

**В.П.Пиптюк, А.Ф.Петров, С.В.Греков, В.А.Буршитин**

### **ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ**

Обоснована целесообразность дальнейшего изучения свойств промышленных ферросплавов физико–химическими методами. Показана актуальность систематизации свойств разных групп ферросплавов в условиях переходного периода экономики. Показана возможность изучения свойств иных марок из указанных и других применяемых в массовой металлургии групп промышленных ферросплавов.

**Современное состояние вопроса.** В условиях переходного периода экономики осуществляемая в Украине стандартизация продукции горно–металлургического комплекса коснулась, в частности, ферросплавного производства. Наряду с отечественными производителями марганец–, кремний–, бор–, титан– и никельсодержащих ферросплавов металлургические предприятия Украины обеспечиваются этими ферросплавами, а также вольфрам–, молибден–, хром–, кальций–, ванадий–, ниобийсодержащими и др. ферросплавами производства стран СНГ и дальнего зарубежья. Кроме того, осуществляемая в России и др. странах СНГ деятельность по замене нормативно–технической документации (НТД) бывшего СССР на национальные и международные стандарты на продукцию ферросплавного производства создает условия, когда поставка ферросплавов на украинские предприятия осуществляется и по их национальным стандартам.

В качестве примера такой ситуации ниже представлены сравнительные нормативные требования к химическому составу ферромарганца украинского (ДСТУ3548–97 «Ферросиликомарганец. Общие технические условия») и российского производства (ГОСТ 4756–91 (ИСО5447–80) «Ферросиликомарганец. Технические требования и условия поставки») (табл. 1). В табл.2 приведены нормативные требования к химическому составу ферросилиция украинского (ДСТУ 4127:2002 «Ферросилиций. Общие технические условия» (ISO 5445:1980, NEQ)) и российского (ГОСТ1415–78 «Ферросилиций. Технические условия») производства.

Из представленных в табл.1 и табл.2 данных следует, что требования к химическому составу для аналогичных марок ферросплавов украинского и российского производства разные. Поэтому в условиях их применения актуальным представляется наличие знаний об их свойствах с учетом отличий химического состава одной и той же марки в соответствии с требованиями национальных стандартов стран–производителей.

В ходе сталеплавильного передела кроме вышеприведенных в табл.1 и табл.2 ферросплавов предусматривается использование и других марганецсодержащих сплавов. К числу наиболее широко применяемых следует

отнести ферромарганец и марганец металлический. Нормативные требования к химическому составу указанных сплавов (ДСТУ 3547–97 «Ферромарганец. Общие технические условия» и ГОСТ 6008–90 «Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия») представлены в табл. 3 и табл. 4 (соответственно).

Таблица 1. Требования национальных стандартов к химическому составу ферросиликомарганца

ДСТУ 3548–97						
Марка	Массовая доля, %					
	Si	Mn не ме- нее	C	P		S
				A	Б	
не более						
МнС25	От 25,0 до 35,0 вкл.	60,0	0,5	0,05	0,25	0,03
МнС22	От 20,0 до 25,0 вкл.	65,0	1,0	0,10	0,35	0,03
МнС17	От 15,0 до 20,0 вкл.	65,0	2,5	0,10	0,60	0,03
МнС12	От 10,0 до 15,0 вкл.	65,0	3,5	0,20	0,60	0,03
МнС25	Св.25,0	60,0	0,5	0,05	0,25	0,02
МнС22	Св. 20,0 до 25,0 вкл.	65,0	1,0	0,10	0,35	0,02
МнС17	Св. 15,0 до 20,0 вкл.	65,0	2,5	0,10	0,60	0,02
МнС12	Св. 10,0 до 15,0 вкл.	65,0	3,5	0,10	0,60	0,02

Примечание к табл.1:

1. Буквы и цифры в обозначении марки основы сплава ферросиликомарганца означают: Мн – марганец, С – кремний; цифры, следующие за буквами, – среднюю массовую долю кремния в целых единицах.
2. В обозначение марки ферросиликомарганца входит основа сплава, массовая доля фосфора и класс крупности.
3. По требованию потребителя ферросиликомарганец класса Б изготавливают с массовой долей фосфора через каждые 0,05% в марках МнС12, МнС17, МнС22 до 0,10%, а в марке МнС25 до 0,05%.

Таблица 2. Требования национальных стандартов к химическому составу ферросилиция

ДСТУ 4127: 2002							
Марка	Массовая доля элемента, %						
	Si	C	S	P	Al	Mn	Cr
		не более					
ФС90	От 87 до 95 вкл.	0,2	0,02	0,04	3,5	0,5	0,2
ФС75	Св. 74 до 80 вкл.	0,2	0,02	0,05	3,0	0,5	0,5
ФС70	Св.68 до 74 вкл.	0,2	0,02	0,05	2,5	0,5	0,5
ФС65	От 63 до 68 вкл.	0,2	0,02	0,05	2,5	0,5	0,5
ФС45	От 41 до 47 вкл.	0,2	0,02	0,05	2,0	1,0	0,5
ФС25	Св. 23 до 29 вкл.	0,8	0,02	0,10	1,0	1,0	0,8
ФС20	Св.19 до 23 вкл.	1,0	0,02	0,10	1,0	1,0	0,8
ФС15	Св.14 до 19 вкл.	1,5	0,02	0,15	1,0	1,5	0,8
ФС10	От 8 до 14 вкл.	2,0	0,02	0,15	0,2	3,0	0,8

Примечание: Буквы и цифры в обозначении марки ферросилиция обозначают: ФС – ферросилиций; цифры, следующие за буквами, – массовую долю кремния.

Продолжение табл.2

ГОСТ 1415–78									
Марка	Массовая доля элемента, %								
	Si	C	S	P	Al	Mn	Cr	Ti	Ca
		не более							
ФС92	Не менее 92	–	0,02	0,03	2,5	0,2	0,2	–	0,5
ФС90	Не менее 89	–	0,02	0,03	3,0	0,2	0,2	–	–
ФС75	Св.74 до 80	–	0,02	0,05	–	0,4	0,4	–	–
ФС75Л	Св.74 до 80	–	0,02	0,05	1,5	0,3	0,3	–	–
ФС75Э	Св.74 до 80	0,1	0,02	0,04	0,1	0,3	0,2	0,05	0,1
ФС70Э	Св. 68 до 74	0,1	0,02	0,04	0,1	0,3	0,3	0,04	0,1
ФС70	Св. 68 до 74	–	0,02	0,05	2,0	0,4	0,4	–	–
ФС65	63–68	–	0,02	0,05	2,0	0,4	0,4	–	–
ФС45	41–47	–	0,02	0,05	2,0	0,6	0,5	–	–
ФС25	Св.23 до 27	0,8	0,02	0,06	1,0	0,9	1,0	–	–
ФС20	19–23	1,0	0,02	0,10	1,0	1,0	–	–	–
ФС20Л	19–23	–	0,02	0,20	1,0	1,0	0,3	–	–
ФС90Ал3,5	89	–	0,02	0,03	3,5	0,2	0,2	–	–
ФС65Ал2,5	63–68	–	0,02	0,05	2,5	0,4	0,4	–	–

Примечание: Буквы и цифры в обозначении марки ферросилиция обозначают: ФС – ферросилиций, Л – для литейного производства, Э – для выплавки электростали; цифры, следующие за буквами (ФС) – массовую долю кремния.

Таблица 3. Требования ДСТУ 3547 – 97 к химическому составу ферромарганца

Ферромарганец электропечной							
Группа	Марка <sup>*)</sup>	Массовая доля, %					
		Mn	C	Si	P		S
					A	B	
не более							
низкоуглеродистый	ФМн90	От 85,0 до 95,0 включ.	0,5	1,8	0,05	0,30	0,03
среднеуглеродистый	ФМн88	От 85,0 до 95,0 включ.	2,0	3,0	0,10	0,40	0,03
высокоуглеродистый	ФМн78	От 75,0 до 82,0 включ.	7,0	6,0	0,05	0,70	0,03
	ФМн70	От 65,0 до 75,0 включ.	7,0	6,0	0,30	0,70	0,03

Примечание: <sup>\*)</sup> Буквы в обозначении марки основы сплава означают: Ф – ферро (железо), Мн – марганец, следующие за ними цифры – средняя массовая доля марганца в целых единицах.

Продолжение табл.3

Ферромарганец доменный							
Группа	Марка <sup>*)</sup>	Массовая доля, %					
		Mn	C	Si	P		S
					A	Б	
не более							
Ферромарганец доменный	ФМнД75	От 70,1 до 75,0 включ.	7,0	6,0	0,40	0,70	0,03
	ФМнД70	От 65,0 до 70,0 включ.	7,0	6,0	0,35	0,70	0,03

Примечание: <sup>\*)</sup> Буквы в обозначении марки основы сплава означают:

Ф – ферро (железо), Мн – марганец, Д – доменный; следующие за ними цифры – максимальная массовая доля марганца в целых единицах.

Продолжение табл.3

Ферромарганец азотированный						
Марка <sup>*)</sup>	Массовая доля, %					
	Mn не менее	C	Si	P	S	N
ФМнН–ПЛ	80,0	0,5	2,0	0,03	0,15	1,5–2,5
ФМнН–СП1	78,0	0,5	2,0	0,03	0,30	4,0–8,0
ФМнН–СП2	78,0	2,0	2,0	0,03	0,35	4,0–8,0

Примечание: <sup>\*)</sup> Буквы в обозначении марки основы сплава означают: ФМн – ферромарганец, Н – азот, ПЛ – плавленный, СП1, СП2 – спекшийся.

Таблица 4. Требования ГОСТ6008–90 к химическому составу металлического и азотированного марганца

Марка	Способ производства	Массовая доля, %					
		Mn	C	Si	P	S	N
		Не менее	Не более				Не менее
Мн998	Электролитический	99,8	0,04	–	0,003	0,03	–
Мн997		99,7	0,06	–	0,005	0,10	–
Мн965	Электротермический	96,5	0,10	0,8	0,05	0,05	–
Мн95		95,0	0,20	1,8	0,07	0,05	–
Мн92Н6	Азотирование электролитического	92,0	0,10	–	0,005	0,10	6,0
Мн87Н6	Азотирование электротермического	87,0	0,20	1,8	0,07	0,05	6,0
Мн89Н4		89,0	0,20	1,8	0,07	0,05	4,0
Мн91Н2		91,0	0,20	1,8	0,07	0,05	2,0

Разработка технологических решений, направленных на повышение эффективности процессов внеагрегатного раскисления, микролегирования и доводки по химическому составу полупродукта, связана с изучением закономерностей усвоения элементов из вводимых ферросплавов и др. добавок на разных этапах ковшевой обработки.

К настоящему моменту накоплен достаточный опыт, позволяющий описывать механизм и кинетику плавления и растворения ферросплавов в жидкой стали [1–11]. Известен ряд работ, в которых приводятся свойства ферросплавов или посвященных изучению и систематизации физических и теплофизических характеристик промышленных ферросплавов [8–11, 15–19]. Однако в связи с вышеприведенными и др. имеющимися данными, для большей части используемых при производстве стали ферросплавов их свойства остаются еще мало изученными, а отдельные упоминающиеся в литературе сведения носят противоречивый характер и, поэтому, требуют уточнения.

Требуют также дополнительного изучения и выявления особенностей процессы поведения ферросплавов и др. кусковых и порошкообразных добавок в жидком металле при вводе в ковш при обработке на установке ковш–печь (УКП). Такое исследование невозможно без знания основных характеристик материалов добавок и, в частности, ферросплавов.

В настоящей статье авторы предлагают методику и критерии для прогнозной оценки свойств некоторых марок марганец– и кремнийсодержащих стандартных ферросплавов, которая была разработана ранее для описания строения и свойств бинарных расплавов [12–14]. Она базируется на определении степени отклонения химического эквивалента состава ( $Z^y$ ) и структурного параметра ( $d$ ), для конкретных составов расплавов от вычисляемых для идеальных смесей исходных компонентов  $Z_u$  и  $\Delta d$ .

В качестве представительных выбраны марганецсодержащие ферросплавы ФМн1,5 и МнС17 и металлический марганец Мр1, а также кремнийсодержащий ферросилиций марок ФС45 и ФС75. Полученные в работе расчетные данные и данные других авторов о теплофизических свойствах вышеуказанных ферросплавов представлены в табл.5 и 6.

Таблица 5. Интегральные параметры некоторых стандартных ферросплавов

Марка	Содержание, %				Интегральные параметры			
	Si	Mn	C	Al	$Z^y$	$d$	$\Delta Z^y$	$\Delta d$
Мр1	0,8	96,8	0,09	–	1,3086	2,8933	0,0950	–0,023
ФМн1,5	2,5	90,0	1,30	–	1,5045	2,6965	0,3169	–0,096
МнС17	18,1	72,3	1,40	–	1,7921	2,5157	0,6330	–0,073
ФС45	44,0	0,25	0,06	2,0	1,6487	2,3840	0,5496	–0,008
ФС75	74,0	0,08	0,03	2,5	1,3911	2,2402	0,3011	0,020

Установлено, что по рассмотренной схеме моделирования с использованием предлагаемых физико–химических критериев можно выразить температуру плавления ( $T_{пл}$ , К), плотность ( $D, \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>), удельную теплоемкость ( $C_{уд}$ , Дж/кг·К), теплоту плавления ( $Q_{пл}$ , кДж/кг), удельное электросопротивление ( $\rho_{уд}$ , Мом·м), теплопроводность ( $\lambda$ , Вт/м·К) и коэффициент температуропроводности ( $\alpha, \times 10^{-3}$  м<sup>2</sup>/с) и временное сопротивление

ние ( $\sigma$ , МПа), как сочетание параметров  $Z'$ ,  $d$  и их избыточных значений  $\Delta Z'$ ,  $\Delta d$ .

Так, в качестве примера, ниже приведены типичные уравнения для расчета по составу ферросплавов, записанных в терминах модельных параметров, их свойств. Показано, что все эти свойства в зависимости от интегральных параметров межатомного взаимодействия описываются уравнениями:

– для металлического марганца и марганецсодержащих ферромарганца и ферросиликомарганца разных марок:

$$D_{\text{каж}} = 21,6 - 21,3 Z' + 3,98d + 19,4 \Delta Z' - 9,7 \Delta d \quad r = 0,99 \quad (1)$$

$$T_{\text{пл}} = 9115 Z' - 2645d - 10044 \Delta Z' + 1052 \Delta d - 1752 \quad r = 0,99 \quad (2)$$

$$C_{\text{уд}} = 5562 Z' - 1376 d - 6075 \Delta Z' - 406 \Delta d - 1974 \quad r = 0,95 \quad (3)$$

$$Q_{\text{пл}} = 3928 Z' - 194 d - 3178 \Delta Z' + 1049 \Delta d - 3987 \quad r=0,99 \quad (4)$$

$$\lambda = 549,4 - 951,6 Z' + 223 d + 966 \Delta Z' - 70,3 \Delta d \quad r = 0,97 \quad (5)$$

$$\rho = 5,66 + 23,9 Z' - 10,9d - 29,8 \Delta Z' - 9,3 \Delta d \quad r = 0,90 \quad (6)$$

$$\alpha = 93,9 - 177 Z' + 43,9d + 184,6 \Delta Z' - 11,9 \Delta d \quad r = 0,95 \quad (7)$$

$$\sigma_{\text{В}} = 576 Z' + 259,6 d - 406 \Delta Z' - 912,3 \Delta d - 1388 \quad r = 0,98 \quad (8)$$

– для кремнийсодержащего ферросилиция разных марок:

$$D_{\text{каж}} = 119,3 Z' - 29,6d - 101,5 \Delta Z' - 34 \Delta d - 65,5 \quad r = 0,99 \quad (9)$$

$$T_{\text{пл}} = 38740 Z' - 5729d - 36973 \Delta Z' - 649 \Delta d - 28375 \quad r = 0,99 \quad (10)$$

$$C_{\text{уд}} = 20865 Z' - 1794 d - 20351 \Delta Z' + 2729 \Delta d - 18225 \quad r = 0,95 \quad (11)$$

$$Q_{\text{пл}} = 36801 - 33818 Z' + 826 d + 32862 \Delta Z' - 2105 \Delta d \quad r=0,99 \quad (12)$$

$$\lambda = 1343,6 - 1554 Z' + 162 d + 1559 \Delta Z' - 129 \Delta d \quad r = 0,97 \quad (13)$$

Таблица 6. Теплофизические свойства некоторых стандартных ферросплавов.

№ № п/п	Марка	Плотность $D_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	Температура плавления $T_{\text{пл}}$ , К	Удельная теп- лоемкость $C_p$ , Дж/кг·К	Теплота плавления $Q_{\text{пл}}$ , кДж/кг	Удельное электросо- противление $\rho_{\text{уд}}$ , Мом·м
1	Мр1	7,31* 7,24[15] 7,2–7,4[17]	1545* 1493–1513[15] 1473–1513[17]	755* 754[15] 750[17]	266* 267[15] 270[17]	2,35* 2,26[15]
2	ФМн1,5	7,37* 7,26[15] 7,4[17]	1545* 1488–1523[15] 1523–1533[17]	797* 800[15] 710–750[17]	291* 293[15] 250– 268[17]	1,89* 1,87[15]
3	МнС17	6,43* 6,21[15] 6,15[16] 6,2[17]	1494* 1373–1533[15] 1463[16] 1373–1533[17]	716* 717[15] 502[16] 720[17]	476* 477[15] 732[16] 480[17]	1,53* 1,49[15] 3,1[18]
4	ФС45	5,11* 4,9–5,4[17] 5,1[19]	1522* 1473–1573[17] 1300[19]	691* 670–710[17] 773[19]	1092* 1080[17] 819[19]	7,73* 7,52[15] 3,8[18]

5	ФС75	2,9* 2,8–3,1[17]	1536* 1483–1588[17]	708* 710[17]	1460* 1480[17]	15,6* 16,28[15] 88[18]
---	------	---------------------	------------------------	-----------------	-------------------	------------------------------

Продолжение табл.6

№ № п/п	Теплопроводность $\lambda$ , Вт/м·К	Коэффициент темпера- туропроводности $\alpha$ , $\times 10^{-3}$ м <sup>2</sup> /с	Временное сопро- тивление $\sigma_B$ , МПа
1	42,3* 43,2[15] 43[17]	7,1* 7,1[15]	99,3* 100,3[15]
2	31,5* 31,4[15] 28[17]	5,6* 5,4[15]	137,5* 137,0[15]
3	21,2* 21,6[15] 56,3[16] 22[17]	4,86* 4,7[15]	106,7* 107,2[15]
4	25,6* 24[17] 28,1[19]	–	73,3*
5	11,6* 9[17]	–	45,3*

\*)Расчетные значения полученные авторами по уравнениям (1) – (15)

$$\rho = 759 - 758,6 Z' + 41,3d + 729,4 \Delta Z' - 12,8 \Delta d \quad r = 0,90 \quad (14)$$

$$\sigma_B = 3732 Z' - 227 d - 3638 \Delta Z' - 118,4 \Delta d - 3540 \quad r = 0,98 \quad (15)$$

На рис.1 и 2 приведены зависимости экспериментальных значений кажущейся удельной плотности и теплопроводности для различных групп ферросплавов от рассчитанных для них уравнений.

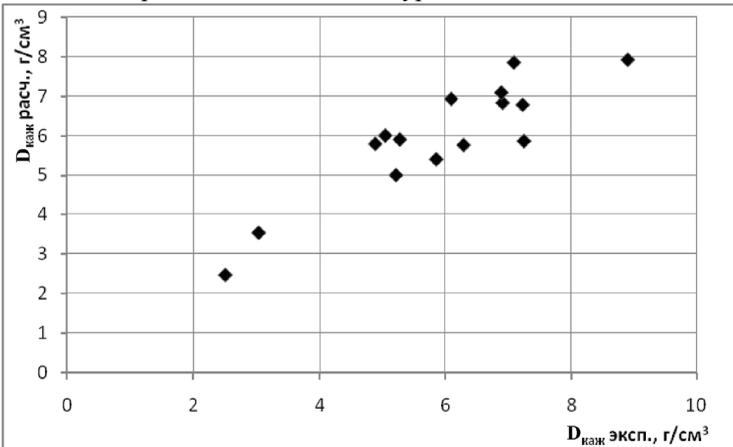


Рис.1. Зависимость расчетных значений от экспериментальных значений кажущейся плотности ( $D_{\text{каж}}$ )

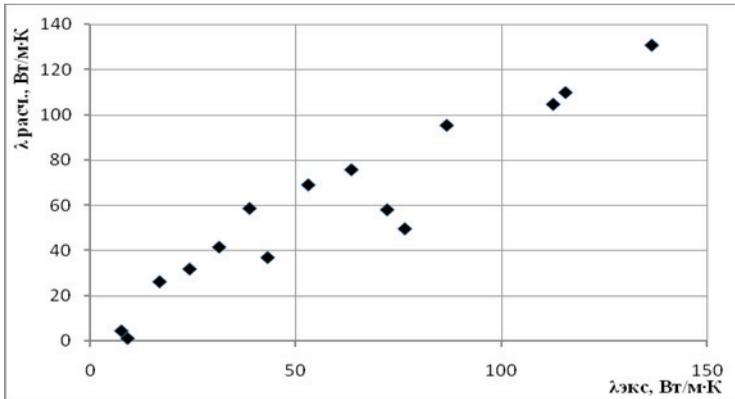


Рис.2. Зависимость расчетных значений от экспериментальных значений теплопроводности ( $\lambda$ )

Представленные данные свидетельствуют о возможности использования физико–химической методики для прогнозирования важнейших физических и теплофизических свойств основных групп промышленных ферросплавов марганца, кремния, титана, хрома, никеля и др.

Результаты работы использованы в численных исследованиях процессов обработки полупродукта на У КП при производстве стали массового и специального назначения.

1. *Купман Л.И., Явойский В.И.* О кинетике растворения ферросплавов в разливочном ковше // Известия ВУЗов.Черная металлургия. – 1964. –№9. –С.62–65.
2. *Офенгенден А.М., Явойский В.А.* К вопросу о кинетике растворения в жидкой стали // Теория и технология новых процессов в производстве стали. Темат. отрасл. сб. – М. –1968. –вып.48. – С.151–155.
3. *Терзиян П.Г., Явойский В.И.* О кинетике растворения ферросплавов в разливочном ковше // Металлургия и коксохимия. Респ. межвед. науч.–техн. сб. – Киев: Техніка, 1970. –Вып.30. – С.63–68.
4. *Паримончик И.Б., Казачков И.П., Резчик В.Г.* Моделирование процесса растворения ферросплавов в сталеразливочном ковше // Металлургия и коксохимия. Респ. межвед. науч.–техн. сб. –Киев: Техніка, 1970. –Вып.31. – С.62–65.
5. *Казачков И.П.* Легирование стали. Киев: Техніка, 1982. –120с.
6. *Носков А.С., Завьялов А.Л., Жучков В.И.* Определение скорости растворения ферросплавов в металлических расплавах/ Препринт УНЦ АН СССР, 1983. – 48с.
7. *Жучков В.И., Носков А.С., Завьялов А.Л.* Растворение ферросплавов в жидком металле. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1990. –133с.
8. *Научные и технологические основы микролегирования стали.* /В.Л.Пилошенко, В.А.Вихлевщук, М.А.Поживаков и др. –М.: Металлургия, 1994. –384с.
9. *Математическое моделирование процессов внеаргатной обработки стали.* В.А.Вихлевщук, А.П.Огурцов, И.А.Павлюченков и др. – Киев: ИСМО МО Украины, 1997. – 151с.

10. *Вихлевщук В.А., Харахулах В.С., Бродский С.С.* Ковшевая доводка стали. – Днепропетровск: Системные технологии, 2000. –190с.
11. *Научные и технологические основы производства арматурных сталей нового поколения / В.А.Вихлевщук, О.В.Дубина, В.А.Поляков и др.* – Киев: Наукова думка, 2001. –159с.
12. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* Роль направленного межзатомного взаимодействия в формировании микронеоднородного строения металлических расплавов // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1995.– №12.– С.5–12.
13. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* Влияние параметров направленного межзатомного взаимодействия на термодинамические свойства металлических расплавов.// Процессы литья. – 1995. – №1. С. 26–38
14. *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.
15. *Изучение свойств ферросплавов и лигатур для микролегирования и раскисления стали. /В.С. Игнатъев, В.А. Вихлевщук, В.М. Черногрицкий и др. // Известия ВУЗов, черная металлургия. – 1988.–№6.–С.37–42.*
16. *Физико–химические характеристики марганцевых ферросплавов. /В.И. Жучков, А.Л. Завьялов, А.С. Носков и др. // Известия ВУЗов, черная металлургия. 1994.–№10.–С.9–10.*
17. *Охотский В.Б.* Модели металлургических систем. Системные технологии. – Днепропетровск, 2006.–284с.
18. *Игнатъев В.С., Гальперн В.В.* Определение удельного сопротивления промышленных ферросплавов.// Металлургия и коксохимия. Электromеталлургия. –К.: Техніка,1978.–Вып. №56.–С.49–51.
19. *Ефименко С.П., Пилюшенко В.Л., Смирнов А.Н.* Пульсационное перемешивание металлургических расплавов. – М.: Металлургия, 1989. –168с.

*Статья рекомендована к печати докт.техн.наук Э.В.Приходько*