

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 δ_c . Имеется также зазор шириной δ_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

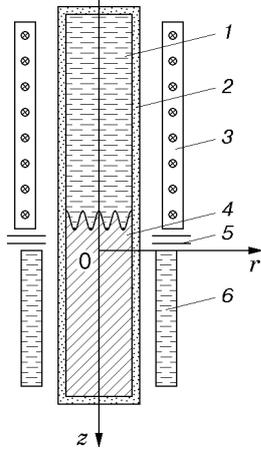


Рис. 1. Схема установки для изучения направленной кристаллизации стали:

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; α_0 — теплота кристаллизации; c^i, ρ^i, λ^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; β_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) ν -го реагента в неметаллическое включение при его росте в двухфазной зоне. Величина dI_ν/dt характеризует осредненную по сечению дендритной ячейки скорость перехода ν -го компонента в химическое соединение переменного состава.

Для получения зависимости dI_ν/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_ν, A_ν — молярная концентрация и атомная масса ν -го элемента в соединении. Пусть $\mu_\nu = x_\nu A_\nu$ — суммарная атомная масса ν -го элемента в молекуле соединения. За время dt в единице объема в неметаллическое включение связывается масса ν -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 ρ^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_ν 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_ν 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_ν 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 ($j \equiv c$); λ_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/(м² · К⁴) — 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}, γ, 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 25×90 в направлениях r и z соответственно. Значения переменного временного шага τ 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/м³, $\varepsilon_0 = 3,37 \cdot 10^5$ Дж/кг, $b_{10} = 1,52 \cdot 10^{-2}$ м · (К/с)^{0,26}, $s = 0,26$, $\gamma = 0,46$;

— 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 $f_i^* = 0,25$ ($T^* = 1795 \text{ К}$),

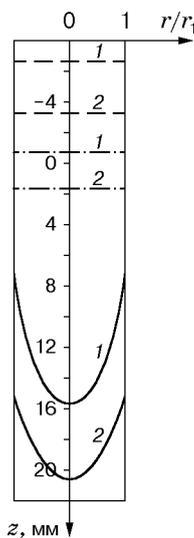


Рис. 2

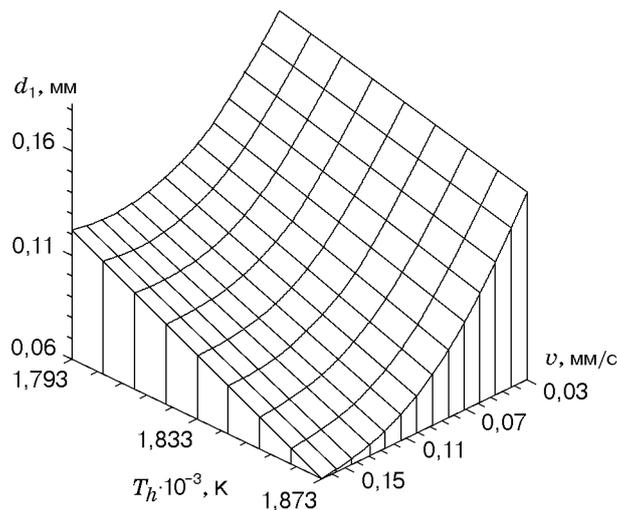


Рис. 3

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

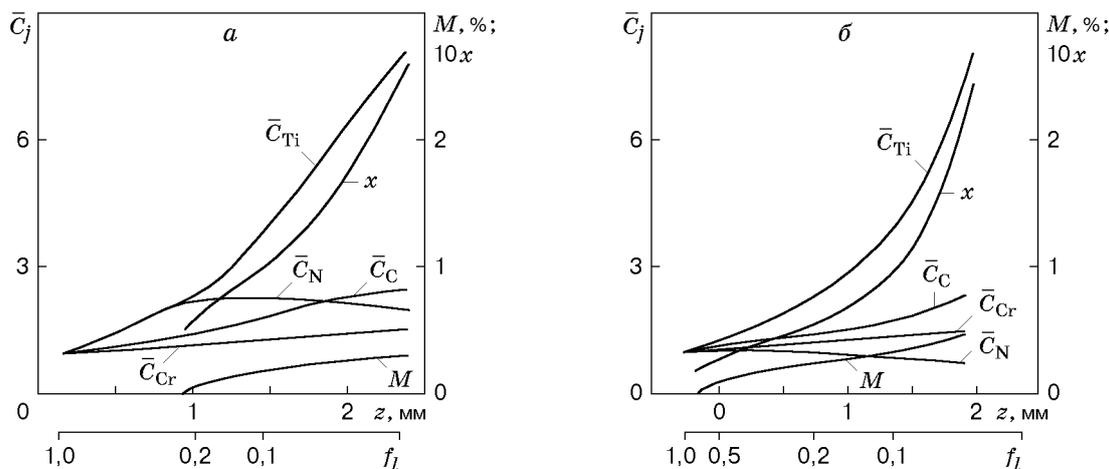


Рис. 4. Распределение по длине относительных значений концентраций \bar{C}_j , состава x и массы M соединений TiC_xN_{1-x} :
 а — $C_N^0 = 0,002\%$, б — $C_N^0 = 0,005\%$

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 TiC_xN_{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 TiC_xN_{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 TiC_xN_{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.

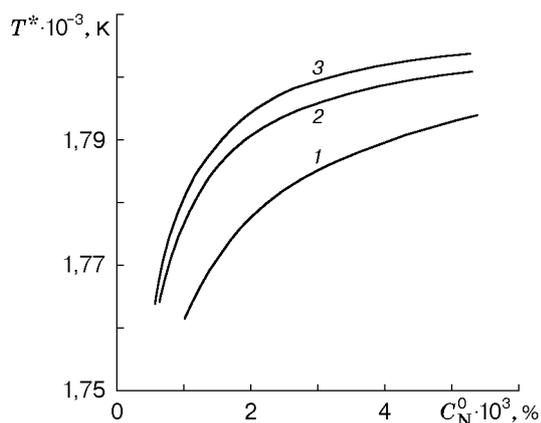


Рис. 5. Зависимость температуры начала химической реакции образования TiC_xN_{1-x} от исходных концентраций азота и титана:
 1 — $C_{Ti}^0 = 0,1\%$, 2 — $C_{Ti}^0 = 0,3\%$, 3 — $C_{Ti}^0 = 0,5\%$

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.
