

УДК: 669.168: 669.26.0018

А.Ф.Петров, О.В.Кукса, Л.А.Головко, Н.Е.Ходотова

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЕРРОНИОБИЯ СТАНДАРТНЫХ МАРОК*Институт черной металлургии им. З.И.Некрасова НАН Украины*

С помощью разработанной методики и критериев, записанные в терминах модельных параметров межатомного взаимодействия (Z^y , d , ΔZ^y и Δd), получены модели для прогнозирования физико-химических и теплофизических свойств стандартных марок феррониобия, используемых на металлургических предприятиях Украины. Полученные прогнозные модели позволили количественно оценить влияние изменения состава ферросплавов на их свойства.

Ключевые слова: ферросплавы, феррониобий, параметры межатомного взаимодействия, прогнозные модели

Современное состояние вопроса. В ближайшие годы ожидается рост потребления феррониобия для выплавки стали группы HSLA (высокопрочные, низколегированные стали) разных марок, высокопрочных сталей строительного сортамента, автомобилестроения, нержавеющей сталей (совместное легирование с хромом и титаном), высокопрочных труб и сталей для изготовления специального оборудования. Преимуществом HSLA стали является то, что добавление небольшого количества ниобия, представляющего собой очень малую часть от общей стоимости ее производства, значительно увеличивает прочность стали. Неслучайно ниобиевые стали, относящиеся к группе HSLA, называют даже «новой эрой» в производстве легированных сталей.

Феррониобий – это один из самых дорогих ферросплавов. Мировое производство феррониобия в 2015 г. составило около 86 тыс. тонн. А в ближайшие пять лет прирост может составить 4,9% ежегодно. Цена на феррониобий в пересчете на металлический ниобий в настоящее время составляет около 40 тыс. долл. за 1 тонну и имеет перспективы дальнейшего роста на 4-6% в год [1].

Разработка новых и совершенствование принятых технологических решений, направленных на повышение эффективности процессов легирования и доводки металла по химическому составу, связаны с изучением закономерностей кинетики плавления, растворения и усвоения элементов из вводимых ферросплавов, что невозможно без учета важнейших физико-химических и теплофизических свойств. Знание свойств ферросплавов, в том числе дорогостоящих и импортных, например, таких как феррониобий, позволит обеспечить возможность повышения эффективности их применения, и разработки мероприятий по снижению расхода. Известно, что экспериментальное определение свойств ферросплавов в настоящий момент проблематично ввиду требуемых значительных затрат труда, средств и времени. Из-за сложности

экспериментального определения, особый научный и практический интерес представляют расчетные методы определения физико-химических свойств, позволяющие прогнозировать составы ферросплавов с оптимальными характеристиками.

Сведения о физико-химических свойствах расплавов *Fe-Nb*, имеющиеся в научной литературе, ограничены узкими температурными и концентрационными интервалами. Известно, что ниобий из феррониобия плохо усваивается сталью из-за высокой температуры его плавления и плотности, которая выше, чем плотность жидкой стали. В связи с этим сплав медленно растворяется, при легировании трудно попасть в заданный состав стали. Высокая температура плавления феррониобия приводит к обогащению ниобием тех участков жидкого металла (дна ковша), где находятся куски ферросплава. Отсюда высокий и нестабильный угар ниобия (5-50%), неравномерное распределение его в объеме металла, необходимость значительной выдержки при присадке феррониобия [2].

Имеющиеся в научной литературе данные [2-4] по температурам плавления двойных и тройных сплавов *Fe-Nb*, *Nb-Ni*, *Cr-Nb*, *Nb-Mn-Fe*, *Fe-Nb-Cr* разрознены, неполны и не охватывают составы сплавов феррониобия, применяемые в промышленной практике. Согласно [5] плотность феррониобия (60-65% *Nb*) составляет 8,0 г/см³. По другим данным [4], для марки ФН60 она равна 8,09, а для марки ФН63 – 6,92 г/см³. В.И. Жучков и др. [2] детально исследовали плотности ниобийсодержащих сплавов. Результаты исследований показали, что двойные железониобиевые сплавы (ФН610, ФН630, ФН650, ФН660) имеют максимальную плотность: соответственно – 7,86, 8,12, 8,45, 8,5 г/см³. Добавки марганца, кремния и алюминия снижают ее пропорционально их содержанию в сплаве.

Информация о теплофизических свойствах для большинства применяемых стандартных марок феррониобия в настоящее время отсутствует. В работе [4] имеются данные об удельной теплоемкости (C_p), теплопроводности (λ), теплоте плавления ($Q_{пл}$), коэффициентах температуропроводности (α) и удельном электросопротивлении (ρ) для двух условных марок (ФН0 и ФН3).

В Институте черной металлургии НАН Украины разработан и реализуется новый подход к решению задач, связывающий между собой состав, структуру и свойства расплавов. В его основе лежит оригинальная концепция физико-химического моделирования процессов межатоминого взаимодействия в расплавах и растворах, разработанная Э.В. Приходько. В настоящей работе авторы предлагают методику и критерии для прогнозной оценки свойств ферросплавов, которая была разработана для описания строения и свойств бинарных расплавов и твердых растворов [6-7].

Для численных расчетов и исследования взаимосвязи между составом, строением и свойствами расплавов ферросплавного производства предлагается использовать модель ОЦК-подобной упаковки атомов,

которая весьма эффективно зарекомендовала себя ранее при решении задач подобного типа. Использование этой модели позволяет при известном составе расплава определить интегральные и парциальные модельные параметры межатомного взаимодействия. Основными из них являются химический эквивалент состава (Z^y), суммирующий информацию об эффективных зарядах компонентов с учетом вероятности образования связей разного типа и структурный параметр (d), характеризующий среднестатистическое расстояние между атомами в расплаве. Учет влияния микронеоднородности сплавов на их свойства обеспечивается за счет избыточных параметров (ΔZ^y), и (Δd). Эти параметры определяются как разница между Z^y и d для разупорядоченных систем и механической смеси из исходных компонентов этой системы, т.е. $\Delta Z^y = Z^y_{\text{спл}} - \sum Z_i^y \cdot n_i$ и $\Delta d = d_{\text{спл}} - \sum d_i \cdot n_i$, где n_i – атомная доля компонента расплава.

Цель работы. Разработка полуэмпирических моделей, позволяющих прогнозировать влияние химического состава стандартных марок ферросплавов (в частности, феррониобия) на их физические и теплофизические свойства, на основе параметров межатомного взаимодействия.

Изложение основных материалов исследования. В настоящей работе, используя сочетание разработанных критериев, проведено системное исследование комплекса физико-химических и теплофизических свойств феррониобия широкого сортамента промышленного производства для микролегирования стали.

На основе выборки экспериментальной информации о комплексе свойств близкого по химсоставу феррониобия стандартных марок, приведенной в работах [4, 5, 7], часть из которых представлена в табл. 1, получены уравнения зависимости температуры плавления ($T_{\text{пл}}$, К), плотности ($D \cdot 10^3$, кг/м³), теплоемкости (C , Дж/кг·К), теплоты плавления ($Q_{\text{пл}}$, кДж/кг) и коэффициентов теплопроводности (λ , Вт/м·К) ниобийсодержащих ферросплавов от параметров межатомного взаимодействия с коэффициентом корреляции ($r \geq 0,81$).

Ниже приведены модели, записанные в терминах модельных параметров (Z^y , d , ΔZ^y и Δd), для расчета свойств ниобийсодержащих ферросплавов по химическому составу. Сочетание предлагаемых параметров Z^y и d и их избыточных значений ΔZ^y и Δd позволяет прогнозировать свойства больших групп ферросплавов и оценить как физико-химические, так и их теплофизические свойства с учетом микронеоднородного строения.

Таблица 1 – Содержание элементов и рассчитанные параметры для некоторых ниобийсодержащих ферросплавов.

№	Ферро-сплавы	Хим. состав, % вес			Модельные параметры			
		Nb	Si	Al	Z^y, e	d $10^{-1}, \text{нм}$	$\Delta Z^y, e$	Δd $10^{-1}, \text{нм}$
1	ФН6С10	22,5	10,0	-	1,7986	2,7227	0,6096	-0,0205
2	ФН6С20	20,0	20,0	-	1,8577	2,6020	0,6865	-0,0115
3	ФН6С30	17,5	30,0	-	1,8334	2,5174	0,6770	0,0106
4	ФН6А5	23,7	-	5,0	1,6286	2,9338	0,4790	-0,0133
5	ФН6СА1	17,5	22,5	4,5	1,8346	2,5605	0,7129	-0,0364
6	ФН6СА2	17,5	21,0	9,0	1,8165	2,6074	0,7295	-0,0791
7	ФН630	30,0	-		1,6718	2,9584	0,4435	0,0367
8	ФН650	50,0	-		1,9437	3,0203	0,6384	0,0202
9	ФН660	60,0	-		2,0286	3,0509	0,6789	0,0054

$$D = 3,87Z^y + 1,88d - 4,29\Delta Z^y + 1,68\Delta d \quad r=0,93 \quad (1)$$

$$- 1,95$$

$$T_{\text{пл}} = 1725,6Z^y + 12,4d - 1699,5\Delta Z^y \quad r=0,94 \quad (2)$$

$$- 1027,5\Delta d - 616,4$$

$$C_{\text{ТВ}} = 1015,8 - 695Z^y + 45,97d + 810,4\Delta Z^y \quad r=0,81 \quad (3)$$

$$- 313\Delta d$$

$$C_{\text{ж}} = 1508,5 + 153,1Z^y - 355,5d \quad r=0,98 \quad (4)$$

$$- 375,2\Delta Z^y - 1268,9\Delta d$$

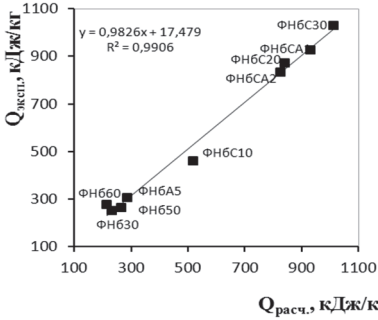
$$\lambda = 82,4 - 52,4Z^y + 2,53d + 8,1\Delta Z^y \quad r=0,99 \quad (5)$$

$$- 22,95\Delta d$$

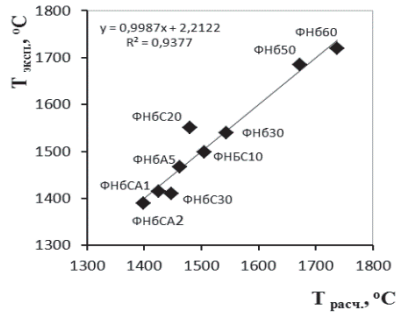
$$Q_{\text{пл}} = 3784,3 - 2871,8Z^y - 413,5d \quad r=0,97 \quad (6)$$

$$+ 5141,6\Delta Z^y + 5232\Delta d$$

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений свойств феррониобия показало хорошую сходимость. В качестве примера (рис. 1 а, б) показано соотношение рассчитанных и экспериментальных значений теплоты плавления ($Q_{\text{пл}}$) и температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) ниобийсодержащих ферросплавов.



а)



б)

Рисунок 1 – Соотношение рассчитанных и экспериментальных значений теплоты плавления Q (а) и температуры плавления T (б) феррониобия разных марок

С использованием уравнений (1-6) были ориентировочно оценены соответствующие свойства некоторых стандартных марок феррониобия. В табл.2 представлены расчетные физико-химические и теплофизические свойства для марок ФНБ55 и ФНБ60.

Таблица 2 – Прогнозные значения свойств стандартного феррониобия марок ФНБ60 и ФНБ55 (ГОСТ 16773-85)

№ п/п	Марка ферро-сплава	D , кг/м ³	T_c , °C	T_l , °C	C_T , Дж/кг·K	C_J , Дж/кг·K	λ , Вт/м·°C	$Q_{пл}$, кДж/кг
1	ФНБ60	8130	1553	1663	362	521	20,6	395
2	ФНБ55	7000	1644	1797	397	585	21,9	822

Выводы.

1. Получены модели (1 – 6), позволяющие количественно оценить влияние изменения состава ферросплавов на их свойства как внутри одной конкретной марки ферросплава, так и для всего сортаментного ряда.

2. Прогнозные значения свойств феррониобия марки ФНБ60 могут быть использованы в качестве исходных данных для численного моделирования процессов плавления и усвоения вводимого элемента (Nb) металлическим расплавом. Апробация полученных прогнозных данных успешно проведена на процессе внепечного легирования стали штрипсовых марок на ПАО «Азовсталь».

1. *Герацинко С.Г.* Будущее мировой ферросплавной промышленности: оптимизация сортамента, высокое качество продукции, энергоэффективность и экологичность. // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 2015. – № 1. – С.6–12.

2. Жучков В.И. Растворение ферросплавов в жидком металле / В.И. Жучков, А.С. Носков, А.Л. Завьялов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1990. – 134 с.
3. Охотский В.Б. Модели металлургических систем / В.Б. Охотский // Системные технологии. – Днепропетровск, 2006. – 284 с.
4. Изучение свойств ферросплавов и лигатур для микролегирования и раскисления стали / В.С. Игнатъев, В.А. Вихлевшук, В.М. Черногрицкий, В.П. Пиптюк [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1988. – № 6. – С.37–42.
5. Дурер Р. Металлургия ферросплавов / Р. Дурер, Г. Фолькерт. – М.: Металлургия, 1976. – 480 с.
6. 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.
7. Приходько Э.В., Петров А.Ф. Влияние параметров направленного межатомного взаимодействия на термодинамические свойства металлических расплавов // Процессы литья. – 1995. – № 1. – С. 64-74.

*Статья поступила в редакцию сборника 21.03.2017
и прошла внутреннее и внешнее рецензирование*

О.Ф.Петров, О.В.Кукса, Л.А.Головка, Н.Е.Ходотова

Прогнозування фізико-хімічних і теплофізичних властивостей ферроніобію стандартних марок

За допомогою розробленої методики та критеріїв, записаних в термінах модельних параметрів міжатомної взаємодії, отримані моделі для прогнозування фізико-хімічних і теплофізичних властивостей стандартних марок ферроніобію, що використовуються на металургійних підприємствах України. Отримані прогнозні моделі дозволили кількісно оцінити вплив зміни складу ферросплавів на їх властивості.

Ключові слова: феросплави, фероніобій, параметри міжатомної взаємодії, прогнозні моделі

A.F.Petrov, O.V.Kuksa, L.A.Golovko, N.E.Khodotova

Forecasting of physical and chemical properties, thermophysical properties of ferroniobium of standard grades

Based on the developed methodology and criteria recorded in terms of model parameters of interatomic interaction, models have been developed for predicting the physical and chemical parameters, and thermophysical properties of standard ferroniobium grades applied at metallurgical enterprises in Ukraine. The obtained predictive models allow us to quantitatively evaluate the effect produced by the changes in the ferroalloy composition on the ferroalloy properties.

Keywords: ferroalloys, ferroniobium, parameters of interatomic interaction, predictive models