

И.Р.Снигура, Д.Н.Тогобицкая

## ОСОБЕННОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУР ЛИКВИДУС И СОЛИДУС ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ НАПРАВЛЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

*Институт черной металлургии им. З.И.Некрасова НАН Украины*

Рассмотрена возможность прогнозирования температуры ликвидус и солидус железоуглеродистых сталей и сплавов с использованием концепции направленной химической связи. Показано, что использование предложенных физико-химических параметров межатомного взаимодействия позволяет не только повысить точность расчетов, но также дает возможность рассматривать их в качестве более полного описания структурных превращений. На основе анализа информации о температуре ликвидус и солидус стали предложены модели для их прогнозирования с высокой точностью.

**Ключевые слова:** параметры межатомного взаимодействия, температуры ликвидус и солидус, структурные превращения

**Современное состояние вопроса.** Повышенная конкурентоспособность между производителями как внутри страны, так и на международном рынке металлопродукции из сталей и сплавов различного назначения вызывает ужесточение выдвигаемых требований по качеству исходного сырья и направленного формирования конечного продукта, его эксплуатационным характеристикам, использованию энергетических ресурсов.

Разработка путей повышения качества металлопродукции из стали требует глубокого анализа и усовершенствования всего цикла процесса. В современной производственной практике выплавка качественных металлов и сплавов базируются на повышении однородности расплава на конечных стадиях процесса, путем интенсификации перемешивания, дегазации расплава, корректировками температурных режимов. В то же время на международных конгрессах о структуре и свойствах расплавов, все чаще делаются акценты на необходимости учета представлений о строении и структурных превращениях в жидких металлах, которые в свою очередь дают возможность повлиять на структуру расплава на начальных этапах его выплавки.

В настоящее время нет общепринятой теории строения металлических расплавов. Существует более десяти моделей строения жидкого состояния металлических систем, которые можно разделить на две группы: квазигазовые (теория реального газа Ван-дер-Ваальса, модель жестких сфер, модель Дж. Бернала и др.) и квазикристаллические (сиклотаксическая, квазиполикристаллическая, квазихимическая, кластерная и другие).

За последние несколько лет металлургами все чаще используется при рассмотрении сложных растворов или расплавов кластерная модель жидкого состояния. Согласно этой модели расплав состоит из

чередующихся в пространстве кластеров (структурно упорядоченные микрообласти, которые по своему строению напоминают кристалл) и разупорядоченной зоны (атомы находятся в хаотичном движении идентичному газовому).

В общем виде наглядное изображение представлений кластерной модели представлено авторами работы [1] на рис. 1.

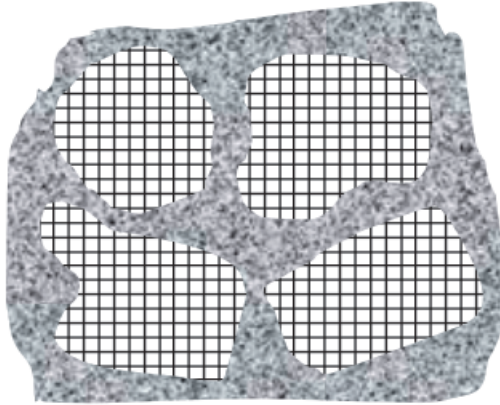


Рисунок 1 – Фрагмент модельной жидкости, содержащий кластеры с упорядоченным расположением атомов и разупорядоченную зону между ними

Обе области находятся в непрерывном взаимодействии, атомы из разупорядоченной зоны могут переходить в упорядоченную и на оборот, так как они не имеют четко выраженных границ. Как показано в работе [1] кластеры обладают малым временем жизни  $10^{-7} - 10^{-8}$  сек, но являются весьма устойчивыми группировками атомов и существуют в области надликвидусных температур, что свидетельствует о микронеоднородности расплава. Гомогенность расплава, достигается при полном распаде кластеров, при этом сплав теряет свойства наследственности шихты. Область существования кластерных группировок выше температуры ликвидус, но ниже температуры кипения. По данным работы [2] температура полного разупорядочения кластеров составляет  $(1,4-2,1) T_{пл}$ .

Образование микронеоднородности жидких сплавов спровоцировано не только наличием кластеров, но и их различным составом, строением, устойчивостью. Самые устойчивые кластеры образуются с наиболее сильной межатомной связью между компонентами расплава как показано на рис.2 для однокомпонентных расплавов металлов.

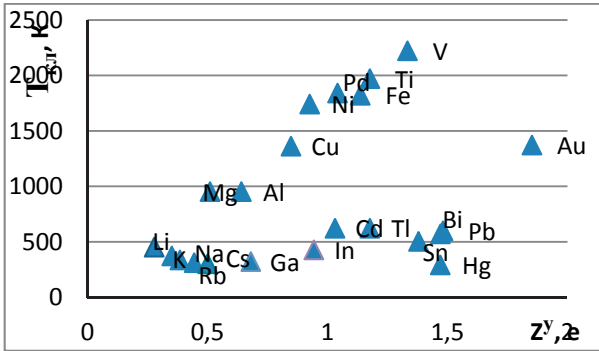


Рисунок 2 – Зависимость температуры существования кластера однокомпонентных металлических расплавов от параметра зарядового состояния системы  $Z^y$

Важность учета межатомных связей показали также исследования Б.А. Баума, на примере образования кластеров в бинарных железоуглеродистых сплавах (рис.3) [3].

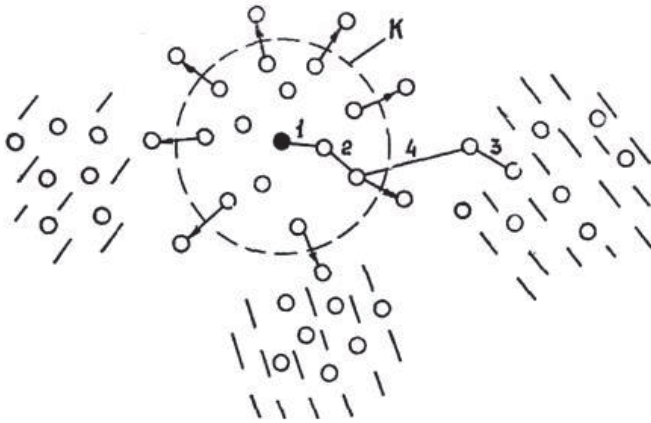


Рисунок 3 – Схема микронеоднородности железоуглеродистого сплава:

● – атом углерода; ○ – атом железа; сплошные линии – межатомные связи, номер и длина которых обратно пропорциональны их прочности; заштрихованные области – кластеры типа объемно центрированного куба; окружностью  $K$  ограничен кластер, содержащий углерод

Согласно этой схеме для расплава, в системе существует 4 типа связей, которые обозначены цифрами в порядке ослабления прочности межатомной связи от 1 до 4. 1 – связь Fe – C внутри кластера, 2 – связь Fe – Fe вблизи атома C, 4 – связь между атомами железа в разных кластерах, 3 – связь между атомами железа в кластере, удаленном от атомов C. При повышении температуры прежде всего разрываются межкластерные

связи типа 4 и только в последнюю очередь связь  $I$ , которая является самой устойчивой к температурному воздействию.

Реальные сплавы являются многокомпонентными системами, и их микронеоднородность носит еще более сложный характер, чем у бинарных сплавов. Если предположить, что чем выше температура ликвидус металла, тем соответственно более прочные его кластеры в жидком состоянии, тогда температура ликвидус сплава может выступать в роли лимитирующего звена процесса разрушения кластера. Разработка методов с высокой точностью прогнозирования температуры ликвидус позволит сформировать желаемую однородную структуру сплава.

Значимость температуры ликвидус заключается не только в обозначении границ области существования кластеров. Температурный режим плавки и разливки сталей и сплавов влияет на эффективность протекания реакций между металлом и шлаком, степень усвоения легирующих или модифицирующих добавок, образование неметаллических включений и газов, механические и физико-химические свойства металла.

Знание и оперативные методы определения температуры ликвидус, учитывающие химический состав стали и межатомное взаимодействие между компонентами расплава, дают возможность избежать перегрева металла, повысить его качество и дать рекомендации по оптимальному температурному режиму плавки. В тоже время, как отмечает автор [4] использование универсального или общепринятого метода расчета температуры ликвидус на практике вызывает затруднение, а рекомендации специалистов довольно противоречивы.

Многие исследователи [4–7] использовали для определения температуры ликвидус сталей эмпирическую зависимость следующего вида:

$$T_L = T_{\text{плавFe}} - (\sum(a_0 + a_1^i [i] + a_2^i [i]^2)) \quad (1)$$

где  $T_{\text{плав Fe}}$  – температура плавления чистого железа (в соответствии с большей частью публикаций  $T_{\text{плав Fe}} = 1539^\circ\text{C}$ );  $a_0$  – коэффициент приведения температуры плавления чистого железа (вводится в случае принятия значения температуры плавления железа отличительного от приведенного выше);  $a_1^i [i]$ ,  $a_2^i [i]^2$  – коэффициенты значимости 1-го и 2-го порядка для соответствующего элемента  $i$ , содержащегося в стали данной марки;  $[i]$  – содержание элемента  $i$  в стали данной марки, %.

В большинстве случаев применение формулы (1) показывает хорошую сопоставимость с экспериментальными значениями, однако чаще всего расчет температуры базируется на рассмотрении двойных диаграмм состояния типа  $Fe - Xi$  основываясь на гипотезе, что каждый химический элемент влияет на снижение температуры ликвидус железа независимо

друг от друга, при этом не учитывается взаимодействие между компонентами расплава вида  $Xi_1 - Xi_2$ , например: *C-Mn*.

### Изложение основных материалов исследования.

В настоящей работе рассматривается возможность прогнозирования температуры ликвидус и солидус железоуглеродистых сталей и сплавов с использованием представлений концепции направленной химической связи, разработанной Приходько Э.В. [8].

Принцип подхода базируется на вводе в связь между составом и свойствами расплавов промежуточного звена в виде комплекса интегральных модельных параметров межатомного взаимодействия, которые характеризуют химическое и структурное состояние исследуемого материала. Эффективность такого подхода нами была подтверждена при разработке моделей для прогнозирования температур ликвидус и солидус жаропрочных никелевых сплавов, которые имеют следующий вид:  $T_L, T_S = f(\rho_{\text{общ}}, \text{tg}\alpha_\gamma)$ ,  $R^2 \geq 0.9$  [9]. Особенностью моделей, является учет лимитирующего воздействия на  $T_L$  и  $T_S$   $\text{tg}\alpha_\gamma$  – средневзвешенного параметра констант легирующей подсистемы  $\gamma$ -упрочнителей твердого раствора (Mo, W, Re, Ta), который характеризует изменение радиуса иона при изменении его заряда (рис. 4).

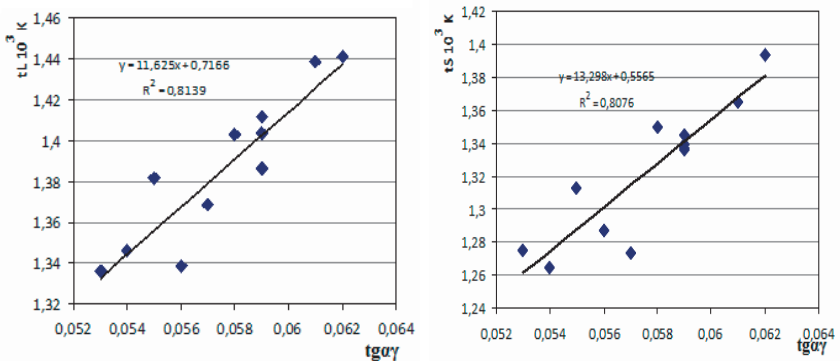


Рисунок 4 – Зависимость температур ликвидус и солидус жаропрочных никелевых сплавов от параметра межатомного взаимодействия  $\text{tg}\alpha_\gamma$

Объектом исследования в данной работе выступают железоуглеродистые стали и сплавы, экспериментально изученные в работе [10] с широкой областью применения, химический состав, температуры ликвидус и солидус, которых приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав и данные температур ликвидус (Т<sub>л</sub>) и солидус (Т<sub>с</sub>) исследуемых сталей

Марка стали	Содержание элементов, %								Т <sub>л</sub> , °С		Т <sub>с</sub> , °С	
	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	По данным работы [10]	По диагр. Fe-C [10]	По данным работы [10]	По диагр. Fe-C [10]	
09Г2С	0,10	1,45	0,77	0,16	0,10	0,030	0,028	1512	1527	1478	1494	
Ст 3	0,19	0,45	0,20	0,08	0,12	0,030	0,021	1508	1518	1465	1482	
18ХГТ	0,19	0,93	0,29	1,20	0,06	0,026	0,017	1502	1518	1457	1482	
35	0,38	0,65	0,24	0,14	0,07	0,028	0,014	1490	1506	1420	1438	
40Х	0,42	0,63	0,25	0,95	0,09	0,025	0,015	1486	1504	1409	1429	
40Р* <sup>1</sup>	0,43	0,58	0,32	0,07	0,10	0,031	0,027	1488	1503	1412	1429	
45	0,47	0,69	0,31	0,08	0,06	0,021	0,017	1485	1500	1403	1421	
50Г	0,54	0,92	0,26	0,09	0,12	0,025	0,017	1479	1498	1388	1410	
30ХГСА	0,31	1,00	1,10	0,95	0,11	0,018	0,014	1487	1512	1416	1460	
60С2	0,59	0,84	1,92	0,17	0,08	0,023	0,015	1451	1492	1342	1390	
58ПП	0,59	0,16	0,23	0,08	0,10	0,020	0,014	1480	1492	1375	1388	
Рельсовая* <sup>2</sup>	0,74	0,83	0,18	0,05	0,07	0,029	0,018	1468	1480	1334	1348	
Р – 18* <sup>3</sup>	0,77	0,31	0,19	4,20	0,15	0,019	0,012	1454	1478	1301	1340	

\*<sup>1</sup> 0,003% В, \*<sup>2</sup> 0,13% As, \*<sup>3</sup> 18,10% W; 1,32% V; 0,39% Mo

Значения параметров межатомного взаимодействия согласно концепции направленной химической связи не постулируются, а вычисляются как переменные, зависящие от состава расплава. На основе сведений о химическом составе для многокомпонентных расплавов (табл.1), рассчитаны параметры межатомного взаимодействия ( $Z^y$  – параметр зарядового состояния системы,  $e$ ;  $d$  – среднестатистическое межъядерное расстояние,  $10^{-1}$ нм;  $\text{tg}\alpha$  – константа для каждого сплава, характеризующая изменение радиуса иона при изменении его заряда;  $\rho_1$  – направленная зарядовая плотность,  $e/\text{нм}$ ) (табл.2).

Таблица 2 – Параметры межатомного взаимодействия исследуемых сталей, согласно данным табл. 1

Марка стали	$Z^y, e$	$d, 10^{-1}\text{нм}$	$\text{tg}\alpha, e/\text{нм}$	$\rho_1, e/\text{нм}$
09Г2С	1,219	2,789	0,088	3,534
Ст 3	1,176	2,788	0,0882	3,529
18ХГТ	1,225	2,787	0,0879	3,546
35	1,197	2,757	0,0884	3,563
40Х	1,225	2,752	0,0883	3,578
40Р	1,201	2,747	0,0886	3,573
45	1,205	2,742	0,0886	3,579
50Г	1,215	2,734	0,0887	3,587
30ХГСА	1,259	2,748	0,0882	3,587
60С2	1,281	2,689	0,0888	3,643
58ПП	1,199	2,724	0,0888	3,596
Рельсовая	1,223	2,706	0,0889	3,615
Р – 18	1,607	2,747	0,0857	3,771

Анализ взаимосвязей параметров межатомного взаимодействия с температурами ликвидус и солидус исследуемых сталей позволил установить, что наиболее информативным является параметр направленной зарядовой плотности ( $\rho_1, e/\text{нм}$ ), который выступает в качестве информационного связующего звена с представлениями о форме электронного облака и плотности распределения электронов, локализуемых в направлении кратчайшего расстояния между реагентами (рис.5).

Поскольку расплав - это химически единая система, целесообразным является сочетание параметров  $Z^y$  и  $\rho_1$  в комплексном виде. Интегральный параметр  $Z^y$  повышает точность прогнозной модели, как химический эквивалент системы, суммирующий данные о зарядах компонентов с учетом вероятностей образования связей разного типа. Таким образом, модель для прогнозирования температуры ликвидус и солидус с коэффициентами детерминированности  $R^2 = 0,935$  и  $R^2 = 0,930$

представляется следующим образом:  $T_L = 10^3 \times (2,994 + 0,176Z^y - 0,476\rho_1)$  и  $T_S = 10^3 \times (6,359 + 0,566Z^y - 1,571\rho_1)$  соответственно.

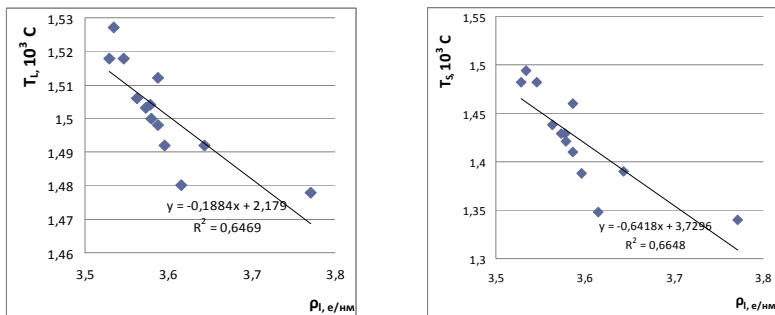


Рисунок 5 – Зависимость  $T_L$  и  $T_S$  от параметра направленной зарядовой плотности расплава ( $\rho_1$ )

Сопоставительный анализ полученных результатов по предлагаемой нами модели с данными авторов [10] по определению температур ликвидус и солидус для исследуемых сталей показал, что экспериментальные и расчетные значения хорошо согласуются между собой для обоих вариантов и отличаются высокой точностью. По данным авторов [10] ошибка определения температур ликвидус и солидус составляет  $T_L = 1,22\%$ ,  $T_S = 1,68\%$ , по предлагаемой модели  $T_L = 0,22\%$ ,  $T_S = 0,53\%$ , что позволяет полагать, что предложенные физико-химические критерии  $Z^y$ ,  $\rho_1$  успешно выполняют функцию прогнозирования.

Сочетание параметров  $Z^y$  и  $\rho_1$  следует рассматривать в качестве более полного описания структурных превращений, поскольку учитываются параметры межатомного взаимодействия элементов, о важности которых также было отмечено авторами работы [4], как один из путей усовершенствования формулы (1) в которой параметры межатомного взаимодействия не учтены.

Разработанные нами модели для прогнозирования температур ликвидус и солидус железоуглеродистых сплавов были дополнительно проэкзаменованы на независимых данных, которые не вошли в исходную выборку. Как следует из сопоставительного анализа, данных исследований авторов работы [6] и расчетных значений температур ликвидус и солидус для шарикоподшипниковой стали марки ШХ15СГ, характеризуются удовлетворительной согласованностью, ошибка прогноза не превышает для  $T_L = 1,65\%$ ,  $T_S = 0,85\%$ .

Представленные регрессионные модели рекомендуются для железоуглеродистых сталей и сплавов широкого спектра назначения, с доминирующим содержанием железа в матрице расплава (до 97%) и легирующей составляющей (до 20%), при этом следует учитывать, что



элемент доминант лимитирует диапазон температур ликвидус и солидус сплава.

Дальнейшее пополнение базы экспериментальных данных о свойствах металлических расплавов «Банка данных «Металлургия» [12] позволит усовершенствовать прогнозные модели и оптимизировать температурные условия технологических процессов для получения качественной металлопродукции из стали с улучшенными структурными характеристиками.

**Заключение.** Поскольку температурный режим определяет ход процесса от начала плавки и до разливки металла, а также структурные изменения сплава, актуализируются вопросы о температуре ликвидус и солидус расплавов. Известные способы расчета температуры ликвидус сплавов требуют дальнейшего усовершенствования и учета всех участвующих компонентов расплава, а не их частичная выборка. В работе предложены модели для расчета температур ликвидус и солидус железоуглеродистых сталей различного назначения с учетом особенностей их химического состава на основе концепции направленной химической связи с высокой точностью прогноза.

1. *Строение* металлических жидкостей: Учебное пособие. Л.А. Жукова. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002. 46 с.
2. *Тогобицкая Д.Н., Головки Л.А., Снизура И.Р.* Исследование микронеоднородности однокомпонентных металлических расплавов в области надликвидусных температур на основе параметров межатомного взаимодействия. – VII Международная научно-практическая конференция «Наука в современном мире». – г. Киев, 19 марта 2016 г. – С.37-44
3. *Жидкая* сталь. / Б.А.Баум, Г.А.Хасин, Г.В.Тягунов и др. – М., Metallurgia, 1984. – 208 с.
4. *Смирнов А.Н.* Расчет температуры ликвидус стали / А.Н.Смирнов, Л.Неделькович, М.Джурджевич, Т.В.Чернобаева, З.Оданович // *Сталь*. – 1996. – №3. – С.15 – 19.
5. *Макуров С.Л.* Экспериментальное и расчетное определение температуры ликвидус сложнелегированных сталей // *Вестник Приазов. гос. тех. ун-та: Сб.научн. Тр.* – Мариуполь, 2003. – Вып. № 13. – С.46-49.
6. *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.
7. *Howe A.A.* Estimation of liquidus temperatures for steels // *Ironmaking and Steelmaking*/ - 1988. – V. 15. - № 3. – P. 134 – 142.
8. *Приходько Э.В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. – К.: Наукова думка, 1995. – 292с.
9. *Тогобицкая Д.Н., Снизура И.Р.* Исследование температур ликвидус и солидус жаропрочных никелевых сплавов на основе параметров межатомного взаимодействия – *Материалы Международной научно-практической конференции «ЛИТЬЕ. Металлургия. 2016»* – г. Запорожье, 24-26 мая, 2016 год – С. 427- 428.

10. *Казачков Е.А. Макуров С.Л.* Изменение энтальпии некоторых сталей при высоких температурах // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1978. - № 1. – С. 67-69.
11. *Тогобицкая Д.Н.* Методологические основы и технология создания базы знаний о свойствах металлургических расплавов / Д.Н.Тогобицкая, А.Ф.Хамхотько, Э.В.Приходько //Тезисы 4-го Российского семинара «Компьютерное моделирование расплавов и стекол». – Курган. –1998. –С.41-42.

*Статья поступила в редакцию сборника 15.03.2017  
и прошла внутреннее и внешнее рецензирование*

*І.Р.Снігура, Д.М.Тогобицька*

**Особливості прогнозування температур ликвідус і солідусу залізовуглецевих сплавів на основі концепції спрямованого хімічного зв'язку**

Розглянуто можливість прогнозування температури ликвідус і солідусу залізовуглецевих сталей і сплавів з використанням концепції спрямованого хімічного зв'язку. Показано, що використання запропонованих фізико-хімічних параметрів міжатомної взаємодії дає змогу не тільки підвищити точність розрахунків, але також дає можливість розглядати їх в якості більш повного опису структурних перетворень. На основі аналізу інформації про температуру ликвідус і солідусу сталі запропоновано моделі для їх прогнозування з високою точністю.

**Ключові слова:** параметри міжатомної взаємодії, температури ликвідус і солідус, структурні перетворення

*I.R.Snigura, D.N.Togobitskaia*

**The peculiarities of liquidus and solidus temperature forecasting for iron-carbon alloys: based on the concept of directed chemical bonds**

In this publication we address the possibility of predicting the liquidus temperature and the solidus temperature for iron-carbon steels and alloys using the concept of directed chemical bonding. It is shown that the use of the proposed physical and chemical parameters of interatomic interaction makes it possible not only to increase the accuracy of calculations, but these parameter can be considered as a more complete description of structural transformations. Based on the analysis of the liquidus temperature and solidus temperature information, models have been proposed for predicting them with high accuracy.

**Keywords:** interatomic interaction parameters, liquidus and solidus temperatures, structural transformations