

УДК: 669.168: 669.26.018

А.Ф. Петров, Э.В. Приходько, О.В. Кукса

### ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА СТАНДАРТНЫХ МАРОК

*Аннотация.* С помощью разработанных критериев и методики получены полуэмпирические модели, позволяющие прогнозировать влияние изменения состава, выраженного через интегральные параметры межатомного взаимодействия, на физико-химические и теплофизические свойства стандартных марок ферросиликомарганца.

*Ключевые слова:* ферросплавы, свойства, интегральные параметры, критерии, прогнозные модели.

*Анотація.* За допомогою розроблених критеріїв і методики отримані напівемпіричні моделі, що дозволяють прогнозувати вплив зміни складу, вираженого через інтегральні параметри міжатомної взаємодії, на фізико-хімічні та теплофізичні властивості стандартних марок ферросиликомарганцю.

*Ключові слова:* феросплави, властивості, інтегральні параметри, критерії, прогнозні моделі.

*Annotation.* With the help of the developed criteria and methodology prepared by semi-empirical models to predict the impact of changes in the composition, expressed in terms of the integral parameters of interatomic interaction, the physico-chemical and thermal properties of standard grades of ferrosilicon manganese.

*Keywords:* ferro alloys, properties, integral parameters, criteria predictive models.

Мировое производство стали за период с 2009 по 2015 годы повысилось от 1229 млн т до 1637 млн т, что сопровождалось практически соответствующим ростом выплавки и потребления всех видов раскислителей и легирующих, и прежде всего марганцевых ферросплавов.

Структура разных видов марганцевых ферросплавов меняется в зависимости от требований сталеплавильного производства. Силикомарганец, а по новой терминологии согласно ДСТУ-3548-97, ферросиликомарганец, используется для раскисления и легирования стали, производства рафинировочных марганцевых сплавов в металлургической промышленности. Он является наиболее крупнотонажным комплексным ферросплавом, так как на его долю приходится ~ 57% от общего количества марганцевых сплавов [1]. Согласно государственному стандарту ДСТУ-3548-97, ферросплавными заводами Украины производится ферросиликомарганец четырех марок, различного химического состава по содержанию марганца, железа, кремния, углерода, фосфора и серы. Базовым является сплав марки МнС17 (15-20% Si, не менее 65% Mn).

Характерной особенностью ферросиликомарганца, производимого заводами Украины, является повышенное, по сравнению с продукцией зарубежных производителей, содержание марганца на уровне 72-75%, против 66-68%. Это повышает конкурентоспособность сплава на международном рынке, однако вопрос выбора рационального состава сплава требует детального изучения, прежде всего свойств [2].

Процесс растворения ферросплавов во многом определяет структуру и свойства обрабатываемого металла, а также технико-экономические показатели и себестоимость конечной продукции. В то же время, прогнозирование условий

взаимодействия ферросплавов с жидким металлическим расплавом невозможно без знания их важнейших физико-химических и теплофизических характеристик. Поэтому вопросам изучения свойств ферросплавов со стороны металлургов-исследователей всегда уделялось пристальное внимание.

Наиболее значимые физико-химические свойства ферросплавов – это температура плавления ( $T_{пл}$ , °C) и плотность ( $D \cdot 10^3$ , кг/м<sup>3</sup>). С температурой плавления связана скорость и полнота усвоения элементов сплава. Плотность ферросплава влияет на его положение и движение в расплаве, время и полноту усвоения элементов сплава.

Для большинства двойных металлических систем известны диаграммы состояния, из которых всегда можно определить температуру начала кристаллизации сплава любого состава, чего нельзя сделать для многокомпонентных систем, какими являются ферросплавы. Такая их оценка возможна лишь с определенной погрешностью. Нет и методов расчета линий ликвидуса из термодинамических данных для таких сложных систем. Следовательно, температуры кристаллизации должны определяться экспериментально. Для этого существуют различные методы, однако в большинстве случаев их можно считать приближенными, поскольку фиксирование ведется визуально и субъективно. Надежных данных по температуре плавления для ряда марок ферросплавов имеется весьма ограниченное количество, а для некоторых из них такие данные практически отсутствуют.

Анализ плотности ряда твердых промышленных ферросплавов показал [3], что их величина зависит от химического состава. Рекомендуемая плотность промышленных ферросплавов, предназначенных для обработки сталей, составляет 5,0-7,0 г/см<sup>3</sup>, причем, в зависимости от размера куска ферросплава, пределы оптимальной плотности конкретизируются.

Вопросам изучения теплофизических свойств ферросплавов уделено достаточное внимание [4-6]. Однако экспериментальное определение теплофизических характеристик, особенно при высокой температуре (температуре плавления и выше), затруднено. В основном это объясняется тем, что из-за химической активности элементов, входящих в состав ферросплавов, происходит взаимодействие с материалами огнеупоров, которые используются для проведения экспериментов, что часто приводит к искажению результатов. В связи с этим опубликованные ранее результаты были получены или на основе применения метода аддитивности [4, 6], или экспериментально только для температуры 298° К [4, 5], или получены в зависимости теплофизических свойств от температуры методом экстраполяции по недостаточному количеству экспериментальных данных, не учитывающих интервалы плавления ферросплавов [7]. Это образует пробел в справочных данных о свойствах ферросплавов.

В работах [5, 8-11] имеются сведения об экспериментальных значениях температуры плавления, плотности, теплоемкости, теплопроводности, времени плавления в жидкой стали, для некоторых марганецсодержащих ферросплавов.

Сплавы с марганцем обладают оптимальной плотностью, кроме тяжелых, низкоуглеродистого и электролитического марганца. Ферросиликомарганец расплавляется тем быстрее, чем меньше содержание кремния в сплаве, но время его плавления больше, чем ферромарганца [8].

В.И.Жучков, А.Л.Завьялов и др. в работе [8] теплофизические характеристики марганецсодержащих ферросплавов марок (СМн26, СМн17, СМн10) рассчитали путем аддитивного сложения соответствующих справочных величин. В.С.Игнатъев, В.А. Вихлевщук [5] для ферросплавов (СМн17, СМн20, СМн28) значения теплофизических свойств, при высоких температурах, определяли расчетным путем (теплопроводность, теплота плавления, коэффициент температуропроводности). В.Г. Мизин, В.С. Игнатъев и др. [6] обобщили имеющиеся данные о физико-химических и теплофизических свойствах промышленных марок марганцевых ферросплавов. Для некоторых из широко применяемых марок, не выявлено надежных данных по теплоемкости в твердом ( $C_{ТВ}$ ) и жидком ( $C_{ж}$ ) состояниях, теплоте плавления ( $Q$ ), теплопроводности ( $\lambda$ ) в жидком состоянии.

Отсутствие, ограниченность, наличие противоречивой информации об экспериментальных данных по свойствам ряда марок ферросплавов затрудняет решение технологических вопросов, в т.ч. по рациональному их использованию. В настоящее время отсутствует и комплексный метод, который бы позволял разрабатывать рациональные композиции ферросплавов для обработки металлических расплавов. Поэтому, особый научный и практический интерес представляют расчетные методы определения этих свойств, позволяющие прогнозировать составы ферросплавов с оптимальными характеристиками.

В настоящей работе, для прогнозной оценки физико-химических и теплофизических свойств на примере ферросиликомарганца марок МнС17 и МнС25, авторы рассматривают возможности использования разработанной методики, основанной на описании строения и свойств многокомпонентных расплавов и твердых растворов [12,13]. Информация о составе сплавов закодирована в виде параметра  $Z^y$ , являющегося его электронным химическим эквивалентом, структурного параметра  $d$ , характеризующего среднестатистическое расстояние между атомами в квазихимическом приближении, а также избыточных параметров и учитывающих микронеоднородность структуры соответствующих расплавов.

С использованием предлагаемых физико-химических критериев методом корреляционно-регрессионного анализа были выведены уравнения для описания следующих характеристик различных марок ферросиликомарганца: температура плавления ( $T_{пл}$ , °С), плотность ( $D \cdot 10^3$ , кг/м<sup>3</sup>), теплопроводность ( $\lambda$ , Вт/м·°С), теплоемкость ( $C_{ж}$ , Дж/кг·°С), теплота плавления ( $Q_{пл}$ , кДж/кг), удельного электросопротивления ( $\rho$ , мОм·м).

Ниже приведены уравнения для расчета свойств по модельным параметрам, являющимся сверткой химического состава. Коэффициенты корреляции между расчетными и экспериментальными значениями для этих уравнений находятся на уровне 0,90 и выше.

$$D = 21,6 - 21,3Z^y + 3,98d + 19,4\Delta Z^y - 9,7\Delta d \quad r=0,99 \quad (1)$$

$$T_{пл} = 9114,6Z^y - 2645d - 10044\Delta Z^y + 1051,9\Delta d - 1792 \quad r=0,99 \quad (2)$$

$$C = -1974 + 5562Z^y - 1376d - 6075\Delta Z^y - 406\Delta d \quad r=0,95 \quad (3)$$

$$Q = 3927,7Z^y - 193,5d - 3178\Delta Z^y + 1049\Delta d - 3987 \quad r=0,99 \quad (4)$$

$$\rho = 5,66 + 23,9Z^y - 10,9d - 29,8\Delta Z^y + 9,29\Delta d \quad r=0,99 \quad (5)$$

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

С использованием приведенных уравнений были ориентировочно оценены соответствующие свойства ферросплавов рассматриваемых групп. В табл. 1 приведены данные о содержании элементов в определенных марках ферросиликомарганца для трех химических составов, соответствующих максимальному, среднему и минимальному значениям от их нормативного содержания. В табл.2 представлены расчетные физико-химические и теплофизические свойства ферросиликомарганца марок МнС17 и МнС25.

Таблица 1

Содержание элементов и расчетные значения интегральных параметров ферросиликомарганца марок МнС17 и МнС25 (ДСТУ 3548-97)

№ п/п	Марка ферросплава	Содержание элементов, % масс					Интегральные параметры			
		Si	Mn	C	P	S	Z <sup>y</sup>	d	ΔZ <sup>y</sup>	Δd
1	МнС25	35	60	0,5	0,25	0,02-0,03	1,7750	2,4580	0,6263	-0,0147
2		30			0,25		1,8180	2,4926	0,6660	-0,0224
3		26			0,15		1,8453	2,5228	0,6903	-0,0288
4	МнС17	16	65	2,5	0,10	0,02	1,8516	2,5701	0,7083	0,0266
5		18			0,30		1,8509	2,4528	0,7091	-0,0711
6		20			0,60		1,8468	2,4361	0,7066	-0,0684

Расчетные параметры свойств, в большинстве случаев близки к соответствующим экспериментальным данным. Некоторые отличия расчётных значений от экспериментальных данных, на наш взгляд связано с тем, что химический состав ферросплавов, приведенный в работах [5,6], был неполным и представлен лишь ведущими элементами. Поэтому, при расчете модельных параметров это несколько исказило реальную картину значений и отразилось на расчетных значениях свойств. По мере выявления дополнительной информации о свойствах ферросиликомарганца стандартных марок уравнения (1-6) могут быть скорректированы, что позволит более точно оценить соответствующие свойства.

Таблица 2

Расчетные значения физико-химических и теплофизических свойств ферросиликомарганца марок МнС17 и МнС25

№ п/п	DЧ10 <sup>3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	Тпл, К	Сж, Дж/(кгЧК)	Q, кДж/кг	λ, Вт/(мЧК)	ρ, мОм·м
1	5,85	1579	718	504	14,5	2,53
2	5,91	1472	672	531	20,2	1,93
3	5,99	1390	637	549	24,9	1,46
4	5,85	1200	475	565	42,9	1,08
5	6,36	1393	681	480	25,1	1,41
6	6,31	1428	528	478	22,6	1,59

**Выводы.** Полученные расчетным путем значения физико-химических и теплофизических свойств ферросиликомарганца марок МнС17 и МнС25 предлагается использовать в качестве исходных данных при математическом, физико-химическом и физическом методах моделирования процессов, происходящих в плавильном агрегате или сталеразливочном ковше, с целью принятия научно обоснованных технологических решений.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ольшанский В.И., Филиппов И.Ю, Гладких В.А. и др. Влияние состава ферросиликомарганца на его качество и технологические показатели процесса. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2015 – №1. – С. 36–41.

2. Куцин В.С., Величко Б.Ф., Гасик М.И., Гладких В.А. и др. Рудовосстановительные электропечи и технологии производства марганцевых ферросплавов. – Днепропетровск: НМетАУ, 2011. – 508 с. – ISBN 978-966-2596-03-8.
3. Игнатъев В.С., Вихлевщук В.А., Тхоревский В.С. Совершенствование технологии микролегирования стали ферросплавами и лигатурами редкоземельных элементов // Информ. листок. – Запорожье: ЦНТИ, 1985.
4. Щелоков Я.М., Бабошин П.М., Кричевцов Е.А. и др. Теплофизические свойства ферросплавов и лигатур // Экспресс-информация. Ин-т «Черметинформация». – М.: Металлургия, 1982. – 48 с.
5. Игнатъев В.С., Вихлевщук В.А., Черногрицкий В.М. и др. Изучение свойств ферросплавов и лигатур для микролегирования и раскисления стали // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1988. – № 6. – С.37–42.
6. Мизин В.Г., Чирков Н.А., Игнатъев В.С. и др. Ферросплавы: справочное издание // – М.: Металлургия, 1992. – 415 с.
7. Серебренников И.И., Гельд П.В. Теплосодержание и теплоемкость кремния и ферросилиция при высоких температурах // Сталь. – 1954. – № 3. – С.199.
8. Жучков В.И., Завьялов А.Л., Носков А.С., Некрасов А.В. Физико-химические характеристики марганцевых ферросплавов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1994. – № 10. – С. 9–10.
9. Отраслевой каталог «Чугун, ферросплавы, лигатуры, порошки. Ферросплавы и лигатуры». М.: Черметинформация, 1986. – 60 с.
10. Гасик Л.Н., Игнатъев В.С., Гасик М.И. Структура и качество промышленных ферросплавов и лигатур. Киев: Техника, 1975. – 150 с.
11. Жучков В.И., Носков А.С., Завьялов А.Л. Растворение ферросплавов в жидком металле – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1990. – 134 с.
12. Приходько Э.В., Петров А.Ф. Физико-химические критерии для оценки степени микронеоднородности металлических расплавов // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – т.20 – № 7 – С. 64-74.
13. Приходько Э.В., Петров А.Ф. Роль направленного межатомного взаимодействия в формировании микронеоднородного строения металлических расплавов. // Изв. ВУЗов. Черн. металлургия. – 1995. – №12. – С. 5-12.