

**Э.В. Приходько, Д.Н. Тогобицкая**

## **ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ – ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОСНОВА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В МЕТАЛЛУРГИИ**

Приведены результаты научной деятельности отдела физико-химических проблем металлургических процессов Института черной металлургии НАН Украины.

Основные направления научно–технической деятельности отдела физико–химических проблем металлургических процессов в настоящее время нацелены на:

разработку физико–химических моделей строения металлических и шлаковых расплавов для исследования закономерностей формирования их свойств в зависимости от состава и процессов взаимодействия между собой;

исследование процессов растворения в металлических и шлаковых расплавах твёрдых тел и газов, термодинамики этих процессов и их результатов;

развитие металлохимических основ теории комплексного легирования и микролегирования сталей и сплавов;

разработку методологии математического аппарата для создания информационных технологий в металлургии, связанных с производством чугуна и стали, формированием структуры и свойств металлургических расплавов и продуктов их затвердевания.

Появление и развитие этих направлений в тематике Института черной металлургии произошло в период, когда он выполнял функции головного Института МЧМ СССР по основным металлургическим переделам. Оно явилось логичной реакцией дирекции ИЧМ и руководства министерства на необходимость повышения научного уровня проводимых исследований и растущей роли использования вычислительной техники для обобщения и теоретического анализа огромного объёма разнообразной экспериментальной информации.

Организационно образование отдела произошло в марте 1992 года в результате слияния структурно–самостоятельной лаборатории физико–химического моделирования металлургических процессов (зав. лаб. ЛФХМ к.т.н. Приходько Э.В.) и группы математического обеспечения НИР лаборатории электронного моделирования под руководством Тогобицкой Д.Н. Движущим мотивом этого слияния была общность идейных позиций руководителей двух коллективов при решении вопросов, связанных с поисками эффективных путей работы с экспериментальной информацией и её теоретическим осмысливанием. На

первый план выдвигался комплекс вопросов, связанных с созданием и актуализацией баз и банков экспериментальной информации.

Уже к 1985г. ИЧМ располагал мощным математическим обеспечением решения прикладных задач в части создания информационно-аналитических систем, включающих базы фундаментальных данных о свойствах металлургических расплавов, фонд математических и физико-химических моделей доменного, сталеплавильного производств и их фрагментов, современное системное обеспечение. Особую роль в обеспечении системы научных исследований ИЧМ играли оригинальные средства обработки «зашумленной» информации, реализующие средства многомерного сравнительного анализа – факторного анализа и таксономии, базирующихся на теории «размытых» множеств. Наличие этих разработок предопределило ведущую роль Института в решении отраслевой проблемы – создании системы информационного обеспечения теоретической и прикладной металлургии в рамках межотраслевого банка данных «Металлургия» (БДМет).

На базе разработок института в 1988г. было проведено Всесоюзное межотраслевое совещание «Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий» с заказными докладами ведущих специалистов ИЧМ в области информационных технологий (Э.В. Приходько – принципы физико-химического моделирования металлургических расплавов, И.Г. Товаровский – особенности создания баз технологических данных, Д.Н. Тогобицкая – создание системного и прикладного обеспечения (БДМет)), которые курировали впоследствии эти направления в составе Совета БДМет. Деятельность Совета по выработке концепции создания системы информационного обеспечения металлургии широко обсуждалась и освещалась в печати [1]. И несмотря на то, что в связи с распадом Союза, деятельность Совета БД «Металлургия» и Всесоюзных совещаний была прекращена, нами эти работы были продолжены, т.к. без их осуществления нет научной основы для создания информационных технологий.

Разработки ЛФХМ в области свёртки информации о составе многокомпонентных материалов, используемых в металлургических процессах, носили и продолжают носить пионерский характер и связаны с изменением уровня мышления учёных и производственников при обсуждении сложного комплекса вопросов, относящихся к методическим аспектам проблемы влияния состава материалов на их разнообразные свойства.

В качестве общей квазихимической модели для неорганических материалов, включая многокомпонентные, предлагается использовать модель ОЦК – подобной упаковки атомов (ионов). В этом случае

соотношение между эффективными зарядами ( $Z$ ) для первой ( $Z^X$ ) и второй ( $Z^Y$ ) координационных сфер описывается уравнением [2,3]:

$$4Z^X = -Z^Y.$$

По физическому смыслу оно выражает в терминах  $Z$  интегральное условие равновесия сил притяжения и отталкивания, действующих на любой атом в многокомпонентной системе со стороны партнёров его связей с соседями в первых двух координационных сферах.

Использование этой модели открыло новые возможности для полумпирического обобщения опытных данных о свойствах расплавов и продуктов их кристаллизации.

Эти возможности связаны с разработкой единой формы кодировки информации о составе расплавов, соединений и растворов в виде сочетания интегральных и парциальных модельных параметров межатомного взаимодействия.

Основными парциальными параметрами модели являются эффективные заряды ( $Z_i$ ), определяемые для каждой пары реагентов ( $Z_i(i-j)$ ) и их среднестатистические значения ( $Z_{icp}$ ), характеризующие зарядовое соотношение каждого из компонентов в расплаве или растворе заданного состава. Интегральными характеристиками структуры расплава до и после затвердевания являются химический эквивалент его состава ( $Z^Y$ ), суммирующий данные о зарядах компонентов с учётом вероятностей образования связей разного типа, и структурный параметр ( $d$ ), пропорциональный среднестатистическому расстоянию между атомами. По физическому смыслу эти параметры подобны понятием общеизвестных электронного и размерного факторов У. Юм–Розери, получившим широкое освещение в литературе при описании закономерностей формирования свойств соединений в зависимости от их состава. В такой же мере аналогом электрохимического фактора (обычно в качестве его используется электроотрицательность) можно считать параметр  $\text{tg } \alpha$ , определяемый по его парциальным значениям для каждого из компонентов.

Основным объектом исследований с помощью этой модели на первой стадии работы коллектива отдела были металлические [4,5] и солевые (шлаковые) [6–8] расплавы. Последующие исследования показали, что определение упомянутых выше параметров является эффективным методом свёртки информации о составе кристаллических и молекулярных соединений [9,10] многокомпонентных (включая гетерофазные) твёрдых растворов [11,12], смесей жидких и твёрдых фаз [4,13].

Все эти разноплановые разработки базируются на единой научной основе – теории направленной химической связи [2,3]. В чём же причина такой универсальности? Чтобы дать ответ на этот вопрос, необходимо уточнить и четко обозначить основные концептуальные допущения, введение которых в традиционную схему описания взаимодействия

атомов оказались необходимым для получения упомянутых выше результатов.

К их числу относятся:

1. Электронное облако взаимодействующих атомов не сферическое, а деформированное. Свойство деформации – анизотропия, способность вытягиваться в одних и сокращаться в других направлениях взаимодействия.

2. Заряды катионов и анионов не целочисленные, могут иметь широкий спектр дробных значений. Эти значения должны не постулироваться, а вычисляться с учётом конкретного кристаллографического окружения, в первую очередь в зависимости от  $d$ .

3. Ионное условие электронейтральности в виде равенства суммы зарядов нулю должно быть переформулировано с учётом условия 5.

4. Размеры ионов, подобно всем свойствам атомов в соединениях – переменная величина. Нет размеров ионов вообще, есть их размеры относительно того или иного иона. Это понятие, как и многие другие (кислотность, основность, химический потенциал и т.п.), определяется всегда для пары атомов, т.е. являются относительными. Существующие кристаллохимические системы ионных радиусов позволяют, как показано во многих литературных источниках, оценивать межатомные расстояния, но не дают действительных размеров ионов.

5. Выравнивание (сшивание) электронной плотности в зоне сочленения ионных остовов взаимодействующих атомов в зависимости от  $d$  между ними для каждого конкретного направления взаимодействия связано с перераспределением электронов между направлениями взаимодействия. Для численной характеристики этих процессов по кратчайшим направлениям взаимодействия рассчитывается параметр  $\Delta e$ , численно равен сумме  $Z$  партнёров А и В конкретной связи. При этом обеспечивается выполнения условия выравнивания зарядовой плотности ( $r_{t_A} = r_{t_B}$ ), являющегося прообразом условия выравнивания химических потенциалов реагентов.

Последствия такого пересмотра проиллюстрируем на примере ситуации с растворением газов в металлических расплавах. Процесс сольватации, сопровождающий его, в современной литературе трактуется как сумма, структурных и энергетических изменений, происходящих в расплаве, при переходе газообразных молекул, ионов, радикалов или атомов в жидкую фазу с образованием раствора определённого состава, что сопровождается разрывом химических связей в реагентах [15]. Для корректного обсуждения такового комплекса вопросов необходимо, прежде всего, как подчёркивал Явойский В.И. [16], выбрать наиболее правдоподобную гипотезу о структуре расплава ~ растворителя, решить вопрос о формах существования компонентов газовой фазы в различных средах, учесть влияние условий формирования состава на свойства образуемых соединений. Необходимо не только выяснить, в каком

состоянии находятся атомы газообразных и примесных фаз после растворения, но и уточнить, что представляла собой структура растворителя до такого растворения и что в ней изменилось после него. Многочисленные последующие публикации о поведении газов в расплавах не сняли с повестки дня поиск ответа на ключевой вопрос – на базе какой модели межатомного взаимодействия в расплавах следует искать ответ на сформулированные В.И. Явойским концептуальные вопросы. Результаты наших исследований позволяют получить убедительные доказательства целесообразности использования в этих целях – параметров описанной выше физико–химической модели. Установлено, что в случае легирования расплавов Fe–C тугоплавкими элементами, а так же Ni, Co и Cu, экспериментальные значения коэффициентов активности углерода ( $f_c$ ) для ~ 800 расплавов достаточно точно ( $r=0,98$ ) обобщаются уравнением

$$\lg f_c = 6,605 d - 2,17 Z^Y - 42,82 \operatorname{tg} \alpha + 0,00123T \quad (1).$$

Растворимость азота в многокомпонентных расплавах на основе железа столь же точно описывается уравнением

$$[N], \% = 33,088 - 10,348 d - 0,047 Z^Y - 45,318 \operatorname{tg} \alpha + 0,000205T \quad (2). \\ (r=0,94)$$

С такой же точностью ( $r=0,94$ ) для этой выборки зависимость растворимости азота от его среднего заряда в расплаве ( $Z_{\text{ср}}$ ) и температуры передаёт уравнение

$$[N], \% = 11,201 + 4,93 Z_{\text{ср}} + 0,000374T \quad (3).$$

Аналогичные результаты получены при анализе влияния на растворимость азота состава многокомпонентных расплавов на основе никеля и кобальта.

Представительные данные по растворимости водорода в 228 расплавах железа с Al, B, Ge, Ta, Sn и Zr при различных концентрациях второго компонента и температурах тесно связаны ( $r=0,97$ ) с интегральными параметрами межатомного взаимодействия уравнением

$$[H] \cdot 10^4, \text{ масс.}, \% = 61,81 + 32,54d - 25,0Z^Y - 165,27 \operatorname{tg} \alpha + 0,0247T \quad (4).$$

Во всех трёх случаях (растворимостью азота и водорода, активностью углерода) в рамках других подходов к анализу взаимодействия расплавов с газами обеспечить хотя бы частично подобный уровень точности при обобщении опытных данных не удаётся.

Результаты проведенных исследований показывают, что использование предлагаемой физико–химической модели структуры металлических расплавов позволяет на численном уровне реализовать общий тезис: растворимость газов, как и любой примеси, зависит от химической природы растворителя и растворяемых веществ.

Используемые критерии  $\Delta e$  и  $Z^Y$  характеризуют расплавы как гомогенные системы. Это допущение в известной мере идеализирует состояние их структуры. Поиск путей дополнительного учета влияния её микронеоднородности на свойства расплавов позволил установить, что

такой системный учет можно обеспечить, рассчитав избыточные значения параметров  $Z^Y$  и  $d$ . Соответствующие значения  $\Delta Z^Y$  и  $\Delta d$  определяются как разница между  $Z^Y$  и  $d$ , рассчитанными для расплава как химически единой системы, и  $Z^Y_{см}$  и  $d_{см}$  для смеси соответствующих компонентов:

$$\Delta Z^Y = Z^Y - \sum_{i=1}^m Z_{k_i} \cdot n_i$$

Ввод этих критериев оказался весьма полезным для теоретического обобщения, в первую очередь, данных о термодинамических свойствах расплавов. В частности, для теплот смешения при различных температурах 103 расплавов систем Ni–Si, Fe–Si, Fe–Ni, Cu–Ni, Cu–Fe исследованных в работах Вертмана А.А. и Самарина А.М., обобщающим является уравнение (кДж/моль):

$$\Delta H = -103,7 + 4,89 Z^Y + 23,4d - 9,0 \Delta Z^Y + 59,3\Delta d + 0,023 T R = 0,94$$

На основе выше описанных положений теории направленной химической связи была разработана модель структуры шлаковых расплавов [17]. Использование интегральных и парциальных параметров межатомного взаимодействия оказалось весьма эффективным средством «свёртки» информации о составе многокомпонентных оксидных расплавов при изучении закономерностей формирования их свойств.

Программная реализация физико–химических моделей шлакового и металлического расплавов в подсистемах «Шлак» и «Металл» с совместимым интерфейсом пользователя максимально приблизила авторизованный программный продукт к широкому использованию при решении прикладных задач по схеме *состав–структура–свойства*.

Наличие инструментальных средств «свёртки» информации о составе многокомпонентных физико–химических систем, перспективы обобщения и абстрагирования от конкретного химического состава способствовали развитие работ по созданию информационной среды для решения задач прогнозирования металлургических свойств железорудного сырья [18], моделирования процессов межфазного распределения элементов в системе «шлак–металл» в восстановительных и окислительных условиях [3,6] на основе баз данных о свойствах железорудных материалов «Шихта», шлаковых расплавов «Шлак», термодинамических данных о процессах взаимодействия в расплавах «Шлак–металл–газ».

На основе перечисленных баз данных и физико–химических моделей металлургических расплавов сформировался информационно–аналитический комплекс «Расплав», обеспечивающий работу базы моделей и баз данных в режиме взаимной дополнительности.

В настоящее время аналитический комплекс «Расплав» интенсивно эксплуатируется. С его помощью построены прогнозные модели для металлургических свойств железорудного сырья, плавкости, вязкости, плотности и поверхностного натяжения доменных и сталеплавильных

шлаков, обрабатывается методология оптимизации химического состава экономнолегированных конструкционных сталей. Целью проводимых отделом совместно с доменщиками, сталеплавильщиками и металловедами исследований является выявление новых и уточнение известных закономерностей процессов формирования структуры и свойств многокомпонентных металлических и оксидных систем, используемых в металлургии. Описанные инструментальные средства открывают возможности построения надёжных физико-химических моделей процессов производства чугуна и стали, их внепечной обработки: десульфурации, дефосфорации, раскисления, шлакообразования, которые должны составить основу систем автоматизированного управления этими процессами. Используемая технология распределенных баз данных в комплексе с прикладными средствами их многоаспектной обработки на основе вычислительного комплекса «АСОД» [19,20], моделей металлургических расплавов «Расплав» являются на протяжении последнего десятилетия базовым программным обеспечением автоматизированных систем научной информации АСНИ в ИЧМ НАНУ, НПО Днепровского комбината [21], а также локальных компьютерных систем комбинатов им. Ильича, НЛМК, ЗСМК, «Криворожсталь» [22,23].

1. Приходько Э.В. О работе Всесоюзного межведомственного совещания «Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий» // Сталь. – 1989. – №2. – С 108–109.
2. Приходько Э.В. Металлохимия многокомпонентных систем. // –М.: Металлургия, 1995. –320с.
3. Приходько Э.В. Методика определения параметров направленного межатомного взаимодействия в молекулярных и кристаллических соединениях // Металлофизика и новейшие технологии. –1995. – т.17. – N11. – С. 54–62.
4. Роль направленного межатомного взаимодействия в формировании микронеоднородного строения металлических расплавов / Э.В.Приходько, А.Ф. Петров // Изв.вузов Черная металлургия.– 1995. –№12. –С.5–12.
5. Физико-химические критерии для оценки степени микронеоднородности металлических расплавов. / Э.В. Приходько, А.Ф. Петров // Металлофизика и новейшие технологии. –1998. –Т.20. –№7. –С. 64–74.
6. *Physical-chemical* criteria for description of the composition effect on salt melt structure and properties / E.V. Prikhod'ko, A.F. Petrov // *Functional Materials*.– 2000.–7.–№1.–p.108–113.
7. Физико-химические критерии для оценки влияния микронеоднородности структуры оксидных расплавов на их свойства / Э.В. Приходько, А.И. Белькова // Теория и практика металлургии.–1998.–№3.–С.25–28.
8. Физико-химические критерии для компьютерного моделирования фазовых равновесий в системе «оксидный расплав – продукты кристаллизации» / Э.В. Приходько, А.И. Белькова // Неорганические материалы. –1999. –Т.35. –N9. –С. 1084–1089.

9. *Физико–химические* критерии для «свёртки» информации о составе расплавов и соединений металлов / Э.В. Приходько, В.Ф. Мороз // В сб. «Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов». – М.: Академкнига, 2002, С.275–284.
10. *The role of the atomic interaction directionality in formation of structures and properties of compounds* / E.V. Prikhod'ko, V.F. Moroz // *Functional Materials*. –2000. –vol.7. –N4. –P. 867–892.
11. *Приходько Э.В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. –Киев: Наукова думка, 1995. –295с.
12. *Приходько Э.В.* Теоретические основы физико–химических моделей структуры многокомпонентных материалов.–Изв АН СССР.Металлы, №6.–1991.–С.208–214.
13. *Физико–химические* критерии для моделирования процессов на границе раздела твёрдых и жидких фаз / Э.В. Приходько, В.Ф. Мороз // В сб.Адгезия расплавов и пайка материалов, 2003.–вып.36, с.69–83.
14. *Методика* физико–химического моделирования результатов процессов на границе раздела твёрдых и жидких фаз / Э.В. Приходько, В.Ф. Мороз // Неорганические материалы.–2002.–Т.38.–Т5.–С.616–621.
15. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах.–Л.:Химия, 1984.–272с.
16. *Явойский В.И.* Газы в ваннах сталеплавильных печей.–М.: Металлургиздат, 1952.–244с.
17. *Приходько Э.В.* Моделирование структуры при исследовании связи между составом и свойствам оксидных расплавов. –Изв. АН СССР. Неорганические материалы.–1980.–т16,№5.–С.900–906.
18. *Приходько Э.В.* Физико–химическая модель структуры шлаковых расплавов // *Сталь*.–1990.–№10.–С.14–22.
19. *Авторизованный* компьютерный продукт в отечественной металлургии / Г.И.Жмойдин, Д.Н. Тогобицкая // *Известия РАН, Металлургия. Металлы*.–1996.–№1.–С.29–45.
20. *Тогобицкая Д.Н.* Система анализа и выбора рациональных режимов работы металлургических агрегатов на ЭВМ // *Черная металлургия. Наука–Технология–Производство. МЧМ СССР*.–М.:Металлургия.–1989.– С.384
21. *Опыт* компьютеризации научно–технических служб Днепроовского меткомбината / С.С. Бродский, Д.Н. Тогобицкая, В.В. Несвет // *Металлургическая и горнорудная промышленность*.–1998.–№3.–С.125–128.
22. *Тогобицкая Д.Н.* Инструментальные средства для выбора базовых режимов работы металлургических агрегатов и экспертной оценки новых технологических решений// *Тр.1–й МНТК «Прогрессивные процессы и оборудование металлургического производства»*.–Череповец.–1998.– С.166
23. *Автоматизированная* система контроля и управления шлаковым режимом доменной плавки / Д.Н. Тогобицкая, П.И. Оторвин, А.И. Белькова, А.Ю.Гринько // *ЗАО «Металлургиздат».*Металлург.–№4.–2004.–С.43–47.

*Статья рекомендована к печати д.т.н. С.М.Жучковым*