

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТЕЙ КОМПОНЕНТОВ ЗАРОДЫШЕЙ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ

А.Д. Дрозин, drozinad@susu.ru
М.В. Дудоров, dudorovmv@susu.ru
Ю.Д. Корягин, koriaginyd@susu.ru
Е.Ю. Куркина, kurkinaei@susu.ru
Г.П. Вяткин, viatkingp@susu.ru

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Аннотация. Химические потенциалы компонентов наночастиц отличаются от химических потенциалов компонентов макротел. Ранее авторами была получена формула для их расчета на основе соответствующих значений в объемных фазах. Были учтены повышенное давление в нанофазах и зависимость поверхностного натяжения наночастицы от ее размера. В данной работе на основе разработанной теории исследованы некоторые аспекты роста зародышей неметаллических включений в сталеплавильных процессах. Показано, что поверхностные эффекты играют основополагающую роль для частиц размером менее 100 нм. Коэффициенты активности компонентов таких частиц могут варьироваться от 0,001 до 600. Предложена методика их расчета для растущих зародышей продуктов химических реакций в сталеплавильных процессах.

Ключевые слова: наночастицы, химический потенциал, коэффициент активности, поверхностные эффекты, неметаллические включения, рост зародышей

Для цитирования: Коэффициенты активностей компонентов зародышей продуктов химических реакций в сталеплавильных процессах / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, Ю.Д. Корягин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2024. Т. 24, № 2. С. 13–19. DOI: 10.14529/met240202

Original article
DOI: 10.14529/met240202

THE ACTIVITY COEFFICIENTS OF THE NUCLEI COMPONENTS OF THE CHEMICAL REACTIONS PRODUCTS IN STEELMAKING PROCESSES

A.D. Drozin, drozinad@susu.ru
M.V. Dudorov, dudorovmv@susu.ru
Yu.D. Koryagin, koriaginyd@susu.ru
E.Yu. Kurkina, kurkinaei@susu.ru
G.P. Vyatkin, viatkingp@susu.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The chemical potentials of the nanoparticle components differ from the chemical potentials of the macro body components. Previously, the authors obtained a formula for its calculating based on the corresponding values in the bulk phases. The additional pressure in the nanophases and the dependence of the surface tension of the nanoparticle on its size were taken into account. This paper presents the results of research, based on the developed theory, on some aspects of the growth of non-metallic inclusions nuclei in steelmaking processes. It is shown that the surface effects play a fundamental role for particles smaller than 100 nm. The activity coefficients of the components of such particles can range from 0.001 to 600. A method for calculating them for growing nuclei of chemical reaction products in steel making process is proposed.

Keywords: nanoparticles, chemical potential, activity coefficient, surface effects, non-metallic inclusions, nuclei growth

For citation: Drozin A.D., Dudorov M.V., Koryagin Yu.D., Kurkina E.Yu., Vyatkin G.P. The activity coefficients of the nuclei components of the chemical reactions products in steelmaking processes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2024;24(2):13–19. (In Russ.) DOI: 10.14529/met240202

Введение

Неметаллические включения являются вредными примесями в стали. Поэтому изучению процессов образования и роста зародышей неметаллических включений всегда уделялось большое внимание [1–12]. Однако при изучении термодинамики роста зародышей неметаллических включений обычно не учитывалось отличие химических потенциалов компонентов наночастиц от химических потенциалов соответствующих макрообъектов. Ранее [13] нами была разработана методика расчета, учитывающая повышенные значения давления в нанофазах и зависимость поверхностного натяжения наночастицы от ее размера. Для зародышей сферической формы была получена формула

$$\mu_i^{nano} = \mu_i^0 + \frac{2\sigma V_i}{r} + \frac{3\nu}{r} \sum_{j=1}^{m-1} \sigma'_j (\delta_{ij} - X_j) + RT \ln a_i. \quad (1)$$

Здесь μ_i^{nano} – химический потенциал i -го компонента рассматриваемой наночастицы; m – число ее компонентов; r – ее приведенный радиус; X_j – мольная доля ее j -го компонента. Остальные величины относятся к макрофазе того же состава и при той же температуре T , что и рассматриваемая наночастица: μ_i^0 – стандартный химический потенциал i -го компонента; a_i – активность i -го компонента; ν – средний мольный объем; V_i – парциальный мольный объем i -го компонента; σ – коэффициент поверхностного (межфазного) натяжения; σ'_j – производная коэффициента поверхностного натяжения по массе j -го компонента; R – универсальная газовая постоянная; δ_{ij} – символ Кронекера ($\delta_{ij} = 1$ при $i = j$, $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$).

Считая для простоты, что активности компонентов в макрофазе, имеющей тот же состав и температуру, что и зародыш, равны их мольным долям, получим

$$\mu_i^{nano} = \mu_i^0 + \frac{2\sigma V_i}{r} + \frac{3\nu}{r} \sum_{j=1}^{m-1} \sigma'_j (\delta_{ij} - X_j) + RT \ln X_i. \quad (2)$$

Сравнивая это выражение с формулой

$$\mu_i^{nano} = \mu_i^0 + RT \ln a_i^{nano}, \quad (3)$$

где a_i^{nano} – активность i -го компонента наночастицы зародыша (в отличие от a_i из (1) – активности i -го компонента, в макрофазе, имеющей тот же состав и температуру, что и зародыш), заключаем, что

$$\ln a_i^{nano} = \frac{1}{rRT} \left(2\sigma V_i + 3\nu \sum_{j=1}^{m-1} \sigma'_j (\delta_{ij} - X_j) \right) + \ln X_i \quad (4)$$

и логарифм коэффициента активности $f_i^{nano} = a_i^{nano} / X_i$ компонента зародыша равен

$$\ln f_i^{nano} = \frac{1}{rRT} \left(2\sigma V_i + 3\nu \sum_{j=1}^{m-1} \sigma'_j (\delta_{ij} - X_j) \right). \quad (5)$$

Окончательно коэффициент активности i -го компонента зародыша равен

$$f_i^{nano} = \exp \left[\frac{1}{rRT} \left(2\sigma V_i + 3\nu \sum_{j=1}^{m-1} \sigma'_j (\delta_{ij} - X_j) \right) \right]. \quad (6)$$

В качестве примера рассчитаем коэффициенты активности компонентов зародышей продуктов раскисления кислородсодержащего железа алюминием.

Зародыши продуктов раскисления кислородсодержащего железа алюминием

При введении алюминия в кислородсодержащее железо возможны (в зависимости от концентраций кислорода и алюминия) три варианта образования продуктов раскисления: образование включений глинозема Al_2O_3 , включений герцинита $Al_2O_3 \cdot FeO$ и шлаковых включений переменного состава $Al_2O_3 - FeO$.

Рассмотрим наиболее сложный для расчета третий случай. При этом происходят химические реакции



и образуются зародыши продуктов реакций. Зародыши растут, и на их поверхности протекают химические реакции. Растущие наночастицы состоят из раствора $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$. Вблизи наночастицы концентрации компонентов расплава (Al , O , Fe) стремятся к локальному равновесию с концентрациями компонентов наночастиц.

Концентрации компонентов расплава вблизи частицы не равны объемным концентрациям в расплаве. Это вызывает диффузионные потоки компонентов, которые доставляют вещества для роста частиц. Таким образом, если мы хотим исследовать рост наночастицы, мы должны знать локальные равновесные концентрации компонентов расплава вблизи поверхности наночастицы.

Чтобы определить равновесные концентрации, мы должны знать химические потенциалы компонентов растущих наночастиц. В нашем случае количество компонентов $m = 2$, индексы 1 и 2 обозначают Al_2O_3 и FeO соответственно. Для простоты предположим, что активности компонентов в макрофазе, идентичной по составу и температуре исследуемой наночастице, равны их мольным долям:

$$\begin{aligned} a_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= X_{\text{Al}_2\text{O}_3}; \\ a_{\text{FeO}} &= X_{\text{FeO}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Обозначим долю оксида алюминия в частице через x ($x = X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$). Теперь мы можем переписать уравнения (1) в виде

$$\begin{aligned} f_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{nano}} &= \exp\left[\frac{1}{rRT} \left(2\sigma(x)V_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3v(x)\sigma'(x)(1-x) \right)\right]; \\ f_{\text{FeO}}^{\text{nano}} &= \exp\left[\frac{1}{rRT} \left(2\sigma(x)V_{\text{FeO}} - 3xv(x)\sigma'(x) \right)\right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Пусть температура составляет 1873 К. Мы использовали следующие значения [14]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 1,40 \text{ Н/м}; \quad \sigma_{\text{FeO}} = 0,18 \text{ Н/м}; \\ V_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= 3,433 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}, \quad V_{\text{FeO}} = 1,562 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}. \end{aligned} \quad (10)$$

Положим зависимость среднего мольного объема наночастицы от состава линейной:

$$v = (V_{\text{Al}_2\text{O}_3} - V_{\text{FeO}})x + V_{\text{FeO}} = 1,871 \cdot 10^{-5}x + 1,562 \cdot 10^{-5} \text{ (м}^3/\text{моль)}. \quad (11)$$

Также положим линейной зависимость поверхностного (межфазного) натяжения для макротела, имеющего тот же состав, что и рассматриваемый зародыш (наночастица) линейной:

$$\sigma = (\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \sigma_{\text{FeO}})x + \sigma_{\text{FeO}} = 1,22x + 0,18 \text{ (Н/м)}. \quad (12)$$

Тогда

$$\sigma' = (\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \sigma_{\text{FeO}}) = 1,22. \quad (13)$$

Используя уравнения (9) с уравнениями (10)–(13), мы рассчитали химические потенциалы компонентов наночастиц (рис. 1, 2).

Рис. 1 показывает, что поверхностные эффекты оказывают существенное влияние на физико-химические процессы в зародышах лишь для частиц менее 100 нм. Для более мелких частиц их роль очень велика. Так, для частиц радиусом 1 нм коэффициент активности достигает для некоторых составов величин 0,926–1,2 для Al_2O_3 и 0,0057–1,42 – для FeO .

Рис. 2 показывает, как меняются коэффициенты активности компонентов наночастиц (зародышей) в зависимости от состава. Чем меньше частица, тем существеннее влияние поверхностных эффектов.

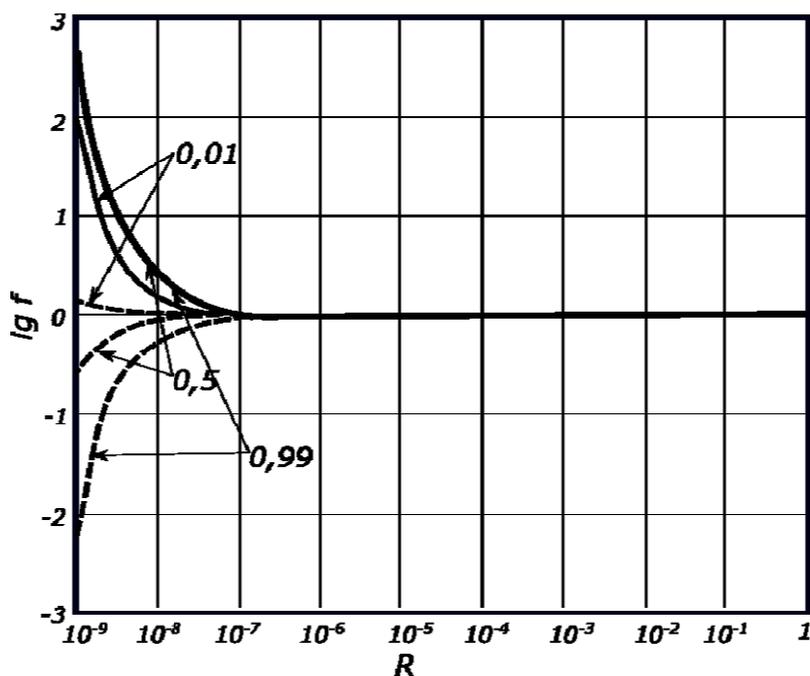


Рис. 1. Коэффициенты активности f компонентов зародышей $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ в зависимости от их размера. Сплошные линии относятся к Al_2O_3 , пунктирные – к FeO .

Числа у кривых – доли Al_2O_3 в зародыше. R – радиус частицы, м

Fig. 1. The activity coefficients f of the components of the nuclei, depending on their sizes. Solid lines refer to Al_2O_3 , dotted lines refer to FeO . The numbers near the curves are the fractions Al_2O_3 in the nuclei. R is the radius of the particle, m

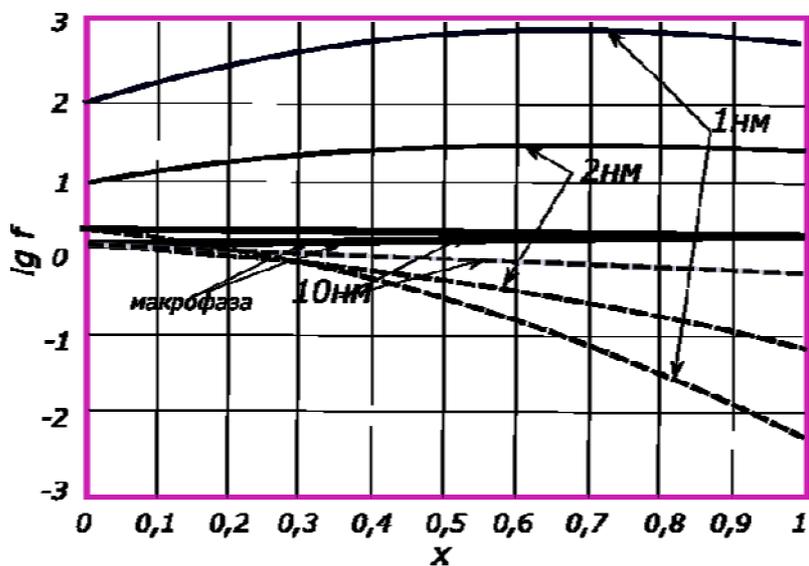


Рис. 2. Зависимости коэффициентов активности f компонентов зародышей $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ различного размера от состава. Сплошные линии относятся к Al_2O_3 , пунктирные – к FeO . Числа у кривых – радиусы зародышей, x – доля Al_2O_3 в зародыше

Fig. 2. The dependences of the activity coefficients f of the components of the nuclei $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ of various sizes on the composition. Solid lines refer to Al_2O_3 , dotted lines refer to FeO . The numbers near the curves are the radii of the nuclei, x is the fraction Al_2O_3 in the nuclei

Выводы

• Поверхностные эффекты играют очень важную роль в поведении наночастиц. Результаты работы показывают, что они могут изменять активности компонентов наночастиц в ту или иную сторону в сотни раз. Применение обычных формул для расчета активностей компонентов в макрофазах недопустимо при исследовании взаимодействия наночастиц с окружающей средой, в частности, при изучении роста зародышей продуктов химических реакций.

• В работе приведена формула для расчета химических потенциалов компонентов наночастиц и показана ее важность.

• Влияние поверхностных эффектов на химические потенциалы мелких частиц важно только для частиц размером менее 100 нм.

• Формула (1) позволяет изучать измене-

ния в составе растущих наночастиц. Она полезна для металлургии (образование неметаллических включений), аналитической химии (образование осадков), нанотехнологий (образование нанокристаллов в аморфных металлах) и других отраслей науки и техники.

• Предлагаемый метод может быть обобщен для анизотропных нанокристаллов и газовых пузырьков. Предлагаемый метод может быть скорректирован в зависимости от уровня наших знаний о свойствах наночастиц (физических и химических свойствах, поверхностном (межфазном) натяжении и других). Метод может быть использован, если мы знаем только средние значения требуемых свойств и если мы знаем их как функции переменных состояния. Чем точнее данные, которые мы используем, тем точнее будет результат.

Список литературы

1. Lipiński T., Wach A. Size of Non-Metallic Inclusions High-Grade Medium Carbon Steel // Archives of Foundry Engineering. 2012. Vol. 14, no. 4. P. 55–60. DOI: 10.2478/afe-2014-0086
2. Influence of Non-Metallic Inclusions on the Fatigue Properties of Heavily Cold Drawn Steel Wires / K. Lambrighs, I. Verpoest, B. Verlinden, M. Wevers // Procedia Engineering. 2010. Vol. 2, iss. 1. P. 173–181. DOI: 10.1016/j.proeng.2010.03.019
3. Fatigue Strength Prediction of Drilling Materials Based on the Maximum Non-Metallic Inclusion Size / D. Zeng, G. Tian, F. Liu et al. // Journal of Materials Engineering and Performance. 2015. Vol. 24, iss. 12. P. 4664–4672. DOI: 10.1007/s11665-015-1753-1
4. Рощин В.Е., Рощин А.В. Электрометаллургия и металлургия стали. Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2013. 571 с.
5. Исследование термовременной природы неметаллических включений с целью повышения металлургического качества высокопрочных трубных сталей металлопродукции / А.А. Казаков, П.В. Ковалев, С.В. Рябошук и др. // Черные металлы. 2009. № 12. С. 5–11.
6. Казаков А. А., Житенев А. И., Кушнарев А. В. и др. Характер распределения неметаллических включений в непрерывнолитых сортовых заготовках для рельсов и колес // Черные металлы. 2014. № 4. С. 31–36.
7. Исследование природы неметаллических включений в стали с помощью автоматического анализатора частиц / А.А. Казаков, Д.А. Любочко, С.В. Рябошук и др. // Черные металлы. 2014. № 4. С. 37–42.
8. Управление процессами образования неметаллических включений при производстве конвертерной стали / А.А. Казаков, П.В. Ковалев, С.В. Рябошук и др. // Черные металлы. 2014. № 4. С. 43–48.
9. Исследование ассимиляции шлаком кристаллизатора неметаллических включений при непрерывной разливке стали / В.Н. Селиванов, А.В. Филиппов, Э.В. Дюльдина и др. // Черные металлы. 2017. № 8. С. 38–43.
10. Drozin A.D. Calculating of the True Sizes and the Numbers of Spherical Inclusions in Metal // Metallography, Microstructure, and Analysis. 2017. Vol. 6, iss. 3. P. 240–246. DOI: 10.1007/s13632-017-0354-9
11. Janis D., Karasev A., Jönsson P.G. Evaluation of inclusion characteristics in low-alloyed steels by mainly using PDA/OES method // ISIJ International. 2015. Vol. 55, iss. 10. P. 2173–2181.
12. Application of different extraction methods for investigation of nonmetallic inclusions and clusters in steels and alloys / D. Janis, R. Inoue, A. Karasev, P.G. Jönsson // Advances in Materials Science and Engineering. 2014. Vol. 2014. Article ID 210486. P. 1–7. DOI: 10.1155/2014/210486

13. Расчет химических потенциалов компонентов наночастиц / А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, Е.Ю. Куркина, Г.П. Вяткин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2024. Т. 24, № 2. С. 5–12. DOI: 10.14529/met240201

14. Кньюпель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали: в 2 ч. М.: Металлургия, 1973. Ч. 1. 312 с.

References

1. Lipiński T., Wach A. Size of Non-Metallic Inclusions High-Grade Medium Carbon Steel. *Archives of Foundry Engineering*. 2012;14(4):55–60. DOI: 10.2478/afe-2014-0086

2. Lambrihgs K., Verpoest L., Verlinden B., Wevers M. Influence of Non-Metallic Inclusions on the Fatigue Properties of Heavily Cold Drawn Steel Wires. *Procedia Engineering*. 2010;2(1):173–181. DOI: 10.1016/j.proeng.2010.03.019

3. Zeng D., Tian G., Liu F. et al. Fatigue Strength Prediction of Drilling Materials Based on the Maximum Non-Metallic Inclusion Size. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2015;24(12):4664–4672. DOI: 10.1007/s11665-015-1753-1

4. Roshchin V.E., Roshchin A.V. *Elektrometallurgiya i metallurgiya stali* [Electrometallurgy and metallurgy of steel]. Chelyabinsk: South Ural St. Univ. Publ.; 2013. 571 p. (In Russ.)

5. Kazakov A.A., Kovalev P.V., Ryaboshchuk S.V. et. al. Study of thermal time nature of non-metallic inclusions in order to improve metallurgical quality of high-strength tube steels. *Chernye metally*. 2009;12:5–11. (In Russ.)

6. Kazakov A.A., Zhitenev A.I., Kushnarev A.V. et. al. Distribution pattern of nonmetallic inclusions in continuous-cast steel billets for rails and wheels. *Chernye metally*. 2014;4:31–36. (In Russ.)

7. Kazakov A.A., Lyubochko D.A., Ryaboshuk S.V. et. al. Investigation of the nature of nonmetallic inclusions in HSLA steels using an automatic particle analyzer. *Chernye metally*. 2014;4:37–42. (In Russ.)

8. Kazakov A.A., Kovalev P.V., Ryaboshuk S.V. et. al. Control of nonmetallic inclusions formation during converter steel production. *Chernye metally*. 2014;4:43–48. (In Russ.)

9. Selivanov V.N., Filippov A.V., Dyuldina E.V. et. al. Investigation of assimilation of non-metallic inclusions by mould slag during steel continuous casting. *Chernye metally*. 2017;8:38–43. (In Russ.)

10. Drozin A. D. Calculating of the True Sizes and the Numbers of Spherical Inclusions in Metal. *Metallography, Microstructure, and Analysis*. 2017;6(3):240–246. DOI: 10.1007/s13632-017-0354-9

11. Janis D., Karasev A., Jönsson P.G. Evaluation of inclusion characteristics in low-alloyed steels by mainly using PDA/OES method. *ISIJ International*. 2015;55(10):2173–2181.

12. Janis D., Inoue R., Karasev A., Jönsson P.G. Application of different extraction methods for investigation of nonmetallic inclusions and clusters in steels and alloys. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2014;2014:1–7. DOI: 10.1155/2014/210486

13. Drozin A.D., Dudorov M.V., Kurkina E.Yu., Viatkin G.P. Calculation of the chemical potentials of nanoparticles components. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2024;24(2):5–12. (In Russ.) DOI: 10.14529/met240201

14. Knüpel H. *Raskislenie i vakuumnaya obrabotka stali: v 2 ch.* [Deoxidation and vacuum treatment of steel]. Moscow: Metallurgiya; 1973. Part 1. 312 p. (In Russ.)

Информация об авторах

Дрозин Александр Дмитриевич, д-р техн. наук, проф., ведущий научный сотрудник НИЛ «Водородные технологии в металлургии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; drozinad@susu.ru.

Дудоров Максим Владимирович, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник НИЛ «Водородные технологии в металлургии», Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; dudorovmv@susu.ru.

Корягин Юрий Дмитриевич, д-р техн. наук, проф., проф. кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; koriaginyd@susu.ru.

Куркина Елена Юрьевна, инженер кафедры экономики и финансов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; kurkinaei@susu.ru.

Вяткин Герман Платонович, д-р хим. наук, проф., член-корр. РАН, советник при ректорате, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; viatkingp@susu.ru.

Information about the authors

Alexander D. Drozin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Leading Scientific Co-worker Research Laboratory “Hydrogen Technologies in Metallurgy”, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; drozinad@susu.ru.

Maxim V. Dudorov, Cand. Sci. (Phys. and Math.), Senior Scientific Co-worker Research Laboratory “Hydrogen Technologies in Metallurgy”, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; dudorovmv@susu.ru.

Yuriy D. Koryagin, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Prof. of the Department of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; koriaginyd@susu.ru.

Elena Yu. Kurkina, Engineer of the Department of Economics and Finance, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; kurkinaei@susu.ru.

German P. Vyatkin, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Corresponding Member RAS, Advisor to the Rector's Office, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; viatkingp@susu.ru.

Статья поступила в редакцию 21.04.2024

The article was submitted 21.04.2024