

УДК 669.18.046.518-412

## ФОРМИРОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА ПРИ НАПРАВЛЕННОМ ЗАТВЕРДЕВАНИИ ЖИДКОЙ СТАЛИ

А. Н. Черепанов, В. Н. Попов, С. И. Плаксин\*, А. А. Казаков\*\*

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск

\* Новосибирский государственный педагогический университет, 630126 Новосибирск

\*\* Санкт-Петербургский государственный технический университет, 195251 Санкт-Петербург

Представлена двумерная нестационарная математическая модель для численного исследования формирования азотсодержащих соединений переменного состава при направленном затвердевании жидкой стали. Модель позволяет рассчитывать распределение температуры и концентраций растворимых примесей, форму границ затвердевания, координату начала химической реакции, состав и массу включений, образующихся в докристаллизационной области слитка и двухфазной зоне.

**Введение.** Повышению качества металлопродукции и снижению ее себестоимости может способствовать применение азота для формирования дисперсно-композиционной структуры литого металла. Результаты исследований [1–3] показывают, что даже небольшие добавки азота и нитридообразующих элементов существенно улучшают механические и физико-химические свойства стали и сплавов. Однако положительное влияние нитридов на качество металла проявляется только при определенных для данного сплава концентрациях азота и нитридообразующих элементов. Если эти концентрации существенно отличаются от оптимальных, то свойства металла могут ухудшиться. Поэтому важное значение приобретает задача нахождения оптимальных концентраций нитридообразующих металлов и азота, а также исследование структуры и дисперсности образующихся эндогенных включений в их взаимосвязи с процессами формирования дендритной структуры затвердевающего сплава.

В данной работе рассматривается нестационарная двумерная математическая модель для исследования процессов формирования азотсодержащих соединений переменного состава при непрерывной вытяжке стального слитка в трубчатом контейнере.

**1. Физическая постановка задачи.** Рассмотрим процесс кристаллизации многокомпонентного сплава, находящегося в осесимметричном тигле-контейнере (рис. 1). Тигель с расплавом вытягивается вниз с постоянной скоростью  $v$  из зоны нагревателя в область холодильника и затем охлаждается в газовой среде. Внешняя поверхность тигля отделена от внутренней поверхности холодильника (представляющего собой медную гильзу с циркулирующей по кольцевому каналу охлаждающей водой) газовым зазором шириной  $\delta_c$ . Имеется также зазор шириной  $\delta_h$  между тиглем и нагревателем. В области, отделяющей нижний торец нагревателя от верхнего торца холодильника, установлены дисковые экраны.

**2. Основные уравнения и краевые условия.** Выберем систему координат  $(r, z)$  с осью  $z$ , совпадающей с осью симметрии слитка, за начало отсчета примем пересечение оси  $z$  с плоскостью верхнего торца холодильника. Ось  $z$  направлена вниз и совпадает с направлением вытягивания слитка. Пренебрегая диффузией растворенных компонентов в жидкой и твердой фазах и усадочными явлениями при фазовом переходе, запишем

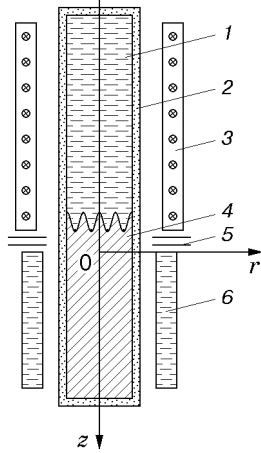


Рис. 1. Схема установки для изучения направленной кристаллизации стали:

1 — жидкий металл, 2 — тигель, 3 — нагреватель, 4 — слиток, 5 — экраны, 6 — холодильник

уравнения тепло- и массопереноса в приближении теории квазиравновесной двухфазной зоны [3, 4]:

$$c^i \rho^i \frac{dT}{dt} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda^i r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda^i \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \alpha_0 \rho^1 \frac{df_l}{dt}; \quad (1)$$

$$\frac{dC_j}{dt} = -(1 - k_j) C_j \frac{d(\ln f_l)}{dt} - \frac{1}{\rho^1 f_l} \frac{dI_\nu}{dt}, \quad \nu = 1, 2, \dots, m; \quad (2)$$

$$T = T_A - \sum_{j=1}^{N-1} \beta_j C_j, \quad j = 1, 2, 3, \dots, N - 1; \quad (3)$$

$$f_l \equiv 1 \quad \text{при} \quad T > T_l^0, \quad f_l \equiv 0 \quad \text{при} \quad T < T_E, \quad (4)$$

$$i = 1 \quad \text{при} \quad r \in [0, r_1], \quad i = 2, \quad f_l \equiv 0 \quad \text{при} \quad r \in [r_1, r_2].$$

Здесь  $T$  — температура;  $T_A$  — температура плавления чистого компонента-растворителя;  $T_l^0, T_E$  — температура начала и конца затвердевания расплава;  $\alpha_0$  — теплота кристаллизации;  $c^i, \rho^i, \lambda^i$  — теплоемкость, плотность и теплопроводность соответственно;  $r_1, r_2$  — радиус слитка и тигля;  $t$  — время;  $f_l$  — доля жидкой фазы;  $C_j$  — концентрация;  $k_j$  — коэффициент распределения  $j$ -го растворенного компонента;  $N$  — количество компонентов сплава;  $m$  — количество компонентов, участвующих в химических реакциях;  $\beta_j$  — модуль углового коэффициента линии ликвидуса сплава  $j$ -го компонента с железом; индексом  $i$  обозначены физические величины, относящиеся к слитку ( $i = 1$ ) и тиглю ( $i = 2$ );  $d/dt = \partial/\partial t + v\partial/\partial z$ . Первый член в правой части уравнения (2) означает захват  $j$ -го растворенного компонента растущей твердой фазой, второй — скорость перехода (связывания)  $\nu$ -го реагента в неметаллическое включение при его росте в двухфазной зоне. Величина  $dI_\nu/dt$  характеризует осредненную по сечению дендритной ячейки скорость перехода  $\nu$ -го компонента в химическое соединение переменного состава.

Для получения зависимости  $dI_\nu/dt$  от физических параметров затвердевающего сплава введем следующие обозначения:  $n_c$  — число молекул соединений в единице объема,  $A_\Sigma = \sum x_\nu A_\nu$  — молекулярная масса соединения,  $x_\nu, A_\nu$  — молярная концентрация и атомная масса  $\nu$ -го элемента в соединении. Пусть  $\mu_\nu = x_\nu A_\nu$  — суммарная атомная масса  $\nu$ -го элемента в молекуле соединения. За время  $dt$  в единице объема в неметаллическое включение связывается масса  $\nu$ -го элемента  $dI_\nu = d(n_c \mu_\nu)$ . Переходя к массовой доле формирующихся в дендритной ячейке включений  $M = n_c A_\Sigma / \rho^1$ , получим

$$\frac{dI_\nu}{dt} = \frac{\rho^1 d(MY_\nu)}{dt}, \quad (5)$$

где  $\rho^1$  — плотность стали, которую считаем не зависящей от агрегатного состояния и температуры;  $Y_\nu = x_\nu A_\nu / A_\Sigma$  — доли атомных масс реагентов в соединении. Теперь осредненную по сечению дендритной ячейки величину  $\overline{dI_\nu}/dt$  определим соотношением

$$\frac{\overline{dI_\nu}}{dt} = \frac{2}{a_0^2} \int_R^{a_0} \frac{dI_\nu}{dt} r dr = \frac{2}{a_0^2} \left( \frac{d}{dt} \int_R^{a_0} I_\nu r dr + \bar{I}_{\nu R} R \frac{dR}{dt} \right),$$

где  $\bar{I}_{\nu R}$  — среднее значение  $I_\nu$  по границе дендрита;  $a_0, R$  — радиус ячейки и дендрита соответственно. Для определенности считается, что дендриты имеют столбчатую структуру. Учитывая, что  $f_l = (a_0^2 - R^2)/a_0^2$ , последнее соотношение представим в виде

$$\frac{\overline{dI_\nu}}{dt} = \frac{d(f_l \langle I_\nu \rangle)}{dt} - \bar{I}_{\nu R} \frac{df_l}{dt}, \quad (6)$$

где  $\langle I_\nu \rangle = \frac{2}{a_0^2 - R^2} \int_R^{a_0} I_\nu r dr$  — среднее значение  $I_\nu$  по сечению жидкой фазы. Далее примем, что  $\bar{I}_{\nu R} = \langle I_\nu \rangle$ . Тогда из (6) с учетом (5) после соответствующих преобразований найдем

$$\frac{\overline{dI_\nu}}{dt} = f_l \frac{d\langle I_\nu \rangle}{dt} = \rho^1 f_l \frac{d\langle MY_\nu \rangle}{dt}.$$

Подставляя данное выражение в (2) и опуская угловые скобки у осредненных величин, получим уравнение массопереноса для реагирующих компонентов

$$\frac{dC_j}{dt} = -(1 - k_j) C_j \frac{d(\ln f_l)}{dt} - \frac{d(MY_\nu)}{dt}. \quad (7)$$

Распределения концентраций компонентов в области, где химические реакции отсутствуют, а также распределения концентраций компонентов, не участвующих в реакциях, находятся из уравнения (7) при  $M \equiv 0$ .

Для определенности будем рассматривать пятикомпонентный сплав ( $N = 5$ ) на основе железа (Fe+C+Ti+Cr+N), при затвердевании которого образуются карбонитридные соединения переменного состава типа  $\text{Ti}_x\text{C}_x\text{N}_{1-x}$ . Тогда для  $Y_\nu$  получим соотношения

$$Y_1 = A_1/A_\Sigma, \quad Y_2 = xA_2/A_\Sigma, \quad Y_3 = (1-x)A_3/A_\Sigma, \quad (8)$$

где  $A_\Sigma = A_1 + xA_2 + (1-x)A_3$ ; индексами  $\nu = 1, 2, 3$  обозначены Ti, C, N соответственно.

Из условия равновесия реакции образования включения и равновесности его состава в приближении идеального раствора следуют соотношения [2]

$$x = 1 + C_3 K_{13} / (C_2 K_{12}), \quad C_1 C_2 = (1-x) / K_{13}, \quad (9)$$

где  $K_{12}, K_{13}$  — константы равновесия простых соединений TiC, TiN, выражения для которых задавались согласно [2, 5, 6].

В соответствии с [7] определим температуру ликвидуса исследуемого сплава

$$T_l = 1812 - 78C_C - 10C_{\text{Ti}} - 90C_N - 1,5C_{\text{Cr}}$$

( $C_C, C_{\text{Ti}}, C_N, C_{\text{Cr}}$  — концентрации соответствующих компонентов).

Система уравнений (1), (7), (3), (4) с учетом соотношений (8), (9) решается при следующих краевых условиях:

$$T_1 = T_2 = T_h, \quad t = 0, \quad z \in [-z_+^0, -z_-^0],$$

$$T|_{r=r_1-0} = T|_{r=r_1+0}, \quad \lambda^1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_1-0} = \lambda^2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_1+0},$$

$$\begin{aligned}
 -\lambda^2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_2} &= \alpha_1(T)(T|_{r=r_2} - T_h), & z \in [z_+(t), -z_h], \\
 -\lambda^2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_2} &= \varepsilon_n \sigma_0 (T^4|_{r=r_2} - T_s^4), & z \in [-z_h, 0], \\
 -\lambda^2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_2} &= \alpha_2(T)(T|_{r=r_2} - T_c), & z \in [0, z_-(t)], & \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, & z \in [z_+(t), z_-(t)], \\
 \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=z_+(t)} &= 0, & r \in [0, r_2], & -\lambda^2 \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=z_-(t)} &= \varepsilon_{nj} \sigma_0 (T^4|_{z=z_-} - T_j^4), & r \in [0, r_2],
 \end{aligned} \tag{10}$$

где  $\alpha_j = \lambda_g / \delta_j + \varepsilon_{nj} \sigma_0 (T^2|_{r=r_2} + T_j^2)(T|_{r=r_2} + T_j)$  — коэффициенты теплоотдачи, характеризующие сложный теплообмен излучением и теплопроводностью газа между внешней поверхностью тигля и внутренними поверхностями нагревателя ( $j \equiv h$ ) и холодильника ( $j \equiv c$ );  $\lambda_g$  — теплопроводность газа;  $\varepsilon_{nj} = (\varepsilon_t^{-1} + \varepsilon_j^{-1} - 1)^{-1}$ ;  $\varepsilon_t, \varepsilon_h, \varepsilon_c$  — степени черноты тигля, нагревателя и холодильника соответственно;  $\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup> · К<sup>4</sup>) — постоянная Стефана — Больцмана;  $T_h, T_c, T_s$  — заданные температуры внутренних поверхностей нагревателя, холодильника и экранирующих поверхностей в области, отделяющей нижний торец нагревателя от верхнего торца холодильника (рис. 1);  $-z_h$  — координата нижнего торца нагревателя;  $z_+(t)$  и  $z_-(t)$  — законы движения верхнего и нижнего торцов тигля, заданные в виде линейных функций времени  $t$ :  $z_+(t) = -z_+^0 + vt$ ,  $z_-(t) = -z_-^0 + vt$ . При этом принимается, что в начальный момент времени тигель с расплавом полностью расположен в зоне нагревателя, а поверхность его нижнего торца находится в плоскости нижнего торца нагревателя ( $z = -z_h$ ).

Диаметр дендритной ячейки  $d_1 = 2a_0$  в установившемся режиме определяется эмпирическим соотношением [8]

$$d_1 = b_{10} G^{-\gamma} v_c^{-s},$$

где  $G$  — осредненное вдоль двухфазной зоны значение градиента температуры;  $b_{10}, \gamma, s$  — эмпирические константы;  $v_c$  — локальная скорость кристаллизации (при направленном затвердевании  $v_c = v$ ).

Исходная система уравнений с краевыми условиями (10) решалась численно с помощью неявной разностной схемы, аппроксимирующей исходную систему уравнений с погрешностью порядка  $O(\tau, h^2)$ . Расчеты проводились на равномерной сетке  $25 \times 90$  в направлениях  $r$  и  $z$  соответственно. Значения переменного временного шага  $\tau$  выбирались из условий устойчивости численного расчета, сходимости итераций и изменялись от  $10^{-2}$  до  $10^{-3}$  с. Для решения систем алгебраических уравнений, получаемых на каждом временном шаге, использовались методы блочной последовательной верхней релаксации (с оптимальным итерационным параметром) и простой итерации. Расчеты прекращались при относительной погрешности  $\varepsilon = 0,002$ .

**3. Анализ результатов.** Некоторые результаты численного моделирования при различных скоростях вытягивания слитка и исходных значениях концентрации азота в установившемся режиме кристаллизации приведены на рис. 2–5. Расчеты выполнены при следующих исходных данных:

— параметры сплава  $C_{10} = C_{Ti}^0 = 0,5\%$ ,  $C_{20} = C_C^0 = 0,06\%$ ,  $C_{30} = C_N^0 = 0,002$ ;  $0,005\%$ ,  $C_{40} = C_{Cr}^0 = 14,4\%$ ,  $T_A = 1802$  К,  $T_E = 1760$  К,  $\beta_1 = 10$  К/%,  $\beta_2 = 78$  К/%,  $\beta_3 = 90$  К/%,  $\beta_4 = 1,5$  К/%,  $k_1 = 0,7$ ,  $k_2 = 0,4$ ,  $k_3 = 0,38$ ,  $k_4 = 0,91$ ,  $\lambda^1 = 23$  Вт/(м · К),  $c^1 = 694$  Дж/(кг · К),  $\rho^1 = 7,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\varepsilon_0 = 3,37 \cdot 10^5$  Дж/кг,  $b_{10} = 1,52 \cdot 10^{-2}$  м · (К/с)<sup>0,26</sup>,  $s = 0,26$ ,  $\gamma = 0,46$ ;

— параметры тигля  $\lambda^2 = 8,721 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ,  $c^2 = 838 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ,  $\rho^2 = 1,5 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $\varepsilon_t = 0,15$ ,  $\delta_t = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $l_t = 90 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $r_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ;

— параметры нагревателя и холодильника  $T_h = 1923 \text{ К}$ ,  $\varepsilon_h = 0,9$ ,  $T_c = 333 \text{ К}$ ,  $\varepsilon_c = 0,8$ ,  $\delta_c = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $\delta_h = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $\lambda_g = 0,02 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ .

Изменение температуры  $T_s$  в области между верхним торцом холодильника и нижним торцом нагревателя задано линейной функцией  $T_s = T_h + (T_h - T_c)z/z_h$ ,  $z_h = 0,02 \text{ м}$ ,  $z \in [-z_h, 0]$ . При опускании тигля в зону холодильника расплав охлаждается и затвердевает в направлении снизу вверх. При этом ширина и морфология двухфазной зоны вследствие концевго эффекта непрерывно меняются до момента выхода процесса затвердевания на установившийся режим. Такой режим наступает, когда длина затвердевшего металла составляет примерно два диаметра тигля, и сохраняется до тех пор, пока температура расплава в верхней части тигля остается постоянной, равной исходному значению. В режиме затвердевания морфология двухфазной зоны существенно зависит от значения числа Пекле  $Pe = c^1 \rho^1 v r_1 / \lambda^1$ . При  $Pe \ll 1$  границы двухфазной зоны плоские (рис. 2), а величина  $G$  остается неизменной вдоль радиуса  $r$ . В соответствии с этим формируется однородная по сечению слитка первичная структура.

При  $Pe > 1$  образуется жидко-твердая лунка, величины  $G$  и  $v_c$ , а следовательно, и скорость охлаждения  $v_T = Gv_c$  переменны по радиусу  $r$ . В результате по сечению слитка возникает структурная неоднородность.

На рис. 3 представлена зависимость размера дендритной ячейки  $d_1$  от скорости вытягивания слитка  $v$  и температуры нагревателя  $T_h$  (или градиента в расплаве). Наблюдается увеличение дисперсности структурных составляющих с ростом указанных параметров.

Начало химической реакции существенно зависит от исходной концентрации растворенного азота  $C_N^0$  (рис. 4). Так, при  $C_N^0 = 0,002 \%$  и исходном значении  $C_{Ti}^0 = 0,5 \%$  ( $v_c = 0,167 \text{ мм}/\text{с}$ ) образование соединений  $TiC_xN_{1-x}$  начинается в точке  $f_i^* = 0,25$  ( $T^* = 1795 \text{ К}$ ),

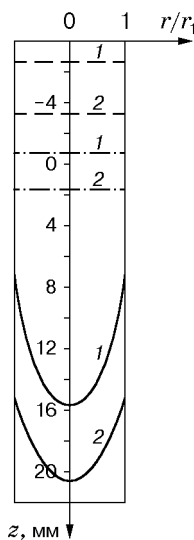


Рис. 2

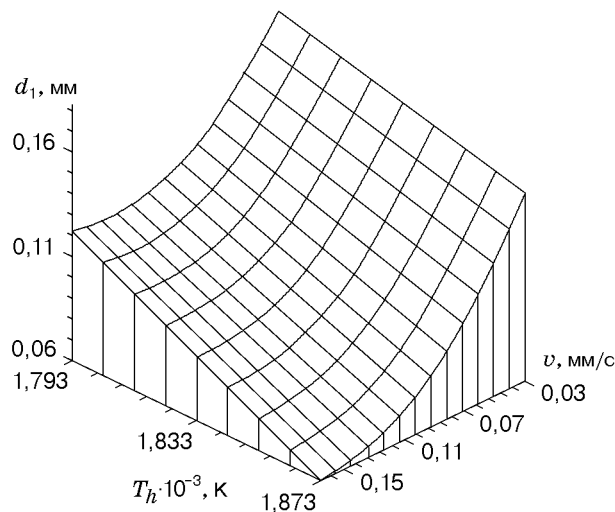


Рис. 3

Рис. 2. Структура двухфазной зоны слитка при различных скоростях вытягивания: штриховые линии —  $v = 10^{-4} \text{ м}/\text{с}$ , штрихпунктирные —  $v = 1,167 \cdot 10^{-4} \text{ м}/\text{с}$ , сплошные —  $v = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м}/\text{с}$ ; 1, 2 — начальная и конечная границы двухфазной зоны

Рис. 3. Зависимость расстояния  $d_1$  между главными осями дендритов от скорости вытягивания слитка и температуры нагревателя

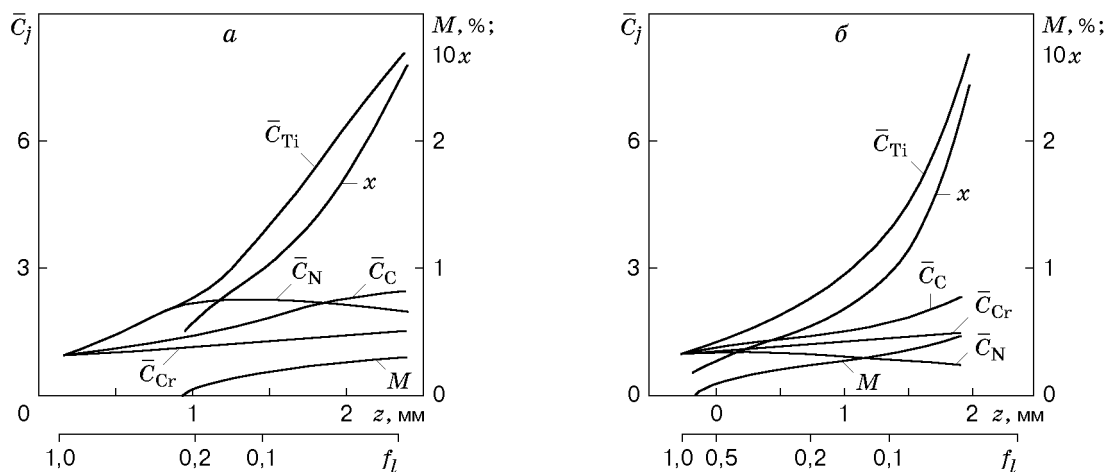


Рис. 4. Распределение по длине относительных значений концентраций  $\bar{C}_j$ , состава  $x$  и массы  $M$  соединений  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ :  
 а —  $C_N^0 = 0,002\%$ , б —  $C_N^0 = 0,005\%$

при  $C_N^0 = 0,005\%$  — в точке  $f_l^* = 0,885$  ( $T^* = 1802\text{ K}$ ). Увеличение концентрации азота от  $0,002$  до  $0,005\%$  приводит к увеличению количества вещества  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  (величины  $M$ ) от  $0,032$  до  $0,053\%$ .

Состав образующихся химических соединений меняется. В начале их возникновения  $x = 0,0467 \div 0,0156$ , в конце затвердевания  $x = 0,266 \div 0,257$  при  $C_N = 0,002 \div 0,005\%$ . Если  $C_N > 0,0055\%$ , то включения возникают в докристаллизационной области слитка, т. е. перед фронтом двухфазной зоны.

На рис. 5 представлена зависимость температуры начала химической реакции образования  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  от исходных концентраций азота и титана. Видно, что увеличение концентрации растворенных элементов азота и титана в исходном расплаве приводит к повышению температуры начала образования химического соединения, т. е. к сдвигу точки возникновения  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  в направлении фронта двухфазной зоны, и тем самым к увеличению размера включения при неизменности локальной скорости охлаждения сплава.

Таким образом, предложенная математическая модель позволяет исследовать закономерности формирования структуры слитка, динамику образования, состав и дисперсность карбонитридных соединений переменного состава, образующихся на различных этапах охлаждения и кристаллизации многокомпонентного сплава.

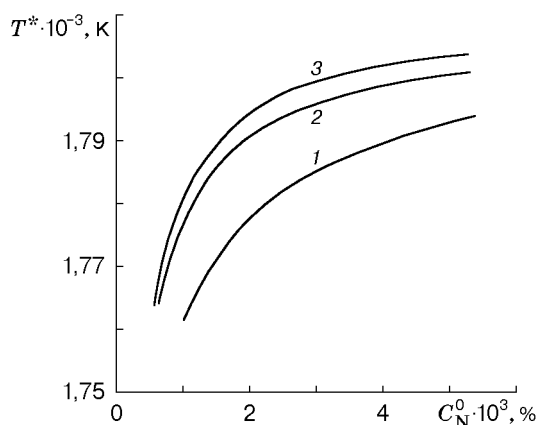


Рис. 5. Зависимость температуры начала химической реакции образования  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  от исходных концентраций азота и титана:  
 1 —  $C_{\text{Ti}}^0 = 0,1\%$ , 2 —  $C_{\text{Ti}}^0 = 0,3\%$ , 3 —  $C_{\text{Ti}}^0 = 0,5\%$

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Рашев Ц. В.** Производство легированной стали. М.: Металлургия, 1981.
2. **Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я.** Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987.
3. **Борисов В. Т.** Теория образования неметаллических включений в двухфазной зоне кристаллизующегося слитка // Процессы раскисления и образования неметаллических включений в стали: Сб. науч. тр. М.: Наука, 1977. Вып. 76. С. 72–81.
4. **Черепанов А. Н.** К макроскопической теории неравновесной кристаллизации сплавов // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1988. № 4. С. 50–54.
5. **Петровский В. А., Волков А. Е., Борисов В. Т.** Образование неметаллических включений переменного состава в затвердевающей стали // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1981. № 4. С. 49–52.
6. **Казаков А. А., Уразгильдеев А. Х., Гусев А. А.** Алгоритмическая модель образования неметаллических включений в жидкой и затвердевающей стали // Изв. АН СССР. Металлы. 1989. № 3. С. 60–65.
7. **Денисов В. А., Денисов А. В.** Метод расчета температур затвердевания стали // Литейн. пр-во. 1982. № 5. С. 11–13.
8. **Jacobi H., Schwerdfeger K.** Dendrite morphology of steady state unidirectionally solidified steel // Metall. Trans. 1976. V. 7A. P. 811–820.

*Поступила в редакцию 3/II 2000 г.*

---