣非常接近, 而且熔点低 ($714 \text{ }^\circ\text{C}$)、沸点高 ($1575 \text{ }^\circ\text{C}$), 用它模拟熔渣比用水模拟能更接近实际。国外的一些学者采用硼酸盐来模拟熔渣, 也得到了较好的结果^[6]。本试验选定在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行硼酸盐的试验。

熔渣试验是在高温钨丝炉内进行的, 其刚

① 国家自然科学基金资助项目 59574026 收稿日期: 1998-04-30; 修回日期: 1998-07-13

吴 铿, 男, 博士, 副教授

玉管的外径为 65 mm, 恒温带长约 60 mm, 温差小于 ±3 °C。热电偶为双铂铑型, 总体控温相对误差为 ±0. 625%。为防止石墨与炉渣中的氧化物发生反应, 采用了内衬钼片的方法, 钼片的厚度为 0. 10 mm, 在试验期间炉内管通入氩气进行保护, 通过预试验发现使用后的钼衬片和坩埚完好无损。熔渣选择了熔融还原渣^[7]、电炉渣^[8]和高炉渣^[9], 其成分如表 1 所示。在熔融还原过程中需要控制熔渣发泡, 而在电炉熔化初期需要促进发泡。选择高炉渣是由于前人已测定了该渣的粘度, 可以利用它对试验的结果进行比较, 以验证试验的可靠性。

2 试验结果

用电阻炉分别测定了在 760, 720 和 680 °C 下工业纯铝、加入 2% Ca 和 1% Mg 的熔体铝和在 900 °C 下的无水 Na₂B₄O₇ 熔体和加入 CaO 后的 Na₂B₄O₇ 熔体的表观粘度。采用高温钼丝炉测量了熔渣的表观粘度。试验所选定的温度是依据熔体在这种情况下仍能保持较好的

流动性确定的。

根据不同转速下测得的粘度和容器尺寸求出剪切速率 D , 利用标定的仪器常数换算出熔体的表观粘度值 η_a , 再求出剪切应力 τ 。由此回归得到对数形式的本构方程 (试验), 其回归方程的形式为 $\ln \tau = A + n \ln D$, 相关系数在 0. 988~ 0. 999 之间。由回归得到的对数形式的方程可写出指数形式的本构方程 (试验), 其形式为 $\tau = AD^n$ 。这表明试验的熔体都为幂律形式的粘性流体, 其结果如表 2 所示。图 1 至图 4 给出了部分熔体的 $\tau-D$ 曲线 (由于熔渣为粘性流体, 零点满足其指数方程的条件, 在作图时外推到零点)。

表 1 合成熔渣的成分 (%)

Table 1 Composition of synthetic slags (%)

Smelting slag	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Basicity (R)
S. R. Process	30. 0	60. 0			10. 0	0. 5
E. F. Process	48. 7	24. 3	7. 0		20. 0	2. 0
B. F. Process	37. 2	33. 8	18. 0	11. 0		1. 1

表 2 液态铝、硼酸熔盐和熔渣的本构方程

Table 2 Constitutive equations of molten Al, Na₂B₄O₇ and slag

No.	Sample	$t/^\circ\text{C}$	Additive	Test constitutive equation	Relative error/%	Revisory constitutive equation
1	Industrial Al	760	No	$\tau = 0. 1616D^{0.984}$	1. 12	$\tau = 0. 1616D^{1.000}$
2	Industrial Al	720	No	$\tau = 0. 2291D^{0.985}$	1. 05	$\tau = 0. 2291D^{1.000}$
3	Industrial Al	680	No	$\tau = 0. 3689D^{1.010}$	0. 70	$\tau = 0. 3689D^{1.000}$
4	Industrial Al	760	2% Ca, 1% Mg	$\tau = 0. 4477D^{0.911}$	6. 40	$\tau = 0. 4477D^{0.911}$
5	Industrial Al	720	2% Ca, 1% Mg	$\tau = 0. 5579D^{0.848}$	11. 18	$\tau = 0. 5579D^{0.848}$
6	Industrial Al	680	2% Ca, 1% Mg	$\tau = 0. 9384D^{0.764}$	17. 88	$\tau = 0. 9384D^{0.764}$
7	Na ₂ B ₄ O ₇	900	No	$\tau = 0. 7582D^{0.986}$	0. 97	$\tau = 0. 7582D^{1.000}$
8	Na ₂ B ₄ O ₇	900	9. 5% (mol) CaO	$\tau = 0. 3635D^{0.978}$	1. 56	$\tau = 0. 3635D^{1.000}$
9	Na ₂ B ₄ O ₇	900	18. 9% (mol) CaO	$\tau = 0. 0345D^{0.962}$	2. 70	$\tau = 0. 0345D^{1.000}$
10	S. R. slag	1600	No	$\tau = 0. 3838D^{1.011}$	0. 77	$\tau = 0. 3838D^{1.000}$
11	S. R. slag	1550	No	$\tau = 0. 5333D^{1.019}$	1. 33	$\tau = 0. 5333D^{1.000}$
12	S. R. slag	1500	No	$\tau = 0. 7128D^{0.899}$	7. 29	$\tau = 0. 7128D^{0.899}$
13	S. R. slag	1450	No	$\tau = 0. 8398D^{0.791}$	15. 69	$\tau = 0. 8398D^{0.791}$
14	E. F. slag	1450	No	$\tau = 0. 1970D^{1.016}$	1. 12	$\tau = 0. 1970D^{1.000}$
15	E. F. slag	1450	CaO powder	$\tau = 0. 6129D^{0.793}$	15. 52	$\tau = 0. 6129D^{0.793}$
16	B. F. slag	1500	No	$\tau = 0. 3140D^{0.977}$	1. 62	$\tau = 0. 3140D^{1.000}$
17	B. F. slag	1500	3 mm coke	$\tau = 0. 3743D^{0.869}$	9. 56	$\tau = 0. 3743D^{0.869}$
18	B. F. slag	1500	0. 074 mm coke	$\tau = 0. 7228D^{0.709}$	15. 04	$\tau = 0. 7228D^{0.709}$

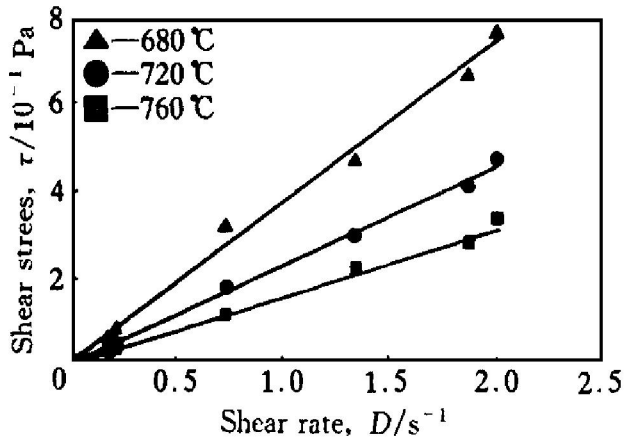


图1 工业纯铝在不同温度时的流变曲线

Fig. 1 Rheological curves of industrial Al at different temperatures

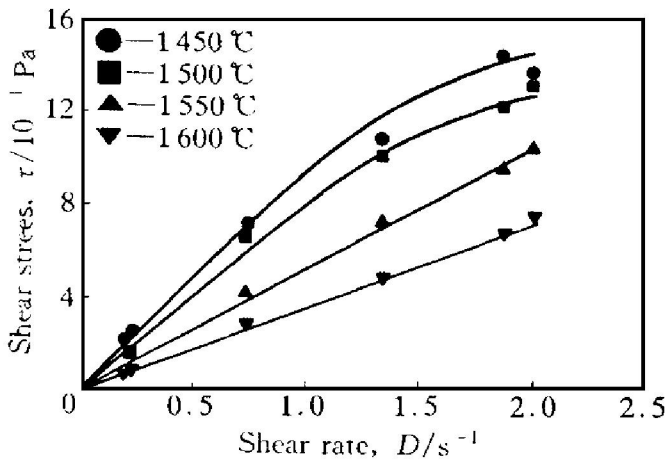


图2 熔融还原渣在不同温度时的流变曲线

Fig. 2 Rheological curves of S. R. slag at different temperatures

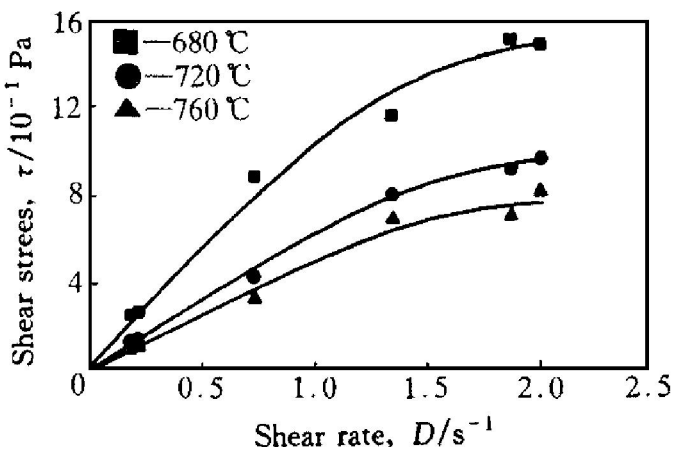


图3 工业纯铝加入2% Ca 和 1% Mg 后在不同温度时的流变曲线

Fig. 3 Rheological curves of industrial Al added 2% Ca and 1% Mg at different temperatures

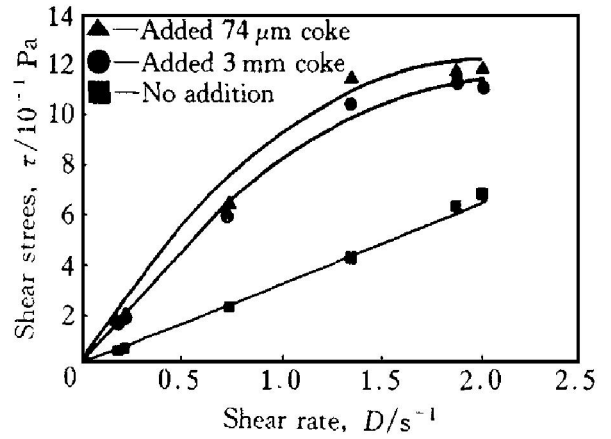


图4 在 1500 °C 时添加物对高炉渣流变曲线的影响

Fig. 4 Effect of additions on rheological curve of B. F. slag at 1500 °C

3 数据处理

本试验的主要目的是根据所测定的熔体本构方程中 D 的指数 n 是否为 1, 来判断熔体为牛顿流体还是为非牛顿流体, 进而可判断为哪类非牛顿流体。由于试验过程都存在误差, 即使是牛顿流体的熔体, 由试验得到的 n 并不一定为 1.000, 因此要考虑到试验误差, 并对 n 值进行修正。也就是说, 如果试验结果偏离牛顿流体的误差小于整体误差的熔体, 将其修正为牛顿流体。从所得到本构方程的形式可知, 熔渣为粘性流体。对于粘性流体, 在剪切速率 D 很小或很大时熔渣会表现出牛顿流体的特性^[10]。为避免测量过程中发生湍流现象, 没有选择剪切速率很大的转速进行测量, 试验中 D 值最大为 2.008 s^{-1} 。表 2 给出相对误差, 它表示由试验结果构建的本构方程中 τ 值与所对应的本构方程 D 指数 n 为 1 时 (牛顿流体时) τ 值的相对误差 (计算时 D 值取 2.008 s^{-1}), 其计算公式为 $(|D^n - D^{1.000}| / D^{1.000}) \times 100\%$ 。

表 2 中序号 1, 2, 3, 7, 8 和 9 的试验导出的本构方程与相对应牛顿流体的本构方程的相对误差值分别为 1.12%, 1.05%, 0.70%, 0.97%, 1.56% 和 2.70%, 这些都小于测

试过程系统最大可能误差 $\pm 4.02\%$ (粘度计的测量系统误差 3.35% 和高温炉的温度测量误差 0.67% 之和)。同样,表2中序号11,12,14和16的试验得到的本构方程与相对应的牛顿流体的相对误差值分别为 0.77% , 1.33% , 1.12% 和 1.62% ,这些都小于测试过程系统最大可能误差 $\pm 3.975\%$ ($3.35\% + 0.625\%$)。可以认为这些序号所对应的熔体为牛顿流体,并将所对应的本构方程(试验)中的 n 值修正为 1.000 ,表2也给出了修正后的本构方程。而其它序号熔体所对应的相对误差都大于系统的最大可能误差,所以这些熔渣为非牛顿流体。

对于牛顿流体因其本构方程的 n 值为 1 ,其表观粘度与剪切速率无关,即为实际粘度。表2中没有添加物的工业铝在实验温度范围内,其粘度 η 值为 $0.1596 \sim 0.3777 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。Mondolfo收集了一些研究者测得的铝的粘度值,在此温度范围内其粘度 η 值大约在 $0.05 \sim 0.20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的范围之内^[11]。本试验所测的粘度值与前人的结果较为接近且都为同一数量级。表2中序号9纯 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔体在 900°C 时所测的粘度值为 $0.759 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,这与Kaiura等人测定的数据($1 \sim 2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)较为接近^[6]。从序号10和11的结果看,随着熔体中碱性氧化物 CaO 含量的不断增加,其粘度值下降很大,而这与Shartsis和Dimitrev等人研究 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 熔体性质的结果相似^[12, 13]。序号16的高炉渣实测的粘度值为 $0.314 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,而文献所给出的该条件下的粘度值为 $0.41 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ^[9],两者非常接近。这些结果都表明本试验方法具有较高的可靠性。

4 讨论

从图1可见,纯铝在熔融状态下的剪切应力和剪切速率呈良好的线性关系,随着温度的降低,剪切应力增加,熔体的粘度增大。图2为熔融还原渣在不同温度条件下的流变曲线,由图2可见,随着温度的降低,剪切应力增大。

但在温度较低的情况下(1500 和 1450°C),熔渣表现出非牛顿流体的流变特性,剪切应力和剪切速率之间不存在良好的线性关系。这是由于温度较低时,有少量固相质点析出,因而表现出非牛顿流体的流变特性。其原因可以由硅酸盐熔渣的结构模型来解释。在熔渣中 CaF_2 主要起降低熔点和粘度的作用。熔渣 CaO 和 SiO_2 比值为 0.5 时,为较强的酸性渣,很容易形成网络结构。在较高的温度下,分子的热运动破坏了 $\text{Si}-\text{O}$ 键,使网络结构断裂点增多,形成较小尺寸的 SiO_4^{4-} 离子团,从而使熔渣的粘度降低。随着温度的下降,熔渣中的 SiO_4^{4-} 离子团通过化学键作用而重新聚合,形成一种类似于高分子化合物的链状或网状结构,表现出粘性因子增大,并使流变特性发生了变化(n 值小于 1),使熔渣由高温时的牛顿流体转变为拟塑性的非牛顿流体。

由此可见,在熔体的降温过程中,存在一个使熔体由牛顿流体转变成非牛顿流体的转变温度 T_N ,它的高低与熔体的成分及物理性质有关。 T_N 值越高,熔体在熔化后的较大温度范围内表现出非牛顿流体特性。对于没有加入添加物的铝熔体,试验的最低温度为 680°C ,显然它高于所对应的 T_N 值。前人在铝熔体接近凝固点时,采用拉力法测定了其流变特性,这时的熔体为非牛顿流体,熔体的流动性较差,并有较高的塑性^[14]。

图3给出了纯铝加入 $2\% \text{ Ca}$ 和 $1\% \text{ Mg}$ 后在不同温度下的剪切应力和剪切速率之间的关系。此时,剪切应力和剪切速率之间不存在线性关系,即为非牛顿流体。由表2中序号4~6对应的本构方程指数可看得更明显,其指数 n 都小于 1 ,并且随着温度的降低,指数偏离 1 越大,非牛顿性越强。铝熔体在加入添加剂后,能生成复杂的氧化物或金属间化合物,引起熔体的表观粘度 η_a 上升^[8, 9],它们是引起熔体流变特性发生变化的原因。这与在电炉渣中加入 CaO 和高炉渣中加入焦炭颗粒后,使熔渣成为非牛顿流体的情况是一致的。图4是在 1500°C 时,高炉渣不加入焦炭与加入焦炭的

情况下的流变曲线关系图。由图4可以看出,未加添加剂的熔体呈现出良好的线性关系,可视为牛顿流体;而加入添加剂的熔体,表观粘度明显增大,并且显示出非线性关系,即可视为非牛顿流体。加入74 μm 焦炭后本构方程的指数 n 比加入3 mm 焦炭后指数偏离1的程度要大,表明加入细小的焦炭颗粒后,熔渣的非牛顿流体特性更加显著。

加入的细小粉粒如金属Ca和Mg,焦粉和CaO等添加物,其量都非常少,仅占试验熔体的0.83%~3.00%。并且在测量时使熔体保持在原有的温度,因此可以忽略加入冷态颗粒的降温作用,即降温导致非牛顿流体流变特性的可能性应该排除。

细小粉粒添加物的尺寸较小,当它们加入到牛顿流体的熔体(熔体温度大于 T_N)中时,将弥散于高温熔体中而形成类似于悬浮液胶体的非均相体系,导致非牛顿流体流变特性。这相当于使熔体的非牛顿流体流变特性转变温度 T_N 升高,使得在较高的温度下熔渣也出现非牛顿流体的流变特性。可想而知,如果将细小粉粒添加物加入到已经是非牛顿流体的熔体中,会使偏离牛顿流体线性关系的趋势更为显著。细小粉粒的加入引起非牛顿流体流变特性的转变机理是细小颗粒固相质点在渣中形成非均相体系。

大颗粒添加物对熔体流变特性的影响与细小粉粒有所不同。从表2的高炉渣流变学本构方程看,在同样的条件下加入大颗粒的熔体非牛顿流体指数 n 值比加入细小粉粒的大,就是说加入细小粉粒添加物导致熔渣的非牛顿流变特性比加入大颗粒要强,这种现象与单位体积中颗粒数量有关。实验中加入的添加物的量较少,因此不易形成浓相的悬浮液。对于加入相同量的添加物来说,如果熔渣量不变,那么单位体积中大颗粒的数量要比小颗粒的数量少,则大颗粒之间碰撞的机会要少一些,颗粒与颗粒之间的相互作用力也相对较弱。根据有关流变学的知识可知,颗粒间弱的作用势必导致基体熔渣的作用加强^[15]。从表2中序号17和

18的结果可见,加入大颗粒后熔渣偏离牛顿流体的程度比加入小颗粒的要小得多。这种大颗粒的添加物可视为一种粗分散系的胶体表现出非牛顿流体的流变特性。在作者进行铝熔体的增粘试验中,就发现了这种现象^[1, 2]。

从表2中序号7~9试验可见,随着CaO含量的增加,硼酸盐的粘度下降很快。硼酸盐酸性较强,会形成一些网状结构氧化物,但其在900 $^{\circ}\text{C}$ 时有较好的流动性,而且为牛顿流体。随着CaO含量的增加,其网状结构被破坏,因而使粘度大幅度下降;但在本试验的条件下,它一直为牛顿流体。这与熔渣中的情况有所区别,其原因是 B_2O_3 是酸性氧化物, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 中 Na_2O 和 B_2O_3 的分子数比值为1:2。所以,在用熔盐模拟炉渣时要综合考虑熔盐本身和添加物的酸碱性。

5 结论

具有较好流动性的液态铝、熔融无水 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和熔渣的本构方程都可以表示成幂指数的形式,即其形式为 $\tau = AD^n$,这些冶金熔体都属于粘性流体。在温度下降的过程中,存在一个使熔体由牛顿流体转变为非牛顿流体的转变温度 T_N 。加入添加物后,熔体会表现出非牛顿流体的特性。熔体本身的成分和物性对其流变特性是有影响的。

REFERENCES

- 1 Wu Keng (吴 铿), Qian Wei (潜 伟) and Chu Shaojun (储少军). The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8 (Suppl. 1): 80.
- 2 Qian Wei (潜 伟), Wu Keng (吴 铿), Chu Shaojun (储少军) *et al.* J of UST Beijing (北京科技大学学报), 1998, 20 (1): 27.
- 3 Chu Shaojun (储少军), Wu Keng (吴 铿), Niu Qiang (牛 强) *et al.* J of UST Beijing (北京科技大学学报), 1998, 20 (1): 20.

- 4 Wu Keng (吴 铿), Qian Wei (潜 伟), Chu Shaojun (储少军) *et al.* J of UST Beijing (北京科技大学学报), 1999, 21 (2): 150.
- 5 Chu Shaojun (储少军), Wu Keng (吴 铿), Niu Qiang (牛 强) *et al.* Engineering Chemistry & Metallurgy (化工冶金), 1998, 19 (3): 261.
- 6 Kaiura G H and Toguri J M. Phys Chem Glass, 1976, (17): 62.
- 7 Zhang Y and Freuhan R J. Met Trans, 1995, 26B (8): 813.
- 8 Qian Wei (潜 伟). Master Thesis. Beijing: UST Beijing (北京科技大学), 1997.
- 9 Schlackenatlas. Vevein Deutscher Eisenhuettenleute Verlag Stahleisen M B H. Duesseldorf, 1981.
- 10 Chen Huizhao (陈惠钊). Viscosity Measurement (粘度测量). Beijing: Chinese Measurement Press, 1994.
- 11 Mondolfo L F ed, Wang Zhutang (王祝堂) *et al* transl. Aluminum Alloys: Structure and Properties (铝合金的组织与性能). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988.
- 12 Shartsis L *et al.* J Am Cream Soc, 1954, (37): 544.
- 13 Dimitriev Y *et al.* J Mater Sci, 1981, (16): 30451.
- 14 Liu Chi (刘 驰) *et al.* Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1998, 24: SB52.
- 15 Baruas H A, Hutton J F and Walters K ed, Wu Dacheng (吴大诚) and Gu Daye (古大冶) transl. An Introduction to Rheology (流变学导引). Beijing: Chinese Oil and Chemistry Press, 1992.

RHEOLOGICAL CHARACTERISTIC OF SOME METALLURGICAL MELTS

Wu Keng, Qian Wei, Chu Shaojun, Niu Qiang and Wang Ying
School of Metallurgy, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, P. R. China

ABSTRACT The rheological characteristic of metallurgical melts (Al, Na₂B₄O₇ and slags), which are provided with a good fluidity, was investigated by means of a modified rotational viscometer with variable speed used at high temperature, and then based upon those viscosity data, some constitutive equations for the melts investigated were established. If the deviation between the measurements of the melts and the Newtonian fluid was less than the total error of the experiment, the constitutive equation above was revised to be the Newtonian equations. The effect of temperature and additives on the non-Newtonian melts was also discussed.

Key words constitutive equation metallurgical melts rheological characteristic non-Newtonian fluid viscosity

(编辑 袁赛前)