

高 Ti 炉渣中 Ca-Ti 矿相析出过程的计算机模拟*

李晨曦^{1,2)} 隋智通²⁾ 李玉海²⁾

1) 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110023

2) 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006

摘要 提出了模拟试样截面组织的方法, 模拟了截面上 Ca-Ti 矿晶体的形貌和析出过程。模拟结果与实验结果基本一致。该方法将晶体在空间上的生长过程与试样截面上的组织联系起来, 根据截面组织的模拟结果可以了解和研究空间上的晶体形貌和晶体生长过程。

关键词 炉渣, Ca-Ti 矿, 计算机模拟

中图分类号 TF534.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)07-0763-04

COMPUTER SIMULATION ON THE PRECIPITATING PROCESS OF PEROVSKITE PHASE FROM Ti RICH SLAG

LI Chenxi^{1,2)}, SUI Zhitong²⁾, LI Yuhai²⁾

1) School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023

2) School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006

Correspondent: LI Chenxi, associate professor, Tel: (024)25416273-2178, Fax: (024)25875481,

E-mail: chenxil@mail.sy.ln.cn

Manuscript received 2000-10-26, in revised form 2001-03-14

ABSTRACT A method simulating structure on a sample section has been developed and was used in simulating the pattern and precipitating process of perovskite phase on a section. The results simulated are in agreement with the experimental results basically. The method connects the precipitating process of crystals in space with structures on a section, which is helpful to understand and research the precipitating process of crystal in space.

KEY WORDS blast furnace slag, perovskite phase, computer simulation

攀枝花钢铁公司钢厂每年排放高 Ti 炉渣约为 3×10^6 t, 其中 TiO_2 含量(质量分数)为 22%—25%, 是重要的 Ti 资源。高 Ti 炉渣作为废物丢弃, 既浪费资源又污染环境, 故研究高 Ti 炉渣综合利用问题很有意义^[1,2]。改性高 Ti 炉渣中约有 80% 的 TiO_2 富存于 Ca-Ti 矿相中。因此, 研究 Ca-Ti 矿的结晶过程和晶体形貌是回收 Ti 及综合利用高 Ti 炉渣的关键问题^[3,4]。

近年来对凝固组织的计算机模拟问题研究较多, 但尚未见到试样截面上晶体形貌及晶体析出过程模拟方面的报道。本文推导出了模拟截面组织的数学公式, 模拟了截面上 Ca-Ti 矿晶体的形貌和析出过程。

由于熔体不透明, 实验中很难直接观察到空间上的晶体生长过程。本文将晶体在空间上的生长过程与试样截面

上的组织联系起来, 模拟了试样截面上的组织形成过程, 并比较了截面组织的模拟结果和实测结果, 以了解和研究三维空间上的晶体形貌和生长过程。

用液淬方法也可以研究晶体析出过程, 但它反映的是不同时刻、不同截面上的组织; 截面组织计算机模拟反映的是不同时刻、同一截面上的组织, 因此, 根据截面组织模拟结果可以更清晰地了解结晶过程。

1 截面上 Ca-Ti 矿的形貌及析出过程

用有关文献^[5-8]推荐的方法, 模拟了空间上 Ca-Ti 矿晶体的生长过程。图 1 为模拟 Ca-Ti 矿枝晶示意图, 各分枝的横截面为矩形。以下讨论截面组织模拟问题, 包括数学公式推导以及单个 Ca-Ti 矿枝晶析出过程模拟。

1.1 枝晶轴与截面交点坐标的计算

假设 Ca-Ti 矿枝晶的中心位于三维直角坐标系的原点 O 处, 一次枝晶沿 x, y 和 z 方向生长, 随机对枝晶作截面 π , 截面与各坐标轴分别交于 P, Q 及 R 点, 而且

* 国家自然科学基金资助项目 59574021

收到初稿日期: 2000-10-26, 收到修改稿日期: 2001-03-14

作者简介: 李晨曦, 男, 1959 年生, 副教授, 博士

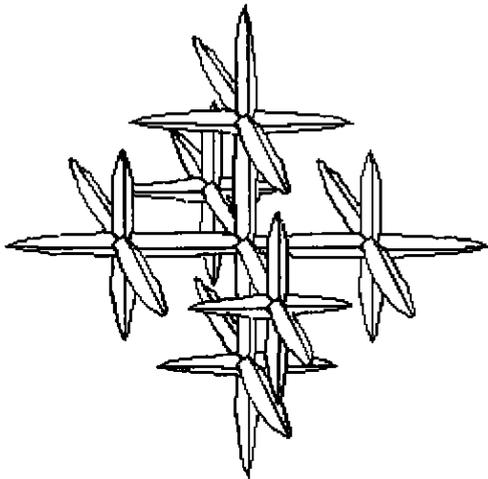


图 1 Ca-Ti 矿枝晶立体形貌示意图

Fig.1 Sketch of the 3-D pattern of a perovskite dendrite

OP = x₀, OQ = y₀, OR = z₀, 则这一截面的平面方程如下

$$\frac{x}{x_0} + \frac{y}{y_0} + \frac{z}{z_0} = 1 \quad (1)$$

写成标准方程则为

$$Ax + By + Cz + D = 0 \quad (2)$$

式中, A = y₀z₀, B = x₀z₀, C = x₀y₀, D = -x₀y₀z₀.

若已知一个不为零矢量 $\vec{S} = \{m, n, p\}$, 那么通过已知点 M₀(a, b, c) 且平行于矢量 \vec{S} 的枝晶轴轴线的直线方程是

$$\frac{x-a}{m} = \frac{y-b}{n} = \frac{z-c}{p} \quad (3)$$

枝晶轴轴线与截面的交点坐标同时满足式 (2, 3). 令式 (3) 的比值为 t, 于是

$$x = a + mt \quad y = b + nt \quad z = c + pt \quad (4)$$

将式 (4) 代入式 (2), 得

$$(Am + Bn + Cp)t + (Aa + Bb + Cc + D) = 0 \quad (5)$$

若 Am + Bn + Cp ≠ 0, 则

$$t = -\frac{Aa + Bb + Cc + D}{Am + Bn + Cp} \quad (6)$$

将 t 值代入式 (4), 即得到枝晶轴的轴线与截面的交点坐标. 用类似方法可以计算出晶体各棱边与截面的交点坐标.

模拟单个 Ca-Ti 矿枝晶在某一截面上的形貌见图 2(图中细实线表示枝晶轴的轴线, 一次枝晶沿坐标方向, 二次枝晶与一次枝晶垂直). 在图 2 中, 晶体位于三维坐标系中的同一平面上, 但由于观察的方向不是沿着截面的

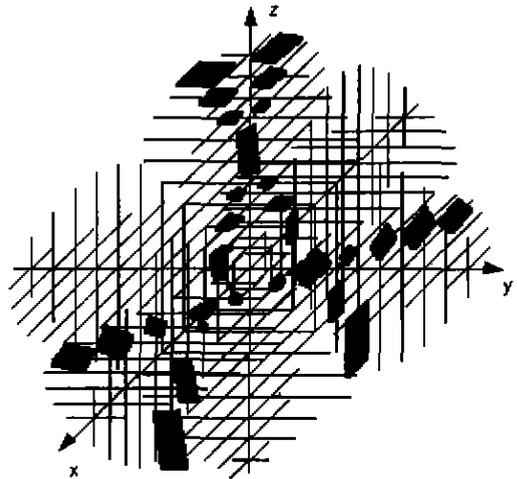


图 2 截面上单个 Ca-Ti 矿枝晶形貌

Fig.2 Pattern of a perovskite dendrite on a section

法线方向, 所以图 2 不是真实的晶体形貌. 通过坐标变换可以作出晶体真实形貌图.

1.2 坐标变换

设新的三维直角坐标系的原点 O' 位于平面 π 上, 且新、旧坐标系原点之间的连线 OO' 垂直于 π 平面, 新坐标系的 z' 轴沿 OO' 方向 (见图 3), 则新坐标系的 z' 轴与旧坐标系的 x, y, z 轴之间夹角的余弦为

$$\cos \alpha_3 = \frac{d}{x_0} \quad \cos \beta_3 = \frac{d}{y_0} \quad \cos \gamma_3 = \frac{d}{z_0} \quad (7)$$

式中, d 为新、旧坐标系的原点之间的距离, 由下式计算

$$d = \frac{|D|}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}} \quad (8)$$

设新的三维直角坐标系的 x', y' 轴位于平面 π 上, 且 x' 轴过 P 点, 则新坐标系的 x' 轴与旧坐标系的 x 轴之间夹角的余弦为

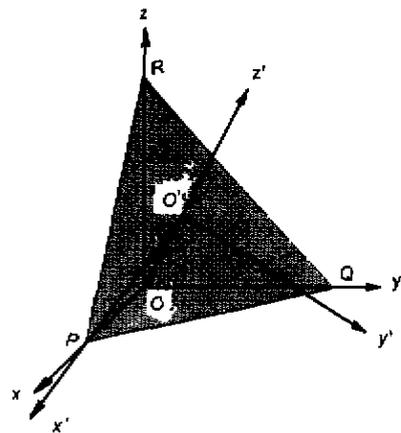


图 3 新、旧坐标系的相对位置

Fig.3 Relative location of the new and old coordinates

$$\cos \alpha_1 = \frac{\sqrt{x_0^2 - d^2}}{x_0} \quad (9)$$

新、旧坐标系的坐标轴之间的夹角共 9 个，其中 $\alpha_1, \alpha_3, \beta_3$ 和 γ_3 按上述方法计算。另外 5 个夹角是： x' 与 y 轴间的夹角 β_1 ， x' 与 z 轴间的夹角 γ_1 ， y' 与 x 轴间的夹角 α_2 ， y' 与 y 轴间的夹角 β_2 ， y' 与 z 轴间的夹角 γ_2 。当 $\alpha_1, \alpha_3, \beta_3$ 和 γ_3 确定后， $\beta_1, \gamma_1, \alpha_2, \beta_2$ 和 γ_2 也就确定了，根据解析几何原理，它们由下式计算

$$\begin{cases} \cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \beta_1 + \cos^2 \gamma_1 = 1 \\ \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \beta_2 + \cos^2 \gamma_2 = 1 \\ \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \cos \beta_1 \cos \beta_2 + \cos \gamma_1 \cos \gamma_2 = 0 \\ \cos \alpha_3 \cos \alpha_2 + \cos \beta_3 \cos \beta_2 + \cos \gamma_3 \cos \gamma_2 = 0 \\ \cos \alpha_1 \cos \alpha_3 + \cos \beta_1 \cos \beta_3 + \cos \gamma_1 \cos \gamma_3 = 0 \end{cases} \quad (10)$$

设新坐标系的原点 O' 位于旧坐标系中的坐标为 (a_0, b_0, c_0) ，则

$$a_0 = d \cos \alpha_3 \quad b_0 = d \cos \beta_3 \quad c_0 = d \cos \gamma_3 \quad (11)$$

假定旧坐标系中的任一点 (x, y, z) 在新坐标系中的坐标为 (x', y', z') ，用旧坐标表示新坐标的坐标变换公式如下

$$\begin{cases} x' = (x - a_0) \cos \alpha_1 + (y - b_0) \cos \beta_1 + \\ \quad (z - c_0) \cos \gamma_1 \\ y' = (x - a_0) \cos \alpha_2 + (y - b_0) \cos \beta_2 + \\ \quad (z - c_0) \cos \gamma_2 \\ z' = (x - a_0) \cos \alpha_3 + (y - b_0) \cos \beta_3 + \\ \quad (z - c_0) \cos \gamma_3 \end{cases} \quad (12)$$

通过以上推导可知，如果在旧坐标系中枝晶轴的轴线（或棱边）与截面的交点坐标 (x, y, z) 已知，便可计算出在新坐标系中的坐标 (x', y', z') 。因为枝晶轴的轴线（或棱边）与截面的交点均在同一个平面 π 上，即位于新坐标系 $z'=0$ 的平面上，因此变换后的交点坐标为 $(x', y', 0)$ 。上述坐标变换的实质是将交点的三维坐标转化成了 $z'=0$ 平面上的二维坐标，若以 $z'=0$ 的平面为纸面作图，则显示出截面上 Ca-Ti 矿的真实形貌。

按照上述方法模拟了某一截面上单个 Ca-Ti 矿枝晶不同时刻的形貌（图 4），它反映了 Ca-Ti 矿晶体的析出过程。由图可见，截面上菱形、块状、十字形 Ca-Ti 矿晶体同属一个晶粒，随着凝固时间的延长，Ca-Ti 矿晶体不断长大、分枝粗化、二次臂间距增加。



图 4 模拟单个 Ca-Ti 矿枝晶的析出过程

Fig.4 Simulated precipitating process of a perovskite dendrite

2 模拟结果及验证

按照单个 Ca-Ti 矿枝晶析出过程的模拟方法，对位置不同、位向不一、大小各异的多个 Ca-Ti 矿枝晶进行模拟，即可得到整个截面上 Ca-Ti 矿枝晶析出过程的模拟结果。

改性含 Ti 高炉渣中 Ca-Ti 矿的开始析出温度是 1425 ℃，析出结束温度是 1200 ℃。本工作模拟了熔渣以 5 ℃/min 的冷却速度从 1425 ℃ 冷却到 1300 ℃ 过程中 Ca-Ti 矿的析出，模拟结果见图 5。

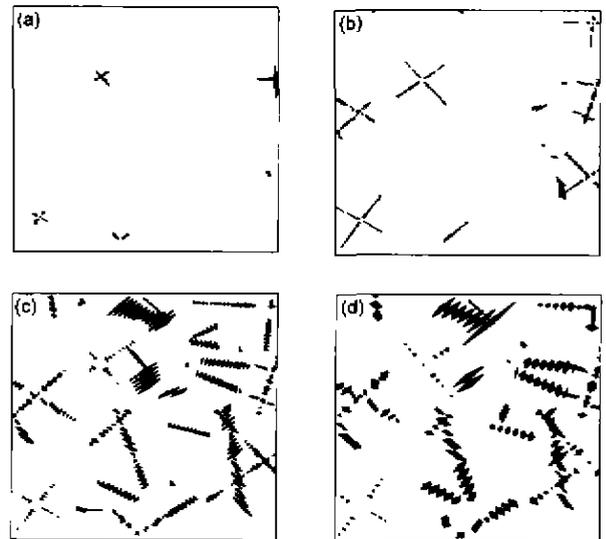


图 5 模拟截面上 Ca-Ti 矿枝晶的析出过程

Fig.5 Simulated precipitating process of the perovskite dendrites on a section

(a) 38 s (b) 56 s (c) 535 s (d) 1500 s

试样的制备方法如下：炉渣在 1470 ℃ 熔化后，保温 20 min，再以 5 ℃/min 的速度冷却，温度降至 1300 ℃ 时水淬。经打磨、抛光制得凝渣试样。凝渣试样截面上 Ca-Ti 矿的形貌如图 6 所示。

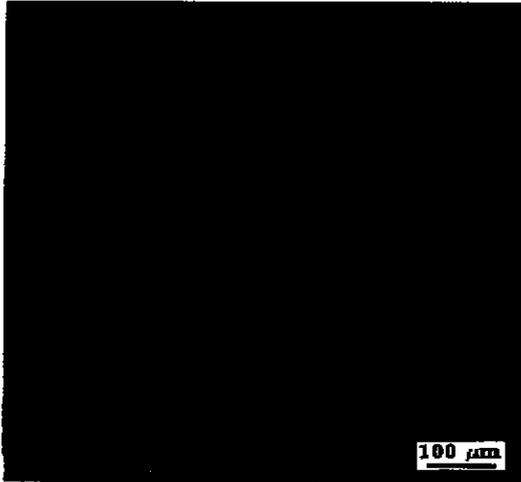


图6 试样截面上Ca-Ti矿枝晶形貌

Fig.6 Pattern of the perovskite dendrites on a section

比较图5、6可见,模拟结果与实测结果基本一致,表明上述方法能较真实地反映截面上Ca-Ti矿晶体的形成过程.

3 结论

(1) 提出了计算机模拟截面上凝固组织的方法,并且

用这种方法模拟了截面上Ca-Ti矿晶体的形貌及其析出过程.

(2) 模拟结果与实测结果基本一致,表明这种模拟方法能较真实地反映截面上Ca-Ti矿晶体的析出过程.

参考文献

- [1] Wang X Q. *V-Ti-Bearing Magnetite Ore Smelting in a Blast Furnace*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 106
(王喜庆. 钒钛磁铁矿高炉冶炼. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 106)
- [2] Du H G. *Principle of V-Ti-Bearing Magnetite Ore Smelting in a Blast Furnace*. Beijing: Science Press, 1996: 178
(杜鹤桂. 高炉冶炼钒钛磁铁矿原理. 北京: 科学出版社, 1996: 178)
- [3] Lou T P, Li Y H, Ma J W, Xia Y H, Sui Z T. *Acta Metall Sin.* 1999; 35: 834
(娄太平, 李玉海, 马俊伟, 夏玉虎, 隋智通. 金属学报, 1999; 35: 834)
- [4] Lou T P, Li Y H, Li L S, Sui Z T. *Acta Metall Sin.* 2000; 36: 141
(娄太平, 李玉海, 李辽沙, 隋智通. 金属学报, 2000; 36: 141)
- [5] Nastac L, Stefanescu M M. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 4075
- [6] Nastac L, Stefanescu M M. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 4061
- [7] Nastac L, Stefanescu M M. *AFS Trans*, 1996: 425
- [8] Stefanescu M M, Pang H. *Can Metall Q.* 1998; 3-4: 229