

А.Ф. Петров, Е.Н. Ворона

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП ФЕРРОСПЛАВОВ

Предложена методика и критерии для описания физических и теплофизических свойств систем ферросплавного производства, которая базируется на количественном определении степеней отклонения электронного химического эквивалента состава (ΔZ^e) и структурного параметра (Δd) реальных расплаву от вычисляемых для идеальных смесей исходных компонентов параметров Z^e и d .

Современное состояние вопроса.

В структурной химии эмпирическое изучение закономерностей формирования структуры и свойств многокомпонентных соединений намного опередило создание обобщающей теоретической интерпретации, объясняющей на количественном уровне эти закономерности. Основные дискуссионные вопросы возникают на стадии трактовки химической связи в кристаллах и выбора численных критериев для описания ее влияния на параметры структуры и область ее стабильности у соединений разного состава.

Одно из наиболее фундаментальных исследований в этой области выполнено известным немецким кристаллохимиком К.Шубертом [1]. Базируясь на результатах эмпирической систематизации обширной экспериментальной информации о структуре двухкомпонентных фаз различной стехиометрии, он пришел к выводу, что должна существовать относительно простая модель химической связи в металлах. Как и в работах В.Юм–Розери [2,3], акцент в соответствующих исследованиях был сделан на поиске специфических для каждого структурного типа соединений соотношений концентраций электронов, участвующих в межатомном взаимодействии между атомами металлов и кристаллических фазах.

С другой стороны, такими известными исследователями–кристаллохимиками, как В.Гольдшмидт [4] и А.Поваренных [5], был сформулирован основной закон кристаллохимии, согласно которому строение кристалла определяется соотношением количеств, размеров, электроотрицательностей и поляризационных свойств образующих его атомов. Однако до сих пор не создан инструмент для реализации этих общих качественных представлений на уровне численных расчетов.

Постановка задачи.

Процессы получения ферросплавов сопровождаются образованием металлических растворов, изучение строения и свойств которых представляет большой научный и практический интерес. В настоящее время существует несколько методов математического описания зависимостей физико–химических свойств растворов от состава: теория регулярных

растворов, квазихимическая теория, теория субрегулярных растворов и другие. Тем не менее, попытки аналитического описания концентрационных зависимостей даже для бинарных систем приводят к появлению полиномов не ниже третьей степени, для установления коэффициентов которых требуется экспериментальное изучение свойств во всем диапазоне концентраций. Ни одна из известных на сегодняшний день теорий и моделей не обеспечивает системного перехода от анализа бинарных к более сложным системам. Фактически для каждой из изученных систем эмпирическим путем подбирается индивидуальная модель для описания зависимостей основных физико-химических свойств от концентрации компонентов.

Методика исследования.

Для устранения указанного недостатка была предложена методика и критерии для обобщающего описания физико-химических свойств расплавов и твердых растворов, которая была разработана нами ранее для описания строения и свойств бинарных расплавов [6–8]. Она базируется на определении степени отклонения химического эквивалента состава ($\Delta Z'$) и структурного параметра (Δd), для конкретных составов расплавов от вычисляемых для идеальных смесей исходных компонентов Z' и d .

На примере хорошо изученных расплавов на основе железа с участием $3d$ – переходных и нормальных металлов установлено что значение интегральных термодинамических характеристик бинарных расплавов во всем диапазоне концентраций описываются уравнениями типа $\Delta G, \Delta H, \Delta S = f(\Delta Z', \Delta d)$ с коэффициентами корреляции (r) между расчетными и экспериментальными данными не менее 0,95. Показано, что расчеты подобных модельных параметров взаимодействия в тройных расплавах систем типа Fe–B–C, Mn–B–C, Cr–B–C, Cr–Si–C, Mn–Si–C, Fe–Si–Mn, Fe–Cr–Si и т.п. позволяют выразить значения термодинамических и физико-химических свойств подобных расплавов как линейную функцию предлагаемых параметров. Эти результаты создали научную базу для целенаправленного теоретического обобщения информации о свойствах систем ферросплавного производства.

Изложение основных материалов исследования.

По рассмотренной методике моделирования с использованием предлагаемых физико-химических критериев можно выразить и такие теплофизические свойства как – удельную теплоемкость ($C_{уд}$), теплоту плавления ($Q_{пл}$), удельное электрическое сопротивление ($\rho_{уд}$), теплопроводность (λ), коэффициент теплопроводности (α) и время полного растворения ферросплавов.

Так была исследована зависимость физических и теплофизических свойств, кинетики растворения ниобий–ванадий–, марганец–, борсодержащих ферросплавов приведенных в работах [9,10]. Часть этих данных представлены в таблице (1, 2).

Таблица 1. Теплофизические свойства для некоторых ванадийсодержащих, марганецсодержащих, борсодержащих, ниобийсодержащих ферросплавов.

№	Ферросплавы	$T_{п}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{кг/м}^3$	Ст Дж/кгК	Сж Дж/кгК	λ Вт/м*К	Q кДж/кг	τ с
1	ФС40Вд5	1325	5800	518	790	26.7	1149	89.7
2	ФС29Вд30	1350	6000	512	804	30.2	965	88.3
3	ФС20Вд5	1215	6750	480	766	26.7	785	82.1
4	ФС15Вд30	1340	6800	482	780	30.2	683	84.1
5	ФМн 1	1270	7150	554	844	65.4	305	20.6
6	ФМн 78	1250	6800	500	847	61.2	239	17.7
7	ФН6САМн30	1427	6550	459	713	41.9	558	31.1
8	ФМн50Вд10	1300	6800	464	895	50.1	369	20
9	ФС25Б10	1443	5770	526	793	23.5	1249	115.2
10	ФС5Б10	1400	5160	568	869	23.5	1456	102.1
11	СБ10	1480	2540	722	954	23.5	1860	82.9
12	ФН6А20	1200	6940	432	642	37.6	402	66.5
13	ФН6САМн5	1436	6590	452	669	38.4	786	94.7
14	ФН6Мн30	1330	7600	412	662	38.8	264	70.4

Таблица 2. Модельные параметры для приведенных в табл.1 ферросплавов

№	Ферросплавы	Модельные параметры				
		Z^y	d	$\text{tg}\alpha$	ΔZ^y	Δd
1	ФС40Вд5	1,7132	2,4217	0,0892	0,5905	0,0072
2	ФС29Вд30	1,9329	2,5591	0,0861	0,7639	0,0069
3	ФС20Вд5	1,7004	2,5478	0,0884	0,5677	-0,0437
4	ФС15Вд30	1,9404	2,6742	0,0851	0,7587	-0,021
5	ФМн 1	1,537	2,8653	0,0831	0,333	-0,027
6	ФМн 78	1,634	2,8606	0,0835	0,4356	-0,024
7	ФНбСАМн30	1,887	2,7798	0,1004	0,8164	-0,104
8	ФМн50Вд10	1,943	2,8481	0,0839	0,7482	-0,012
9	ФС25Б10	1,517	2,331	0,1235	0,590	-0,047
10	ФС5Б10	1,528	2,242	0,1206	0,587	-0,034
11	СБ10	1,237	2,076	0,115	0,271	-0,001
12	ФНбА20	1,5805	2,9353	0,1102	0,5774	-0,111
13	ФНбСАМн5	1,7712	2,7322	0,1053	0,7398	-0,132
14	ФНбМн30	1,9199	2,9319	0,0832	0,7061	0,0162

Ниже приведены типичные уравнения для расчета по составу ферросплавов, записанному в терминах модельных параметров, их свойств. Показано, что изменение плотности, теплоты плавления, удельной теплоемкости, теплопроводности и времени полного плавления ферросплавов в зависимости от интегральных параметров межатомного взаимодействия описываются уравнениями:

Для ванадийсодержащих ферросплавов:

$$\rho = 21394 - 411 Z^y - 165378 \text{tg}\alpha - 15393 \Delta d \quad r = 0,90 \quad (1)$$

$$Q = 712 Z^y + 137223 \text{tg}\alpha + 4328 \Delta d - 12311 \quad r = 0,95 \quad (2)$$

$$\text{Сж} = 5961 \text{tg}\alpha + 62,6 \Delta Z^y + 621 \Delta d - 57 \quad r = 0,86 \quad (3)$$

$$\lambda = 839 - 268 Z^y - 5841 \text{tg}\alpha + 275,8 \Delta Z^y \quad r = 0,76 \quad (4)$$

$$\tau = 1968 \text{tg}\alpha + 132 \Delta d - 83,4 \quad r = 0,73 \quad (5)$$

Для ниобийсодержащих ферросплавов:

$$\rho = 4887 Z^y + 1440 d - 6106 \Delta Z^y - 1481 \quad r = 0,94 \quad (6)$$

$$Q = 4333 Z^y - 1888 d + 49124 \text{tg}\alpha - 4152 \Delta Z^y + 1877 \Delta d - 3679 \quad r = 0,98 \quad (7)$$

$$\text{Сж} = 4335 - 2581 Z^y + 232 d - 19062 \text{tg}\alpha + 3096 \Delta Z^y \quad r = 0,93 \quad (8)$$

$$\lambda = 935 - 617,4 Z^y + 65,6 d - 4560 \text{tg}\alpha + 672 \Delta Z^y \quad r = 0,97 \quad (9)$$

$$\tau = 3211 Z^y + 21875 \text{tg}\alpha - 3149 \Delta Z^y - 5571 \quad r = 0,84 \quad (10)$$

Для борсодержащих ферросплавов:

$$\rho = 8142 d + 19934 \text{tg}\alpha + 1210 \Delta Z^y - 16337 \quad r = 0,99 \quad (11)$$

$$Q = 6011 + 4,7 Z^y - 20,7 d + 1256 \text{tg}\alpha + 2088 \Delta d \quad r = 0,99 \quad (12)$$

$$\text{Сж} = 1540 - 292 d - 89 \Delta Z^y \quad r = 0,97 \quad (13)$$

$$\lambda = 30,8 + 0,79 d - 74,6 \text{tg}\alpha \quad r = 0,98 \quad (14)$$

$$\tau = 54,5 - 110,4 Z' + 61,6 d + 123 \Delta Z' \quad r = 0,86 \quad (15)$$

Для марганецсодержащих ферросплавов:

$$\rho = 2599 d + 5010 \Delta d - 238 \quad r = 0,86 \quad (16)$$

$$Q = 4543 - 1630 d + 5846 \operatorname{tg} \alpha \quad r = 0,93 \quad (17)$$

$$\text{Сж} = 2261 - 184 d - 11366 \operatorname{tg} \alpha - 1350 \Delta d \quad r = 0,72 \quad (18)$$

$$\lambda = 98 Z' - 143 \Delta Z' + 187,7 \Delta d - 43,4 \quad r = 0,85 \quad (19)$$

$$\tau = 28 \Delta d - 11,5 d + 834 \operatorname{tg} \alpha - 16 \quad r = 0,97 \quad (20)$$

На рисунке приведена зависимость экспериментальных значений [9–10] теплоты плавления ($Q_{\text{пл}}$) для ванадийсодержащих, борсодержащих, марганецсодержащих и ниобийсодержащих ферросплавов от рассчитанных по общему для них уравнению (21)

$$Q = 4097 + 601 Z' - 1705 d + 4775 \operatorname{tg} \alpha - 507,5 \Delta Z' - 208 \Delta d \quad r = 0,97 \quad (21)$$

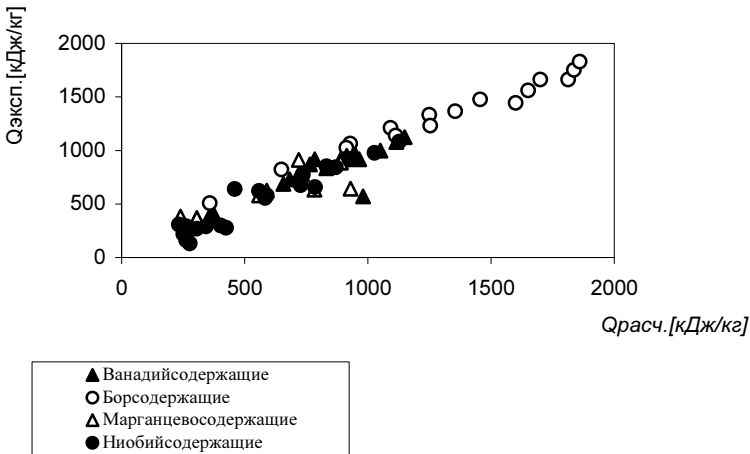


Рисунок. Соотношение между расчетными и экспериментальными значениям для теплоты плавления различных групп ферросплавов

Выводы.

Разработанные модели позволяют прогнозировать влияние изменения состава ферросплавов на их свойства. Результаты проведенных расчетно-теоретических исследований свидетельствуют о том, что использование идеологии физико-химического моделирования в случае изучения влияния состава на технологические свойства многокомпонентных смесей (к числу которых могут быть отнесены рассмотренные ферросплавы) вполне оправданно и перспективно как с научной, так и технологической точек зрения.

1. *Шуберт К.* Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. Перевод с немецкого. – М.: Металлургия, 1971. – 536 С.
2. *Юм–Розери У.* Факторы влияющие на стабильность металлических фаз // Устойчивость фаз в металлах и сплавах: Перевод с английского. М.: Мир, 1970. – С.179–199.
3. *Юм–Розери У.* Атомная теория для металлургов. – М: Металлургия, 1955.–110с.
4. *Гольдшмидт Х.Дж* Сплавы внедрения. – М.: Мир, 1971. –т 1. –424 С. –т 2. – 464с.
5. *Поваренных А.С.* Кристаллическая классификация минеральных видов. – Киев.: Наукова Думка, 1966. – 547 С.
6. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* Роль направленного межатомного взаимодействия в формировании микронеоднородного строения металлических расплавов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1995.– №12.– С.5–12.
7. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* Влияние параметров направленного межатомного взаимодействия на термодинамические свойства металлических расплавов.// Процессы литья. – 1995. – №1. С. 26–38.
8. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* Физико–химические критерии для оценки степени микронеоднородности металлических расплавов.// Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Том 20.– №7. – С. 64–74.
9. *Носков А.С., Завьялов А.Л., Некрасов А.В., Жучков В.И.* Плавление ферросплавов при ковшевой обработке металлов. – Свердловск.: 1991. – 60 с.
10. *Жучков В.И., Завьялов А.Л., Носков А.С., Некрасов А.В.* Физико–химические характеристики марганцевых сплавов.// Известие вузов. Черная металлургия. – 1994. – №10. – с.9–10.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Тогобицкой Д.Н.