

А.А. Надточий, Л.В. Камкина, А.Г. Безшкуренок, Р.М. Губа  
**УНИФИЦИРОВАННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ  
ДЛЯ РАСЧЕТА АКТИВНОСТИ ФОСФОРА, МАРГАНЦА  
И ЖЕЛЕЗА В СЛОЖНЫХ СИСТЕМАХ  
НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА**

*Аннотация: Разработана прогнозная модель определения активности фосфора в сложных системах на основе марганца с использованием параметров межатомного взаимодействия. Показана возможность использования полученной модели для определения активности марганца и железа.*

*Ключевые слова: активность компонентов, марганцевые ферросплавы, физико-химические критерии.*

**Введение.**

Сложные сплавы на основе марганца находят широкое применение в различных областях современной техники. Для совершенствования технологии производства целого ряда сталей и сплавов, марганцевых ферросплавов, оптимизации процессов рафинирования, легирования стали необходимо знание термодинамических свойств расплавов этих систем и прежде всего активностей компонентов, в том числе фосфора.

**Анализ последних исследований и публикаций.**

Многочисленные исследования активности фосфора в расплавах систем Fe-P и Mn-P противоречивы. В связи с этим отсутствует надежная информация об активности фосфора в этой системе. Авторы сходятся во мнении только в том, что в расплавах системы Mn-P, Fe-P имеет место сильное межчастичное взаимодействие марганца с фосфором и железа с фосфором, характеризующееся значительным отрицательным отклонением от закона Рауля, причем в расплавах Mn-P более интенсивное взаимодействие между компонентами по сравнению с Fe-P. Существовавшие до настоящего времени сведения об активностях компонентов в расплавах системы Fe-Mn-P носят лишь качественный характер. Недостаток информации о системах Fe-Mn-P

и Fe-Mn-P-C обусловлен объективными трудностями, возникающими при экспериментальном исследовании, так как при температурах стабильной жидкой фазы марганец и фосфор характеризуются весьма высокими величинами давления насыщенного пара и, кроме того, марганец, имея высокое сродство к кислороду, обладает способностью образовывать соединения с различными степенями окисления. В работе [1] авторы выполнен анализ системы Fe-Mn-P в широком интервале температур и составов сплавов. В результате получен массив экспериментальных данных по активности фосфора для различных составов и/или температур.

В последнее время получили распространение методы физико-химического моделирования [2], основная идея которых заключается во вводе в связь между составом и свойствами расплавов промежуточного звена – комплекса интегральных и парциальных параметров межатомного взаимодействия, характеризующих химическое и структурное состояние этих веществ. Трактовка металлического расплава как химически единой системы предоставляет возможность использовать интегральные физико-химические параметры межатомного взаимодействия в качестве функций состояния системы.

Использование параметров межатомного взаимодействия при трактовке химической связи как направленной позволяет с единых физико-химических позиций интерпретировать результаты ионообменных процессов между реагирующими фазами. Данная методика прошла широкую апробацию при решении задач моделирования шлаковых и металлических расплавов, прогнозирования их термодинамических и технологических свойств, а также описания их поведения по ходу металлургических процессов [3,4].

#### **Основной материал исследований**

В данной работе в качестве параметра, характеризующего зарядовое состояние металлического расплава выбран параметр  $Z^Y$ , для оценки состояния данного компонента в зависимости от окружения определен параметр  $\rho_l$ , характеризующий зарядовую плотность на поверхности ионизированного атома. Состояние компонента до его вступления во взаимодействие в системе отражает параметр  $Z_0^Y$  чистого компонента. Возможность описать состав многокомпонентной системы ограниченным числом интегральных и парциальных критериев, определяющих физико-химические свойства системы и отдельных ее

компонентов, позволяет вплотную подойти к решению задач прогнозирования.

Основываясь на экспериментальные данные [1], приведенные для системы Mn-Fe-P, получена модель для вычисления активности фосфора

$$\lg a_p = 5,39 \cdot (\rho_{l[P]} + Z^Y \cdot Z_0^Y) - \frac{4747}{T} - 28,37, R^2=0,84 \quad (1)$$

Проверка предложенной модели определения активности фосфора проходила на системах, которые не входили в исходную выборку при создании данной модели. Для системы Mn-Si-P данные взяты из работы [5], а для Mn-C-P – [6]. Соотношения полученных данных представлены на рис.1.

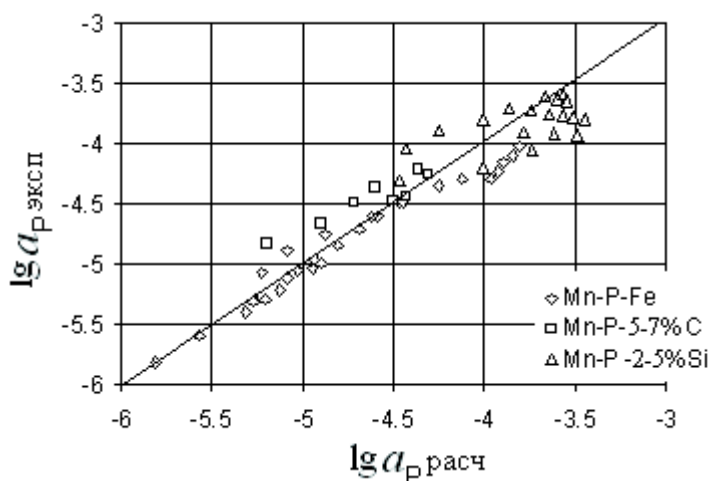


Рисунок 1 - Соотношения данных для системы Fe-Mn-P [1], Mn-P-(2-5%)Si [5] и Mn-P-(5-7%)C [6] величин активности фосфора, рассчитанные по модели (1)

Таким образом, полученная математическая модель позволяет определять активность фосфора в системе марганец-фосфор-элемент с достаточной для практических целей точностью и возможностью переноса ее на другие системы.

Основываясь на утверждении об инвариантности относительно состава развиваемой в данной работе методологии моделирования многокомпонентного марганецсодержащего расплава модель (1), полученная на тройных системах для описания активности фосфора, была представлена в общем виде

$$\lg a_x = 5,39 \cdot (\rho_{l[X]} + Z^Y \cdot Z_0^Y) - \frac{4747}{T} - 28,37, \quad (2)$$

где  $a_X$  – активность компонента  $X$ , т.е. любого выбранного из системы элемента,  $\rho_{l[X]}$ ,  $Z_{0_X}^Y$  – соответственно зарядовая плотность и зарядовое состояние элемента  $X$  в чистом растворе.

Модель (2) экзаменовалась на описанных выше экспериментальных данных. Для определения активности марганца модель (2) принимает вид

$$\lg a_{Mn} = 5,39 \cdot (\rho_{l[Mn]} + Z^Y \cdot Z_{0_{Mn}}^Y) - \frac{4747}{T} - 28,37, \quad (3)$$

для определения активности железа

$$\lg a_{Fe} = 5,39 \cdot (\rho_{l[Fe]} + Z^Y \cdot Z_{0_{Fe}}^Y) - \frac{4747}{T} - 28,37. \quad (4)$$

Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных представлены на рис. 2.

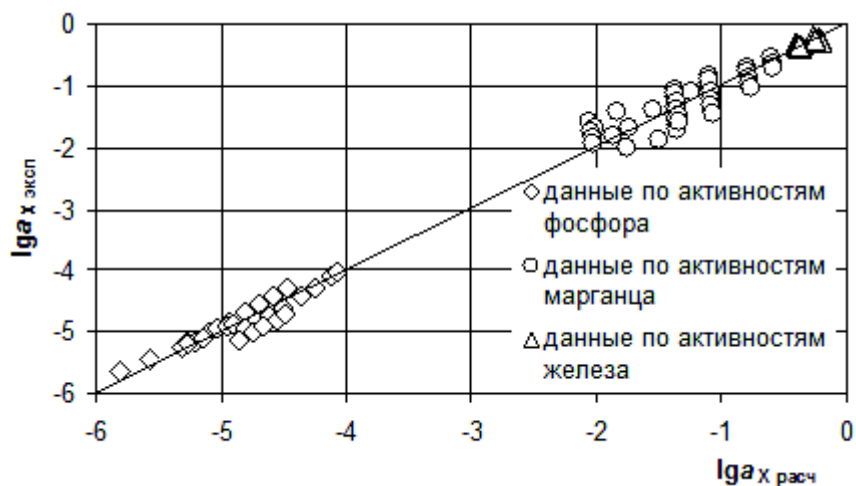


Рисунок 2 - Соответствие экспериментальных и расчетных данных по (2) активностей марганца, железа и фосфора

Удовлетворительное согласование расчетных величин активностей фосфора, марганца и железа по формуле (2) с экспериментальными данными подтверждает корректность переноса модели (1) с одной системы на другую. Данный перенос имеет принципиальное значение, поскольку выражение (2) может быть рекомендовано как для вычисления активности фосфора, так и для вычисления активности марганца и железа в металле.

Для выявления характера изменения активности фосфора от содержания компонентов в расплаве и температуры проведен анализ полученного уравнения. Расчеты значений активности фосфора по

уравнению (1) велись для двух вариантов: - выплавка малофосфористого шлака с получением попутного металла с содержанием фосфора 2 - 4,5 %; - выплавка высокоуглеродистого ферромарганца бесфлюсовым способом с содержанием фосфора 0,05 - 0,6%. Содержание марганца в сплаве изменялось от 40 до 80%. Выявлено, что с ростом фосфора в металле активность фосфора возрастает, причем с повышением содержания марганца в сплаве активность фосфора уменьшается.

На рис. 3 в полулогарифмической шкале представлена зависимость коэффициента активности фосфора от отношения мольных долей марганца и фосфора при различных содержаниях марганца в сплаве. С ростом содержания марганца в сплаве коэффициент активности фосфора уменьшается. С повышением температуры активность фосфора возрастает, причем влияние температуры увеличивается с увеличением содержания фосфора в сплаве.

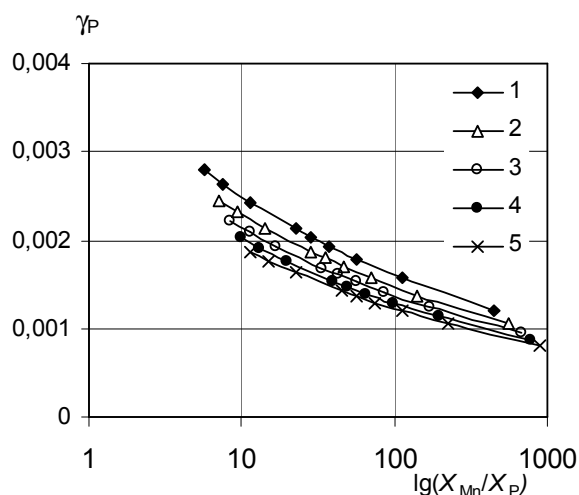


Рисунок 3 - Зависимость коэффициента активности фосфора от отношения мольных долей марганца и фосфора в металле с различным содержанием марганца в сплаве:  
 1 – 40% Mn в сплаве, 2 – 50% ,  
 3 – 60% , 4 – 70% , 5 – 80%

Таким образом, получена модель, позволяющая определять активность фосфора в сложных системах на основе марганца с достаточной для практических целей точностью и возможностью переноса ее на другие системы, и выявлен характер изменения активности фосфора от содержания компонентов в расплаве и температуры.

### Выводы

На качественно новом подходе, базирующемся на использовании сочетания трех видов параметров (параметра, характеризующего общее состояние системы; параметра, характеризующего состояние данного компонента в зависимости от его окружения; параметра, характеризующего индивидуальность данного компонента), получена модель для расчета активности фосфора в металле. На примере генерации модели для определения активности фосфора в металле показана возможность переноса моделей, полученных на одной трехкомпонентной системе, на другие системы.

Создана унифицированная математическая модель для расчета активности фосфора, марганца и кремния в металле с удовлетворительной для практического использования точностью. Сравнительным анализом экспериментальных с расчетными данными, подтверждена инвариантность относительно компонентности расплавов моделей на основе параметров межатомного взаимодействия.

Выявлен характер изменения активности фосфора от содержания компонентов в расплаве и температуры.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические свойства расплавов системы железо-марганец-фосфор / А.И. Зайцев, Ж.В. Доброхотова, А.Д. Литвина, Б.М. Могутов // Неорганические материалы. - 1995. - Т. 31. - №9. - С.1164-1173.
2. Приходько Э. В. Металлохимия многокомпонентных систем / Э. В. Приходько. – М. : Металлургия, 1995. – 320 с.
3. Тогобицкая Д.Н. Моделирование процессов межфазного распределения элементов в системе металл-шлак при выплавке чугуна и стали // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 1999. - №1. С. 8-10.
4. Оптимизация шихтовых и технологических условий доменной плавки на основе физико-химического и математического моделирования / Э.В. Приходько, А.Ф. Хамхотько, Д.Н. Тогобицкая, М.Н. Байрака // Совершенствование технологии доменного производства: сб. науч. тр. – М. : Металлургия, 1988. – С. 52-56.
5. Бараташвили И.Б. Термодинамика раствора фосфора в расплавах марганец-кремний-фосфор / И.Б. Бараташвили, Г.Г. Гвелесиани, Г.А. Ломтатидзе // Теория и практика металлургии марганца : сб. науч. тр. - М. : Наука, 1990. - С.5-9.
6. Термодинамический анализ и экспериментальные исследования процесса восстановительной дефосфорации расплавов марганца / В.Я. Дашевский, А.М. Кацнельсон, А.Д. Маслов и [др.] // Теория и практика металлургии марганца : сб. науч. тр. - М. : Наука, 1990. - С.96-99.