

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

СНІГУРА ІРИНА РОМАНІВНА

УДК 669.17.046.517В.083.133

ДИСЕРТАЦІЯ
РОЗРОБКА КРИТЕРІЇВ ТА КОМПЛЕКСНИХ ПОКАЗНИКІВ ДЛЯ
ОПИСУ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЗАЄМОДІЙ В СИСТЕМІ «МЕТАЛ-
ШЛАК» ПРИ ПОЗАПІЧНІЙ ОБРОБЦІ СТАЛІ

Спеціальність 05.16.02 – Металургія чорних і
кольорових металів та спеціальних сплавів

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання та відповідне джерело

Снігура І.Р.

Науковий керівник – Тогобицька Дар'я Миколаївна
доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2021

АНОТАЦІЯ

Снігура І.Р. «Розробка критеріїв та методики для оцінки ефективності рафінування та доведення сталі при позапічній обробці сталі». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.02 «Металургія чорних та кольорових металів і спеціальних сплавів». – Національна металургійна академія України, Дніпро, 2021.

Дисертація присвячена вирішенню актуальної задачі – розробці комплексних показників фізико-хімічних, теплофізичних властивостей металевих, шлакових розплавів і добавок з метою спрямованого їх впливу на коефіцієнти розподілу елементів між кінцевими продуктами плавки при позапічній обробці сталі.

Основний зміст дисертаційної роботи.

У дисертаційній роботі вперше розкрито фізико-хімічний потенціал параметрів міжатомної взаємодії, зокрема ρ_l – з позицій оцінки мікронеоднорідності металургійних розплавів та $\text{tg}\alpha$ – як показника процесів перезарядки та хімічної активності металевих систем та встановлена їх інформативна значущість при прогнозуванні властивостей сталей і сплавів цільового призначення.

З позиції іонообмінних процесів у системі «метал-шлак» проведена оцінка термодинамічної ємності шлакового розплаву щодо видалення сірки та фосфору по наближенню системи до рівноважного стану для умов виробництва ДМК (конструкційних 09Г2С та її модифікацій) та ДСС (підшипникових ШХ-15 і її модифікацій) сталей. Розроблена оригінальна концептуальна схема для вирішення задач прогнозування кінцевих продуктів плавки, суть якої полягає у вираженні їх як функцій залежності від початкових параметрів металу, шлаку, добавки та технології, працездатність якої відпрацьована на прикладі конструкційної та підшипникової сталей.

Наукова новизна отриманих результатів пов'язана з розробкою нового наукового підходу до оцінки засвоєння легуючих, рафінуючих добавок у системі «метал-шлак» при доведенні на УВП. На відміну від відомих методів, де враховуються тільки балансові співвідношення між початково введеним та кінцевим вмістом добавки, запропонована методика ґрунтується на врахуванні фізико-хімічних властивостей металу, шлаку, добавки та їх комплексних співвідношень у поєднанні з параметрами впливу технології та техніко-економічними показниками процесів позапічного доведення сталі.

1. Вперше запропоновано новий критерій мікронеоднорідності металевого розплаву - ρ_1 , який пояснює вплив спрямованої зарядової щільності на формування мікрокомплексів на рівні міжатомної взаємодії. Показано зв'язок параметру мікронеоднорідної будови з властивостями металургійних розплавів, який дозволяє здійснювати підбір добавок з максимально можливим ступенем засвоєння та реагуючої здатності.

2. Обґрунтована інформативність параметру $\text{tg}\alpha$, який характеризує зміну іонного радіусу елемента від його заряду та хімічну активність в металевому розплаві, що показує доцільність його урахування при розрахунку розподілу елементів у системі «метал-шлак».

3. Вперше виявлені закономірності впливу параметрів міжатомної взаємодії (ρ_1 , $\text{tg}\alpha$) наряду з Z^Y , d - на комплекс фізико-хімічних та теплофізичних властивостей, на основі яких розроблені аналітичні залежності для широкого сортаментного ряду сталей (хромонікелевих, інструментальних, конструкційних, рельсових, підшипникових, алюмінієвих, магнієвих та жароміцних нікелевих сплавів) та феросплавів вітчизняного виробництва ($R^2 \geq 0,95$). Використання отриманих залежностей дозволяє визначити вибір раціональних добавок феросплавів з відповідним співвідношенням властивостей розплавів з метою спрямованого формування процесу доведення при виробництві високоякісної сталі.

4. Вперше з використанням інтегральних фізико-хімічних параметрів розплавів та технологічних показників здійснено моделювання процесів

взаємодії в системі «метал-шлак» при доведенні сталі на УВП, що дало змогу розробити новий підхід до прогнозування розподілу елементів, який дозволяє провести оцінку ступеня завершеності процесів рафінування і легування та обґрунтовано здійснити вибір керуючих дій для своєчасного коригування складу і масового співвідношення компонентів шихти з метою отримання металу оптимального складу в конкретних шихтових і технологічних умовах.

Практичне значення отриманих результатів. В результаті проведеного дослідження :

1. Актуалізовані бази фундаментальних даних про властивості металевих розплавів (БД «Метал»), феросплавів (БД «Феросплави») і результатів процесів взаємодії та розподілу елементів в системі «метал-шлак» (БД «Метал-шлак-газ»)
2. Алгоритми для прогнозування комплексу фізико-хімічних властивостей (температур плавлення та кристалізації, в'язкості, щільності) металургійних розплавів (феросплавів, сталі) з точністю $R^2 \geq 0,95$.
3. Метод оперативної оцінки коефіцієнтів розподілу добавок заснований на взаємозв'язку інформативних показників компонентів вихідних розплавів сталі, шлаку, добавок і комплексних співвідношень їх фізико-хімічних, теплофізичних властивостей з урахуванням виявлених закономірностей формування розплавів.
4. Методика вибору хімічного складу сталі в рамках діапазонів регламентованих ГОСТом, який забезпечує стабілізацію механічних властивостей металопродукції на раціональному рівні (№ 70524 від 20.02.2017), суть якої полягає у введенні в зв'язок між складом і властивостями розплавів проміжної ланки - комплексу інтегральних модельних параметрів міжатомної взаємодії, що характеризують хімічний і структурний стан дослідного матеріалу.
5. Патент на винахід. «Сталерозливний ківш для позапічної обробки металу» (122852 С2). У результаті якого за рахунок удосконалення розташування продувочної фурми у днищі ковша організовано ефективне перемішування

металу за рахунок зниження об'єму застійних зон у ванні ківша на 12,5%, зменшено перегрів металу на 17,7% та підвищена стійкість футерівки на 5 плавов, що забезпечило відповідний економічний ефект на виробництві.

6. Основні положення роботи впроваджено у навчальний процес при викладанні дисциплін на кафедрі ТМП і Хімії у Національній металургійній академії України за спеціальністю 05.16.02 – «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів».

Ключові слова: Концепція спрямованого хімічного зв'язку, параметри міжатомної взаємодії, властивості металургійних розплавів, розподіл елементів, система «метал-шлак», прогнозування, УКП

ANNOTATION

Snigura I.R. "Development of criteria and methods for evaluating the efficiency of refining and finishing of steel in out-of-furnace processing of steel" - Qualifying scientific work as a manuscript.

The dissertation on a competition of academic degree of Candidate of Technical Sciences for specialty 05.16.02 «Metallurgy of ferrous and nonferrous metals and special alloys». — National metallurgical academy of Ukraine, Dnipro, 2021.

The dissertation is devoted to the decision of a topical question - development of complex indicators of physicochemical, thermophysical properties of metal, slag melts and additives for the purpose of their directed influence on coefficients of distribution of elements between final products of melting at finishing of steel on installation of ladle-furnace.

The main content of the thesis.

The physicochemical potential of interatomic interaction parameters was revealed for the first time, in particular ρ_l - from the standpoint of estimating microheterogeneity of metallurgical melts, and $\text{tg}\alpha$ - as an indicator of recharging processes and chemical activity of metal systems and their informative significance in predicting properties of steels and alloys. From the standpoint of ion exchange

processes in the "metal-slag" system, the thermodynamic capacity of the slag melt to remove sulfur and phosphorus was estimated to bring the system closer to the equilibrium state for the conditions of production of DMK and DSS. An original conceptual scheme for solving problems of forecasting final products, the essence of which is to express the final products of smelting as a function of dependence on the initial parameters of metal, slag, additives and technology, the efficiency of which is tested on the example of structural and ball bearings.

The scientific novelty of the obtained results lies in the following paragraphs is connected with the development of a new scientific approach to the assessment of the assimilation of alloying, refining additives in the "metal-slag" system when proved on the UCP. In contrast to the known methods, which take into account only the balance ratio between the initially introduced and the final content of the additive, the proposed method is based on the physicochemical properties of metal, slag, additives and their complex ratios in combination with technology and technical and economic indicators steel finishing.

1. For the first time, a new criterion of microheterogeneity of a metal melt - ρ_l , which explains the influence of directed charge density on the formation of microcomplexes at the level of interatomic interaction. The connection of the parameter of microinhomogeneous structure with the properties of metallurgical melts is shown, which allows to select additives with the maximum possible degree of assimilation and reactivity.

2. The informativeness of the parameter $tg\alpha$, which characterizes the change of the ionic radius of the element from its charge and chemical activity in the metal melt, which shows the expediency of its consideration in calculating the distribution of elements in the system "metal-slag".

3. For the first time the regularities of influence of interatomic interaction parameters (ρ_l , $tg\alpha$) along with Z^Y , d - on a complex of physicochemical and thermophysical properties are revealed, on the basis of which analytical dependences for a wide range of steels (chromium-nickel, tool, structural, rail, bearing) are developed. , aluminum, magnesium and heat-resistant nickel alloys) and

ferroalloys of domestic production ($R^2 \geq 0,95$). The use of the obtained dependences allows to determine the choice of rational additives of ferroalloys with the appropriate ratio of the properties of the melts in order to form the formation of the finishing process in the production of high quality steel.

4. For the first time with the use of integrated physicochemical parameters of melts and technological indicators the modeling of interaction processes in the system "metal-slag" during steel production on UCP was carried out, which allowed to develop a new approach to forecasting the distribution of elements, and doping and reasonably make a choice of control actions for timely adjustment of the composition and mass ratio of the components of the charge in order to obtain a metal of optimal composition in specific charge and technological conditions.

The practical significance of the obtained results. As a result of the study:

1. Updated databases of fundamental data on the properties of metal melts (DB "Metal"), ferroalloys (DB "Ferroalloys") and the results of the processes of interaction and distribution of elements in the system "metal-slag" (DB "Metal-slag-gas")
2. Algorithms for predicting the complex of physicochemical properties (melting and crystallization temperatures, viscosity, density) of metallurgical melts (ferroalloys, steel) with an accuracy of $R^2 \geq 0,95$.
3. The method of operative estimation of distribution coefficients of additives is based on interrelation of informative indicators of components of initial melts of steel, slag, additives and complex ratios of their physical and chemical, thermophysical properties taking into account the revealed regularities of formation of melts.
4. The method of choosing the chemical composition of steel within the ranges regulated by GOST, which provides stabilization of mechanical properties of metal products at a rational level (№ 70524 from 20.02.2017), the essence of which is to introduce a relationship between the composition and properties of intermediate melts - a complex of integrated model parameters of interatomic interaction that characterize the chemical and structural state of the experimental material.

5. Patent for the invention. "Steel ladle for out-of-furnace metal processing" (122852 C2). As a result, due to the improvement of the location of the purge lance in the bottom of the bucket, efficient mixing of metal was organized by reducing the volume of stagnation zones in the bucket bath by 12,5%, reduced metal overheating by 17,7% and increased lining stability by 5 melts. economic effect on production.

6. The main provisions of the work are introduced into the educational process in teaching disciplines at the Department of Theory of Metallurgical Processes and Chemistry at the National Metallurgical Academy of Ukraine, specialty 05.16.02 - "Metallurgy of ferrous and nonferrous metals and special alloys".

Keywords: The concept of directed chemical bonding, parameters of interatomic interaction, properties of metallurgical melts, distribution of elements, system "metal-slag", forecasting, installation of ladle-furnace.

Список публікацій здобувача (List of publications).

Основний зміст дисертації відображено у наступних публікаціях:

Статті у наукових періодичних виданнях, що включено до міжнародних науково-метричних баз:

1. Justification for Choosing Alloying and Micro-Alloying Elements to Improve the Mechanical Properties of Railway Wheels / A. I. Babachenko, D. N. Togobitskaya, A. A. Kononenko, **I. R. Snigura**, O. V. Kuksa. - ISSN 0967-0912, Steel in Translation, 2020, Vol. 50, No. 11, pp. 815–821. (Scopus)

Статті у наукових фахових виданнях:

2. Д.Н. Тогобицкая, М. Шапер, О. Гридин, **И.Р. Снигура**. Компьютерное моделирование температур плавления и кристаллизации сплавов специального назначения. – Сталь. № 6. 2018 г. – С. 11 – 15.

3. A.I. Babachenko, D.N. Togobitskaya, A.S. Kozachyok, A.A. Kononenko, A.V. Knysh, **I.R. Snigura** Optimization of chemical composition of steel for railroad wheels providing stabilization of mechanical and increase of operational properties – Metallurgy and heat treatment of metals – 2017, №3. – С. 32 – 39.

4. **И.Р. Снигура**, Д.Н. Тогобицкая Прогнозирование температур плавления и кристаллизации хромоникелевых сталей. – Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті. № 21, Вып. 1, 2018 год. – С. 67 – 72.
5. Д.Н. Тогобицкая, В.П. Пиптюк, А.Ф. Петров, С.В. Греков, **И.Р. Снигура**, Ю.М. Лихачев, Л.А. Головки. Базы данных и модели для экспертной оценки эффективности использования ферросплавов при производстве стали – Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии, сборник научных трудов, Вып. № 31, 2017 год, С. 150 – 165.
6. Пиптюк В.П., Тогобицька Д.М., Логозинський І.М., Левин Б.А., Петров О.П., Греков С.В., **Снігура І.Р.** Перспективи генерації феросплавів нового покоління для легування та мікролегування сталі. – Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць. – Випуск 4 (117). – Дніпро, 2018. – С. 52 – 60.

Матеріали наукових конференцій:

7. **І.Р. Снігура**, Д.М. Тогобицька Фізико-хімічне моделювання розподілу елементів в системі «метал-шлак» на основі параметрів міжатомної взаємодії. Литво. Металургія. 2019: Матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції . – Запоріжжя, 2019. – С. 355 – 357.
8. D.N. Togobitskaia, **I.R. Snihura**. Prediction of liquidus and solidus temperatures of steels and alloys for special purposes. IX International conference of young scientists on welding and related technologies, 23-26 May 2017, Kyiv, Ukraine. p. 228.
9. **Снігура І.Р.**, Тогобицька Д.М., Греков С.В. Новий підхід до обґрунтування рішень для ефективного засвоєння легуючих добавок при позапічній обробці сталі – Збірник матеріалів Всеукраїнської конференції молодих вчених «Молодь і наука. Практика інноваційного пошуку». – м. Дніпро 2019, 18 грудня 2019 р. – С. 134 – 137
10. **І.Р. Снігура**, Д.М. Тогобицька, В.П. Пиптюк, С.В. Греков. Генерація комплексних параметрів впливу на розподіл елементів в системі «метал-шлак» при позапічній обробці сталі. Литво. Металургія. 2020:

Матеріали XVI Міжнародної науково-практичної конференції (8-10 вересня 2020 р., м. Запоріжжя) / Під заг. ред. Д.т.н., проф. Пономаренко О.І. – Запоріжжя, ФОП Мокшанов В.В. – С. 301 – 303

11. Д.Н. Тогобицкая, В.П. Пиптюк, **И.Р. Снигура**, Н.А. Цюпа, Д. А. Степаненко, Г.А. Андриевский Моделирование распределения элементов в системе «Металл-Шлак» при производстве трубной стали в условиях ДМК. Университетская наука - 2018: Международная научно-техническая конференция: Сб. тезисов докладов: в 3 т. Т. 1-й. ГВУЗ «ПГТУ». – Мариуполь, 2018. – С. 69 – 71.

12. Актуалізація фундаментальних документально-фактографічних баз даних сталеплавильних шлаків / Д.О. Степаненко, Н.О. Цюпа, О.С. Скачко, **І.Р. Снігура** // Матеріали Міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах». – м. Київ 2018, 6 – 7 грудня 2018 р. – С. 343-346

13. Тогобицкая Д.Н., Петров А.Ф., **Снигура И.Р.**, Головки Л.А., Греков С.В. Моделирование физико-химических характеристик комплексных хромсодержащих ферросплавов – Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург: УрО РАН, 2020. – С. 96 – 99.

Патенти:

14. А.с. № 70524 Україна. «Методика вибору хімічного складу сталі в рамках діапазонів регламентованих ГОСТом, який забезпечує стабілізацію механічних властивостей металопродукції на раціональному рівні» / Тогобицька Д.М., Козачок О.С., **Снігура І.Р.** Заявл. № 70012 26.12.2016. Регистр. 20.02.17

15. Патент України UA 122852 C2 на винахід. Сталерозливний ківш для позапічної обробки металу / Пиптюк В.П., Самохвалов С.Є., Тогобицька Д.М., Логозинський І.М., Мазурук С.Л., Греков С.В., Красніков К.С., **Снігура І.Р.** – заявл. 29.07.19; опубл. 06.01.21, Бюл. № 1, 2021 р.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	13
РОЗДІЛ 1 ВИБІР МОДЕЛЕЙ БУДОВИ РОЗПЛАВІВ МЕТАЛУ ТА ШЛАКУ.....	21
1.1 Еволюція існуючих теорій, моделей та концепцій будови металевих розплавів.....	22
1.2 Аналіз розвитку поглядів на особливості будови шлакових розплавів	31
1.3 Аналіз і узагальнення інформації про сучасні уявлення поведінки, розподілу, засвоєння та втрати легуючих добавок при позапічній обробці сталі.....	41
1.4 Особливості створення інформаційного середовища для вирішення задач прогнозування властивостей металевих і шлакових розплавів та результатів їх взаємодії.....	52
1.5 Висновки до розділу 1 та постановка задач дослідження.....	56
РОЗДІЛ 2 ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ ПАРАМЕТРІВ МІЖАТОМНОЇ ВЗАЄМОДІЇ.....	58
2.1 Прогнозування властивостей розплавів сталей та спеціальних сплавів	58
2.2 Прогнозування властивостей розплавів феросплавів.....	73
2.3 Висновки до розділу 2.....	83
РОЗДІЛ 3 ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШЛАКОВИХ РОЗПЛАВІВ ПО СХЕМІ «СКЛАД-СТРУКТУРА-ВЛАСТИВОСТІ»	85
3.1 Роль шлакових розплавів у формуванні властивостей сталі.....	85
3.2 Прогнозування фізико-хімічних та теплофізичних властивостей шлаків сталеплавильного виробництва.....	93
3.3 Висновки до розділу 3.....	100
РОЗДІЛ 4 МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЗАЄМОДІЙ В СИСТЕМІ «МЕТАЛ-ШЛАК» ПРИ ДОВЕДЕННІ СТАЛІ НА УКП	101
4.1 Загальні закономірності іонообмінних процесів між металом та шлаком.....	101
4.2 Активність елемента, як термодинамічна складова направленості його	104

розподілу у системі «метал-шлак»

4.3 Коефіцієнти розподілу елементів у системі метал-шлак та наближення її до рівноваги.....	109
4.4 Висновки до розділу 4.....	117
РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНИХ ПОКАЗНИКІВ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТІВ В СИСТЕМІ «МЕТАЛ-ШЛАК» ПРИ ДОВЕДЕННІ СТАЛІ НА УКП	119
5.1 Обґрунтування вибору інформативних модельних параметрів міжатомної взаємодії та генерація комплексних показників	119
5.2 Розробка моделей з метою прогнозування розподілу елементів в промислових умовах.....	130
5.3 Висновки до розділу 5.....	142
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	146
ДОДАТОК – Акт про впровадження в навчальний процес матеріалів дисертаційної роботи.....	166

ВСТУП

Металургійна галузь є однією з найважливіших ланок у економіці України, виконуючи істотну роль у вирішенні питань задоволення невпинно зростаючих потреб споживачів з якісної, конкурентоздатної металопродукції для будівництва, авіації, транспортного та важкого машинобудування, електротехніки та ін. Однак, сучасний стан світової металургійної промисловості зазнає значних змін як в економічному аспекті, так і в сировинному забезпеченні (виснаження і погіршення якості мінерально-сировинних запасів), що ініціює пошук і розробку принципово нових технологічних схем виробництва якісної металопродукції з урахуванням підвищення їх корисності і ресурсозбереження.

Резервним потенціалом у вирішенні поставлених завдань виступає позапічна обробка сталі як технологічний фактор впливу у поєднанні з зусиллями феросплавної галузі, яка дозволяє розширити номенклатуру сировини, що використовується, за допомогою генерації нових комплексних співвідношень легуючих елементів, використанням вторинної сировини, удосконаленням технологічних прийомів введення лігатур з метою отримання максимально можливого ступеню засвоєння провідного елементу феросплаву і спрямованого формування властивостей сталей і сплавів спеціального призначення. Як показує промислова практика, значна кількість добавок, що вводяться, не повноцінно використовується, є значні їх втрати у вигляді шлаку або з газовою фазою, а також здійснюється скачування шлакової фази до моменту завершення її максимальної термодинамічної можливості поглинання шкідливих домішок (сірки та фосфору).

У зв'язку з цим важливими і актуальними стають дослідження, спрямовані на розробку нових підходів, впровадження неординарних технологічних прийомів з метою отримання якісно нових фізико-хімічних характеристик сталей, економічно виправданого використання легуючих, модифікуючих, рафінуючих добавок з урахуванням вирішення питань екологічності виробництва та залученням сучасних інформаційних технологій.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка комплексних показників фізико-хімічних і теплофізичних властивостей металевих, шлакових розплавів і добавок та оцінка їх впливу на розподіл елементів при доведенні сталі на установці ківш-піч (УКП) та способів науково - обґрунтованого вибору раціонального складу легуючих сполук для максимального засвоєння легуючих елементів, підвищення ефективності управління режимом доводки сталі і техніко-економічних показників процесу.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити такі основні завдання:

- Виконати аналіз існуючих теорій, основних моделей і концепцій будови металевих та шлакових розплавів та обґрунтувати вибір моделі їх структури для прогнозування технологічних і фізико-хімічних властивостей розплавів сталеплавильного виробництва та сучасні уявлення поведінки, розподілу, засвоєння та втрати легуючих добавок при позапічній обробці сталі;

- Актуалізувати бази експериментальних даних банку даних «Металургія» про властивості металевих, шлакових розплавів і добавок на основі фундаментальних експериментальних, промислових даних та даних літературного пошуку (статті, патенти, винаходи, наукові розробки, монографії);

- Встановити залежності взаємного впливу компонентів сталі та шлаку з позиції кооперативної іонообмінної взаємодії розплавів як хімічно єдиних систем на розподіл елементів у системі «метал-шлак»;

- Обґрунтувати вибір критеріїв, які найкращим чином відображають умови максимально можливого переходу кремнію та марганцю у метал; сірки та фосфору в шлак з урахуванням мікронеоднорідності цих компонентів в сучасних умовах роботи сталеплавильного виробництва;

- Розробити комплексні показники та методику для прогнозування складу сталі з урахуванням ефективності розподілу елементів між металевою і шлаковою фазами на основі концепції спрямованого хімічного зв'язку;

- Розробити рекомендації щодо поліпшення засвоєння добавок з

метою підвищення якості металопродукції зі сталі в конкретних шихтових і технологічних умовах.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні властивості металевих та шлакових розплавів сталеплавильного виробництва при доведенні на УКП.

Предмет дослідження - закономірності впливу компонентів хімічного складу сталі та шлаку, технологічних параметрів плавки на ефективність засвоєння легуючих та рафінуючих добавок.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань в роботі використані сучасні методи досліджень, у тому числі аналіз існуючих теорій, моделей і концепцій будови металевих та шлакових розплавів; аналітичні дослідження закономірностей розподілу легуючих добавок при позапічній обробці сталі; моделювання і прогнозування фізико-хімічних та теплофізичних властивостей металевих та шлакових розплавів на основі сучасних інформаційних технологій; розрахунково-аналітичне дослідження закономірностей впливу компонентів металевих та шлакових розплавів і технологічних параметрів плавки на вміст легуючих й рафінуючих добавок в сталі.

Визначення параметрів міжатомної взаємодії у металевих та шлакових розплавах виконано в середовищах програмних комплексів «Metal» та «Шлак». Досліджувану вибірку даних обробляли з використанням програм статистичного аналізу з побудовою графічних залежностей в програмі EXCEL та трьохвимірних об'ємних картограм.

Наукова новизна отриманих результатів пов'язана з розробкою нового наукового підходу до оцінки засвоєння легуючих, рафінуючих добавок у системі «метал-шлак» при доведенні на УКП. На відміну від відомих методів, де враховуються тільки балансові співвідношення між початково введеним та кінцевим вмістом добавки, запропонована методика ґрунтується на врахуванні фізико-хімічних властивостей металу, шлаку, добавки та їх комплексних співвідношень у поєднанні з параметрами впливу технології та техніко-економічними показниками процесів позапічного доведення сталі.

1. Вперше запропоновано новий критерій мікронеоднорідності металевого розплаву - ρ_1 , який пояснює вплив спрямованої зарядової щільності на формування мікрокомплексів на рівні міжатомної взаємодії. Показано зв'язок параметру мікронеоднорідної будови з властивостями металургійних розплавів, який дозволяє здійснювати підбір добавок з максимально можливим ступенем засвоєння та реагуючої здатності.
2. Обґрунтована інформативність параметру $\text{tg}\alpha$, який характеризує зміну іонного радіусу елемента від його заряду та хімічну активність в металевому розплаві, що показує доцільність його урахування при розрахунку розподілу елементів у системі «метал-шлак».
3. Вперше виявлені закономірності впливу параметрів міжатомної взаємодії (ρ_1 , $\text{tg}\alpha$) наряду з Z^Y , d - на комплекс фізико-хімічних та теплофізичних властивостей, на основі яких розроблені аналітичні залежності для широкого сортаментного ряду сталей (хромонікелевих, інструментальних, конструкційних, рельсових, підшипникових, алюмінієвих, магнієвих та жароміцних нікелевих сплавів) та феросплавів вітчизняного виробництва ($R^2 \geq 0,95$). Використання отриманих залежностей дозволяє визначити вибір раціональних добавок феросплавів з відповідним співвідношенням властивостей розплавів з метою спрямованого формування процесу доведення при виробництві високоякісної сталі.
4. Вперше з використанням інтегральних фізико-хімічних параметрів розплавів та технологічних показників здійснено моделювання процесів взаємодії в системі «метал-шлак» при доведенні сталі на УВП, що дало змогу розробити новий підхід до прогнозування розподілу елементів, який дозволяє провести оцінку ступеня завершеності процесів рафінування і легування та обґрунтовано здійснити вибір керуючих дій для своєчасного коригування складу і масового співвідношення компонентів шихти з метою отримання металу оптимального складу в конкретних шихтових і технологічних умовах.

Практичне значення отриманих результатів. В результаті проведеного дослідження :

1. Актуалізовані бази фундаментальних даних про властивості металевих розплавів (БД «Метал»), феросплавів (БД «Феросплави») і результатів процесів взаємодії та розподілу елементів в системі «метал-шлак» (БД «Метал-шлак-газ»)
2. Алгоритми для прогнозування комплексу фізико-хімічних властивостей (температур плавлення та кристалізації, в'язкості, щільності) металургійних розплавів (феросплавів, сталі) з точністю $R^2 \geq 0,95$.
3. Метод оперативної оцінки коефіцієнтів розподілу добавок заснований на взаємозв'язку інформативних показників компонентів вихідних розплавів сталі, шлаку, добавок і комплексних співвідношень їх фізико-хімічних, теплофізичних властивостей з урахуванням виявлених закономірностей формування розплавів.
4. Методика вибору хімічного складу сталі в рамках діапазонів регламентованих ГОСТом, який забезпечує стабілізацію механічних властивостей металопродукції на раціональному рівні (№ 70524 від 20.02.2017), суть якої полягає у введенні в зв'язок між складом і властивостями розплавів проміжної ланки - комплексу інтегральних модельних параметрів міжатомної взаємодії, що характеризують хімічний і структурний стан дослідного матеріалу.
5. Патент на винахід. «Сталерозливний ківш для позапічної обробки металу» (122852 С2). У результаті якого за рахунок удосконалення розташування продувочної фурми у днищі ківша організовано ефективне перемішування металу за рахунок зниження об'єму застійних зон у ванні ковша на 12,5%, зменшено перегрів металу на 17,7% та підвищена стійкість футерівки на 5 плавов, що забезпечило відповідний економічний ефект на виробництві.
6. Основні положення роботи впроваджено у навчальний процес при викладанні дисциплін на кафедрі ТМП і Хімії у Національній металургійній

академії України за спеціальністю 05.16.02 – «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів».

Особистий внесок здобувача. Представлені в дисертаційній роботі аналітичний огляд, дослідження, обробка та аналіз результатів, наукове обґрунтування основних положень, технологічні розробки і їх реалізація в промислових умовах виконані особисто дисертантом при консультаційній допомозі наукового керівника. В опублікованих наукових працях, написаних дисертантом у співавторстві, особистий внесок здобувача полягає в аналізі та узагальненні інформації про сучасні уявлення поведінки, розподілу і засвоєння легуючих добавок при позапічній обробці сталі; обґрунтуванні вибору моделі будови металевих та шлакових розплавів; розробці моделей для прогнозування фізико-хімічних та теплофізичних властивостей металевих та шлакових розплавів; виконанні розрахунково-аналітичної оцінки розподілу добавок при позапічній обробці сталі; розробці критерію оцінки ефективності засвоєння та розподілу легуючих елементів в системі метал-шлак.

Представлені в дисертаційній роботі аналітичний огляд, дослідження, обробка та аналіз результатів, наукове обґрунтування основних положень, технологічні розробки і їх реалізація в промислових умовах виконані особисто дисертантом при консультаційній допомозі наукового керівника. В опублікованих наукових працях, написаних дисертантом у співавторстві, особистий внесок здобувача полягає в аналізі та узагальненні інформації про сучасні уявлення поведінки, розподілу і засвоєння легуючих добавок при позапічній обробці сталі; обґрунтуванні вибору моделі будови металевих та шлакових розплавів; розробці моделей для прогнозування фізико-хімічних та теплофізичних властивостей металевих та шлакових розплавів; виконанні розрахунково-аналітичної оцінки розподілу добавок при позапічній обробці сталі; розробці критерію оцінки ефективності засвоєння та розподілу легуючих елементів в системі метал-шлак.

Презентація результатів дослідження. Основні положення і результати дисертаційної роботи повідомлені на: VII Міжнародній науково-практичній

конференції «Наука в сучасному світі», Київ, 2016 р. (стендова доповідь, співавтор); Молодіжній науково-практичній конференції «Молода академія», Дніпропетровськ, 2016 р. (усна доповідь, співавтор); Міжнародних науково-практичних конференціях «Лиття. Металургія», Запоріжжя, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020 рр., (усна доповідь, співавтор); Міжнародній науково-технічній конференції серед молоді ПАТ «Запоріжсталь», Запоріжжя, 2016 р. (усна доповідь, співавтор); Міжнародній науково-технічній конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні», Дніпро, 2017, 2019 рр. (усна доповідь, співавтор); Всеукраїнській науково-методичній конференції «Проблеми математичного моделювання», Кам'янське, 2017 р. (усна доповідь, співавтор); I Всеукраїнській науково-технічній конференції молодих вчених «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ» Дніпро, 2017 р. (усна доповідь, співавтор); IX International conference of young scientists on welding and related technologies, Kyiv, 2017 р. (стендова доповідь, співавтор); Міжнародних науково-технічних конференціях «Університетська наука», Маріуполь, 2017, 2018, 2019, 2020 рр., (стендова доповідь, співавтор); II Всеукраїнській науково-технічній конференції молодих вчених «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ» Дніпро, 2018 р. (усна доповідь, співавтор); Міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах», Київ 2018 (стендова доповідь, співавтор); XVI Всеукраїнській науково-практичній конференції Спеціальна Металургія: Вчора, сьогодні, завтра. Дніпро, 2018 р. (стендова доповідь, співавтор); XX Міжнародній науково-технічній конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні», Дніпро, 2020 (стендова доповідь, співавтор);

Відомості про кількість публікацій. За темою дисертації опубліковано 15 наукових робіт: 5 статей у фахових наукових виданнях, згідно з вимогами Департаменту атестації кадрів МОН України, 1 стаття в іноземних виданнях та опублікована в наукометричній базі даних «Scopus», 1 свідоцтво на авторське право, 1 патент України на винахід і 7 статей опубліковані в матеріалах наукових конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається з титульного аркуша, анотації, змісту, основної частини з п'яти розділів та висновків, списку використаних джерел і додатку. Загальний обсяг складає 166 сторінок, містить 48 таблиць, 23 рисунків та додаток, перелік посилань містить 173 літературних джерел.

РОЗДІЛ 1

ВИБІР МОДЕЛЕЙ БУДОВИ РОЗПЛАВІВ МЕТАЛУ ТА ШЛАКУ

В умовах сучасної світової нестабільності єдиним важелем для підтримки економіки країни є металургійна галузь, яка виконує не тільки роль економічного ядра, але і надає можливості з розвитку наукового потенціалу держави. За останні роки металопродукція зі сталі займає особливу нішу в розвитку людства, зокрема в промисловості і економіці держави, оскільки забезпечує всесвітнє прискорення науково-технічного прогресу, визначає конкурентоспроможність країни. У сучасному сталеплавильному виробництві метал обов'язково проходить через стадію рідкого стану, значимість якого у спрямованому формуванні властивостей кінцевого продукту, як показує практика, досить велика, що також все частіше відмічається на міжнародних кворумах про структуру і властивості розплавів.

Однак, не дивлячись на велику кількість досліджень присвячених металевим розплавом, все ще залишається дискусійним питання про їх структурні зміни і будову, що пов'язано з значною кількістю підходів, концепцій, моделей, уявлення щодо інтерпретації будови металевих та шлакових розплавів. Говорячи про структуру металевих багатокомпонентних розплавів, на сьогоднішній день немає сформульованих фундаментальних положень рідкого стану металевих систем, які послужили б основою для формування загальноприйнятої моделі будови металевих систем, що ускладнює опис реальних розплавів в нерозривному ланцюзі «склад - структура - властивості».

Обґрунтування фізико-хімічних властивостей металевих та шлакових розплавів, механізму хімічних перетворень, протікання основних термодинамічних взаємодій, що відбуваються у системі «метал – шлак – добавка» і встановлення закономірностей при формуванні фаз необхідно для

виконання першочергового завдання теорії розплавів – прогнозування фізико-хімічних властивостей і результатів їх взаємодії.

1.1 Еволюція існуючих теорій, моделей та концепцій будови металевих розплавів

Важливим фактором пришвидшення науково-технічного прогресу в області металургії є надійні дані про структуру та властивості металевих розплавів, розробка методів кількісного опису рідких металів та їх сплавів, глибоке розуміння фізико-хімічної природи рідкого стану багатокомпонентних реальних систем, що відкріє шляхи для удосконалення металургійних технологій. Раніше підходи до опису будови металевих розплавів поділяли на три групи: статистичну теорію Фішера І. З [1], квазігазові і мікронеоднорідні моделі [2 - 5].

Як елемент структури розплаву статистична теорія рідини Фішера І. З. приймає атом. Прихильники цієї теорії вважають, що, знаючи координати, імпульси і характер взаємодії атомів, можна розрахувати властивості рідини. В даному підході не враховувалася зв'язок руху атома з рухом оточуючих його атомами, а також виключалась можливість обміну молекулами. Незважаючи на міцний математичний базис, статистична теорія Фішера І. З. в результаті не була доведена до реалізації в реальних промислових умовах.

Не дивлячись на корисність використання в окремих випадках квазігазових підходів (теорія реального газу Ван-дер-Ваальса, модель Бернала), вони не змогли зайняти місце універсальної моделі, оскільки загальним їх недоліком було ігнорування міжчасткової взаємодії, сил зв'язків різних атомів, які характерні для конденсованого стану перед переходом в рідкий стан. Взаємодія між атомами, виходячи з уявлень квазігазових моделей, описувалась тільки у вигляді пружних зіткнень, за аналогією з рухами газів.

Особливу роль в еволюції поглядів на природу рідин мають напрацювання Френкеля Я. І. [6], в яких він звернув увагу на те, що рідкі метали при температурах, близьких до температури плавлення, за багатьма

характеристиками не дуже відрізняються від кристалічних тіл, тим самим, заклав фундамент для розвитку поняття мікронеоднорідності будови рідин, а пізніше Стюарт продовжив і доповнив ці уявлення даними рентгенографічного аналізу. Френкелю Я. І. вдалося якісно описати тепловий рух атомів і молекул в рідинах, пояснити дифузію і в'язкість рідин.

На сьогоднішній день найбільш активно розвиваються і використовуються для пояснення фізико-хімічних і структурних особливостей рідких систем уявлення про їх мікрогетерогенну будову рис.1.1, які частково відображені в роботах [7-10]. Тривалий час вважалося, що мікронеоднорідність виникає тільки в процесі кристалізації, проте в даний час встановлено, що при кристалізації не виникає, а посилюється мікронеоднорідність металів відповідно до швидкості охолодження. Мікронеоднорідними можуть бути як чисті рідкі метали, так і багатокомпонентні металеві розплави. Згідно з моделями мікрогетерогенної будови металевих розплавів, рідкий стан представляє собою складний об'єкт для опису, оскільки займає «проміжне» становище між газоподібним і твердим станами речовин (рис.1.1).



Рис. 1.1 – Схема сучасних моделей будови металевих розплавів

Загальним для квазікристалевого класу моделей є спроба при описі рідкого стану металевих систем врахувати сили міжатомної взаємодії, що

дозволило вченим наблизитися до реальних розплавів. Не зважаючи на свої відмінності і допущення, квазікристалеві моделі сходяться в тому, що рідина складається з двох областей: впорядкованої (кластери, полікристали, сиботаксиси, рої) і не впорядкованої (дірки, квазігазові структури, випадкові упаковки атомів) з хаотизованим типом руху частинок, які не мають чітко виражених границь.

Квазіполікристалева модель являє собою двофазну модель і передбачає можливість існування в розплавах кластерного поліморфізму, який проявляється в стрибкоподібній зміні властивостей розплаву і температурних залежностей. Дані експериментальних досліджень стрибків властивостей розплавів є досить спірними та дискусійними, що висвітлено Островським О. І. та Григоряном В. А. в роботі [11], можливою причиною розбіжностей є недостатня чистота проведення експерименту. Причиною мікронеоднорідності розплаву є повторювані в просторі утворення, для яких характерний ближній порядок. Новохатським І. А. визначена температура і час існування впорядкованих утворень для однокомпонентних розплавів $(1,4 - 2,1)T_{пл}$ і $10^{-8} - 10^{-7}$ відповідно [12].

У квазіхімічній моделі зроблений акцент на нерівноцінність міжатомних зв'язків, яка залежить від хімічного складу системи, як причина утворення мікрообластей різного складу, будови і форми. Основним недоліком даної моделі є слабкі можливості кількісного опису властивостей рідини. Час життя кластера визначають залежно від міцності міжатомних зв'язків, а температура його існування перевищує в тисячі градусів $T_{лікв.}$ Баум Б. А. в якості засобів, для боротьби з мікрогетерогенністю запропонував тривалу витримку розплаву, яку описав на прикладі сплавів H36, X12, P6M5 та інших [3].

Кластерна модель будови металевих систем на сьогоднішній день найбільш часто використовується вченими в своїх дослідженнях, про що свідчить зростання кількості публікацій з її застосуванням, серед яких варто відзначити роботи Качікова А. С. [13], Найдека В. Л., Мельника Г. С. [6], Скребцова А. М. [14]. Елементами структури розплаву за уявленнями даної

моделі є кластери і зона активованих атомів. Кластери - це структурно-впорядковані однорідні або різнорідні, високотемпературні мікрообласті, які знаходяться в безперервній взаємодії з розпорядкованою областю, і супроводжується обміном енергії та атомами між собою. Роль кластерів у розплавах полягає в тому, що вони є матеріалом для утворення центрів кристалізації і росту кристалів, також вони можуть бути вогнищами утворення тріщин і виникнення неметалевих включень в розплавах. Один із способів візуалізації уявлень кластерної моделі представлено авторами роботи [15] на рис. 1.2.

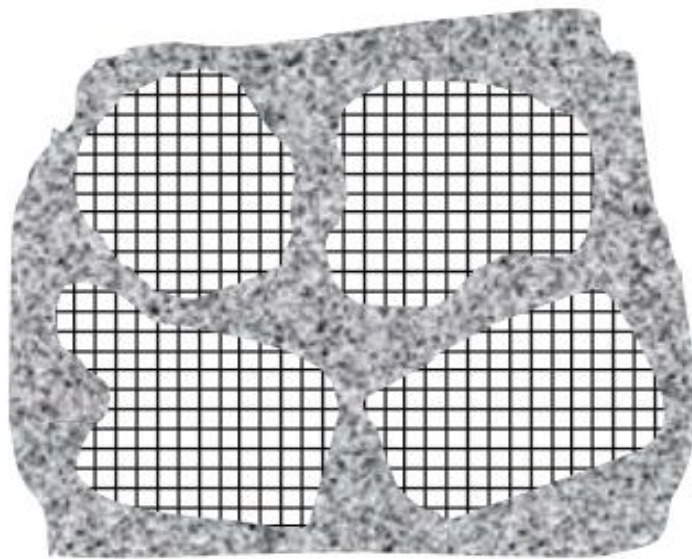


Рис. 1.2 - Фрагмент модельної рідини, що містить кластери з упорядкованим розташуванням атомів і розупорядковану зону між ними [15]

Вивченням та розрахунками основних характеристик кластерів, до яких відносять: час і температура існування, кількість атомів в кластері і його радіус присвячені роботи Рижкова А. А. [16], Гаврилiна І. В. [8], Смирнова А. Н. [17], Скребцова А. М. [14], Реп'яха С. І. [18] та інших вчених. Було встановлено, що кластери володіють малим часом життя 10^{-7} - 10^{-8} сек за даними Гаврилiна В. І. та 10^{-9} - 10^{-12} сек за даними Скребцова А. М., однак мікрокристалітні угруповання стійкі до температури. Кластерні області складаються від кількох одиниць до кількох сотень або тисяч атомів, які утримуються разом різною

силою зв'язків і енергією, тому мікронеоднорідність рідких сплавів описується не тільки наявністю кластерів, але і їх різним складом, будовою, стійкістю. Найбільш стійкі кластери утворюються з найбільш сильним міжатомним зв'язком між компонентами розплаву. Гомогенність розплаву, досягається при повному розупорядкуванні кластерів, при цьому сплав в значній мірі втрачає властивості спадковості шихти, що призводить до поліпшення службових властивостей готової металопродукції із сталі.

Кластерна модель будови металевих розплавів дозволяє пояснити формування спадкової структури вихідної шихти, взаємозв'язку між структурою розплаву та зливка, між процесами кристалізації і плавлення, також має практичне значення при модифікуванні, легуванні, зміцненні розплавів, тим самим, привертаючи до себе все більший інтерес вчених. Вченими з Таджикистану Джураєва Т. Д., Газізова Е. Р., Тошева М. Т. закладена основа для розвитку нової моделі мікронеоднорідної будови металевих систем, яка в більш оформленому вигляді була представлена пізніше під назвою - кристалохімічна модель розплаву [19 - 20]. Запропонована модель будови розплаву базується на уявленнях про розплав мінералу води, зокрема льоду, оскільки він має кластерну будову та проведеною аналогією між ним і рідким металом.

Автори вводять поняття хіміко-структурна одиниця спадковості (ХСОС), яка являє собою гени з тетраедричною або октаедричною координацією, які передають інформацію про майбутні властивості речовини незалежно від агрегатного стану, і є сполучною ланкою з вихідним хімічним складом. Відповідно до цієї теорії природа утворення хіміко-структурної одиниці спадковості може бути різною (атом, молекула, іон, радикал, зерно, дефект), в залежності від вихідного складу шихти і її попередньої обробки. Загальновідомого визнання дана модель не набула, оскільки потрібне подальше удосконалення, а також експериментальне опрацювання для підтвердження висунутих припущень.

Кожна з розглянутих моделей, розроблена в процесі розвитку основоположних теорій, разом з урахуванням отриманих експериментальних даних є важливою сходинкою пізнання природи рідких металів і сприяє подальшому вивченню та ефективному використанню властивостей рідкого металу. При цьому слід зазначити, що всі вони відрізняються певними припущеннями про особливості розміщення атомів в просторі навколо певного атома або їх руху, що слід враховувати при застосуванні їх до реальних розплавів.

Подальший розвиток уявлень про будову металевих систем є незаперечним фактом, оскільки на порядку денному залишаються питання про управління якістю металу, підвищення його конкурентоспроможності, зниження енергетичних і сировинних витрат у вирішенні яких посприяють поглиблені знання про структуру реальних розплавів. Незважаючи на значний внесок Архарова В. І., Самаріна А. М., Ватоліна Н. А. в розвиток уявлень про структуру і будову металевих розплавів, сучасні моделі й концепції вимагають подальшого удосконалення і обґрунтування, оскільки не дозволяють в повній мірі врахувати чинники, що впливають на формування фізико-хімічних властивостей металевих розплавів, що ускладнює опис нерозривного ланцюга «склад - структура - властивість».

В якості резервного потенціалу з розвитку уявлень про будову і структурні перетворення в металевих розплавах в роботах [21 - 25] наголошено на важливості врахування міжатомної взаємодії. Науковий прорив в області моделювання металургійних процесів на рівні міжатомної взаємодії реалізований в концепції спрямованого хімічного зв'язку розробленої Приходько Е.В. в Інституті чорної металургії ім. З. І. Некрасова [26 - 28]. Сутність концепції полягає в можливості інтерпретації зв'язку між хімічним складом розплаву і його властивостями за допомогою параметрів міжатомної взаємодії, які характеризують хімічний і структурний стан досліджуваних сплавів (Z^Y - параметр зарядового стану системи, e ; d - середньостатистична між'ядерна відстань, 10^{-1} нм; $\text{tg}\alpha$ - константа для кожного елемента, що

характеризує зміну радіуса іона при зміні його заряду; ρ_l - спрямована зарядова щільність, е / нм).

Ядром даного підходу є система рівнянь неполяризована іонних радіусів (СНІР), яка в загальному вигляді являє собою сукупність рівнянь:

$$\lg Ru_i = \lg Ru_i^0 - Z \cdot tg\alpha_i \quad (1.1)$$

описує зміну радіусу поляризованого іона (Ru_i) в залежності від ефективного заряду (Z), атомного радіусу (Ru_i^0) і параметра ($tg\alpha_i$). Значення параметрів (Ru_i^0) і ($tg\alpha_i$) табульовані і закономірно змінюються в залежності від положення елементів в Періодичній системі Менделєєва (табл.1.1).

Табл. 1.1

Параметри Ru_i^0 , $tg\alpha_i$ для деяких елементів

№ п/п	Елемент	Ru_i^0	$tg\alpha$	№ п/п	Елемент	Ru_i^0	$tg\alpha$	№ п/п	Елемент	Ru_i^0	$tg\alpha$
1	В	0.92	0.2	5	Са	2.02	0.151	9	Мn	1.31	0.082
2	С	0.51	0.118	6	Тi	1.45	0.085	10	Fe	1.26	0.088
3	Мg	1.6	0.196	7	V	1.348	0.075	11	Ni	1.275	0.108
4	Al	1.468	0.156	8	Cr	1.27	0.066	12	Mo	1.395	0.055

Значення параметрів міжатомної взаємодії згідно з концепцією спрямованого хімічного зв'язку не постулюється, а обчислюються як змінні, що залежать від складу розплаву. Металевий розплав в цьому випадку розглядається, як складна багатоконпонентна хімічно єдина система, а хімічний зв'язок трактується як спрямований. Оскільки розміри іонів залежать від конкретного оточення і складу середовища згідно з даними [23, 29], то в СНІР враховано середньозважене значення довжини зв'язків (d) без якої опис взаємодії не представляється можливим.

Під час взаємодії в молекулах або кристалах електронна хмара завжди зазнає змін. Вона деформується, але при цьому згідно з уявленнями СНІР хвильова функція між партнерами всіх зв'язків зберігається плавною та безперервною (рис. 1.3).

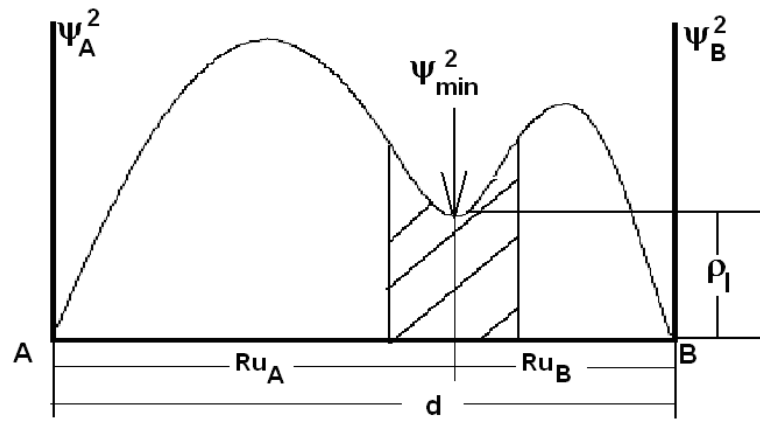


Рис. 1.3 - Схема розподілу електронної щільності для парної міжатомної взаємодії [26]

Таким чином, елементарний акт міжатомної взаємодії для атомів i та j здійснюється за схемою (рис. 1.4) з системи рівнянь:

$$\begin{cases} Ru_i + Ru_j = d, \\ \lg Ru_i = \lg Ru_i^0 - Z_{ij} \cdot \operatorname{tg} \alpha_i, \\ \lg Ru_j = \lg Ru_j^0 - Z_{ji} \cdot \operatorname{tg} \alpha_j. \end{cases}$$

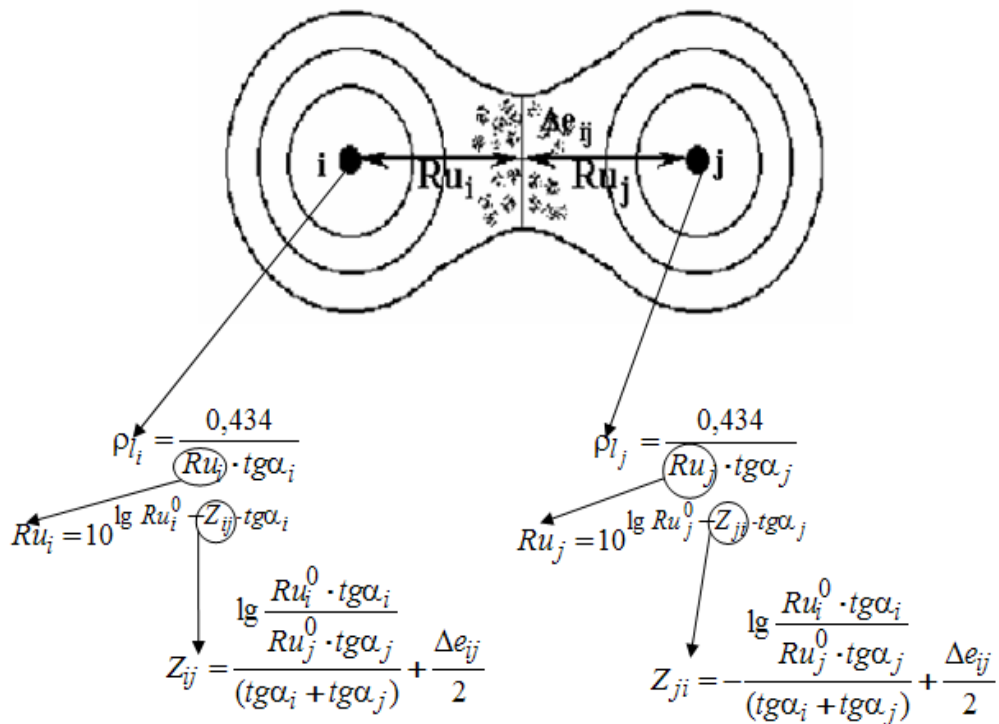


Рис. 1.4 - Тракткування взаємодії атомів i та j з позиції концепції спрямованого хімічного зв'язку [30]

Параметри Δe_{ij} , Ru_i , Ru_j обчислюються з рівняння концепції спрямованого хімічного зв'язку.

Для багатоконпонентної системи «згортка» хімічного складу в інтегральних параметрах здійснюється, як результат попарної взаємодії всіх його m компонент шляхом вирішення системи нелінійних $m^2 - m + 1$ рівнянь:

$$\begin{cases} a - f(\Delta e'_{ij}) = 0, \\ d - f(\Delta e''_{ij}) = 0, & i = 1, 2, \dots, m-1, j = i+1, \dots, m, \\ 4 \cdot ZX(a, \Delta e') + ZY(d, \Delta e'') = 0, \end{cases} \quad (1.2)$$

де $\Delta e'_{ij}$ - кількість електронів, які беруть участь в утворенні зв'язку $i - j$ на відстані a (по діагоналі ОЦК або ГЦК-решіток), $\Delta e''_{ij}$ - на відстані $d = 0,866 \cdot a$ по межі,

$$\Delta e' = (\Delta e'_{12}, \Delta e'_{13}, \Delta e'_{ij}, \Delta e'_{m-1,m}), \quad \Delta e'' = (\Delta e''_{12}, \Delta e''_{13}, \Delta e''_{ij}, \Delta e''_{m-1,m}).$$

В результаті вирішення зазначеної нелінійної системи рівнянь визначаються a , $\Delta e'_{ij}$, $\Delta e''_{ij}$, $i = 1, \dots, m-1$, $j = i+1, \dots, m$. Параметр Z^Y визначається шляхом усереднення ефективних зарядів всіх типів зв'язків $i - j$ з довжиною зв'язку d :

$$Z^Y = \sum_{k=1}^m \frac{\lg Ru_k^o - \lg(d/2)}{\operatorname{tg} \alpha_k} \cdot n_k^2 + 2 \cdot \sum_{k=1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m n_k \cdot n_l \cdot \Delta e''_{kl}, \quad (1.3)$$

де n_k - молярна частка, Ru_k^o - радіус неполярзованого атома, $\operatorname{tg} \alpha_k$ - параметр, який характеризує зміну електронної щільності при іонізації атома k -того компонента. Використання інтегральних параметрів Z^Y і d в якості «згортки» хімічного складу багатоконпонентного розплаву дозволяє збільшити інформаційну потужність моделей і знизити їх параметричність. Реалізація процедур «згортки» хімічного складу багатоконпонентних залізовуглецевих розплавів за запропонованою методикою здійснюється в програмному модулі «Метал».

1.2 Аналіз розвитку поглядів на особливості будови шлакових розплавів

Особливу роль у процесі виплавки високоякісних, високочистих від шкідливих домішок, спеціальних сталей та сплавів займає шлак, виконуючи функції не тільки фільтрувально-очисної, захисної (від взаємодії з навколишнім середовищем), але й важливу фізико-хімічну та термодинамічну роль у розподілі легуючих, мікролегуєчих, рафінуючих добавок при доведенні сталі на УВП. Залучення моделей, концепцій та нових підходів до пояснення особливостей структури рідких шлакових розплавів є важливою ланкою для прогнозування їх максимального термодинамічного потенціалу, структурно-фазових перетворень, що дозволить встановити закономірності формування властивостей та поведінку розплавів в реальних промислових умовах роботи сталеплавильних печей та в агрегатах позапічної обробки.

Безумовна цінність теоретичних моделей полягає в тому, що вони дають можливість на основі певних уявлень та допущень про будову рідини досліджувати процеси зміни структури під впливом різних факторів - температури, перемішування, додаткового введення лігатур, тиску, електромагнітних полів, продувки киснем чи нейтральним газом та іншими параметрами технології плавки. В основу перших спроб розвитку поняття будови шлакових розплавів покладені два ідеалізованих підходи: теорія досконалих іонних розчинів та молекулярна теорія.

Засновником **молекулярної теорії будови шлакових розплавів** та її засад є німецька школа металургів – дослідників під керівництвом Г. Шенка, яка була досить популярною в 30-тих роках і ґрунтується на уявленнях про те, що шлаки складаються з недисоційованих оксидів або їх з'єднань (сполук) та сульфідів, які знаходяться у розплавлених шлаках у вигляді вільних, хімічно не пов'язаних молекул [31]. Особливість молекулярної теорії відображується при описі металургійних реакцій між металом та шлаком, де безпосередню участь можуть брати тільки так звані «вільні» компоненти розплаву утворені у

результаті нестачі або надлишку одного з них у шлаковому розплаві, серед яких молекули вільних оксидів CaO , SiO_2 , MnO , FeO , P_2O_5 , Cr_2O_3 та ін. [32]. Згідно уявлень молекулярної теорії концентрації «вільних» та «пов'язаних» оксидів визначалась умовами реакції рівноваги утворення з'єднань у шлаку.

Недостатність наукової обґрунтованості вихідних положень молекулярної теорії будови шлаків, визнавав і сам Г. Шенк, до яких слід віднести: не бралась до уваги електролітична дисоціація оксидів (типу MeO); обмеженість по типу зв'язків у шлаку – тільки ковалентними; шлак та метал у мартенівській ванні знаходяться у рівновазі, однак насправді розплави були далеко від рівноважного стану, що було значним упущенням молекулярної теорії. На основі значно розширеної бази даних по хімічному складу шлакових розплавів та глибинних експериментальних досліджень з вивчення особливостей їх фізико-хімічних властивостей було встановлено існування іонної природи рідких шлаків. Важливий внесок у формування та поширення поглядів іонної теорії будови шлакових розплавів внесли Ванюков В.А., Тамман Г., Герасименко П., Кожеуров В.І., Шварцман Л.А., Єсін О.А., Самарін А.М. та інші. Згідно класичного трактування даної теорії шлаковий розплав складається з оксидів та їх хімічних з'єднань дисоційованих на іони – позитивно заряджені катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} та негативно заряджені аніони O^{2-} , F^- , S^{2-} та інші.

Першою гілкою цього класу була **теорія ідеального іонного розчину запропонована Тьомкіним М.І.** [33] та введене поняття ідеального розчину з метою наближення до опису багатокомпонентних оксидних систем шлакового розплаву. Базисом для теорії слугували такі її постулати (припущення): розчин складається тільки з іонів; однойменно заряджені іони рівноцінні як за розмірами, так і по заряду; найближчі сусіди аніона мають протилежний знак заряду, тобто аніон може бути заміщений тільки на інший аніон, а катіон - на інший катіон. Згідно з моделлю ідеальних іонних розчинів, наприклад: активність солі в суміші по відношенню до чистої розплавленої солі, стан якої

прийнято за стандартне, дорівнює добутку іонних часток для іонів, на які сіль розпадається при дисоціації.

Однак реальні металургійні шлаки в ході експериментальних досліджень не завжди задовольняють вимогам теорії ідеального розчину та спостерігаються значні відхилення даних, що вірогідно свідчать про хибне зрівняння енергій при взаємодії катіонно-аніонних пар. У ході пошуку причин відхилення та уточнення основних положень теорії ідеальних іонних розчинів, **Кожеуров В.І. розробив теорію регулярних іонних розчинів** [34]. Розчин згідно з таким підходом, утворюється компонентами з виділенням або поглинанням тепла, що свідчить про врахування енергії не тільки ближнього сусіда, але і природи більш дальніх сусідів, а ентропія змішування його така ж, як в ідеальному іонному розчині, однак під структурними одиницями силікатних систем автор розуміє прості іони.

Іонна теорія має переваги у порівнянні з молекулярною при поясненні таких явищ, як електроліз, електропровідність шлакових розплавів, пояснення стрибків фізико-хімічних властивостей при співставленні з діаграмами стану та на межі «метал-шлак», що досягається за рахунок застосування сучасних методів рентгеноструктурного, фізико-хімічного, мінералогічного дослідження твердого та рідкого станів шлакових систем. Наукові погляди щодо іонної будови шлакових розплавів також поділяв Shiro BAN-Y [35], однак свою інтерпретацію представив у розробленій моделі регулярного розчину, яку підтвердив значною кількістю широкомасштабних експериментальних досліджень на силікатних, фосфатних, алюмінійвмісних багатокомпонентних шлакових систем. Згідно з його уявленнями про будову шлаків та напрацюваннями було показано, що коефіцієнт активності компонента у багатокомпонентному шлаковому розплаві може бути описаний співвідношенням квадратичного формалізму на основі моделі регулярного розчину, навіть якщо рідкий силікатний сплав не є строго регулярним розчином.

Молекулярна та іонна теорії стали підґрунтям для розвитку нових моделей, підходів щодо пояснення шлакової будови у рідкому стані та розробки розрахункових методів обчислення складових розплаву. У свою чергу Чуйко Н.М. вважав одним з головних недоліків молекулярної та іонної теорій будови шлаків відсутність врахування характеру хімічних зв'язків різних компонентів шлаку, що тим самим не відображає реальної будови шлакового розплаву та не дає змоги адекватно оцінити розподіл елементів між металом та шлаком без залучення коефіцієнтів активності. Дана задумка була покладена в основу розробленої **Чуйко Н.М. – теорію будови шлаків з урахуванням іонного та ковалентного зв'язків** [36].

Ґрунтуючись на значних експериментальних дослідженнях та результатах по криоскопії, електропровідності, теплотам утворення різних з'єднань, величинам констант дисоціації Чуйко Н.М. робить висновок про те, що: оксидам лужних та лужноземельних металів притаманний іонний зв'язок між атомами металів та кисню; у оксидах SiO_2 та P_2O_5 домінує ковалентний зв'язок між атомами кремнію, фосфору та кисню, а для складних хімічних з'єднань серед яких силікати та фосфати – змішаний тип зв'язків [37].

Враховуючи вищезгадане автор приймає, що реальні шлакові розплави складаються з простих іонів Me^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) та O^{2-} і недисоційованих з'єднань у вигляді силікатів, фосфатів та інших. Такий підхід був спробою створити сучасну загальну теорію шлаків того часу, з елементами поєднання у собі граничних уявлень молекулярної та іонної теорії шлакових розплавів. На даний час існують різні модифікації моделі ідеального асоційованого розчину, однак найбільшої популярності у цьому класі ідей здобула теорія рідкого шлаку на основі концепції ідеального асоційованого розчину **Зайцева А.І. і Могутнова Б.М.** [38]. Вчені досить критично оцінили у своїх напрацюваннях обмеженість можливостей іонної теорії шлакового розплаву та наголошували на необхідності врахування процесів самоасоціації (полімеризації), що дозволило б більш точно описати термодинамічні властивості шлаків.

Прогресивність даного підходу полягає у виділенні в якості структурних

складових шлакового розплаву молекулоподібних комплексів (асоціатів, кластерів, гетеромолекулярних угруповань) та полімерні структури SiO_2 , які знаходяться в динамічній рівновазі з молекулами компонентів. Безумовно важливими є експериментальні дослідження широкого спектру металургійних шлакових систем з різною фізико-хімічною природою серед яких: MnO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaF}_2\text{-Ca}_3\text{P}_2$, Ca-CaO-CaF_2 та інші, що дозволило створити надійне кількісне обґрунтування шлакової теорії. Запропонована теорія Зайцевим А.І. зберегла деяку подібність з молекулярною моделлю, однак відрізнялась тим, що асоційований розчин не є ідеальним, а поведінка молекул та молекулоподібних кластерів не описується законом Рауля [38].

Одним із шляхів для розширення області розуміння структури шлакових розплавів є застосування дифракційних експериментальних досліджень, які активно використовував **Єсін О.А.** при розробці **полімерної моделі** спочатку для металевих, а потім і силікатних розплавів [39]. Автор вважав, що шлаковий розплав складається в основному з оксидів SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO і FeO , які представляють собою своєрідні розчини. У той же час у металевих оксидах шлаку мали іонну решітку, а чистий кремнезем утворював безперервну просторову сітку взаємопов'язаних кремнекисневих тетраедрів. В рамках даного концептуального підходу концентрація іонів кисню виступає найважливішою характеристикою розплаву оскільки характеризує основність шлаку та термодинамічні властивості системи. Проведені Єсіним О.А. дослідження дозволили пояснити причину високої електропровідності шлаку, яка обмежувалась легкорухомими Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} і O^{2-} та високою в'язкістю внаслідок утворення складних багатоатомних кремній-кисневих комплексів.

Полімерна модель Єсіна О.А. будови шлакових розплавів набула значного поширення серед науковців та отримала подальший розвиток у напрацюваннях **Топоріщева Г.А.** та **Брука Л.Б.** [40]. У результаті досліджень яких було отримано рівняння, з достатньою високою точністю у порівнянні з експериментальними даними, для визначення в'язкості подвійних силікатних

розплавів в залежності від ступеня їх полімеризації.

В рамках полімерної моделі все ще залишались недостатньо розкриті питання щодо ліквідаційних процесів у розплавах, які знайшли відображення у науковому доробку **Новікова В.К.** [41]. Автор піднімає питання мікронеоднорідності будови шлакових розплавів. Підставою для таких поглядів слугує не тільки ряд дифракційних досліджень проведених на бінарних силікатних розплавах, а й ультразвукові дослідження для розплавів багатих за вмістом на SiO_2 . Експериментально було підтверджена присутність в силікатних розплавах поряд з кремнекисневими утвореннями, простих силікатних аніонів: мономерів, коротких лінійних ланцюгів, плоских кілець. Відсутність ізомерних форм аніонів у кристалічних, склоподібних та рідких силікатах дало можливість автору для подальшого розвитку полімерної моделі.

Новікову В.К. [41] вдалось розрахувати активності компонентів, розподіл силікатних аніонів і атомів кремнію за видами силікатних аніонів, теплоти змішування, оцінив тепловий ефект реакції полімеризації і зміну ентропії, як для бінарних так і для багатомпонентних силікатних розплавів. Однак при введенні у рівняння числа молей усіх кінцевих атомів кисню в системі $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ призводить до значень активності FeO більше одиниці та активному зниженню кореляційних зв'язків з експериментальними даними. Полімерна модель хоч і базується на значних експериментальних дослідженнях, однак спектр її дії лімітується обмеженістю діапазонів досліджених складів та не спроможністю прогнозувати властивості тих, що не входять у вихідну вибірку даних. Складність та громіздкість розрахунків при переході від двокомпонентних до трьох та багатоконпонентних металевих систем знижує швидкість та оперативність отримання результатів навіть із застосуванням сучасних ЕОМ.

У роботі [42] **Сабірзянов Т.Г.** допустив, що надлишкова інтегральна молярна вільна енергія розплаву формується адитивно з вкладу парних взаємодій компонентів для системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ та отримав математичний опис залежності термодинамічних властивостей від її складу і температури.

Розрахункові та експериментальні дані активностей компонентів мають задовільне сходження при температурі 1873 К.

Українські вчені **Бєлов Б.Ф.**, **Троцан А.І.** у роботі [43] провели важливі дослідження природи та параметрів хімічного зв'язку компонентів металургійних шлаків і встановили, що фізико-хімічні параметри пірометалургійних процесів оцінюються по квантово-механічним, хімічним параметрам зв'язку елементів (потенціали іонізації, спорідненість до електрону, енергія, довжина зв'язку, орбітальні радіуси та ін.), які визначаються електронною структурою атомів.

Смірновим М.В., **Шабановим О.М.** запропонована автокомплексна модель [44], яка сформована на основі експериментальних систематичних досліджень процесів переносу зарядів у розплавлених середовищах та підкреслює іонну теорію будови розплавів з утворенням чистих солей і їх сумішей складних автокомплексних угруповань.

Уваги заслуговують і дослідження **Шелудякова Л.Н.** [45], які дозволили встановити, що силікати складаються з катіонів-модифікаторів і кремнекисневих аніонів, а структурною одиницею їх є кремнекисневий тетраедр. Автор вважає, що кожному складу розплавленого силікату при зафіксованій температурі притаманне певне рівноважне співвідношення аніонів зі структурою, яке буде змінюватись при підвищенні температурного фактора - спрощуючись. Шелудяков Л.Н. вводить поняття коефіцієнта структури аніонів (КСА) – це відношення числа іонів кисню до числа іонів склоутворювачів та характеризує в'язкість розплавів із задовільною точністю. Проведені автором експериментальні дослідження спрямовані на вивчення в'язкості системи $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ та виявлені закономірності на її основі можуть бути поширені на гомогенні розплави багатоконпонентних систем, що мають у складі до 10 компонентів. Реальні ж промислові розплави частіше за все гетерогенні (неоднорідні навіть при високих температурах), тому слід враховувати, що за допомогою КСА можна з задовільною точністю описувати в'язкість тільки розплавів, що підкоряються законам ньютонівських рідин, при відхиленні від

закону одразу ж зростають похибки в обчисленнях.

Пономаренко А.Г. [46] запропонував модель колективізованих електронів (МКЕ), яка побудована на методі хімічних потенціалів Гіббса з урахуванням електронного внеску з метою опису рівноважного стану в системі «метал-шлак». Важливим аспектом такого підходу є те, що люба фаза металева, шлакова, рідка або тверда розглядалась, як одна ціла квантово-механічна суміш, без виділення самостійних часток. У ролі компонентів фази виступали не хімічні сполуки, а елементи Періодичної системи Д.І. Менделєєва, а її склад виражався у атомних долях.

Модель не обмежується видом хімічного з'єднання та хімічними реакціями, що проходять у шлаку. Автору вдалось завдяки врахуванню електронної будови фази спростити отримані термодинамічні рівняння і уніфікувати розрахунок розподілу елементів в системі «метал-шлак». По мірі росту наукового інтелекту та потенціалу школи Пономаренко, його дослідження трансформувались у пакети прикладних програм «Форвард», «Оракул», «Гіббс» [47]. Однак рівняння для розрахунку енергії обміну і апроксимуючої функції залежності енергії фази від складу отримані методом простого підбору, а не науково-теоретичним обґрунтуванням, що створює невизначеність границь застосування даного методу.

Перші згадування про важливість врахування електронного внеску в хімічний потенціал розплаву відмічали в своїх роботах Вагнер К. та Чіпман Дж., однак на той час їх ідеологічні позиції не були достойно оцінені науковою спільнотою та не оформлені у відповідну теорію будови. **Приходько Е.В.** [48-50] вдалось розвинути уявлення про залежність ефективних зарядів і радіусів взаємодіючих атомів від відстані між ними та трансформувати її у концепцію спрямованого хімічного зв'язку. Ідейне ядро концепції закладене системою неполяризованих іонних радіусів (СНІР), яка поєднує в собі ідеї теорії поляризації і концепції електронегативності.

Одним з основних положень концепції спрямованого хімічного зв'язку є вираження структури розплавленого шлаку у вигляді аніонного каркасу,

частина октаедричних і тетраедричних міжвузлів якого заповнена катіонами. Таким підходом враховується відсутність у катіонів стаціонарного аніонного оточення і передбачається, що вплив катіонного складу на властивості реалізується за допомогою зміни розмірів і характеру зчленування аніонних поліедрів.

Обчислення ефективних зарядів і радіусів катіонів (K) і аніонів (A) проводиться по між'ядерним відстаням (d) шляхом вирішення системи рівнянь:

$$\begin{cases} Ru_K + Ru_A = d \\ \lg Ru_K = \lg Ru_K^0 - Z_K \cdot \operatorname{tg} \alpha_K \\ \lg Ru_A = \lg Ru_A^0 - Z_A \cdot \operatorname{tg} \alpha_A \end{cases} \quad (1.4)$$

де Ru_K^0 і Ru_A^0 – неполяризовані радіуси атомів, $\operatorname{tg} \alpha_A$ і $\operatorname{tg} \alpha_K$ – параметри, які характеризують хімічну індивідуальність елементів (зміна щільності стану у поверхні Фермі), Ru_K і Ru_A – радіуси неполяризованих іонів в зв'язку K - A . Величини Ru^0 і $\operatorname{tg} \alpha$ для атомів кожного елемента табульовані; Z_K і Z_A – відповідно заряди іонів в зв'язку K - A ,

$$\begin{aligned} Z_A &= Z_{\min A} + \Delta e \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha_A}{\operatorname{tg} \alpha_K + \operatorname{tg} \alpha_A} \\ Z_K &= Z_{\min K} + \Delta e \cdot \frac{\operatorname{tg} \alpha_K}{\operatorname{tg} \alpha_K + \operatorname{tg} \alpha_A} \end{aligned} \quad (1.5)$$

де Z_{\min} – заряд реагентів за умови чистої іонної схеми взаємодії; Δe – середньостатистичне число електронів, локалізованих на сполучних орбіталях в напрямку зв'язку K - A [48]. Виконує функцію хімічного еквівалента системи і визначається за рівнянням:

$$\Delta e_{cp} = \sum_{i=1}^n M_{ai} \sum_{j=1}^m M_{kj} \cdot \Delta e_{ki-ai} \quad (1.6)$$

У якості параметру, що характеризує індивідуальність катіонної підрешітки виступає $\operatorname{tg} \alpha_K$, який обчислюється за рівнянням:

$$\operatorname{tg} \alpha_K = \sum_{i=1}^n M_{Ki} \cdot \operatorname{tg} \alpha_{Ki} \quad (1.7)$$

Концепція спрямованого хімічного зв'язку трактує багатоконпонентну оксидну систему, як хімічно єдину, а електронна структура її базується на

модельному описі умов стабільності аніонного каркасу (8) і його катіонної підрешітки (9) за допомогою рівнянь:

$$Z_{A(A-K)} - Z_{A(A-A)} = \frac{\frac{Ru_K}{Ru_A} - 0,485}{6,067 \cdot \operatorname{tg} \alpha_A - 0,1927} \quad (1.8)$$

$$Z_{K(K-A)} - Z_{K(K-K)} = \frac{\frac{Ru_K}{Ru_A} - 0,53}{15,45 \cdot (\operatorname{tg} \alpha_K)^{1,5075}} + 0,51 \quad (1.9)$$

Для прогнозування властивостей багатокомпонентних оксидних розплавів ряд середньостатистичних параметрів: Δe , ρ , d , $\operatorname{tg} \alpha_K$, які описують хімічне єдинство оксидної системи [49]. Деяко ідеалізованими з позиції концепції спрямованого хімічного зв'язку являються розрахунки параметрів міжатомної взаємодії у розплаві, оскільки не враховується температурний фактор впливу. Також відсутність уявлень про можливість існування у багатокомпонентних розплавах мікронеоднорідних кластерних угруповань (комплексів) вносить певну формалізацію при моделюванні.

Рушійною силою такого підходу є лінеаризація складних залежностей фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних систем від складу і ефективно використання математичного апарату статистики для систематизації достовірних даних складів багатокомпонентних оксидних систем у формі «згортки» через параметри - Δe , ρ , d , $\operatorname{tg} \alpha_K$. Основні положення концепції спрямованого хімічного зв'язку лягли в основу алгоритмічного і програмного забезпечення засобів системи «Шлак», яка спрямована на багатокритеріальну стабілізацію шлакового режиму охоплюючи шлаки, як доменного так і сталеплавильного виробництва з урахуванням змін сировинних та технологічних умов виплавки.

1.3 Аналіз і узагальнення інформації про сучасні уявлення способу та стану введення, поведінки, розподілу, засвоєння та втрати добавок при позапічній обробці сталі

На всіх стадіях процесу виплавки якісної сталі проводять присадки добавок різного цільового призначення (процеси шлакоутворення, розкислення, легування, модифікація форми неметалевих включень, доведення по хімічному складу розплаву) у вигляді чистих компонентів або сумішей, феросплавів, багатокомпонентних лігатур, а отже актуалізуються питання міжфазної взаємодії, розподілу, засвоєння, вибору раціонального способу введення та оцінки втрат елементів в багатокомпонентному металевому розплаві.

Можна виділити два основні періоди для присадки добавки – безпосередньо в плавильний агрегат або ж на стадії позапічної обробки сталі (УКП). Також відомий «проміжний» період вводу добавок, а саме у струю металу при його зливанні з агрегату у ківш – інжекційний метод. В останні роки все більш економічно вигідною та фізико-хімічно обґрунтованою є присадка добавок на стадії позапічної обробки сталі, адже при введенні у піч підвищується їх окисленість, відмічаються значні втрати з газовою і шлаковою фазами, а також взаємодія часток добавки з футерівкою печі, що призводить до низького рівня їх засвоєння. З однієї точки зору процес введення добавок обмежується самим агрегатом, однак пошук шляхів підвищення коефіцієнту корисної дії елементів дозволив вченим-металургам встановити тісний зв'язок з способом їх вводу [51].

Серед сучасних способів вводу слід виділити метод вистрілювання пуль до складу розробників якого входить Японська компанія "Sumitomo". Спочатку цей метод був створений для введення алюмінію (ABS - Aluminium Bullet Shooting), а далі знайшов активне застосування при добавках кальцію (SCAT – System of Calcium Adding Technique) [52]. Перевага даного підходу полягає у присадці добавок в глибину металу, що збільшує площу активної взаємодії в системі «добавка – металевий розплав». Однак громіздкість пневматичної установки для вистрілювання пуль, складність у промисловому переоснащенні

на підприємствах та значні економічні вкладення обмежили її широке застосування.

Більш дешевим та екологічним способом, який застосовується на території України, Німеччини, Японії, США та інших країн понад 20 років є метод вводу порошкового прута, який дозволяє значно збільшити продуктивність печей, знизити витрати енергії і матеріалів, а також забезпечує отримання сталі високої якості [53]. Прут вводять в ківш з металом за допомогою спеціального трайб-апарату, що дозволяє регулювати швидкість подачі та контролювати витрати добавки. Провідною у цьому напрямку є французька фірма «Affival», яка виготовляє порошковий прут, а також одно та двухструмові трайб-апарати для введення алюмінію та порошкового прута у рідку сталь [54].

Ефективність такого підходу спостерігається і при порівнянні зі звичайним вдуванням порошкоподібних добавок з застосуванням кисню чи інертного газу, оскільки не потребує спеціальних місць для зберігання летючих та легкоокислюючихся добавок, майже не впливає на вміст кисню, азоту і розширює номенклатуру добавок, що застосовуються. Особливе значення для безпеки майстрів-сталеварів на виробництві має використання порошкового прута замість вдування порошку кальцію потоком інертного газу при якому утворюється дим внаслідок надлишку кальцію, який не прореагував. Саме тому вдування кальцію інертним газом можливе при наявності спеціальних очисних та пиловловлюючих фільтрів у сталеплавильних цехах.

На ряду з значними перевагами порошкового прута основним недоліком такої технології є обробка металу невеликими кількостями добавок (порційне введення), тому слід враховувати, що при необхідності використання великих кількостей добавок значно подовжується плавильна кампанія. У роботі [54] автори на базі ТОВ «ВП Сіверсталь» провели модифікування сталей марок 17ГС та 09Г2С порошковим прутком з вмістом кальцію та РЗМ, який вводили в виливниці при розливанні сталі, в результаті чого досягли глибокого

розкислення сталі та зниженню вмісту оксидних включень, як наслідок підвищення холодостійкості сталі на 20-30°C.

На металургійному комбінаті ім. Ілліча у роботі [55] показано ефективність використання порошкового прута для мікролегування титаном сталей - 09Г2ФБ, 10Г2ФБ, 13Г1СУ, 13ГС, 09Г2С, Х65, Х70, К-60, замість введення у сталерозливний ківш кускового феротитану марки ФТи70. Прут наповнювали губчастим титаном з фракцією до 2 мм та вмістом титану до 92% та через трайб-апарат подавали у розплавлену сталь зі швидкістю 150-300 м/хв для забезпечення активної взаємодії прута в нижніх шарах ківша та виключенням контакту з поверхневим шлаком. Авторами також відмічено вплив температури металу на ступінь засвоєння добавки: при підвищенні температури розплаву в який вводиться прут збільшується окислення титану та знижується ступінь засвоєння і рекомендовано у даних технологічних умовах забезпечувати температуру на рівні 1600-1605 °С. Порівняльний аналіз промислових плавок дозволив встановити авторам роботи [55], що середнє засвоєння титану при використанні прута склало 73%, а за таких самих умов при застосуванні кускового феротитану лише 46%.

Покращений спосіб введення прута або стрічки у залізобетонний розплав запропоновано у роботі [56]. Суть підходу полягає у пережиманні прута чи стрічки, що подається через трайб-апарат зубчатим колесом, завдяки чому відбувається розпад матеріалу на капсули, які потрапляючи у розплав металу додатково перемішуються за рахунок дугтьових потоків інертного газу через дно ківша. Модернізація трайб-апарату дозволила збільшити швидкість подачі прута в 2-3 рази, а «капсулізація» прута зайняти більший об'єм металевого розплаву та розширити площу контакту з добавкою.

Спосіб блоків, що утоплюються не є широко прийнятим у промисловій практиці, однак ефективно застосовується на окремих підприємствах в основному з метою зниження летючості елементів-добавок для занурення їх в глибину металевого розплаву за рахунок обтяжувачів або крана на футерованій штанзі [57]. Такий підхід використовують і для комплексних сплавів чи

лігатур, які мають низькі або занадто високі показники щільності відносно металевого розплаву. Дана технологія є простою у застосуванні та не потребує додаткового технічного переоснащення сталеплавильного цеху, однак необхідні значні експериментальні дослідження для визначення глибини занурення та тривалості обробки.

Багатолітні дослідження науковців та накопичений експериментальний базис дозволив встановити необхідність у індивідуальному підборі не лише способу введення, але й форми та стану в якому вводиться добавка: розплавлена (рідка), порошок, брикет, таблетка, кусками (шматками), чушками, у чистому вигляді, оксидній формі чи багатокомпонентній системі (феросплав) у конкретних промислових умовах з метою одержання максимального ступеню її засвоєння. На металургійному комбінаті «Азовсталь» практикують використання рідких лігатур у ківш при виплавці сталей марок – 09Г2С, 13Г1СУ, 10ХСНД, 15ХСНД, 17Г1СУ, 3сп, 09Г2С, 12Г2С та інших [58]. Рідкі лігатури не знижують температуру сталі, як при використанні кускових феросплавів та не потребують додаткових теплових затрат на розплавлення, а отже впливають на тепловий баланс та час виплавки. Процес легування здійснювався силікомарганцем марки СМ17 та феросиліцієм ФС65 безпосередньо у сталерозливний ківш у кількості 6,4 та 1,4 т. Результати розрахунків теплового балансу приведених авторами [58] показали, що заміна кускових феросплавів на рідкі лігатури дозволяє знизити кількість тепла при виробництві сталі 09Г2С на $1,4 \times 10^6$ кДж, а сталі 3сп на $7,0 \times 10^6$ кДж.

Однак провідні позиції у порівнянні з рідкими лігатурами все ще займають металургійні брикети та таблетки. Особливість яких полягає у одночасному поєднанні в своєму складі елементів різного призначення, як розкислювачів так і легуючих добавок, що суттєво зменшує тривалість процесів плавлення й шлакоутворення, відповідно зменшуються енергетичні затрати на виробництво сталі. Можливість застосування у якості шихти для формування металургійних брикетів та таблеток вторинної сировини відкривають додаткові

перспективи для розвитку безвідходних ресурсозберігаючих технологічних схем сталеплавильного виробництва.

При цьому важливе значення має експериментально підтверджений підбір складових брикету або таблеток з урахуванням термодинамічної схильності їх компонентів до взаємодії між собою, адже внаслідок пресування сильно активних елементів будуть проходити екзотермічні реакції, що призведе до розпадання матеріалу ще до моменту його введення у рідкий метал. У роботі [59] авторами запропоновано таблетки циліндричної або кубічної форми з порошку молібдену вагою 0,2 – 2,0 кг замість традиційного феромолібдену для виплавки корозійностійких та швидкоріжучих сталей в умовах заводів «Електросталь», «Інжсталь», Золотоусівський металургійний завод з метою зменшення втрат дорогих тугоплавких легуючих добавок. В результаті швидкого розчинення таблеток (в 2 – 2,5 рази швидше ніж кускового феросплаву) знизилась тривалість виплавки сталі та підвищилось засвоєння молібдену розплавом.

Не лише легуючі добавки вводять у вигляді брикетів чи таблеток у розплав, так, наприклад, на базі ВАТ «Ашинський металургійний завод» [60] розроблено алюмошлаковий брикет для обробки сталей СтЗсп та 09Г2С на установці ківш – піч з метою покращення технологічних показників сформованого рафінувального шлаку та більш глибокої десульфурзації замість гранульованої глиноземвмісної суміші. У якості основи для виготовлення брикету взяли оксидні відходи техногенного характеру і подрібнені відходи металевих алюмінійвмісних матеріалів, а склад брикету по провідним елементам має вид в мас. %: 15–30 CaO; 15–35 Al₂O₃; 15–25 SiO₂; 2–8 MgO; 15–20 Al металевий. У результаті проведеного авторами аналізу більш як 5 тисяч промислових плавок вдалось досягти підвищення десульфуючої здатності шлаку, зменшити тривалість обробки сталі, та відповідно й енергетичні затрати на виробництво. При використанні алюмошлакового брикету значно знизилось використання плавикового шпату на плавку та його агресивний вплив на стійкість футерівки.

Традиційним являється введення феросплавів чи добавок у вигляді шматків або чушок у металевий розплав. Такий вид шихтових матеріалів для позапічного доведення сталі є енергетично затратним, оскільки значний розмір холодного шматка добавки потребує часу для розплавлення та призводить до охолодження металевого розплаву. Тривалість плавильної кампанії збільшується в залежності від фракції добавки. Для забезпечення безперервного руху шматків феросплаву у глибині металевого розплаву і рівномірності засвоєння та розподілу, необхідно підводити інтенсивне дуття наприклад нейтральним газом, щоб уникнути залягання добавок на дні позапічного агрегату.

Оскільки добавки, які застосовують на УКП бувають різної температури на момент присадки, агрегатного стану, форми, відрізняються способами введення та конкретним сировинно-шихтовим та технічним потенціалом виробництва, то механізм їх розплавлення і взаємодії з рідким металом буде відрізнятися. Така багатокритеріальність провокує вчених-металургів по різному інтерпретувати стадії взаємодії на границі «добавка – рідкий метал» та процес розчинення. Математичним описам процесів розчинення добавок присвячена значна кількість робіт, у зв'язку з температурними обмеженнями установок при лабораторному дослідженні, серед яких варто згадати Жучкова В.І., Нікуліна А.Ю., Зав'ялова А.Л., Rodrigues Y.C., Muzquiz G.G. та інших [61, 62].

На думку авторів роботи [63] відправною точкою для пояснення закономірностей розчинення твердої добавки у рідкому металі є різниця між температурою сталі та добавки, що обумовлює поділ їх на легкоплавкі, тугоплавкі та надтугоплавкі. Загальним положенням при описі розчинення для введеної добавки в трьох випадках, які відмічені вище є утворення кірки внаслідок обволокування рідкою сталлю матеріалу, що ввели у розплав. Відповідно тепло, яке подається на установці ківш-піч буде витрачатись у першу чергу на руйнування намерзлої кірки і тільки потім на прогрів самої

добавки до температури рідкої сталі, після чого настає повне розплавлення твердого тіла (рис.1.5)

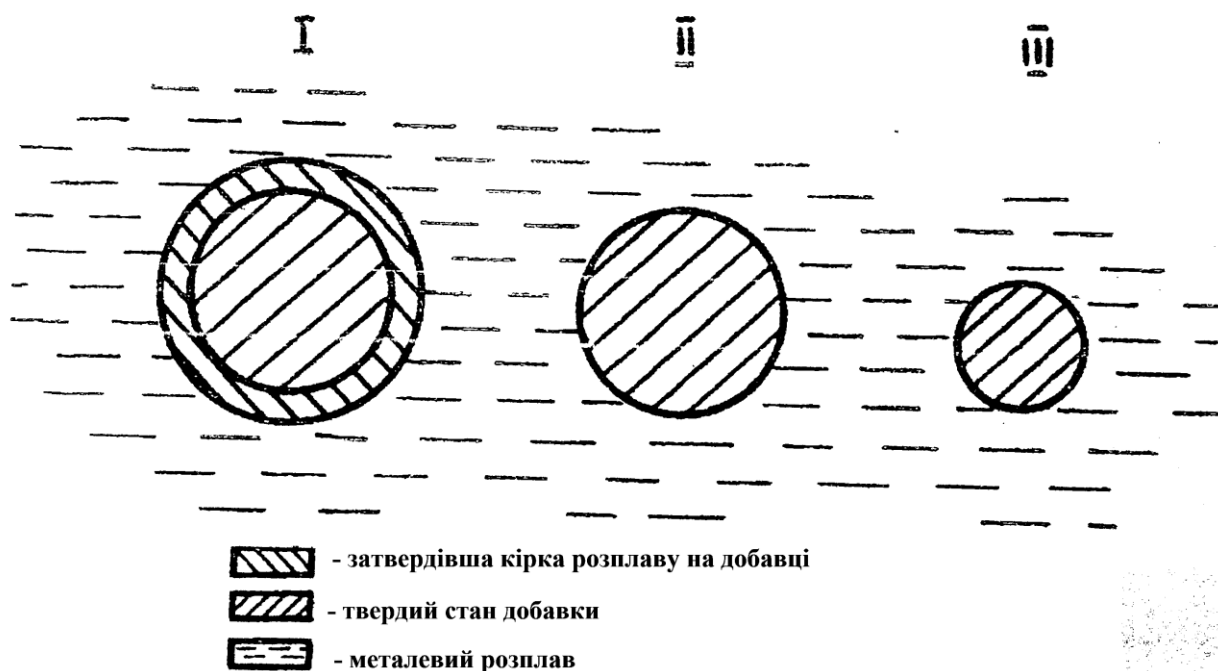


Рис. 1.5 – Періодизація процесу плавлення тугоплавкої твердої добавки у розплаві: I – намерзання та повне сплавлення затверділої оболонки розплаву; II – нагрів поверхні добавки до температури плавлення; III – розплавлення добавки [63]

Введення добавки (легкоплавкої, рис.1.6) з близькими значеннями температури плавлення до температури рідкої сталі у яку вона присаджується скорочує тривалість процесу розчинення та зменшується вплив на тепло-енергетичний баланс плавки. Легкоплавка добавка може розплавитись по двом принциповим схемам, які відрізняються третім етапом: у першому випадку (III а) - це розплавлення намерзлої кірки з одночасним прогрівом добавки під оболонкою та утворенням рідкої фази з подальшим сплавленням її зі сталлю. У другому варіанті (III б) - під кіркою добавка не повністю перейшла у рідку фазу і присутні залишкові частки твердої добавки, процес розплавлення яких повторюється по II етапу рис.1.6.

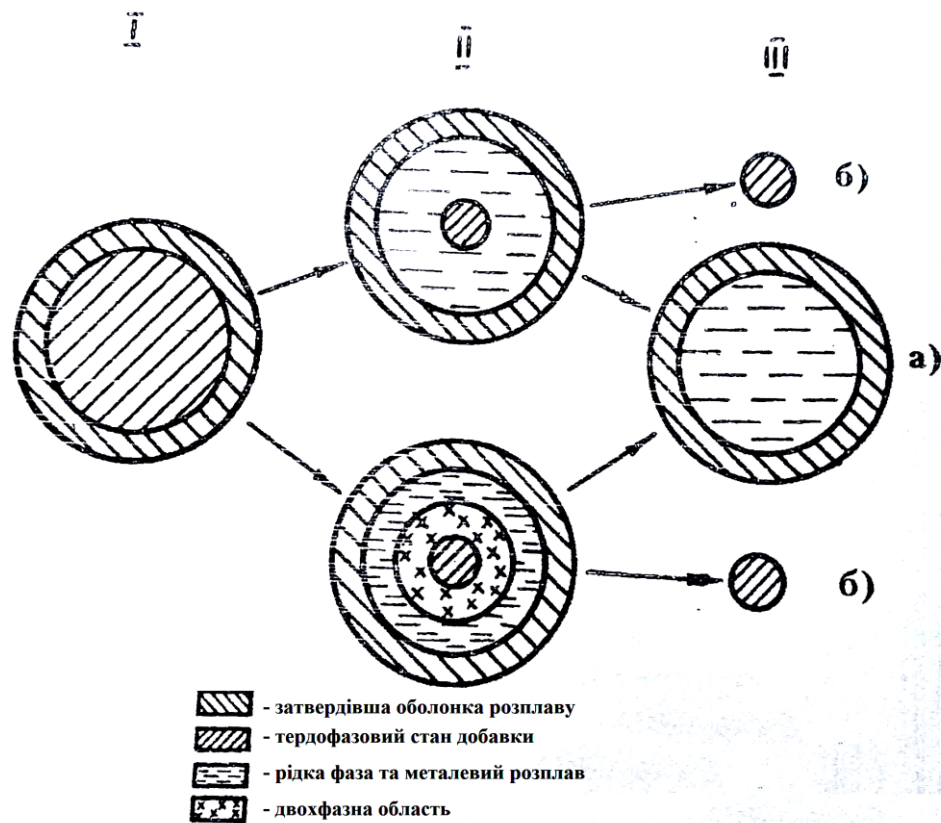


Рис. 1.6 – Стадії розплавлення тугоплавкої добавки у металевому розплаві: I – нагрів поверхні добавки до температури плавлення; II – плавлення добавки за наявності затверділої оболонки розплаву; III (а) – розплавлення оболонки розплаву; III (б) – розплавлення твердого залишку добавки [63]

Надтугоплавкі добавки у промисловій практиці застосовуються значно рідше, оскільки потребують додаткових технологічних рішень спрямованих на підвищення їх термодинамічної активності та спрощення процесу плавлення (подрібнення, попередній підігрів до моменту вводу, інтенсифікація дуття) з урахуванням показників енергоспоживання. Процес плавлення таких матеріалів у загальному вигляді відбувається у два етапи, які включають в собі традиційне намерзання та розплавлення кірки на поверхні добавки і протікає за аналогією першого етапу для тугоплавкої добавки описаного вище. Друга стадія це дифузійні процеси, які пов'язані з зовнішнім і внутрішнім тепло та масопереносом [63].

Запропонований авторами роботи [63] підхід при описі процесів розплавлення добавки є досить наглядним, але дещо ідеалізованим, оскільки

розглядається добавка правильної геометричної форми та не враховується нерівномірність проплавлення її частин, а також нівелюється виникнення внутрішнього тиску з боку рідкої фази добавки на стінки намерзшої кірки, що може спричинити її розрив. Аналогічні погляди висвітлено авторами роботи [64] у якій зазначена товщина кірки при плавленні силікокальцію СК-30 в умовах ВАТ «Нижньотагільський металургійний комбінат» та проведений порівняльний аналіз ефективності процесів плавлення вказаної добавки різними способами – кускова добавка, порошковий прут та інжекційне введення порошку. У ході експериментальних досліджень авторами відмічена ступінь засвоєння кускового силікокальцію 7%, а порошкового прута – 22%, що пов'язано з низькою щільністю кускової добавки у порівнянні з щільністю сталі та її впливанням на поверхні металу, що сприяє активному окисленню. Саме тому при підборі добавок при обробці рідкої сталі у роботі [64] рекомендують керуватись не тільки співвідношеннями температур, але й враховувати фізико-хімічні властивості, зокрема щільність.

Ступінь засвоєння і втрати елементів-добавок є індивідуальними показниками для кожної досліджуваної присадки та конкретного розплаву сталі в який її вводять. Так, наприклад, у роботах [65-66] приведені дані для втрат бору з газовою фазою, які складають у середньому 50-60%, саме тому автори рекомендують його використовувати у якості комплексних лігатур у поєднанні з Al, Ti чи PЗМ, які знижують вихід бору, однак впливають на процеси кристалізації та переходять у металеву фазу. Дане технологічне рішення є достатньо матеріально затратним, через вартість покомпонентного складу комплексної лігатури, що обмежує її широку доступність в межах українських заводів.

При виробництві сталі 08-12X18H10T у роботі [67] відзначено великі втрати хрому і нікелю сумарне значення до 96% у вигляді неповністю відновлених оксидів вказаних елементів, втрат з пилом відхідних газів та зі шлаком (корольки металу), що вірогідно пов'язано з технологічними аспектами

ведення плавки (похибки в створенні температурно-часових умов для повноцінного протікання термодинамічних реакцій між компонентами).

В промислових умовах ПАТ «МК «Азовсталь» [68] при відпрацюванні технології мікролегування сталей X70 (аналог 09Г2ФБ), X80, А514В, В431 титаном також спостерігаються втрати легуючого елемента, зокрема при підвищенні температури розплаву до 1620°C, недостатній розкисленості металу та при введенні малої кількості вапна на плавку. У якості рекомендацій авторами [68] запропоновано вводити титан після глибинного розкислення та орієнтуватись на співвідношення витрати алюмінію і титану для низьколегованої сталі не більше 0,8, а для середньовуглецевої – більше 1,2.

Факторна перевантаженість, яка проаналізована вище, лімітує формування єдиного науково-обґрунтованого підходу для оцінки ступеню засвоєння та ефективності використання добавок. Всі сучасні способи оцінки ступеню засвоєння легуючих, рафінуючих, модифікуючих добавок можна розділити на три класи: експериментальні дослідження, розрахункові моделі, спеціально-орієнтовані ліцензійні комп'ютерні програми (рис. 1.7). Експериментальними дослідженнями займаються в Національній металургійній академії - школа Гасика М.І. [69-71] експериментальними та промисловими дослідженнями в поєднанні з термодинамічними дослідженнями, Інституті чорної металургії - школа Віхлевщука В.А. [63, 72, 73], Південно-уральському державному інституті [74-75], на Маріупольському металургійному комбінаті та в ряді інших галузевих інститутах і заводах України й ближнього зарубіжжя.

Напрацювання, цих дослідників дозволили встановити, що на ступінь засвоєння добавок впливає місце введення добавки, її розміри, швидкість введення, інтенсивність подачі дуття, швидкість перемішування металевого розплаву, період в який вводять добавку.

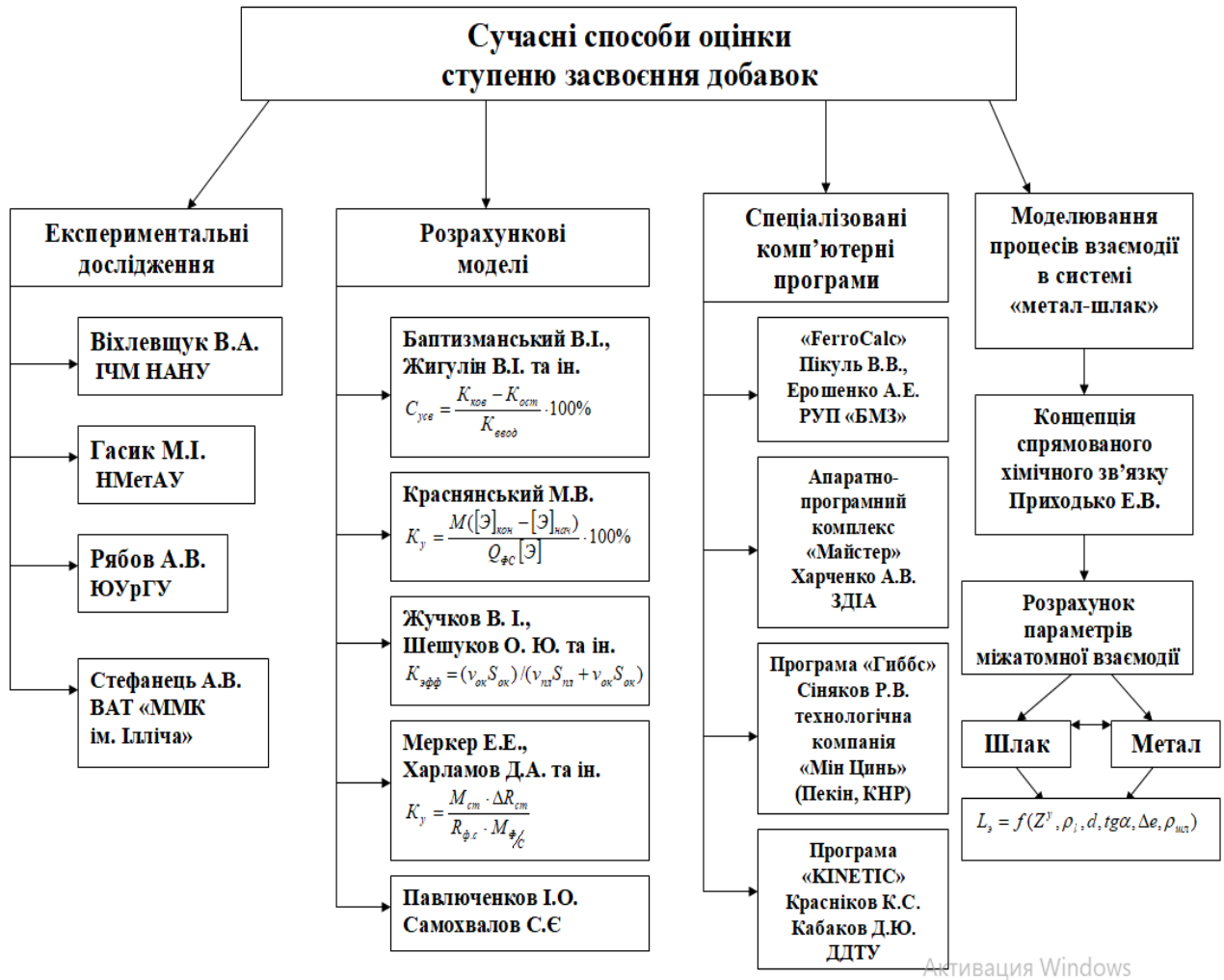


Рис. 1.7 – Схема сучасних підходів до оцінки ступеню засвоєння добавок сталю

Аналіз сучасних підходів до оцінки ступеню засвоєння добавок показав, що як в розрахункових моделях, виробничій практиці так і в програмних комплексах основою є вираження ступеня засвоєння через балансові співвідношення мас: між початково введеною її кількістю і кінцевим вмістом в сталі, вимірним за даними хімічного аналізу. З розрахункових моделей виділяється підхід розроблений Жучковим В.І. [76] та співавторами, які спробували відійти від звичного вираження ступеня засвоєння лише через масу елемента та ввели - безрозмірний коефіцієнт, виражений через швидкість окислення і плавлення, площу окислення і плавлення. Однак аналіз публікацій дослідників не підтвердив обґрунтованість такого підходу, оскільки не ясним залишається метод визначення складових параметрів моделі.

Альтернативним підходом до оцінки ступеню засвоєння та вирішення задач моделювання закономірностей розподілу легуючих компонентів, які поєднують склад, структуру та властивості розплавів є розроблена проф. Приходько Е.В. [26-28] оригінальна концепція фізико-хімічного моделювання процесів міжатомної взаємодії у розплавах.

1.4 Особливості створення інформаційного середовища для вирішення задач прогнозування властивостей металевих і шлакових розплавів та результатів їх взаємодії

Якісний науково-технічний прогрес в металургійній технології безпосередньо пов'язаний з оперативним використанням значного потоку сучасних результатів досліджень, які характеризують фізико-хімічні властивості розплавів, а також їх поведінку на різних металургійних переділах. Інформаційною основою для теоретичної та прикладної металургії при розробці рішень спрямованих на удосконалення існуючих та освоєння принципово нових технологічних схем виготовлення високоякісної металопродукції є проблемно-орієнтовані автоматизовані банки даних, складовими яких виступають бази даних (БД).

В Інституті чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України (ІЧМ НАНУ), як одному з передових галузевих закладів країни, який займає лідируючі позиції по науковому потенціалу створена база експериментальних фізико-хімічних даних про властивості шлакових та металевих розплавів в рамках Банка даних «Металургія» (БДМет) [77-79] та понад 20 років успішно використовується при вирішенні питань моделювання процесів в системі «метал-шлак» і активно поповнюється новими експериментальними та промисловими даними (рис. 1.8).



Рис. 1.8 – Структура інформаційного ресурсу про властивості металевих і шлакових розплавів «Розплав» [79]

На основі баз даних (рис.1.7) та фізико-хімічних моделей металургійних розплавів сформувався аналітичний комплекс «Розплав», який забезпечує роботу бази моделей та бази даних в режимі взаємодоповнення. З метою систематизації різнотипної інформації без втрати її смислового та наукового навантаження розроблені строгі правила формалізації у вигляді машинного паспорту експериментальних даних (ПЕД рис.1.9), який включає всю повноту викладеного без попередньої обробки та «згладжувань». Пошук документів в базах даних здійснюється по лексичним одиницям (словам, числам, датам) або фразам, які містяться в текстах документів. Для відображення фактографічної інформації передбачений перегляд даних у вигляді таблиць.

Form1

Ввод Поиск Просмотр Просмотр всех Сервис Выход

Документ 3

кс
феррохром, ферромарганец, ферросилиций, феррованадий, ферросиликомарганец, ферросиликохром, ферросплавы, кристаллизация, внепечное рафинирование, температура ликвидуса, модельные уравнения

авторы
Макуров С.Л., Милинюк А.Н.

название
Экспериментальное и расчетное определение теплофизических свойств промышленных ферросплавов

издание
Металлургическая и горнорудная промышленность. №10. 2002

реферат
Выполнено термографическое исследование образцов промышленных ферросплавов, ферромарганца, ферросилиция, феррованадия, ферросиликомарганца и ферросиликохрома. Обработкой экспериментальных данных определены интервалы температур кристаллизации, энтальпия кристаллизации и удельная теплоемкость ферросплавов. Предложены расчетные формулы для определения температуры ликвидус ферросплавов в зависимости от их химического состава. Для различных ферросплавов расхождение расчетных и экспериментальных значений температуры ликвидус составляет 5-25 град. С. Информация о теплофизических свойствах ферросплавов необходима для оптимизации технологии внепечного рафинирования и легирования стали

количество образцов
6

референт
к.х.н. Головки Л.А.

эксперт
к.т.н. Мороз В.Ф.

методика
Экспериментальное определение теплофизических свойств ферросплавов производили методом термического анализа. По кривым охлаждения находим температурные интервалы кристаллизации, а затем рассчитываем их теплофизические свойства

результаты расчета теплофизических свойств ферросплавов (6,8)

№ Образец	1=	2=	3=	4=	5=	энтальпия кристаллизации
1 Ni	1,46	2,54	1,79	1,32		300
2 FeSi	553,23	556,76	558,98	556,31		281,1
3 FeV	462,51	472,3	480,78	470,53	472,08	197,85
4 SiMn	501,08	591,79	589,4	588,85		162,14
5 SiCr	668,55	659,89	665,02	664,2		209,73
6 FeMn	605,55	599,75	612,69	610,91	604,94	109,11

примтаб
1,2,3,4,5 – участки кривой $T=f(\tau)$ по которой определялось 1- темп выделения теплоты, Вт, 2-6 – удельная теплоемкость [Дж/(кг.К)], химсостав – мас.%, тпл – температура ликвидус

Активация Windows
Чтобы активировать Windows, перейдите в раздел "Параметры".

Form1

Ввод Поиск Просмотр Просмотр всех Сервис Выход

Документ 1

кс
хромсодержащие ферросплавы, плотность, температура плавления

авторы
Жучков В.И., Андреев Н.А., Заякин О.В., Островский Я.И., Афанасьев В.И.

название
Состав и служебные характеристики хромсодержащих ферросплавов

издание
Сталь. №5. 2013

реферат
Представлены результаты экспериментального определения составов, температур плавления и плотности хромсодержащих ферросплавов - феррохрома, ферросиликохрома и феррохромомарганецкремния. Определены рациональные составы хромсодержащих ферросплавов

методика
Для определения влияния состава ферросплава на служебные характеристики и выбор его рационального состава были проведены экспериментальные определения тпл - методом фиксирования температурных кривых при охлаждении расплава и ρ – пикнометрическим методом

количество образцов
20

референт
к.х.н. Головки Л.А.

эксперт
к.т.н Мороз В.Ф.

физическая и физико-химические характеристики хромсодержащих ферросплавов (17,9)

№	Cr=	Si=	C=	Mn=	ρ =	тпл1=	тпл2=
1	57,4	8	6,6	6,74	1516	1476	
2	66,3	0,3	7,2	7,35	1676	1571	
3	64,6	0,5	0,1		1641	1555	
4	61,8	5,3	0,1	7,01	1521	1465	
5	57,8	10	0,1	6,82	1468	1368	
6	51,4	18,7	0,1	6,5	1464	1375	
7	46,2	26,5	0,1	6,41	1461	1370	

примтаб
химсостав в мас.%, температура – град. С, химсоставы с 1-2 – высокоуглеродистый феррохром, с 3-10 – низкоуглеродистый феррохром и ферросиликохром, с 11-17 – феррохромомарганецкремний. ρ (г/см3) – плотность, тпл – температура ликвидус, тпл2 – температура солидус

выводы
Выявлено, что снижение содержания хрома и увеличение содержания кремния (в рассматриваемых пределах) приводит к улучшению их физико-химических характеристик

Активация Windows
Чтобы активировать Windows, перейдите в раздел "Параметры".

Рис. 1.9 – Приклад паспорта данных базы «Феросплавы»

Систематизація розрізненої інформації в базах забезпечує:

- знаходження інформації в документально-фактографічних базах даних з збереженням оригінальності висхідного типу;
- використання теоретичних та емпіричних моделей з метою прогнозування властивостей по вибіркам з баз;
- використання різнопланового графічного уявлення інформації для інтерактивної експертної оцінки «зашумлених» областей даних.

В ході проведення досліджень виконаних в дисертаційній роботі, з метою актуалізації баз даних «Метал», «Шлак», «Феросплави» проаналізовані дані про склад і властивості металевих та шлакових розплавів сталеплавильного виробництва за останні 25 років в журналах «Сталь», «ВІСТІ вузів. Чорна металургія», «Металургійна і гірничорудна промисловість», Бюлетень «Чорна металургія» і «Металург». У відповідності до розробленого стандарту представлення експериментальних даних у вигляді паспортів в базу даних «Метал» введена інформація про хімічний склад та фізико-хімічні (температура плавлення і кристалізації, щільність, в'язкість, поверхневий натяг, електропровідність та ін.) властивості хромонікелевих сталей, жароміцних нікелевих, алюмінієвих та магнієвих сплавів, залізвуглецевих сталей широкого спектру застосування (інструментальні, рельсові, трубні ті інші).

У той же час актуалізована база даних «Феросплави», яка є відносно молодою, даними про фізико-хімічні, фізичні, теплофізичні властивості вітчизняних марок феросплавів, зокрема феросиліцію, феромарганцю, феросилікомарганцю, силікомарганцю ті інших. База даних «Шлак» поповнена сучасними промисловими даними шлаків сталеплавильного виробництва ПАТ «ДМК», ПрАТ «Дніпроспецсталь» та літературними (статті, патенти, винаходи, наукові розробки, монографії).

Таким чином, поповнений інформаційний ресурс БДМет використовувався у якості висхідних параметрів при математичному, фізико-хімічному, фізичному моделюванні процесів, які протікають у системі «метал-

шлак-добавка» та став основою розробки оперативних прогнозних моделей з використанням фізико-хімічних параметрів міжатомної взаємодії.

Результати даного розділу опубліковані у роботах [23, 30, 79].

1.5 Висновки до розділу 1 та постановка задач дослідження

1. Аналіз сучасних багатогранних поглядів на будову металевих та шлакових розплавів свідчить про дискусійність питань щодо структури та впливу складу багатокomпонентних металургійних систем на властивості їх розплавів, що тим самим виконують гальмівну роль при описі реальних промислових процесів. Встановлено, що врахування сил міжатомної взаємодії є резервним науковим потенціалом при описі будови металевих і шлакових розплавів та структурних перетворень, які протікають при зміні термодинамічних й технологічних умов процесу.

2. На основі проведеного аналізу з урахуванням переваг та недоліків відомих підходів, теорій, моделей будови металургійних розплавів, для моделювання їх структури обґрунтовано вибір концепції спрямованого хімічного зв'язку розробленої Е. В. Приходько. Ґрунтуючись на багатолітньому досвіді фізико-хімічного моделювання металургійних процесів на базі ІЧМ НАНУ за оригінальною методикою Е.В. Приходько підтверджена її працездатність при вирішенні ряду промислових питань на вітчизняних підприємствах та ближнього зарубіжжя, які дозволили забезпечити формування ефективних технологічних заходів впливу та регулювання процесу в конкретних умовах сталеплавильного виробництва.

3. Проведена оцінка сучасних способів введення добавок з метою корегування хімічного складу сталі, форми та фізичного їх стану на момент присадки, підходів до оцінки ступеню засвоєння з позиції ефективності їх застосування у реальних промислових процесах.

4. Створена репрезентативна вибірка даних з метою розробки моделей для прогнозування властивостей металургійних розплавів з проведенням подальшої оцінки ефективності розподілу елементів в системі «метал-шлак» та

актуалізовані наявні в ІЧМ бази даних «Метал», «Шлак», «Феросплави» експериментальними та промисловими даними про властивості металевих та шлакових розплавів, комплексних лігатур.

У роботі поставлені наступні задачі дослідження:

– Виконати аналіз існуючих теорій, основних моделей і концепцій будови металевих та шлакових розплавів та обґрунтувати вибір моделі їх структури для прогнозування технологічних і фізико-хімічних властивостей розплавів сталеплавильного виробництва та сучасні уявлення поведінки, розподілу, засвоєння та втрати легуючих добавок при позапічній обробці сталі;

– Актуалізувати бази експериментальних даних банку даних «Металургія» про властивості металевих, шлакових розплавів і добавок на основі фундаментальних експериментальних, промислових даних та даних літературного пошуку (статті, патенти, винаходи, наукові розробки, монографії);

– Встановити залежності взаємного впливу компонентів сталі та шлаку з позиції кооперативної іонообмінної взаємодії розплавів як хімічно єдиних систем на розподіл елементів у системі «метал-шлак»;

– Обґрунтувати вибір критеріїв, які найкращим чином відображають умови максимально можливого переходу кремнію та марганцю у метал; сірки та фосфору в шлак з урахуванням мікронеоднорідності цих компонентів в сучасних умовах роботи сталеплавильного виробництва;

– Розробити комплексні показники та методику для прогнозування складу сталі з урахуванням ефективності розподілу елементів між металевою і шлаковою фазами на основі концепції спрямованого хімічного зв'язку;

– Розробити рекомендації щодо поліпшення засвоєння добавок з метою підвищення якості металопродукції зі сталі в конкретних шихтових і технологічних умовах.

РОЗДІЛ 2

ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛУРГІЙНИХ РОЗПЛАВІВ

2.1 Прогнозування властивостей металевих розплавів

Оперативна та достовірна інформація надана майстру-сталевару при виробництві сталей через системи АСУТП та АСНІ у яких закладені блоки прогнозних фізико-хімічних моделей підвищує можливість отримання більш якісного металу та зменшення браку за рахунок приймання моментальних управляючих технологічних рішень. Саме тому, особливе значення при описанні взаємодій між складовими різних фаз та спрямованого формування властивостей і структури розплавів займає врахування комплексу їх фізико-хімічних властивостей (температури плавлення та кристалізації, в'язкості, поверхневого натягу та інших).

Кожен клас сталей чи сплавів спеціального призначення має ряд індивідуальних особливостей, які відображені у розроблених моделях та закодовані методом згортки їх хімічного складу у параметрах міжатомної взаємодії. Так, залізобуглецеві сталі широкого сортаменту (рельсові, конструкційні, інструментальні) експериментально розглянуті у роботі [80] та представлені у табл. 2.1.

Табл. 2.1

Хімічний склад сталей та параметри міжатомної взаємодії

Марка сталі	Вміст елемента, %							Параметри міжатомної взаємодії			
	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	Z ^Y , e	d, 10 ⁻¹ нм	tgα, e/нм	ρ _i , e/нм
09Г2С	0,10	1,45	0,77	0,16	0,10	0,030	0,028	1,219	2,789	0,088	3,534
Ст 3	0,19	0,45	0,20	0,08	0,12	0,030	0,021	1,176	2,788	0,0882	3,529
18ХГТ	0,19	0,93	0,29	1,20	0,06	0,026	0,017	1,225	2,787	0,0879	3,546
35	0,38	0,65	0,24	0,14	0,07	0,028	0,014	1,197	2,757	0,0884	3,563
40Х	0,42	0,63	0,25	0,95	0,09	0,025	0,015	1,225	2,752	0,0883	3,578
40Р ^{*1}	0,43	0,58	0,32	0,07	0,10	0,031	0,027	1,201	2,747	0,0886	3,573
45	0,47	0,69	0,31	0,08	0,06	0,021	0,017	1,205	2,742	0,0886	3,579
50Г	0,54	0,92	0,26	0,09	0,12	0,025	0,017	1,215	2,734	0,0887	3,587
30ХГСА	0,31	1,00	1,10	0,95	0,11	0,018	0,014	1,259	2,748	0,0882	3,587
60С2	0,59	0,84	1,92	0,17	0,08	0,023	0,015	1,281	2,689	0,0888	3,643
58ПП	0,59	0,16	0,23	0,08	0,10	0,020	0,014	1,199	2,724	0,0888	3,596
Рельсова ^{*2}	0,74	0,83	0,18	0,05	0,07	0,029	0,018	1,223	2,706	0,0889	3,615
Р – 18 ^{*3}	0,77	0,31	0,19	4,20	0,15	0,019	0,012	1,607	2,747	0,0857	3,771

*¹ 0,003% В. *² 0,13% Аs. *³ 18,10% W; 1,32% V; 0,39% Мо

Аналіз взаємозв'язків параметрів міжатомної взаємодії з температурами плавлення та кристалізації, як лімітуючих ланок повноти протікання термодинамічних реакцій та процесів гомогенізації розплаву (руйнування кластерних мікрообластей) дозволив встановити, що найбільш інформативним являється параметр спрямованої зарядової щільності (ρ_l , е/нм), який виконує роль з'єднуючої ланки з уявленнями про форму електронної хмари і щільності розподілу електронів, які локалізовані у напрямку найкоротших відстаней між реагентами (рис. 2.1).

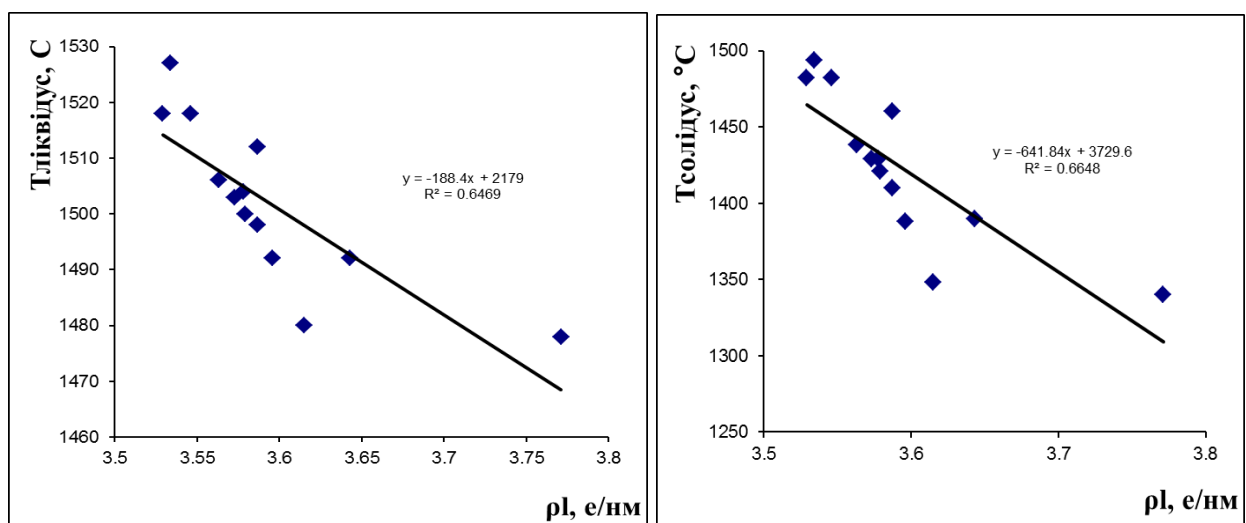


Рис. 2.1 Залежність T_L и T_S від параметра спрямованої зарядової щільності розплаву (ρ_l)

Додаткове врахування інтегрального параметру Z^Y підвищує точність прогнозних моделей, як хімічний еквівалент системи, який підсумовує дані про заряди компонентів з урахуванням імовірності утворення зв'язків різного типу [81]. Таким чином моделі для прогнозування температур плавлення та кристалізації з коефіцієнтами детермінованості $R^2 = 0,935$ та $R^2 = 0,930$ відповідно мають вигляд:

$$T_L = 10^3 \times (2,994 + 0,176 Z^Y - 0,476 \rho_l) \quad (2.1)$$

$$T_S = 10^3 \times (6,359 + 0,566 Z^Y - 1,571 \rho_l) \quad (2.2)$$

Згідно з дослідженнями авторів роботи [54] похибка визначення температур плавлення та кристалізації по їх підходу $T_L = 1,22\%$, $T_S = 1,68\%$, а по розробленим моделям 2.1 и 2.2 $T_L = 0,22\%$, $T_S = 0,53\%$, що дозволяє вважати,

що запропоновані фізико-хімічні критерії Z^Y та ρ_1 успішно виконують функцію прогнозування. Додатковий екзамен моделей проведено на незалежних даних про шарикопідшипникову марку сталі, а саме ШХ15СГ та похибка прогнозу не перевищує для T_L і $T_S \leq 0,85\%$. Адекватність моделей підтверджена у роботі [82] порівняльним аналізом отриманих по моделям (2.1 - 2.2) та розрахунковими даними по всесвітньо відомому спеціалізованому комп'ютерному комплексу JMatPro з експериментальними значеннями та відмічена висока точність прогнозу у обох випадках (рис. 2.2).

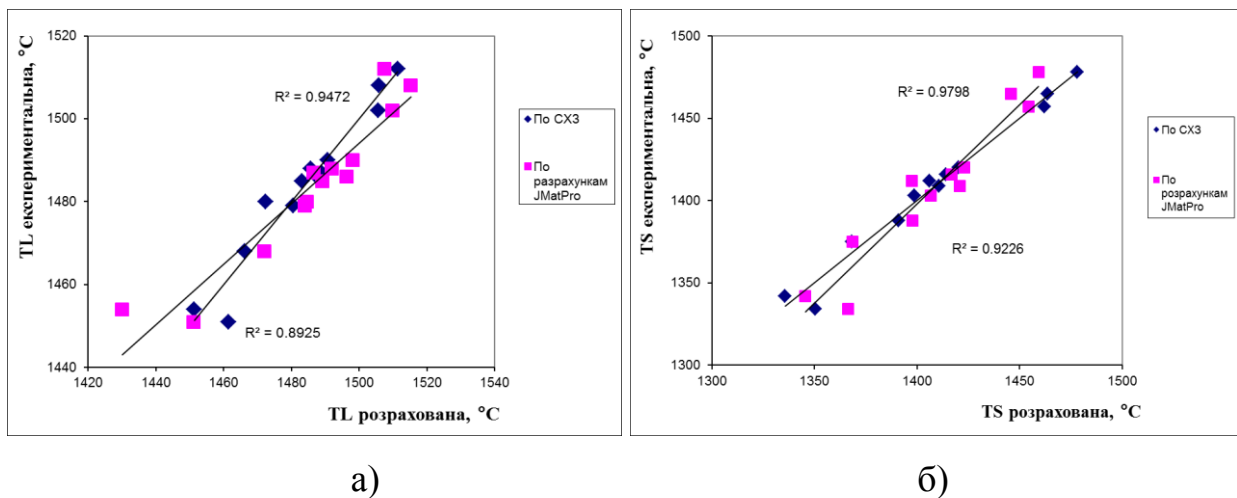


Рис. 2.2 – Порівняльна оцінка точності експериментальних та розрахункових значень температур плавлення (а) та кристалізації (б) для залізовуглецевих сталей

Розроблені регресійні моделі для залізовуглецевих сталей та сплавів рекомендуються для використання при вмісті заліза у матриці розплаву (до 97%) та сумі легуючих компонентів (до 20%). При цьому параметром зарядового стану системи Z^Y врахований домінуючий вплив матричної підсистеми на діапазон температур ліквідус та солідус сплаву. Крім залізовуглецевих сталей розглянутий клас широко затребуваних хромонікелевих сталей з значною вибіркою даних [83] за вмістом основних елементів Cr, Ni від 0 до 30%, хімічний склад яких частково представлений в таблиці 2.2.

Фрагмент вибірки даних хромонікелевих сталей

№ п/п	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Ti	Nb	Fe
1	0.063	0.29	1.45	0.022	0.003	17.9	0.18	9.29	0.06	0	0.47	70.272
2	0.055	0.7	1.77	0.019	0.004	17	2.13	11.9	0.026	0.18	0	66.216
3	0.99	0.36	0.12	0.005	0.003	10.1	0.02	0.02	0	0	0	88.382
4	0.05	0.63	1.75	0.01	0.004	25.8	0.35	20.7	0.039	0	0	50.667
5	0.41	1	1.34	0.007	0.01	25.2	0.08	20.6	0.022	0	0	51.331

Оскільки хромонікелеві сталі містять значну кількість легуючих елементів на відміну від вище розглянутих залізобуглецевих сталей, то основу їх прогнозних моделей формують зовсім інші параметри міжатомної взаємодії, а саме – Z^Y , d , $\text{tg}\alpha$, які описують легуючу підсистему та формування її структурних складових [84]. Фізико-хімічні моделі для прогнозування температур ліквідус та солідус хромонікелевих сталей з коефіцієнтами детермінованості $R^2 = 0,939$ та $R^2 = 0,841$ відповідно мають вид:

$$T_L = 10^3 \times (1,673 + 0,199 Z^Y + 0,387 d + 11,122 \text{tg}\alpha) \quad (2.3)$$

$$T_S = 10^3 \times (0,452 + 0,186 Z^Y + 0,956 d + 16,434 \text{tg}\alpha) \quad (2.4)$$

Розроблені моделі були додатково проєктовані на незалежних даних, які не ввійшли до висхідної вибірки (рис.2.3а, табл. 2.3) та характеризуються достатньою узгодженістю експериментальних та розрахункових значень.

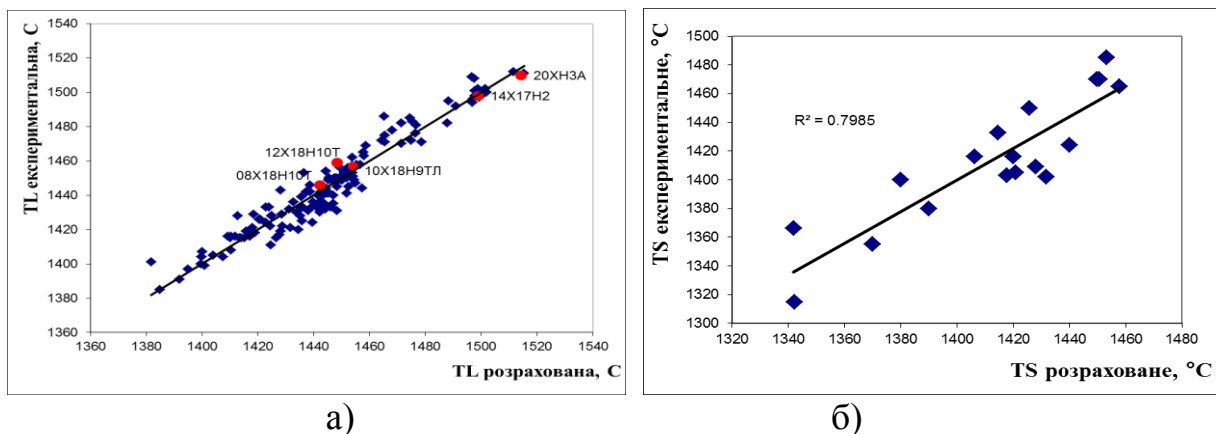


Рис. 2.3 – Порівняння експериментальних та розрахункових значень температури плавлення (а) і кристалізації (б) хромонікелевих сталей, а також даних, які не ввійшли у вихідну вибірку

Табл. 2.3

Дані експериментальних та розрахункових значень, що не ввійшли до вихідної вибірки

Сталь	T _L експер, °C	T _L розрах, °C
20ХН3А	1510	1514,228
08Х18Н10Т	1446	1442,115
12Х18Н10Т	1459	1448,361
20Х13	1498	1498,901
10Х18Н9ТЛ	1457	1454,141
Похибка прогнозу, %	0.003	

Високотехнологічність процесу отримання якісної продукції є в значній мірі результатом поєднання даних плавкості металевих розплавів та щільності. Адже саме від співвідношення щільності сталі до щільності лігатури залежать процеси розподілу, взаємодії, витрати сировини та розташування кускового феросплаву – в об'ємі металевого розплаву, на його поверхні чи на дні ванни.

Для вибірки даних хромонікелевих сталей (табл. 2.4) розроблені прогнозні моделі для визначення щільності при плавленні та кристалізації з позиції концепції спрямованого хімічного зв'язку.

Табл. 2.4

Хімічний склад хромонікелевих сталей для моделювання

Сталь	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	W	Mo	Cu	Ti	Fe
9Х	0.9	0.3	0.4	0.008	0.012	1.6	0.15	0	0	0	0	96.63
9Х2	0.9	0.3	0.4	0.007	0.013	2	0.15	0	0	0	0	96.23
35ХНЛ	0.35	0.65	0.42	0.016	0.017	0.69	0.79	0	0	0	0	97.067
35ХМЛ	0.37	0.47	0.35	0.019	0.018	0.91	0	0	0.33	0	0	97.533
10Х18Н9ТЛ	0.08	1.14	0.7	0.016	0.012	17.65	8.18	0	0	0	0.3	71.922
15Х25Н19С2Л	0.14	1.22	2.74	0.015	0.014	25.11	18.16	0	0	0	0	52.601
Х25Т	0.07	0.34	0.62	0.008	0.026	25.05	0.35	0	0	0.14	0.72	72.676
20ХН3А	0.205	0.45	0.27	0.025	0.025	0.75	2.95	0	0	0.3	0	95.025
20Х13	0.19	0.22	0.27	0.014	0.012	12.5	0.15	0	0	0.1	0.03	86.514
12Х13	0.12	0.8	0.8	0.025	0.03	13	0.6	0	0	0	0	84.625
30Х13	0.275	0.8	0.8	0.05	0.03	13	0.6	0	0	0.3	0.2	83.97
12Х17	0.12	0.8	0.8	0.025	0.035	17	0	0	0	0	0	81.22
12Х18Н10Т	0.09	1.22	0.4	0.007	0.03	17.85	9.99	0.07	0.09	0.25	0.52	69.483
Х25Т	0.07	0.34	0.62	0.008	0.026	25.05	0.35	0	0	0.14	0.72	72.676
40Х13	0.395	0.6	0.6	0.025	0.03	13	0.6	0	0	0	0	84.75

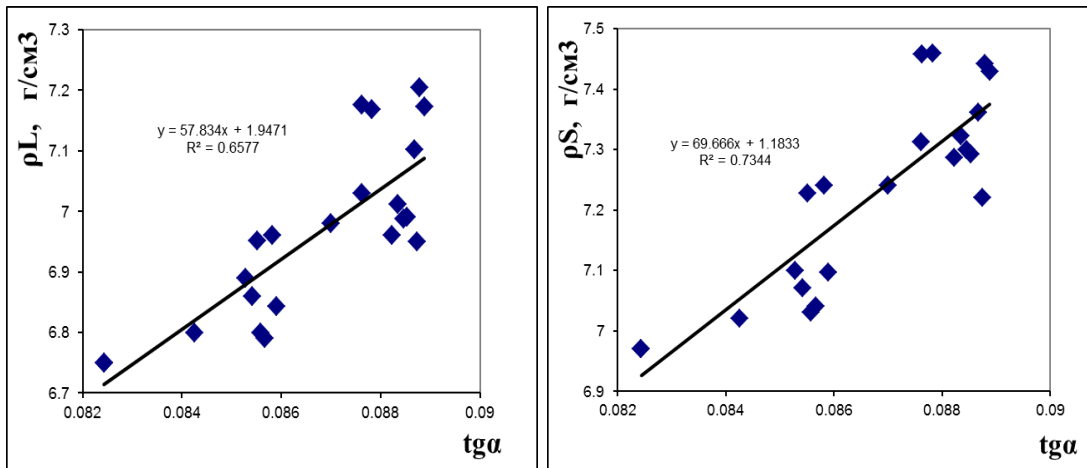


Рис. 2.3 – Залежність щільності хромонікелевих сталей при плавленні та кристалізації від середньозваженого параметру ($t\gamma\alpha$)

Отже модель для прогнозування щільності хромонікелевих сталей має вид: $\rho_L = 57,834t\gamma\alpha - 1,9471$ та $\rho_S = 69,666t\gamma\alpha + 1,1833$. З точки зору концепції спрямованого хімічного зв'язку (СХЗ) формування високої щільності досліджуваних хромонікелевих сталей обумовлено утворенням міцних міжатомних зв'язків, а отже стійких кластерних мікрообластей між тугоплавкими елементами Ti, Mo, W та основними легуючими елементами Cr, Ni і виражено у параметрі – $t\gamma\alpha$. На ряду з зазначеними, важливою структурно-чутливою характеристикою металевих розплавів є в'язкість, оскільки виконує транспортну функцію та саме завдяки появі та фіксуванню аномалій, викривлень на політермах в'язкості активно розвивались теорії будови металургійних розплавів. Знання в'язкісних характеристик металевих розплавів дозволяє регулювати іонообмінні та тепло-масообмінні процеси в системі «метал-шлак-добавка» і наближує до науково-обґрунтованого вибору легуючих добавок у сталь [85]. У інтервалі температур 1600 – 1750 °С, що відповідає умовам реального технологічного процесу виплавки сталі, на прикладі хромонікелевих сталей та сплавів спеціального призначення показана реалізація оригінального фізико-хімічного апарату моделювання з позиції концепції спрямованого хімічного зв'язку - в'язкості (табл.2.5).

Табл. 2.5

Параметри міжатомної взаємодії досліджуваних сталей

Сталь	Z^Y, e	$d, 10^{-1}nm$	$tg \alpha$	$\rho l, e/nm$
X9C2	1,536939	2,7334	0,086388	3,711785
2X13	1,586772	2,7588	0,085499	3,721357
X6C	1,399612	2,7535	0,087248	3,631676
50C2	1,28208	2,7031	0,088718	3,627713
X18H25	1,903133	2,7515	0,088927	3,642391
X18H12	1,826277	2,7919	0,086539	3,66897
X18H9	1,80275	2,7887	0,086025	3,689942
2X18H9	1,776506	2,783	0,085543	3,713191
X17H2	1,692633	2,7863	0,084424	3,744633
P18	1,561596	2,7347	0,086102	3,770002
P9	1,444351	2,7178	0,087228	3,714686
7X3	1,332615	2,6946	0,088322	3,671608

На основі аналізу взаємозв'язків параметрів міжатомної взаємодії з кінематичною в'язкістю сталей вдалось встановити, що врахування спрямованої зарядової щільності дозволяє лінеаризувати залежності, що пов'язано з впливом мікронеоднорідних областей, зокрема кластерів тугоплавких елементів – вольфраму, а також хрому (рис.2.4 а).

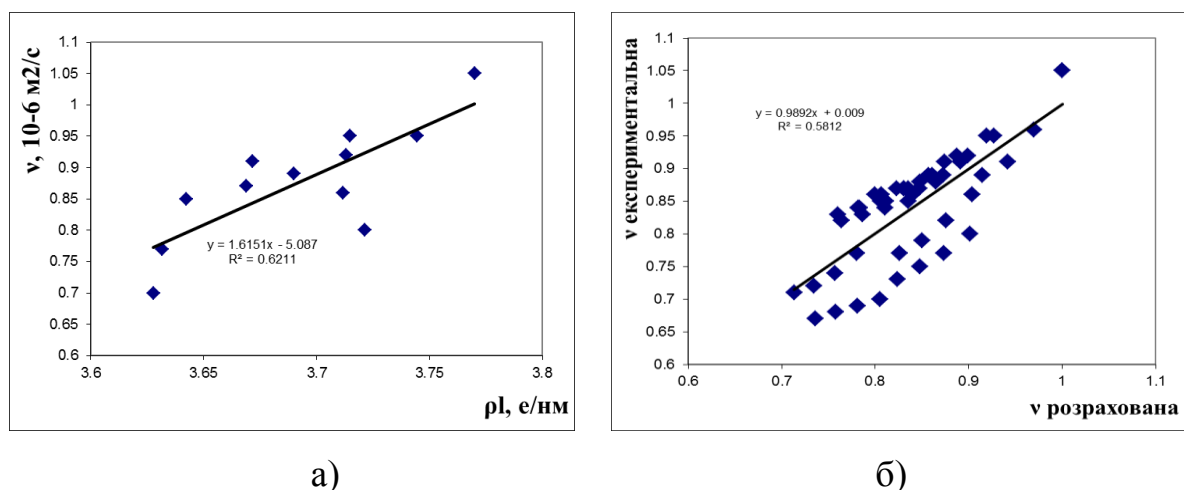


Рис. 2.4 – а) – залежність кінематичної в'язкості від спрямованої зарядової щільності легованих сталей при 1600°C; б) – порівняльний аналіз розрахункових та експериментальних даних кінематичної в'язкості легованих сталей цільового призначення у діапазоні температур 1600 – 1750 °C [86]

Враховуючи температурний фактор сталеплавильних процесів оперативна прогнозна модель має вид:

$$\nu = f \left[\frac{(-12,0647 + 2,832 \rho l + 34,692 \operatorname{tg} \alpha)}{T \cdot 10^3} \right] \quad (2.5)$$

В ході розробки моделей виявлений вплив тугоплавких елементів (Ti, V, Mo, W та інших), який безумовно викликає науковий інтерес оскільки їх введення в металевий розплав значно підвищує жаростійкість, корозійну стійкість сплаву у порівнянні з рядовою сталлю, однак при цьому обмежуються технологічні умови плавки через характерні високі температури плавлення та існування кластерних областей у надліквідусних областях (рис. 2.5). Найбільш стійким до температурного впливу є кластери з сильним міжатомним зв'язком між компонентами розплаву. З даних рис. 2.5 до таких належить саме група тугоплавких елементів Ti, V, Mo, W, Re, Ta, а до легко руйнуючих лужноземельні метали – K, Na, Li.

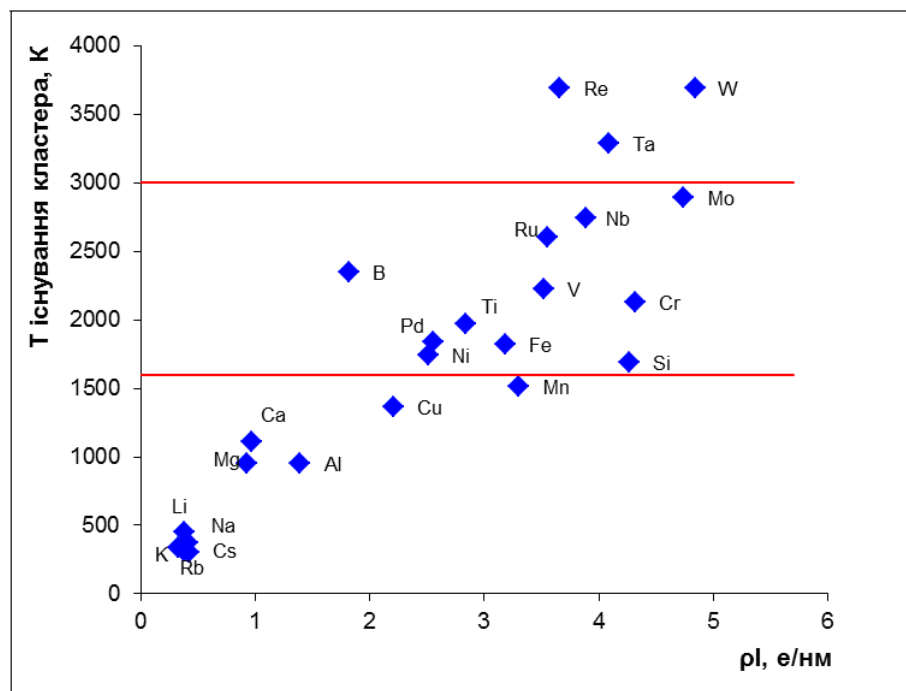


Рис. 2.5 – Залежність температури існування кластерів однокомпонентних металевих розплавів від параметра спрямованої зарядової щільності (ρ_l) по даним [12]

У роботі [87] автори зробили акцент на вплив легуючих зміцнювачів γ -твердого розчину на температурний режим процесів виплавки, а також запропонували прогнозу регресійну модель для жаростійких нікелевих сплавів (ЖНС), згідно з якою температури ліквідус та солідус обмежуються сумарним вмістом зміцнювачів. Однак навряд чи можна погодитись з простою сумою вказаних елементів - $\Sigma\gamma(\text{Mo+W+Ta+Re+Ru})$ при виборі модельного параметру у якості каркасу рівняння. Такий підхід являється недостатньо коректним та обґрунтованим, так як доля впливу кожного з легуючих елементів являється різною, а їх сума зрівнює ступінь їх впливу, тим самим не враховуючи хімічну індивідуальність металів. З метою аналізу працездатності заявленої авторами [87] моделі, були відібрані сплави з різним вмістом легуючої підсистеми: Mo, W, Ta, Re (табл. 2.6).

Табл. 2.6

Фрагмент хімічного складу легуючих підсистем (в мас. %) жароміцних нікелевих сплавів та параметри їх міжатомної взаємодії

Марка сплаву	Mo	W	Ta	Re	Z^Y , e	* $d_{\text{зар}}$, 10^{-1} нм	$\text{tg}\alpha$	ρ_{γ} , e/нм	T_S 10^3K	T_L 10^3K
CMSX-10	0,4	5	8	6	2,752	2,907	0,061	4,494	1,667	1,714
ЖС32	1	8,3	4	4	2,877	2,89	0,059	4,725	1,618	1,685
ЖС6К	4	5,1	0	0	2,733	2,853	0,054	5,078	1,538	1,619
ЖС6У	1,8	10,3	0	0	2,565	2,862	0,053	5,121	1,548	1,609
Rene N5	1,5	5	6,6	3	2,922	2,876	0,059	4,656	1,609	1,660
Rene N6	1,4	6	7,2	5,4	2,886	2,9	0,060	4,593	1,638	1,712
CM186LC	0,5	8	3	3	2,800	2,878	0,058	4,767	1,610	1,659
CM247LC	0,5	9,5	3,2	0	2,650	2,871	0,054	4,952	1,586	1,655
PWA 1480	0	4	12	0	2,381	2,886	0,058	4,589	1,623	1,676

* $d_{\text{зар}}$ – середньостатистична між'ядерна відстань у відповідній марці сплаву 10^{-1} нм

В результаті кореляційно-регресійного аналізу встановлено найбільш інформативні параметри з позиції прогнозування їх плавкості, такі як спрямована зарядова щільність загальної системи відповідного розплаву ($\rho_{\text{Ізар}}$) і $\text{tg}\alpha_\gamma$ - середньозважений параметр констант легуючої підсистеми γ -зміцнювачів твердого розчину (Mo, W, Re, Ta), який характеризує зміну радіусу іона від його заряду. Таким чином граничні температури – плавлення та кристалізації описуються рівняннями з точністю $R^2 \geq 0,9$:

$$T_L = 10^3 \times (1,195 - 0,112 \rho_{\text{Ізар}} + 9,198 \text{tg}\alpha_\gamma) \quad (2.6)$$

$$T_S = 10^3 \times (1,456 - 0,21 \rho_{\text{Ізар}} + 8,712 \text{tg}\alpha_\gamma) \quad (2.7)$$

Розроблені та запропоновані авторами роботи [87] моделі для прогнозування температур плавлення та кристалізації розплавів були додатково проєкцменовані на даних, що не ввійшли до досліджуваної вибірки, результати аналізу наведені у табл. 2.7.

Табл. 2.7

Дані прогнозних моделей для T_L та T_S для жароміцних нікелевих сплавів, які не ввійшли в висхідну вибірку

Марка сплаву	$T_{\text{Лексп}}$ °C	$T_{\text{Сексп}}$ °C	По моделям авторів роботи [61] $T_L; T_S = f(\Sigma\gamma)$		По розробленим моделям (2.6, 2.7) $T_L; T_S = f(\rho_{\text{Ізар}}, \text{tg}\alpha_\gamma)$	
			$T_{\text{Лрозрах}}$, °C	$T_{\text{Срозрах}}$, °C	$T_{\text{Лрозрах}}$, °C	$T_{\text{Срозрах}}$, °C
PWA – 1426	1381	1342	1393,69	1323,085	1402,265	1342,318
RENE – 142	1376	1338	1395,911	1326,598	1401,929	1341,688
PWA – 1484	1403	1350	1418,674	1362,603	1403,161	1343,998
RENE – N4	1341	1271	1375,924	1294,983	1363,616	1295,392
Похибка прогнозу, (%)			1,52	1,27	1,28	0,66

Як слідує з порівняльного аналізу, експериментальні та розрахункові значення добре узгоджуються між собою для обох моделей і мають високу точність. Однак поєднання параметрів $\rho_{\text{Ізар}}$ і $\text{tg}\alpha_\gamma$ слід розглядати у якості більш

повного опису структурних перетворень, оскільки враховуються параметри як загального складу марки сплаву та і підсистеми легуючих зміцнювачів.

Розроблені моделі також пройшли апробацію методом співставлення з спеціалізованим комплексом JMatPro при сприянні вчених Падеборнського університету (Німеччина) [82], що підтвердило їх адекватність для прийняття рішень по управлінню температурним режимом плавки. Слід зазначити, що для вибірки даних температур плавлення та кристалізації жароміцних нікелевих сплавів спостерігається значна неузгодженість розрахунків з використанням програми JMatPro (Рис. 2.6, Табл. 2.8).

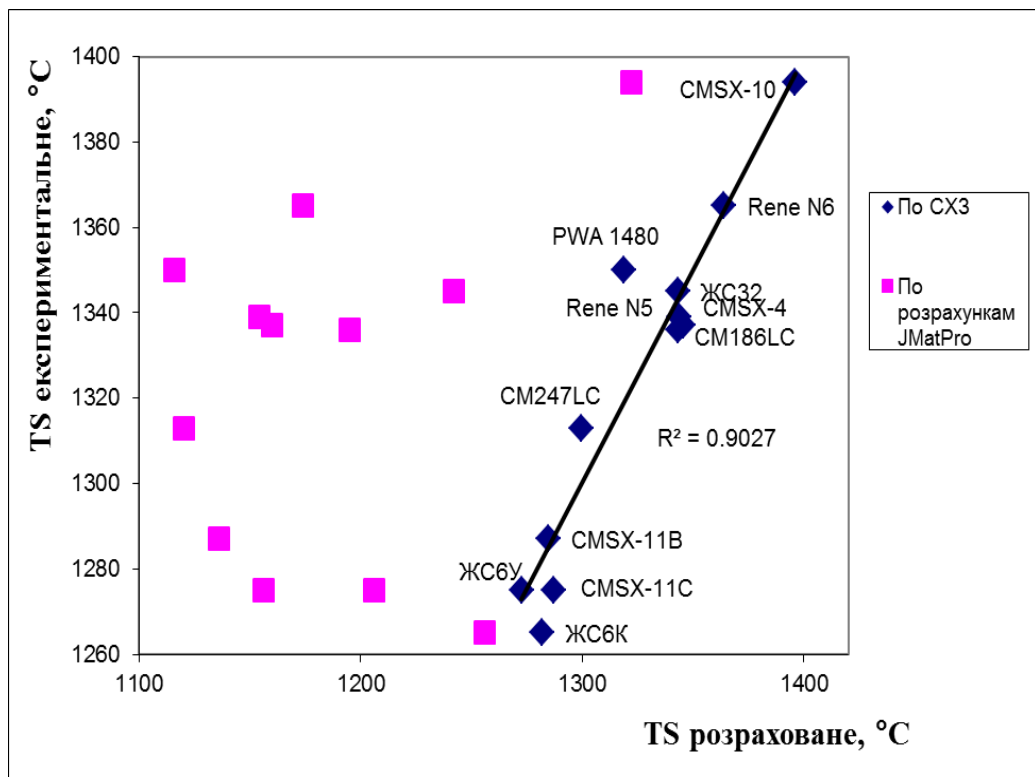


Рис. 2.6 – Порівняння експериментальних та розрахованих даних температур кристалізації жароміцних нікелевих сплавів за даними роботи [87]

Оцінка точності прогнозу жароміцних нікелевих сплавів

Марка сплаву	T _s експ. °C	T _s по CX3 °C	T _s по JMatPro °C
CMSX-10	1394	1396,06	1322
ЖС32	1345	1343	1242
ЖС6К	1265	1281,76	1256
ЖС6У	1275	1272,63	1206
Rene N5	1336	1343,42	1195
Rene N6	1365	1363,79	1174
CM186LC	1337	1345,52	1160
CM247LC	1313	1299,52	1120
PWA 1480	1350	1318,72	1116
CMSX-4	1339	1343,84	1154
CMSX-11B	1287	1284,88	1136
CMSX-11C	1275	1286,86	1156
Похибка прогнозу, %		0,66	10,30

У роботі [86] вченими також відмічена значна розбіжність при розрахунку температури солідус з використанням програмного комплексу JMatPro для нікелевих сплавів, зокрема для сплавів CW6MC та N3M складає 112 і 177 °C відповідно, що спричинене виходом за границі діапазону хімічних складів досліджуваних сплавів, для яких був розроблений цей програмний пакет заснований на модифікованому наближенні Шайла.

За аналогічною методикою концепції спрямованого хімічного зв'язку для жароміцних нікелевих сплавів розроблена модель для прогнозування щільності. Оскільки для жароміцних нікелевих сплавів надзвичайно важливим є збереження довготривалої високотемпературної експлуатації виробу, що забезпечується шляхом легування значною кількістю тугоплавких елементів, то у моделі додатково враховано вплив $tg\alpha_\gamma$, поряд з d и Z^Y , якими враховується хімічна єдність металевого розплаву.

$$\rho = 18,54 d + 13,75 tg\alpha_\gamma + 1,09 Z^Y - 47,26 \quad R^2 \geq 0,75 \quad (2.8)$$

Розроблена модель для прогнозування щільності ЖНС пройшла перевірку на даних [88-90], що підтвердило її математичну стійкість та

працездатність. Єфименко Г.Г. у праці «Сталь і альтернативні матеріали: аналіз і прогноз» відзначав, що конкурентом сталі по своїй суті являється алюміній та його сплави, які в подальшому можуть замінити значну частину ринку сталі. Але на сучасному етапі металургійної галузі алюміній не витіснив сталь, а став союзником, та часто використовується не тільки як розкислювач, але й для доведення металургійного розплаву за хімічним складом у якості компоненту комплексних лігатур.

Основним елементом матриці таких сплавів являється алюміній, для якого характерна мікронеоднорідна будова його металевого розплаву в області надліквідусних температур та описується параметрами міжатомної взаємодії, як це було показано раніше в роботі [23]. На основі даних про хімічний склад алюмінієвих сплавів [91] розраховані параметри міжатомної взаємодії згідно з основними положеннями концепції спрямованого хімічного зв'язку та встановлено найбільш інформативний параметр - ρ_l (Рис. 2.7).

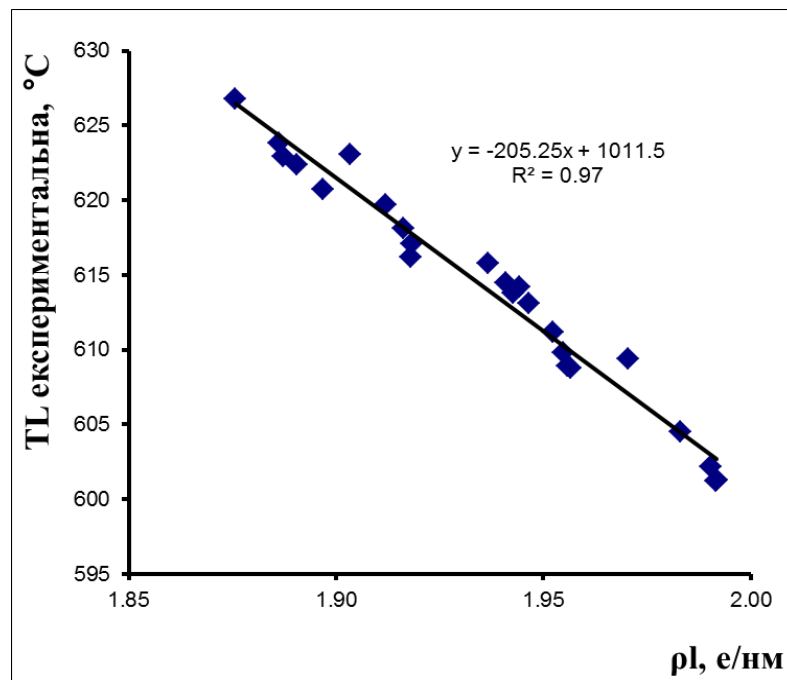


Рис. 2.7 – Залежність температури плавлення алюмінієвих сплавів параметру мікронеоднорідності - ρ_l

Таким чином модель для прогнозування плавкості алюмінієвих сплавів має вид: $T_L = -205,25 \cdot (\rho_l) + 1011,5$. На рис.2.8 відображений результат

порівняльного аналізу прогнозних значень отриманих по розробленій моделі з даними авторів [91] та з експериментальними показаннями, який показав високу точність прогнозу.

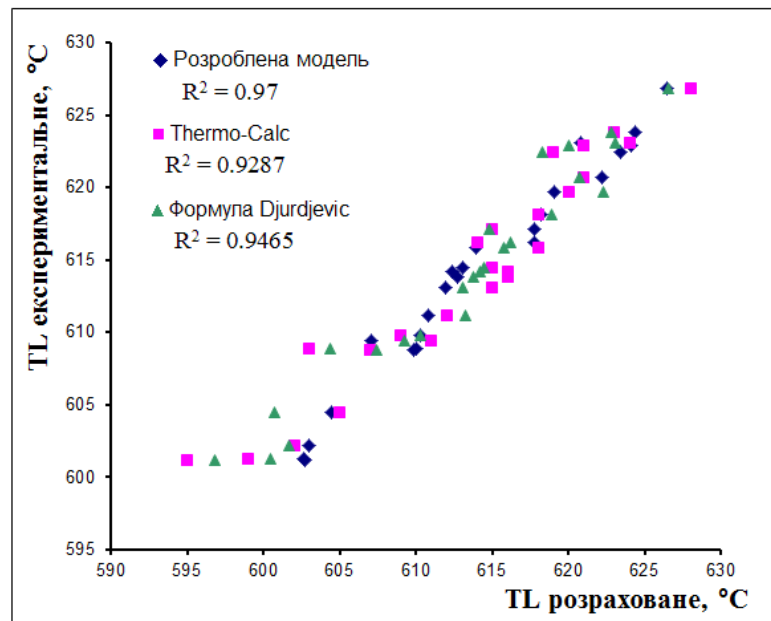


Рис. 2.8 – Порівняння прогнозних можливостей розробленої моделі, програмного комплексу Thermo-Calc, моделі Djurdjevic з експериментальними показаннями

Розбіжності в точності інших прогнозних методів (Thermo-Calc та формулы Djurdjevic) від запропонованої моделі визвані тим, що в них не враховані сили взаємодії між компонентами розплавів. Так, у формулі Djurdjevic та ін. авторів роботи [91] врахована тільки взаємодія між двома домінуючими елементами в бінарній системі Al-Si. При цьому інші можливі варіанти взаємодій компонентів розплавів упускаються, що і спричинило зниження точності прогнозу.

Ґрунтуючись на даних роботи [23], легкі метали магній та алюміній при однокомпонентному розплаві знаходяться майже в одній області по характеру мікронеоднорідності та мають подібну структуру моделі для прогнозування плавкості. Для магнієвих сплавів модель з коефіцієнтом детермінованості $R^2 = 0,9246$ представлена рівнянням типу: $T_L = - 1065,6 \cdot (\rho_1) + 1968,5$. По аналогії з алюмінієвими сплавами проведено порівняльний аналіз точності прогнозу

температури плавлення для магнієвих сплавів по розробленій моделі з існуючими підходами (рис. 2.9), який підтвердив її адекватність.

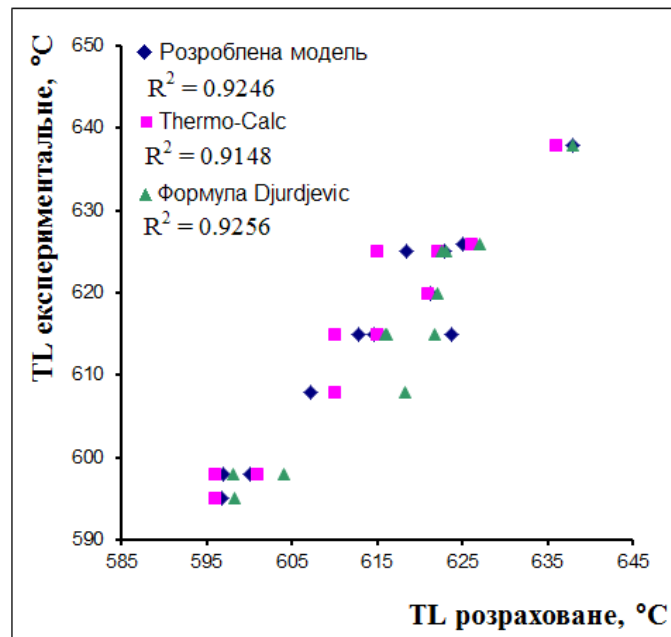


Рис. 2.9 – Порівняння експериментальних та розрахункових методів визначення температури плавлення магнієвих сплавів

Графічна інтерпретація порівняльного аналізу розрахованих значень по моделі на основі концепції спрямованого хімічного зв'язку і програми JMatPro з експериментальними даними T_L для алюмінієвих та магнієвих сплавів представлена на рис. 2.10.

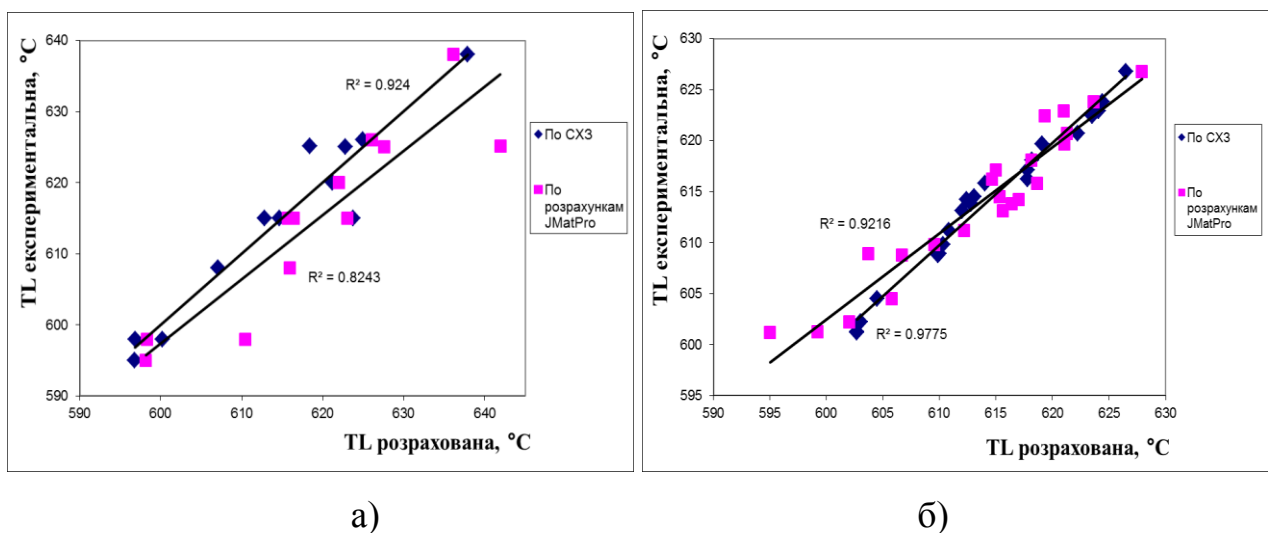


Рис. 2.10 – Зіставлення експериментальних та розрахованих значень температур плавлення магнієвих (а) та алюмінієвих (б) сплавів

На рис. 2.10.б слід зазначити високу точність прогнозу в області підвищених температур для алюмінієвих сплавів. У результаті проведених досліджень розроблена та сформована значна база моделей структурно-чутливих властивостей сталей та сплавів цільового призначення (залізобуглецеві, хромонікелеві, алюмінієві, магнієві та жароміцні нікелеві сплави), які базуються на концепції спрямованого хімічного зв'язку та фізико-хімічному моделюванні розплавів, як хімічно єдиної системи на рівні міжатомної взаємодії. Співставлення з відомими програмними комплексами та розрахунковими методами показують їх високу точність прогнозу, а в деяких випадках і значно кращі результати від існуючих підходів.

2.2 Прогнозування властивостей розплавів феросплавів

Феросплавна галузь України та її промислова потужність зосереджена на Нікопольському (НЗФ), Запорізькому (ЗЗФ) і Стахановському (СЗФ) феросплавних заводах, а також Побузькому феронікелевому комбінаті (ПФНК), продукція яких експортується в країни СНД, ЄС, Азії, Африки. Характерною особливістю вітчизняної феросплавної промисловості є орієнтація на значні власні природні мінерально-рудні поклади: марганцевої сировини - Орджонікідзівський та Марганецький ГЗК, кварцитові родовища для виробництва кременистих феросплавів - Овруцького, Банічеського, Толкачівського, Васильківського та ін., що переважно спрямовує галузь на випуск феромарганцю, феросиліцію, силікомарганцю. На початок ХХІ століття при оцінці світових запасів марганцевих руд у кількості 17,6 – 18,0 млрд. тон, на Україну приходить 21%, а найбільше у Африці – 63,7% [92].

Майже 70-80% з усіх виготовлених в Україні феросплавів поставляється на експорт і тільки 20-30% залишається на внутрішній металургійний ринок країни. Однак у зв'язку з не стабільною ситуацією на сході країни, де знаходиться Стахановський завод феросплавів (СЗФ), який є найбільшим виробником феросиліцію у галузі, спочатку відбулося скорочення його виробничих потужностей, а з другої половини 2014 р. повністю зупинено

виробництво. У той же час на світовому ринку феросплавної продукції відбувається підвищення вимог до якості феросплавів, що в основному, продиктовано вимогами сталеплавильного переділу та невпинно зростаючими потребами споживачів у нових сталях і сплавах цільового призначення з високими експлуатаційними показниками у готових металовиробах.

Таким чином були створені передумови для активного технічного переоснащення, модернізації та виробці нових науково-технологічних рішень на діючих заводах, з метою виробництва достатньої кількості конкурентоздатної феросплавної продукції не тільки для забезпечення потреб металургійної галузі країни, але й для утримання експортної динаміки.

Так, до шляхів вирішення сировинного навантаження різними підприємствами активізувалися процеси переплавки відпрацьованої сировини (відходів, шлаків, шлаків), які все ще були «багаті» за хімічним складом на вміст легуючих компонентів. З однієї сторони це був крок до безвідходного виробництва, однак з іншої точки зору значний вміст цінних легуючих елементів у відходах свідчив про недосконалість технологічного процесу, взаємодію феросплавів з вогнетривкими матеріалами футерівки, не раціональне використання легуючої ємності сталі та термодинамічного потенціалу феросплавів.

Ефективність процесів розчинення, засвоєння, рівномірність розподілу феросплавів при введенні у рідку сталь та процесах доведення в сталеплавильних агрегатах обумовлює її структуру, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості, а також техніко-економічні показники плавки та рівень екологічності виробництва. Отже, знання найважливіших теплофізичних, фізико-хімічних та термодинамічних характеристик феросплавів є запорукою високоточного прогнозування умов взаємодії добавок з рідкою сталлю, як показника якості і стоїть ця задача на порядку денному.

Значний внесок у дослідженні, як експериментальному так і пошуку наукового обґрунтування опису процесів взаємодії металургійних розплавів закладені у напрацюваннях видатних вчених: М.І. Гасіка [69], І.П. Казачкова

[93], А.І. Строганова [94], В.С. Ігнат'єва [95], В.А. Віхлевщук [96], В.І. Жучкова [97], Н.А. Ватоліна [98], С.Л. Макурова [99], В.Є. Власенка [100] та ін. Першочерговими фізико-хімічними властивостями феросплавів є температура плавлення (T_n , °С), щільність ($D \times 10^3$, кг/м³), окислюваність та теплофізичні характеристики - теплопровідність λ , Вт/м·К, теплоємність C , Дж/кг·К, теплота плавлення $Q_{пл}$, кДж/кг, коефіцієнт температуропровідності $\alpha \cdot 10^{-3}$, м²/с та інші.

Не зважаючи на значні успіхи науковців-дослідників, експериментальні методи визначення властивостей феросплавів все ще залишаються досить трудомісткими та обмежені техніко-конструкційними можливостями обладнання, що застосовується, а головне, з огляду на хімічну та структурну мікронеоднорідність добавок, яка існує у високотемпературних надліквідусних областях, не завжди дозволяють отримати адекватні результати досліджень для подальшого аналізу.

У той же час відомі розрахунково-прогнозні методи, які застосовуються для феросплавних розплавів потребують уточнень. Оскільки не здатні охопити повний хімічний склад феросплаву та часто нехтують малими концентраціями компонентів сплаву. Також при їх використанні слід враховувати, що похибка прогнозу спричинена вибором у якості підґрунтя при їх розробці даних по двухкомпонентним металургійним системам. Таким чином, особливий практичний та науковий інтерес представляють оперативні методи визначення та прогнозування властивостей багатоконпонентних металевих розплавів феросплавів з використанням сучасних інформаційних технологій та врахування усіх складових елементів розплаву.

По аналогії з прогнозуванням металевих розплавів сталей, яке розглянуто вище у якості відправних положень при моделюванні феросплавних багатоконпонентних розплавів обрана концепція спрямованого хімічного зв'язку розроблена Приходько Е.В. Нижче буде розглянуто багатоконпонентні феросплави з позицій сил міжатомного зв'язку на основі експериментальних даних робіт [101-103]: феросиліцію, феромарганцю, феросилікомарганцю та

деякі комплексні феросплави, як можливість для розширення номенклатури легуючих, модифікуючи та рафінуючи добавок при доведенні сталі на УВП.

Унікальність феросиліцію полягає у тому, що він виконує не тільки легуючу функцію при доведенні сталі, а й активно використовується у процесах розкислення. У табл.2.9 наведені найбільш часто вживані марки феросиліцію в металургійній промисловості, хімічний склад та комплекс їх основних властивостей.

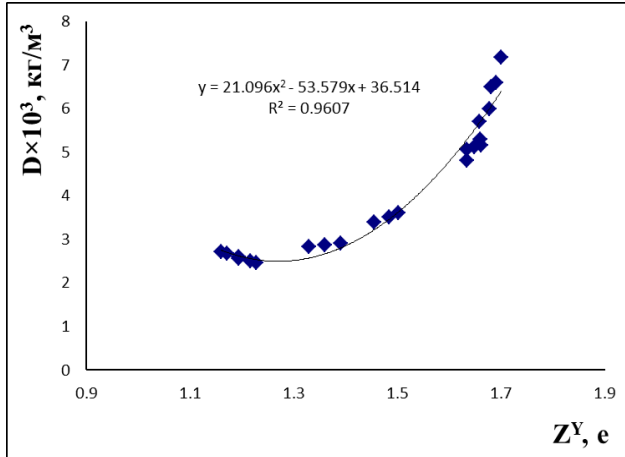
Табл. 2.9

Хімічний склад та властивості феросиліцію [101]

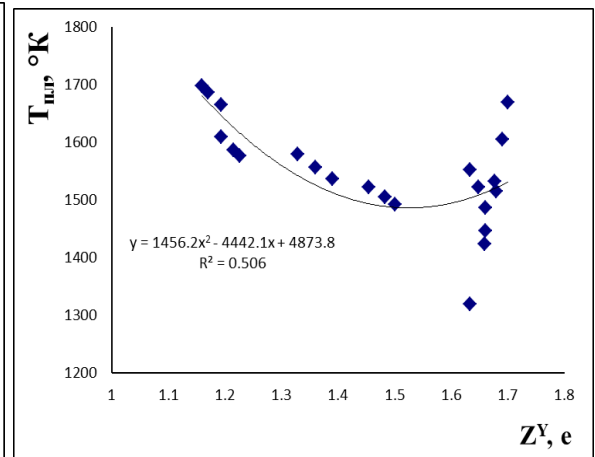
Марка	Хімічний склад				$T_{пл}$	$D \times 10^3$,	$C_{тв}$	λ	Q	ρ	σ
	Si	C	Mn	Al	°K	кг/м ³	Дж/кгК	Вт/ м×К	кДж/кг	мОм×м	МПа
ФС20	19	0,4	0,5	1	1320	4,8	549	34,6	926	4,68	99,2
	21	0,6	0,7	1	1424	5,7	563	33,9	965	4,76	97,9
	23	0,8	1	1	1515	6,5	577	33,3	1001	4,9	96,2
ФС25	23	0,22	0,4	1	1446	5,3	629	30,1	858	3,08	103,8
	25	0,4	0,6	1	1532	6	641	29,5	895	3,27	102
	27	0,6	0,8	1	1605	6,6	650	29,1	938	3,64	99,5
	29	0,8	1	1	1669	7,18	655	28,7	983	4,08	97
ФС45	41	0,02	0,02	2	1486	5,15	669	28,5	1078	7,47	75,5
	44	0,06	0,25	2	1522	5,12	691	26,4	1094	7,76	73,9
	47	0,1	0,5	2	1552	5,05	710	24,3	1114	8,13	72,1
ФС65	63	0,03	0,2	2,5	1492	3,6	700	19	1342	13,2	51,3
	65	0,07	0,3	2,5	1505	3,5	701	17,8	1368	13,7	50
	68	0,1	0,4	2,5	1522	3,4	704	16,9	1403	14,4	48,4
ФС75	74	0,03	0,08	2,5	1536	2,9	710	16	1461	15,6	45,7
	77	0,07	0,15	2,5	1557	2,86	706	12,1	1502	16,3	44,4
	80	0,1	0,3	2,5	1579	2,82	703	8,7	1543	17	43,5
ФС90	89	0,02	0,02	2,8	1576	2,47	653	6	1705	20	36,6
	90	0,02	0,1	2,8	1587	2,49	652	5,4	1417	20,16	36,7
	92	0,03	0,2	2,8	1609	2,55	646	4,2	1745	20,56	36,8
ФС92	92	0,01	0,2	2,5	1665	2,6	685	1,4	1688	19,39	42,2
	94	0,01	0,2	2,5	1687	2,67	679	0	1716	19,79	42,3
	95	0,01	0,2	2,5	1698	2,71	675	0	1731	20	42,4

тут $T_{пл}$, °K – температура плавлення; $D \times 10^3$, кг/м³ – густина; $C_{тв}$, Дж/кгК – теплоємність; λ , Вт/ м×К – теплопровідність; Q , кДж/кг – теплота плавлення; ρ , мОм×м – питомий електроопір; σ , МПа – тимчасовий опір.

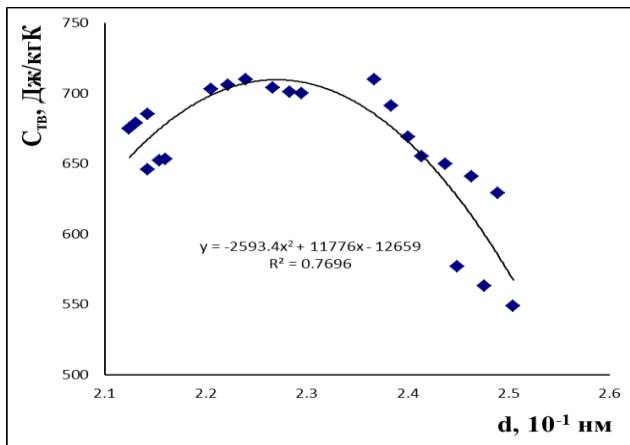
Аналіз взаємозв'язків властивостей феросиліцію та параметрів міжатомної взаємодії (рис.2.11) дозволив встановити, що у деяких випадках достатньо одного модельного параметру для високоточного прогнозу, на відміну від моделей запропонованих у роботі [101], математична стійкість яких по кількості показників викликає сумніви для оперативного використання.



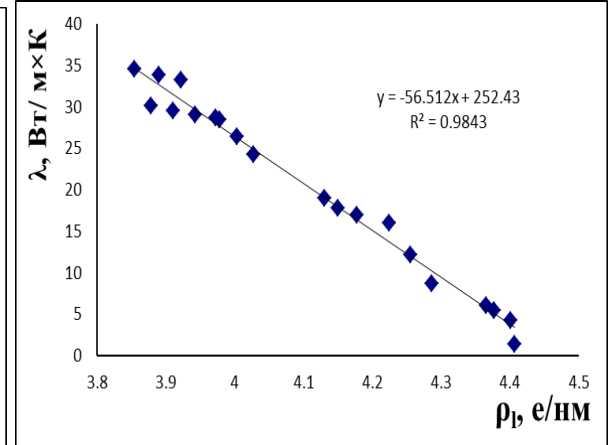
а)



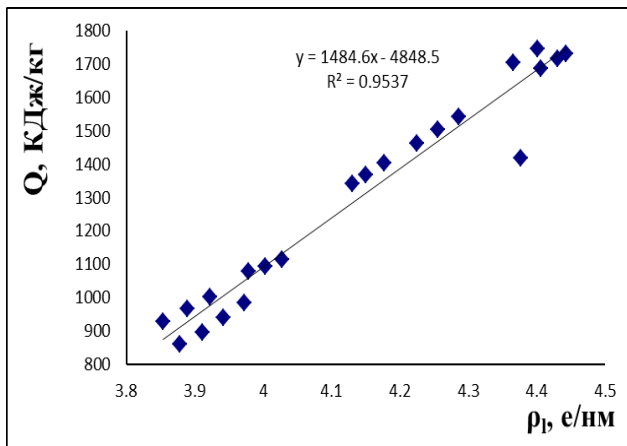
б)



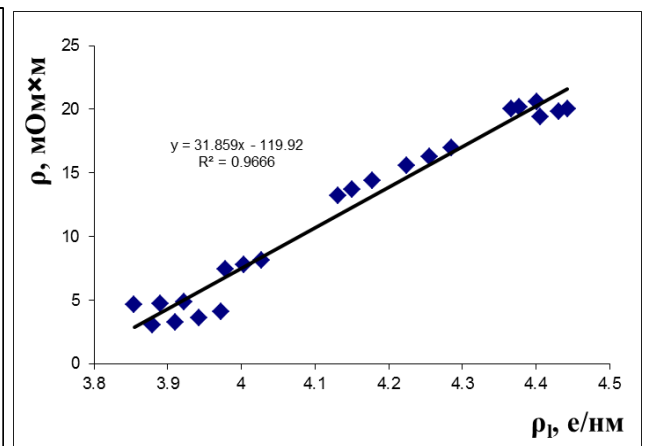
в)



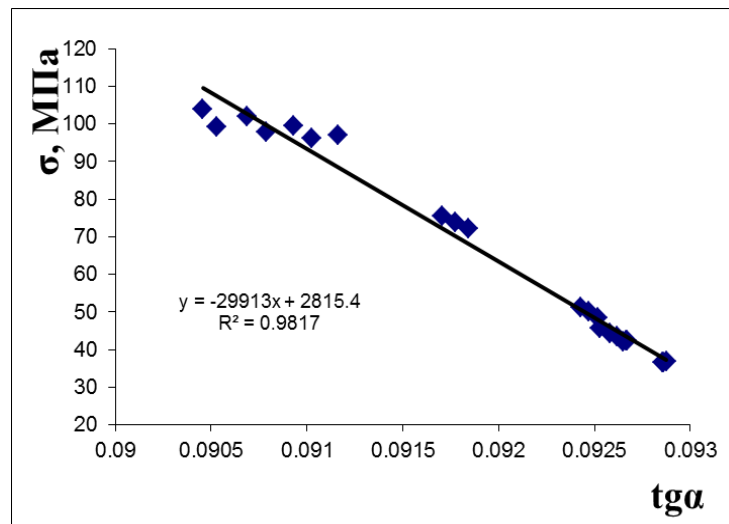
г)



д)



и)



е)

Рис. 2.11 – Взаємозв'язок параметрів міжатомної взаємодії з комплексом фізико-хімічних та теплофізичних властивостей феросиліцію

Значення щільності промислових феросплавів для ефективного протікання реакцій взаємодії на границі розділу фаз «метал-добавка» повинні бути наближені до щільності металевого розчину в який вводиться добавка (зазвичай на рівні 5000-7000 кг/м³). До таких належать ФС20, ФС25, ФС45, які займають верхнє положення на рис.2.11а та щільність, яких лімітується зарядовим станом системи Z^Y . У той же час, для марок ФС90, ФС92 низькі значення параметру Z^Y до 1.3 (рис.2.11а), які спричинені наближенням цих розплавів до моносплаву по вмісту кремнію та низька щільність приведуть до їх впливання над металевим розплавом сталі, активного окислення та низького коефіцієнту засвоєння провідного елемента.

Теплоємність феросплаву, яка відображає кількість тепла, що витрачається на його нагрівання повинна забезпечувати мінімальне охолодження рідкої сталі при його введенні. З рис. 2.11в видно, що при збільшенні середньостатистичної між'ядерної відстані d відбувається ослаблення зв'язків між взаємодіючими атомами розплаву, а отже у такої

системи немає необхідності у додатковому нагріванні для розплавлення та ступінь охолодження металу буде мінімізований.

На рис. 2.11 г, г, д спостерігається збереження впливу на теплопровідність, теплоту плавлення та питомий електроопір відповідно спадковості, а саме мікронеоднорідності вираженої параметром ρ_1 . З збільшенням значення параметру ρ_1 знижується теплопровідність розплаву (рис.2.11г) оскільки утворюються стійкі кластерні угруповання, для яких необхідно докласти значну кількість теплоти плавлення (рис.2.11г), щоб гомогенізувати систему, адже для них характерний високий електроопір (рис.2.11д) створений сильними міжчастковими зв'язками.

Тимчасовий опір, який відповідає найбільшому навантаженню, що передує руйнуванню для феросиліцію (рис.2.11е) знижується зі збільшенням вмісту кремнію та алюмінію у матриці розплаву, що описується параметром міжатомної взаємодії - $\text{tg}\alpha$. Аналіз вибірки даних показав (рис.2.11е), що для марок ФС20 та ФС25 характерний високий тимчасовий опір до 110 МПа, середню зону займає марка ФС45, а на нижньому рівні марки ФС65, ФС75, ФС90, ФС92. Враховуючи інформативність параметрів міжатомної взаємодії сформовані моделі для прогнозування властивостей феросиліцію мають вид:

$$T_{\text{пл}} = -4781,24 + 931,23Z^Y + 1199,304\rho_1 \quad R^2 = 0,6488; \quad D = 21,096(Z^Y)^2 - 58,579Z^Y + 36,514 \quad R^2 = 0,9607; \quad C_{\text{ТВ}} = -2593,4(d)^2 + 11776d - 12659 \quad R^2 = 0,7696; \\ \lambda = -56,512\rho_1 + 252,43 \quad R^2 = 0,9843; \quad Q = 14846\rho_1 - 4848,5 \quad R^2 = 0,9537; \quad \rho = 31,859\rho_1 - 119,92 \quad R^2 = 0,9666; \quad \sigma = -29913\text{tg}\alpha + 2815,4 \quad R^2 = 0,9817.$$

Феромарганець у сталеплавильному переділі є безумовним лідером при розкисленні сталі, однак також використовується і для її легування в залежності від поставлених вимог замовника до металопродукції. Уваги заслуговує ряд досліджень у яких вченими відзначається, що марганець, який надходить у сталеплавильний агрегат завдяки високій спорідненості до сірки може утворювати сполуки типу MnS , та бути десульфуратором. При цьому на даний час однозначної думки у наукових колах немає і питання залишається дискусійним: чи дійсно марганець десульфуратор, чи тільки виконує

транспортну функцію для сірки, доставляючи її до сполук кальцію, які у свою чергу вже переводять сірку у шлак як з'єднання CaS. Така двояка поведінка марганцю може відобразитись у подальшому на коефіцієнтах розподілу його між металом та шлаком, а отже і оцінці його цільової ефективності.

Марки феромарганцю відрізняються за вмістом провідного елементу у матриці розплаву та зазвичай у вітчизняній промисловій практиці використовують ФМн78, зокрема в технологічних схемах виробництва на заводах ПАТ «ДМК», ПАТ «Дніпроспецсталь» та інших. На ряду з вказаними вище феросплавами застосовують також феросилікомарганець, який в Україні виробляється чотирьох марок та представляє собою сплав марганцю, кремнію, заліза, вуглецю з домішками у вигляді сірки та фосфору [104]. Через додаткове внесення в металеву ванну шкідливих домішок обмежується кількісне використання ферросилікомарганцю, що можливо компенсувати паралельним додаванням феромарганцю та десульфуруючими, дефосфоруючими кампаніями по ходу плавки.

З метою фізико-хімічного моделювання були об'єднані репрезентативні вибірки даних для феромарганцю і феросилікомарганцю, оскільки вони близькі по вмісту марганцю та показникам щільності (рис.2.12а), що говорить про подібність будови їх розплавів. На основі основних положень концепції спрямованого хімічного зв'язку та встановлених залежностях між параметрами міжатомної взаємодії з властивостями феросплавних розплавів отримані аналітичні вирази, які мають вид: $T_{пл} = 10^3[-26,71+4,01d+4,52\rho_1]$ $R^2 = 0,70$; $D = f 10^3[2,06-0,39Z^Y-0,31d]$ $R^2 = 0,763$; $C_{тв} = 10^3[-9,22-0,53 Z^Y+1,43d+1,82\rho_1]$ $R^2 = 0,874$; $\lambda = 10^3[0,65-0,19\rho_1-0,081d+4,25tg\alpha]$ $R^2 = 0,870$; $Q = 10^3[1,81+0,89Z^Y-33,5tg\alpha]$ $R^2 = 0,95$; $\rho = -10,33-6,01Z^Y+10,35\Delta d+5,83\rho_1$ $R^2 = 0,917$; $\sigma = 10^3[1,02+0,068Z^Y-0,61\Delta d-0,27\rho_1]$ $R^2 = 0,7578$.

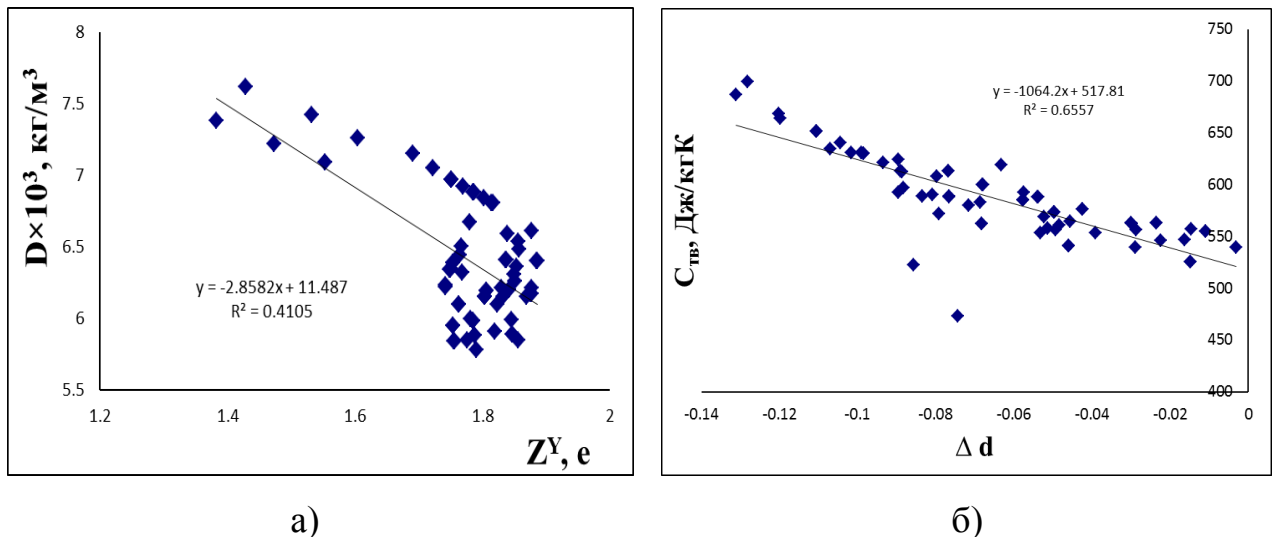


Рис. 2.12 - Взаємозв'язок параметрів міжатомної взаємодії з щільністю (а) та теплоємністю (б) феромарганцю і феросилікомарганцю

Оскільки час плавлення є однією з важливих характеристик феросплавів, яка дозволяє визначити як ступінь ефективності їх засвоєння, так і розподілу провідних елементів сплаву в залізовуглецевих розплавах, проведено аналіз взаємозв'язків параметрів міжатомної взаємодії з часом плавлення марганецьвмісних феросплавів (табл.2.10), який дозволив встановити, що найбільш інформативним є параметр мікронеоднорідності ρ_l (рис.2.13), який враховує кластероутворення в металевих розплавах.

Табл.2.10

Хімічний склад та параметри міжатомної взаємодії марганецьвмісних феросплавів по даним роботи [106]

№	Феросплави*	Хімічний склад, % мас.					Модельні параметри			
		Mn	V	Si	Nb	Al	Z^Y	d	tg α	ρ_l
1	ФМн20Нб	20,0	—	—	20,0	—	1,8606	2,9337	0,0834	3,5900
2	ФМн30Нб	30,0	—	—	17,5	—	1,9198	2,9318	0,0832	3,5947
3	ФНбСАМн5	5,0	—	11,4	17,1	16,6	1,7718	2,7315	0,1053	3,2781
4	ФНбСАМн15	15,0	—	10,2	14,9	15,3	1,8294	2,7518	0,1037	3,2934
5	ФНбСАМн30	30,0	—	8,4	12,3	12,6	1,8878	2,7793	0,1004	3,3447
6	ФС26Вд9Мн5	5,0	9,5	26,5	—	—	1,8361	2,5315	0,0879	3,9098
7	ФС25Вд9Мн10	10,0	9,0	25,0	—	—	1,8737	2,5515	0,0876	3,8909
8	ФС26Вд9МнТи3	4,8	9,2	26,0	—	—	1,8606	2,5509	0,0878	3,8827
9	ФС25Вд9МнТи3	4,9	8,9	25,2	—	—	1,8853	2,5721	0,0877	3,8545
10	ФМн50Вд10	50,0	10,0	3,0	—	—	1,9428	2,8481	0,0838	3,6425

* Решта залізо. Сплав №8 і №9 містять відповідно 3 та 6% Ті

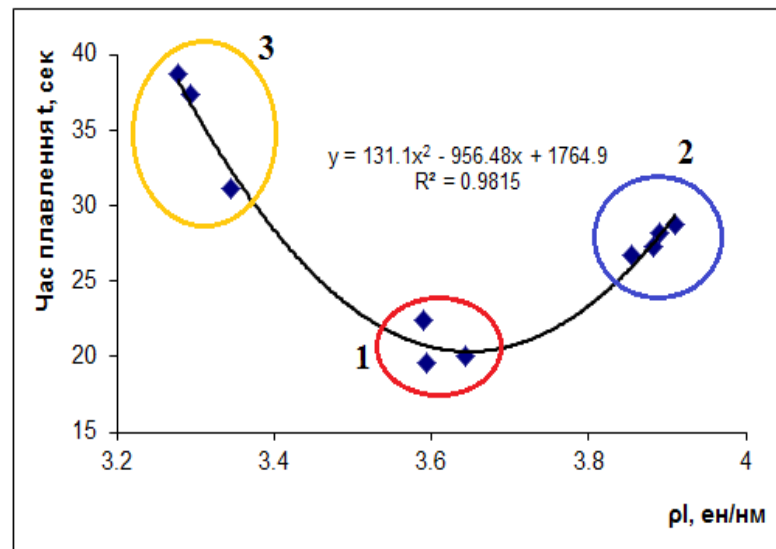


Рис. 2.13 – Залежність часу плавлення комплексних марганецьвмісних феросплавів від спрямованої зарядової щільності

З рисунку видно, що оптимальними комбінаціями будуть марганецьвмісні феросплави в області 1 – ρ_l від 3,5 до 3,7 ен/нм з найменшою тривалістю плавлення, що свідчить про слабкі міжкластерні зв'язки у феросплаві та високу активність сполучення з металевим розплавом при обробці на УКП. Область 2 має більший час плавлення марганецьвмісних феросплавів, адже у ньому додатково присутній ванадій, який по своїм фізико-хімічним особливостям належить до тугоплавких елементів та зміцнює міжатомні зв'язки у розплаві. Третя зона відрізняється зміцненням матриці сплаву ніобієм до 18% та необхідністю більш тривалої температурної та часової витримки для розірвання стійких зв'язків між атомами і утворення однорідного металевого розплаву.

Пошук шляхів врахування впливу мікронеоднорідності розплавів на їх властивості залежить від обраної для аналізу теорії, концепції, моделі будови металевого розплаву. Так, наприклад, в роботі [105] запропоновано використовувати надлишкові параметри (ΔZ^Y , Δd) за якими оцінювали ступінь відмінності процесів взаємодії в розплавах, як хімічно єдиних системах від аналогічних параметрів, властивих механічним сумішам. Ці параметри виявилися ефективними для ніобійвмісних феросплавів. У роботі [106] більш

детально показано, що зміна часу повного розплавлення різних груп комплексних феросплавів описуються наступними рівняннями:

Для марганецьвмісних феросплавів:

$$\tau, c = f(\rho_l) \quad R^2 = 0,982$$

Для ванадійвмісних феросплавів:

$$\tau, c = f(\rho_l, \operatorname{tg} \alpha) \quad R^2 = 0,692$$

Для ніобійвмісних феросплавів:

$$\tau, c = f(Z^Y, d, \Delta Z^Y, \Delta d) \quad R^2 = 0,725$$

Для борвмісних феросплавів:

$$\tau, c = f(\rho_l, d) \quad R^2 = 0,903$$

Враховуючи вищевикладене сформований блок одержаних закономірностей для прогнозування фізико-хімічних, теплофізичних властивостей розплавів сталей, сплавів та феросплавів, який покладено в основу алгоритму прогнозування закономірностей розподілу елементів при доведенні сталі на УКП.

Результати даного розділу опубліковані у роботах [81, 82, 84, 85, 106].

2.3 Висновки до розділу 2

1. З позиції концепції спрямованого хімічного зв'язку розглянуті металеві розплави залізовуглецевих та хромонікелевих сталей, алюмінієвих, магнієвих, жароміцних нікелевих сплавів з залученням інтегральних параметрів міжатомної взаємодії та розроблені аналітичні залежності для прогнозування їх основних фізико-хімічних властивостей (температури плавлення, кристалізації, в'язкості, щільності).

2. Проведена експертна оцінка розроблених моделей у порівнянні з існуючими підходами та провідними спеціалізованими комп'ютерними програмами, що підтвердило їх стійкість та працездатність, а в деяких випадках показали значно кращі результати прогнозування.

3. У ході генерації структури моделей для металевих розплавів виявлений значний вплив мікронеоднорідності фактично для всіх багатокomпонентних

систем, що підтверджує ідею про спадковість будови та враховано параметром ρ_1 сплаву.

4. З метою формування фізико-хімічних передумов для оцінки ефективності розподілу легуючих, рафінуючих та модифікуючих добавок розроблені оперативні моделі на основі експериментальних даних вітчизняних марок феросплавів для прогнозування їх провідних фізико-хімічних та теплофізичних властивостей.

5. Розроблені моделі для металургійних розплавів являються блоковими складовими алгоритмічного і програмного забезпечення для подальшої оцінки ефективності розподілу елементів в системі «метал-шлак-добавка».

РОЗДІЛ 3

ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШЛАКОВИХ РОЗПЛАВІВ ПО СХЕМІ «СКЛАД-СТРУКТУРА-ВЛАСТИВОСТІ»

3.1 Роль шлакових розплавів у формуванні властивостей сталі

На сучасному етапі розвитку металургійної галузі завдяки накопиченому значному експериментальному й практичному досвіду науковців-металургів шлакові розплави все менше асоціюються лише з поняттям відходів виробництва сталі чи чавуну, а стають повноправною важливою складовою фізико-хімічного процесу виплавки якісної металопродукції. Джерела утворення шлаку можуть бути «природними» - забруднення шихти піском чи брудом (SiO_2 , Al_2O_3), в результаті окислення складових металеві частини шихти (SiO_2 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , MnO), з оксидів футерівки агрегату (MgO , SiO_2 , Cr_2O_3), руди (MnO_2 , FeO , Fe_3O_4), або «штучними» - спеціально наведений шлак за допомогою плавикового шпату, вапна, вапняку (CaCO_3 , CaO , Al_2O_3 , CaF_2) [107, 108]. Провідні функції шлакового розплаву полягають у відділенні металеві шихти від руди, видаленні шкідливих домішок (сірка, фосфор та інші), зменшенні вмісту розчинених у металевому розплаві газів (газонасиченості), доведенню за хімічним складом сталі, що впливає на формування механічних, фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик готової продукції.

Шлакова обробка металургійних розплавів по ефективності впливу на властивості металу та простоті прийняття технологічних рішень являється найбільш універсальним засобом отримання високоякісної конкурентоздатної металопродукції [109]. Так, наприклад, реакція дефосфорації металу (3.1) лише за участі оксиду заліза є малоефективною, тому для підвищення переходу фосфору у шлакову фазу застосовують кальційвмісні добавки (3.2-3.3).





Додаткове застосування плавикувального шпату сприяє розрідженню густого шлаку та підвищує активність CaO, однак одночасно здорожчує вартість плавильної кампанії. Присадки шлакоутворюючих сумішей з CaF₂ викликали неоднозначність у своїй ефективності та дискусійність даного питання не вщухає у провідних науково-дослідних школах і досі. Як показує досвід зарубіжних країн, де вперше з'явилися установки ківш-піч, у якості рафінувального шлаку застосовують, як правило, шлакові системи типу CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO, при цьому їх склад відрізняється у залежності від класу сталей (спокійні чи розкислені алюмінієм).

У роботі [110] автори не рекомендують застосовувати у складі шлакоутворюючих рафінуючих сумішей фторид кальцію, через те, що:

- даний компонент являється відносно дорогим матеріалом та під дією високих температур CaF₂ випаровується, а його летючі пари є шкідливими як для людини, так і для навколишнього середовища, та їх утилізація пов'язана з значними витратами на вентиляційне та очисне обладнання для металургійного цеху;

- автори наголошують на тому, що фторид кальцію не являється десульфуратором, а виконує лише функцію розріджувача шлаку;

- CaF₂ призводить до зниження стійкості футерівки.

У той же час всесвітньо відома фірма Даніелі [110], яка займає третє місце за величиною постачання устаткування та установок для металообробної промисловості, рекомендує використовувати фторид кальцію у кількості 5 – 10% (мас.%) для обробки сталі, яку розкислюють тільки кремнієм та рекомендує наступний оптимальний склад рафінувального шлаку (масові частки, %): 58-62 CaO; 8-10 SiO₂; 6-8 MgO; 20-25 Al₂O₃; < 0,5 FeO; 0,13 – 0,15 MnO. Аргументують виробники дане технологічне рішення потребою створення умов для більш активного перемішування розплаву або у разі недостатнього розчинення вапна.

Мікадзе О.Ш. у своїх дослідженнях [111] приводить порівняльну характеристику застосування шлакоутворюючих сумішей на основі $\text{CaC}_2 + \text{CaF}_2$, $\text{CaC}_2 + \text{CaF}_2 + \text{MAS84C4}$ та без CaF_2 , яка також свідчить на користь відмови від використання CaF_2 . Автор відзначає, що при використанні ШУС, які не містять CaF_2 процес рефосфорації суттєво уповільнюється та вже після 6 хв., обробки розплаву вміст фосфору в металі практично не збільшувався, а на плавках з частковою заміною CaF_2 величина ступеню рефосфорації залишається доволі суттєвою. При збільшенні долі комплексного сплаву MAS84C4 , який складається з, %(мас.): Mn – 32; Si – 22; Al – 30; Ca – 4; eMe(Mg+Zn+Ni) – 6,30; P – 0,02; S – 0,008; C – 0.11 та виплавлений з відходів хімічної та металургійної промисловості і повному виключенні зі складу суміші фториду кальцію, підвищується ступінь дефосфорації в інтервалі температур 1510 – 1600°C (рис. 3.1).

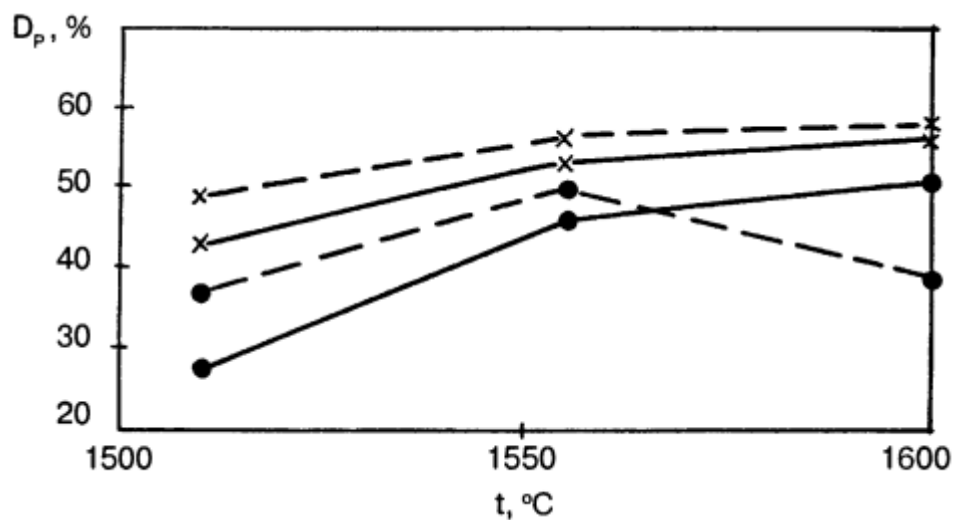


Рис. 3.1 – Залежність ступеню дефосфорації розплаву (25% Cr) від температури його обробки після 5 хв (—) та після 10 хв (- - -) обробки. Кількість ШУС: 3% від маси металу. Склад ШУС: • – 50% CaC_2 , 25% CaF_2 , 25% MAS84C4 ; × – 50% CaC_2 , 0% CaF_2 , 50% MAS84C4 [111]

Запропонована Мікадзе О.Ш. [111] шлакоутворююча суміш MAS84C4 суттєво розкислила високолеговану хромом сталь, та дозволила знизити перехід Cr у шлакову фазу.

Шлакоутворююча суміш без застосування павикового шпату, як такого, що призводить до спінення та викидів шлаково-металевого розплаву запропонована у роботі [112] з наступним складом, мас. %: металевий алюміній Al_{met} – 8-18%; оксид кремнію SiO_2 – 2-6%; оксиди лужноземельних металів K_2O+Na_2O – 1-3%; оксид кальцію CaO – 10-55%; оксид алюмінію Al_2O_3 – 22-53%, при вологості не більше 2%. Основний практичний ефект, який відзначають автори [112] від використання шлакоутворюючої суміші такого складу полягає в підвищенні технологічної цінності вапна (оксиду кальцію CaO) при десульфурзації металу, що забезпечується високим розріджувальним впливом на частки вапна оксиду алюмінію, а також оксидів натрію та калію. Однак значною незручністю даної суміші є необхідність в особливому її транспортуванні, оскільки при вологості більше ніж 2% механічна міцність сформованих з неї брикетів зменшується і вони легко руйнуються при процесі збереження, транспортування та введення (завантаження) у агрегат ківш-піч.

З метою скорочення тривалості формування рафінувального шлаку та заміни зарубіжного дороговартісного CaF_2 вітчизняною українською сировиною авторами робіт [113-114] у якості альтернативи запропоновано включити до складу шлакоутворюючої суміші природний лужний алюмосилікат, зокрема пегматит Єлісеєвського родовища. Запропонований авторами пегматит містить у собі лужні з'єднання Na_2O та K_2O , які при взаємодії із складовими шлаку значно понижують температуру плавлення шлакоутворюючої суміші вапно+пегматит ($1342^\circ C$) у порівнянні з плавиковим шпатом+вапно ($1363^\circ C$), що сприяє прискоренню процесів розчинення вапна, зниженню в'язкості та забезпеченню відносної стабільності хімічного складу шлакового розплаву. Експериментально-дослідне опробування такого підходу проведено авторами у рамках заводу ПАТ «ДНІПРОСПЕЦСТАЛЬ», яке підтвердило, що заміна CaF_2 у межах 50-80% на пегматит є економічно доцільною та підвищує чистоту сталі від неметалевих включень - відсутністю силікатів та низьким балом по сульфідним з'єднанням.

Для отримання високочистої сталі по вмісту сірки також застосовують шлакоутворюючі суміші, однак присадки оксидів марганцю, магнію та плавикового шпату термодинамічно недоцільні у діапазоні температур 1400-1500°C (табл. 3.1), оскільки протікання даних реакцій взаємодії не можливе по показанням параметру енергії Гіббса ($\Delta G \geq 0$). Слід зазначити, що марганець виконує роль десульфуратора до 1300°C, а надалі роль вивідника сірки з металевої фази у шлакову систему бере на себе CaO.

Таблиця 3.1

Термодинамічні властивості реакцій десульфурації

Реакція	ΔH , kcal	ΔS , cal/ K	ΔG , kcal	K	Log (K)
1400 °C					
$\text{FeS} + \text{MgO} = \text{MgS} + \text{FeO}$	17,974	0,264	17,532	5,125E-003	-2,290
$\text{FeS} + \text{MnO} = \text{MnS} + \text{FeO}$	-2,590	-1,715	0,280	9,193E-001	-0,037
$\text{FeS} + \text{CaF}_2 = \text{CaS} + \text{FeF}_2$	30,363	-0,594	31,357	8,013E-005	-4,096
$\text{FeS} + \text{CaO} = \text{FeO} + \text{CaS}$	-4,588	-1,417	-2,218	1,949E+000	0,290
1500 °C					
$\text{FeS} + \text{MgO} = \text{MgS} + \text{FeO}$	18,257	0,428	17,498	6,969E-003	-2,157
$\text{FeS} + \text{MnO} = \text{MnS} + \text{FeO}$	-2,409	-1,610	0,446	8,811E-001	-0,055
$\text{FeS} + \text{CaF}_2 = \text{CaS} + \text{FeF}_2$	23,048	-4,920	31,772	1,212E-004	-3,916
$\text{FeS} + \text{CaO} = \text{FeO} + \text{CaS}$	-4,298	-1,248	-2,085	1,807E+000	0,257

ΔH – ентальпія; ΔS - ентропія; ΔG – енергія Гіббса; K – константа рівноваги.

Оцінка впливу оксидів магнію на ефективність процесів видалення сірки досліджена недостатньо та потребує всебічного розгляду поставленої задачі. Наприклад, на думку авторів роботи [115] MgO є оксидом, який тормозить протікання термодимічного процесу десульфурації, та може виступати як понижувач сіркопоглинаючої здатності ШУС (шлакоутворюючої суміші). У той же час в роботі [116] відзначена позитивна роль MgO при вмісті в ШУС до 12% не як безпосереднього десульфуратора, а як допоміжного інгредієнту, який сприяє підвищенню активності CaO та зниженню температури ліквідуса

синтетичного шлаку на 65°C, що зменшує енергетичні затрати, пришвидшує взаємодію часток між собою та зменшує тривалість виплавки.

Особливої уваги заслуговує робота [117] в якій автори привели результати хімікомінералогічного аналізу складу фаз у трьохкомпонентній системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з 10% CaF_2 (рис.3.2), які свідчать про пасивність CaF_2 у реакціях мінералоутворення та його функції депомелізатора, зокрема по відношенню до ланцюгових зв'язків $\text{Si}:\text{O}:\text{Si}$, що призводить до підвищення концентрації кисню, а отже перерозподілу окислювальної здатності шлакового розплаву.

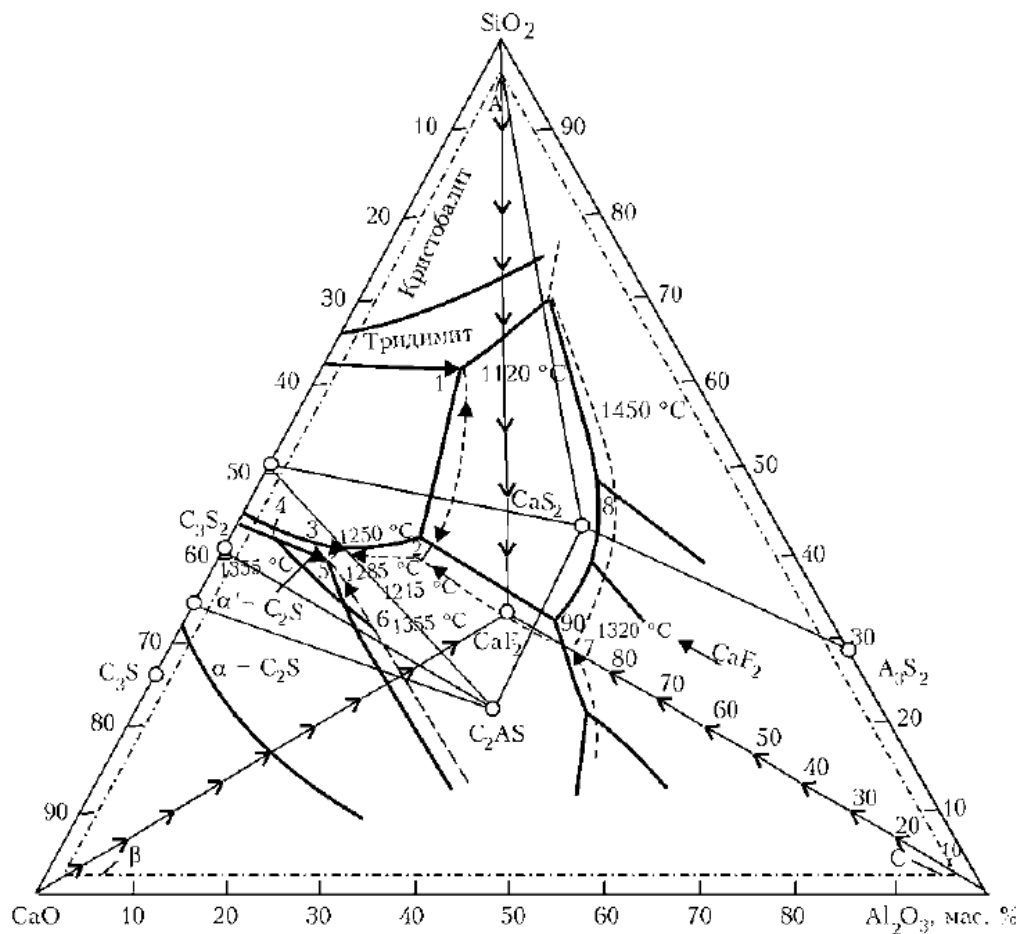


Рис. 3.2 – Діаграма фазової рівноваги та температурно-концентраційних полів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з 10% CaF_2 [117]

Авторами відмічено, що плавиковий шпат не впливає на термодинамічні умови процесу десульфурації, що узгоджується з приведеними розрахунками у табл.3.1, а підвищення ступеню видалення сірки забезпечується внаслідок

пришвидшення асиміляції вапна шлаковим розплавом. Економічна доцільність присадки CaF_2 у роботі [117] виражена у зниженні витрат електроенергії на 34% на виплавку сталі марки Ст2 у порівнянні з плавками без плавикового шпату. Мінімум допустимий вміст плавикового шпату для виплавки сталі на думку авторів краще утримувати на рівні до 2 – 5%, оскільки при підвищенні його вмісту до 15% створюються передумови для активізації процесів пароутворення фторидних комплексів.

Серед негативних факторів варто відзначити вплив шлакових розплавів, як агресивних багатокомпонентних систем на руйнування футерівки печі чи ковша та обмеження по періоду введення добавок у сталь, наприклад, при наведенні рафінувального шлаку одночасне легування не рекомендується, адже втрати легуючих добавок будуть суттєвими та невиправданими. У роботі [118] авторами відмічена важливість підвищення службового ресурсу футерівки агрегатів позапічної обробки сталі на великих металургійних підприємствах. Зокрема нагальним є вирішення поставленої задачі в умовах ВАТ ЄВРАЗ НТМК, оскільки шлак активно взаємодіє з футерівкою просочуючись в неї та призводить до утворення тріщин, відповідно часточки футерівки попадають не тільки в шлакову фазу, але й забруднюють рідкий метал знижуючи його якість. Наведений у праці [118] порівняльний аналіз хімічного складу футерівки до плавки та після показав значну зміну під дією шлаку та майже 6 мас. % FeO . На думку авторів [118] у якості шляхів зниження індексу агресивності шлаку на футерівку є оптимізація його хімічного складу за рахунок підвищення вмісту MgO та Al_2O_3 , що підвищує поверхневий натяг та натяг на межі з металевою фазою, таким чином шлак не змочує футерівку та виконує свої термодинамічні функції по відношенню до металу більш повноцінно.

Наведені дослідження авторами роботи [119] також свідчать на користь заміни плавикового шпату для підвищення гомогенності металу та стійкості футерівки установок типу ківш-піч при виплавці низько- і середьовуглецевих та високовуглецевих транспортних сталей: 08Ю, 09Г2С, 20тр, 3сп, Дтр, К76Ф, КОЛ. Замінником на думку авторів по результатам лабораторних та

промислових дослідів може бути шлакоутворююча суміш «Рантал 50ГР» у поєднанні з глиноземвмісними брикетами, які сприяють швидкому насиченню шлакового розплаву магнієм та утворенню з'єднань типу шпінель $MgO \times Al_2O_3$, що подовжує термін служби футерівки. З точки зору оцінки ефективності сіркопоглинальної здатності то плавки з плавиковим шпатом та по заміненій технології знаходяться практично на однаковому рівні, однак підвищилась чистота металу, знизилась витрата шлакоутворюючих матеріалів на плавку та в'язкість, відсутнє вспінювання й барботаж шлакового розплаву.

В умовах ЗАТ «Донецький електрометалургійний завод» у роботі [120] для підвищення стійкості футерівки сталерозливних ковшів при використанні магнезійних шлакоутворюючих добавок в ківш на випуску застосували технологічний прийом штучного насичення шлакового розплаву оксидами магнію. У результаті даної операції утворювався захисний шар гарнісажу, що зменшило агресивне термохімічне навантаження на футерівку та практично звело до мінімуму взаємодію на границі розподілу «шлак - MgO вогнетриву».

Автори роботи [121] для виробництва якісних низьковуглецевих та низьколегованих сталей марок 09Г2С, 35ХГСА, 20Х, 3сп запропонували використовувати присадки шлакоутворюючих магнійвмісних сумішей - обпалений доломіт або магнезит замість периклазового порошку при формуванні рафінувального шлаку, які дозволили зменшити рівень роз'їдання рідкорухомими основними шлаками шару футерівки. На думку авторів роботи [122] підвищити рівень екологічності використання шлакових розплавів можна за рахунок заміни у системах типу $CaO-SiO_2-Al_2O_3-CaF_2$ плавикового шпату на оксид бору (B_2O_3) з одночасним вводом MgO , що сприяє зниженню температури кристалізації розплаву та знижується ступінь перегріву в надліквідусних областях при доведенні сталі на УКП. Таким чином, шлакоутворюючі суміші для позапічної обробки сталі при оптимально підбраному складі компонентів дозволяють забезпечити підвищення ефективності металургійних процесів і якісних характеристик розплавів, а

також знизити виробничі витрати за рахунок контролю направленості переходу елемента з металевої у шлакову фазу та навпаки.

Спираючись на дані проведеного аналізу сучасних шлакоутворюючих сумішей, які використовуються у світовій практиці сталеплавильного виробництва (патенти, наукові розробки, статті, заявки на винаходи) підтверджується затребуваність досліджень спрямованих на урахування впливу поелементного складу сумішей на процеси розподілу елементів у системі «метал-шлак-газ» та їх коефіцієнту корисної дії у подальшому формуванні експлуатаційних характеристик сталей цільового призначення.

3.2 Прогнозування фізико-хімічних та теплофізичних властивостей шлаків сталеплавильного виробництва

Властивості шлакових розплавів (питома теплоємність, ентальпія, температура плавлення, сіркопоглинаюча здатність, поверхневий натяг, плавкість, в'язкість, електропровідність та ін.) взаємопов'язані між собою та відображають структурний стан шлакового розплаву, який визначається хімічним складом шлаку і повнотою створення та виконання термодинамічних умов взаємодії складових розплавів. В даний час одним із найбільш вживаних шляхів щодо визначення основних властивостей шлакових розплавів є застосування рівноважних діаграм стану, зазвичай двухкомпонентних або трьохкомпонентних. У зв'язку з багатоконпонентністю сталеплавильних шлакових розплавів використання такого підходу у практичних цілях є сумнівним, адже підвищується похибка прогнозу через обмеженість даних хімічного складу границями діаграм.

Ускладнюється достовірність прогнозування фізико-хімічних та теплофізичних властивостей шлаків відсутністю єдиної загальноприйнятої теорії будови розплавів. Внаслідок чого, дослідники-металурги при описі властивостей користуючись різними підходами нівелюють вплив певних факторів залишаючи їх на постійному рівні та змінюють тільки одну перемінну,

що є наслідком частих суперечливих висновків та розбіжностей у числових значеннях різних авторів. Так, наприклад, розроблений адитивний метод визначення властивостей Вінкельманом базувався на лінійній залежності властивостей силікатних з'єднань від вмісту оксидів у масових відсотках, однак без урахування їх будови. Недоліками такого підходу була низька точність та обмеженість визначання ряду властивостей, зокрема поверхневого натягу.

Метод заміщення Гельхоффа дозволив наближено розрахувати в'язкість та електропровідність силікатів з урахуванням їх складу у порівнянні до еталонних зразків при допущенні, що властивості залежать від процесу заміщення 1мас.% SiO₂ на 1мас.% будь-якого оксиду. Лімітуючою ланкою даного методу є обов'язкова наявність величин в'язкості чи електропровідності близьких до еталонного зразка, а у разі їх відсутності метод не працездатний і не виконує прогнозу функцію, лише обчислювальну.

У результаті значного науково-технічного стрибка сучасні дослідження щодо визначення фізико-хімічних, теплофізичних, експлуатаційних показників шлаків стали більш глибокими завдяки спрощенню багатокритеріальності задач прогнозування із застосуванням методів математичного аналізу та комп'ютерних програмних комплексів. На ряду з розширенням обчислювального потенціалу для уточнення існуючих та створення нових адекватних математичних моделей, необхідна наявність достовірної сучасної інформації про властивості оксидних систем [123].

Створена в Інституті чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України (ІЧМ НАНУ) база експериментальних фізико-хімічних даних про властивості шлакових розплавів «Шлак» у рамках банку даних «Металургія» саме зорієнтована на задоволення таких наукових потреб та поповнена зокрема, інформацією про фазову зміну складу систем: CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO, SiO₂-MgO-Al₂O₃, MgO-CaO-Al₂O₃, SiO₂-CaO-MgO у процесі їх кристалізації і про властивості (в'язкість, електропровідність) подвійних, потрійних систем, а також мінералів що утворюються. Систематизована інформація у вигляді баз даних дозволяє провести оцінку заданих параметрів

впливу на властивості, визначити роль температурного фактору на формування конкретної шлакової системи та на основі виявлених закономірностей видати необхідні рекомендації.

Використання головних положень концепції спрямованого хімічного зв'язку Приходько Е.В. та розрахованих на її основі параметрів міжатомної взаємодії дозволили виконати класифікацію оксидних систем наявних у базі «Шлак» різного цільового призначення (рис. 3.3).

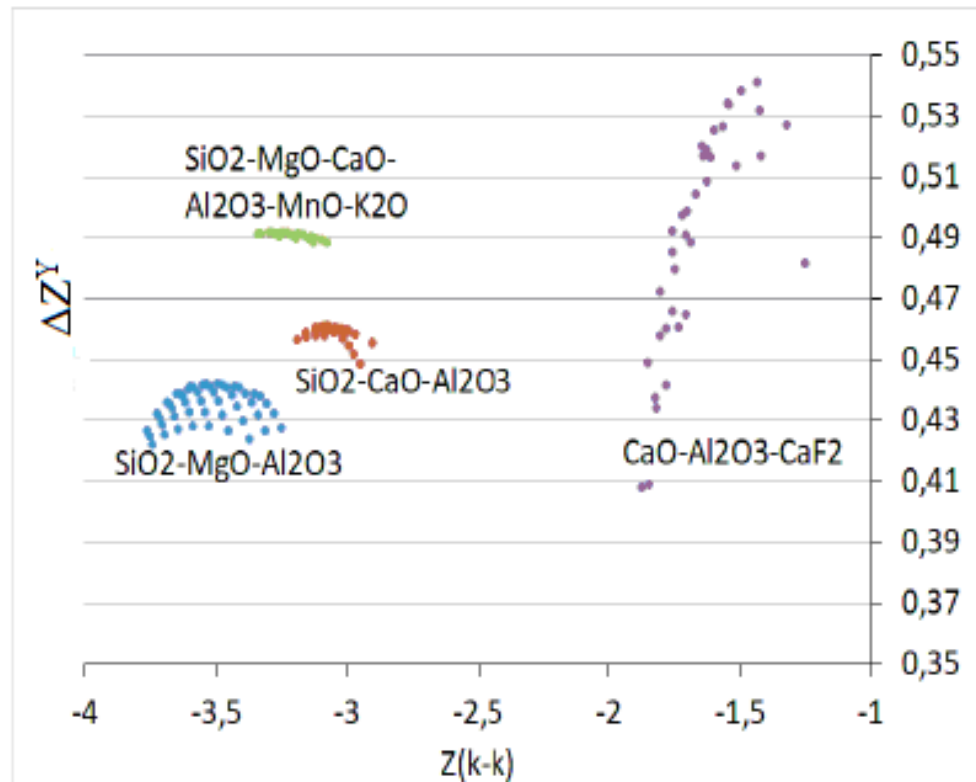


Рис. 3.3 – Класифікація оксидних систем різного цільового призначення по співвідношенню параметрів ΔZ^Y та $Z(k-k)$ [123]

Оскільки надлишок CaF_2 в оксидно-фторидкальцієвих розплавах викликає негативний вплив на електричний режим виплавки та доведення сталі на УКП через зниження електропровідності шлаків необхідно заздалегідь спрогнозувати його допустимий вміст та показники властивостей. Для прогнозування властивостей фторвмісних шлаків у роботі [124] запропонована модель з урахуванням температурного фактору для визначення показників в'язкості (Па·с) та температури кристалізації ($^{\circ}C$) з достатньою точністю прогнозу для використання їх у реальних промислових умовах ($r \geq 0,9$):

$$\lg \eta = 1.245 - 5,078 \cdot d - 1,613 \cdot \Delta e + 36,2736 \cdot \operatorname{tg} \alpha - 0,4117 \cdot \rho + 6,3672 \cdot \frac{1000}{T} \quad (3.4)$$

$$T_k = 1597 - 801 \cdot d - 225 \cdot \Delta e + 4357 \cdot \operatorname{tg} \alpha + 1246 \cdot \rho \quad (3.5)$$

де, d – середньостатистична між'ядерна відстань шлакової системи типу катіон-аніон; Δe – хімічний еквівалент, який рівний середньостатистичному числу електронів, які локалізовані у напрямку зв'язку катіон-аніон; $\operatorname{tg} \alpha$ – параметр, який характеризує індивідуальність катіонної підрешітки; ρ – параметр стехіометрії, який визначається по відношенню числа катіонів до аніонів; T – температура.

Як було показано раніше у розділі 2 для прогнозування властивостей розплавів сталей параметр $\operatorname{tg} \alpha$ виступає у ролі показника тугоплавкості розплаву, а також прослідковується його значимість у формуванні прогнозних моделей і для шлакових розплавів. Чим більше значення параметру $\operatorname{tg} \alpha$ тим вища буде температура кристалізації та в'язкість розплаву, що затрудняє процес доводки сталі та потребує додаткових енергетичних та сировинних затрат. Не менш важливим є знання поверхневого натягу, як критерію міжатомної взаємодії кожного з компонентів розплаву на границях розділу «метал-шлак-добавка-вогнетрив», який визначає рафінувальну здатність шлаку (видалення шкідливих домішок, неметалевих включень та газів). Згідно даних [124] для фторвмісних шлаків при температурі 1600°C поверхневий натяг (мН/м) визначається за формулою:

$$\sigma_{1600} = -298 + 152,84 \cdot d + 41,45 \cdot \Delta e - 668,63 \cdot \operatorname{tg} \alpha + 640,41 \cdot \rho \quad (3.6)$$

Наведені, наприклад, моделі у роботі [125] враховують температурну складову при визначенні поверхневого натягу шлакових системах CaF_2 - MgO , CaF_2 - CaO - Al_2O_3 , CaF_2 - CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO , CaO - SiO_2 - Al_2O_3 , однак у них автори вносять у структуру моделі вплив конкретного оксиду у мас.% як параметр впливу, що не зовсім коректно, адже розплав є єдиною системою, а не механічною сумішшю оксидів.

Граничною умовою переходу хімічного елементу з металевої фази у шлакову та навпаки і їх термодинамічної взаємодії є щільність розплавів. Для

системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ при температурі 1600°C , яка відповідає температурному режиму на УКП та області хімічних складів (мас.%): $\text{CaO}=17\text{-}63$; $\text{SiO}_2= 0\text{-}70$; $\text{Al}_2\text{O}_3=0\text{-}65$; $\text{MgO}=0\text{-}28$; $\text{CaF}_2=0\text{-}50$ згідно даних роботи [124] щільність (т/м^3) визначається за рівнянням:

$$d_{1600} = 1,7774 + 0,3313d + 0,0951\Delta e - 2,9557tg\alpha + 0,912\rho \quad (3.7)$$

Експериментальні дані по теплоємності сталеплавильних шлакових розплавів є дещо обмеженими та не достатніми для формування стійких прогнозних моделей. З метою отримання адекватного прогнозу авторами роботи [124] за основу взято адитивний метод, який розроблений Шарпом та Гінтером і у ході перетворень та аналізу впливу параметрів міжатомного зв'язку розроблені рівняння, які дозволяють визначити величини a_i та c_i для ряду оксидів у тому числі і плавикового шпату, що не можливо було здійснити по методу Гінтера:

$$a_i = 1,2135 - 0,6671Z^Y \quad (3.8)$$

$$c_i = 0,1443 + 0,2013Z^Y - 0,1488(Z^Y)^2 \quad (3.9)$$

Таким чином, авторами у моделях (3.4-3.9) врахований вклад кожного компоненту розплаву та всі варіативні можливості попарної його взаємодії, у тому числі компонентів в малих концентраційних їх долях та вплив температурного чинника та покладені в програмно-алгоритмічний комплекс «Шлак». Значний науковий доробок різних вчених у області дослідження шлакових розплавів сконцентрований у Атласі шлаків [126]. Проте дослідження фізичних, фізико-хімічних та теплофізичних властивостей у різних концентраційних долях шлакових розплавів продовжуються й надалі у зв'язку з розширенням номенклатури шлакоутворюючих сумішей сталеплавильного переділу.

Так у роботі [127] представлені експериментальні дослідження фізичних властивостей рафінувальних шлаків зокрема на структурно-чутливих характеристиках - щільності та поверхневого натягу у температурному інтервалі $1580\text{-}1400^\circ\text{C}$, які сформовані системою $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ (до 25% CaF_2) та $\text{CaO-(SiO}_2\text{+Al}_2\text{O}_3\text{)-Na}_2\text{O}$ (до 20% Na_2O). Для оцінки властивостей при

реальних температурах сталеплавильного процесу авторами використано метод екстраполяції отриманих даних щільності по рівнянню $\rho = a - bT$.

Оскільки екстраполяційний метод дає наближений та часто знижений по значенням результат до реальних металургійних процесів були проведені розрахунки для рафінувальних шлаків хімічного складу представленого в роботі [127] з урахуванням параметрів міжатомної взаємодії у дослідних оксидних системах (табл.3.2).

Табл. 3.2

Хімічний склад, розрахункові значення температури кристалізації, поверхневого натягу, щільності та летючості при 1600°C отримані з застосуванням концепції спрямованого зв'язку

Хімічний склад, (мас. %)			T _к , °C	σ, мН/м	ρ, т/м ³	λ, %
CaO	Al ₂ O ₃	CaF ₂				
60	30	10	1505,6	452,5762	2,7966	0,3946
55	35	10	1497,0504	439,7081	2,7757	0,8531
50	40	10	1489,2927	427,4141	2,7556	1,2834
60	25	15	1472,4019	451,1334	2,7988	1,172
55	30	15	1464,625	438,2003	2,7776	1,6132
50	35	15	1457,5994	425,8506	2,7574	2,027
45	40	15	1451,2722	414,0411	2,738	2,4155
60	20	20	1438,2894	449,7147	2,8011	1,971
55	25	20	1431,3528	436,7105	2,7798	2,3931
50	30	20	1425,1161	424,3005	2,7593	2,7891
45	35	20	1419,5327	412,44	2,7397	3,1607

Летючість експериментальних складів шлакових розплавів не висока (табл.3.2), однак при їх застосуванні у промисловій практиці, як відмічено у роботі [48], летючість збільшиться у рази за рахунок часового фактору обробки та матимуть вплив температурні коливання від протікання попутніх фізико-хімічних реакцій (ендо та екзотермічних). Відповідно летючість одних і тих самих шлакових розплавів при застосуванні на різних металургійних агрегатах може суттєво відрізнятись за рахунок впливу хімічного складу атмосфери у конкретних технологічних умовах, що зумовлює силу утворення поверхневого

натягу сприятливу чи ні для взаємодії. Актуалізація бази промисловими даними про хімічний склад та технологічні умови доведення сталі на УКП з використанням відправних положень концепції спрямованого хімічного зв'язку та розрахованих на її основі інтегральних параметрів міжатомної взаємодії дозволили виконати порівняльний аналіз.

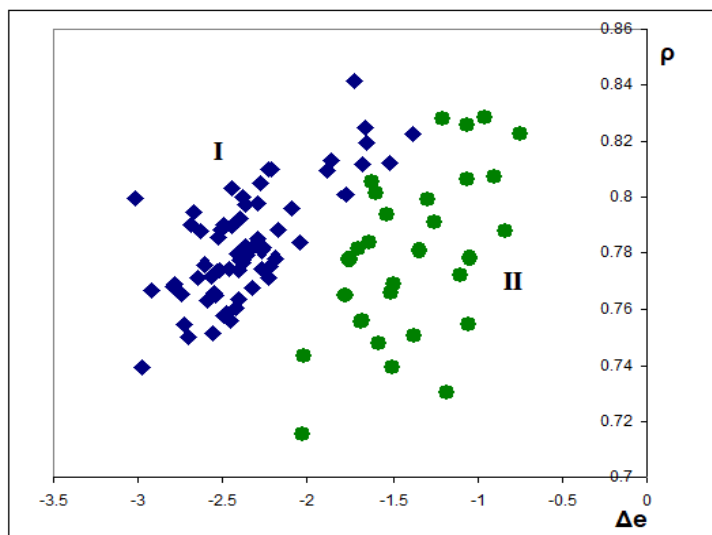


Рис.3.4 – Класифікація промислових сталеплавильних шлаків по співвідношенню ρ до Δe : I – ДМК \blacklozenge ; II – ДСС \bullet

відображає їх найбільш інформативні модельні параметри з позицій опису десульфуруючої та сіркопоглинальної здатності шлакового розплаву: $C_s = f(\Delta e; \rho)$.

Аналіз шлаків з позицій концепції спрямованого зв'язку є шляхом для переходу від практично установленної багатокритеріальності до фізико-хімічної єдності системи та розширення прогностичних можливостей з метою інтеграції в металургійних системах АСНІ та АСУТП сталеплавильних заводів. Результати даного розділу опубліковані у роботах [123].

Розшарування на рисунку 3.4 підтверджує необхідність аналізу при моделюванні процесів в системі метал-шлак, як окремих статистичних вибірок. Залежність (рис.3.4) охоплює сталеплавильні шлаки заводів ДМК (20тр, 4тр, С45R, 09Г2С і її модифікації) і ПрАТ «Дніпроспецсталь» (ДСС (Х12МФ, ШХ-15, 40Х2МА,

3.3 Висновки до розділу 3

1. Еволюція поглядів на інтерпретацію ролі шлакових розплавів відіграла ключову роль у становленні їх повноцінною складовою металургійного комплексу та активізації досліджень спрямованих на розкриття фізико хімічної суті по схемі «склад-структура-властивості» багатокомпонентних оксидних систем.

2. Вклад шлакового розплаву у спрямоване формування кінцевого продукту закладається при термодинамічній ефективності використання його рафінуючої, десульфуруючої, дефосфоруючої здатностей у конкретних сировинно-технологічних умовах. При цьому слід акцентувати увагу не лише на його реакційній здатності, однак і на екологічності використання як по відношенню до стійкості вогнетривів агрегату, так і на здоров'я металургів у просторі металургійного цеху.

3. Особливе місце серед різних методів позапічної обробки займає спосіб наведення активного рафінуючого шлаку, шляхом вводу твердих шлакоутворюючих сумішей, що призвело до існування на сьогоднішній день понад 200 хімічних складів СУШ.

4. Важливість врахування та прогнозої оцінки властивостей шлакових розплавів стає все нагальнішим питанням. Існуючі розрахункові підходи є достатньо громіздкі та потребують значних часових затрат. Зниження параметричності та отримання точних результатів показників навіть поза граничними межами діаграм рівноважного стану досягається при застосуванні параметрів міжатомної взаємодії та інтерпретації розплаву, як єдиної системи.

РОЗДІЛ 4

МОДЕЛЮВАННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЗАЄМОДІЙ В СИСТЕМІ «МЕТАЛ-ШЛАК» ПРИ ДОВЕДЕННІ СТАЛІ НА УКП

4.1. Загальні закономірності іонообмінних процесів між металом та шлаком

Опис іонообмінних процесів передбачає наукове підґрунтя у вигляді структури моделей металевого та шлакового розплавів. В залежності від обраного підходу щодо будови металургійних розплавів та обмежень, що закладені у них, зміст трактування взаємодій у системі «метал-шлак» може різнитись. Обмеженість фундаментальних експериментальних досліджень саме у напрямку іонообмінних процесів між металевою та шлаковою фазами при позапічній обробці, схиляє науковців до використання більш формалізованого запису взаємодій у вигляді термодинамічних реакцій, який відображає наявність певного самоупорядкування між компонентами закладеного законом діючих мас, константами рівноваги і регулюється термодинамічними функціями (ентальпія, ентропія, енергія Гіббса [128]).

На противагу термодинамічному підходу концепція спрямованого хімічного зв'язку виражає ідею про узгоджений характер іонообмінних процесів у системі «метал-шлак» та абстрагована від запису звичних реакцій. Суть такого трактування полягає у тому, що конкретному хімічному складу металу відповідають розраховані величини параметрів Z^Y , d , $\text{tg}\alpha$, ρ_l та вони повинні узгоджуватись з складом шлаку, який описується співвідношенням значень параметрів Δe і ρ .

Як показали роботи [129-130] перерозподіл елементів між металом та шлаком при моделюванні фізико-хімічних взаємодій у них на основі концепції спрямованого хімічного зв'язку забезпечує кількісно більш точні показники у порівнянні з іншими підходами. Висока точність прогнозу пов'язана з урахуванням повного хімічного складу металургійних розплавів, які

обмежуються кількістю інформативних інтегральних параметрів міжатомної взаємодії та враховують фізико-хімічні властивості металу і шлаку.

Узгодженість між параметрами металу та шлаку дозволяє оцінити стадію процесів, а саме завершеність (рівноважність системи) чи продовження іонообмінних взаємодій. Оскільки поєднання параметрів Δe та ρ визначають рафінуючу здатність шлаків, у роботі [28] розглянута узгодженість між ними при позапічній обробці сталі в межах виробництва заводу «Азовсталь» для різних класів сталей та технологічних особливостей доводки (рис.4.1).

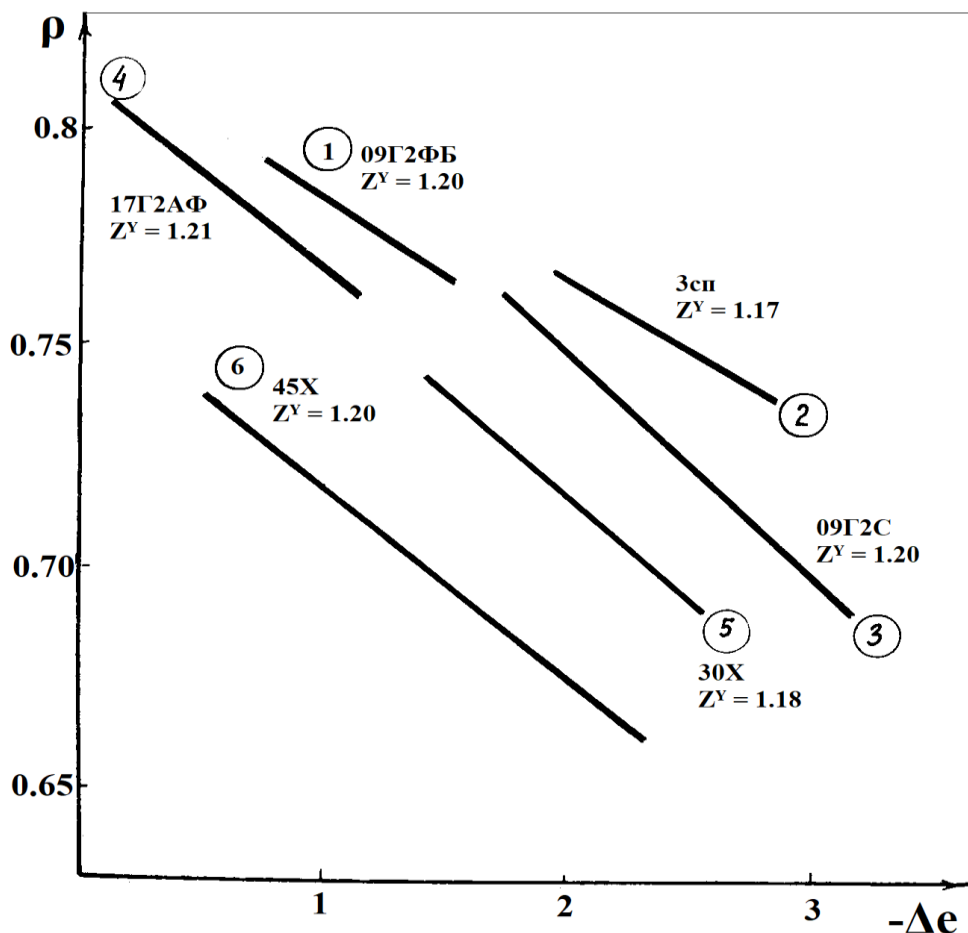


Рис. 4.1 – Співвідношення між параметрами міжатомної взаємодії Δe і ρ : 1 – завод «Азовсталь» – низьколегований метал типу 09Г2ФБ, ковшовий шлак на основі синтетичного; 2 – завод «Азовсталь» – метал типу 3сп, ковшовий шлак на основі конвертерного; 3 – завод «Азовсталь» – низьколегований метал типу 09Г2С, ковшовий шлак на основі конвертерного; 4 – НТМЗ, низьколегований метал 17Г2АФ, ковшовий шлак на основі синтетичного; 5 – НТМЗ, метал 30Х; 6 – НТМЗ, метал 45Х

Розташування прямих на рис.4.1 відображає технологічну особливість, зокрема у випадках 5 та 6 проводили обробку без продувки на УКП та синтетичними шлаками, що знизило узгодженість даних, а отже потенціал шлаку не повноцінно використаний та процес ймовірно припинено передчасно. У той же час для вибірок 1 – 4 при обробці на УКП застосовували продувку, відповідно у результаті інтенсифікації процесів взаємодії між металом та шлаком більш ефективно використана десульфуруюча здатність шлакової системи. Таким чином, важливим технологічним параметром, який виконує роль не лише знижувача температури сталі, що приходить на УКП для подальшої обробки, але й впливає на іонообмінні процеси з позицій їх пришвидшення та повноти протікання виступає продувка при позапічній обробці сталі.

Інтегральні параметри шлаку Δe та ρ не обмежуються застосуванням лише при аналізі систем «метал-шлак» на установці ківш-піч, наприклад, у роботі [131] розглянута можливість їх застосування при іонообмінних процесах у сталеплавильній ванні лабораторного конвертеру (ємністю 300 кг) та впливу електричної енергії, як технологічного фактору. З метою точної оцінки змін взаємодії металу та шлаку (у динаміці), автори відбирали проби через кожні 3 хвилини продувки киснем. Відмічена у роботі [131] зміна зарядового стану іонів заліза в залежності від позитивної чи негативної полярності потенціалу на фурмі та підтверджено дане явище результатом хімічного аналізу кінцевого шлаку і вмістом у ньому оксидів заліза – FeO й Fe₂O₃. Авторами висловлена думка, що наближення системи «метал-шлак» варто розглядати не тільки з поглядів умов перерозподілу іонів, як хімічних потенціалів розплавів, але й враховувати електрохімічний потенціал, що обумовлюється полярністю на фурменій зоні.

Значимість параметрів шлакового розплаву Δe та ρ для опису взаємодій у межах доменного виробництва, зокрема сіркопоглинаючої здатності шлаку, висвітлена у роботі [132] та ефективність її перебігу оцінювалась по значенням

коефіцієнту кореляції. Таким чином, інформаційна здатність параметрів міжатомної взаємодії Δe та ρ , яка підтверджується їх охопленням різних хімічних складів шлаків при моделюванні іонообмінних процесів з металевою фазою на практично усіх переділах металургійного циклу виробництва від напівпродукту до готової сталі, свідчить про їх адекватність опису фізико-хімічних взаємодій і ефективності застосування при визначенні відхилення системи від рівноважного стану.

4.2. Активність елементу, як термодинамічна складова направленості його розподілу у системі «метал-шлак»

Важливе значення при описі процесів фізико-хімічних взаємодій у системі «метал-шлак» відіграє ймовірність числового вираження активностей реагуючих компонентів їх розплавів. Наявність достовірної інформації про термодинамічну властивість – активність елементу, дозволяє визначати спрямованість процесу (перехід компоненту у шлакову чи металеву фазу), а отже є важелем впливу по вдосконаленню технології виробництва якісної сталі та розробці оптимізаційних рішень щодо коригування хімічного складу добавок, що вводять, зокрема при позапічній обробці сталі.

Наряду з значною кількістю експериментальних досліджень активності елементів у двох - і багатоконпонентних розплавах відзначається значна розрізненість та суперечливість їх значень по різним методам дослідників, а для ряду систем взагалі відсутність таких даних. Труднощі експериментального характеру пов'язані перш за все з температурним чинником досліджуваних процесів та здебільшого поліморфізмом металів.

Залучення відправного положення концепції спрямованого хімічного зв'язку Приходько Е.В. [28-29] для визначення критерію опису активності елементу дозволяє розглянути його з іншої фізико-хімічної позиції, а саме з погляду, що немає заряду іонів взагалі, а є їх заряд по відношенню до конкретного партнера. Таким чином, відображається мінливість зарядового

стану і активності атому від кристалохімічного оточення, які залежать від хімічного складу системи, що розглядається.

В якості прикладу відображення взаємозв'язку параметрів міжатомної взаємодії з активністю, як термодинамічною характеристикою компонентів у розплавах сформована вибірка експериментальних даних активностей кремнію [133-136], ванадію [137], нікелю [138-139], фосфору [140], марганцю [141-142], хрому [143-144] на основі аналізу літературних джерел. Фрагмент вибірки даних та розрахований параметр міжатомної взаємодії $tg\alpha$, як градієнт зміни радіусу іона від його заряду представлені у табл. 4.1.

Табл. 4.1

Активність кремнію у розплавах Fe-Si та розраховані значення параметру міжатомної взаємодії $tg\alpha$

Si ат. %	a_{Si} [133]	a_{Si} [134]	a_{Si} [135]	a_{Si} [136]	$tg\alpha$
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,088
10	0,001	0,001	0,002	0,001	0,0883
20	0,003	0,005	0,009	0,005	0,0886
30	0,018	0,017	0,031	0,021	0,0889
40	0,112	0,049	0,083	0,076	0,0892
50	0,346	0,177	0,197	0,217	0,0895
60	0,511	0,406	0,427	0,508	0,0898
70	0,624	0,596	0,623	0,642	0,0901
80	0,745	0,764	0,745	0,800	0,0904
90	0,880	0,88	0,882	0,900	0,0907
100	1,0	1,0	1,0	1,0	0,091

Зниження експериментальної помилки пояснюється використанням параметрів міжатомної взаємодії, які прив'язані до хімічного складу системи, а отже мають більший ступінь надійності. Розглядаючи активність кожного вище згаданого компоненту відокремлено, встановлено найбільш інформативний параметр міжатомної взаємодії $tg\alpha$ ($R^2 \geq 0,98$, приклад наведено на рис.4.2 для

хрому та нікелю, а значення активностей по різним авторам представлений у табл.4.2).

Табл. 4.2

Активність нікелю та хрому у розплавах Fe-Ni й Fe-Cr та розрахункові значення параметру міжатомної взаємодії $tg\alpha$

Ni ат. %	a_{Ni} [138]	a_{Ni} [139]	$tg\alpha$	Cr ат. %	a_{Cr} [143]	a_{Cr} [144]	$tg\alpha$
0	0	0	0,088	0	0,192	0	0,0858
10	0,067	0,07	0,09	10	0,296	0,08	0,0836
20	0,136	0,14	0,092	20	0,399	0,16	0,0814
30	0,207	0,21	0,094	30	0,475	0,25	0,0792
40	0,283	0,28	0,096	40	0,542	0,35	0,077
50	0,374	0,37	0,098	50	0,627	0,45	0,0748
60	0,485	0,46	0,1	60	0,736	-	0,0726
70	0,62	0,59	0,102	70	0,815	-	0,0704
80	0,766	0,76	0,104	80	0,906	-	0,0682
90	0,89	0,89	0,106	90	0,192	-	0,0858
100	1	1	0,108				

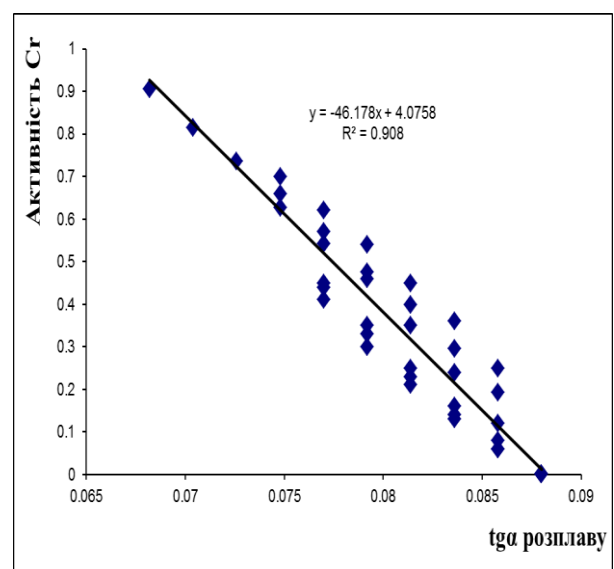
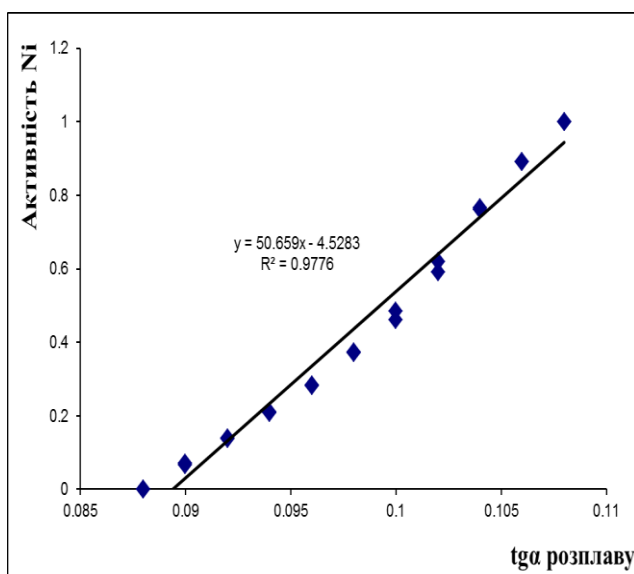


Рис. 4.2 – Інформативність параметру $tg\alpha$ з позицій прогнозування активності нікелю та хрому

Результат об'єднання у єдину вибірку графічно відображений на рис. 4.3, де крайнє праве та ліве положення займають значення активностей нікелю та хрому, як найбільш часто вживаних легуючих елементів у сталях та формують границі даної області; центральну зону посідає кремній, поділяючи на праву та ліву гілки по зміні радіусу іона; нижня область – активність шкідливої складової сплавів – фосфору. Розгалуження даних на рис. 4.3, де представлені експериментальні дані активностей Si, Mn, P, Ni, Cr, V у бінарних та багатокомпонентних розплавах, пов'язане з вираженням фізико-хімічної індивідуальності систем через градієнт зміни радіусу іона від його заряду, а отже процесу перезарядки (поділу електронів) між взаємодіючими атомами.

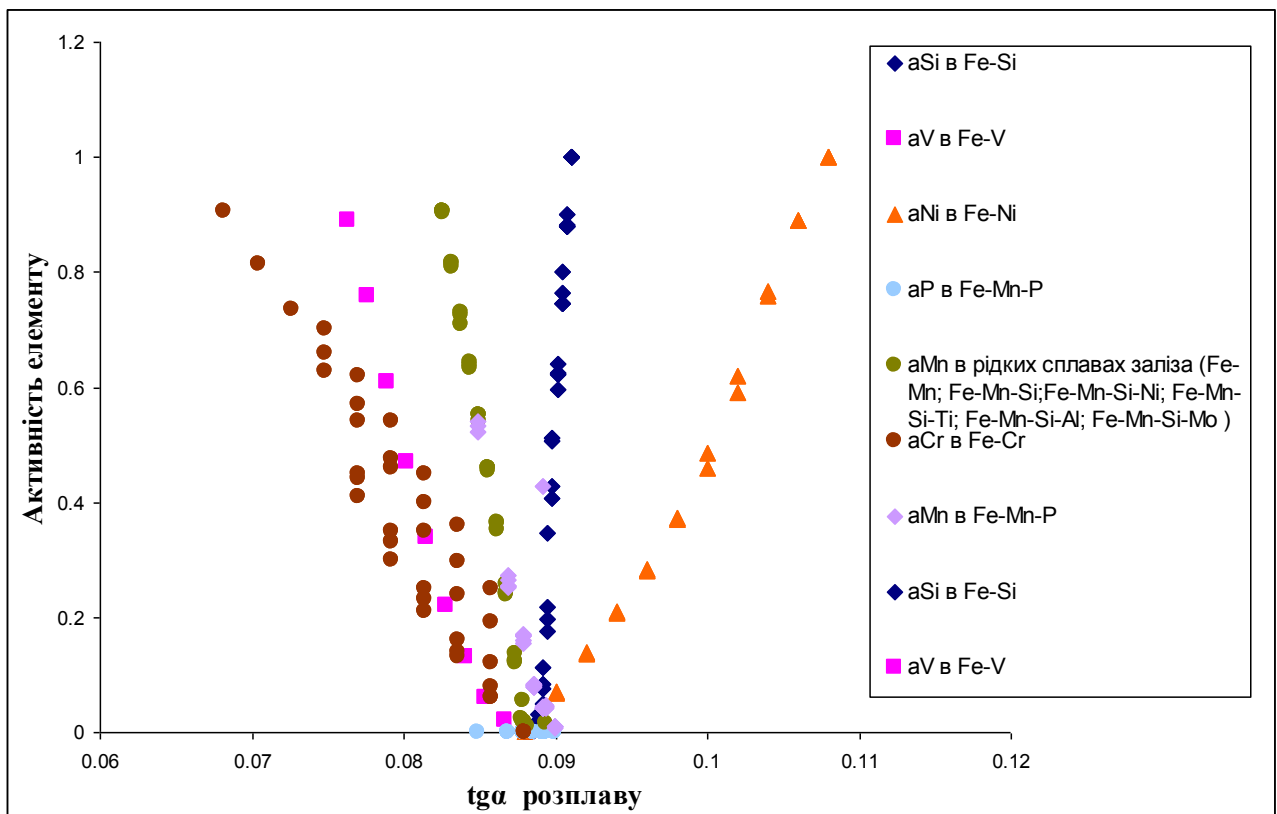


Рис. 4.3 – Залежність активностей елементів у металевих системах від параметру розплаву $tg\alpha$ [145]

Наглядність процесу перезарядки відображена при розгляді зміни активності у конкретно виділеному випадку для кремнію рис.4.4 у системах з кобальтом та залізом, перерозподіл електронів на зовнішніх оболонках цих атомів у напрямку їх зв'язку на користь кобальту призводить до зниження активності кремнію та зменшення радіуса іона по відношенню до заряду (tga). Таким чином, заряд та хімічна активність елементу є величиною змінною по відношенню до конкретного партнера при міжатомній взаємодії (рис.4.4), що узгоджується з основними постулатами концепції спрямованого хімічного зв'язку.

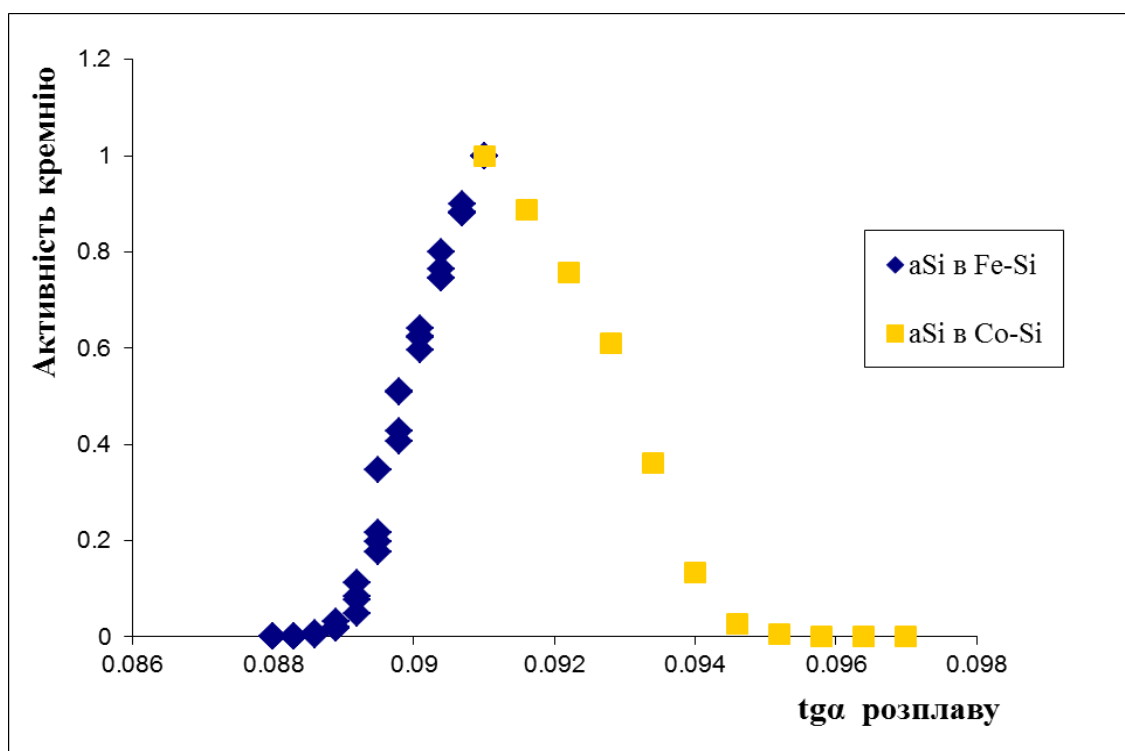


Рис. 4.4 – Зміна активності кремнію у складі систем з залізом та кобальтом

Отримані залежності по зміні активності кремнію вираженої критерієм хімічної активності tga , узгоджуються з даними діаграми стану для бінарної системи Fe-Si (рис.4.5). Зі збільшенням вмісту кремнію та температури (до 1600°C) у розплаві зростає його активність, адже зменшується кількість утворення складних залізо-кремнієвих комплексів та модифікацій при яких електрони розподіляються на обох партнерів.

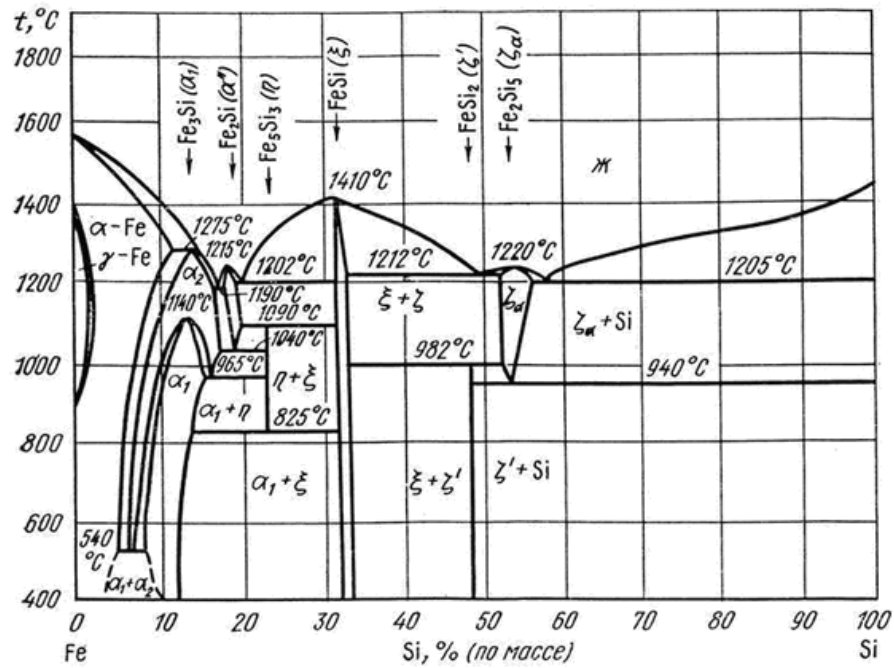


Рис. 4.5 – Діаграма стану системи Fe-Si [146]

4.3. Коефіцієнти розподілу елементів у системі метал-шлак та наближення її до рівноваги

Оцінка ефективності перебігу процесів міжфазних взаємодій між металом та шлаком обумовлюється визначенням коефіцієнтів розподілу елементів, як легуючої (кремній, марганець або нікель), так і домішкової (сірка, фосфор) підсистем у конкретних сировинно-технологічних умовах виробництва затребуваних марок сталей. Ступінь реалізованості процесів десульфурації, дефосфорації та засвоєння легуючих елементів виражених у коефіцієнтах розподілу, обмежується рівноважним станом розплавів, який відображає завершеність іонообмінних взаємодій та дозволяє оцінити наскільки повно використаний термодинамічний потенціал шлаку.

Наведений у роботі [147] порівняльний аналіз розрахунку рівноважного розподілу сірки між металом та шлаком по регресійним рівнянням різних теорій будови шлакових розплавів викликає сумніви, адже усі моделі відображають лінійну залежність рівноважного від фактичного значень, що протиставляється реальним нелінійно змінним промисловим умовам при доведенні сталі на установці ківш-піч, а коефіцієнт кореляції на рівні

0,0005÷0,064 свідчить про низьку достовірність отриманих результатів. Таким чином, виникає необхідність пошуку нового фізико-хімічного апарату при моделюванні перерозподілу елементів у системі «метал-шлак». Альтернативним підходом слід вважати інтерпретацію розподілу елементів, як функції від параметрів міжатомної взаємодії металевого та шлакового розплавів, що залежать від зміни компонентності системи.

Математично-статистична обробка накопичених даних з виробництва трубної сталі (табл. 4.2-4.3) дозволила провести оцінку наближення досліджуваних розплавів до рівноважного стану по розподілу сірки та фосфору на основі концепції спрямованого хімічного зв'язку. Сталі 20, 45, С45R широко застосовують при виготовленні не лише труб, але й багатого асортименту прокату. Встановлено, що в системі «метал-шлак» досліджуваних сталей лише деякі плавки наближуються до рівноваги, а отже термодинамічна ємність шлакового розплаву по виведенню шкідливих домішок сірки та фосфору не повноцінно використана.

Табл. 4.2.

Хімічний склад металу трубних марок сталей

Марка сталі	C	Mn	Si	S	P	Ca	Al
20тр	0,2	0,48	0,25	0,013	0,013	0,002	0,029
20тр	0,19	0,51	0,25	0,003	0,017	0,001	0,03
45тр	0,46	0,56	0,22	0,012	0,02	0,002	0,028
45тр	0,41	0,67	0,22	0,002	0,02	0,003	0,038
20тр	0,18	0,57	0,22	0,002	0,018	0,002	0,044
20тр	0,18	0,52	0,23	0,004	0,018	0,002	0,048
С45R	0,44	0,6	0,22	0,029	0,011	0,003	0,057
20тр	0,185	0,51	0,22	0,002	0,024	0,003	0,026
20тр	0,18	0,51	0,23	0,004	0,019	0,003	0,029
20тр	0,181	0,51	0,21	0,003	0,015	0,0038	0,038
20тр	0,188	0,53	0,22	0,004	0,022	0,003	0,021
20тр	0,185	0,485	0,19	0,005	0,011	0,003	0,057
20тр	0,185	0,426	0,195	0,002	0,011	0,0055	0,055
20тр	0,2	0,45	0,24	0,004	0,013	0,0042	0,041
20тр	0,19	0,45	0,21	0,003	0,013	0,005	0,052
45тр	0,44	0,67	0,34	0,006	0,013	0,004	0,033
45тр	0,47	0,69	0,22	0,008	0,019	0,0032	0,056

Відповідний хімічний склад шлаку трубних марок сталей даним табл. 4.2

SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	S
14,6	10,9	56,6	14,9	0,2	1,2	0,2	0,5	0,97
18,9	10,1	53,3	13,3	0,2	1,2	0,2	0,17	0,59
14,5	12,7	58,2	9,95	0,2	1,25	0,25	0,29	0,66
19,3	12,5	54,6	11,6	0,2	1,2	0,2	0,1	0,83
27,4	14,4	45,2	5,81	0,59	3,02	1,03	2,92	0,32
14,8	8,57	56,3	18,2	0,2	1,48	0,32	0,02	1,15
26,8	7,89	55,7	3,57	0,2	2,13	0,62	0,41	1,2
26,2	11,8	50,6	8,54	0,2	1,8	0,46	0,45	0,71
24,8	8,91	53,2	4,64	0,37	3,53	1,27	0,72	0,71
15,1	9,96	56,2	15,2	0,22	2,02	0,56	0,25	0,56
28,4	10,1	52,4	4,14	0,2	2,33	0,7	0,33	0,9
17,4	7,89	52,7	7,42	1,5	7,22	3	1,41	0,43
19,5	7,14	52,9	9,53	1,12	5,95	2,39	0,79	0,52
15,5	7,62	57,2	13,3	0,53	1,21	3,41	0,42	0,73
15,1	7,19	54,7	15,2	0,44	4,88	1,89	1,36	0,59
27,2	18,1	47	3,51	0,2	1,5	0,33	0,67	0,62
21,6	11,4	53,4	3,93	0,6	3,49	1,25	1,37	1,08
12,8	5,15	60	16,5	0,53	2,83	0,94	0,77	0,68
18,3	6,43	48,9	7,7	1,1	10,3	4,4	0,93	0,35

Розрахунок параметрів міжатомної взаємодії металу здійснювався у програмному комплексі «Метал», а шлакового розплаву – «Шлак», які функціонують на закладених у них алгоритмах з поглядів спрямованого хімічного зв'язку і розроблені у відділі фізико-хімічних проблем металургійних процесів ІЧМ НАНУ. У якості основи для способу визначення рівноважних значень по сірці та фосфору використана методика, яка детальніше описана у роботі [148] згідно якої $\lg L_s, \lg L_p = f(Z^Y, \rho, \Delta e)$ і розроблена в результаті аналізу експериментальних даних накопичених в базі даних «Метал-Шлак-Газ» банку даних «Металургія» рівноважних даних про розподіл S та P. Фактичне значення L_s та L_p визначались по відношенню компоненту у шлаку до його вмісту в металі ($L_e = (E)/[E]$), вміст яких приведений згідно даних хімічного аналізу по плавильному паспорту.

Значний розкид значень по сіркопоглинаючій здатності шлаків

приведений на рис. 4.6а пов'язаний з оптимальним співвідношенням $\text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$, що свідчить про активну взаємодію рафінувального шлаку з футерівкою ківша, з якої захоплюються частки Al_2O_3 та підвищують вміст у шлаковій фазі кислих оксидів, в той час як для ефективного видалення сірки необхідно забезпечити високоосновний шлак (CaO). На рисунку 4.6б виділено дві області: перша - плавки з найвищим ступенем наближення по фосфору з даної вибірки даних, друга - плавки з значним відхиленням від рівноважного стану, що пояснюється оптимальним співвідношенням $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ [149].

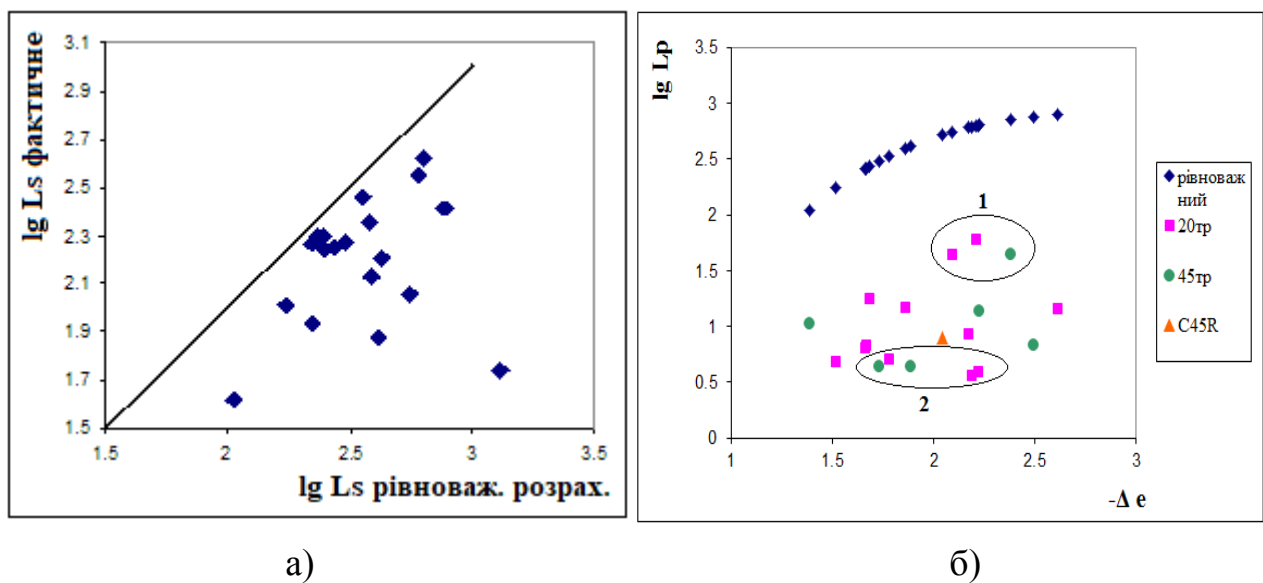


Рис. 4.6 - Оцінка наближення системи до рівноважного стану по розподілу сірки (а) та фосфору (б) в системі «метал-шлак» при виробництві трубної сталі

Встановлено, що для трубних марок сталей, які виготовляються в умовах ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат» забезпечення максимальної сіркопоглинаючої є оптимальне співвідношення $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на рівні $6 \div 12$ (рис.4.7а), а дефосфоруючої здатності співвідношення $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ $2 \div 4$ (рис.4.7б).

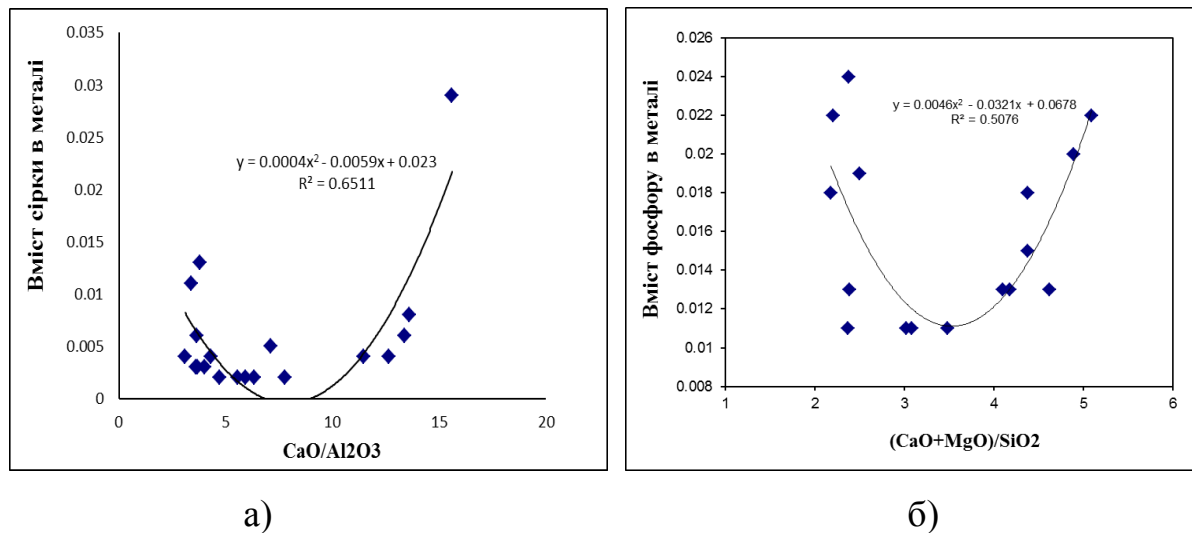


Рис. 4.7 – Залежність вмісту сірки (а) та фосфору (б) трубних марок сталей від співвідношень компонентів шлаку

Особливий науковий інтерес представляє порівняння різноцільових марок сталей по наближенню до рівноважного стану з урахуванням їх особливостей виробництва. За останні роки підвищився запит на якісні підшипникові сталі [150-152], саме тому у якості досліджуваних обрано марку – ШХ-15 та її варіації, зокрема в умовах виробництва ПрАТ «Дніпроспецсталь» («ДСС») (табл. 4.4-4.5).

Табл. 4.4

Хімічний склад металу підшипникових сталей*

Марка сталі	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	W	V	Al	Ti	Sn	As	Ca
ШХ15-В	0.97	0.24	0.014	0.004	0.32	1.35	0.12	0.12	0.03	0.02	0.01	0.027	0.003	0	0	0.001
ШХ15-В	0.98	0.22	0.013	0.002	0.34	1.34	0.12	0.11	0.03	0.02	0.01	0.023	0.002	0.012	0.006	0.0007
ШХ15-Ш	0.98	0.24	0.014	0.016	0.33	1.42	0.08	0.1	0.02	0.02	0.01	0.021	0.002	0.011	0.005	0.0006
ШХ15-В	1	0.33	0.013	0.003	0.23	1.44	0.13	0.15	0.02	0.02	0.01	0.025	0.003	0	0	0.0006
ШХ15-В	0.98	0.33	0.015	0.006	0.23	1.42	0.12	0.17	0.02	0	0	0.019	0.002	0	0	0.0007
ШХ15-В	0.98	0.33	0.013	0.01	0.23	1.4	0.15	0.15	0.02	0	0	0.027	0.002	0	0	0.0007
ШХ15	0.97	0.27	0.015	0.002	0.34	1.35	0.14	0.14	0.03	0	0	0.032	0.003	0	0	0
ШХ15ВУ	0.99	0.32	0.017	0.006	0.24	1.4	0.13	0.11	0.02	0	0	0.035	0.002	0	0	0.0006
ШХ15	0.98	0.24	0.015	0.004	0.35	1.4	0.1	0.11	0.02	0	0	0.032	0.002	0	0	0
ШХ15	0.96	0.26	0.014	0.004	0.33	1.35	0.14	0.14	0.03	0	0	0.043	0.002	0	0	0
ШХ15	0.99	0.26	0.017	0.003	0.34	1.37	0.11	0.23	0.02	0	0	0.032	0.002	0	0	0
ШХ15	0.97	0.35	0.015	0.003	0.22	1.5	0.12	0.13	0.02	0	0	0.02	0.002	0	0	0
ШХ15ВУ	0.99	0.32	0.014	0.008	0.24	1.44	0.14	0.11	0.03	0	0	0.02	0	0	0	0.0005

*Решта залізо

Табл. 4.5.

Відповідний хімічний склад шлаку підшипникових сталей даним табл. 4.4.

Марка сталі	CaO	CaF ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S
ШХ15-В	46.2	5.7	19.8	16	9.1	1.49	0.38	0.1	0.2	0.91
ШХ15-В	47	7.7	20.2	14	8.2	1.55	0.4	0.1	0.63	0.8
ШХ15-Ш	47.2	6.7	19.2	15	9.2	1.65	0.35	0.1	0.47	0.66
ШХ15-В	46.3	19.1	10	16.2	7.7	0.48	0.06	0.01	0.74	0.49
ШХ15-В	47.5	6.5	9	12.5	6.2	0.51	0.04	0.01	0.44	0.68
ШХ15-В	48	6.2	8.7	11.5	6.5	0.52	0.038	0.1	0.64	0.52
ШХ15	48	7.5	21.2	15	8.5	1.45	0.3	0.1	1.15	0.95
ШХ15ВУ	46.5	5.8	18.5	16	9.1	1.32	0.32	0.1	0.21	0.47
ШХ15	48	6.8	19.6	15.5	9.2	1.48	0.38	0.1	0.22	0.62
ШХ15	46.6	6.6	19	14.5	8.7	1.5	0.4	0.1	0.31	0.39
ШХ15	47.5	7.5	21.1	15.2	8.5	1.66	0.35	0.1	0.66	0.56
ШХ15	50	8.2	20.05	15	9	1.45	0.36	0.1	0.2	0.41
ШХ15ВУ	45.5	8.1	19	14	8.2	1.55	0.3	0.1	0.39	0.59

Порівняльний аналіз фактичних значень про розподіл S і P (рис.4.8) між металом і шлаком з прогнозними рівноважними значеннями показав, що їх розподіл нижче рівноважного та фізико-хімічний потенціал шлаку недостатньо реалізований. Важливий вклад у підвищення розподілу сірки для області 1 рис.4.8а відіграла конструкційна зміна, яка підтверджена патентом [153], та порівнянням експериментальних плавок по новій технології зі старою. Суть полягала у зміні розміщення продувочної фурми у днищі ковша, за рахунок чого раціоналізували процес перемішування металу та зменшився об'єм застійних областей, що сприяло повноцінному залученню металевої та шлакової фази до взаємодії. При застосуванні конструкційної зміни розміщення продувочної фурми у днищі ковша на ПрАТ «Дніпроспецсталь» коефіцієнт розподілу сірки для сталі ШХ-15 і її модифікацій по новій технології зріс на 28% по відношенню до плавок зі старою технологією.

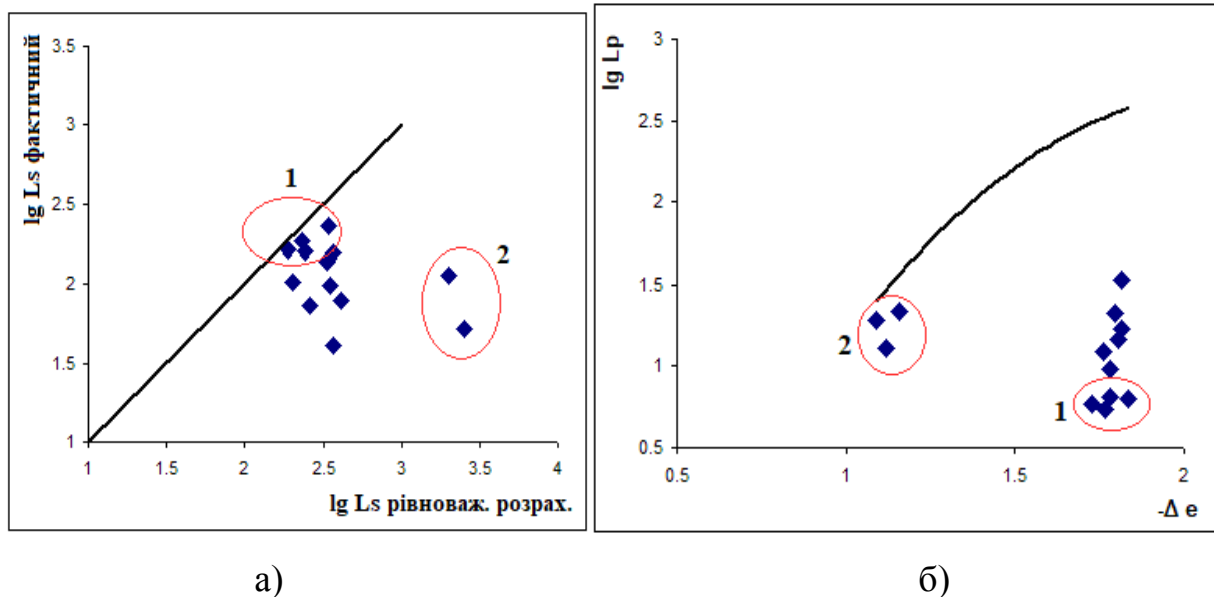


Рис. 4.8 – Порівняння фактичного і рівноважного розподілу сірки (а) та фосфору (б) в системі «метал-шлак» при виробництві підшипникових сталей

Наряду з технологічними змінами при обробці підшипникових сталей (область 1 рис.4.8а) додатково вводили плавиковий шпат мас.% від 5,7 до 19,1 з метою підвищення розрідження шлакового розплаву та активізації кінетики міжатомної взаємодії системи «метал-шлак» [154]. Оскільки процеси десульфурації та дефосфорації є антагоністами по природі застосування технологічних прийомів, щодо їх покращення і сталі з області 1 рис.4.8а, відповідно мають низькі показники видалення фосфору область 2 рис.4.8б, що узгоджується з вибраними інформативними параметрами у розділі 3. З проведеного аналізу слідує, що реальні промислові розплави системи «метал-шлак» далекі від рівноважного стану по розподілу сірки та фосфору і безумовно впливає на якість кінцевого металопродукту. З метою реалізації більш глибокої дефосфорації і десульфурації металу слід здійснювати науково-обґрунтований підбір шлакоутворюючих сумішей та температурного режиму доводки розплавів на установці ківш-піч.

Порівняльний аналіз старої та нової конструкції ковша

№ п/п	Оціночні параметри	Устаткування ковша		Ефективність*),
		Запропоноване	Стандартне	% абс. (% відн.)
1	Усереднена фактична тривалість гомогенізації металу по температурі (τ^T , с)	50	52	-7
2	Усереднена фактична тривалість гомогенізації металу по складу (τ, c)	150	165	-9
3	Середній розрахунковий об'єм застійних зон у ванні ковша ($V_{зз}$, % відн.)	7	8	(-12,5)
4	Середня фактична стійкість футеровки ковша в кампанії без ремонту шлакового поясу (кількість плавок, шт.)	59	56	+5
5	Усереднена розрахункова площа контакту перегрітого металу з футеровкою стін ковша (S , м ²)	0,42	0,51	(-17,7)

*) « + » - збільшення, « - » - зменшення

У якості одного із радикальних шляхів підвищення ступеню десульфурзації металу, вище розглянуто варіант модернізації сталерозливного ківша для позапічної обробки сталі, що попутньо посприяло зниженню об'єму застійних зон у ванні ківша на 12,5%, зменшенню перегрів металу на 17,7% та підвищенню стійкості футерівки на 5 плавок, що забезпечило відповідний економічний ефект на виробництві (табл.4.6). Аналіз результатів промислових випробувань показав, що запропонована конструкція розташування фурми відносно центра днища ковша та центрів отворів в кришці для вводу добавок та електродів, забезпечує розширення активної зони охоплення газом і газо-порошковою сумішшю об'єму металу в ковші, що підтверджується зіставленням параметрів, що наведені в таблиці (усереднена фактична

тривалість гомогенізації металу по складу та по температурі, середня фактична стійкість вогнетривкої футеровки ковша).

За рахунок цього скорочується тривалість обробки (τ , τ_T) металу на LF та зменшується об'єм застійних зон (V_{zz}) без збільшення витрат газу і мінімізуються площі (S) контакту перегрітого металу з футеровкою стінок ковша під час його нагріву і тривалість цієї дії. Таким чином, забезпечується більш ефективне перемішування металевого розплаву та підвищується термін експлуатації вогнетривкої футеровки ковша в кампанії, спрощується його конструкція та керованість при обробці металу. В результаті досягається економія матеріальних та енергетичних ресурсів при виробництві сталі.

Результати даного розділу опубліковані у роботах [145, 149, 153, 154].

4.4 Висновки до розділу 4

1. Здійснено опис іонообмінних процесів між металом та шлаком з позицій оригінальної концепції спрямованого хімічного зв'язку, що дозволяє абстрагуватись від запису окремих термодинамічних реакцій та безпосередньо перейти до оцінки значимості хімічного складу реагуючих компонентів системи, як елементів єдиного цілого.
2. Обґрунтована інформативність параметру $tg\alpha$, який характеризує зміну іонного радіусу елемента від його заряду та виступає критерієм хімічної активності в металевому розплаві, що показує доцільність його урахування при розрахунку розподілу елементів у системі «метал-шлак».
3. Проілюстрована зміна активності кремнію при різних його партнерах зв'язку і виражена параметром міжатомної взаємодії $tg\alpha$, яка узгоджується з діаграмами стану досліджуваних систем.
4. Для конкретних умов виробництва сталей на заводах ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат» (ДМК) та ПрАТ «Дніпроспецсталь» (ДСС) виконано аналіз наближення шлакових розплавів до рівноважного стану по розподілу сірки, фосфору трубних та підшипникових сталей. Показано, що термодинамічний потенціал та ємність шлаку при порівнянні рівноважного та

фактичного використана не повноцінно. Розглянуті два варіанти підвищення ступеню видалення шкідливих домішок – хімічний та технологічний, застосування яких, визначається в залежності від економічної оцінки доцільності у конкретних виробничих умовах.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНИХ ПОКАЗНИКІВ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ РОЗПОДІЛУ ЕЛЕМЕНТІВ В СИСТЕМІ «МЕТАЛ-ШЛАК» ПРИ ДОВЕДЕННІ СТАЛІ НА УКП

5.1 Обґрунтування вибору інформативних модельних параметрів міжатомної взаємодії та генерація комплексних показників

З метою вирішення задач моделювання закономірностей розподілу кремнію, марганцю, сірки та фосфору між металевою та шлаковою фазами використані значення інтегральних та парціальних параметрів міжатомної взаємодії розплавів, які є ефективним засобом «згортки» інформації про їх хімічний склад та обчислюються в спеціалізованій комп'ютерній програмі «Метал» (Рис.5.1).

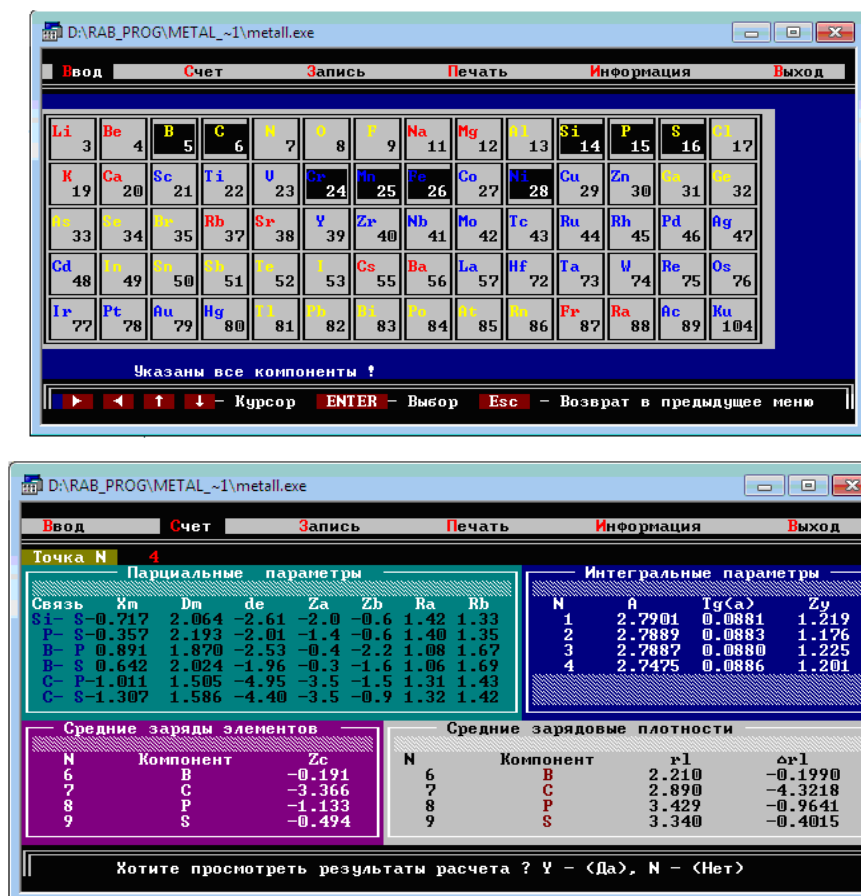


Рис.5.1 – Відеокадри вибору компонентів металевого розплаву і виведення результатів розрахунків параметрів міжатомної взаємодії в програмі «Метал»

Згідно з підходом рис.5.1 виконані розрахунково-аналітичні дослідження по впливу складу продуктів плавки на вході в УКП, добавок що вводяться для формування кінцевого складу сталі, а також аналогічно для формування кінцевого шлакового розплаву. Недаремно наряду з сіркою та фосфором для випробувань запропонованого підходу відображеного у авторському свідоцтві [155] обрані кремній та марганець, оскільки виконують дуже важливу роль при формуванні кінцевого складу розплаву. По-перше, вони являються елементами матричної підсистеми (беруть участь у створенні решітки, каркасу металу), по-друге, виконують функцію основних розкислювачів, з метою зниження вмісту кисню та ліквідації сегрегації сірки в металевому розплаві [156]. Отже, розподіл кремнію та марганцю в системі «метал-шлак» залежить від поставленої конкретної цільової установки їх використання (розкислення – перехід у шлакову фазу, матрична складова – металева фаза) згідно якої підбираються найбільш сприятливі фізико-хімічні і технологічні параметри регулювання процесів.

У якості вихідних даних використано хімічні склади металу та шлаку по паспортам плавок сталі 09Г2С та її модифікацій 09Г2СМ, 09Г2ССЕЛ16, 09Г2ССЕЛ12, 09Г2ССЕЛ9М в умовах виробництва ПАТ «ДМК». Напівпродукт виплавляли у конвертері з подальшим його доведенням на установці ківш-піч (ємність ковша 250т.), до готової сталі, відповідно вимогам, за рахунок добавок: FeV60, ФН660, АВ-87, ФС65, ФС45, ФМн78, МнС17, антрациту, вапна (СаО), плавикового шпату (СаF₂). Фрагмент вибірки, що аналізувалась приведений у табл.5.1. Технологічність процесів виплавки та доведення вказаних розплавів забезпечувалась за рахунок відповідної тривалості обробки, продувки пробками і аргоном, інтенсивності нагріву та затрат електроенергії.

Ідеологія встановлення найбільш інформативних параметрів, що впливають на кінцевий вміст елемента базується на точності опису їх впливу, вираженого силою кореляційних взаємозалежностей у відповідних координатах через коефіцієнт детермінованості R^2 . Відсутність навіть трендової залежності між параметрами, що аналізуються та значний розкид значень (точкове поле) сигналізують про відсутність підґрунтя і недоцільність використання такого параметру для прогнозування.

Багатокритеріальність міжфазних взаємодій у системі «метал-шлак» можна спростити із застосуванням методів «згортки» хімічного складу, апарату факторного аналізу та генерації моделей оптимальної структури з залученням комплексних співвідношень властивостей розплавів [157]. Таким чином, фільтрація усіх параметрів, що впливають на перебіг процесів засвоєння елементів по ступеню їх значимості призводить до зниження параметричності моделей, підвищення науково-практичної цінності отриманих результатів моделювання та простоти обчислень з застосуванням розроблених аналітичних виразів, на відміну від запису коефіцієнтів розподілу лише через сумму чи відношення вмісту оксидів у розплавах [158].

Шляхи пошуку необхідних модельних параметрів дозволили встановити, що у конкретному випадку співвідношення мас металу, шлаку і добавок не несуть вирішального інформаційного навантаження на процес. Даний тезис підтверджує думку, що не кількість металу, шлаку чи добавки визначає ефективність процесів засвоєння та рафінування, а їх фізико-хімічний та термодинамічний потенціал.

Оцінка співвідношень щільностей феросплавів, що застосовувались безпосередньо на етапі позапічної обробки напівпродуку вибрані з урахуванням виразу $D_{\text{металу}} \geq D_{\text{добавки}} \geq D_{\text{шлака}}$, що сприяло достатньому зануренню добавок у глибину металу та захисту від окислення атмосферою. Наглядність та значимість дотримання вказаної умови зображена на рис.5.2.

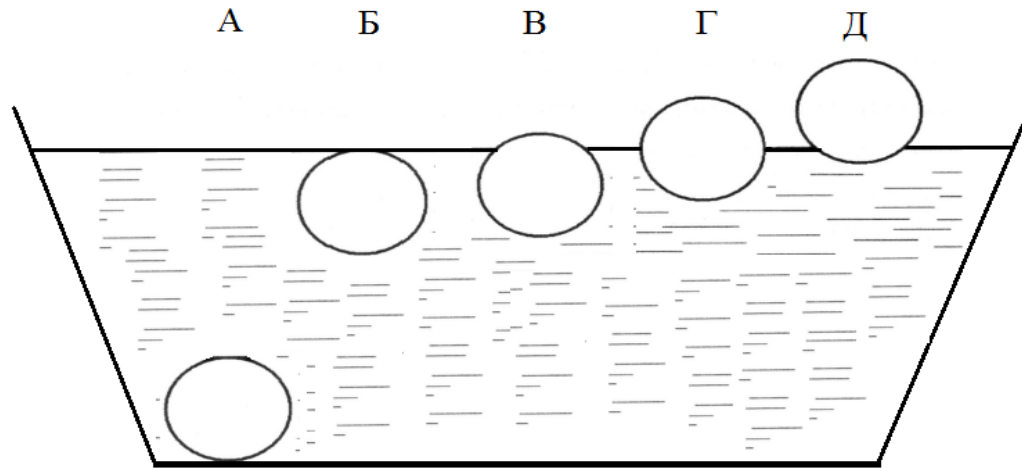


Рис. 5.2 – Фіксоване (статичне) положення шматка феросплаву в залізовуглецевому розплаві у залежності від його щільності: А - 7500 кг/м^3 , Б - 7000 кг/м^3 , В - 5000 кг/м^3 , Г - 3500 кг/м^3 , Д - 2000 кг/м^3 згідно даних [159]

При введенні в рідку сталь шматка важкого феросплаву він поступово осідає на дно ковша і повільно розчиняється (А). Шматок легкого феросплаву при введенні в об'єм сталі спливає на поверхню та інтенсивно окислюється, що призводить до значної втрати провідного елементу (Г, Д). Добавка з раціональною щільністю повністю залучається до гідродинамічних потоків і циркулює в об'ємі ванни, внаслідок чого відбувається швидше й повніше засвоєння корисного елементу феросплаву та його рівномірний розподіл у об'ємі металу (Б). Таким чином, значення раціональної щільності феросплаву має конкретні межі, які пов'язані з рухом його шматків в розплаві. Базуючись на багатолітньому досвіді експериментальних та теоретичних досліджень, промисловій практиці провідних фахівців галузі [160-162] в металургійних колах встановилась думка, що величина раціональної щільності в перерахунку на введення в металевий розплав знаходиться в інтервалі від 5000 до 7000 кг/м^3 в залежності від крупності феросплаву, що вводиться. При щільності рідкого напівпродукту 7000 кг/м^3 , якщо феросплав має густину більшою ніж 7000 кг/м^3 , він належить до групи важких, а якщо його щільність менше 5000 кг/м^3 -

до групи легких. Нижче наведено хімічний склад феросплавів, які використовували при позапічній обробці конвертерного напівпродукту (табл.5.2). Значення щільностей розплавів феросплаву, металу та шлаку розраховувались по наступними рівняннями: $D_{\text{металу}} = 57,837t\alpha + 1,9471$; $D_{\text{шлаку}} = -1,2735 - 0,0854\Delta e + 2,0694\rho_{\text{шлака}} + 0,0497M$ [48]; $D_{\text{FeSi}} = 21,096(Z^Y)^2 - 53,579Z^Y + 36,514$; $D_{\text{FeSiMn}} = -2,582 Z^Y + 11,487$.

Табл. 5.2

Фрагмент вибірки даних хімічного складу феросплавів і розраховані значення їх щільностей та металу й шлаку

Марка	Хімічний склад, %							$D_{\text{ф}}, \text{кг/м}^3$	$D_{\text{ср}},$ металу кг/м^3	$D_{\text{ср}},$ шлаку кг/м^3
	C	Mn	Si	P	S	Al	Fe			
ФС45	0,20	-	45	0,050	0,020	2,0	52,73	5453	7065	3104
ФМн78	6,5	77,9	4,8	0,035	0,025	-	10,74	7050		
МнС17	2,5	68	17	0,1	0,03	-	12,37	5850		

Аналіз даних табл.5.2 свідчить, що обрані феросплави вітчизняного виробництва для обробки напівпродукту будуть знаходитись у областях Б, В рис.5.2, а отже активно взаємодіятимуть з металевим розплавом і ймовірність забезпечення високого коефіцієнту розподілу провідного елементу феросплаву між металом та шлаком зростає. Згідно даних технологічної інструкції обробки сталі на установці ківш-піч, яка діє у межах ПАТ «ДМК», фракція феросплавів, розкислювачів та легуючих добавок повинна бути у межах від 10 до 50 мм, кускового коксу до 25 мм, шлакоутворюючих матеріалів – вапна від 10 до 40, а плавикового шпату від 5,0 до 50,0 мм. Обмеження фракціонного характеру пов'язані з часом плавлення добавок, що впливає на тривалість обробки і технологічні умови.

На рис.5.3 представлені результати моделювання тривалості правлення кускових феросплавів ФМн78 та МнС17 у межах ПАТ «ДМК» в залежності від їх фракції (25мм і 50мм) та витрат аргону (від 200 до 1100 л/хв.), які виконані у

рамках проведення науково-дослідної роботи [163]. Стовпчиками на рис.5.3 показані граничні (зліва - мінімальні, праворуч - максимальні) значення тривалості плавлення різних фракцій феросплавної добавки з вмістом провідного хімічного елементу в марці, а середні його значення – відповідною лінією в залежності від витрати аргону для діючого підприємства ПАТ «ДМК» компонок продувочного вузла і режимів продувки. Над стовпчиками - відхилення від середнього («+» - зростання і «-» - спадання, виражене у %).

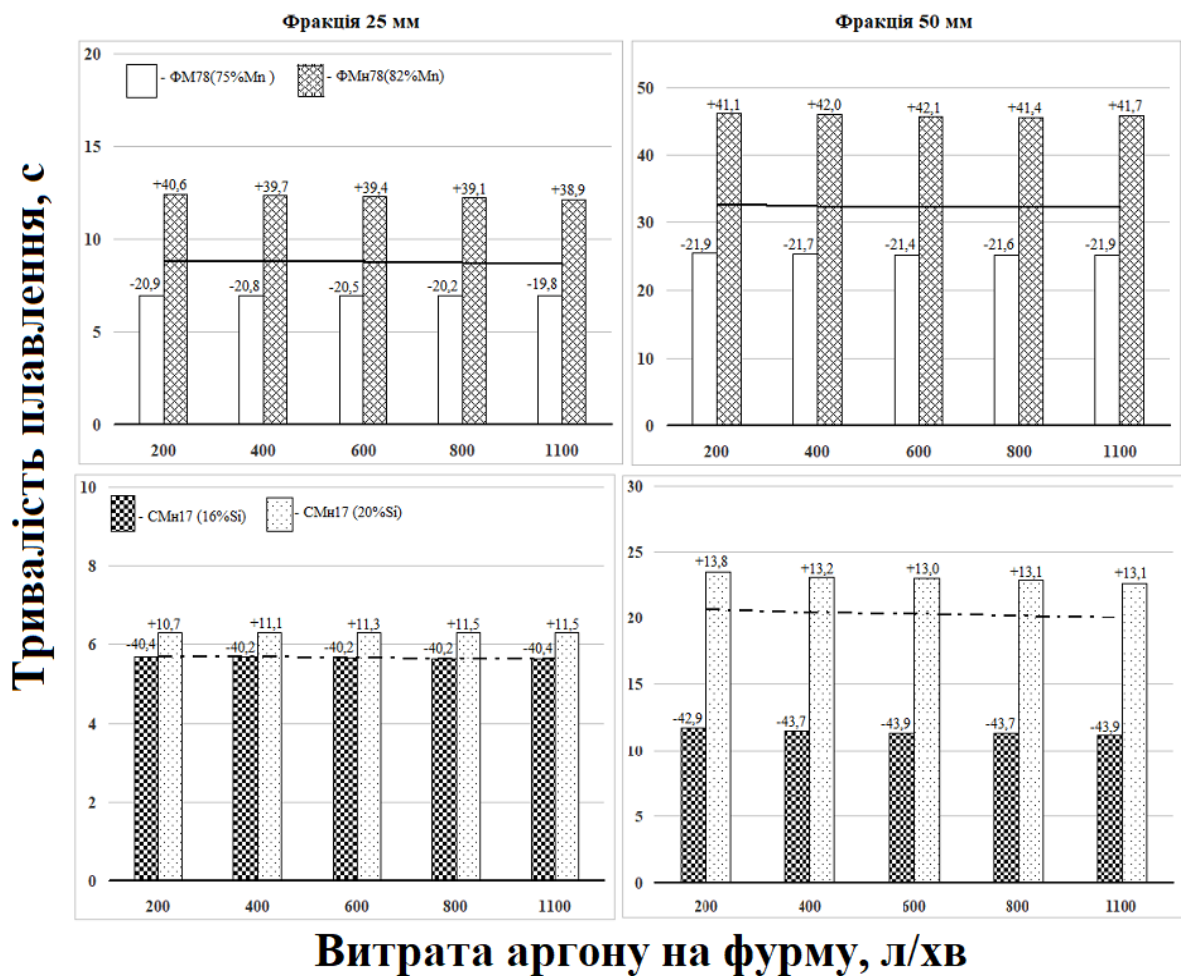


Рис. 5.3 – Тривалість плавлення кускового ФМн78 та МнС17 у ванні УКП ПАТ «ДМК». Позначення: цифри над стовпчиками діаграми - відхилення (%) тривалості плавлення з крайніми значеннями провідного елементу по відношенню до тривалості плавлення із середнім значенням провідного елементу в марці відповідного феросплаву [163]

Варто відзначити, що зростання інтенсивності продувки (витрати аргону) прискорило процес плавлення за рахунок швидкості омивання феросплавної добавки потоками металу. У досліджуваних марках феросплавів тривалість плавлення зростає з ростом вмісту провідного елементу. Так, розбіг відхилень від тривалості плавлення шматка феросплаву з мінімальним вмістом до тривалості плавлення шматка феросплаву з максимальним вмістом для ФМн78 складе до 68% (від -21% до + 47%), МнС17 - до 58% (від -44% до + 14%). Незважаючи на те, що тривалість плавлення феросплавів з низьким вмістом провідного елементу менша, ніж при високому його вмісті, необхідна їх більша кількість для забезпечення ефективності позапічної обробки. Таким чином, аналіз та виявлення значимих параметрів міжатомної взаємодії у розплавах дозволять конкретизувати доцільність використання конкретного виду феросплаву та ступеню його засвоєння.

Збільшення середньостатистичної між'ядерної відстані початкового металу на УКП, призводить до збільшення коефіцієнту розподілу кремнію, адже звільняються комірки, які займали атоми Si у металевій фазі і вони активно проникають у кристалічну решітку шлакового розплаву, що говорить про його міцний зв'язок з процесом рафінування (рис.5.4).

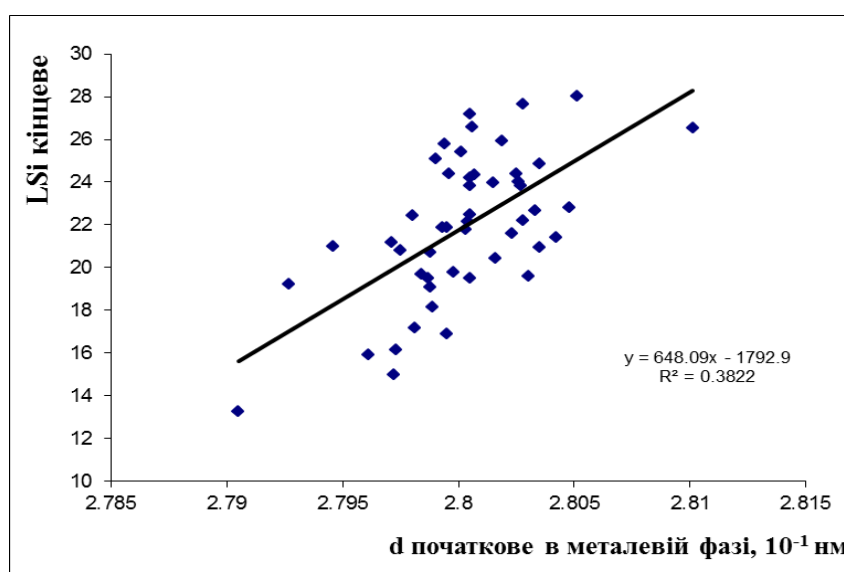


Рис. 5.4 – Залежність коефіцієнту розподілу марганцю від середньостатистичної між'ядерної відстані початкового металевого розплаву

У результаті проведеного статистичного аналізу за визначенням критерію Стьюдента для сталі 09Г2С та її модифікацій встановлено значимість температурного фактору на розподіл кремнію у системі «метал-шлак». Різниця у температурі металу на 20-30°C, який подається на установку ківш-піч спричинив розшарування даних при застосуванні співвідношення $T_{\text{плFeSi}} / T_{\text{сталі}}$ (рис.5.5) та відобразив значимість температурного чинника, що обумовлює ефективність процесів розчинення добавок та час їх плавлення, а отже і засвоєння.

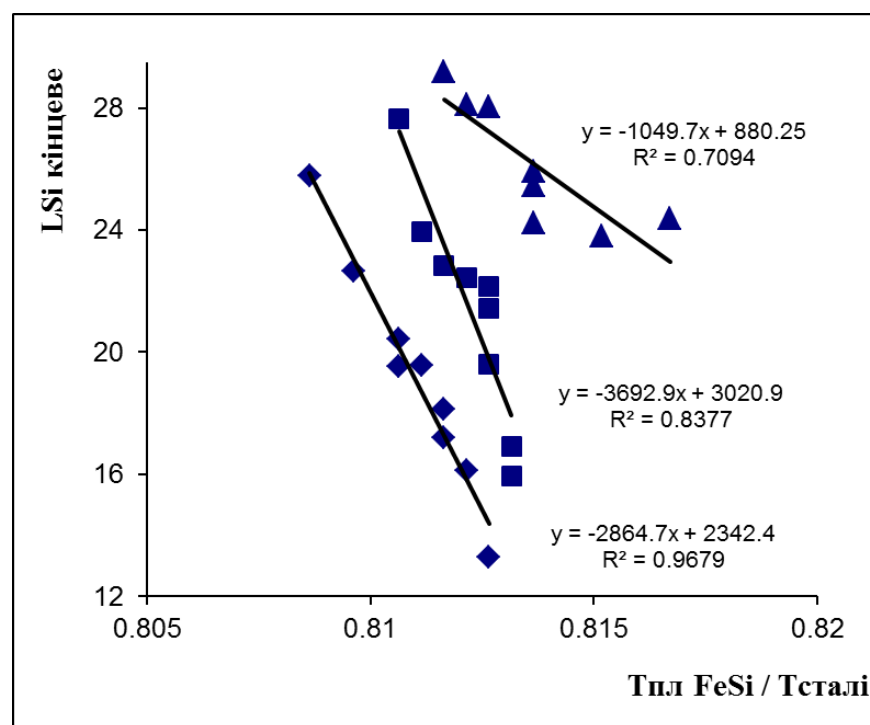


Рис. 5.5 – Залежність коефіцієнту розподілу кремнію від співвідношення

$$T_{\text{плFeSi}} / T_{\text{сталі}}$$

Підвищення інтенсивності продувки на установці «ківш-піч» є безумовно позитивним фактором впливу на якість сталі оскільки активізує перемішування металу та шлаку, тим самим створює сприятливі термодинамічні умови для повноти протікання реакцій взаємодій між фазами, при підвищенні інтенсивності продувки більше відбувається перехід марганцю у шлак (рис.5.6). Тому необхідно проводити кампанії по врегулюванню інтенсивності продувки ковша по ходу виплавки сталі в оперативних умовах.

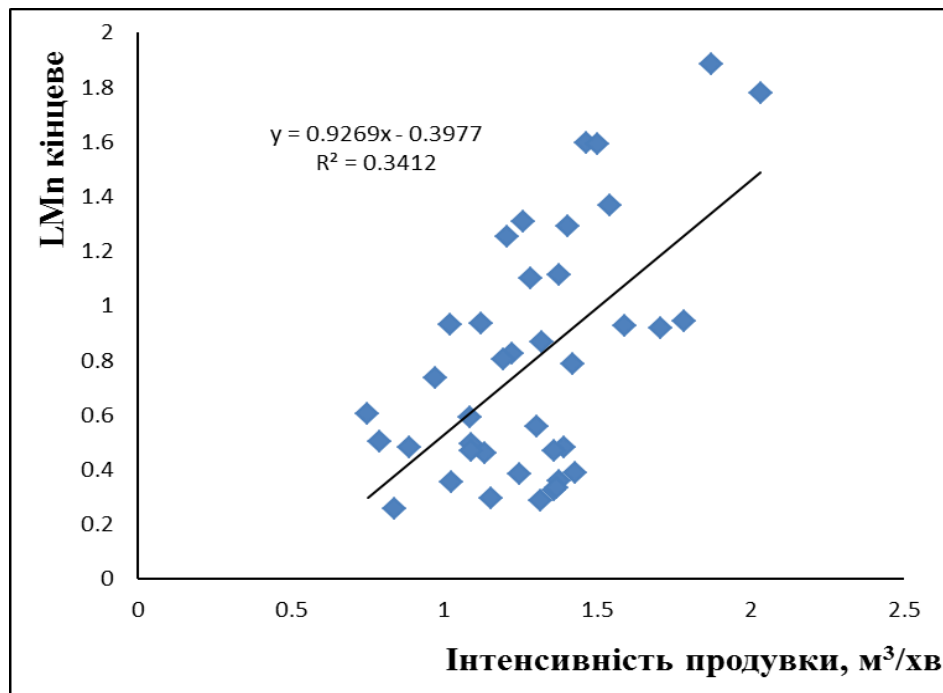


Рис.5.6 – Вплив параметру технології на розподіл марганцю [164]

Зворотній зв'язок спостерігається при впливі параметру $Z^y_{\text{поч}}$ на розподіл марганцю та підвищення його вмісту в металевій фазі, що підтверджує ефективність легування і утворення стійких зв'язків Mn з матричною підсистемою компонентів металевого розплаву (C, Si, Fe). На ряду з висвітленими параметрами, виявлена залежність розподілу марганцю від властивостей добавки феромарганцю (ФМн78), який вводили на УКП, а саме співвідношення температури його плавлення до температури сталі ($T_{\text{плFeMn}}/T_{\text{сталі}}$).

Як показав аналіз впливу параметрів міжатомного зв'язку на кінцевий вміст сірки, найбільш інформативним є середньостатистична між'ядерна відстань початкового металу d (рис.5.7), при збільшенні якої, зменшується кінцевий вміст сірки у шлаку, оскільки атоми сірки переходять в металеву фазу, через ослаблені зв'язки між компонентами металу.

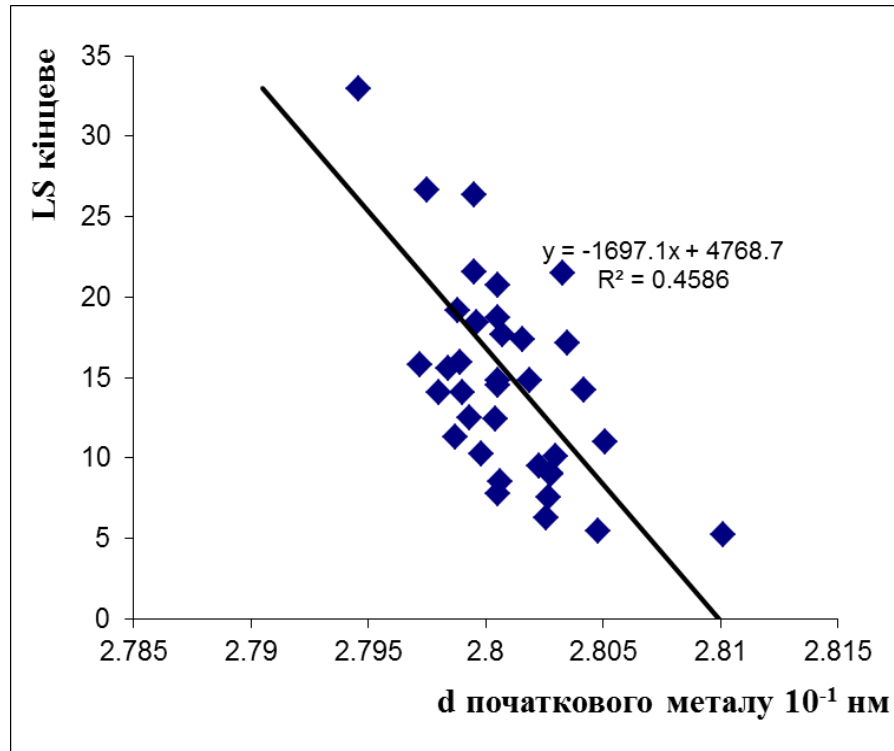
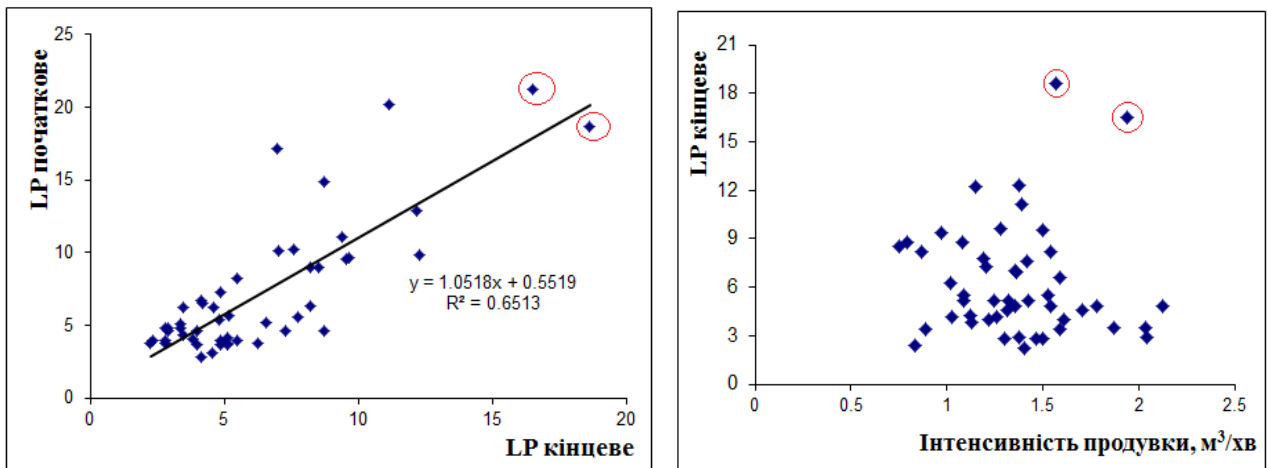


Рис.5.7 – Зв'язок кінцевого вмісту сірки від параметру середньостатистичної міжядерної відстані початкового металевого розплаву (d)

Процес дефосфорації на установках типу «ківш-піч» не проводиться, через температурні умови, які ускладнюють видалення домішок фосфору зі шлаковим розплавом. Частіше за все питання видалення фосфору реалізуються у сталеплавильних агрегатах до моменту надходження напівпродукту на стадію позапічної обробки, тому аналіз взаємозв'язків технологічних параметрів та фізико-хімічних показників на вміст фосфору не показав значимих. Встановлено, що іонообмінні процеси між $L_{P_{\text{поч}}}$ та $L_{P_{\text{кін}}}$ залежні і їх зв'язок відзначається високим ступенем кореляції ($R^2 = 0.65$, рис.5.8), що свідчить про відсутність фізико-хімічних передумов для ефективного процесу дефосфорації. В даному випадку процес виведення фосфору у шлакову фазу регулюється технологічним фактором впливу, зокрема для плавок з максимальним показником $L_{P_{\text{кін}}}$ (виділені плавки).



а)

б)

Рис.5.8 – а) – взаємозв'язок початкового та кінцевого розподілу фосфору між металом та шлаком ; б) – залежність коефіцієнту розподілу фосфору від інтенсивності продувки

Кореляційно-регресійний аналіз дозволив встановити параметри, які з фізико-хімічної, технологічної та математичної точки зору є доцільними для їх застосування у якості модельних при прогнозуванні розподілу розглянутих вище елементів в системі метал-шлак на стадії позапічної обробки напівпродукту марки 09Г2С та її модифікацій.

5.2 Розробка моделей з метою прогнозування розподілу елементів у промислових умовах

Зазвичай розподіл елементів виражають через співвідношення оксидних з'єднань, наприклад Д.Чіпманом та Н.Грантом [166] запропонований вираз наступної структури:

$$L_S = 1,4 + 16[(CaO) + (MnO) + (MgO) - 2(SiO_2) - 4(P_2O_5) - 2(Al_2O_3) - (Fe_2O_3)] \quad (5.1)$$

Розроблене авторами рівняння базувалось на відправних положеннях молекулярної теорії будови шлакових розплавів та відображало залежність лише від хімічного складу шлакового розплаву, таким чином закладає похибка прогнозу при відкиданні значення металевої фази.

Еволюція уявлень про структурні складові та будову шлакових й металевих розплавів сприяли зміні підходу до трактування розподілу елементів, що з позиції іонної теорії зобразили у своїх напрацюваннях С.Л.Левін та І.І.Борнацький [167]:

$$L_S = \frac{32(n_{FeO} + n_{осн})(n_{FeO} + n_{осн} - n_K)}{n_{FeO} \cdot K_S \cdot \gamma_S} \quad (5.2)$$

де n_{FeO} , $n_{осн}$ та n_K - число молекул монооксиду заліза, основних і кислотних оксидів в 100 г шлаку; K_S - константа рівноваги для сірки; γ_S - коефіцієнт активності сірки у шлаку.

З позицій протікання термодинамічної реакції $[FeS] + (CaO) = (CaS) + (FeO)$, яка є результатом суміщення реакцій $[FeS] = (FeS)$ та $(FeS) + (CaO) = (CaS) + (FeO)$ Казачков Е.А [168] кількісно виражає розподіл сірки між металом та шлаком відношенням вмісту сірки у шлаку до її активності у металі наступним рівнянням:

$$L_S = (\%S)/a_{[S]} \quad (5.3)$$

Більш сучасний підхід до визначення коефіцієнту розподілу сірки між металевою та шлаковою фазами запропоновано Дюдкіним Д.А. та співавторами роботи [169] і виражено у вигляді емпіричного рівняння:

$$L_S = -2.78 + 0.86 \frac{\%(CaO) + 0.5 \cdot \%(MgO)}{\%(SiO_2) + 0.6 \cdot \%(Al_2O_3)} - \lg a_O^M + \lg f_S^M \quad (5.4)$$

де, L_S – коефіцієнт розподілу сірки; a_O^M - активність кисню в металі; f_S^M - коефіцієнт активності сірки у металі.

При такому підході шлакова фаза виражена відсотковим вмістом оксидів не відображає уявлення про цілісність системи та кооперативні іонообмінні взаємодії між розплавами, а навпаки настановує на думки про механічну суміш оксидів. Вірогідно автори, таким чином, хотіли відобразити вплив основності шлаку на розподіл сірки. Кожна модель розроблена з урахуванням наявного на той момент рівня уявлень щодо будови металевих та шлакових розплавів, їх структурних складових й внесли вагомий вклад у розвиток підходів оцінки розподілу та видалення шкідливих домішок як сірки, так і фосфору. Однак

сучасні уже розширені погляди на фізико-хімічні процеси між металом та шлаком, властивості хімічних елементів і закономірності формування їх з'єднань, змінені умови виробництва, сировинної бази й модернізація сталеплавильних агрегатів вимагають врахування нових чинників, що обумовлюють перехід елементів у системі «метал-шлак» та спрощення форми запису і тривалості розрахунків.

Структуроформування моделей з метою визначення кінцевого вмісту кремнію, марганцю, сірки, фосфору здійснювалось на основі поєднання встановлених інформативних параметрів металевого, шлакового розплавів та добавок, їх комплексних співвідношень і технологічного параметру, що відображає новий підхід до обґрунтування рішень щодо оцінки їх ефективності засвоєння [170]. Один параметр не здатен точно описати фізико-хімічні взаємодії у системі-метал-шлак через їх складність, саме тому згенеровано моделі наступної комплектації для сталей марки 09Г2С та її модифікацій у межах виробництва ПАТ «ДМК» (табл.5.3). Так, наприклад, у шлаковому розплаві сірка представлена аніонами, тому додаткове врахування зміни середньостатистичного числа електронів, локалізованих в напрямку зв'язку катіон-аніон (К-А), дозволило підвищити точність оцінки перерозподілу сірки у системі «метал-шлак». Експертна оцінка моделей (табл.5.3) проводилась шляхом зпівставлення отриманих розрахункових значень з фактичним кінцевим розподілом елементів (рис.5.9). Висока узгодженість промислових фактичних значень та розрахованих по розробленим моделям підтверджує працездатність обраних параметрів у якості модельних.

Табл. 5.3

Комплекс моделей для розрахунку кінцевого вмісту елементів

Модель	Точність прогнозу
$L_{Mn} = -41,57 - 22,35Z_{\text{поч Me}}^y + 91T_{\text{плFeMn}} / T_{\text{сталі}} + 0,79I_{\text{прод}}$	$R^2 = 0,89$
$L_{Si} = 10^3 \times [-1,3627 + 0,52818d_{\text{поч Me}} - 0,1393 \text{tg} \alpha_{\text{поч Шл}} - 0,0973T_{\text{плFeSi}} / T_{\text{сталі}} - 0,015T_{\text{поч Me}} + 2,81I_{\text{прод}}$	$R^2 = 0,95$
$L_S = 10^3 \times [4,4741 - 1,5661d_{\text{поч Me}} - 0,0906\rho_{\text{поч Шл}} - 0,00126I_{\text{прод}}$	$R^2 = 0,9078$

тут $I_{\text{прод}}$ – інтенсивність продувки, $\text{м}^3/\text{хв}$.

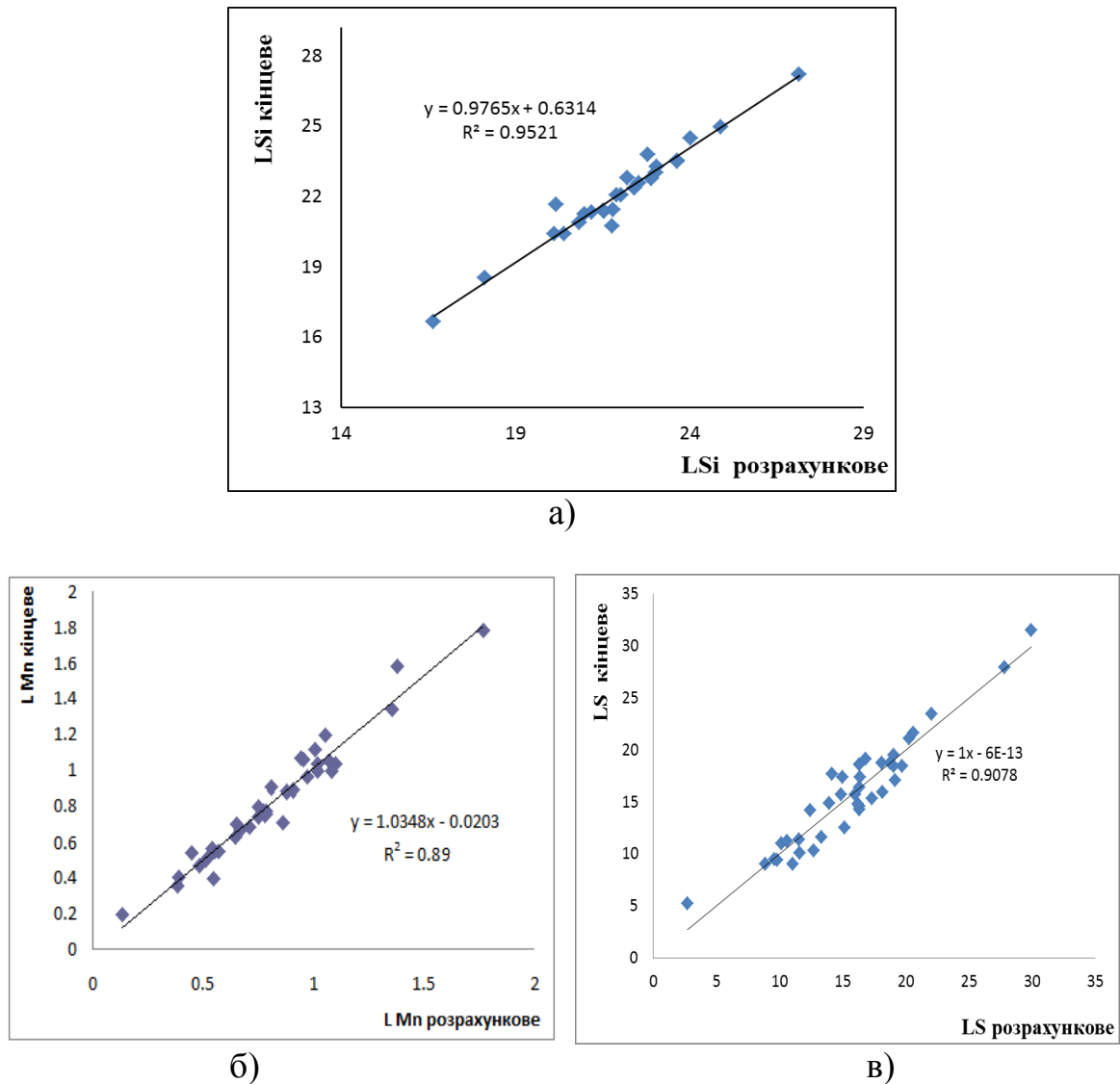


Рис.5.9 – Порівняльна оцінка точності розрахованих значень з кінцевим фактичним вмістом кремнію (а), марганцю (б), сірки (в)

Рівноважні значення розподілу сірки та фосфору розраховувались по моделям Приходько Е.В. та Тогобицької Д.М. [171-172], які розроблені на основі аналізу накопиченої інформації у базах даних, зокрема фундаментальних експериментальних результатах досліджень Кулікова І.С., Яковлева Ю.Н. та інших. Результати порівняльного аналізу фактичного розподілу з рівноважним (рис.5.10) відображає ступінь віддаленості та наближення до стадії спокою (завершення іонообміних процесів) системи «метал-шлак». Як показує рис.5.10а частина вибірки даних по марці сталі 09Г2С та її модифікацій

наблизились до рівноважного значення по сірці, проте значна частина плавок знаходиться на стадії значного віддалення. Віддаленість фактичного розподілу фосфору (рис.5.10б) від рівноважних значень співставляється пояснюється відсутністю технологічних та фізико-хімічних прийомів доводки сталі по фосфору на установці ківш-піч і відповідним температурним режимом, який унеможливило видалення фосфору в шлакову фазу.

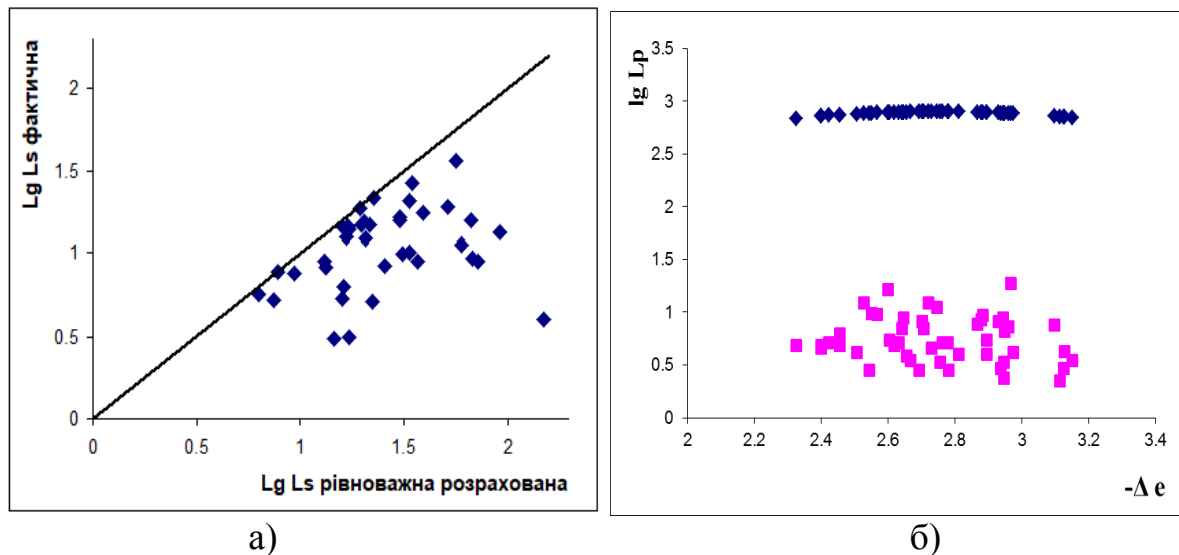


Рис. 5.10 – Наближення до рівноважного стану по шкідливим домішковим елементам - сірці та фосфору сталі 09Г2С

Оцінити ефективність процесу розподілу елемента пропонується по наступному критерію: $\xi = \frac{Le_{кін} - Le_{поч}}{Le_{поч}} \cdot 100\%$, де $Le_{кін}$ – значення розподілу

елементу між кінцевими металом та шлаком, $Le_{поч}$ – дані розподілу елемента між початковими металом й шлаком. У разі, коли значення $\xi \geq 1$, то процес видалення сірки проходить з виведенням її зі шлаковою фазою, чим більша відмінність від 1, тим ефективніше протікає процес десульфурації, але у випадку, якщо $\xi \leq 1$, відбувається сегрегація сірки у металевому розплаві. Проведений розрахунок по критерію ξ для оцінки розподілу сірки показав, що значення його для усієї вибірки даних більше одиниці, при цьому мінімальна позначка на рівні $\xi_{min} \approx 3,5$, а максимальна $\xi_{max} \approx 730,9$.

Значення критерію ξ залежать від процесів перезарядки сірки між

металом та шлаком і виражаються параметром міжатомної взаємодії, який вираховується, як різниця між зарядом сірки у металевому та шлаковому розплавах: $\Delta Zc^S = Zc^S_{мет} - Zc^S_{шл.}$. Чим менші значення ΔZc^S , тим відповідно вищі показники критерію ξ та наближення системи до рівноважного стану. У результаті відбору найбільш віддалених по рівноважному значенні сірки точок з рис.5.11а, при вираженні прогнозних моделей типу $lgL_{Sфакт} = f(\rho_{шлаку}, \Delta Zc^S)$ $R^2 = 0,7$, що підтверджує продовження протікання кооперативних іонообмінних процесів у них, на відміну від плавки ближчих до рівноваги на яких даний параметр не має суттєвого інформаційного значення $R^2 = 0,089$.

З метою оцінки ступеню наближення до рівноваги системи по марганцю, для розрахунку рівноважних його значень використано рівняння Приходько Е.В. та Тогобицької Д.М. $lgL_{Mn} = -1,92 - 0,346Z^Y - 0,463\Delta e + 3,109\rho_{шл} + 0,08\Delta Z_{Mn}$ розробленого по даним Дюкелю Д., Майер Н. У роботі [173] показано, що рівновага по розподілу марганцю між металом та шлаком в реальних сталеплавильних умовах не досягається, а фактичний його розподіл зазвичай вище рівноважного. Двоєкість поведінки марганцю та кремнію, що виражається у необхідності забезпечення їх вмісту заданого стандартом у металі і відповідної розкислюючої здатності при обробці на установці ківш-піч знаходить своє відображення при описі ступеню наближення до рівноваги. Рівноважний розподіл кремнію визначався по формулі Тогобицької Д.М. та Приходько Е.В. $L_{Si} = 121,877 - 60,638Z^Y - 2,907\Delta e + 45,477\rho_{шл}$ в основу якого закладені дані Акбердіна А.А., Кулікова І.С. Графічне зображення фактичного та рівноважного розподілу марганцю та кремнію приведено на рис.5.11. На рис.5.12а область даних нижче нульової відмітки по осі ігрек має значення вмісту MnO в шлаку не більше 1,63%, у той час, як верхня область від 1,63 до 7,43 %. На рис.5.11б нижня область відповідає вмісту SiO₂ у шлаку не більше 23%, а в верх від лінії від 23,1 до 30,7%. При цьому вміст провідних елементів кремнію та марганцю у металевій фазі не носить екстремального характеру зміни, що свідчить на користь активного залучення даних компонентів у

процесах шлакоутворення і використання їх з метою розкислення металу.

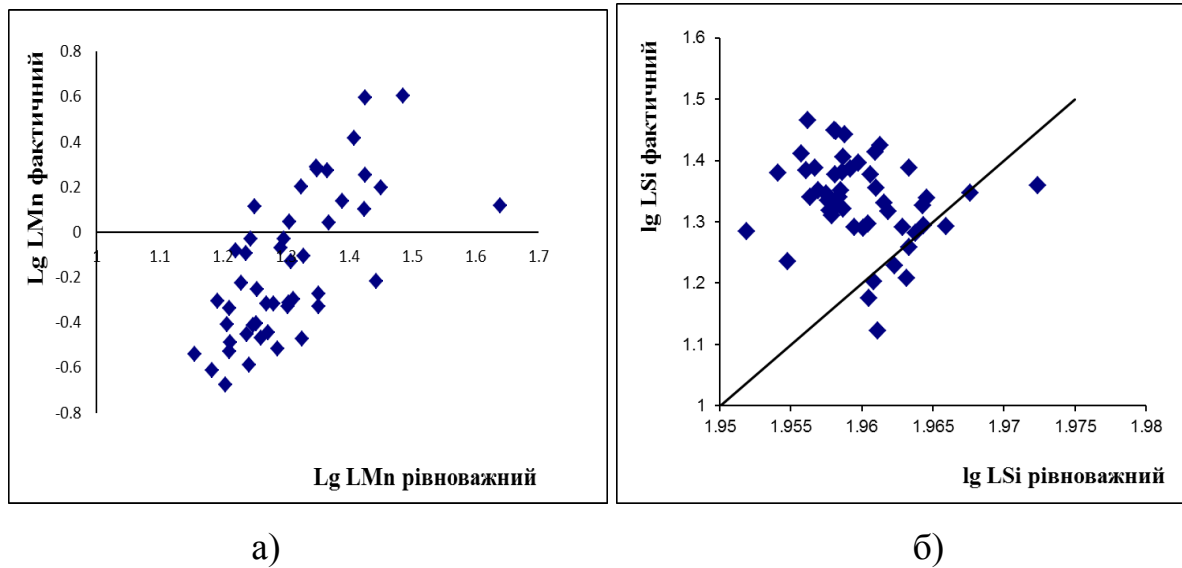


Рис. 5.11 – Наближення до рівноважного стану по марганцю та кремнію

Аналогічні дослідження проведені для підшипникових сталей по виявленню закономірностей розподілу кремнію, марганцю, сірки у різнофазовій системі та націлених на опис фізико-хімічних взаємодій між ними. У якості вихідних даних використано хімічні склади металу та шлаку по паспортам плавки сталі ШХ15 та її модифікацій ШХ15-В, ШХ15-У, ШХ15-ВУ в умовах виробництва ПАТ «ДСС». Напівпродукт виплавляли у дуговій електросталеплавильній печі з подальшим його доведенням на установці ківш-піч, до готової сталі, відповідно вимогам замовника. Протягом плавильної кампанії вводили наступні добавки: FeV60, ФНб60, АВ-87, ФС65, ФМн78, МнС17, ФМо60, ФХву, ФВн80, вапна (CaO), плавикового шпату (CaF₂). Процес моделювання є багатостадійним та потребує комплексного підходу, тому перш за все необхідно встановити найбільш вагомні параметри, що впливають на конкретний процес або явище, яке виступає об'єктом дослідження. Виходячи з цих позицій проведено аналіз кореляційно-регресійних взаємозалежностей параметрів міжатомного зв'язку, технологічних чинників та розгляд комплексних співвідношень властивостей металевих, шлакових розплавів і добавок при обробці підшипникових сталей, фрагмент аналізу графічно відображено на рис.5.12.

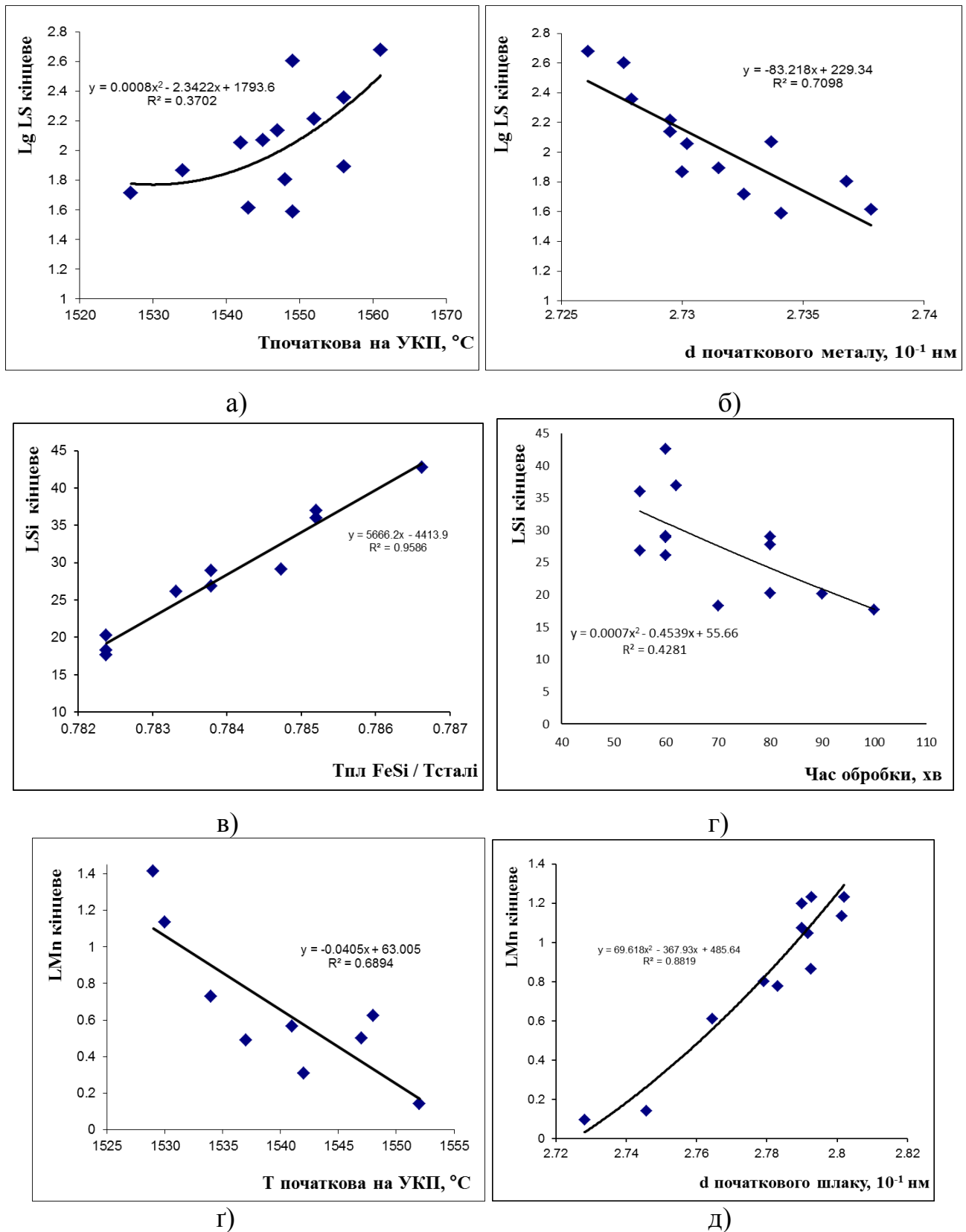


Рис. 5.12 – Аналіз значимості впливу параметрів міжатомної взаємодії та технології на розподіл сірки (а,б), кремнію (в, г) та марганцю (г, д) при обробці підшипникових сталей

При аналізі вибірки даних підшипникових сталей спостерігається збереження подібності значимості факторів впливу на розподіл елементів кремнію, марганцю, сірки між металом та шлаком, як і при оцінці фізико-хімічних взаємодій конструкційних сталей типу 09Г2С, що свідчить про виявлення загальних закономірностей. Встановлено суттєвий вплив часу обробки на розподіл кремнію у системі «метал-шлак» (рис.5.12г), зі збільшенням якого атоми кремнію закріплюються у металевому матричному каркасі за рахунок наближення до необхідного ступеня гомогенізації розплаву та знижують вміст кремнію у шлаковій фазі. Вагомий вклад на зміну розподілу марганцю закладає початкова температура на установці ківш-піч (рис.5.12г).

Інтенсивність дугтя не фіксувалась при обробці підшипникової сталі, проте більша увага приділена замірам температурних показників, часу обробки, оскільки підшипникові сталі є спеціального призначення для яких дані параметри є визначальними. До відмінностей технологічних особливостей обробки підшипникових сталей від 09Г2С, слід віднести збільшення кількості різнопланових добавок, зокрема феросплавів ванадію, молібдену, хрому, які спрямовані на підвищення міцності та експлуатаційних характеристик уже сформованого готового металопродукту. Різність цільового призначення сталей та агрегатів у яких здійснюється виплавка металевого напівпродукту, варіювання хімічного складу металу, добавок і технологічних факторів, що супроводжують процес відображені у формуванні структури моделей для ШХ15 та 09Г2С (табл.5.3-табл.5.4).

Табл. 5.4

Моделі розрахунку розподілу елементів для підшипникових сталей

Модель	Точність прогнозу
$L_{Mn} = -34,15 + 5,58\rho_{\text{поч Me}} + 6,94d_{\text{поч Шл}} + 7,24T_{\text{плFeMn}}/T_{\text{сталі}} - 0,005T_{\text{поч}}$	$R^2 = 0,902$
$L_{Si} = 422,9 - 127,13\rho_{\text{поч Me}} + 90,11T_{\text{плFeSi}}/T_{\text{сталі}} - 0,22\tau_{\text{обробки}}$	$R^2 = 0,83$
$L_S = 137,57 - 50,09d_{\text{поч Me}} - 9,95\rho_{\text{поч Шл}} + 0,005T_{\text{поч}}$	$R^2 = 0,86$

Якість сплаву можна визначити як сукупність фізичних, хімічних і технологічних властивостей достатніх для виконання своїх функціональних призначень в готовому виробі, які зумовлюються у виробничій практиці однорідністю (гомогенністю) розплаву на кінцевих стадіях процесу обробки шляхом інтенсифікації перемішування, дегазації розплаву, коригуваннями температурних режимів або ж удосконаленням обладнання.

Саме на даному класі підшипникових сталей відбувалось відпрацювання запатентованої конструкції нового сталерозливного ківша [153] з зміненим місцем розташування продувочної фурми, що описано у розділі 4 та наведені дані про наближення системи до рівноважного стану по сірці та фосфору. З метою оцінки ступеня наближення до рівноваги системи по вмісту марганцю та кремнію, для розрахунку рівноважних їх значень використані рівняння Приходько Е.В. та Тогобицької Д.М., які наведені вище при описі конструкційних сталей.

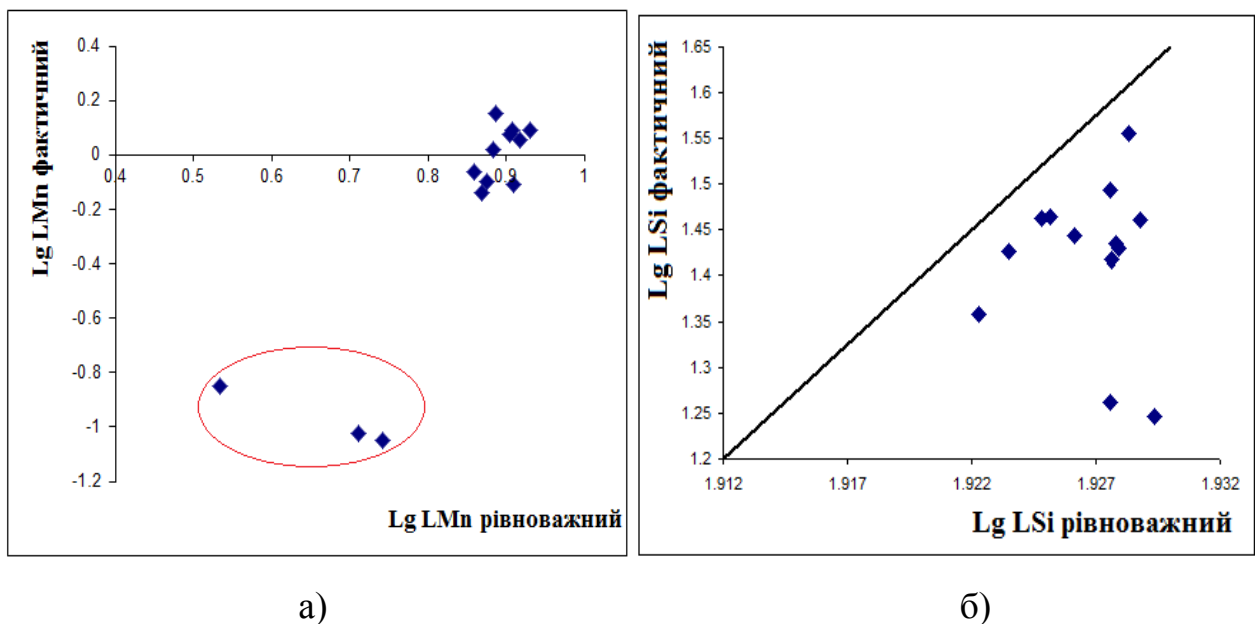


Рис. 5.13 – Наближення до рівноважного стану по марганцю та кремнію підшипникових сталей

Ступінь наближення фактичних значень марганцю та кремнію при позапічній обробці у більшості випадків нижча рівноважних показників

(рис.5.13), таким чином функції, які забезпечують дані елементи спрямовані в основному на реалізацію процесу розкислення і компоненти переходять у шлакову фазу. На рис.5.13а виділена область відповідає максимальному вмісту марганцю в металі (до 0,35%) та мінімальним вмістам оксиду марганцю у шлаках, а плавки, що знаходяться вище цієї області навпаки, оскільки задача стояла розкислити металевий розплав.

На основі виявлених залежностей коефіцієнтів розподілу від параметрів початкових розплавів, фізико-хімічних і теплофізичних властивостей добавок та технологічних параметрів позапічної обробки сталі розроблена макросхема алгоритму прогнозування складу кінцевих продуктів при доведенні сталі, який складає методикку та відображає поставлені завдання дисертаційної роботи (рис.5.14). Першим етапом до реалізації дії макросхеми є систематизація та експертна оцінка достовірності промислових даних, що включає в себе фільтрацію «зашумленості» та аналіз «викидів», наявність яких може бути спричинена ймовірною похибкою проведеного хімічного аналізу внаслідок людського фактору, тому слід виключити такі дані з вихідної вибірки.

У результаті критичної оцінки розрізненого масиву даних формується достовірна вибірка для фізико-хімічного аналізу. Згідно з концепцією (рис.5.14) виконуються розрахунково-аналітичні дослідження по впливу складу вхідних продуктів на УВП, добавок, що вводяться, та параметрів технології для формування кінцевого складу сталі, а також аналогічно для кінцевого шлакового розплаву. Виявлені закономірності складають основу наступного блоку, спрямованого на розробку моделей та алгоритму для прогнозування продуктів доведення сталі з урахуванням ефективності розподілу елементів між металевою та шлаковою фазами. Особливість трактування розподілу компонентів між кінцевим металом та шлаком, згідно даного підходу, полягає у вираженні через початкові параметри міжатомної взаємодії металу, шлаку, добавок та комплексні співвідношення їх фізико-хімічних, теплофізичних властивостей і технологічні показники обробки. Подальшим є перевірка умов узгодженості кінцевих розплавів та наближення їх до рівноважного стану, по

якому оцінюється ступінь завершеності основних термодинамічних взаємодій.

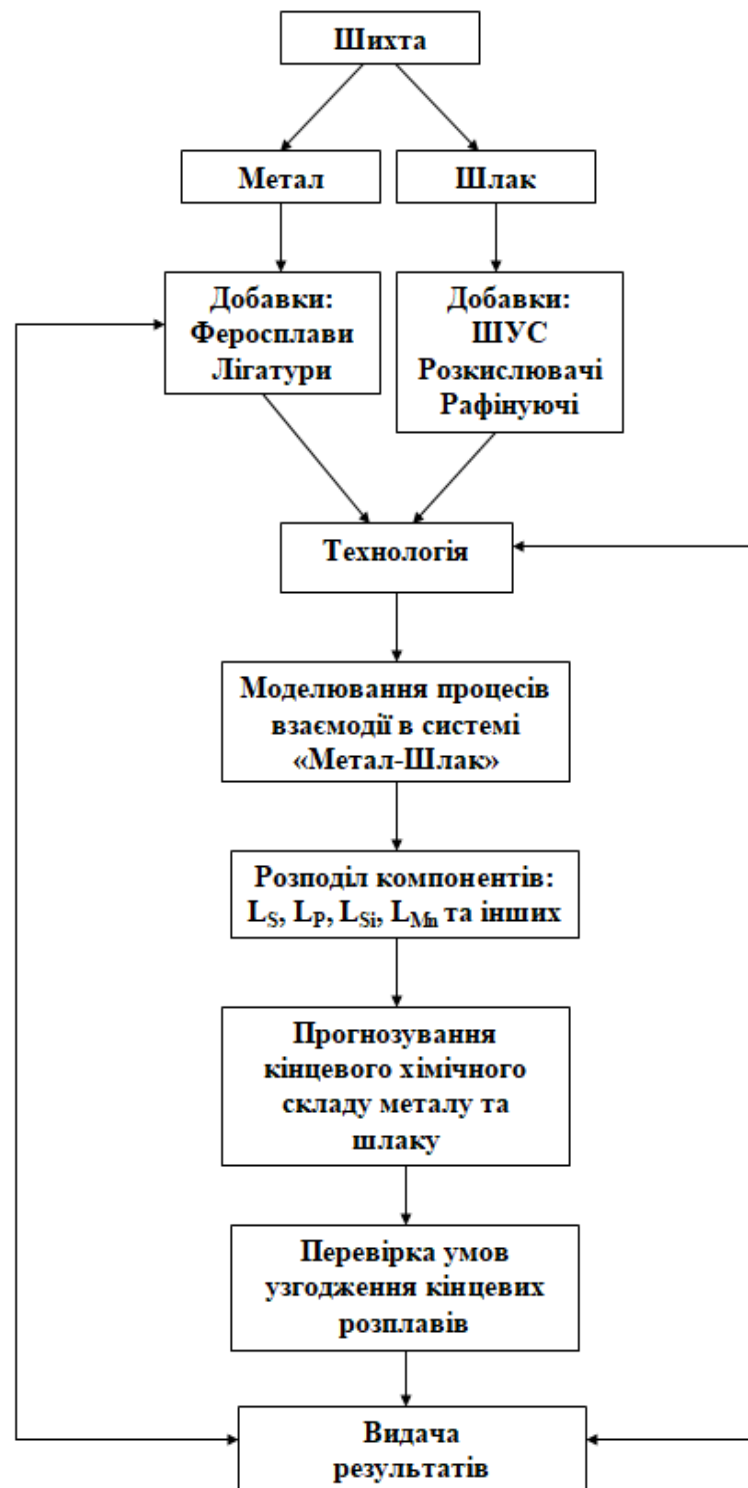


Рис.5.14 – Концептуальна схема для вирішення задач прогнозування кінцевих продуктів сталі

Одержані в роботі результати по прогнозуванню коефіцієнтів розподілу елементів між кінцевими продуктами у системі «метал-шлак» є підґрунтям для

виробки рекомендацій щодо вибору ефективних добавок та технологічного фактору, які забезпечать одержання сталі, яка відповідає затребуваним показникам. У разі, коли унеможлиблюється регулювання технології та добавок по запронованій схемі у зв'язку з жорсткими вимогами замовника, рекомендується у якості альтернативи перегляд якості шихтових матеріалів, також одним із ефективних методів з обов'язковою економічною оцінкою доцільності є проведення конструкційного переобладнання.

Результати даного розділу опубліковані у роботах [155, 157, 163, 164, 165, 170].

5.3 Висновки до розділу 5

1. Обґрунтована інформативність параметрів міжатомної взаємодії з позиції ефективності їх застосування у якості складових моделей з метою прогнозування розподілу елементів кремнію, марганцю, сірки та фосфору при позапічній обробці сталі. Показана залежність розподілу елементів домішкової (S, P) та матричної (Mn, Si) підсистем від параметру технології – інтенсивності продувки для марки 09Г2С та її модифікацій.

2. У сучасних сировинно-технологічних умовах виробництва сталей та сплавів цільового призначення виникає необхідність в удосконаленні існуючих підходів, щодо визначення розподілу сірки, кремнію, марганцю у системі «метал-шлак», працездатність яких викликає сумніви у зв'язку з значною параметричністю. Генерація моделей зі зменшенням їх розмірності та забезпеченням відповідної стійкості при зміні вхідних даних, що дозволяє адекватно описати фізико-хімічні взаємодії між розплавами є шляхом до вирішення цього питання.

3. Розроблені моделі для прогнозування розподілу кремнію, марганцю та сірки з урахуванням їх індивідуальних фізико-хімічних особливостей виражених у параметрах міжатомної взаємодії ($Z_{\text{поч Me}}^y$, $d_{\text{поч Me}}$, $\rho_{\text{поч Шл}}$, $\text{tg}\alpha_{\text{поч Шл}}$, $T_{\text{плFeMn}}/T_{\text{сталі}}$, $T_{\text{плFeSi}}/T_{\text{сталі}}$) та технологічного фактору ($I_{\text{прод}}$) з високою точністю прогнозу. Проведена оцінка наближення системи «метал-шлак» до

рівноважного стану по вказаним компонентам з метою визначення повноти реалізованості термодинамічного потенціалу шлакового розплаву.

4. Запропонована концептуальна схема алгоритму експертної оцінки ефективності розподілу елементів між металевою і шлаковою фазами на основі концепції спрямованого хімічного зв'язку, що відкриває перспективу для прогнозування кінцевих продуктів плавки.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі зроблено теоретичне узагальнення і запропоновано нове вирішення важливої наукової задачі, суть якої полягає у розробці критеріїв для оцінки ефективності протікання процесів доведення металу на установці ківш-піч та методики спрямованого формування розподілу елементів між продуктами плавки для забезпечення максимально можливого засвоєння добавок металургійним розплавом.

1. Виконано аналіз сучасних способів введення добавок з метою корегування хімічного складу сталі, форми та фізичного їх стану на момент присадки, підходів до оцінки ступеню засвоєння з позиції ефективності їх застосування в реальних промислових процесах та обґрунтовано актуальність проведення досліджень, спрямованих на розробку критеріїв та ефективних управляючих дій по підвищенню ступеню засвоєння добавок. Спираючись на результати аналізу і узагальнення переваг та недоліків теорій, концепцій, моделей, підходів до опису будови металевих й шлакових розплавів та їх можливостей у прогнозуванні фізико-хімічних, теплофізичних властивостей металургійних розплавів обґрунтований вибір моделі їх структури на основі концепції спрямованого хімічного зв'язку, розробленої Е.В. Приходько.

2. Актуалізовані наявні в інституті чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України бази даних «Шлак», «Метал», «Феросплави» банку даних «Металургія» новими експериментальними, літературними, промисловими

даними про хімічний склад, властивості та технологічні особливості виплавки сталей та сплавів цільового призначення, які послуговували інформаційною основою для створення репрезентативних досліджуваних вибірок даних.

3. У результаті виявлених закономірностей впливу параметрів міжатомної взаємодії на фізико-хімічні, теплофізичні властивості сталей та сплавів (залізобуглецевих та хромонікелевих сталей, алюмінієвих, магнієвих, жароміцних нікелевих сплавів) розроблені аналітичні залежності для їх прогнозування з точністю $R^2 \geq 0,9$. Проведена експертна оцінка розроблених моделей у порівнянні з існуючими підходами та розрахунками за провідними спеціалізованими комп'ютерними програмами, що підтвердило їх стійкість та працездатність. Як показав порівняльний аналіз, зокрема для вибірки даних по жароміцним нікелевим сплавам розрахованих значень по запропонованій моделі - похибка прогнозу $\xi, \% = 0,66$, а при використанні програмного комплексу JMatPro $\xi, \% = 10,30$.

4. З метою формування фізико-хімічних передумов для оцінки ефективності розподілу добавок розроблені аналітичні вирази на основі експериментальних даних вітчизняних марок феросплавів (феросиліцій, феромарганець, феросилікомарганець) для прогнозування їх провідних фізико-хімічних та теплофізичних властивостей.

5. Для конкретних умов виплавки сталей на заводах ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат» (ДМК) та ПрАТ «Дніпроспецсталь» (ДСС) виконано аналіз наближення шлакових розплавів до рівноважного стану по розподілу сірки, фосфору трубних та підшипникових сталей. Показано, що термодинамічний потенціал та ємність шлаку при порівнянні рівноважного та фактичного використанні не повноцінно. При застосуванні конструкційної зміни розміщення продувочної фурми у днищі ковша на ПрАТ «Дніпроспецсталь» коефіцієнт розподілу сірки для сталі ШХ-15 і її модифікацій по новій технології зріс на 28% по відношенню до плавок зі старою технологією. Встановлено, що для трубних марок сталей, які виготовляються в умовах ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат» забезпечення максимальної сіркопоглинаючої є

оптимальне співвідношення $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на рівні $6\div 12$, а дефосфоруючої здатності співвідношенням $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ $2\div 4$.

6. З метою підвищення ступеня реалізованості процесів десульфурації та дефосфорації проведений аналіз експериментальних даних активностей компонентів у розплавах. Обґрунтована інформативна значимість параметру $\text{tg}\alpha$ у процесах перезарядки, що відображає хімічну активність елементу в металургійному розплаві та використання його у якості модельного підвищує точність прогнозу до $R^2 \geq 0,95$.

7. Розроблена концептуальна схема, яка являється підґрунтям для реалізації алгоритму по прогнозуванню продуктів плавки з урахуванням ефективності розподілу елементів між металевою і шлаковою фазами на основі концепції спрямованого хімічного зв'язку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Фишер И. З. Статистическая природа жидкостей. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 212 с.
2. Бернал Д. – Успехи химии, 1961, т. 30, №10, с. 1312 – 1323. Жидкая сталь. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. и др. - М., Metallurgia, 1984. - 208 с.
3. Скребцов А. М. Жидкие металлы. Их свойства и строение. Учебное пособие для вузов. Мариуполь, ПГТУ, 2010. – 252.
4. Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т.1. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 218 с.
5. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Л. Наука, 1972, 424 с.
6. Найдек В.Л., Мельник С.Г., Верховлюк А.М. Кластеры – структурные составляющие металлических расплавов // Металл и литьё Украины.- 2015. - № 7. - С. 21-24.
7. Wilson J. R. The structure of liquid metals and alloys. Metallurgical Reviews. 01 January 1965. Vol. 10. Issue 1. P. 381–590
8. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / Владим. гос. ун-т. Владимир, 2000. 260 с.
9. Скребцов А.М., Иванов Г.А., Кузьмин Ю.Д., Качиков А.С., Золотарева Е.В. Влияние температуры нагрева жидкого алюминиевого сплава на микроструктуру затвердевшего металла. Вестник Приазов. гос. тех. ун-та: Сб. научн. Тр. – Мариуполь, 2003. – Вып. № 13. – С. 138 – 142.
10. Толочко Н.К., Андрушевич А.А. Кластерная структура расплавов – Литье и металлургия. – 2013, № 4(73). – С. 59 – 64.
11. Островский О. И., Григорян В. А. О структурных превращениях в металлических расплавах // Известия вузов. Чёр. металлургия. – 1985. – № 5. – С. 1 – 12.

12. Ладьянов В.И., Новохатский И.А., Логунов С.В. Оценка времени жизни кластеров в жидких металлах. – Металлы. – 1995. – №2. – С. – 13 – 22.
13. Качиков А.С., Скребцов А.М. Форма кластера шар или выпуклый многогранник? Международная научно-техническая конференция «Университетская наука – 2017». Том 1. Мариуполь: ГВУЗ «ПГТУ», 2017. – С. 152 – 153.
14. Скребцов А.М. Температура полного распада кластеров металлического расплава. Каково ее значение? / А.М. Скребцов // Известия вузов. Чёр. металлургия. – 2009. – N 2. – С. 28–32.
15. Строение металлических жидкостей: Учебное пособие. Л.А. Жукова. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002. 46 с.
16. Рыжков А.А. Некоторые особенности процесса плавления и структуры жидких металлов / А. А. Рыжков, И. В. Гаврилин // Прогрессивная технология литейного производства. – Горький: Волго-Вятское книжное издательство, 1969. – С. 3 – 10.
17. Смирнов А.Н. Крупный слиток / А. Н. Смирнов [и др.]; Донецк. нац. техн. ун-т. Донецк: Вебер (Донецк. Отд), 2009 год.
18. Репях С.И. Размеры кластеров при температурах плавления чистых кристаллических веществ. Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2014. - № 1. – С. 40 – 44.
19. Джураев Т.Д., Газизова Э.Р., Тошев М.Т. К проблеме микронеоднородного состояния расплава. Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2013, том 56, № 10. – С. 811 – 814.
20. Джураев Т.Д., Газизова Э.Р., Тошев М.Т. О кристаллохимической модели расплава. Металлургия машиностроения. – 2015. – № 2. – С. 14 – 16.
21. Зализняк В.Е. Межатомное взаимодействие в металлах имеющих объемно-центрированную кубическую решетку // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012, № 3(6). – С. 64 – 69.

22. Hansen J.P., MacDonald I.R., Theory of Simple Liquids, Academic Press, London, 1986.
23. Тогобицкая Д.Н., Головки Л.А., Снигура И.Р. Исследование микронеоднородности однокомпонентных металлических расплавов в области надликвидусных температур на основе параметров межатомного взаимодействия. – Материалы VII Международной научно-практической конференция «Наука в современном мире». – Киев. – 2016. – С. 37 – 44
24. Ершов Г.С., Позняк Л.А. Микронеоднородность металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1985. – 214 с.
25. Межчастичное взаимодействие в жидких металлах / В.Ф. Ухов, Н.А. Ватолин, Б.Р. Гельчинский и др. М., Наука, 1979, 195 с.
26. Приходько Э.В. Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. – К.: Наукова думка, 1995. – 292с.
27. Приходько Э.В. О физико-химической модели структуры металлических расплавов / Э.В. Приходько // Изв. АН СССР. Металлы. – 1986. – № 4. – С. 20–26.
28. Металлохимия многокомпонентных систем. Приходько Э.В. – М.: Металлургия, 1995. – 230 с.
29. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. – М.: Наука, 1974. – 324с.
30. Снигура И.Р. Разработка моделей для численного прогнозирования температур ликвидус и солидус металлических расплавов – Матеріали Всеукраїнської науково-методичної конференції «Проблеми математичного моделювання». – Кам'янське. – 2017. – С. 59 – 61.
31. Шенк, Г. Физико-химия металлургических процессов / Г. Шенк. – М.: ОНТИ, 1935. – 383 с.
32. Борнацкий И.И. Теория металлургических процессов. – Киев-Донецк: Вища школа, Головное изд-во. - 1978. – 288 с.
33. Темкин М. Смеси расплавленных солей как ионные растворы / М. Темкин // ЖФХ. – 1946. – Т.20, вып.1. – С.105-110.

34. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Металлургиздат, 1955. – 163 с.
35. Shiro Ban-Ya Mathematical expression of slag-metal reaction in steelmaking process by quadratic formalism based on the regular solution model// ISIJ International.- V. 33.- 1993.- №1.- p. 2-11
36. Чуйко Н. М. Теория строения шлаков и определение активных концентраций / Н. М. Чуйко // Металлургия и коксохимия. – К.: Техніка, 1969. - №16. – С. 67-75.
37. Чуйко Н. М. Определение активных концентраций компонентов шлака при учете существования ионов и недиссоциированных соединений / Н. М. Чуйко // Изв. АН СССР. ОТН. – 1958. - №11. – С.7-14.
38. Зайцев А.И., Шахпазов Е.Х. Развитие современной теории металлургических шлаков // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №2. – С. 153 – 156.
39. Есин О.А. О полимерной модели расплавленных силикатов и других окислов // Сталь. – 1979. - №7. – С. 497-500.
40. Брук Л.Б., Топорищев Г.А. О связи физико–химических свойств с полимерной структурой силикатных расплавов / Сб. Исследования структуры магматических расплавов. — Свердловск: Изд–во УНЦ АН СССР. – 1981. – С. 16 – 21.
41. Новиков В.К. Развитие полимерной модели силикатных расплавов // Расплавы. – 1987. – Том 1.– Выпуск 6. – С.21-33.
42. Сабирзянов Т.Г. К термодинамике расплавов CaO-SiO₂-Al₂O₃ // Известия
43. Троцан А. И., Харлашин П. С., Белов Б. Ф. О природе химической связи элементов в металлургических фазах / // Изв. ВУЗов. ЧМ. – 2002. – № 4. – С.60-63.
44. Смирнов, М.В. Структура расплавленных солей. 1. Галогениды щелочных металлов / М.В. Смирнов, О.М. Шабанов, А.П. Хайменов // Электрохимия. – 1966. –Т.2, - №11. – С. 1240 – 1248.

45. Шелудяков Л.Н. Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. //Алма-Ата. :Наука, –1980. –155 с.
46. Пономаренко А.Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную фазу. I. Свободная энергия фазы // Журнал физической химии. – 1974. – Т. 48. – № 7. – С. 1668 –1671.
47. Харченко А.В, Пономаренко А.Г. Экспериментальные основания термодинамической модели коллективизированных электронов. – Сб. научных трудов ДонНТУ. Серия: Metallургия. – 2003. – С. 17 – 24.
48. Приходько Е.В., Тогобицкая Д.Н., Хамхотько А.Ф., Степаненко Д.А. Прогнозирование физико-химических свойств оксидных систем. Днепропетровск: Пороги, 2013. – 344 с.
49. Приходько Э.В. О связи между параметрами межатомного взаимодействия с характеристиками структуры расплавов // Расплавы. – 1990. – №3. – С.18-24.
50. Приходько Э.В. Методика определения параметров направленного межатомного взаимодействия в молекулярных и кристаллических соединениях // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т.17. – №1. – С.54-60.
51. Ефремов В.А., Скок Ю.Я. Способы введения раскислителей и модификаторов в жидкую сталь: Обзорная информация. – М.: Черметинформация, 1985. – Вып. 1. – 35 с.
52. Жучков В.И., Шешуков О.Ю., Лозовая Е.Ю., Маршук Л.А. Современные методы ввода модификаторов в расплавы чугуна и стали – Сб. докладов Литейного консилиума №1 «Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей» - Челябинск: Челябинский Дом печати, 2006 - с. 52
53. Шкирмонтов А.П., Курагин О.В., Тимофеев А.А., Долбилов С.Б. Развитие процессов внепечной обработки стали: Обзор по системе "Информсталь" Ин-т "Черметинформация". М., 1989. Вып.18 (351), 41 с.

54. Скок Ю.Я. Повышение качества стали путем внепечной обработки комплексными сплавами с кальцием и РЗМ. – Процессы литья. – 2008. - №6. – С. 12 – 18

55. Климанчук, В. В. Совершенствование технологии микролегирования стали титаном / В. В. Климанчук // Вісник Приазовського державного технічного університету : зб. наук. праць / ПДТУ. – Маріуполь. – 2006. – Вип. 16. – С. 52–55.

56. Тарасюк Л.И. Способ введения проволоки, ленты в железоуглеродистый расплав / Тарасюк Л.И., Морнева В.В., Казачков Е.А. // Вісник Приазовського державного технічного університету : зб. наук. праць / ПДТУ. – Маріуполь. – 2013. – Вип. 26. – С. 57–61.

57. Валуев Д.В. Внепечные и ковшовые процессы обработки стали в металлургии: Учебное пособие. - 2-е испр. изд. / Д.В. Валуев; Юргинский технологический институт. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2010 – 202 с.

58. Мельник С.Г. Влияние внепечной обработки стали жидкими лигатурами на тепловые процессы при ее производстве в большегрузных конвертерах. – Вісник Приазовського державного технічного університету : зб. наук. праць / ПДТУ. – Маріуполь. – 2000. – Вип. 10. – С. 40–44.

59. Лейтман М.С. Порошковые легирующие материалы из тугоплавких металлов. – «Сталь» . – 2009. – № 1. – С. 56 – 57.

60. Гиндулин М.Т. Применение алюмошлаковых брикетов при внепечной обработке стали на Ашинском металлургическом заводе / Гиндулин М.Т., Федотов С.В., Шакиров З.Х., Гернер В.И., Обрезков В.В., Сенин А.В. // «Сталь» . – 2011. – № 8. – С. 28 – 30.

61. Тутарова В.Д., Снегирев Ю.В. Сравнение математических моделей растворения реагентов жидкой стали. – Вестник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 39 (1012) . – С. 189 – 198.

62. Верховлюк А.М. Взаимодействие жидких и твердых фаз в металлургических процессах. – К.: Наукова думка. – 2014. – 168 с.

63. Вихлевщук В.А. Математическое моделирование процессов внеагрегатной обработки стали / Вихлевщук В.А., Огурцов А.П., Павлюченков И.А., Черномаз Г.Н. // Киев. – ИСМО МО Украины. – 1997. – 151 с.

64. Лозовая Е.Ю. Плавление силикокальция, вводимого в жидкую сталь различными способами / Лозовая Е.Ю., Шешуков О.Ю., Жучков В.И., Виноградов С.В. // «Сталь» . – 2005. – № 12. – С. 21 – 23.

65. Назюта Л.Ю., Федорова Е.В., Хавалиц Ю.В. Влияние режима внепечной обработки на степень усвоения бора при выплавке низколегированных конструкционных сталей. – Вісник Приазовського державного технічного університету : зб. наук. праць / ПДТУ. – Маріуполь. – 2017. – Вип. 35. – С. 25 – 31.

66. Манашев И.Р. Особенности микролегирования стали бором и новым материалом - боридом ферротитана / Манашев И.Р.// Сталь. – 2009. – № 10. – С. 34 – 38.

67. Нейгебауэр Г. О., Гизатулин Р. А., Оржих М. Б. Потери легирующих элементов при выплавке коррозионностойкой стали. – Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1990. – № 10. – С. 17 – 20.

68. Назюта Л.Ю., Орличенко М.П., Костыря И.Н. Влияние технологии микролегирования стали титаном на степень нго усвоения. – «Металлургическая и горнорудная промышленность». – 2016. – № 4. – С. 8 – 15.

69. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Физикохимия и технология электроферросплавов: Учебник. – Дн-ск: Системные технологи, 2008. – 453.

70. Сезоненко О.Н. Электротермический металлический марганец / О.Н. Сезоненко, М.И. Гасик, О.И. Поликов. – Днепропетровск: НМетАУ, 2011. – 160 с.

71. Гасик М.И. Фундаментальные соотношения в расчетах физико-технических свойств металлургических расплавов / М.И. Гасик, О.И. Поляков // Проблемы металлургического производства. – Киев.: Техника, 198. – С. 3 – 9.

72. Экспериментальное исследование плавления микролегирующих ферросплавов и лигатур в стали / В.А. Вихлевщук, В.П. Пюптюк, В.А. Кондрашкин и др. // Производство стали в конвертерных и мартеновских цехах: Темат. сб. науч. тр. / ИЧМ, 1988. – С. 75 – 80.

73. Научные и технологические основы микролегирования стали / Пилюшенко В.Л., Вихлевщук В.А., Лепорский С.В., Поживанов А.К.М. – М.: Металлургия, 1994. – 384 с.

74. Никитин М. С., Рябова А. В. К вопросу об оценке степени усвоения и равномерности распределения олова при легировании стали. – Вестник Южно-Уральского государственного университета. 2011. – № 36. – С. 26 – 29.

75. Андреев Н.А., Жучков В.И., Заякин О.В. Исследование плотности хромсодержащих ферросплавов. – Электротехнология №6, 2012. – С. 15 – 16.

76. Жучков В. И., Шешуков О. Ю., Лозовая Е. Ю. Сравнительная оценка эффективности усвоения ферросплавов при выплавке стали. – Электротехнология. 2004. – № 5. – С. 9 – 11.

77. Тогобицкая Д. Н. Оптимизация металлургических технологий и концепция создания информационно-интеллектуальных систем / Д. Н. Тогобицкая, А. Ф. Хамхотько, Ю. М. Лихачев // Сб. Фундаментальные и прикладные проблемы металлургии. -Киев: Наукова думка. –1995. – С.242-249.

78. Приходько Э. В. Базы физико-химических и технологических данных для создания информационных технологий в металлургии / Э. В. Приходько, Д. Н. Тогобицкая // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 1999. – №3. – С. 17-21.

79. Тогобицкая Д.Н. Базы данных и моделей для экспертной оценки эффективности использования ферросплавов при производстве стали / Тогобицкая Д.Н., Пиптук В.П., Петров А.Ф., Греков С.В., Снигура И.Р., Лихачев Ю.М., Головкин Л.А. // Сборник научных трудов «Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – 2017. – Вып. №31. – С. 150 – 166.

80. Казачков Е. А. Изменение энтальпии некоторых сталей при высоких температурах / Е. А. Казачков, С. Л. Макуров // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1978. - № 1. – С. 67 – 69.

81. D.N. Togobitskaia, I.R. Snihura. Prediction of liquidus and solidus temperatures of steels and alloys for special purposes. IX International conference of young scientists on welding and related technologies, 23-26 May 2017, Kyiv, Ukraine. p. 228.

82. Тогобицкая Д.Н., Шапер М., Гридин О., Снигура И.Р. Компьютерное моделирование температур плавления и кристаллизации сплавов специального назначения. – Сталь. № 6. 2018 г. – С. 11 – 15.

83. Howe A. A. Estimation of liquidus temperatures for steels / A/ A/ Howe // Ironmaking and Steelmaking/ - 1988. – V. 15. - № 3. – P. 134 – 142.

84. Снигура И.Р., Тогобицкая Д.Н. Прогнозирование температур плавления и кристаллизации хромоникелевых сталей. – Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті. № 21, Вып. 1, 2018 год. – С. 67 – 72.

85. Snihura I.R., Togobitskaya D.N. The role of taking into account the interatomic interaction in predicting the complex of structurally-sensitive properties of steels and alloys for special purpose – Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии, сборник научных трудов, Вып. № 32, 2018 год, С. 361 – 370.

86. K. D. Carlson & C. Beckermann (2012) Determination of solid fraction–temperature relation and latent heat using full scale casting experiments: application to corrosion resistant steels and nickel based alloys, International Journal of Cast Metals Research, 25:2, 75-92, DOI: 10.1179/1743133611Y.0000000023

87. Гайдук С.В., Кононов В.В., Куренкова В.В. Получение прогнозирующих математических моделей для расчета термодинамических параметров литейных жаропрочных никелевых сплавов// СЭМ.-2015. - № 5. – С. 31-37.

88. Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Физико-химические и структурные характеристики жаропрочных никелевых сплавов // *Металлы*. 2001. № 2. С 63 – 73.
89. Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение, 1998. 464 с.
90. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // *Технология легких сплавов*. 2007. № 2. С. 6 – 16.
91. M. B. Djurdjevic, S. Manasijevic, Z. Odanovic, and N. Doli «Calculation of Liquidus Temperature for Aluminum and Magnesium Alloys Applying Method of Equivalency» *Journal of Advances in Materials Science and Engineering*, Volume 2013, Article ID 170527, 8 pages, 2013.
92. Гасик М.И. Марганец. / М.И. Гасик. – М.: Metallurgy, 1992. – 608 с.
93. Казачков И.П. Факторы, определяющие скорость растворения сплавов в жидкой стали /И.П. Казачков, И.Б. Паримончик // *Металлургия и коксохимия*. -1976. -49. -С. 56-59.
94. Строганов А.И. Температурные интервалы кристаллизации хромистых и кремнистых промышленных сплавов / А.И. Строганов, Л.В. Слепова, А.В. Пузырев // *Изв. вузов. Черная металлургия*. – 1976. – № 10. – С. 64–67.
95. Игнатъев В.С. Совершенствование технологии микролегирования стали ферросплавами и лигатурами редкоземельных элементов / В.С. Игнатъев, В.А. Вихлевщук, В.С. Тхоревский // *Информ. листок*. – Запорожье: ЦНТИ, 1985.
96. Вихлевщук В.А., Харахулах В.С., Бродский С.С. Ковшевая доводка стали: - Днепропетровск: Системные технологии, 2000 – 190 с.
97. Жучков В.И. О температурах плавления ферросплавов / В.И. Жучков, Н.А. Ватолин, А.Л. Завьялов // *Известия АН СССР. Металлы*. 1982. – №4. – С.45-46.

98. Исследование характеристик ближнего порядка расплавов железо-углерод рентгенографическим методом / Н. А. Ватолин, С. И. Веселова, Э. М. Керн, Э. А. Пастухов, Е. З. Спектор // Физика металлов и металловедение. – 1974. – Т. 37, № 1. – С. 181–184.
99. Макуров С.Л. Экспериментальное и расчетное определение теплофизических свойств промышленных ферросплавов / С.Л. Макуров, А.Н. Милянук // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2002. – №10. – С. 128–131.
100. Власенко В.Е. О критериях при выборе сортамента ферросплавов / В.Е. Власенко, В.Ф. Фролов // Metallургия марганца. Тезисы докл. Всесоюз. совещ. – М. : Ин-т Metallургии АН СССР, 1975. – С. 79–81.
101. Пиптюк В.П., Петров А.Ф., Греков С.В., Буршитин В.А. Прогнозирование свойств стандартных марганец и кремнийсодержащих ферросплавов – Сборник научных трудов «Фундаментальные и прикладные проблемы черной metallургии». – 2008. – № 17. – С. 218 – 230
102. Физико-химические характеристики марганцевых ферросплавов / В.И. Жучков, А.Л. Завьялов, А.С. Носков и др. // Известия ВУЗов, черная metallургия. – 1994. – № 10. – С. 9 – 10.
103. Жучков, В.И. Растворение ферросплавов в жидком металле / В.И. Жучков, А.С. Носков, А.Л. Завьялов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1990. – 134 с.
104. Ольшанский В.И. Влияние состава ферросиликомарганца на его качество и технологические показатели процесса / Ольшанский В.И., Филлипов И.Ю, Гладких В.А., Рубан А.В., Дмитриева И.С., Цибуля Е.И. // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2015. – № 1. – С. 36 – 41.
105. Петров, А.Ф. Физико-химические критерии для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных металлических систем / А.Ф. Петров, Э. В. Приходько, Е.Н. Ворона // Сб. научн. тр. ИЧМ НАНУ «Фундаментальные и прикладные проблемы черной metallургии». – 2005. – №11. – С. 170–179.

106. Петров А.Ф., Снигура И.Р., Головка Л.А., Цюпа Н.А. Прогнозирование времени плавления комплексных ферросплавов методом физико-химического моделирования - Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. — Дніпро: ІЧМ НАН України, 2019. — Вип. 33. — С. 361 – 370.
107. Камкіна Л.В., Надточій А.А., Анкудінов Р.В., Власенко В.М. Системи технологій промисловості. Частина 2: Конспект лекцій. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2014. – 77 с.
108. Металлургия стали. Кудрин В.А. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1989 – 560 с.
109. Жмойдин Г.И., Чаттерджи А.К. Шлаки для рафинирования металла. Динамика свойств системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ / Под. Ред. Куликова И.С. – М.: Металлургия, 1986. – 296 с.
110. Дюдкин Д.А., Бать С.Ю., Гринберг С.Е., Маринцев С.Н. Производство стали в агрегате ковш-печь / Под. ред. Дюдкина Д.А. – Донецк: ООО «Юго-Восток, Лтд». 2003. – 300 с.
111. Микадзе О.Ш. Внепечная дефосфорация высоколегированной хромом жидкой стали. – Металлург. 2001. №7. – С. 45 – 47.
112. Патент України UA 18160 U на корисну модель. Шлакоутворююча рафінуюча суміш для обробки розплаву заліза / Астахов М.М., Комар В.В., Вишняков О.Є., Вишняков Ю.Є., Бородіна О.А. – заявл. 09.08.06; опубл. 16.10.06. Бюл. № 10, 2006 р.
113. Яковицький О.В., Сальніков А.С., Степаненко Д.О. Про ефективність використання пегматиту для позапічної десульфурації сталі в умовах ПАТ «ДНІПРОСПЕЦСТАЛЬ» – Матеріали І Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих вчених «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ». – Дніпро. – 2017 р. – С. 1.
114. Яковицький О.В., Степаненко Д.О. Освоєння технології позапічного рафінування сталі з використанням лужного алюмосилікату

(пегматиту) – Матеріали II Всеукраїнської науково-технічної конференції молодих вчених «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ». – Дніпро. – 2018 р. – С. 24.

115. Демичев Е.Ф. Разработка и освоение технологии выплавки легированной стали с отсечкой шлака и обработкой ее в ковше твердой шлакообразующей смесью / Е.Ф. Демичев, В.И. Вершинин, А.П. Колесник, А.И. Катунин // Бюллетень НТИ. Чер. Мет. – 1991. – № 3(1103). – С. 54 – 55.

116. Бондарь В.И., Макуров С.Л., Костыря И.Н. Некоторые особенности технологии обработки конвертерной стали в ковше твердыми шлакообразующими смесями на основе извести. – Вісник Приазовського державного технічного університету : зб. наук. праць / ПДТУ. – Маріуполь. – 2010. – Вип. 21. – С. 31 – 35.

117. Есаулов Г.А., Гасик М.И., Горобец А.П., Климчик Ю.В. Исследование влияния фторида кальция на энерготехнологические показатели обработки колесной стали на установке ковш-печь. – «Электрометаллургия стали и ферросплавов». – 2014. – № 2. – С. 51 – 57.

118. Шешуков О.Ю. Шлаковый режим агрегатов внепечной обработки стали и стойкость огнеупоров / Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Михеенко М.А., Егиазарьян Д.К., Овчинников Л.А., Метелкин А.А., Кашеев И.Д., Цепелев В.С. // «Новые огнеупоры». – 2015. – № 8. – С. 7 – 12.

119. Метелкин А.А. Повышение стойкости футеровки агрегатов внепечной обработки стали / А.А. Метелкин, О.Ю. Шешуков, И.В. Некрасов, О.И. Шевченко; М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВПО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2015. – 144 с.

120. Касьян Г.И., Минц А.Я. Возможность повышения стойкости футеровки сталеразливочных ковшей при использовании магнизальных шлакообразующих добавок. – Металл и литье Украины. – 2009. – вып. № 1-2. – С. 23-26.

121. Переворочаев Н.М., Крикунов Б.П. Совершенствование электрических и технологических режимов доводки металла на уставке ковше-печь. – *Металл и литье Украины*. – 2011. – вып. № 9-10. – С. 39-45.

122. Бабенко А.А. Физические свойства шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ содержащей 15% Al_2O_3 и 8% MgO / Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н., Гуляков В.С. // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. – 2019. – Том 62. – № 10. – С. 769-773.

123. Степаненко Д.О. Актуалізація фундаментальних документально-фактографічних баз даних сталеплавильних шлаків / Д.О. Степаненко, Н.О. Цюпа, О.С. Скачко, І.Р. Снігура // *Матеріали Міжнародної наукової конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах»*. – Київ. – 2018. – С. 343-346

124. Хамхотько А.Ф. Прогнозирование свойств рафинировочных шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ / А.Ф. Хамхотько, Э.В. Приходько, Д.Н. Тогобицкая, О.В. Кукса // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр.* — Дніпропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2004. — Вип. 9. — С. 170-177.

125. Иванова О.С. Математическое моделирование поверхностного натяжения шлаков ЭШП / Иванова О.С., Рыбак В.Н., Куцык И.Г. // *Металл и лите Украины*. – 2015. - № 12 (271). – С. 33 – 35 .

126. Атлас шлаков. Справ. Изд. Пер. с нем. Г.И. Жмойдина под ред. И.С. Куликова. – М.: Металлургия. – 1985. – 208 с.

127. Басов А.В. Физические свойства рафинировочных шлаков / Басов А.В., Магидсон И.А., Смирнов Н.А. // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. – 2015. – Т.15. – № 3. – С. 43-53.

128. Физико-химические основы металлургических процессов: учебное пособие / А.П. Родзевич; Юргинский технологический институт. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2010 – 298 с.

129. Тогобицкая Д.Н. Физико-химические критерии для моделирования ионообменных процессов в системе «металл-шлак» применительно к неравновесным условиям окислительной и восстановительной плавки / Д.Н. Тогобицкая, Л.И. Гармаш // Труды научно-технической конференции «Теория и технология чугуна и стали». – Липецк. –1995.
130. Приходько Э.В. Моделирование процессов межфазного распределения элементов в системе «металл-шлак» при выплавке стали / Э.В. Приходько, Д.Н. Тогобицкая // Труды международной научно-технической конференции «Теория и практика кислородно-конвертерных процессов». – Днепропетровск. –1998. – С.9 –10.
131. Семькина Е.В. Исследование влияния электрической энергии малой мощности на ионно-обменные процессы в сталеплавильной ванне / Семькина Е.В., Поляков В.Ф., Семькин С.И., Тогобицкая Д.Н., Семькина Т.С. // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. — Дніпропетровськ.: ІСМ НАН України, 2005. — Вип. 10. — С. 117-123.
132. Белькова А.И. Информационное обеспечение исследования процессов взаимодействия в системе «металл-шлак» в горне доменной печи. – Математическое моделирование. – № 1 (22). – 2010. – С. 62 – 66.
133. J. Chipman, J. C. Fulton, N. Gokcen, and G. R. Caskey: Acta Metallurgica (1954), 2 (№3), p. 439.
134. Сюй Цзен-цзи, Поляков А.Ю., Самарин А.М. Исследование термодинамических свойств растворов углерода в жидком железе // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1959. №11. С. 3-12.
135. Fruehan R.J.// Metallurgical Transactions 1(1970), p.865-870.
136. Schwerdtfeger K., Engels. H.J, Arch Eisenhüttenwesen 1964, Bd 35. P. 533.
137. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.:Металлургия. 1987. – 239 с.
138. Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1959. V.215

139. G. R. Belton and R. J. Fruehan: *J Phys. Chem.*, 1967, vol. 71, pp. 1403–09.
140. 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.
141. Судавацова В.С. Термодинамика двойных и многокомпонентных расплавов железа, никеля, меди : автореферат дис. доктора химических наук. – Киев. – 1992. – 39 с.
142. Термодинамические свойства расплавов системы железо-марганец-фосфор / А.И. Зайцев, Ж.В. Доброхотова, А.Д. Литвина, Б.М. Могутнов // Неорганические материалы. – 1955. – Т. 31. – № 9. – С. 1164 – 1173.
143. Fruehan R.J. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. 1969, v. 245, p. 1215.
144. H.G. Hadrys, M.G. Froberg, J.F. Elliott. *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 1867.
145. Снігура І.Р. Фізико-хімічні передумови для розробки комплексних співвідношень властивостей металургійних розплавів з метою прогнозування закономірностей розподілу елементів при доведенні сталі на УКП / Снігура І.Р., Тогобицька Д.М., Піптюк В.П., Греков С.В., Петров О.П., Головка Л.А. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. — Дніпро: ІЧМ НАН України, 2020. — Вип. 34. — С. 361 – 370.*
146. Алисова С.П., Будберг П.Б. *Диаграммы состояния металлических систем.* – М.: 1966. – Вып. X. – С. 241.
147. Журавлева С.В. Анализ равновесия серы в системе металл-шлак / Журавлева С.В., Паниотов Ю.С., Мамешин В.С., Гриценко А.С. // *Металл и литье Украины.* – 2014. - № 1(248). – С. 15 – 19.
148. Тогобицькая Д.Н. Система «металл–шлак» как объект моделирования / Д.Н. Тогобицькая, Э.В. Приходько // *Фундаментальные и*

прикладные проблемы черной металлургии. – Киев: Наукова Думка, 1998. – С. 98–104.

149. Тогобицкая Д.Н. Моделирование распределения элементов в системе «Металл-Шлак» при производстве трубной стали в условиях ДМК / Тогобицкая Д.Н., Пиптюк В.П., Снигура И.Р., Цюпа Н.А., Степаненко Д.А., Андриевский Г.А. // Университетская наука–2018: Международная научно-техническая конференция: Сб. тезисов докладов: в 3 т. Т. 1-й. ГВУЗ «ПГТУ». – Мариуполь. – 2018. – С. 69 – 71

150. Панченко А.И. Исследования и новые разработки в технологи производства качественных специальных сталей. – Сталь. – 2012. – №9. – С. 7 – 11.

151. Водовозова Г.С. Структура и механические свойства среднеуглеродистой подшипниковой стали / Водовозова Г.С., Жданов П.А., Ливанова О.В., Филлипов Г.А., Белоусов Г.С. // Металлург. – 2011. – № 10. – С. 69 – 72.

152. Кабишов С. М. Определение границ двухфазной зоны углеродистых и легированных сталей / С. М. Кабишов, И. А. Трусова, П. Э. Ратников, С. В. Корнеев // Литье и металлургия. 2015. № 2(79). С. 82 – 88.

153. Патент України UA 122852 C2 на винахід. Сталерозливний ківш для позапічної обробки металу / Піптюк В.П., Самохвалов С.Є., Тогобицька Д.М., Логозинський І.М., Мазурук С.Л., Греков С.В., Красніков К.С., Снігура І.Р. – заявл. 29.07.19; опубл. 06.01.21, Бюл. № 1, 2021 р.

154. Снігура И.Р., Тогобицька Д.М. Фізико-хімічне моделювання розподілу елементів в системі «метал-шлак» на основі параметрів міжатомної взаємодії. Литво. Металургія. 2019: Матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції . – Запоріжжя, 2019. – С. 355 – 357.

155. А.с. № 70524 Україна. «Методика вибору хімічного складу сталі в рамках діапазонів регламентованих ГОСТом, який забезпечує стабілізацію механічних властивостей металопродукції на раціональному рівні» /

Тогобицька Д.М., Козачок О.С., Снігура І.Р. Заявл. № 70012 26.12.2016.
Регистр. 20.02.17

156. Ларионов А.А. Совершенствование технологи комплексного раскисления конвертерной стали кремнием, марганцем, алюминием / Ларионов А.А., Шебаниц Э.Н., Климанчук В.В., Якин М. Н., Цюцюра А.В., Чичкарев Е.А. // *Металл и литье Украины*. 2012. – № 2–3. – С. 23 – 27.

157. Justification for Choosing Alloying and Micro-Alloying Elements to Improve the Mechanical Properties of Railway Wheels / A. I. Babachenko, D. N. Togobitskaya, A. A. Kononenko, I. R. Snigura, O. V. Kuksa. - ISSN 0967-0912, *Steel in Translation*, 2020, Vol. 50, No. 11, pp. 815–821.

158. Казачков Е.А. Процесс десульфурации стали на установке «ковш-печь» / Казачков Е.А., Чепурной А.Д., Юшкова М.Г., Шумаков М.А., Зюбрев С.И. // *Вісник Приазовського Державного Технічного Університету*. – 2008. – №18. – С. 37 – 40.

159. Грищенко С.Г. Ферросплавная промышленность мира и Украины в 2014-2015 годах. / С.Г. Грищенко, В.С. Куцин, П.А. Кравченко, С.Л. Кудрявцев // *Сучасні проблеми металургії*. 2016. – Т.19. – В.1. – С. 279 – 285.

160. Казачков И.П. Факторы, определяющие скорость растворения сплавов в жидкой стали /И.П. Казачков, И.Б. Паримончик // *Металлургия и коксохимия*. -1976. -49. -С. 56-59.

161. Лозовая Е.Ю. Изучение влияния технологических факторов на время плавления кремнистых ферросплавов в жидком металле. / Лозовая Е.Ю., Жучков В.И., Некрасов А.В. // *Расплавы*. -2001. –№3. – С.11–17.

162. Гасик М.И. Физикохимия и технология электроферросплавов /М.И. Гасик, Н.П. Лякишев. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии». – 2005. 448 с.

163. Розробка критеріїв та методики прогнозування фізико-хімічних та теплофізичних властивостей феросплавів з метою їх ефективного використання при виробництві сталі [Текст] : звіт про НДР (остаточний) / Інститут чорної металургії (ІЧМ) ім. З. І. Некрасова; кер. Тогобицька Д.М.;

відп.викон. Петров О.П.; викон. Снігура І.Р. – Дніпро. – 2017. – 228 с. – № держ. реєстрації 0115U001062

164. І.Р. Снігура, Д.М. Тогобицька, В.П. Піптюк, С.В. Греков. Генерація комплексних параметрів впливу на розподіл елементів в системі «метал-шлак» при позапічній обробці сталі. Литво. Металургія. 2020: Матеріали XVI Міжнародної науково-практичної конференції (8-10 вересня 2020 р., м. Запоріжжя) / Під заг. ред. Д.т.н., проф.. Пономаренко О.І. – Запоріжжя, ФОП Мокшанов В.В. – С. 301 – 303

165. Justification for Choosing Alloying and Micro-Alloying Elements to Improve the Mechanical Properties of Railway Wheels / A. I. Babachenko, D. N. Togobitskaya, A. A. Kononenko, I. R. Snigura, O. V. Kuksa. - ISSN 0967-0912, Steel in Translation, 2020, Vol. 50, No. 11, pp. 815–821.

166. Grant N. J., Chipman J. Sulphur equilibria between liquid iron and slags // Trans. AIME, 1946, v. 167. – P. 134-149

167. Внепечное рафинирование чугуна и стали /И.И. Борнацкий, В.И. Мачикин, В.С. Живченко и др. К.: Техника. - 1975. -168 с.

168. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов:Учеб. Пособие для вузов. – М.:Металлургия, 1988. 288 с.

169. Дюдкин Д.А. Пути ресурсосбережения при внепечной обработке стали / Дюдкин Д.А., Гринберг Д.А., Грабов А.В. и др. // Сталь. – 2002. – № 3. – С. 55 – 57.

170. Снігура І.Р., Тогобицька Д.М., Греков С.В. Новий підхід до обґрунтування рішень для ефективного засвоєння легуючих добавок при позапічній обробці сталі – Збірник матеріалів Всеукраїнської конференції молодих вчених «Молодь і наука. Практика інноваційного пошуку». – м. Дніпро 2019, 18 грудня 2019 р. – С. 134 – 137

171. Приходько Э.В. Физико-химического моделирование процессов межатомного взаимодействия в металлургических расплавах / Э.В. Приходько, Д.Н. Тогобицкая // Вестник ПГТУ. - Вып.7. - Мариуполь. –1998. – С.72 – 83.

172. Тогобицкая Д.Н. Моделирование ионообменных процессов в системе «металл-шлак» при выплавке чугуна и стали / Д.Н. Тогобицкая, Э.В. Приходько //Тезисы 4-го Российского семинара «Компьютерное моделирование расплавов и стекол». – Курган. – 1998. – С.10 – 11.

173. Охотский В.Б. Модели металлургических систем. – Днепропетровск: «Системные технологии». – 2006. – 287 с.

ДОДАТОК

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Перший проректор НМетАУ



Докт. техн. наук, проф. ІВАЩЕНКО В.П.




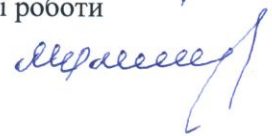
«11» січня 2021 р.

А К Т

Про впровадження в навчальний процес матеріалів дисертаційної роботи та тему: «Розробка критеріїв та комплексних показників для опису фізико-хімічних взаємодій в системі «метал-шлак» при позапічній обробці сталі».

Комісія в складі: начальника учбової частини Пульпінського В.Б., декана металургійного факультету проф. Камкіної Л.В., завідувача кафедри теорії металургійних процесів та хімії проф. Ковальова Д.А. склали даний акт про наступне.

Результати дисертаційної роботи на тему : «Розробка критеріїв та комплексних показників для опису фізико-хімічних взаємодій в системі «метал-шлак» при позапічній обробці сталі» поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.02 «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів», що виконана Снігурою І.Р. з 1 вересня 2016 року впроваджено в навчальний процес Національної металургійної академії України і використовуються при виконанні випускних робіт магістрів, які виконувались у відділі фізико-хімічних проблем металургійних процесів ІЧМ НАНУ, який є філіалом кафедри теорії металургійних процесів Національної металургійної академії України

Начальник учбової частини		В.Б. ПУЛЬПІНСЬКИЙ
Декан металургійного факультету		Л.В. КАМКІНА
Завідувач кафедри ТМП та Хімії		Д.А. КОВАЛЬОВ
Заступник директора з наукової роботи ІЧМ НАН України		О.С. МЕРКУЛОВ