УДК 669.15 - 198.66



Величко А. Г. /д. т. н./, Ду Юньшен, Гасик М. И. /д. т. н./ НМетАУ

Анализ информационного ресурса данных о температурных зависимостях вязкого течения марганца, кремния и растворов марганец–кремний

Обобщены и критически проанализированы данные информационного ресурса о температурных зависимостях вязкости жидкого марганца, раствора системы марганец–кремний. Рассмотрены структурные характеристики жидкого марганца, механизм жидкого течения расплавов марганец–кремний на основе представленной теории ассициированных растворов о строении жидкостей. Акцентировано внимание на то, что единицами вязкости течения являются мономерные частицы Mn1, Si1 и ассоцианты MnSi, Mn2Si. Результаты проведенного анализа будут использованы при обосновании рациональных параметров производства среднеуглеродистого ферромарганца. Ил. 3. Табл. 5. Библиогр.: 12 назв.

Ключевые слова: марганец, кремний, ферромарганец, структурные характеристики, динамическая и кинематическая вязкость, расплавы системы марганец–кремний, уравнения Аррениуса, Андраде, мономеры, ассоцианты

Information resources data concerning temperature dependences of viscosity of liquid manganese, manganesesilicon solution is generalized and critically analyzed. Structural characteristics of liquid manganese, the way of liquid flow of manganese-silicon solution on the base of presented theory of association solutions about liquid structure are considered. The fact that the unit of flow viscosity are monomeric particles Mn1, Si1 and MnSi, Mn2Si are associates is emphasized. The results of fulfilled analysis will be used during grounding of reasonable parameters of intermediate-carbon ferro-manganese manufacture.

Keywords: manganese, silicon, ferro-manganese, structural characteristics, dynamic and kinematical viscosity, manganese-silicon system smelts, Arrhenius equation, monomers, associates

Постановка задачи исследования

Металлический марганец (ГОСТ 6008-90) и ферромарганец (ДСТУ 3547-97) получают силикотермическим способом в дуговых электропечах, восстанавливая марганец из шлака передельным силикомарганцем (при выплавке марганца) или товарным ферросиликомарганцем (при получении ферромарганца среднеуглеродистого). Плавки ведут с использованием в составе исходных шихтовых материалов марганцевого агломерата, ферросиликомарганца и извести. Определяющей процесс восстановления марганца кремнием является реакция

$$\begin{split} 2,& 5(2MnO \cdot SiO_2) + 6(CaO) + 1,& 5[Si]_{Mn} \to 3[Mn] + \\ & + 4[2(Ca_{0.75}Mn_{0.25})O \cdot SiO_2]. \end{split}$$

Силикотермический способ получения марганца (ферромарганца) можно реализовать как процесс рафинирования безжелезистого силикомарганца (ферросиликомарганца) от кремния закисью высокомарганцевого шлакового расплава. В связи с этим весь технологический процесс можно условно разделить на два периода. В первом периоде взаимодействие кремния с закисью марганца шлака происходит в кинетическом режиме. По мере снижения концентрации кремния в марганце и закиси марганца в шлаке кинетический режим замещается диффузионным, вследствие чего существенно замедляется скорость дальнейшего окисления кремния. С целью ускорения плавки на завершающей стадии второго периода при получении среднеуглеродистого ферромарганца по действующей технологии шлак и металл перемешивают воздухом, подавая его по стальной трубке, погруженной в шлак на границу раздела шлак-металл. При этом окисление кремния и частично марганца сопровождается непроизводительными потерями кремния, растворенного в металлической ванне.

Выплавка металлического марганца (ферромарганца) силикотермическим способом в дуговых электропечах ведется при активном контакте жидкого марганецсодержащего основного шлака с печной атмосферой (воздухом), характеризующейся высоким окислительным потенциалом. Марганец, содержащийся, в основном, в виде катионов Mn²⁺ в верхних слоях жидкого шлака окисляется до катионов высшей валентности Mn³⁺. На границе шлак-металл происходит окисление кремния кислородом анионов марганца высшей его валенттности. Вследствие

[©] Величко А. Г. /д. т. н./, Ду Юньшен, Гасик М. И. /д. т. н./, 2015 г.

этого процесса расходуется дополнительное количество исходного силикомарганца (ферросиликомарганца).

Задачей настоящей работы является обобщение и анализ информационного ресурса данных о структурных характеристиках и вязкости жидких марганца, кремния и расплавов системы марганец-кремний, поскольку динамическая и кинетическая вязкость является при принятых температурных режимах плавки определяющим параметром технологического процесса в целом. Результаты анализа - предпосылки данных для выбора научно обоснованных параметров технологии получения среднеуглеродистого ферромарганца силикотермическим способом дуплекс-процессом дуговая электропечь - газокислородный конвертер с донной подачей энергоносителей - кислорода, природного газа и аргона.

Выявление закономерностей наиболее достоверных зависимостей вязкости, коэффициентов диффузии в металлических расплавах от температуры имеет не только теоретическое, но и практическое значение при моделировании параметров технологических процессов в расплавах и газовых фазах с применением подобия критериев физических явлений, опирающихся на размерностях величин. Как известно, в подобие критериев (Шмидта – Sc = υ / D, Прандтля – Pr = υ / $a = \mu \cdot c_{p/} \lambda$) входят коэффициенты кинематической вязкости жидкости υ .

Структурные характеристики жидкого марганца

Количественное описание структуры металлических расплавов. Результаты многочисленных дифракционных исследований атомной структуры металлов и сплавов в жидком состоянии свидетельствуют о ее близости к их структуре в кристаллическом (твердом) состоянии.

В ретроспективные периоды времени изучение структуры металлических расплавов основывалось на данных изменения структурночувствительных свойств, как по плотности, вязкости, электропроводности, магнитной восприимчивости и др. Эти экспериментальные данные позволяли лишь косвенно представить структурную картину металлического расплава металла и создавать вероятные модели. С развитием дифракционных методов исследований жидкого состояния веществ (рентгено- и электронографии, нейтронографии) стало возможным получать количественную информацию для расчетов структурных параметров расплавов, в том числе марганца, кремния и их сплавов. К числу структурных параметров расплавов или твердых веществ относятся: 1) равновесные атомные расстояния; 2) числа ближайших соседей; 3) среднеквадратичные отклонения атомов; 4) радиусы корреляции в расположении частиц и др.

Значительный вклад в развитие теории и методов дифракционных исследований внесли Н. А. Ватолин и Э. А. Пастухов [1].

Параметры структуры ближнего порядка жидких металлов определяются по методу построения функции радиального распределения атомов (ФРРА), обозначаемой $\rho(\mathbf{r})$, которая, по существу, характеризует атомную плотность металлического расплава. Зависимость интенсивности рассеянных жидкостью рентгеновских лучей от угла рассеяния I(θ), определяемая экспериментально, связана с функцией $\rho(\mathbf{r})$ выражением

$$I(\theta) = Nf^{2}(\theta) \left\{ 1 + 4\pi \int_{0}^{\infty} \left[\rho(r) - \rho_{0} \right] \frac{\sin qr}{qr} r^{2} dr \right\},\$$

где N – число рассеивающих центров; $f(\theta)$ – атомный фактор рассеяния; $f^2(\theta)$ – интенсивность излучения, рассеянного одним атомом; q = 4пsin θ / λ ; λ – длина волны; 2 θ – угол рассеяния; ρ_0 – средняя атомная плотность, равная числу атомов в единице объема.

Физический смысл ФРРА состоит в том, что она характеризует локальную плотность распределения атомов, а произведение $4\pi r^2 \rho(r)$ определяет число атомов в сферическом слое на расстоянии от r до r + dr от начального атома. Отношение $\rho(\mathbf{r}) / \rho_0 = q(\mathbf{r})$ представляет относительную функцию радиального распределения атомов в жидком металле. Структурный фактор a(q) = I(q) / (Nf²(q)) и может быть найден по экспериментальной функции I(q). Он связан с относительной функцией радиального распределения атомов преобразованием Фурье. Функция (ФРРА) может быть построена по результатам дифракционного эксперимента. Произведение 4пr²р(r) характеризует число атомов в сферическом слое единичной толщины, $\rho(\mathbf{r}) / \rho_0 = q(\mathbf{r})$ – отклонение локальной плотности жидкости (расплава марганца) от ее средней величины. На небольших расстояниях (до 1,0-1,5 нм) функция 4пг²ρ(r) осциллирует (от лат. oscillare (колебаться)).

Эти осцилляции и являются свидетельством упорядоченности в жидкости. На расстояниях, соответствующих максимумам (минимумам) ФРРА, размещение соседних атомов более (менее) предпочтительно. Положения максимумов ФРРА соответствуют межатомным расстояниям в жидкости, а площади под ними – числу соседей (координационное число КЧ). Интеграл $\int_{r1}^{r2} 4\pi r^2 \rho(r) dr$ равен числу частиц в сфериче-

ском слое толщиной $r_2 - r_1$. На больших расстояниях (свыше 1,0-1,5 нм) $\rho(r) \rightarrow \rho_0 \rightarrow q(r) \rightarrow 1$, т. е. корреляция в расположении атомов, разделенных большим расстоянием, не наблюдалась, поэтому принято, что в жидкости имеется только ближний порядок. Функцию $\rho(r)$ называют парной или бинарной функцией радиального распределения атомов (ФРРА).

Дифракционные измерения, проведенные с целью изучения структуры жидкого марганца при 1260 °С, т. е. вблизи температуры плавления, позволили установить следующее. Положение первого пика структурного фактора $q_1 = 28,3$ нм⁻¹, второго пика $q_2 = 51,9$ нм⁻¹. Отношение $q_2 / q_1 = 1,83$. Радиус первой координационной сферы $r_1 = 0,267$ нм и второй – $r_2 = 0,50$ нм; $r_2 / r_1 = 1,37$; КЧ = 10,9. Для сравнения ниже приведены значения соответствующих параметров, характеризующих структуру жидких железа при 1600 °С и кремния при 1475 °С.

Температурные зависимости динамической и кинематической вязкости жидкого марганца

Экспериментальные определения вязкости жидкого марганца выполнены Е. С. Левиным и П. В. Гельдом [2]. Динамическая (η) и кинетическая (v) вязкость марганца исследовалась в интервале температур 1553-1993 К. Вязкость вычислялась по логарифмическому декременту затухания во вращающемся магнитном поле. Результаты опытов представлены на рис. 1 и 2. Из данных рис. 1 и 2 следует, что повышение температуры жидкого марганца от 1573 до 1993 К сопровождается существенным снижением вязкости, что обусловлено изменением в структуре расплава марганца. Энергия вязкого течения E_{η}^{Mn} , рассчитанная исследователями по наклону прямой – $lgv(T^{-1})$, оказалась равной 19,9·10⁵ Дж/моль. По данным других работ эта величина имеет отличающиеся значения.

Повышение температуры от 1553 до 1993 К обусловливает рост значений коэффициента самодиффузии марганца D_{Mn} от 0,38·10⁻⁸ до 0,78·10⁻⁸ м²/с, т. е. ~ в два раза (рис. 2). Зависимость измеренной плотности жидкого марганца от температуры имеет вид, г/см³: ρ_{Mn} = 9,71 – 2,22·10⁻³T.

Выше были проанализированы экспериментальные данные о вязкости жидкого марганца, полученные, в основном, учеными уральской школы в 60-70 годах. В 80-е годы опубликованы результаты экспериментальных исследований вязкости жидкого марганца, выполненных зарубежными авторами. К. Ozbagi, Н. Schlarg и др. [3] исследовали вязкость марганца методом крутильных колебаний цилиндрического алундового тигля с расплавом жидкого марганца.

Источником света оптической системы регистрации колебаний служил лазер. Для определения декремента затухания проводили измерения моментов времени, когда отраженный

Таблица 1

| Значения | соответству | иющих стр | уктурных | параметров | Mn, Fe, Si |
|----------|-------------|-----------|----------|------------|------------|
| | | | | | |

| Металл | q ₁ , нм ⁻¹ | $q_{2'} \text{ HM}^{-1}$ | $q_{2/} q_{1}$ | r ₁ , HM | r ₂ , нм | $r_{2/} r_{1}$ | КЧ |
|--------|-----------------------------------|--------------------------|----------------|---------------------|---------------------|----------------|-------|
| Mn | 28,3 | 51,9 | 1,83 | 0,267 | 0,50 | 1,87 | 10,9 |
| Fe | 29,8 | 54,6 | 1,83 | 0,258 | 0,48 | 1,86 | 10,6 |
| Si | 29,0 | 34,0 | 1,17 | 0,252 | 0,36 | 1,42 | н. д. |

5,2 5,4 5,8 6,0 p.s/cm³ 0,45 0,35 0,25 1575 1773 1973 T.K







от колеблющегося зеркальца луч лазера попадает в фоторезистор, расположенный под фиксированным углом к падающему лучу. Зависимость динамической вязкости η (мПа · c) от температуры описывается выражением: ln η = $= (46513\pm623) / RT - (1,716\pm0,374)$. Энергия вязкого течения, как следует из этой формулы, равна $E_{\eta}^{Mn} = 46,513 \text{ кДж}/моль, что близко к величине}$ E_{η}^{Fe} для железа 41,4. Заметим, что эксперименты [5] проводили в атмосфере водорода. Известно, что жидкий марганец абсорбирует исключительно большое количество водорода. К сожалению, в работе [5] не указано, было ли замечено влияние растворенного водорода на вязкость жидкого марганца.

Иохидо Акато [4] (1987 год) выведено несколько безразмерных величин экстраполяцией их к атомной шкале Периодической системы Д. И. Менделеева. Безразмерные величины оказались приблизительно постоянны для большинства жидких металлов. Получено уравнение для расчета коэффициента вязкости, имеющего вид: $\eta = 4,87 \cdot 10^{-4} V^{1/6} (\rho \gamma \theta^{0,63})^{1/2}$, где ρ – плотность, кг/м³; V - атомный объем, м³/моль; ү - поверхностное натяжение расплава, H/м; θ – приведенная температура, К. Поверхностное натяжение рекомендуется рассчитывать по выражению: $\gamma = 0.86 \cdot 10^{-7} T_{m} \cdot V^{-2/3} \theta^{-0.81}$, где T_{m} – тем-пература плавления, К. Для расчета коэффициента самодиффузии D получена формула $D = 6,23 \cdot 10^{-3} \eta / \rho$. Проведенное [4] сравнение вычисленных величин η, ү и D с экспериментальными данными показывает хорошее согласие между ними, хотя для некоторых металлов наблюдается и значительное отклонение.

Разработан подход по установлению связи политерм вязкости при различных значениях квантовых эффектов. Развит новый перспективный метод изучения вязкостных характеристик металлов методом вибротермографий [5]. Использование этого метода для определения вязкости марганца и его сплавов может дать более точные данные.

Анализ температурных зависимостей динамической и кинетической вязкости кремния

В отличие от большинства химических элементов плавление кремния, т. е. переход из твердого в жидкое состояние, сопровождается уменьшением объема на 9 %. Для жидкого состояния кремния уравнение зависимости плотности от температуры имеет вид

 $\rho_{\rm m}$ (Si) = 2554,5 - 0,1705(T - 1686) °C, Kг/M³.

Экспериментальные результаты по влиянию температуры на вязкость чистых металлов (неметаллов) табулированы в монографии коллектива авторов «Кремний и его сплавы» [6]. Согласно [6], кинетическая вязкость и жидкого кремния после некоторого перегрева относительно Т_{пл} достаточно хорошо описывается экспонентным уравнением Аррениуса

$$\upsilon = \upsilon_0 \cdot \exp(E_\upsilon / RT),$$

где E_p – энергия активации вязкого течения.

Вязкость чистых металлов коррелирует с другими свойствами. Однако подобные корреляции трудно использовать для количественного предсказания вязкости. В этом аспекте лучше подходит корреляция Андраде

$$\eta(T_{\Pi JI}) = C_A \frac{\sqrt{A \cdot T_{\Pi JI}}}{V^{2/3}},$$

где А – атомная масса; V – молярный объем при температуре плавления; С_А – коэффициент Андраде.

Экспериментальные результаты по вязкости чистых металлов и полупроводников приведены в табл. 2.

В грубом приближении коэффициент Андраде является величиной постоянной, особенно если рассматривать только металлы, для которых $C_A = (1,8\pm0,4) \cdot 10^{-7} \text{Дж} / (K \cdot \text{моль}^{1/3})^{1/2}$. Значение величин C_A для Мп и тугоплавких металлов, как отмечали [12], ненадежны, хотя и включены в таблицу.

Б. А. Баум и др. [6] установили, что кинематическая вязкость кремния уменьшается с ростом температуры и убывает заметно быстрее, чем по простому экспоненциальному закону

$$\upsilon = \mathbf{A} \cdot \exp(\mathbf{E} / \mathbf{RT}),$$

где Е – энергия активации вязкого течения, численно равна тангенсу политермы, построенной в координатах lg v – T⁻¹.

Численные значения величин кинематической (v) и динамической (ŋ) вязкости приведены в табл. 3.

Таблица 2

Значение вязкости жидких элементов по корреляции Андраде

| Элемент | Т _{пл} К | V, 10 ⁻⁶ (м ^{3 /} моль) | η(Т _{пл}), мПа · с | С _A , 10 ⁻⁷ Дж / (К · моль ^{1/3}) ^{1/2} | Е, кДж/моль | B = E / RT | η ₀ , мПа · с |
|---------|-------------------|--|---------------------------------|---|----------------|------------|--------------------------|
| Mn | 1517 | 9,58 | 5 | 2,5 | 20-46,5 | 1,6-3,7 | 0,12-1,02 |
| Fe | 1809 | 7,96 | 5,5 | 2,18 | 41,4 | 2,75 | 0,37 |
| Si | 1685 | 11,2 | 0,8 | 0,6 | 27-36 | 1,6-2,6 | 0,06-0,12 |

| Температура, К | υ · 10 ⁻² , м²/с | η <i>,</i> мПа · с |
|----------------|-----------------------------|--------------------|
| 1700 | 0,241 | 0,599 |
| 1770 | 0,223 | 0,550 |
| 1800 | 0,216 | 0,530 |
| 1860 | 0,206 | 0,503 |

Таблица 3 Зависимость изменения величин кинематической (v) и динамической (ŋ) вязкости кремния от температуры

Данные табл. 3 свидетельствуют, что кинематическая (v) и динамическая (η) вязкости кремния с повышением температуры от 1700 К до 1860 К снижается на 14%.

Температурные зависимости динамической и кинетической вязкости расплавов системы марганец-кремний

Вязкость расплавов системы марганец-кремний непосредственно коррелируют с термодинамическими свойствами, сведения о которых приведены в ряде обзоров данных теоретических и экспериментальных исследований [6, 7].

Для расплавов этой системы характерно сильное межчастичное взаимодействие компонентов с преобладанием в химической связи ковалентной составляющей.

В монографии И. Пригожина и Р. Дэфея [8], посвященной фундаментальным проблемам химической термодинамики, показано, что термодинамические свойства расплавов по составу, подобных марганец-кремниевым, хорошо аппроксимируются моделью ассоциированных растворов.

Уральской школой металлургов (П. В. Гельд, Н. А. Ватолин и др.) в 60-70-ые годы проведены обширные теоретические и экспериментальные исследования, в которых установлено, что сложный характер зависимости свойств расплавов системы марганец-кремний обусловлен особенностями межчастичного взаимодействия и возникновением в них квазимолекулярных микрогруппировок с достаточно жесткими, локализованными связями. Причем наиболее отчетливо эти процессы развиты в расплавах, близких по составу соединениям Mn₅Si₃ и MnSi. Вместе с тем в работах А. И. Зайцева и Б. М. Могутнова [9, 10], которая ниже цитируется, участие Mn₅Si₃ не подтверждается, а обосновывается тот факт, что структурными единицами расплавов системы Mn-Si являются мономерные частицы и ассоциаты MnSi и Mn₂Si.

Механизм вязкого течения рассматривается на основе современных представлений теории ассоциированных растворов о строении жидкости. Наряду с квазимолекулами при объяснении ряда структурночувствительных свойств металлических расплавов с сильным межиластичным взаимодействием компонентов, характерных и для расплавов системы Mn-Si в прежних работах применялись также термины «сиботаксисы» и «кластеры». В последующие годы интерпретация вязкостных свойств широкого класса расплавов основывается на основе модели ассоциированных растворов. Основные суть и положения модели вязкостных свойств расплавов металлических систем определяются энергетическими и размерными факторами. Как правило, вязкое течение (вязкость) более чувствительно к энергетическому, чем к размерному фактору.

При анализе различных факторов на вязкое течение расплавов выделены две группы растворов (жидкостей): неассоциированных и ассоциированных. По Я. И. Франкелю [11] энергия элементарного акта вязкого течения в жидкостях первой группы определяется двумя процессами – образованием вакансии и перемещением в нее «единицы течения». Смысл «вакансионных» ограничений состоит в том, что размер «единицы течения» превышает размер вакансии. Объем V и радиус г_{VAC} вакансии можно рассчитать по уравнению [12]

$$V = \frac{4}{3}r_{VAC}^{3} = 0,68 \left(\frac{kT}{\sigma}\right)^{\frac{2}{3}},$$

где k – постоянная Больцмана; о – поверхностное натяжение.

В ассоциированной жидкости процессы ассоциации практически не влияют на размер вакансий и единицами течения являются мономеры. Для разрыва связи атома с ассоциатом необходима дополнительная энергия.

При неизменности размерного фактора дополнительный вклад в энергию активации вязкого течения в ассоциированной жидкости будет определяться энергией Гиббса образования ассоциатов [8].

А. И. Зайцев и др. [9, 10] разработали механизм вязкого течения с формальных позиций, полагая, что вязкость идеальной ассоциированной смеси может быть представлена в виде математической комбинации вязкостей и концентраций ее компонентов мономеров и ассоциатов, и что вязкость первых равна вязкости чистых компонентов, а вязкость вторых – служит параметрами модели.

Реализованы оба подхода к описанию вязкости расплава, термодинамические свойства которого аппроксимируются моделью идеальных ассоциированных растворов. В качестве структурных единиц в расплавах системы Mn-Si приняты мономеры Mn₁, Si₁ и ассоциаты MnSi и Mn₂Si, правомерность которых термодинамически обосновано.

Структурными единицами марганец-кремниевых расплавов приняты Mn_1 , Si_1 и три ассоциата – Mn_3Si , Mn_2Si и MnSi, поскольку существование в жидком состоянии ассоциатов $Mn_{11}Si_{19}$ или Mn_5Si_3 по оценке [9] маловероятно, в основном из-за размерного фактора ассоциатов. С помощью оптимизационной процедуры, рассчитаны значения изменения энтальпии и энтропии (табл. 4), сопровождающие процессы ассоциации [9]:

Таблица 4

Значения изменения энтальпии и энтропии ассоциатов

| Ассоциаты | -ΔН ⁰ _f , Дж / моль | ΔS ⁰ Дж / (моль · K) | | |
|--------------------|--|------------------------------------|--|--|
| MnSi | 93567 | -22,53 | | |
| Mn ₂ Si | 101066 | -15,15 | | |
| Mn ₃ Si | 3553 | 18,48 | | |

Как следует из данных рис. 3, доля ассоциата Mn₃Si очень мала и поэтому введение его в соответствующие расплавы практически не оказывает влияния на результаты расчетов термодинамических характеристик.



Рис. 3. Концентрации компонентов ассоциированного раствора марганец-кремний при 1873 К

Расчеты динамической вязкости (параметров модели) расплавов выполнены практически во всей концентрационной области системы Mn-Si при температурах 1673 и 1873 К.

Сравнение величин «вязкости», «энергии активации» и «предэкспоненциальных множителей» позволило [9] выявить близость величин E_{η} (Mn_2Si) к аддитивной сумме энергий активации соответствующих мономерных частиц и энтальпии образования ассоциата Mn_2Si , тогда как ассоциат MnSi характеризуется аномально низким значением энергии активации (табл. 5).

Таблица 5

Значение величин «вязкости», «энергии активации» и «предэкспоненциальных множителей» п₀ компонентов ассоциированного раствора марганец-кремний [9]

| Компоненты раствора | MnSi | Mn ₂ Si | Mn ₁ | Si ₁ |
|----------------------------------|------|--------------------|-----------------|-----------------|
| η · 10², г / (см · с), 1673 К | 4,95 | 24 | 4,89 | 0,7 |
| η · 10², г / (см · с), 1873 К | 4,88 | 10,76 | 3,84 | 0,55 |
| η·10 ³ , г / (см · с) | 43 | 0,13 | 5,08 | 0,32 |
| Е _л , кДж / моль | 1,86 | 104,55 | 31,49 | 44,09 |

Наилучшее описание экспериментальных данных получено в предположении, что «единицами вязкого течения» являются атомы марганца, несмотря на их большой размер (r_{мn} = = 0,13 нм), чем кремния (r_{si} = 0,1175 нм). Однако, как показали расчеты авторов [9], «единицей вязкого течения» расплавов марганец-кремний являются не атомы, а ионы марганца Mn²⁺ $(r_{Mn}^{2+} = 0,091$ нм). Причем энергетически образование ионов Mn²⁺ более выгодно при распаде ассоциата MnSi в сравнении с нейтральными атомами, т. е. распад ассоциата MnSi энергетически более предпочтителен на атомы марганца и кремния. Положительное влияние температуры на уменьшение вязкости сплавов марганец-кремний авторы [9] связывают с увеличением размера вакансии, которая ведет к снятию «вакансионных» размерных ограничений.

Таким образом, благодаря фундаментальному теоретическому анализу изотерм вязкости марганец-кремнистых расплавов, авторами [9] установлено, что «единицами вязкого течения» являются мономерные частицы и ассоциаты MnSi (66 % Mn, 27 % Si) и Mn₂Si (79,71 % Mn, 20,29 % Si).

Материалы настоящего аналитического исследования теоретических и экспериментальных работ по проблеме вязкости марганца и марганец-кремнистых сплавов, выявленные основные положения и взаимодействия параметров, определяющих вязкость сплавов в оценке авторов статьи, служат предпосылками для совершенствования силикотермической технологии получения среднеуглеродистого ферромарганца продувкой расплава в конвертере с донной подачей газообразных энергоносителей.

Библиографический список

1. Ватолин Н. А., Пастухов Э. А. и др. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 354 с.

2. Левин Е. С., Замаруев В. Н., Гельд П. В. Коэффициенты вязкости, самодиффузии и удельного электросопротивления жидкого

марганца // Известия АН СССР, Металлы. - 1976. - № 2. - С. 113-116.

3. Ozbagi K., Schlurg H., Frohberg M.G. Messungen der Viskosität vor flüssigen Mangan // Arch. Eisenhüttenwessen. 1984. Bd. 55. – № 3. – S. 109-112.

4. Иохидо Акито. Размерный анализ численных характеристик жидких металлов при температурах вблизи точки плавления // Реф. Журнал Металлургия, 1987. – реферат 12А27.

5. Гладких В. Н. Вискозиметрия металлургических расплавов. – М.: Металлургия, 1989. – 95 с.

6. Денисов В. М., Истомин С. А., Подкопаев О. И., Серебрякова Л. И., Антонова Л. Т., Пастухов Э. А., Белецкий В. В. Кремний и его сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 467 с.

7. Гасик М. И. Марганец. – М.: Металлургия, 1992. – 608 с.

8. Пригожин И., Дэфей Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1996. – 510 с.

9. Щелкова Н. Е., Зайцев А. И., Могутнов Б. М. Ассоциация и механизм вязкого течения в расплавах марганец-кремний // Расплавы. – 1999. – № 3. – С. 35-43.

10. Зайцев А. И., Земченко М. А., Могутнов Б. М. Термодинамические свойства расплавов марганец-кремний // Расплавы, 1989. – № 2. – С. 9-19.

11. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. – Ленинград: Наука, 1972. – 424 с.

12. Gokhale A. B., Abbaschian R. The Mn-Si (Manganese – Silicon) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990. – V. 11. – № 5. – P. 468-480.

Поступила 27.05.2015

До 120-річчя з дня народження провідного вченого України С. Й. Хитрика

Засновник української школи електрометалургів

У 2015 році Національна металургійна академія відзначає 120-річчя від дня народження Спиридона Йосиповича Хитрика – одного із провідних учених країни у галузі електрометалургії сталі і феросплавів, заслуженого діяча науки і техніки України, доктора технічних наук, професора.

Спиридон Йосипович народився 13 листопада 1895 року в сім'ї робітника. Свою трудову діяльність розпочав у 15 років. У 1921 році вступив до Катеринославського гірничого інституту, після закінчення якого у 1926 році розпочав свою педагогічну та наукову діяльність на кафедрі електрометалургії, яка була створена у 1925 році.

До початку 30-х років виробництва феросплавів і електроферосплавів у країні практично не було, як і не було теоретичних основ електрометалургійних процесів, технічної, навчальної та довідкової літератури.

Складності навчального процесу зростали через відсутність в Україні електрометалургійних заводів. І в тому, що педагогічний колектив кафедри електрометалургії успішно навчав майбутніх інженерів – електрометалургів, є чимала заслуга Спиридона Йосиповича Хитрика.

При його безпосередній участі проводяться десятки наукових робіт у галузі феросплавного виробництва, зміцнюються зв'язки з металургійними заводами, створюється теоретична і наукова база для виплавки сплавів на основі кремнію, марганцю, хрому. Ці роботи поклали початок глибоким теоретичним дослідженням і стали основою для створення навчальних програм з електрометалургії, що дало змогу на високому рівні організувати навчання інженерних кадрів для електрометалургійної промисловості України.

Спиридон Йосипович стояв біля витоків створюваної феросплавної промисловості в колишньому СРСР, зокрема в Україні, у роки перших п'ятирічок. Він брав активну участь у розробці технологічних процесів для перших вітчизняних заводів феросплавів, у проектуванні плавильних агрегатів та цехів галузі.

У період Великої Вітчизняної війни С. Й. Хитрик працював на Челябінському електрометалургійному комбінаті, де удосконалював техно-