УДК 669.187:541.123
Харченко О. В.[1], Лічконенко Н. В. [2]
[1] докторант, к.т.н., Інженерний навчально-науковий інститут ЗНУ, Запоріжжя
[2] старший викладач, Інженерний навчально-науковий інститут ЗНУ, Запоріжжя

ПРО ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОГО РАДІУСУ І СКЛАДУ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ В СТАЛІ

Одним з найбільш значущих чинників, що впливають на довговічність і працездатність конструкцій і обладнання, є неметалеві включення. Разом з однорідністю складу і мінімальним вмістом шкідливих домішок, неметалеві включення мають вирішальний вплив на весь комплекс службових властивостей сталі, а також можуть викликати утворення тріщин при зварюванні, термічній обробці, динамічному навантаженні деталей і, особливо, при втомному руйнуванні металу [1, 2].

Сучасна техніка дає можливість проведення оцінки об'ємної частки включень, їх складу і морфології. Але, незважаючи на великий масив накопичених експериментальних даних по вивченню неметалічних включень, однією з невирішених проблем теорії металургійних процесів залишається надійний розрахунок маси, розмірів і складу неметалевих включень (НВ) в сталі. Наявні теоретичні розробки можуть претендувати лише на рішення окремих аспектів проблеми для небагатьох класів неметалевих включень [3,4]. Тому в даній роботі запропонована методика, яка на основі методу хімічних потенціалів Гіббса дозволяє за складом металу оцінювати критичний радіус неметалічних включень та їх склад.

На першому етапі вводиться спрощення, згідно з яким всі ендогенні рідкі включення мають сферичну форму. У тексті індекси величин, що відносяться до неметалевих включень, позначені символом <>.

Кривизна поверхні неметалевого включення вимагає введення в вираз для хімічного потенціалу кожного компонента в неметалевій фазі величини λ, яку слід вважати індивідуальною для кожного *i*-го компонента розчину:

$$\lambda_i = \frac{2\sigma}{r} v_i^M = \frac{2\sigma M_i}{r\rho}, \qquad (1)$$

де σ – питома поверхнева енергія неметалевого включення; r – радіус включення; v_i^M – молярний об’єм *i*-го компоненту; M_i – молярна маса *i*-го компоненту; ρ – щільність включення (за відсутності точних даних приймаємо 3000 кг/м^3).

Хімічний потенціал *i*-го компоненту неметалевого включення складе:

$$\mu_{<i>} = \mu^0_{<i>} + RT \ln a_{<i>} + \lambda_i = \mu^0_{<i>} + RT \ln x_{<i>}\gamma_{<i>} + \lambda_i, \qquad (2)$$

де $\mu^0_{<i>}$ – хімічний потенціал чистого компоненту *i* в стандартному стані; $a_{<i>}$ – активність *i*-го компоненту в неметалевих включеннях; $g_{<i>}$ – коефіцієнт активності *i*-го компоненту.

В отриманому виразі коефіцієнти активності компонентів доцільно розраховувати по формулі:

$$\ln \gamma_{<i>} = \ln \gamma'_{<i>} + \mu_{<e>} \nu_i = \nu_i \ln \psi_{<i>} + \sum_{j=1}^{k} x_{<j>} \nu_j \left(1 - \psi_{<j>} \beta_{<ji>}\right) + \mu_{<e>} \nu_i , \quad (3)$$

де $g'_{<i>}$ – коефіцієнт активності *i*-го компоненту без врахування електрохімічного доданка; $m_{<e>}$ – хімічний потенціал електронів (рівень Фермі); n_i – валентність *i*-го елементу; $\psi_{<i>} = \left(\sum_{j=1}^{k} x_{<j>} \beta_{<ij>} \right)^{-1}$; $\beta_{<ij>} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_{<ij>}}{RT} \right)$; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; $\varepsilon_{<ij>}$ – парні енергетичні параметри взаємодії.

Аналогічно формулюється вираз для різниці хімічних потенціалів елементів в металі і неметалевих включеннях:

$$\Delta\mu_{[i>} = RT \ln K_{[i>} + RT \ln a_{[i]} - RT \ln a_{<i>} - \lambda_i = RT \ln(K_{[i>} a_{[i]} / a_{<i>}) - \lambda_i , \quad (4)$$

де $\ln K_{[i>} = (\mu^0_{[i]} - \mu^0_{<i>}) / RT$ – логарифм константи рівноваги в системі «метал-НВ»; $a_{[i]}$, $a_{<i>}$ – активності *i*-го компоненту в металі і неметалевих включеннях.

Умовою термодинамічної рівноваги в системі «метал-НВ» є рівність хімічних потенціалів компонентів в металі і неметалевих включеннях. Крім того, повинна бути забезпечена електронейтральність неметалевої фази. Ці умови формулюються у вигляді системи *k*+1 рівнянь:

$$\begin{cases} \Delta\mu_{[i>} = 0 , \; i = 1..k; \\ \sum_{i=1}^{k} x_{<i>} \nu_i = 0, \end{cases} \quad (5)$$

Ця система, як показано в роботі [5], може бути перетворена в еквівалентну систему двох нелінійних рівнянь відносно двох невідомих $\mu_{<e>}$<e> і L:

$$\begin{cases} F_1 = \sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i \nu_i}{1 + \exp(-A_{<i>} + L + \lambda_i / RT + \mu_{<e>} \nu_i)} = 0; \\ F_2 = \sum_{i=1}^{k} \dfrac{n_i}{1 + \exp(-A_{<i>} + L + \lambda_i / RT + \mu_{<e>} \nu_i)} - \dfrac{N}{1 + \exp(L)} = 0, \end{cases} \quad (6)$$

де $A_{<i>} = \ln(K_{[i>}\gamma_{[i]} / \gamma'_{<i>})$ – консолідована константа рівноваги по i-му компоненту, яка включає безпосередньо константу рівноваги в системі «метал-НВ» і коефіцієнти активності в металі і неметалевих включеннях; $L = \ln(N_m / N_n)$ – логарифм мольної кратності неметалевих включень; N_m і N_n – число молей в металі і неметалевих включеннях, $N = N_m + N_n$; n_i – загальне число молей i-го компоненту в системі «метал-НВ».

В результате рішення системи рівнянь (6) знаходимо невідомі величини $\mu_{<e>}$, L і рівноважні числа молей в неметалевих включеннях і металі за допомогою наступних виразів:

$$n_{<i>} = \frac{n_i}{1 + \exp(-A_{<i>} + L + \lambda_i / RT + \mu_{<e>}\nu_i)}; \; n_{[i]} = n_i - n_{<i>}, \; i = 1..k \quad (7)$$

З аналізу системи рівнянь (6) випливає, що умовою співіснування в системі металевої і неметалевої фаз при певній температурі є нерозв'язність характеристичного рівняння H = 0 щодо $\mu_{<e>}$ при деякому заданому радіусі включень:

$$H = \sum_{i=1}^{k} n_i \left[1 - \exp(A_{<i>} - \lambda_i / RT - \mu_{<e>}\nu_i)\right] = 0 \quad (8)$$

При відсутності рішення рівняння (8) можна підібрати такі значення λ_i, при яких рішення з'являється, а неметалева фаза зникає. Ці значення відповідають критичного радіусу неметалевих включень r_c.

У структурі виразу для λ_i, (1) зручно виділити величину, постійну для всіх компонентів:

$$\Lambda = \frac{\lambda_i}{RTM_i} = \frac{2\sigma}{r\rho RT}, \quad (9)$$

так що

$$\lambda_i / RT = \Lambda M_i, i = 1..k \quad (10)$$

Таким чином, для визначення критичного радіусу неметалевих включень r_c необхідно знайти рішення системи рівнянь $H = 0$ і $\partial H/\partial\mu_{<e>} = 0$ відносно Λ і $\mu_{<e>}$:

$$\begin{cases} H = \sum_{i=1}^{k} n_i \left[1 - \exp(A_{<i>} - \Lambda M_i - \mu_{<e>}\nu_i)\right] = 0; \\ \partial H / \partial \mu_{<e>} = \sum_{i=1}^{k} n_i \nu_i \exp(A_{<i>} - \Lambda M_i - \mu_{<e>}\nu_i) = 0, \end{cases} \quad (11)$$

в якій друге рівняння визначає координату максимуму кривої $H(\mu_{<e>})$.

Визначене критичне значення Λ_c дозволяє розрахувати критичний радіус неметалевих включень із рівняння (9):

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Lambda_c \rho RT} \cdot \tag{12}$$

Відомий також інший спосіб визначення критичного радіуса неметалевих включень, заснований на тому, що існує максимум енергії Гіббса зародка в залежності від його радіуса [6], згідно з яким:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\rho} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{k} x_{<i>} M_i}{\sum_{i=1}^{k} x_{<i>} \Delta\mu'_{[i>}} \cdot \tag{13}$$

На рис. 1 приведено результат розрахунку критичного радіусу неметалевих включень в рідкій сталі 12ГС двома способами в температурному інтервалі 1500-1620°С.

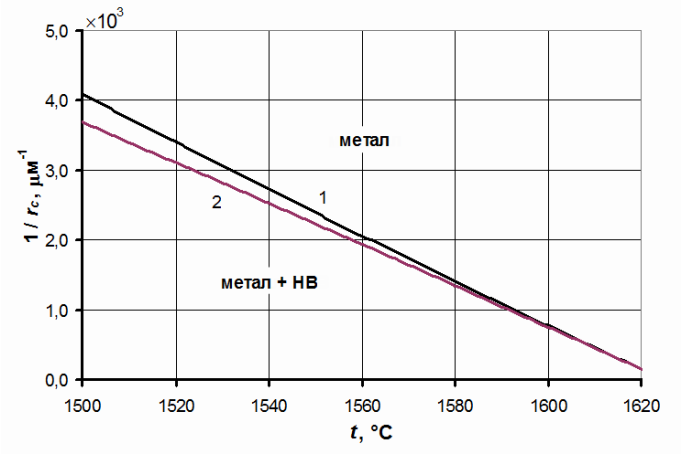


Рисунок 1 – Залежність критичного радіусу неметалевих включень в рідкій сталі 12ГС від температури при охолодженні від 1625°С:
1 – розрахунок по формулам (11, 12) , 2 – по формулі (13)

Як видно, зворотна величина критичного радіуса неметалевих включень зменшується зі збільшенням температури металу. При цьому з високою точністю спостерігається майже лінійна залежність $1/r_c(t)$ від температури. При наближенні до початкової температурі 1625 °С критичний радіус прагне до нескінченності, оскільки при цій температурі до охолодження метал знаходився в стані термодинамічної рівноваги зі шлаковою і газовою фазами, які за визначенням мають нульову кривизну міжфазної поверхні з металом.

Розрахунок критичного радіуса включення по формулі (13) дає результат того ж порядку, що і (11, 12), проте менш точний, оскільки вимагає припущень про хімічний склад неметалевої фази, який заздалегідь не відомий. Крім того, недолік даного підходу полягає в тому, що він заснований на локальній квазірівновазі в підсистемі «метал-включення», яка не враховує зміни стану системи «метал-НВ» в цілому.

Слід мати на увазі, що при великих переохолодженнях (t ~ 1500 °C) критичний розмір включень стає настільки малим, що для утворення зародка, здатного до зростання, досить агрегування декількох позитивно і негативно заряджених іонів, наприклад, кальцію, кремнію і кисню. Зрозуміло, для таких малих утворень необхідно з обережністю використовувати термодинамічні співвідношення, оскільки в їх основі лежить статистика. Частково цей мікромасштабний ефект компенсується збільшенням поверхневого натягу на межі метал-НВ при зниженні температури розплаву.

Висновки. На основі методу хімічних потенціалів Гіббса отримані термодинамічні співвідношення, що описують зародження і зростання неметалічних включень в сталі. Показано, що в вираз для хімічного потенціалу компонента фази необхідно ввести додаток, що залежить від кривизни (радіусу) НВ і питомої поверхневої енергії. Наведено способи визначення критичного розміру неметалічних включень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Lei Z., Hong Y., Xie J., Sun C., Zhao A.: *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. Vol. 558. P. 234–241.

2. Murakami Y., Endo M. Effects of defects, inclusions and inhomogeneities on fatigue strength. *International Journal of Fatigue.* 1994. No. 16 (3). P. 163-182.

3. Sha Lyu, Xiaodong Ma, Zongze Huang, Zan Yao, Hae-Geon Lee, Zhouhua Jiang, Geoff Wang, Jin Zou, Baojun Zhao. Understanding the formation and evolution of oxide inclusions in Si-deoxidized spring steel. *Metallurgical and materials transactions B.* 2019. Vol. 50B. No. 8. P. 1862-1877.

4. Chengbin Shi, Dingli Zheng, Baoshan Guo, Jing Li, Fang Jiang. Evolution of oxide–sulfide complex inclusions and its correlation with steel cleanliness during electroslag rapid remelting (ESRR) of tool steel. *Metallurgical and materials transactions B.* 2018. Vol. 49B. No. 12. P. 3390-3402.

5. Харченко А. В., Пономаренко А. Г., Довгонюк С. В. Дифференциальные коэффициенты усвоения в компьютерных системах управления плавкой и внепечной обработкой стали. *Металлургическая и горнорудная промышленность.* 2002. № 10. С. 131-137.

6. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть 1. Термодинамика и общая кинетическая теория. Москва : Мир, 1978. 808 с.