

Т.В. Ольшанская

Пермский государственный технический университет

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСЛОВИЙ
ТРАНСФОРМАЦИИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ
В ОКОЛОШОВНОЙ ЗОНЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ**

Рассмотрена термодинамическая модель для расчета температуры равновесного состояния между неметаллическими включениями и твердым раствором. Проведены расчеты температуры равновесия таких включений, как FeS, MnS, MnO, FeO, (Fe,Mn)O, (Fe,Mn)S в аустените для низколегированной стали 16Г2АФ. Определена вероятность растворения неметаллических включений в околошовной зоне при сварке низколегированных сталей.

В последние годы все большее внимание уделяется повышению качества сталей, особенно это относится к низколегированным сталям, применяемым в строительстве трубопроводов нефти и газа, а также сосудов, работающих под давлением. Это вызвано тем, что качество стали, содержание в ней вредных примесей, ее физическая и химическая неоднородность в значительной степени влияют на механические и служебные свойства. Существенное влияние на качественные показатели стали оказывают неметаллические включения. Проблема влияния неметаллических включений на свойства стали приобретает все более важное теоретическое значение, так как происходит переоценка представлений о природе разрушения металла: все большее подтверждение находит гипотеза о значительном влиянии дисперсных и субдисперсных неметаллических включений на хладостойкость, вязкость разрушения при отрицательных температурах, усталостные свойства. Также известно отрицательное влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость стали [1].

Наиболее отрицательное влияние на свойства стали оказывают оксидные, сульфидные и окисульфидные включения. Их состав, количество, форма и распределение определяются не только химическим составом стали, технологией выплавки и разливки, но и последующей обработкой давлением, с помощью которой получают заготовки. В процессе кристаллизации неметаллические включения могут образовываться как в расплавленном состоянии, так и в двухфазной области (расплав – твердый раствор) и в твердом со-

стоянии. В литературе встречается достаточно много данных о температурах образования большинства неметаллических включений, но они определены при образовании включений из чистых компонентов. В реальных сплавах на температуру образования включений будет оказывать влияние химический состав и взаимодействие легирующих элементов и примесей между собой. Кроме этого, встречаются данные о возможности трансформирования неметаллических включений и изменении их размеров и форм при различных температурных и деформационных воздействиях. Так, в работе [2] отмечается, что наибольшему изменению при нагреве и деформировании подвержены сульфидные включения, что обусловлено наибольшей диффузионной подвижностью атомов серы. В работах [3, 4] показано, что растворимость серы в γ -Fe значительно ниже, чем в α -Fe и δ -Fe при соответствующих температурах и рассмотрены термодинамические аспекты процессов изменения неметаллических включений при горячей обработке давлением сталей. Авторами отмечается возможность как растворения включений при нагреве под обработку давлением, так и их коалесценции. Процесс выделения сульфидных частиц идет в две стадии, от скорости которых зависит дисперсность и объемная плотность распределения выделяющихся частиц. Первая стадия представляет собой собственно распад пересыщенного твердого раствора и завершается выделением избыточных сульфидов. Вторая стадия – коалесценция, рост больших по размеру частиц выделившейся фазы за счет исчезновения частиц этой же фазы. Скорость процессов растворения и выделения сульфидных включений лимитируется в основном диффузионными процессами и может зависеть от скорости нагрева, температуры и скорости охлаждения. Поэтому в реальных условиях указанные стадии могут накладываться друг на друга [4]. Также повышение степени деформации при нагреве может способствовать ускорению растворения включений, так как возникающие при деформации дефекты кристаллического строения облегчают диффузионные процессы [5].

Кроме процессов деформирования при нагреве, возможность изменения морфологической структуры и конфигурации сульфидных включений отмечается и при всех способах сварки в зоне термического влияния [6]. В работах [7, 8] выявлено и количественно показано изменение формы и размеров неметаллических включений в зоне термического влияния низколегированной стали при однопроходной и многослойной полуавтоматической сварке в среде углекислого газа на угловых и стыковых соединениях.

Таким образом, в процессе сварки может происходить изменение размеров и формы неметаллических включений в околошовной зоне по сравнению с основным металлом, так как на этом участке вследствие теплового воздействия сварочного источника нагрева металл находится в термодифор-

мационном состоянии (т.е. испытывает воздействие высоких температур и высокий уровень напряжений). Кроме этого, высокие температуры сварки плавлением обуславливают большую скорость реакций, что обеспечивает быстрое наступление состояния, очень близкого к равновесному. Поэтому в околошовной зоне, на участке, где металл нагревается ниже температуры плавления, но выше температуры A_{C3} , возможны процессы как растворения неметаллических включений, так и их образования, подобные описанным в работах [3, 4].

Направление химических реакций и фазовых превращений в металлических сплавах, степень их завершенности, устойчивость достигнутого состояния определяются законами химической термодинамики. Термодинамика позволяет достаточно надежно определить равновесное состояние сплава при любых температурах и составах. Соответственно, возможность растворения неметаллических включений или, наоборот, образования их из растворенных компонентов в процессе сварки в околошовной зоне может быть определена из равновесного состояния между включением и твердым раствором. В первом приближении можно использовать температуру данного равновесного состояния.

Термодинамические расчеты для твердого состояния отличаются от расчетов из жидкого состояния использованием соответствующих твердому состоянию сплава термодинамических характеристик фаз и часто с учетом многофазности равновесного состояния. Поэтому для рассмотрения процессов растворения неметаллических включений при нагреве в стали используем обычную методику термодинамического расчета равновесия для соответствующих реакций с учетом интересующего температурного интервала (от A_{C3} до температуры плавления).

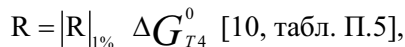
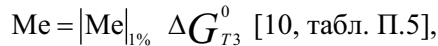
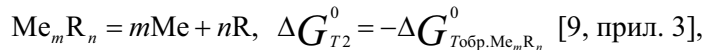
Возможность растворения или образования неметаллических включений в твердом растворе из растворенных в металле компонентов в общем виде можно представить в виде уравнения



где Me – ликвидирующий элемент, участвующий в образовании включений; R – неметаллический элемент (сера, кислород); m , n – стехиометрические коэффициенты.

Направление химической реакции (1) будет определяться изменением энергии Гиббса. За стандартное состояние примем: для растворенных веществ – гипотетический идеально разбавленный 1%-й раствор элемента в основе сплава, для избыточной фазы – чистая неметаллическая фаза. В этом

случае реакцию (1) можно представить как сумму трех реакций – образование химического соединения при стандартных условиях в твердом состоянии, растворение Me и R в твердом растворе:



где ΔG_T^0 – энергии Гиббса, Дж, величина табличная.

Приведенные ΔG_T^0 позволяют получить изменение энергии Гиббса для реакции с участием растворенных элементов в железе:

$$\Delta G_{T1}^0 = -\Delta G_{\text{Тобр. Me}_m\text{R}_n}^0 + m\Delta G_{T3}^0 + n\Delta G_{T4}^0,$$

$$\Delta G_{T1}^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{\text{Me}}^m \cdot a_{\text{R}}^n}{a_{\text{Me}_m\text{R}_n}}, \quad (2)$$

где T – температура, К; R – газовая постоянная, Дж/моль·К; K – константа равновесия; a – активность.

Из (2) выразим константу равновесия и переведем в десятичный логарифм:

$$\lg K = \frac{-\Delta G_T^0}{2,3 \cdot R \cdot T}. \quad (3)$$

Для гипотетического идеально разбавленного 1%-го раствора элемента в основе сплава активность растворенного компонента реакции (1) $a_i = |\%i| \cdot f_i$, где $|\%i|$ – процентное содержание компонента реакции в сплаве, f_i – коэффициент активности по Генри. Для чистой неметаллической фазы, не образующей растворов с другими фазами, активность равна 1. С учетом этого преобразуем (3) и получим:

$$\lg(|\% \text{Me}| \cdot |\% \text{R}|) = \frac{-\Delta G_T^0}{2,3 \cdot R \cdot T} - m \cdot \lg f_{|\text{Me}|} - n \cdot \lg f_{|\text{R}|}. \quad (4)$$

Зависимость коэффициентов активности $f_{|\text{R}|}$ и $f_{|\text{Me}|}$ от температуры определяется по теории квазирегулярных растворов следующими уравнениями:

$$\lg f_{|\text{R}|} = \left(\frac{2557}{T} - 0,365 \right) \lg f_{|\text{R}|,1873}, \quad \lg f_{|\text{Me}|} = \left(\frac{2557}{T} - 0,365 \right) \lg f_{|\text{Me}|,1873},$$

где $\lg f_{|R|,1873}$ и $\lg f_{|Me|,1873}$ – коэффициенты активности по Генри при температуре 1873 К. Данные коэффициенты определяются с учетом коэффициентов взаимодействия каждого из компонентов с другими растворенными элементами (e_i^j):

$$\lg f_{|R|,1873} = \sum e_{|R|}^j \cdot |\%j|, \quad \lg f_{|Me|,1873} = \sum e_{|Me|}^j \cdot |\%j|,$$

где e_R^j и e_{Me}^j – величины справочные [10, прил. 1]; $|\%j|$ – процентное содержание элементов в стали.

Подставляя приведенные уравнения в (4), получим:

$$\lg(|\%Me| \cdot |\%R|) = \frac{-\Delta G_T^0}{2,3 \cdot R \cdot T} - \left(\frac{2557}{T} - 0,365 \right) \cdot \sum e_R^j \cdot |\%j| - \left(\frac{2557}{T} - 0,365 \right) \cdot \sum e_{Me}^j \cdot |\%j|. \quad (5)$$

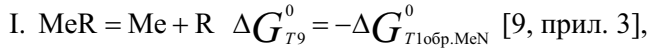
Уравнение (5) связывает три переменные – $\%Me$, $\%R$ и T – и описывает термодинамическое условие равновесия между неметаллическим включением и металлическим сплавом, в принципе, любого состава. На основе этого уравнения можно при заданных $|\%Me|$ и $|\%R|$ вычислить термодинамическую T начала образования или растворения неметаллического включения вида $Me_m R_n$ при нагреве стали любого состава (без учета требуемого для начала выделения $Me_m R_n$ пересыщения). А также при определенных $|\%Me|$ и $|\%R|$, T определить термодинамическую возможность (или невозможность) существования включения $Me_m R_n$ в стали, сравнивая вычисленное значение $(|\%Me| \cdot |\%R|)$ с фактическим.

При рассмотрении вопроса о возможности растворения неметаллических включений в аустените или, наоборот, образования их из растворенных элементов в сплаве при нагреве следует учитывать, что в сталях кроме простых неметаллических включений присутствуют включения и сложного переменного состава. Для того чтобы можно было определить термодинамическую вероятность образования или растворения подобных включений при нагреве в аустенитную область, представим неметаллическое включение сложного состава как идеальный раствор двух включений простого состава, т.е.

$$X_{MeN} + X_{MeR} = 1,$$

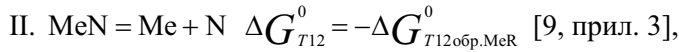
где X – мольная доля; Me – ликвирующий элемент, участвующий в образовании включений; R и N – неметаллический элемент (сера, кислород).

Тогда образование неметаллического включения сложного состава можно рассматривать как систему двух реакций:



$$\text{Me} = |\text{Me}|_{1\%} \quad \Delta G_{T10}^0 \quad [10, \text{табл. П.5}],$$

$$\text{N} = |\text{N}|_{1\%} \quad \Delta G_{T11}^0 \quad [10, \text{табл. П.5}],$$



$$\text{Me} = |\text{Me}|_{1\%} \quad \Delta G_{T13}^0 \quad [10, \text{табл. П.5}],$$

$$\text{R} = |\text{R}|_{1\%} \quad \Delta G_{T14}^0 \quad [10, \text{табл. П.5}].$$

Изменение энергии Гиббса при образовании неметаллического включения сложного состава будет представлять систему изменений энергий Гиббса для каждой реакции с участием растворенных элементов в γ -железе:

$$\Delta G_{\text{I}}^0 = -\Delta G_{T10\text{обр.MeN}}^0 + \Delta G_{T10}^0 + \Delta G_{T11}^0,$$

$$\Delta G_{\text{II}}^0 = -\Delta G_{T12\text{обр.MeR}}^0 + \Delta G_{T13}^0 + \Delta G_{T14}^0.$$

Выразим константу равновесия каждой из реакций и переведем в десятичный логарифм:

$$-\frac{\Delta G_{\text{I}}^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = \lg K_{\text{I}} = \lg \frac{X_{\text{MeN}}}{a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{N}}},$$

$$-\frac{\Delta G_{\text{II}}^0}{2,3 \cdot R \cdot T} = \lg K_{\text{II}} = \lg \frac{X_{\text{MeR}}}{a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{R}}},$$

Делим:

$$\frac{K_{\text{I}}}{K_{\text{II}}} = \frac{X_{\text{MeN}} \cdot a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{R}}}{X_{\text{MeR}} \cdot a_{\text{Me}} \cdot a_{\text{N}}}.$$

Логарифмируем:

$$\lg \frac{K_{\text{I}}}{K_{\text{II}}} = \lg \frac{X_{\text{MeN}} \cdot a_{\text{R}}}{X_{\text{MeR}} \cdot a_{\text{N}}} = \lg K_{\text{I}} - \lg K_{\text{II}},$$

откуда

$$\lg \frac{X_{\text{MeN}}}{X_{\text{MeR}}} = \lg K_{\text{I}} - \lg K_{\text{II}} - \lg \frac{a_{\text{R}}}{a_{\text{N}}} = \lg K_{\text{I}} - \lg K_{\text{II}} - \lg a_{\text{R}} + \lg a_{\text{N}}.$$

С учетом

$$\lg a_R = \lg |\%R| + \lg f_{|R|} = \lg |\%R| + \left(\frac{2557}{T} - 0,365 \right) \cdot \sum e_{R,1873}^j \cdot |\%j|,$$

$$\lg a_N = \lg |\%N| + \lg f_{|N|} = \lg |\%N| + \left(\frac{2557}{T} - 0,365 \right) \cdot \sum e_{N,1873}^j \cdot |\%j|.$$

Запишем первое уравнение системы:

$$\begin{aligned} \lg \frac{X_{MeN}}{X_{MeR}} = \lg K_I - \lg K_{II} - \lg |\%R| - \left(\frac{2557}{T} - 0,365 \right) \cdot \sum e_{R,1873}^j \cdot |\%j| + \\ + \lg |\%N| + \left(\frac{2557}{T} - 0,365 \right) \cdot \sum e_{N,1873}^0 \cdot |\%j|. \end{aligned} \quad (6)$$

Второе уравнение системы:

$$X_{MeN} + X_{MeR} = 1. \quad (7)$$

Система из двух последних уравнений описывает термодинамическое условие равновесия между неметаллическим включением сложного состава и металлическим сплавом. Данная система позволяет определить состав сложного включения (X_{MeR} и $X_{MeN} = 1 - X_{MeR}$) при определенных T , $|\%Me|$ и $|\%R|$ в стали любого состава. Возможно и решение обратной задачи: определение отношения $|\%Me|/|\%R|$ при заданном составе неметаллического включения (в мольных долях MeR и MeN) и T . Система уравнений также позволяет оценить температуру T начала образования или растворения неметаллического включения заданного состава в сплаве с известным содержанием R и N.

С использованием представленных схем расчета и уравнений (5) и (6), (7) были получены выражения термодинамического равновесия между следующими неметаллическими включениями FeS, MnS, MnO, FeO, (Fe,Mn)O, (Fe,Mn)S и твердым раствором при нагреве в аустенитную область. Расчеты проводились для низколегированной стали 16Г2АФ, химический состав стали брался в соответствии с ГОСТ 19282–73. Ниже приведены термодинамические величины, используемые при расчетах.

Таблица 1

Химический состав стали 16Г2АФ (ГОСТ 19282–73)

Массовая доля элементов, %							
C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	V	Других элементов
0,14–0,20	0,3–0,6	1,3–1,7	0,40	0,30	0,30	0,08–0,14	Азот 0,015–0,025

Таблица 2

**Стандартная энергия Гиббса образования соединений из элементов
($\Delta G_T^0 = A + BT$, Дж/моль) при температурах 1800–2000 К [9]**

Соединение	A	B
MnO	-408400	90
FeO	-245000	53
FeS _(ж)	-135000	43,2
MnS	-276000	63

Таблица 3

Уравнение для расчета ΔG_i^0 (Дж/моль) перехода $i_{\text{чист}} = [i]_{1\%}$ [10]

Элемент	ΔG_i^0 , Дж/моль
Mn	$5500 - 39,1T$
1/2O ₂	$-117000 - 2,89T$
1/2S ₂	$-72000 - 10,25T$

Таблица 4

**Коэффициенты взаимодействия первого порядка элементов
в железе при 1873 К [10] ($e_i^j \cdot 100 = e_{\text{табл}}^j$, т.е. $e_i^j = e_{\text{табл}}^j / 100$)**

Элемент i	Элемент j							
	C	Cr	Mn	N	O	S	Si	V
Mn	-7	-	0	-9,1	-8,3	-4,8	0	-
O	-45	-4	-2,1	5,7	-20	-13,3	-13,1	-30
S	11	-1,1	-2,6	1	-27	-2,8	6,3	-1,6

С помощью (5) и (7), а также табличных данных (табл. 2–4) были получены следующие выражения для определения температуры образования (растворения) неметаллических включений при нагреве в аустенитную область для стали 16Г2АФ:

– неметаллические включения простого состава:

$$T_{\text{нач.выд. MnS}} = \frac{109,126 + 2557 \cdot \lg f_{[\text{Mn}]} + 2557 \cdot \lg f_{[\text{S}]}}{5,878 - \lg[\% \text{Mn} \% \text{S}] + 0,365 \cdot \lg f_{[\text{Mn}]} + 0,365 \cdot \lg f_{[\text{S}]}}$$

$$T_{\text{нач.выд. MnO}} = \frac{15533,93 + 2557 \cdot \lg f_{[\text{Mn}]} + 2557 \cdot \lg f_{[\text{O}]}}{6,906 - \lg[\% \text{Mn} \% \text{O}] + 0,365 \cdot \lg f_{[\text{Mn}]} + 0,365 \cdot \lg f_{[\text{O}]}}$$

$$T_{\text{нач.выд. FeS}} = \frac{3296,186 + 2557 \cdot \lg f_{[\text{Fe}]} + 2557 \cdot \lg f_{[\text{S}]}}{2,797 - \lg[\% \text{Fe} \cdot \% \text{S}] + 0,365 \cdot \lg f_{[\text{Fe}]} + 0,365 \cdot \lg f_{[\text{S}]}}$$

$$T_{\text{нач.выд. FeO}} = \frac{6697,013 + 2557 \cdot \lg f_{[\text{Fe}]} + 2557 \cdot \lg f_{[\text{O}]}}{2,924 - \lg[\% \text{Fe} \% \text{O}] + 0,365 \cdot \lg f_{[\text{Fe}]} + 0,365 \cdot \lg f_{[\text{O}]}}$$

– неметаллические включения сложного состава

$$\lg\left(\frac{X_{\text{MnS}}}{X_{\text{FeS}}}\right) = \frac{7664,94}{T} - 3,081 - \lg|\% \text{Fe}| - \left(\frac{2557}{T} - 0,365\right) \sum e_{\text{Fe},1873}^j |\%j| +$$

$$+ \lg|\% \text{Mn}| + \left(\frac{2557}{T} - 0,365\right) \sum e_{\text{Mn},1873}^j |\%j|,$$

$$\lg\left(\frac{X_{\text{MnO}}}{X_{\text{FeO}}}\right) = \frac{8836,917}{T} - 3,982 - \lg|\% \text{Fe}| - \left(\frac{2557}{T} - 0,365\right) \sum e_{\text{Fe},1873}^j |\%j| +$$

$$+ \lg|\% \text{Mn}| + \left(\frac{2557}{T} - 0,365\right) \sum e_{\text{Mn},1873}^j |\%j|.$$

Из этих уравнений была рассчитана равновесная температура начала выделения неметаллических включений в стали 16Г2АФ, результаты расчета представлены в таблице 5 и 6. Расчет проводили с использованием математического программного пакета Mathcad 13 Enterprise Edition.

Таблица 5

Температура образования неметаллических включений простого состава

Вид неметаллического включения	T, К, с минимальным содержанием элементов в стали	T, К со средним содержанием элементов в стали	T, К, с максимальным содержанием элементов в стали
FeO	2321	2315	2309
MnO	1762	1763	1763
FeS	1167	1365	1496
MnS	1403	1492	1548

Температура образования неметаллических включений сложного состава

Вид неметаллического включения	T , К, с минимальным содержанием элементов в стали	T , К, с максимальным содержанием элементов в стали
$(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{S}$	1374	1402
$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{S}$	1541	1577
$(\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{S}$	1754	1801
$(\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}$	1364	1388
$(\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}$	1504	1533
$(\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8})\text{O}$	1677	1714

В расчетах учитывался разброс химического состава стали в пределах ГОСТа и были получены равновесные температуры начала выделения неметаллических включений в стали с минимальным и максимальным содержанием легирующих элементов и примесей. Кроме этого, было рассмотрено влияние изменения содержания основных легирующих элементов в стали на температуру образования неметаллических включений.

Из полученных результатов видно, что температура образования неметаллических включений одного и того же вида в пределах марочного химического состава стали изменяется в широких пределах. Для некоторых включений (в частности, сульфидов FeS , MnS , $(\text{Mn,Fe})\text{S}$ и оксидов $(\text{Mn,Fe})\text{O}$) эта температура ниже температуры солидус для данной стали. Следовательно, в процессе сварки стали 16Г2АФ в зоне термического влияния, где металл нагревается выше температуры 1000 °С, будут происходить процессы частичного или полного растворения этих неметаллических включений.

Список литературы

1. Лузгин В.П., Близиюков С.А., Близиюков А.С. Влияние природы неметаллических включений на механические свойства трубной стали 10Г2БТ // Сталь. – № 6. – 1995. – С. 21–26.
2. Лившиц Л.С. Металловедение сварки, термическая обработка сварных соединений. – М.: Машиностроение, 1989. – 336 с.
3. Термодинамика сплавов железа / Б.И. Моргунов [и др.]. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
4. Физическая химия процессов обработки электротехнической стали / Б.И. Моргунов [и др.]. – М.: Металлургия, 1990. – 168 с.
5. Губенко С.И. Трансформация неметаллических включений. – М.: Металлургия, 1991. – 224 с.

6. Гривняк И. Свариваемость сталей: пер. со словац. Л.С. Гончаренко; под. ред. Э.Л. Макарова. – М.: Машиностроение, 1984. – 216 с.

7. Ольшанская Т.В. Неметаллические включения в околошовной зоне сварных соединений низколегированных сталей // Сварка. Контроль. Реновация: 6-я всерос. науч.-техн. конф. – Уфа, 2007. – С. 70–76.

8. Изменение морфологии неметаллических включений в сварных соединениях низколегированных сталей / Т.В. Ольшанская [и др.] // Наука и производство Урала: межрегиональн. сб. науч. тр.; Новотроицк. филиал Московского института стали и сплавов. – Новотроицк, НФ МИСиС, 2007. – С. 33–35.

9. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов / П.П. Арсеньев [и др.]. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.

10. Уточкин В.В. Физико-химические расчеты в теории сварочных процессов: примеры, методики / Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2004. – 136 с.

Получено 20.01.2010