

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ им. З.И.НЕКРАСОВА

ГАРМАШ Лариса Ивановна

На правах рукописи

**Физико-химическое моделирование
закономерностей формирования структуры и свойств
металлических расплавов.**

03.09.01 - "Металлургия черных металлов"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Днепропетровск - 1995.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ им. З.И.НЕКРАСОВА

ГАРМАШ Лариса Ивановна

На правах рукописи

**Физико-химическое моделирование
закономерностей формирования структуры и свойств
металлических расплавов.**

03.09.01 - "Металлургия черных металлов"

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Днепропетровск - 1995



69.1/8

(05.16.02)

АВ 33.076

Работа выполнена в Институте черной металлургии
Национальной Академии Наук Украины

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00761285 (Т)

Научный руководитель

ПРИХОДЬКО С.В.

Официальные оппоненты

- доктор технических наук, профессор ЯКОВЛЕВ Ю.Н.
- доктор технических наук СОКОЛОВ В.М.

Ведущее предприятие

Днепродзержинский Государственный технический университет

Защита диссертации состоится

17 ноября

1995 г.

в 14 часов на заседании специализированного ученого совета К.03.09.01 при Институте черной металлургии НАН Украины (320050, г. Днепропетровск, пл. Стародубова, 1)

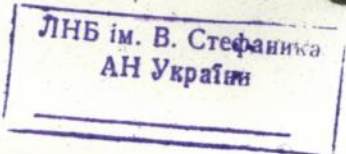
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института.

Автореферат разослан

• 1995 г.

Ученый секретарь специализированного совета, кандидат технических наук

Г.В.Левченко



Актуальность работы. Для развития теории и практики металлургических процессов все большее значение приобретает изучение закономерностей формирования структуры и свойств многокомпонентных металлических расплавов в зависимости от их состава и оценка влияния процессов межатомного взаимодействия в таких расплавах на структуру и свойства продуктов их кристаллизации. Использование в этих целях традиционных термодинамических методов зачастую невозможно из-за отсутствия или недостоверности исходной термодинамической информации. Поэтому существенно возросла актуальность исследований, направленных на применение достижений теории химической связи и смежных с ней областей знания в сочетании с современными математическими методами обработки и анализа экспериментальных данных для разработки новых нестандартных подходов к решению задач такого типа. Один из таких подходов развивается в Институте черной металлургии НАН Украины на основе прикладной теории направленной химической связи. Он ориентирован на поиск интегральных и парциальных физико-химических критериев, с помощью которых можно было бы охарактеризовать химическую индивидуальность многокомпонентных металлургических расплавов и продуктов их кристаллизации и оценить роль отдельных компонентов в формировании свойств этих систем. В данной работе идеи этого подхода развиваются и конкретизируются применительно к соединениям и твердым растворам, традиционно являющимся предметом изучения теории металлургических процессов, а также многокомпонентным системам, описание межатомного взаимодействия в которых позволяет глубже понять механизм процессов микралегирования и модифицирования стали и сплавов.

Целью работы является разработка единого методического подхода к исследованию роли процессов межатомного взаимодействия в расплавах и продуктах их кристаллизации, выбор физико-химических моделей их структур и определение количественных критериев, позволяющих по модельным параметрам взаимодействия в металлических расплавах прогнозировать свойства расплавов и образующихся при их кристаллизации соединений, твердых растворов и гетерофазных сплавов. При решении этих задач на всех стадиях исследования одним из основных условий являлось обеспечение применимости разработанных критериев и методов их использования (программы расчетов реализованы на ЭВМ) к анализу реальных металлургических систем и процессов, протекающих с их участием.

Научная новизна. Современное состояние проблемы изучения межатомного взаимодействия в металлургических расплавах и продуктах их кристаллизации характеризуется многоплановостью, наличием различных методов их теоретического и экспериментального изучения. В моделях металлических расплавов, используемых для количественных расчетов параметров структуры и свойств, оценка роли межатомного взаимодействия производится, как правило, по косвенным признакам (энергии смещения, активностям, параметрам взаимодействия). В данной работе для решения этой задачи впервые используются не только рассчитанные с позиций теории направленной химической связи значения эффективных зарядов (Z) компонентов, но и величины зарядовой плотности (ρ_l) на поверхности ионов. Разработана методика расчета этих параметров и исследовано их влияние на энергию парных связей и основные термодинамические характеристики (ΔH , ΔG и ΔS) образования ионов различной валентности. Разработана и реализована на ЭВМ методика расчета парциальных (для отдельных пар атомов) и средних значений Z и ρ_l каждого из компонентов расплава в зависимости от его состава. Путем анализа и обобщения с помощью предлагаемых критериев представительного экспериментального материала о теплотах растворения, активностях и их коэффициентах, параметрах взаимодействия подтверждена существенная роль изменения межатомных расстояний (d) в формировании термодинамических свойств расплавов. Показано, что по этой причине вклад связей А-А и В-В в расплавах существенно изменяется при изменении концентрации компонентов. Отсутствие возможности учесть это обстоятельство является одной из причин затруднений термодинамических методов расчета при переходе от описания свойств бинарных систем к многокомпонентным.

На основе проведенных исследований связи термодинамических и предлагаемых модельных параметров взаимодействия в металлических расплавах подтверждена обоснованность трактовки химической связи в них как направленной. Показано, что при использовании разработанных количественных критериев Z и ρ_l квазихимическая модель структуры таких расплавов является вполне работоспособным приближением при изучении интересующих практику металлургических систем. Для различных групп кристаллических соединений (с разной стехиометрией и типами химической связи) разработаны модели для расчета их основных термодинамических свойств и параметров структуры. Впервые для соединений со структурами типа NaCl и сфалерита выведены уравнения стабильности соответствующих решеток, представляющие собой описание в терминах ρ_l условий равновесия сил притяжения и отталкивания, действующих на атом со стороны партнеров связей в первой и второй координатных сферах.

Установлено, что полученные уравнения можно использовать для прогнозирования периодов решетки твердых растворов при различной стехиометрии образующих их фаз. Разработанные критерии и методики расчетов использованы для теоретического обобщения литературных данных о параметрах взаимодействия углерода, азота, кислорода, серы и фосфора с основными легирующими элементами железоуглеродистых расплавов, а также теплотах растворения π -элементов и переходных металлов в них, активностях и растворимости примесей.

Практическая значимость работы связана с разработкой прикладных методов расчета термодинамических свойств металлических расплавов и моделей, позволяющих прогнозировать распределение основных компонентов между железоуглеродистыми и шлаковыми расплавами по ходу как окислительной, так и восстановительной плавки. Полученные модели и численные результаты используются при создании и актуализации межотраслевого банка данных "Металлургия" о свойствах металлургических расплавов и продуктов их кристаллизации. Теоретические разработки диссертации используются при чтении спецкурса "Теория металлургических процессов" в Днепропетровской металлургической академии и Сибирском металлургическом институте. На основании проведенных расчетно-теоретических исследований внесены уточнения в технологию производства.

Разработанная в диссертации методика расчета термодинамических свойств расплавов и коэффициентов распределения компонентов в системе "металл-шлак" использована при разработке освоенной на Запсибе новой технологии нетрадиционного легирования, обеспечивающей повышенные свойства стали.

Апробация работы. Результаты диссертации доложены на Всесоюзных совещаниях "Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий" в Днепропетровске и Кургане; Всесоюзной конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" в Челябинске; семинарах "Компьютерное материаловедение" в Алуште.

Публикация материалов. По материалам диссертации опубликовано 10 научных работ.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов, изложена на 155 страницах, включает 37 рисунков, 55 таблиц и 100 наименований литературных источников.

Основное содержание работы.

В первой главе приведено описание основных понятий и параметров теории направленной химической связи (ТНХС). Общим положением современной классической и квантовомеханической теории химической связи является следующее: электронное облако, окружающее ядро атома, не является сферой; его размеры и форма изменяются в зависимости от химической индивидуальности партнеров связи и расстояния (d) между ними. Перспективы описания с таких позиций всех видов химической связи в расплавах и соединениях единым математическим аппаратом связаны с выработкой общего подхода к анализу влияния характеристик межатомного взаимодействия и выбором критериев, определяющих химическую индивидуальность атомов разных элементов.

Для этих целей Э.В. Приходько была предложена система неполяризованных ионных радиусов (СНИР), главное отличие которой от существовавших ранее в том, что радиус поляризованного иона (R_i^z) связан с числом электронов на орбиталях взаимодействующих атомов уравнением:

$$\lg R_i^z = \lg R_i^0 - z \operatorname{tg} \alpha \quad (1)$$

где R_i^0 - радиус атома, а $\operatorname{tg} \alpha$ - параметр, пропорциональный изменению плотности состояний в зоне валентных электронов у ионов данного элемента.

Принципиальным отличием СНИР от известных систем ионных радиусов является то, что в сочетании параметров R_i^0 и $\operatorname{tg} \alpha$ заключена основная экспериментальная и расчетная информация о фундаментальных и эмпирических константах, характеризующих атомы и ионы. Тем самым, они в комплексном виде учитывают все те свойства и факторы, которые по современным представлениям определяют характер и результат межатомного взаимодействия.

Основные положения ТНХС сводятся к следующему: при взаимодействии атомов А и В на заданном расстоянии (d) эффективные заряды (Z_i) и радиусы (R_{iZ_i}) каждого из партнеров связи определяются в результате решения системы уравнений:

$$d = R_{iA}^{Z_A} + R_{iB}^{Z_B} \quad (2)$$

$$\lg R_{iA}^{Z_A} = \lg R_{iA}^0 - (z_{\min A} + \Delta e/2) \times \operatorname{tg} \alpha_A \quad (3)$$

$$\lg R_{iB}^{Z_B} = \lg R_{iB}^0 - (z_{\min B} + \Delta e/2) \times \operatorname{tg} \alpha_B \quad (4)$$

в которой параметры R_i^0 и $tg\alpha$ табулированы для атомов каждого элемента, а значения $Z_{\min A}$ и $Z_{\min B}$ вычисляются по ним для данной пары атомов А и В при условии чисто ионной схемы взаимодействия ($Z_A = -Z_B$ и точечный контакт сферических ионов). Суммарный эффективный заряд включает в качестве составных частей сферическую (Z_{\min}) и направленную ($\Delta e/2$) компоненты, т.е.

$$Z_A = Z_{\min A} + \Delta e/2, \quad Z_B = Z_{\min B} + \Delta e/2 \quad (5)$$

Из решения этой системы уравнений следует, что эффективные заряды и радиусы изменяются в соответствии с d и зависят от химической индивидуальности партнеров связи. Такой подход позволяет конкретизировать представления о направленном характере химической связи и использовать информацию об эффективных зарядах элементов для описания их электронной структуры. При решении системы уравнений (2)-(4) в неявном виде рассматриваются условия выравнивания зарядовой плотности ρ_l на поверхности ионов. Однако до настоящей работы при разработке физико-химических моделей структуры металлических расплавов и соединений численные значения этого параметра не учитывались и его роль в формировании структуры и свойств расплавов и соединений не изучалась.

Значение ρ_l определяется как:

$$\rho_l = 0.434 / R_i z_t g \alpha \quad (6)$$

Корректность его использования в качестве параметра, описывающего распределение электронной плотности в атоме, подтверждается при сопоставлении ρ_l с различными физико-химическими свойствами ионов и характеристиками их электронного строения, рассчитанными на основе спектральных данных. Использование параметров ρ_l позволяет унифицировать зависимость энергии связи (D) взаимодействующих атомов от ее длины, что невозможно при оценке D с помощью критериев типа электроотрицательности или каких-либо термодинамических констант, величины которых не выражены как функции межатомных расстояний и химической индивидуальности партнеров связи.

Установленная тесная корреляция между параметром ρ_l и энергиями связей подтверждает целесообразность использования этой характеристики межатомного взаимодействия при изучении закономерностей формирования термодинамических свойств соединений в зависимости от состава. С этой точки зрения принципиальное значение имеют результаты сопоставления информации об изменении электронной конфигурации атома по сравнению с неионизированным состоянием, выраженной через изменение зарядовой плотности $\Delta\rho_f$.

Таблица 1.

Характеристики зарядового состояния на поверхности ионов

Ион	ρ_i^0	ρ_i^I	$\Delta\rho_i$	ΔG	ΔH
				кДж моль ⁻¹	
K ⁺	0,704	1,28	0,576	475,7	508,3
Ca ²⁺	1,423	2,85	1,43	1866,5	1911,7
Sc ³⁺	2,67	5,36	2,69	4583,6	4635,9
Cr ⁶⁺	5,14	12,78	7,64	26133	26208
Fe ²⁺	3,91	5,87	1,96	2680,61	2736,62
Co ³⁺	3,49	6,83	3,34	6000	6062,2

Изменение зарядовой плотности ($\Delta\rho_i$) оказывает непосредственное влияние на различные свойства: изменение энергии Гиббса, теплот образования и энтропии ионов.

Вторая глава посвящена анализу современного состояния теорий металлических расплавов. Отмечается, что ни одна из существующих в настоящее время моделей их структуры не имеет универсального применения и, в то же время, для каждой имеется круг задач, в котором она может быть использована с наибольшим эффектом. Большинство из исследователей, занимающихся общетеоретическими вопросами, в настоящее время отдают предпочтение различным модификациям модели жестких сфер. Исследователи, которые работают с металлургическими расплавами, значительно чаще обращаются к квазикристаллическим моделям.

Теоретическими исследованиями доказано, что многогранники ОЦК-типа оказываются наиболее устойчивыми к тепловым флуктуациям по сравнению с ГЦК или ГПУ-структурами. Ранее в работах Э.В.Приходько было показано, что квазикристаллическая модель ОЦК-структуры является вполне работоспособным приближением при описании влияния состава на параметры структуры и свойства многокомпонентных металлических и полупроводниковых расплавов с различными вариациями ближнего порядка у расплавов исходных компонентов. Проведенные исследования позволяют дополнить, развить и конкретизировать ряд положений этого подхода к исследованию связи состава, структурного состояния и свойства расплавов.

Взаимодействия между атомами системы A_nB_m раскладываются на парные взаимодействия (А-А, В-В и А-В). Анализ зарядового состояния ограничивается I и II координационными сферами.

$$Z^Y = \frac{\lg(a/2) - \lg(R_{iA}^0)}{\operatorname{tg}\alpha_A} n^2 + \frac{\lg(a/2) - \lg(R_{iB}^0)}{\operatorname{tg}\alpha_B} m^2 + \Delta e'_{AB} 2nm \quad (7)$$

$$Z^X = \frac{\lg(R_{iA}^0) - \lg(d/2)}{\operatorname{tg}\alpha_A} n^2 + \frac{\lg(R_{iB}^0) - \lg(a/2)}{\operatorname{tg}\alpha_B} m^2 + \Delta e''_{AB} 2nm \quad (8)$$

где n и m - мольные доли компонентов А и В, которые определяют вероятность образования конкретной парной связи;

Z^X , Z^Y - эффективные заряды атома соответственно в первой и второй координационных сферах с длинами связи a и d ,

$\Delta e''$ и $\Delta e'$ - число электронов, участвующих в образовании этих связей

Решение системы уравнений (7) - (8) происходит методом итераций до тех пор, пока не найдется d , для которого выполняется условие стабильности. Условие стабильности выражается как определенное перераспределение зарядов атома в I и II координационной сферах и зависит от типа кристаллической решетки. Для основных структур металлов и их расплавов эти условия записываются в виде уравнений

$$\begin{array}{l} \text{ОЦК} \quad \quad \quad 4Z^X = Z^Y \\ \text{ГЦК} \quad \quad \quad 12Z^X = Z^Y \end{array} \quad (9)$$

В результате решения системы уравнений (7) - (8) совместно с одним из (9) для каждого соединения получаем комплекс интегральных, характеризующих систему в целом (Z^Y , $\operatorname{tg}\alpha$ и d), и парциальных параметров (эффективные заряды, радиусы, зарядовые плотности отдельных элементов). Они включают как информацию об электронном состоянии атомов (перераспределение зарядов), так и информацию о кристаллической структуре соединения (эффективные радиусы и длины связи).

В таблице 2 приведены модельные параметры расплавов на основе железа.

Таблица 2.

Модельные параметры структуры расплавов железа с углеродом, бором и фосфором.

Конц. Э (ат%)	Система Fe-B			Система Fe-C			Система Fe-P		
	$d \cdot 10^{-1} \text{нм}$	$\operatorname{tg}\alpha$	Z^Y	$d \cdot 10^{-1} \text{нм}$	$\operatorname{tg}\alpha$	Z^Y	$d \cdot 10^{-1} \text{нм}$	$\operatorname{tg}\alpha$	Z^Y
2	2,800	0,0902	1,153	2,753	0,0866	1,168	2,808	0,0881	1,177
6	2,751	0,0946	1,185	2,625	0,0898	1,229	2,774	0,0884	1,254
10	2,707	0,099	1,212	2,518	0,091	1,283	2,746	0,0887	1,324
16	2,65	0,1056	1,244	2,385	0,0928	1,353	2,71	0,0891	1,417
20	2,617	0,11	1,259	2,309	0,0904	1,392	2,69	0,0894	1,469

Интегральные параметры были сопоставлены с приведенными в литературе параметрами электронной структуры этих расплавов - эффективным числом свободных электронов Z^* , числом заполненных d-состояний Z_d , волновым числом K_F . Установлено, что с помощью предлагаемых параметров можно описать изменение электронной структуры расплавов Fe-B, Fe-C и Fe-P общими уравнениями ($r \approx 0,99$):

$$Z^* = 1,148 Z^Y - 0,034 d + 4,13 \operatorname{tg} \alpha - 1,122 \quad (10)$$

$$Z_d = 1,854 Z^Y + 0,125 d + 7,25 \operatorname{tg} \alpha + 4,4 \quad (11)$$

$$K_F = 6,5 Z^Y - 1,21 d + 45,68 \operatorname{tg} \alpha + 2,07 \quad (12)$$

Наличие подобных корреляций позволяет утверждать, что структура расплавов железа хорошо описывается моделью ОЦК и обнаруженные закономерности для бинарных расплавов железа с углеродом, бором и фосфором можно использовать в качестве первого приближения для изучения параметров электронной структуры расплавов.

Особое значение для металлургических процессов имеют различные интегральные термодинамические характеристики расплавов и парциальные свойства их компонентов, значения которых получены различными методами, как экспериментальными, так и расчетными. В частности, достаточно широко применяются значения энтальпии образования расплавов переходных металлов, полученные на основе разработанного Миедемой с соавторами метода. В общем виде уравнения для расчета ΔH включают различные параметры и коэффициенты, учитывающие эффекты гибридизации электронов, изменение объема ячейки Вигнера-Зейтца и т.д. Показано, что все эти параметры связаны с зарядовой плотностью на поверхности атомов и ионов, что создает предпосылки для дальнейшего уточнения и прогнозирования параметров модели Миедемы при попытках её распространения на тройные и более сложные системы.

Обобщена экспериментальная термодинамическая информация о теплотах образования разбавленных и эквиатомных бинарных расплавов. Обнаружена сильная корреляция между ΔH и d , а ее линейный характер свидетельствует о том, что теплота образования расплава является величиной структурно чувствительной, причем для переходных металлов и sp -элементов зависимости $\Delta H=f(d)$ имеют противоположный знак, что отражает специфические особенности химических связей атомов железа с элементами каждой из этих групп.

Таблица 3.

Значения теплот образования сплавов и модельных параметров структуры для эквивалентных расплавов железа.

Рас- плав	ZY, e	d, 10 ⁻¹ нм	-ΔH _{FeMe} кДж/моль	Рас- плав	ZY, e	d, 10 ⁻¹ нм	-ΔH _{FeMe} кДж/моль
FeTi	1.734	3.036	17	FeSi	1.676	2.435	38
FeV	1.851	2.926	7	FeGe	1.789	2.618	14
FeCr	1.987	2.926	1	FeSn	1.886	2.927	-3.3
Fe-Y	1.685	3.382	38	FeAs	1.750	2.780	14
FeZr	1.864	3.211	25	FeBi	1.954	3.252	-26
FeNb	2.04	3.059	16	FeIn	1.559	3.195	-19
FeCo	1.625	2.846	2.6	FeP	1.734	3.302	-31
FeRu	1.851	2.917	5.0	FeZn	1.405	2.879	-4
FePt	1.617	2.989	14	FeCd	1.625	3.079	-17

Полученные результаты подтверждают возможность использования параметров ТНХС для оценки величины теплоты образования эквивалентных расплавов железа. Разработанная методика позволяет с точностью, не уступающей эксперименту, определять диапазон существования значений ΔH, затратив на это гораздо меньше времени, необходимого для создания массива экспериментальных данных и вычисления множества параметров уравнения Миедемы.

Для многокомпонентных систем, также как и для бинарных, описаны некоторые закономерности, связывающие основные термодинамические величины с интегральными параметрами ZY, d и tga, характеризующими соединение как химически единую систему.

Большой научный и практический интерес представляет изучение влияния легирующих элементов (ЛЭ) на поведение углерода. Их присутствие изменяет активность углерода и, следовательно, условия выделения карбидных фаз и его растворимость. Вопрос о расчете коэффициента активности углерода, который был бы применим в широком интервале его концентраций в присутствии разных ЛЭ, является открытым до сих пор. Использование интегральных металлохимических параметров позволяет подойти к решению этой проблемы нетрадиционными путями, что практически невозможно через концентрационные зависимости - объединять для изучения и прогнозирования свойств системы с разными элементами - табл. 4.

Был проведен анализ поведения углерода на основе выборки из нескольких десятков тройных систем Fe-Al-C, Fe-Si-C, Fe-Cr-C, Fe-Ni-C, Fe-Co-C, Fe-As-C и Fe-Ge-C. Установлено, что изменение коэффициента активности определяется совокупностью интегральных металлохимических параметров (r=91%)

$$\lg f_C = -90,16 tga - 2,63 ZY + 7,56 d - 5,35 \quad (13)$$

Таблица 4.

Модельные характеристики структуры расплавов Fe-Me-C.

Состав, %		$lg f$	T, K	$d \cdot 10^{-4}$ нм	ZY, e
C	Me				
2.20	9.03 Si	0.876	1623	2.438	1.521
5.27	0.10 Si	-0.042	1773	2.299	1.398
2.79	13.78 Al	0.658	1623	2.573	1.437
4.37	4.66 Al	0.274	1823	2.398	1.425
4.75	1.08 Cr	0.082	1723	2.338	1.407
5.05	1.90 Cr	-0.095	1623	2.326	1.434
2.64	49.52 Ni	0.712	1623	2.552	1.604
5.29	1.37 Ni	-0.005	1823	2.303	1.413
3.31	58.00 Co	0.477	1623	2.518	1.660
4.61	5.09 Co	0.047	1623	2.360	1.442

Универсальный характер этой зависимости позволяет рекомендовать ее для использования и в более сложных системах.

В таких многокомпонентных системах как стали изменение числа и концентрации компонентов сложным нелинейным образом влияет на их физико-химические свойства, что невозможно выразить в общем виде через концентрационные зависимости. Для систем такого типа особенно полезным оказывается использование интегрального характера параметров ТНХС, которые обеспечивают "свертку" информации о составе системы, независимо от числа и природы образующих ее компонентов. Это позволяет объединять для изучения различные типы сталей, что дает возможность, например, конкретизировать зависимость растворимости азота от параметра химического эквивалента Z^Y для хромоникелевых, хромомарганцевых и никелевых сталей.

В третьей главе исследуется взаимосвязь структуры ближнего порядка и свойств расплавов и кристаллических соединений. Для исследования были выбраны соединения, принадлежащие к 3-м типам фаз Лавеса - $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$ и интерметаллические соединения со структурой Cr_3Si . Определена зависимость параметра решетки d от модельных параметров ТНХС

$$d_{\text{экс}} = f(\text{tga}, Z^Y, d_{\text{ОЦК}}),$$

причем такой тип зависимости является универсальным для интерметаллических соединений, изменяются лишь значения коэффициентов в корреляционных уравнениях:

$$MgCu_2 - d_{\text{экс}} = -1.73 + 14.58 \text{ tga} + 1.38 Z^Y + 1.56 d_{\text{ОЦК}} \quad (14)$$

$$MgZn_2 - d_{\text{экс}} = 0.20 + 2.97 \text{ tga} + 0.21 Z^Y + 1.29 d_{\text{ОЦК}} \quad (15)$$

$$Cr_3Si - d_{\text{экс}} = 2.47 - 2.71 \text{ tga} - 0.13 Z^Y + 0.93 d_{\text{ОЦК}} \quad (16)$$

Аналогичные результаты получены при исследовании структур соединений с решеткой типа NaCl и сфалерита:

$$\text{NaCl} - d_{\text{ЭКС}} = 3.43 - 9.38 \text{ tg} \alpha - 1.77 Z^Y + 1.79 d_{\text{ОЦК}} \quad (17)$$

$$\text{ZnS} - d_{\text{ЭКС}} = 2.15 - 3.04 \text{ tg} \alpha + 0.39 Z^Y + 1.16 d_{\text{ОЦК}} \quad (18)$$

Таким образом, использование интегральных параметров ТНХС, с единых позиций описывающих структуры расплавов разных соединений, позволяет получать количественно точные зависимости, основываясь на допущении о статистически однородном распределении атомов в расплаве и отсутствии в них каких-либо областей, характеризующихся различным упорядочением.

Опыт решения задач прогнозирования структуры и свойств неорганических соединений по их составу с помощью ЭВМ показывает, что для реализации потенциальных возможностей фундаментального термодинамического подхода к этой проблеме необходимо:

1). привлечение физико-химических моделей взаимодействия атомов, которые позволили бы предсказать существование химических соединений и фаз переменного состава в каждой системе;

2). наличие экспериментальной или расчетной информации об эмпирических параметрах, входящих в выражения для термодинамических функций (энергий смешения или упорядочения, активностей и их коэффициентах и т.д.) сосуществующих реальных и гипотетических фаз.

Очевидно, что таким путем разработать относительно простые критерии для определения условий стабильности упорядоченных фаз нельзя. В предлагаемом нами подходе такие критерии предлагается определять, используя квазихимическую модель ОЦК-структуры, наиболее вероятную для высокотемпературных расплавов.

Использование интегральных параметров ТНХС позволяет систематизировать в аналитическом виде теплоты образования интерметаллических соединений (19), соединений с решетками типа NaCl (20), ZnS (21) и CaF₂ (22).

$$-\Delta H_f(298R)^* = 27,24 - 1536,81 \text{ tg} \alpha - 79,85 Z^Y + 79,46 d \quad (19)$$

$$-\Delta H_f(298R)^* = 377,09 - 1180,51 \text{ tg} \alpha - 140,11 Z^Y - 1,35 d \quad (20)$$

$$-\Delta H_f(298R)^* = -2,12 + 319,17 \text{ tg} \alpha - 8,43 Z^Y - 0,85 d \quad (21)$$

$$-\Delta H_f(298R)^* = -79,92 + 308,28 \text{ tg} \alpha + 31,99 Z^Y + 2,12 d \quad (22)$$

Точность определения - выше 90%.

Определены аналогичные зависимости и для твердых растворов переходных металлов. Так, например, $\Delta G_{12}^{\text{изб}}$ бинарного сплава Fe-Ti выражается через модельные параметры Z^Y и d ($r=95,46\%$)

$$\Delta G_{12}^{\text{изб}} = -3487.82 - 9444.52 Z^Y + 4735.96 d \quad (23)$$

Как следует из сравнительного анализа приведенных уравнений, электронный (Z^Y) и размерный (d) факторы, как и характеристика химической индивидуальности компонентов ($\lg \alpha$), играют разную роль в формировании структуры и свойств соединений различного типа. Тем не менее, акцентировать внимание на возможных трактовках физического смысла этой картины, выясняя роль различных сочетаний ионной, ковалентной и металлической характеристик межатомного взаимодействия в первой и второй координационных сферах соответствующих соединений и их расплавов, представляется преждевременным. На данном этапе развития методов моделирования физико-химических систем более актуальным представляется выбор параметров "свертки" информации об их составе, которые бы обеспечили возможность сравнительного анализа изоструктурных материалов с разным числом и комбинациями концентраций компонентов. С методической точки зрения важно, чтобы число таких параметров было минимально, их вычисление как для простых, так и для многокомпонентных веществ могло бы быть сравнительно легко реализовано, а расшифровка содержания в случае разных материалов была унифицированной.

Аналогично тому, как термодинамика оперирует не абсолютными значениями функций G и H , а их изменением по-сравнению с некоторым стандартным состоянием, оказалось целесообразным ввести в рассмотрение "избыточные" параметры ΔZ^Y и Δd , которые представляют собой разность между параметрами Z^Y и d , рассчитанными для данной пары элементов при определенном d , и аддитивными параметрами, полученными как сумма параметров исходных компонентов с учетом концентрации:

$$Z^Y = Z^Y_1 X_1 + Z^Y_2 X_2 \quad \text{и} \quad d = d_1 X_1 + d_2 X_2, \quad (24)$$

$$\Delta Z^Y = Z^Y_{\text{ОПК}} - Z^{Y*} \quad \text{и} \quad \Delta d = d_{\text{ОПК}} - d^* \quad (25)$$

где Z^Y_1 и Z^Y_2 - параметры для чистых компонентов, X_1 и X_2 - их мольные доли. По существу, ΔZ^Y является показателем степени отклонения параметров взаимодействия химически единой системы от механической смеси. Может интерпретироваться также как количественная характеристика возможной степени неоднородности структуры. Использование "избыточных" значений ΔZ^Y и Δd в качестве независимых параметров существенно повышает точность прогнозирования и приводит к линейризации зависимостей, а обнаруженные закономерности являются универсальными для бинарных сплавов. - табл. 5:

$$\Delta G_{12}^{\text{изб}} = -8.25 - 9757.81 \Delta Z^Y - 35757 \Delta d \quad (26)$$

Таблица 5.

Значения избыточной энергии Гиббса $\Delta G_{12}^{изб}$ и параметров Z^Y и d для эквиатомных сплавов переходных металлов.

Сплав	$\Delta G_{12}^{изб}$ кДж/ моль	Модель ОЦК		Аддитивные		ΔZ^Y	Δd	$\Delta G_{12}^{изб*}$ кДж/моль
		Z^Y	d	Z^Y*	d^*			
Fe-Ti	-5491.5	1.734	3.036	1.156	3.041	.578	-.0045	-5487
Fe-Mn	-475	1.766	2.884	1.178	2.883	.588	.000	-455.87
Fe-Cr	209.25	1.986	2.833	1.323	2.850	.661	-.016	209.31
Co-Al	-29150	1.251	2.972	.836	3.083	.415	-.110	-29337
Ni-Si	-39750	1.518	2.405	1.012	2.474	.505	-.069	-39412
Ni-Al	-39749	1.174	2.997	.783	3.078	.390	-.080	-40579
Co-Si	-35875	1.596	2.435	1.065	2.460	.531	-.044	-35677
Fe-Mo	5347	2.210	2.956	1.477	2.979	.733	-.022	5347
Fe-Al	-9850	1.328	2.910	.888	3.061	.440	-.150	-9814

Предлагаемая методика существенно уменьшает трудности, связанные с получением удобного уравнения для расчета энергии Гиббса фаз с любым числом компонентов с достаточной степенью точности.

В четвертой главе разработанные методики исследования и прогнозирования физико-химических свойств использованы для изучения тугоплавких соединений переходных металлов с углеродом, азотом и кислородом. Эти фазы отличаются определенными особенностями: высокими температурами плавления и твердостью, металлическим характером проводимости, т.е. сочетают в себе и свойства металлов, и особенности ковалентных соединений. Однако до сих пор в литературе наблюдается двойственное представление о характере взаимодействия между атомами металла и неметалла в фазах внедрения - который из них является донором, а который акцептором электронов. Рассматриваемая группа фаз и результаты изучения ее свойств использованы в данной работе для более углубленного анализа конкретных ситуаций, возникающих при рассмотрении любой группы изоструктурных соединений.

В общем случае предполагается, что в карбидах, нитридах и оксидах переходных металлов наблюдаются три типа взаимодействий: ковалентно-металлическое Me-Me, ковалентно-ионное Me-X и ковалентное X-X. Использование параметров ТНХС позволяет получить достаточно полную информацию в терминах Z и ρ об электронной структуре этих фаз. Полученные характеристики дают возможность детально рассмотреть роль отдельных направлений взаимодействия в ряду бинарных тугоплавких соединений и связать их с наблюдаемыми характеристиками этих фаз - таблица 6.

Эффективные заряды атомов металлов (Me) и неметаллов (Э) в связях между ними (соответственно $Z_{MЭ}$ и $Z_{ЭM}$) рассчитаны для d наиболее часто приводимых в литературе для стехиометрических составов рассматриваемых фаз. Заряды для взаимодействий между однородными атомами (Z_{MM} и $Z_{ЭЭ}$) определялись по соответствующим d для второй координационной сферы.

Таблица 6.

Параметры электронной структуры некоторых тугоплавких соединений металлов IV и V группы.

Соед.	$Z_{MЭ}$	$Z_{ЭM}$	Z_{MM}	$Z_{ЭЭ}$	$\rho^I_{MЭ}$	ρ^I_{MM}	$\rho^I_{ЭЭ}$
TiC	0.925	-1.972	1.693	-2.626	4.22	1.23	0.88
VC	0.455	-1.620	1.618	-2.544	4.64	1.42	0.90
VN	-0.219	-0.938	1.154	-1.938	4.13	1.31	0.76
ZrN	0.107	-1.278	1.527	-2.352	3.73	1.19	0.68
ZrO	-0.394	-0.777	1.120	-1.897	3.43	1.11	0.60
NbC	0.131	-1.504	1.954	-2.849	4.79	1.56	0.83
NbO	-1.103	-0.278	1.042	-1.742	4.01	1.37	0.63

В исследованиях электронной структуры молекулярных и кристаллических соединений с предпологаемо различными типами химической связи в настоящее время используются различные методы полуэмпирических и эмпирических расчетов. При обсуждении этих результатов, в частности, при определении Z , необходимо учитывать, что эффективный заряд атома в молекуле или кристалле не является непосредственно измеряемым параметром. Его знак и величина, как известно, изменяются в зависимости от исходных допущений методики расчета.

Отличительной особенностью карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов являются протяженные области гомогенности, где при сохранении структуры возможно значительное переменное содержание точечных дефектов (вакансий) в обеих подрешетках. Современное состояние теории не позволяет точно предвидеть ширину гомогенной зоны, которая зависит от многих переменных, включая размерные факторы и природу химической связи. В пределах области гомогенности происходит не просто удаление или добавление электронов, но и трансформация энергетического спектра, описание которой требует привлечения представлений о локальных взаимодействиях атомов в кристалле. Разработана методика, позволяющая моделировать изменение электронного состояния в зависимости от стехиометрии. Используя экспериментальные значения параметров решетки (d) рассчитываются параметры зарядовой плотности для каждой пары элементов (ρ^I) и вводятся поправки на нестехиометричность по формулам (27):

$$\begin{aligned} \rho_{AA}^* &= \rho_{AA}^* \\ \rho_{BB}^* &= \rho_{BB}^* \cdot x^2 \\ \rho_{AB}^* &= \rho_{AB}^* \cdot x \end{aligned} \quad (27)$$

В случае многокомпонентных систем электронные плотности анионов и катионов ρ_{A0}^* и ρ_{B0}^* рассчитываются как суммы электронных плотностей всех атомов металлов и неметаллов с учетом показателей нестехиометрии.

Проведенные исследования позволили обнаружить и описать закономерности, связывающие перераспределение зарядовой плотности в связи металл-неметалл с природой образующих систему элементов (ρ_0) и их соотношением:

$$\rho_{AB}^* = 1.83 - 3.97(1-x) + 0.61 \rho_{A0}^* + 0.05 \rho_{B0}^* \quad (28)$$

где ρ_{A0}^* - электронная плотность на поверхности неионизированных атомов металла и ρ_{B0}^* - неметалла. Обнаруженная закономерность имеет универсальный характер для систем переходных металлов с углеродом, азотом и кислородом и решеткой типа NaCl. В свою очередь, знание значений ρ позволяет вычислить эффективные радиусы атомов, а, следовательно длину связи AB как сумму радиусов. Используя соотношения для расстояний между атомами, характерные для данного типа решетки, можно непосредственно рассчитать и параметры решетки.

По аналогичной методике исследованы параметры электронной плотности связи Me-X в металлическом расплаве (модель ОЦК) - таблица 7.

Таблица 7.

Экспериментальные значения периодов решетки ($d_{\text{Экс}}$), рассчитанные по модели ОЦК ($d_{\text{ОЦК}}$) и по формуле (d_{AB}^*) для тройных соединений тугоплавких металлов с решеткой типа NaCl.

MB_xD_y	x	y	$d_{\text{Экс}}$ 10^{-1}нм	d^*_{MB}	d^*_{MD}	$d_{\text{ОЦК}}$
VCN	.27	.72	2.067	2.099	2.179	2.107
VCN	.42	.58	2.070	2.103	2.175	2.069
ZrCN	.622	.360	2.334	2.313	2.385	2.268
TiCN	.189	.787	2.117	2.160	2.256	2.192
TiCO	.59	.33	2.154	2.173	2.293	2.173
TiCO	.73	.22	2.155	2.177	2.289	2.133
TiNO	.21	.62	2.106	2.151	2.214	2.414
VNO	.48	.36	2.057	2.094	2.134	2.272

В таблице 8 приведены экспериментальные значения d и значения d , рассчитанные по модели ОЦК для расплава. Разность между "экспериментальными" и "модельными" параметрами $d_{AB}^* = d - d_{\text{ОЦК}}$.

Таблица 8.

Зависимость периода решетки от стехиометрии для бинарных карбидов.

Соед.	x	d	d _{ПК}	Δd	Соед.	x	d	d _{ПК}	Δd
TiC	0,97	2,164	2,093	0,071	NbC	0,97	2,234	2,218	0,016
	0,93	2,164	2,108	0,056		0,93	2,233	2,233	0,000
	0,84	2,164	2,144	0,019		0,84	2,228	2,269	-0,041
	0,80	2,163	2,162	0,001		0,80	2,225	2,287	-0,062
	0,72	2,160	2,200	-0,039		0,72	2,217	2,325	-0,109

Для каждой системы зависимость Δd от показателя стехиометрии x имеет линейный характер и при некотором значении x становится равной нулю. Установлено, что найденные таким образом значения x (при $\Delta d=0$) соответствуют условиям равновесия и минимальной перестройке структуры при переходе расплав- \rightarrow твердое тело.

В результате проведенных расчетно-теоретических исследований установлено, что термодинамические характеристики тугоплавких соединений переходных металлов подчиняются тем же закономерностям, которые были описаны ранее для расплавов и кристаллических соединений металлов. Изменение всех термодинамических величин - избыточной энергии Гиббса ΔG , теплоты образования ΔH , энтропии ΔS определяется совокупностью интегральных параметров ТНХС с высокой степенью точности. В рассматриваемых случаях вывода корреляционных соотношений исходным было допущение, что ни одному из направлений взаимодействия предварительно нельзя приписать определяющую роль в формировании того или иного свойства. О вкладе каждого из них, как и при изучении условий стабильности решетки NaCl, следует судить по конечным результатам. Например, энергия атомизации $Q_{ат.}$ и энтропия S рассматриваемой группы соединений являются функцией эффективных зарядов всех типов ($r=0,96$):

$$Q_{ат.} = 257,6 Z_{MeЭ} + 294,8 Z_{ЭМ} - 158,8 Z_{ММ} - 285,7 Z_{ЭЭ} - 440 \quad (29)$$

$$S = 18 (Z_{Me-Me} - Z_{Me-Э} + Z_{Э-Me} - Z_{Э-Э}) + 10,6 \quad (30)$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений свободной энергии для плоскостей $\{111\}$ (γ^*) и поликристаллов (ПК) карбидов и нитридов показало наличие тесной связи между ними и значениями $\rho_{МЭ}$ ($r=0,9$). Дополнительный учет характеристик других парных взаимодействий позволяет описать литературные данные о γ_0 уравнениями:

$$\gamma^* = 714,4 + 1015 \rho_{МЭ} - 526,8 \rho_{ММ} - 367,4 \rho_{ЭЭ} \quad (31)$$

$$ПК = 1441 + 15707 \rho_{МЭ} - 11049 \rho_{ММ} - 11002 \rho_{ЭЭ} \quad (32)$$

Наличие связи между параметром ρ_l и энергией парных взаимодействий обосновывает возможность перехода к расчету термодинамических свойств соединений. Основанием для такой постановки задачи в данном случае может служить наличие зависимости теплоты образования стехиометрических соединений от сочетания ρ_l образующих их атомов в виде уравнения:

$$-\Delta H = 274,2 - 17,94 \rho^{10} \text{Me} - 22,68 \rho^{10} \text{Э} \quad (33)$$

Изменения парциальных параметров парных связей оказывает непосредственное влияние и на термодинамические свойства нестехиометрических соединений. Например, энтальпия образования бинарных систем Nb, Ti, V, Zr, Ta и Hf

$$-\Delta H = 243,93 + 21,16 (1-x) + 18,64 Z_{\text{MX}} + 69,68 Z_{\text{XX}} \quad (34)$$

Все это подтверждает возможность использования параметров теории направленной химической связи для исследования термодинамических свойств нестехиометрических соединений. При этом впервые в известной нам литературе описание свойств карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов дано как для химически единой системы.

Дятая глава посвящена рассмотрению процессов взаимодействия металлической и шлаковой фазы. Процессы межатомного взаимодействия в шлаковых фазах обычно описываются на основе ионной теории, исходные постулаты которой предопределяют описание участия атомов в химическом взаимодействии постоянными числами (зарядами и радиусами ионов) без учета реальных длин связей и химической индивидуальности партнеров. Причина затруднений этой теории заключается в наличии в оксидных системах направленных химических связей и отсутствии надежных экспериментальных данных о коэффициентах активности компонентов. Электронная структура шлаковых расплавов трактуется как смесь простых ионов с недиссоциированными соединениями и комплексными ионами с преобладающими ковалентными связями. Такой подход не имеет принципиального отличия от трактовки расплава как смеси исходных компонентов шихты: и в том, и в другом случае компонентам необходимо приписать определенные активности.

В соответствии с развиваемой в ИЧМ моделью оксидных расплавов, их структура представлена в виде анионного каркаса, часть октаэдрических и тетраэдрических междоузлий которого заполнена катионами. Модель электронной структуры оксидных расплавов по аналогии с металлическими базируется на основе описания условий равновесия катионной и анионной подрешеток с помощью уравнений стабильности с учетом важнейшей кристаллографической особенности подобных веществ - наличия в структуре неравнценных кристаллографических позиций. При этом шлаковый расплав трактуется как химически единая система, влияние состава которой на свойства определяется соотношением характеристик межатомных связей в непрерывном анионном каркасе.

В результате решения методом последовательных приближений определяются: параметр d , характеризующий расстояние катион-анион; соответствующее ему значение Δe (химический эквивалент состава) и ρ (показатель стехиометрии, равный отношению числа ионов Me и O). Трактовка межатомного взаимодействия в расплавах как направленного позволяет рассматривать все процессы, протекающие в системе металл-шлак, с единых физико-химических позиций. Выполненные в диссертации исследования, показавшие связь Z_{Me} с парциальными термодинамическими свойствами (включая активность), позволяют сделать очередной шаг в развитии теоретической трактовки процессов взаимодействия металла и шлака. Распределение примесных и легирующих компонентов между металлом и шлаком на всех стадиях реальных металлургических процессов определяется двумя группами факторов: свойствами среды (выраженными через интегральные параметры: Z^Y для металлов, Δe и ρ для шлаков) и локальным окружением каждого из компонентов (среднестатистическое значение эффективного заряда Z). При переходе компонентов из одной фазы в другую важную роль должна играть "перезарядка" ионов диффундирующего элемента ΔZ , выражаемая как разность зарядов элемента в металле Z_M и шлаке $Z_{ш}$. Для конкретизации этих представлений проанализированы представительные массивы экспериментальных данных о взаимодействии металлического и шлакового расплагов по ходу окислительной и восстановительной плавки. До сих пор такие исследования проводились отдельно для каждой из технологий. Описание состава шлаковых расплагов в модельных терминах дает возможность сопоставлять свойства систем с различным числом и сочетанием компонентов. В первую выборку входили данные о взаимодействии расплагов при производстве среднеуглеродистого и низкофосфористого углеродистого ферромарганца, во вторую - конечные составы плавки доменных печей 1-3 Научно-производственного объединения ТУЛЧермет, в третью - данные конвертерных плавки комбината "Азовсталь". Несмотря на то, что исследовались различные технологические процессы, оптимальным вариантом корреляционной зависимости, описывающей распределение элемента для объединенной выборки является:

$$\log(1.3) = f(Z^Y, \Delta e, \rho)$$

Эта зависимость связывает коэффициент распределения элемента со свойствами среды, которые описываются интегральными модельными параметрами шлакового и металлического состояния. Особенно важно отметить, что попытки описать (на этой же выборке экспериментальных данных) изменение коэффициентов распределения как функцию химсостава, основности или окисленности шлака не обеспечивают такой уровень точности.

Так, на обобщенном массиве данных получены следующие зависимости, характеризующие распределение элементов S, Mn и Si:

$$\log(L^S) = -3,86 + 1,72 Z^Y - 0,39 \Delta e + 0,63 \rho \quad r=0,68 \quad (35)$$

$$\log(L^{Mn}) = -12,92 + 3,05 Z^Y - 1,17 \Delta e + 3,44 \rho \quad r=0,77 \quad (36)$$

$$\log(L^{Si}) = -11,69 + 3,40 Z^Y - 0,93 \Delta e + 4,02 \rho \quad r=0,90 \quad (37)$$

Если в зависимость для каждого компонента ввести параметр, определяющий изменение его зарядового состояния ΔZ , то точность описания заметно повышается для коэффициентов распределения S и Mn, но практически не влияет на Si:

$$\log(L^S) = 3,37 - 0,61 Z^Y + 0,45 \Delta e - 0,95 \rho + 0,9 \Delta Z \quad r=0,87 \quad (38)$$

$$\log(L^{Mn}) = -0,86 - 0,69 Z^Y - 1,20 \Delta e - 0,97 \rho - 1,30 \Delta Z \quad r=0,91 \quad (39)$$

$$\log(L^{Si}) = -13,44 + 4,33 Z^Y - 0,81 \Delta e + 4,34 \rho + 0,23 \Delta Z \quad r=0,90 \quad (40)$$

Последнее можно рассматривать как признак определяющей роли свойств среды для распределения Si. Для каждого отдельного передела роль параметра, характеризующего зарядовое состояние становится более важной, благодаря этому повышается r и достигает 0,93-0,98.

Общие выводы.

1. Проведенные исследования подтвердили, что эффекты локализации и анизотропии электронного распределения являются определяющими при формировании свойств соединений и расплавов, а допущение о сферической симметрии этого распределения является весьма грубым приближением. На основе изучения параметров ТНХС разработаны методики исследования и прогнозирования физико-химических свойств металлических систем и их связи со структурой. Параметры взаимодействия, рассчитанные на основе модельных представлений, могут служить независимыми от измерений критериями оценки достоверности информации.

2. Описан метод и разработан алгоритм расчета параметров направленной зарядовой плотности на ЭВМ. Перевод кристаллохимической информации о межатомном расстоянии и партиклах связи в термины параметров ρ_i и ρ_v позволяет существенно расширить научную базу для объяснения закономерностей формирования свойств веществ в зависимости от их состава. Обновляется принципиальная возможность использования закономерностей, определенных для бинарных и моноватомных соединений для прогнозирования свойств многокомпонентных систем.

3. Получены результаты, подтверждающие существование непосредственной связи между термодинамическими свойствами систем и их электронным состоянием, что позволило под нетрадиционным углом рассмотреть ряд важных вопросов на стыке теорий межатомного взаимодействия и термодинамики. Линеаризация экстремальных зависимостей термодинамических свойств от состава при вводе в связь между ними промежуточного звена - модельных параметров - обеспечивается за счет учета этими параметрами всех типов межатомного взаимодействия. Выявлены закономерные связи между свойствами вещества, с одной стороны, и их составом и строением, с другой. Они зачастую дают возможность при отсутствии экспериментальных данных рассчитать свойства вещества на основании имеющегося экспериментального материала для других близких по составу систем. Разработаны методики расчета теплот образования для эквивалентных расплавов железа, эквивалентных сплавов переходных металлов, расчета коэффициентов активности углерода в расплавах Fe-Me-C, растворимости азота в сталях. Оценочные расчеты с помощью описанных выше методов могут дать необходимую информацию для практического применения.

4. Развитие представлений о взаимосвязи параметров кристаллической и электронной структур соединений с позиций ТНХС показывает, что, исследуя индивидуально каждое направление взаимодействия, можно выявить закономерности в деформации электронного облака атомов, математическое описание которого является одновременно описанием условий существования данного типа структуры. Определены условия стабильности кристаллических решеток различных типов, связывающие параметры решетки кристаллов с интегральными модельными характеристиками расплавов.

Полученные результаты подтверждают перспективность дальнейшей разработки исходных допущений развиваемого метода физико-химического моделирования закономерностей формирования структуры и свойств соединений независимо от их стехиометрии и предполагаемого типа химической связи.

5. Использование параметров ТНХС позволяет нетрадиционными методами подойти к проблеме изучения и прогнозирования структуры нестехиометрических соединений. На основе анализа распределения зарядовой плотности в элементарной ячейке тугоплавких соединений переходных металлов со структурой NaCl описаны закономерности изменения параметров решетки d в зависимости от стехиометрии и определены наиболее "устойчивые" составы для бинарных карбидов и нитридов.

6. С позиций теории физико-химического моделирования взаимодействия шлакового и железистого расплава выполнен анализ представительного массива реальных данных, описывающих развитие этих процессов в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий. Его результаты существенно расширяют научную базу теории металлургических процессов при решении прикладных задач. Комплексное использование моделей электронной структуры металлических и оксидных расплавов позволяет предложить качественно новую основу для теоретического обобщения опытных данных, характеризующих ионнообменные процессы в системе "металл-шлак", протекающие в окислительных и восстановительных условиях. Высокая точность прогнозных моделей для коэффициентов распределения элементов в системе "металл-шлак" считать целесообразным использование полученных закономерностей для решения комплекса задач, связанных с оценкой последствий изменения состава реагирующих компонентов.

Материалы диссертации опубликованы:

1. Тогобицкая Д.Н., Варивода О.И., Ходотова Н.Е., Гармаш Л.И., Местецкая Н.Р. Система прикладных программ банка данных "Металлургия". //Тезисы докладов. Всесоюзное межотраслевое совещание "Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий". - Днепропетровск. 1988 г. -С. 67-79.

2. Гармаш Л.И., Приходько Э.В. О влиянии зарядового состояния компонентов на термодинамические свойства металлических и полупроводниковых расплавов// Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". - Челябинск. ЧПИ. 1990 г. Т.1, ч.11, с. 238-241.

3. Гармаш Л.И., Приходько Э.В. К вопросу об оценке достоверности данных о параметрах взаимодействия в расплавах// 2-е Всесоюзное совещание "Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий". - Курган. "Полиграфист". 1990 г. С. 88-89.

4. Гармаш Л.И., Приходько Э.В. О влиянии зарядового состояния компонентов на термодинамические свойства многокомпонентных расплавов// Там же. С. 90-91.

5. Тогобицкая Д.Н., Гармаш Л.И., Луговая Н.В. Программное обеспечение для задач сокращения размерности и классификации в базах банка данных "Металлургия"/Там же.

6. Приходько Э.В., Гармаш Л.И. О связи металлохимических параметров взаимодействия с термодинамическими свойствами металлических расплавов// Расплавы. -1991. N 4. С. 62-69.

Приходько Э.В., Гармаш Л.И. О влиянии зарядового состояния компонентов на термодинамические свойства металлических расплавов// Известия АН СССР. Металлы. - 1991. №. -С. 215-219.

8. Приходько Э.В., Гармаш Л.И. О взаимосвязи металлургических и термодинамических параметров взаимодействия в расплавах металлов// Известия АН СССР. Металлы. -1992. N 1. С. 59-64.

9. Приходько Э.В., Гармаш Л.И. Физико-химическая модель электронной структуры тугоплавких соединений переходных металлов// Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 1995. N 5. С. 1-5.

10. Тогобицкая Д.Н., Гармаш Л.И. Физико-химические критерии для моделирования ионнообменных процессов в системе металл-шлак применительно к неравновесным условиям окислительной и восстановительной плавки// Тезисы докладов Российской научно-технической конференции "Теория и технология чугуна и стали". - Липецк. 1995 г.

L.I.Garmash. The physicochemical model of structure formation and properties of metallic melts.

Kandidat Dissertation on speciality 03.09.01 - Metallurgy of ferrous metals, Iron and Steel Institute, Ukraine National Academy of Science, Dnepropetrovsk, 1995.

The investigation of structure formation and properties of metallic melts in relation to the composition and processes of interatomic interaction in the melts and their crystallisation products is defended by thi dissertation. The existance of immediate connection between the system physicochemical properties and their electronic state has been found. The idea of metallurgical processes as a function of midel interaction parameters enables all processes occurring in the metal-slag system to be examined on a common bases.

The industrial introduction of results obtained has been realized.

Keywords: structure, properties, interatomic interaction.

Ключові слова: структура, властивість, межатомні взаємодії.


Гармаш Л.И. Физико-химическое моделирование закономерностей формирования структуры и свойств металлических расплавов.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 03.09.01 - "Металлургия черных металлов", Институт черной металлургии НАН Украины, Днепропетровск, 1995 г.

Защищаются исследования закономерностей формирования структуры и свойств металлических расплавов в зависимости от их состава и процессов межатомного взаимодействия в расплавах и продуктах их кристаллизации. Установлено существование непосредственной связи между физико-химическими свойствами систем и их электронным состоянием. Представление металлургических процессов как функции параметров межатомного взаимодействия позволяет описать процессы, протекающие в системе "металл-шлак" с единых физико-химических позиций.

Осуществлено промышленное внедрение полученных результатов исследования.

Ключевые слова: структура, свойство, межатомное взаимодействие.



AB33.0.10

Information on this page is
provided for your reference
only. It is not intended to
be used as a substitute for
the original document.
Page 100 of 100

SHINJI KAWASAKI
1-1-1, Shinjuku-ku, Tokyo

100/100

