

УДК 669.16:669.785:669.02/09

В.Г.Кисляков, В.Ф.Мороз, А.С.Вергун

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРОЙ ТОВАРНОГО ЧУГУНА И СОДЕРЖАНИЕ В НЕМ КИСЛОРОДА, ВОДОРОДА И АЗОТА*Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова НАН Украины*

С применением теории направленной химической связи применительно к процессу десульфурации чугуна магнием выявлена взаимосвязь между температурой, интегральными параметрами межатомного взаимодействия и содержанием газов в расплаве. Получены адекватные модели с высокими коэффициентами корреляции.

Ключевые слова: десульфурация чугуна, содержание газов, интегральные параметры межатомного взаимодействия, модели

Состояние вопроса. В результате анализа состояния проблемы снижения содержания газов в железоуглеродистом расплаве установлено, что содержание азота, кислорода и водорода в металлическом расплаве зависит от параметров системы «металл-реагент-газ» и может изменяться в широких пределах [1, 2]. Содержание каждого из газов в значительной степени зависит как от параметров системы, так и от содержания серы в металлическом расплаве. В этой связи значительный научный и практический интерес представляет вопрос совмещения процесса внепечной десульфурации чугуна магнием и процессов попутного удаления из чугуна азота, кислорода и водорода.

Целью работы являлось установить связь между свойствами обрабатываемого чугуна с его газосодержанием с использованием современных математических методов обработки информации.

Основные результаты исследования. В соответствии с классической теорией химического строения электронную структуру соединения можно рассматривать как результат суперпозиции отдельных парных взаимодействий, сочетание которых определяет существование молекулярного или кристаллического соединения как химически единого целого. Согласно модели направленной химической связи [3] перераспределение электронов между партнерами связи обеспечивает непрерывность и плавность изменения зарядовой плотности (ρ_l) в зоне сопряжения ионных остовов взаимодействующих атомов (рис.1) независимо от условного деления химических связей на сильные или слабые, ионные или ковалентные и т.п. Химическая индивидуальность атомов каждого элемента закодирована в виде сочетания табулированных параметров R_u^0 и $tg\alpha$, численные значения которых определены в результате процедуры "свертки" информации об основных физико-химических свойствах атомов и ионов.

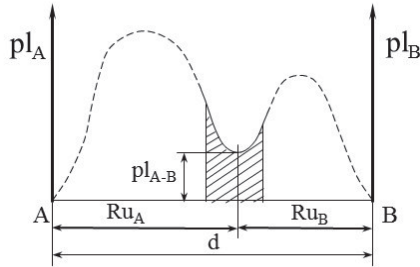


Рисунок 1 – Схема парного межатомного взаимодействия [3]

В соединениях АВ заданной кристаллической структурой и известным межатомным расстоянием определяются парциальные (парные) параметры межатомного взаимодействия элементов ($\Delta e_{AB}, Z_i, Ru_i$) путем решения системы уравнений:

$$d_{AB} = Ru_A + Ru_B \quad (1)$$

$$\lg Ru_A = \lg Ru_A^0 - Z_A \cdot \operatorname{tg} \alpha_A \quad (2)$$

$$\lg Ru_B = \lg Ru_B^0 - Z_B \cdot \operatorname{tg} \alpha_B \quad (3)$$

При заданном d_{A-B} для любой пары атомов А и В значения Z_A и Z_B определяются для соответствующего направления взаимодействия атомов А и В и включает в качестве составных частей ионную сферическую (Z_{min}) и “направленную” ($\Delta e/2$) компоненты. Полное выравнивание по pI взаимодействующих компонентов можно достичь благодаря перераспределению общего числа электронов Δe между их реагентами пропорционально их $\operatorname{tg} \alpha_i$, при котором та часть Δe , которая относится к

атому i , обозначается как $\Delta e_{ij} \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha_j}{\operatorname{tg} \alpha_i + \operatorname{tg} \alpha_j}$, а часть которая относится к

атому j - как $\Delta e_{ij} \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha_i}{\operatorname{tg} \alpha_i + \operatorname{tg} \alpha_j}$ [4].

Параметр Δe характеризует общее число электронов, которые перешли с атомных орбиталей на связующие в заштрихованной зоне на рис.1 Положительные значения Δe являются для данной конкретной связи признаком донорного типа взаимодействия, отрицательные же - акцепторного. Определение параметра Δe при заданном d осуществляется методом подбора с тем, чтобы обеспечить плавность и непрерывность

изменения зарядовой плотности (ρ_l) на поверхности взаимодействующих атомов в зоне контакта их ионных остовов с зарядами Z_A и Z_B , что определяется из условия $\rho_A = \rho_B$.

При наличии данных о R_u^O и $tg\alpha$ реагентов для реализации потенциальных возможностей этой методики необходима информация о d . Эта методика является базовой для методологии физико-химического моделирования. Суть этой методологии связана с необходимостью компенсировать отсутствие во многих случаях, особенно для многокомпонентных систем, данных о достоверных d и определить способ суперпозиции параметров разных парных связей (в простейшем случае связей А-А, А-В и В-В в первой и второй координационных сферах соединения АВ).

В случае модели металлических расплавов с ОЦК-подобной структурой [3], что соотношение между зарядами для первой (Z^X) и второй (Z^Y) координационных сфер описывается уравнением:

$$4Z^X = -Z^Y \quad (4)$$

По физическому смыслу оно выражает в терминах зарядов (Z) интегральное условие равновесия сил притяжения и отталкивания, действующих на любой атом в такой структуре со стороны партнеров его связей в первой и второй координационных сферах. В результате его решения по заданному составу определяются интегральные параметры, характеризующие этот состав как химически единое целое, и ряд парциальных, описывающих зарядовое состояние атомов каждого из компонентов в данной системе вследствие парного взаимодействия между ними.

В случае многокомпонентных систем левая и правая части уравнения (1) расшифровываются с учетом вероятности образования связей между всеми возможными парами взаимодействующих атомов. Так, для сплава $Fe_n C_m Si_k Mn_p$ (где n, m, k и p - мольные доли компонентов):

$$Z^X = Z_{Fe-Fe}^X n^2 + Z_{C-C}^X m^2 + \dots + Z_{Si(si-Mn)}^X \times k \times p \quad (5)$$

$$Z^Y = Z_{Fe-Fe}^Y n^2 + Z_{C-C}^Y m^2 + Z_{Mn(Mn-Si)}^Y \times k \times p + \dots + Z_{Si(si-Mn)}^Y \times k \times p \quad (6)$$

где Z^X и Z^Y - выражены как функция d и свойств взаимодействующих атомов, их эффективных зарядов. Соответствующее заданному составу d находится методом итерации таким образом, чтобы обеспечить выполнение условия (1). По физическому смыслу оно представляет собой записанное в терминах Z равновесие сил притяжения и отталкивания, действующих на любой атом в такой структуре со стороны партнеров его связей в первой и второй координационных сферах.

Для численной реализации предложенной модели структуры для заданного состава многокомпонентных систем принято два допущения. Согласно первому предполагается, что в многокомпонентном расплаве

отсутствует какое-либо предпочтение к той или иной структуре ближнего порядка и вероятности образования разных связей между атомами компонентов могут быть рассчитаны по их концентрации. Второе допущение связано с постулированием равенства расстояний между любыми парами атомов в одной координационной сфере, независимо от химической индивидуальности партнеров связи.

В результате решения развернутого с помощью выражений (2)-(3), уравнения (1) определяются химический эквивалент состава (Z^Y), модельный структурный параметр (d), характеризующий среднестатистическое расстояние между атомами в квазихимическом приближении и параметр $tg\alpha$, характеризующий химическую индивидуальность сочетания элементов, образующих данное соединение или сплав. Кроме того в качестве попутной к этим параметрам может быть получена информация о Z для различных пар реагентов (Z_{i-j}) и среднестатистические значения (Z_i), характеризующие зарядовое состояние каждого компонента в рассматриваемой системе.

С точки зрения формального математического подхода к исследованию влияния состава на свойства металлических и шлаковых расплавов рассматриваемые параметры являются унифицированными параметрами «свертки» (кодировки) информации о составе многокомпонентных систем, что существенно повышает эффективность использования современных математических методов обработки информации с точки зрения установления связи состава со свойствами изучаемых материалов.

Интегральные и избыточные параметры этих моделей были использованы для установления связи растворимости газов (N , H , O) в чугунах и шлаках с их составом.

Так, содержание азота в ковком чугуне связано с интегральными и избыточными параметрами (таблица) в виде уравнения:

$$[N]\% = -1492,720 + 889,732Z^Y - 65,42d + 7695,042tg\alpha - 915,185\Delta Z^Y + 157,744\Delta d \quad (7)$$

При этом избыточные параметры определяются из соотношения [6]

$$\Delta Z^Y = ZY - \sum_{i=1}^m Z Y_i \cdot n_i, \quad (8)$$

где n_i – мольные доли компонентов.

Сопоставительное сравнение экспериментальных и рассчитанные значения (по ур.(7)) содержания азота в ковком чугуне представлено на рис.2.

Использование теории направленной химической связи позволило найти взаимосвязь между параметрами межатомного взаимодействия и газосодержания металла.

Таблица – Химический состав, интегральные и избыточные параметры и содержание азота в ковком чугуне [5]

| C | Si | Mn | S | P | Al | N | Fe | Z _Y | d | tg α | ΔZ_Y | Δd | [N] _{рас.} |
|------|-----|------|------|------|------|-------|--------|----------------|--------|-------------|--------------|------------|---------------------|
| 3,14 | 0,5 | 0,32 | 0,11 | 0,06 | 0 | 0,007 | 95,847 | 1,3513 | 2,4417 | 0,0920 | 0,2534 | -0,1588 | 0,0039 |
| 3,14 | 0,5 | 0,32 | 0,1 | 0,06 | 0,01 | 0,007 | 95,846 | 1,3513 | 2,4418 | 0,0920 | 0,2535 | -0,1589 | 0,0094 |
| 3,17 | 0,5 | 0,32 | 0,11 | 0,06 | 0 | 0,013 | 95,813 | 1,3527 | 2,4390 | 0,0920 | 0,2552 | -0,1594 | 0,0122 |
| 3,17 | 0,5 | 0,32 | 0,1 | 0,06 | 0 | 0,019 | 95,81 | 1,3530 | 2,4387 | 0,0920 | 0,2556 | -0,1594 | 0,0186 |
| 3,18 | 0,5 | 0,32 | 0,1 | 0,06 | 0 | 0,026 | 95,814 | 1,3529 | 2,4376 | 0,0920 | 0,2556 | -0,1598 | 0,0279 |
| 3 | 0,5 | 0,38 | 0,11 | 0,06 | 0 | 0,008 | 95,917 | 1,3469 | 2,4534 | 0,0918 | 0,2474 | -0,1558 | 0,0119 |
| 2,99 | 0,5 | 0,37 | 0,12 | 0,06 | 0 | 0,014 | 95,925 | 1,3466 | 2,4538 | 0,0918 | 0,2472 | -0,1558 | 0,0124 |
| 2,98 | 0,5 | 0,37 | 0,11 | 0,06 | 0 | 0,019 | 95,937 | 1,3461 | 2,4543 | 0,0918 | 0,2466 | -0,1557 | 0,0177 |
| 2,98 | 0,5 | 0,37 | 0,1 | 0,06 | 0 | 0,028 | 95,933 | 1,3465 | 2,4538 | 0,0918 | 0,2471 | -0,1558 | 0,0265 |
| 3 | 0,5 | 0,37 | 0,1 | 0,06 | 0 | 0,028 | 95,922 | 1,3469 | 2,4522 | 0,0918 | 0,2478 | -0,1562 | 0,0269 |
| 2,93 | 0,5 | 0,29 | 0,11 | 0,06 | 0 | 0,009 | 96,128 | 1,3406 | 2,4591 | 0,0917 | 0,2405 | -0,1550 | 0,0092 |
| 2,97 | 0,5 | 0,3 | 0,11 | 0,05 | 0,06 | 0,009 | 96,019 | 1,3434 | 2,4564 | 0,0918 | 0,2442 | -0,1558 | 0,0137 |
| 2,95 | 0,5 | 0,29 | 0,11 | 0,06 | 0,06 | 0,013 | 96,024 | 1,3430 | 2,4575 | 0,0918 | 0,2437 | -0,1555 | 0,0125 |
| 3,02 | 0,5 | 0,29 | 0,11 | 0,06 | 0,06 | 0,016 | 95,952 | 1,3464 | 2,4516 | 0,0919 | 0,2478 | -0,1569 | 0,0118 |
| 2,95 | 0,5 | 0,29 | 0,1 | 0,06 | 0,02 | 0,024 | 96,081 | 1,3421 | 2,4567 | 0,0918 | 0,2425 | -0,1557 | 0,0207 |
| 2,92 | 0,5 | 0,29 | 0,1 | 0,06 | 0,02 | 0,024 | 96,106 | 1,3410 | 2,4592 | 0,0918 | 0,2411 | -0,1550 | 0,0244 |

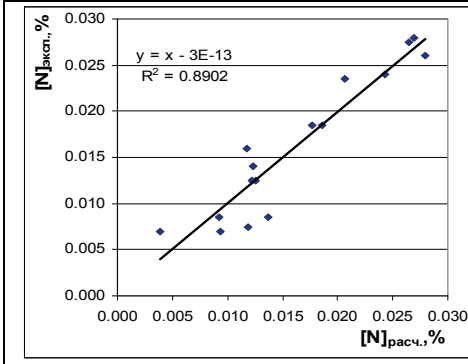


Рисунок 2 – Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений $[N]$ для ковкого чугуна.

Параметры межзатомного взаимодействия расплава и содержание в нем $[N]$, $[O]$ и $[H]$ связаны следующими регрессионными уравнениями:

$$[N], \% = 2,2067 + 2,65 \cdot 10^{-6} t - 4,3804Z^Y + 0,9761d + 4,7384\Delta Z^Y - 0,7624\Delta d \quad r=0,908 \quad (8)$$

$$[O], \% = -5,1529 - 1,7 \cdot 10^{-5} t + 9,8247Z^Y - 2,0764d - 10,4010\Delta Z^Y + 2,4846\Delta d \quad r=0,876 \quad (9)$$

$$[H], \% = 0,0986 - 1,9 \cdot 10^{-7} t - 0,0228Z^Y - 0,0226d + 0,0134\Delta Z^Y + 0,1013\Delta d \quad r=0,947 \quad (10)$$

где t – температура переплава, $^{\circ}\text{C}$.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений $[N]$, $[O]$ и $[H]$ приведены на рис. 3 (а, б, в).

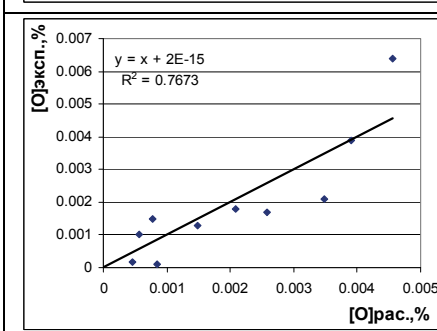
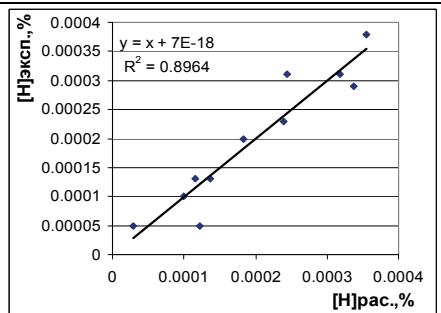
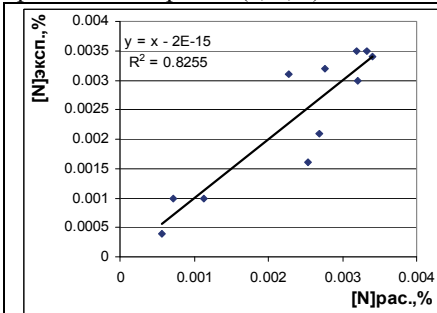


Рисунок 3 – Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнениям (8)-(10) значений содержания азота, кислорода и водорода в чугуне

Выводы. Использование современных методик математического моделирования с применением теории направленной химической связи применительно к процессу десульфурации чугуна магнием позволило найти взаимосвязь между температурой, параметрами межатомного взаимодействия и газосодержания металла. Получены адекватные модели для прогнозирования газонасыщенности железоуглеродистого расплава.

1. *Качество* доменного литейного чугуна. /Б.Н. Старшинов, В.Д. Синецкий, Л.В. Монахова, О.И. Никитина, В.Д. Конкин // Повышение качества чугуна и чугуноного литья. –М.: Металлургия. –1972. – С. 91-102.
2. *Металлургия* стали. /В.И. Явойский, С.Л. Левин, В.И. Баптизманский, П.В. Умрихин и др. // -М.: Металлургия. –1973. – 816 с.
3. *Приходько Э.В.* Металлохимия многокомпонентных систем. – М.: Металлургия. –1995. –320 с.
4. *Гринько А.Ю.* Разработка физико-химических критериев для оценки парциальных термодинамических свойств и распределения элементов в системе "чугун- шлак: дис... канд. техн. наук: 05.16.02 / Гринько Анастасия Юрьевна. – Днепропетровск, 2006. – 197 с.
5. *Лакомский В.И., Явойский В.И.* Газы в чугунах. – К.: ГИТЛ. –1959. – 168 с.
6. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* // Известия вузов. Черная металлургия, 1985. – №12. – С.5–12.

*Статья поступила в редакцию сборника 15.03.2017
и прошла внутреннее и внешнее рецензирование*

В.Г.Кісляков, В.Ф.Мороз, О.С.Вергун

Взаємозв'язок між електронною структурою товарного чавуну та вмістом в ньому кисню, водню і азоту

Із застосуванням теорії спрямованого хімічного зв'язку стосовно процесу десульфуратії чавуну магнієм виявлено взаємозв'язок між температурою, інтегральними параметрами міжатомної взаємодії і вмістом газів у розплаві. Отримано адекватні моделі з високими коефіцієнтами кореляції.

Ключові слова: десульфуратія чавуну, вміст газів, інтегральні параметри міжатомної взаємодії, моделі

V.G.Kislyakov, V.F.Moroz, A.S.Vergun

Interconnection between electronic structure of commercial pig iron and content of oxygen, hydrogen and nitrogen in this product

With the use of the theory of directional chemical bonding applied to the process of cast iron desulphurization by magnesium, we have revealed a relationship between the temperature, the integral parameters of the interatomic interaction and the content of gases in the melt. The adequate models with high correlation coefficients have been obtained in the course of the research.

Keywords: pig iron desulphuration, gas content, integral parameters of interatomic interaction, models