

А.Ф. Петров, О.В. Кукса, Л.А. Головко, С.В. Греков

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И  
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БОРСОДЕРЖАЩИХ  
ФЕРРОСПЛАВОВ**

*Аннотация. С помощью разработанных критерииев и методики получены уравнения для прогнозирования физико-химических и теплофизических свойств борсодержащих ферросплавов (в частности ФБ20) используемых на металлургических предприятиях Украины.*

*Ключевые слова. Ферросплавы, свойства, критерии, прогнозные модели.*

Получение высококачественных марок сталей с заданными свойствами достигается введением в расплав различного рода легирующих, раскисляющих, модифицирующих и др. добавок (ферросплавов, лигатур). Эффективность их использования во многом определяется условиями взаимодействия ферросплавов с жидким металлическим расплавом, что невозможно без знания их физико-химических и теплофизических свойств.

Несмотря на накопленный металлургической практикой опыт, данные о свойствах большей части ферросплавов остаются ещё мало изученными. Существующие экспериментальные методы их определения достаточно трудоёмки и ограничены техническими возможностями используемого оборудования и, главное, ввиду химической и структурной неоднородности анализируемых добавок не всегда позволяют получать адекватные результаты. В то же время, ни одна из известных на сегодняшний день моделей математического описания зависимостей физико-химических свойств от состава не обеспечивает системного перехода от анализа бинарных к более сложным многокомпонентным системам. Фактически для каждой бинарной, а тем более многокомпонентной системы, эмпирическим путем подбирается индивидуальная модель для количественного описания и теоретического объяснения зависимостей изменения свойств от концентрации компонентов.

В современной металлургии наметилась тенденция расширения сортамента и увеличения объема производства борсодержащих сталей. Этот рост наблюдается как при выплавке высокопрочных и износостойких сталей, так и при производстве сравнительно новых трубных сталей высокого класса прочности, низкоуглеродистых марок сталей, для глубокой вытяжки и высокопрочных мартенситных сталей для изготовления ответственных узлов автомобилей [1].

Бор - это уникальный элемент, который, при минимальной концентрации в стали, способен оказывать на ее свойства влияние, эквивалентное действию значительно большего количества таких легирующих элементов, как Cr, Mo, Ni и др. Микролегирование стали бором является одним из перспективных направлений повышения качества металлопроката. Бор вводят в сталь, в основном, в виде ферробора с 17-20% бора (ФБ17, ФБ20) а также с различными комплексными сплавами [1, 4]. Количество вводимого бора зависит от марки стали, ее раскисленности, состава борсодержащего ферросплава и т.д. [2, 3]. Об оптимальном содержании бора в стали существуют спорные мнения, но большинство авторов считает оптимальной концентрацией 0,001-0,005% В. При содержании бора более 0,006% сталь становится красноломкой.

Имеющиеся данные по свойствам ферробора [5-7], хотя и характеризуются представительностью, являются неоднозначными (значения для ФБ0 по плотности отличаются на 25%, а по температуре плавления на 15%). По данным [8, 9], ферробор с 10-24% бора, 1-4% кремния и 0,5-4,3% алюминия имеет температуру плавления в пределах 1350-1550 °C и плотность от 5,4 до 6,5 г/см<sup>3</sup>. При этом установлено [9], что температура плавления ферробора увеличивается, а плотность снижается при повышении содержания бора. По сведению [10], температура плавления ФБ17-20 колеблется в пределах 1400-1550 °C. В работе [11] указывается, что борсодержащие ферросплавы, за исключением ФБ15 (1540°C), обладают достаточно низкой температурой плавления (1230-1480 °C). Отмечается, что добавка 1% бора к сплавам Fe-Si повышает температуру плавления на 20-40 °C. Дальнейшее увеличение бора до 10% в тройных сплавах продолжает повышать, а увеличение содержания кремния – понижать температуру плавления. Оптимальную температуру плавления имеют сплавы ФСБ25 (1395 °C) ФСБ45 (1275 °C).

Авторы [10] указывают что, плотность ферробора с 17-20% бора составляет 5,6-5,8 г/см<sup>3</sup>, а ферросиликобора (3-6% В; 35-45% Si; остальное – железо) ~ 4,8 г/см<sup>3</sup>. В [11] показано, что с увеличением содержания бора в сплаве до 10-15% его плотность уменьшается.

Информация о теплофизических характеристиках (теплоемкость  $C_p$ , теплопроводность  $\lambda$ , теплота плавления  $Q_{пл}$ ) имеется лишь для отдельных марок борсодержащих ферросплавов. Учитывая ограниченность и спорность информации по отдельным характеристикам многокомпонентных металлических систем, в частности борсодержащих ферросплавов, особый научный и практический интерес представляют расчетные методы определения физико-химических свойств, позволяющие прогнозировать составы ферросплавов с оптимальными характеристиками.

В настоящей работе авторы рассматривают возможности использования ранее разработанных критериев и методики для прогнозной оценки физико-химических и теплофизических свойств борсодержащих ферросплавов, которая основана на описании строения и свойств бинарных расплавов и твердых растворов [12–14]. Информация о составе сплавов закодирована в виде параметра  $Z^y$ , определяемого как число электронов, принимающих участие в образовании среднестатистической связи между двумя атомами сплава заданного состава, и являющегося его электронным химическим эквивалентом, структурного параметра  $d$ , характеризующего среднестатистическое расстояние между атомами в квазихимическом приближении, а также избыточных параметров  $\Delta Z^y$  и  $\Delta d$ . Эти параметры определяются как разность между  $Z^y$  и  $d$  для расплава и соответствующих параметров и механической смеси из исходных компонентов этой системы, т.е.

$$\Delta Z^y = Z_{спл.}^y - \sum Z_i^y \cdot n_i \text{ и } \Delta d = d_{спл.} - \sum d_i \cdot n_i,$$

где  $n_i$  – атомная доля компонентов расплава.

Рассчитанные значения этих параметров для некоторых борсодержащих ферросплавов представлены в табл.1.

Таблица 1

Химический состав и модельные параметры  
борсодержащих ферросплавов [11]

№ п/п	Ферросплавы	Химсостав, % вес.			Модельные параметры			
		Si	B	Fe	$Z^Y, e$	$d \cdot 10^{-1}, \text{нм}$	$\Delta Z^Y, e$	$\Delta d \cdot 10^{-1}, \text{нм}$
1	ФС25В1	24,7	1	74,2	1,649	2,463	0,553	-0,050
2	ФС25В5	23,7	5	71,2	1,601	2,390	0,589	-0,055
3	ФС25В10	22,5	10	67,5	1,517	2,331	0,590	-0,047
4	ФС45В1	44,5	1	54,4	1,634	2,356	0,542	-0,002
5	ФС45В5	42,7	5	52,5	1,596	2,294	0,580	-0,023
6	ФС45В10	40,5	10	49,5	1,528	2,242	0,587	-0,034
7	ФС75В1	74,2	1	24,7	1,389	2,215	0,303	0,026
8	ФС75В5	71,2	5	23,7	1,410	2,164	0,386	-0,009
9	ФС75В10	67,6	10	22,5	1,401	2,122	0,445	-0,034

По рассмотренной методике моделирования с использованием предлагаемых физико-химических критериев ( $Z^Y, d, \Delta Z^Y, \Delta d$ ) была исследована зависимость физических и теплофизических свойств, кинетики растворения борсодержащих ферросплавов приведенных, в работах [11]. Ниже представлены типичные уравнения для расчета свойств по составу ферросплавов, записанному в терминах модельных параметров. Показано, что изменение плотности ( $D$ ), температуры плавления ( $T_{пл}$ ), теплоемкости ( $C_{тв}$ ), теплоты плавления ( $Q_{пл}$ ), теплопроводности ( $\lambda$ ) и времени полного расплавления ( $\tau$ ) описываются уравнениями:

$$D = -4,2Z^Y + 9,2d + 7,5\Delta Z^Y + 0,6\Delta d - 13,2 \quad (1)$$

$$T_{пл} = 1230 - 778Z^Y + 427d + 594\Delta Z^Y - 1207,5\Delta d \quad (2)$$

$$C_{тв} = 1435 - 14Z^Y - 353d - 973\Delta Z^Y - 103,4\Delta d \quad (3)$$

$$C_{ж} = 1689,7 - 164,6Z^Y - 487,1d - 1,53\Delta Z^Y + 20,7\Delta d \quad (4)$$

$$Q_{пл} = 6381,4 - 233,5Z^Y - 2070,2d + 246,8\Delta Z^Y + 2095,6\Delta d \quad (5)$$

$$\lambda = 8,6 + 11,8Z^Y + 1,97d - 12,5\Delta Z^Y + 4,7\Delta d \quad (6)$$

$$\tau = 54,5 + 101,4Z^Y + 61,6d + 123,5\Delta Z^Y + 4,7\Delta d \quad (7)$$

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой сходимости экспериментальных и расчетных значений рассматриваемых характеристик ферросплавов (коэффициент корреляции не ниже

0,85). Это подтверждает возможность применения полученных уравнений (1-7) для прогнозной оценки соответствующих свойств борсодержащих ферросплавов.

Оценку свойств стандартных марок ферробора разных марок проводили, используя соответствующие экспериментальные данные, представленные в работах [11, 15]. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных данных для борсодержащих ферросплавов по плотности, теплоемкости, теплопроводности и теплоте плавления определялось по уравнениям (8-11).

$$D = -2086Z^y + 9902d + 4687,6\Delta Z^y + 5336,7\Delta d - 16809 \quad r=0,97 \quad (8)$$

$$C_{p_{\text{пл}}} = 1546,8 - 25,07Z^y - 286,2d - 61,1\Delta Z^y - 152,4\Delta d \quad r=0,94 \quad (9)$$

$$Q_{\text{пл}} = 6243,3 - 164,1Z^y - 2041,8d + 175,3\Delta Z^y + 2136,3\Delta d \quad r=0,99 \quad (10)$$

$$\lambda = 18 + 10,3Z^y - 1,46d - 11,1\Delta Z^y - 5,5\Delta d \quad r=0,91 \quad (11)$$

Рассчитанные по вышеприведенным уравнениям значения свойств борсодержащих ферросплавов удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными данными и поэтому могут быть использованы при оценке эффективности их применения на основных этапах сталеплавильного передела. С помощью полученных уравнений провели предварительную прогнозную оценку свойств: температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ , К), плотности ( $D \cdot 10^3$ , кг/м<sup>3</sup>), теплоемкости (С, Дж/кг·К), теплоты плавления ( $Q_{\text{пл}}$ , кДж/кг), коэффициентов теплопроводности ( $\lambda$ , Вт/м·К) и температуропроводности ( $\alpha \cdot 10^{-3}$ , м<sup>2</sup>/с), ферробора ФБ-20, используемого, в частности, на ПАО «ДнепроПСК-сталь» и ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

**Выводы.** Разработанные модели позволяют прогнозировать влияние изменения состава ферросплавов на их свойства. Отметим, что ни один из других, известных нам методических подходов, не создает столь благоприятных условий для решения подобных задач.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Манашев И.Р., Шатохин И.М., Зиатдинов М.А. Особенности микролегирования стали бором новых материалов – боридом ферротитана // Сталь. -2009. -№10. -С. 34-38.
2. Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали. Магнитогорск: МГТУ, -2000. -544 с.
3. Лякишев Н.П., Плиннер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. М.: Металлургия, -1986. -192 с.

4. Жучков В.И., Носков А.С., Завьялов А.Л. Раство- рение ферро- сплавов в жидком металле. Свердловск: УрО АН СССР, -1990.-134 с.
5. Охотский В.Б. Модели металлургических систем / В.Б. Охотский // Системные технологии. – Днепропетровск, -2006. -284 с.
6. Изучение свойств ферросплавов и лигатур для микролегирования и раскисления стали / В.С. Игнатьев, В.А. Вихлевщук, В.М. Черногрицкий, В.П. Пиптиюк [и др.]. // Изв. вузов. Черная ме-таллургия. –1988. –№ 6. –С.37–42.
7. Комплексное исследование свойств легирующих и микролегирую- щих материалов / [В.А. Вихлевщук, В.С. Игнатьев, Ю.Н. Омесь, А.В. Кекух] // Теория и практика металлургии. –1999. –№ 3. – С.29–30.
8. Дурер Р. Металлургия ферросплавов / Р. Дурер, Г. Фолькерт. – М.: Металлургия, -1976. –480 с.
9. Емлин Б.И., Гасик М.И., Справочник по электротермическим про-цессам. М.Металлургия, -1978. –288 с.
- 10.Лякишев Н.П., Плинер Ю.П., Лаппо С.И. Борсодержащие сплавы. М.: Металлургия, -1986. -192 с.
- 11.Жучков В.И. Растворение ферро-сплавов в жидком металле / В.И. Жучков, А.С. Носков, А.Л. Завьялов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, -1990. –134 с.
- 12.Приходько Э.В., Петров А.Ф. Роль направленного межатомного взаимодействия в формировании микронеоднородного строения ме-таллических расплавов // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. –1995. –№ 12. –С.5–12.
- 13.Приходько Э.В., Петров А.Ф. Влияние параметров направленного межатомного взаимодействия на термодинамические свойства ме-таллических расплавов // Процессы литья. –1995. –№ 1. –С.64–74.
- 14.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.
- 15.Ефименко С.П. Пульсационное перемешивание металлургических расплавов / С.П. Ефименко, В.Л. Пилющенко, А.А. Смирнов. – М.: Металлургия, -1989. –168 с.