Министерство образования и науки Российской Федерации Тольяттинский государственный университет

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Том VI

Под редакцией профессора, доктора физико-математических наук Д. Л. Мерсона

Допущено Федеральным учебно-методическим объединением по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки «Технологии материалов»

> Тольятти Издательство ТГУ 2017

Контр	рольные	вопросы	195
Спис	ок литера	атуры	196
Казаг	ков А.А.		
Гла	Ba 4. h	ТЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В	202
CIA.	ЛИ. IEQ	ЭРИЯ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ	203
введе	ение	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	206
4.1.	Геория	05	208
	4.1.1.	Обоснование применимости термодинамиче-	
		ского моделирования для описания процессов	
		образования неметаллических включений в	
		жидкой и затвердевающей стали	209
	4.1.2.	Равновесие в системе сталь-химические соедине-	
		ния	213
		4.1.2.1. Расчет изотерм равновесия одиночных	
		химических соединений со стальным расплавом	214
		4.1.2.2. Расчет диаграмм состояния многокомпо-	
		нентных многофазных систем	216
	4.1.3.	Математическое описание процессов образова-	
		ния неметаллических включений в жидкой и	
		затвердевающей стали	220
		4 1 3 1 Постановка залачи	220
		4 1 3 2. Балансовая молель	222
		4 1 3 3 Апгоритмическая молець	226
		4134 Молецирование на фоне терминеской	220
		чливой	228
		4.1.2.5 Прогнорание унициской неотно	220
		4.1.5.5. Прогнозирование химической неодно-	
		родности по сечению неметаллического вклю-	225
4.0	Π	чения	233
4.2.	прилоя	ти	242
	4.2.1.	интерпретация неметаллических включении,	2.42
		оонаруженных в готовои стали	242
		4.2.1.1. Пошаговый метод интерпретации состава	
		неметаллических включений в стали	243
		4.2.1.2. Кластерный анализ для обобщения данных	
		автоматического анализатора частиц	251
4.3.	Управл	ение процессами образования неметаллических	
	включе	ний в стали	258
	4.3.1.	Устранение дефекта холоднокатаного листа для	
		глубокой вытяжки	258
	4.3.2.	Снижение загрязненности неметаллическими	
		включениями трубных сталей	262

4.3.3. Оценка возможности наномодифицирования рас	-
плавов эндогенными нитридами	. 264
Заключение	271
Контрольные вопросы	. 273
Список литературы	274

Кудря А.В.

Глаг	ва 5. О ДОСТОВЕРНОСТИ АНАЛИЗА ДАННЫХ	
ПРИ	РЕШЕНИИ НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕ-	
СКИХ	Х ЗАДАЧ	276
Введе	ние	278
5.1.	О необходимости учёта природы анализируемого объекта	279
5.2.	Выбор оптимальных статистических процедур	281
5.3.	Правило выполнения правил	289
5.4.	«Очевидное» объяснение – не всегда верное	295
Заклю	очение	303
Контр	ольные вопросы	303
Списс	ж литературы	304
Списс	ж рекомендованной литературы для самостоятельного	
изуче	ния	307

Оглавление

309

Глава 4. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В СТАЛИ. ТЕОРИЯ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Казаков А.А.¹

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия



Казаков Александр Анатольевич, проф. д.т.н., заведующий лабораторией «Металлургической экспертизы» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого». Автор и соавтор

более 200 научных работ, в основном, в области металлургии и металловедения, в том числе, трех монографий и 27 отечественных и зарубежных патентов на изобретения и зарегистрированных программ для ЭВМ. Область научных интересов: управление процессами фазо- и структурообразования при сквозной технологии производства сталей и сплавов; количественная металлография, как основа описания взаимосвязи «структура-свойства»; металлургическая экспертиза. Казаков А.А. – член редколлегии журналов: «Черные металлы», «Металлы», «Вопросы материаловедения», «Вектор науки Тольяттинского государственного университета», эксперт комитета по металлографии Е04 ASTM, Заслуженный член международного профессионального сообщества по материаловедению (Alpha Sigma Mu Distinguished Life Member).

¹ В работе в разные годы принимали участие [1-10]: А.А. Гусев, Нгуен Хыу Лыонг, А.А. Приходовский, О.А. Шендерова, П.В. Ковалев, С.В. Рябошук, Л.С. Чигинцев, Д.В. Киселев, А.И. Житенев и др.

Ключевые слова: неметаллические включения, классификация, термодинамика, локальное равновесие, моделирование, жидкая и затвердевающая сталь, природа, интерпретация, управление, совершенствование технологии, наномодифицирование.

Основные термины и определения

HB (неметаллические включения, NMIs, non-metallic inclusions) – оксиды и более сложные соединения на их основе в готовой стали.

Эндогенные HB (indigenous non-metallic inclusions) – продукты раскисления, образовавшиеся в жидкой и затвердевающей стали из растворенного кислорода, азота, серы, углерода и раскислителей.

Экзогенные *HB* (exogenous non-metallic inclusions) – включения, привнесенные в сталь извне в ходе металлургического передела, в том числе, включения огнеупоров и шлака.

Первичные НВ (primary NMIs) – образуются в изотермических условиях после раскисления стали при ее внепечной обработке.

Вторичные НВ (secondary NMIs) – образуются при охлаждении стали от температуры плавки до температуры начала кристаллизации.

Третичные НВ (tertiary NMIs) – образуются при затвердевании стали.

Четвертичные НВ (quaternary NMIs) – образуются в твердом металле.

Термодинамическое моделирование НВ (NMIs thermodynamic simulation) – детерминированное математическое описание процессов образования НВ в стали, реализованное в виде программного обеспечения.

ФТСС (фигуративная точка состава стали, figurative point of steel composition) – концентрации растворенных в стальном расплаве кислорода, азота, серы и раскислителей.

ПРКМ (поверхность растворимости компонентов в металле, solubility surface of components in metal) – изотермический разрез многофазной многокомпонентной диаграммы состояния стальнеметаллические соединения.

ДЯ (*дендритная ячейка*, dendritic cell) – объем затвердевающей стали, ограниченный соседними осями растущих дендритов.

ДДС (*дисперсность дендритной структуры*, fineness of the dendritic structure) – оценивают, как среднее расстояние между осями второго порядка (*secondary dendritic arms spaces, SDAS*) или как среднее число этих осей в единице объема.

Рентгеноспектральный микроанализ – локальный анализ химического состава НВ в стали, полученный методом энергодисперсионной спектроскопии (energy-dispersive spectroscopy, EDS): приставки, установленной на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Автоматический анализ частиц (automated feature analysis, AFA) – метод сбора баз данных о составе всех HB, которые в автоматическом режиме обнаружены на исследуемой площади шлифа и исследованы методом EDS.

Кластеризация НВ по составу – объединение НВ в кластеры по признаку близости их химического состава с помощью метода *k*-средних (k-means clustering method).

Интерпретация состава HB (NMIs composition interpretation) – метод обработки результатов рентгеновского микроанализа для вычисления стехиометрического состава и температурновременного происхождения HB методами термодинамического моделирования.

Эндогенное наномодифицирование расплавов (indigenous nanomodification of melts)– технология, позволяющая создать и удержать в расплаве пересыщенный раствор реагентов, из которого при быстром охлаждении расплава образуются наноразмерные HB.

Введение

Большинство промышленных сталеплавильных процессов, позволяющих получать сталь из чугуна, основано на окислительном рафинировании. После продувки кислородом его содержание в обезуглероженном расплаве достигает 500-700 ррт, поэтому для снижения кислорода перед разливкой сталь раскисляют марганцем, кремнием, алюминием и другими элементами, обладающими высоким сродством к кислороду. Образующиеся при этом оксиды называют продуктами раскисления, и эти неметаллические включения (HB) являются неизбежной составляющей всех промышленных сталей. Наряду с этими эндогенными НВ, то есть образованными внутри расплава, существуют и экзогенные HB, то есть привнесенные извне (футеровка ковша, огнеупорные материалы сталевыпускного и погружного стаканов, литейного припаса, шлак и др.). Случайная природа экзогенных включений не позволяет прогнозировать вероятность их появления в расплаве, которая зависит от металлургической культуры производства стали. Поэтому далее будут рассмотрены только эндогенные HB – продукты раскисления, образование которых может быть описано на основе известных физико-химических закономерностей.

Современная сталеплавильная технология позволяет получать сталь, чистую по кислороду и неметаллическим включениям. Общее содержание кислорода в сталях, выплавленных на воздухе, не превышает 40–60 ppm, а после внепечной вакуумной обработки снижается до 10–40 ppm. Перед разливкой общее содержание кислорода в стали не превышает 20 ppm, поэтому, с учетом растворенного в расплаве кислорода (1–5 ppm), можно заключить, что основная масса кислорода в готовом металле связана в HB, которые не удалось удалить при внепечном рафинировании, а также тех HB, которые образовались при разливке и кристаллизации стали.

Образование и эволюция HB – это сложный многостадийный процесс, непрерывно протекающий по ходу всего сталеплавильного передела, начиная от ввода в расплав элементов-раскислителей при внепечной обработке стали, и до ее разливки и кри-

сталлизации. По температурно-временной природе можно различить следующие типы НВ (рис. 4.1).





Первичные образуются в изотермических условиях внепечной обработки после присадки элементов-раскислителей, когда их концентрации превышают равновесные значения. Вторичные (докристаллизационные) образуются при охлаждении от температуры плавки до температуры начала кристаллизации, когда растворимость кислорода и элементов-раскислителей в расплаве снижается. Третичные (кристаллизационные) образуются в процессе затвердевания стали не только за счет снижения ее температуры, но, и главным образом, из-за обогащения ликвирующими примесями жидкой части дендритной ячейки. Четвертичные образуются в твердом металле из-за снижения растворимости примесей при снижении температуры твердой стали, а также выделяются при распаде аустенита, в котором растворимость большинства примесей существенно больше, чем в феррите.

4.1. Теория

Для целенаправленного поиска путей и средств управления морфологией неметаллических включений, определяемой их составом и температурно-временной природой, используются детерминированные математические модели, построенные на известных физико-химических закономерностях.

Все реальные процессы, в том числе, происходящие при фазообразовании в жидкой и затвердевающей стали, необратимы и протекают с конечной скоростью. Поэтому для их описания целесообразно использовать аппарат неравновесной термодинамики, с помощью которого получают локальные и глобальные уравнения балансов масс реагентов, внутренней энергии, энтропии, уравнения движения и другие феноменологические уравнения изучаемой системы, позволяющие описывать зарождение и рост частицы с учетом тепловых, диффузионных и капиллярных эффектов. На основе этих уравнений создают математическую модель образования продуктов гетерофазных химических реакций сложного состава в расплаве, учитывающую закономерности реального процесса раскисления и позволяющую прогнозировать в любой момент времени количество, размер, состав и характер распределения НВ в жидкой стали. Однако, несмотря на исчерпывающую полноту теоретического описания процесса, такой подход не может быть широко применен к реальным многокомпонентным системам, так как теория не содержит всех необходимых для расчетов физических и феноменологических констант. Поэтому адекватность такого подхода подтверждена лишь на простой системе железо-алюминий-кислород.

Вместе с тем, к настоящему времени накоплено достаточно большое количество физико-химических данных, адекватно описывающих равновесие в системе сталь–НВ, поэтому представляется более плодотворным с точки зрения описания реальных металлургических систем использование этих данных для моделирования в рамках принципа локально-равновесной термодинамики.

Подход к аналитическому описанию нестатических процессов с позиций локального равновесия наметился в работах Афанасьевой–Эренфест, подобные же идеи высказывались еще ранее Каратеодори в начале прошлого века. При описании металлургических процессов, в частности, расчетов процессов затвердевания, эти идеи были применены при создании и развитии теории квазиравновесной двухфазной зоны. Как и в формулировках современной неравновесной термодинамики, в соответствии с принципом локально-равновесной термодинамики всю в целом неравновесную систему разбивали на малые, но все еще макроскопические области так, чтобы каждую из них можно рассматривать, как равновесную термодинамическую систему. В пределе физически бесконечно малых областей получаем, что термодинамические параметры являются кусочно-непрерывными функциями времени и координат (последнее при постановке задачи с распределенными параметрами). Тогда физически бесконечно малые области одной в целом неравновесной системы описываются таким же способом, как и равновесные системы в термодинамике

4.1.1. Обоснование применимости термодинамического

моделирования для описания процессов образования неметаллических включений в жидкой и затвердевающей стали

Применимость постулата о локальном термодинамическом равновесии обоснована тем, что в реальных процессах фазообразования в жидкой и затвердевающей стали изменение температуры, а вместе с ней и всех термодинамических параметров системы, происходит существенно медленнее по сравнению с быстрой релаксацией концентраций реагентов в локальном масштабе в окрестности растущего НВ. Последнее обусловлено высокими скоростями роста НВ.

Подтвердим это утверждение расчетами. Рассмотрим одиночное НВ нитрида титана, растущее в металлическом расплаве при изотермических условиях.

Предположим, что:

- образование нитрида титана происходит непосредственно на поверхности НВ, а концентрация реагентов в расплаве у этой поверхности является равновесной;
- лимитирующей стадией процесса роста НВ является диффузионный подвод титана к месту реакции;

 собственно НВ и распределение концентраций реагентов вокруг него обладают сферической симметрией;

Задача поиска распределения концентрации титана вокруг растущего НВ формализуется диффузионным уравнением Фика в сферической системе координат:

$$\frac{\partial C(r,\tau)}{\partial \tau} = D\left(\frac{\partial^2 C(r,\tau)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C(r,\tau)}{\partial r}\right); \tag{4.1}$$

где: $C(r,\tau) = [\text{Ti}] - \kappa$ онцентрация титана в расплаве в момент времени τ в точке с координатой r (расстояние от центра HB), $D - \kappa$ оэффициент диффузии титана.

Пусть в момент времени $\tau = 0$ НВ имело радиус R^{o}_{TiN} , а концентрация титана $C(r,0) = [\text{Ti}]_{o}$ вокруг НВ и $C(R^{o}_{\text{TiN}},0) = [\text{Ti}]_{p}$ в непосредственной близости от поверхности НВ. Учтем взаимное влияние коллектива растущих включений введением понятия зоны обеднения по концентрациям реагентов, ограниченной площадью круга с радиусом R_{k} . Изменение радиуса растущего включения $R(\tau)$ учтем, вводя подвижную систему координат, связанную с поверхностью растущего НВ:

$$r'(\tau) = r - R(\tau);$$

где: *r'* – координата поверхности HB.

Тогда уравнение (4.1) преобразуется следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial C}{\partial \tau'};$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial C}{\partial \tau} \frac{d\tau}{d\tau} + \frac{\partial C}{\partial r'} \frac{dr'}{d\tau} = \frac{\partial C}{\partial \tau} - \frac{dR(\tau)}{d\tau} \frac{\partial C}{\partial r'} = \frac{\partial C}{\partial \tau} - v \frac{\partial C}{\partial r'}; \quad (4.2)$$

где: $v = \frac{dR(\tau)}{d\tau}$ – скорость роста HB.

Скорость роста HB определим из баланса массы титана на границе расплава с включением. Поток титана во включение за время $d\tau$ вызывает соответствующий прирост массы HB за счет увеличения его радиуса на величину dR:

$$D\frac{\partial C}{\partial \tau'}(0)F\rho_{Me}d\tau = F[\mathrm{Ti}]_{HB}\rho_{HB}dR;$$

где: ρ_{Me} и ρ_{HB} – плотности расплава и включения, соответственно, *F* – площадь поверхности HB, [Ti]_{HB} – концентрация титана в HB.

Откуда скорость роста НВ:

$$v = \frac{dR}{d\tau} = D \frac{\frac{\partial C}{\partial r'}(0) \cdot \rho_{Me}}{[\text{Ti}]_{HB} \cdot \rho_{HB}}; \qquad (4.3)$$

Подставляя выражения (4.2) в уравнение (4.1), получаем диффузионное уравнение Фика в подвижной системе координат, связанной с радиусом растущего включения:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 C}{(\partial r')^2} + \frac{2}{r' + R(\tau)} \cdot \frac{\partial C}{\partial r'} \right) + v \cdot \frac{\partial C}{\partial r'}, \qquad (4.4)$$

Граничные и начальные условия с учетом ранее выдвинутых предположений можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial r} \left(R_{k} \right) = 0; \qquad (4.5)$$

$$C(0,\tau) = C_p; \tag{4.6}$$

$$C(r',0) = C_0 \tag{4.7}$$

Уравнения (4.3)–(4.4) совместно с краевыми условиями (4.5)–(4.7) составляют математическую модель процесса роста включения TiN.

Для численной реализации этой модели использовали метод конечных разностей, точнее, интегрально-интерполяционный метод. Учитывая априорные сведения о немонотонном характере распределения титана вокруг растущего включения, использовали неравномерную сетку, расстояние между узлами которой увеличивали по закону геометрической прогрессии.

Дифференциальные уравнения (4.3)–(4.4) были преобразованы в разностные, а полученная система уравнений с трехдиагональной матрицей решалась методом прогонки. На рис. 4.2 показаны результаты численных экспериментов, проведенных с использованием этой модели. В расчетах использовали следующие значения постоянных:

$$[\text{Ti}]_p = 0,07\%; D = 3,4\cdot10^{-9} \text{ M/c};$$

 $R^o_{\text{TiN}} = 1\cdot10^{-6} \text{ M}, R_k / R_{\text{TiN}} = 10, [\text{Ti}]_0 = 0,10\%;$



Рис. 4.2 Распределение титана вокруг включения TiN,

растущего в стальном расплаве

Анализ приведенных численных результатов показывает, что в реальных процессах, протекающих в жидкой и затвердевающей стали, степени пересыщения и размеры зон обеднения таковы, что релаксация концентраций реагентов вокруг растущего включения происходит достаточно быстро, поэтому использование постулата локально-равновесной термодинамики для расчетов этих процессов обосновано.

4.1.2. Равновесие в системе сталь-химические соединения

Для адекватного описания состояния равновесия целесообразно учитывать любые соединения, образование которых возможно в изучаемой системе. В конкретных температурноконцентрационных условиях в любой момент времени образуются те из них, концентрации реагентов которых достигли соответствующих равновесных значений, при этом выполняется правило фаз Гиббса. Эти два обстоятельства являются необходимыми и достаточными условиями выполнения требований локального равновесия в малых областях и реализуются автоматически, когда процесс моделирования сводят к описанию траектории движения фигуративной точки состава стали (ФТСС) по поверхности растворимости компонентов в металле (ПРКМ), представляющей собой изображенную на плоскости многомерную фазовую диаграмму изучаемой системы «сталь–HB».

Как было показано выше, при моделировании на каждом временном шаге система приводится к равновесию. Поэтому рассмотрим подробнее расчет состояния равновесия НВ со стальным расплавом. Для определенности возьмем титан, как основной раскислитель. Этот элемент часто встречается в составе сталей и сплавов различного назначения и образует с кислородом, азотом и углеродом широкую гамму соединений. Рассмотрим сначала системы, в которых не образуются шлаковые включения переменного состава, так как это потребует оценки активности отдельных составляющих включения в шлаковом растворе. Последнее представляет достаточно сложную, но разрешимую самостоятельную задачу, решение которой будет показано далее при рассмотрении вопросов интерпретации состава НВ в стали.

Реальные стали представляют собой многокомпонентные растворы, содержащие несколько легирующих и примесных элементов. Для учета взаимного влияния компонентов, составляющих раствор, на их термодинамические характеристики (коэффициент активности), обычно используют аппарат параметров вза-имодействия, предложенный Вагнером. Метод Вагнера основан на известном математическом приеме: если искомая функция (в нашем случае коэффициент активности реагента lgf_i

 $\Delta G_i^{\mu_{36}}/2,3RT$) непрерывна и дифференцируема в исследуемом диапазоне изменения значений независимых переменных (в нашем случае концентраций компонентов), то ее можно представить в виде ряда Тейлора, ограничиваясь, в зависимости от сложности этой функции, необходимым числом членов этого ряда. В нашем случае достаточно ограничиться вторым порядком:

$$\begin{split} \lg \mathbf{f}_{i} &= \sum_{j=2}^{n} e_{i}^{\ j} [\% \ j] + \sum_{j=2}^{n} r_{i}^{\ j} [\% \ j]^{2} + \sum_{j=2}^{n} \sum_{k=2}^{n} r_{i}^{\ jk} [\% \ j] [\% k]; \\ &e_{i}^{\ j} = \frac{d \lg f_{i}}{d [\% \ j]}; \\ &r_{i}^{\ j} = \frac{1}{2} \frac{d^{2} \lg f_{i}}{d [\% \ j]^{2}}; \\ &r_{i}^{\ jk} = \frac{d^{2} \lg f_{i}}{d [\% \ j] d [\% k]}; \end{split}$$

Свободный член в приведенном разложении отсутствует, так как за стандартное состояние принят однопроцентный идеальный разбавленный раствор компонента *i* в растворителе 1 (lg $f_i^{\infty} = 0$). Значения параметров взаимодействия e_i^{j} , r_i , $r_i^{j,k}$ известны из литературы, но до настоящего времени их значения продолжают уточняться, чтобы обеспечить взаимную согласованность и адекватность расчетов реальному эксперименту в разных системах, как по составу компонентов, так и по степени легированности.

Наибольшее число известных параметров взаимодействия относится к температуре 1873 К, и лишь немногие параметры определены в виде зависимости от температуры. Наиболее эффективной для практических расчетов температурной зависимости параметров взаимодействия в растворах железа и никеля является модель квазирегулярного раствора. В этой модели вводится поправка как избыточная энтропия, связанная с теплотой образования раствора простым соотношением $\Delta H_m = \tau \cdot \Delta S_m^{10.5}$, что приводит к важным расчетным формулам:

$$\lg f_i = \frac{1873}{T} \left(\frac{\tau - T}{T - 1873} \right) \lg f_{(1873)}; \tag{4.8}$$

где τ – параметр теории (τ = 7000 K), формально характеризующий температуру, при нагреве до которой раствор приобретает свойства идеального.

4.1.2.1. Расчет изотерм равновесия одиночных химических соединений со стальным расплавом

Рассмотрим наиболее общий случай равновесия в системе стальной расплав-соединение переменного состава $TiC_xN_yO_z$. Известно, что эквиатомные соединения TiO, TiN и TiC образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов и могут рассматриваться как совершенный раствор. Тогда уравнение изучаемой химической реакции:

$$[Ti]_{1\%} + x[C]_{1\%} + y[N]_{1\%} + z[O]_{1\%} = TiC_x N_y O_z, \quad \Delta G^{\circ}_1 \qquad (4.9)$$

можно представить в виде суммы следующих частных реакций:

$$[\text{Ti}]_{1\%} + [\text{C}]_{1\%} = \text{TiC}, \qquad \Delta G^{\circ}_{2} = -RT \ln K_{\text{TiC}}$$
(4.10)

$$[\text{Ti}]_{1\%} + [\text{N}]_{1\%} = \text{TiN}, \qquad \Delta G^{\circ}_{3} = -RT \ln K_{\text{TiN}}$$
(4.11)

$$[Ti]_{1\%} + [O]_{1\%} = TiO, \qquad \Delta G^{\circ}_{4} = -RT \ln K_{TiO}$$
(4.12)

xTiC + yTiN + zTiO = TiC $_x$ N $_y$ O $_z$; $\Delta G^o{}_5 = RT(xlnx + ylny + zlnz)$

где: K_{TiC} , K_{TiN} и K_{TiO} – константы равновесия соответствующих стандартных реакций; x, y, z – мольные доли соответствующих металлоидов в составе $\text{TiC}_x N_y O_z$. Условие равновесия для реакции (4.18) найдем из уравнения изотермы:

$$\Delta G^{o}_{1} = RT \ln(a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{C}}^{x} \cdot a_{\text{N}}^{y} \cdot a_{\text{O}}^{z}) = x \Delta G^{o}_{2} + y \Delta G^{o}_{3} + z \Delta G^{o}_{4} + \Delta G^{o}_{5}, \quad (4.13)$$

Введем обозначение для приведенных констант равновесия частных реакции (4.10)–(4.12):

$$\begin{split} K_{\text{TiC}}^{\text{np}} &= K_{\text{TiC}} \cdot f_{\text{Ti}} \cdot f_{\text{C}};\\ K_{\text{TiN}}^{\text{np}} &= K_{\text{TiN}} \cdot f_{\text{Ti}} \cdot f_{\text{N}};\\ K_{\text{TiO}}^{\text{np}} &= K_{\text{TiO}} \cdot f_{\text{Ti}} \cdot f_{\text{O}}; \end{split}$$

где: $f_{\text{Ti}}, f_{\text{C}}, f_{\text{N}}, f_{\text{O}}$ – коэффициенты активностей реагентов.

Температурную зависимость коэффициентов активности учтем в рамках квазирегулярного приближения (4.8). Для краткости опустим значок "пр" в записи приведенных констант, тогда уравнение (13) после потенцирования и несложных преобразований с учетом равновесного состава $TiC_xN_yO_z$, определенного из условия:

$$\frac{d(\Delta G_{\Sigma}^{0})}{dx} = 0 \text{ или } x = K_{\text{TiC}} \cdot [\text{Ti}] \cdot [\text{C}];$$

$$\frac{d(\Delta G_{\Sigma}^{0})}{dy} = 0 \text{ или } y = K_{\text{TiN}} \cdot [\text{Ti}] \cdot [\text{N}];$$
(4.14)

принимает вид:

 $z = 1 - x - y = K_{\text{TiN}} \cdot [\text{Ti}] \cdot [\text{N}].$ (4.15)

После расчета равновесного состава $TiC_xN_yO_z$ по уравнениям (4.14) при заданных температуре и концентрациях компонентов стального расплава можно рассчитать равновесие реакции по уравнению (4.15).

4.1.2.2. Расчет диаграмм состояния многокомпонентных многофазных систем

Продолжим рассмотрение на примере титансодержащего стального расплава. Пусть имеем, как и в предыдущем случае, систему Fe-C-O-N-Ti. Согласно правилу фаз, предел растворимости кислорода в 5-компонентном 2-фазном расплаве при постоянных Р и Т является функцией трех переменных. То есть при постоянной концентрации углерода предельные значения растворимости кислорода в случае равновесия расплава с одной неметаллической фазой можно изобразить в виде соответствующих изолиний в координатах азот-титан, решив соответствующее уравнение равновесия данной фазы со стальным расплавом. Для определения линий трехфазных равновесий (расплав – две нерастворимые друг в друге фазы) необходимо зафиксировать 2 переменные. То есть при постоянной концентрации углерода следует задать лишь концентрацию титана (или азота). Тогда, решая совместно 2 уравнения равновесия этих фаз со стальным расплавом, 216

определяем концентрации кислорода и азота (или титана), соответственно. В случае четырехфазного равновесия (расплав в равновесии с тремя нерастворимыми друг в друге фазами) система при [C] = const становится нонвариантной и нельзя варьировать ни одной из концентраций реагентов. Точку четырехфазного равновесия найдем, решая совместно 3 уравнения равновесия соответствующих неметаллических фаз со стальным расплавом. Таким образом, на ПРКМ (рис. 4.3–4.4) имеем области равновесия расплава с одной неметаллической фазой, линии равновесия расплава с двумя неметаллическими фазами и точки равновесия расплава с тремя неметаллическими фазами.

На рис. 4.3 приведены результаты расчета ПРКМ для системы Fe-0,12%C-O-N-Ti при 1600 (*a*), 1550 (*б*) и 1500°C (*в*), а на рис. 4.4 (*a-в*) – для систем: Fe-0,12%C-O-N-Ti-0,5%Si (*a*), Fe-0,12%C-O-N-Ti-0,5%Si-0,04%Al (*б*), Fe-0,12%C-O-N-Ti-0,5%Si-0,04%Al (*b*), Fe-0,12%C-O-N-Ti-0,5%Si-0,04%Al-0,001% Се (*в*) при 1600°C.

Из результатов, изображенных на рис. 4.3 *а-в* следует, что с понижением температуры стали значительно меняется структура ПРКМ системы Fe–0,12%C–O–N–Ti. Снижается общей уровень ПРКМ по содержанию кислорода, происходит расширение областей существования одних фаз (Ti_3O_5 , $TiC_xN_yO_z$) и сокращения других (Ti_2O_3), отдельные фазы появляются и исчезают при соответствующих температурах (CO, TiO_2).

При постоянной температуре 1600°С, ввод каждого нового раскислителя тоже меняет структуру ПРКМ. (рис. 4.4 *a-в*). Общий уровень по кислороду значительно снижается при вводе в сталь последовательно кремния, алюминия и, особенно, церия. Несмотря на усложнения химического состава стали, структура ПРКМ становится проще: кремний замещает область углеродного кипения металла и сужает области существования всех оксидов титана; алюминий исключает образование всех оксидов титана и кремния и сильно сужает область существования $TiC_xN_yO_z$, а церий не дает образоваться ни одному оксиду, кроме Ce_2O_3 .



Рис. 4.3. ПРКМ системы Fe–0,12%С–О–N–Ті при 1600 (*a*), 1550 (б), 1500°С (*в*)



Рис. 4.4. ПРКМ при 1600°С для систем Fe–0,12%С–О–N–Ti–0,5%Si (*a*), Fe–0,12%С–О–N–Ti–0,5%Si–0,04%Al (*б*), Fe–0,12%С–О–N–Ti–0,5%Si–0,04%Al–0,001% Се (*в*)

При заданном исходном составе стали, отождествляемом на ПРКМ положением ФТСС, наиболее вероятно попадание последней в область существования одной неметаллической фазы, которая образуется при охлаждении жидкой стали. Совместное образование двух фаз возможно только в момент перехода ФТСС межфазной границы двух оксидов при движении ФТСС по ПРКМ, либо более продолжительное совместное фазообразование, если динамика движения межфазной границы этих двух оксидов при снижении температуры совпадает с динамикой движения ФТСС по ПРКМ. Совместное образование трех неметаллических фаз представляется исключительно редким и может наблюдаться лишь в тот момент, когда ФТСС пересекает на ПРКМ точку нонвариантного равновесия, где в равновесии с расплавом находятся три фазы, нерастворимые друг в друге.

4.1.3. Математическое описание процессов образования неметаллических включений в жидкой и затвердевающей стали

4.1.3.1. Постановка задачи

Разделим двухфазную зону сплава на элементарные ячейки так, что затвердевание каждой из них осуществляется независимо от соседних. Выделенный таким образом в затвердевающей стали объем (V), ограниченный соседними осями растущих дендритов, называется дендритной ячейкой (ДЯ). Баланс компонентов, в том числе реагентов в объеме ДЯ составляют на основе дифференциальных уравнений, а также возможно алгоритмическое описание процесса с использованием готовых соотношений. При корректной реализации все эти подходы дают одинаковый конечный результат моделирования.

Пусть неметаллические включения $\text{TiC}_x N_y O_z$ образуются в дендритной ячейке затвердевающей стали. Если S – это доля жидкой части ДЯ, то ее объем при затвердевании уменьшается от $V_1 = S_1 \cdot V$ до $V_2 = S_2 \cdot V$. При этом концентрация реагента в жидкой части дендритной ячейки изменяется от C_1^i до C_2^i на величину $\Delta C = C_2^i - C_1^i$ и образуются НВ в количестве ΔM . Тогда, в соответствии с законом сохранения массы *i*-го реагента в рамках дендритной ячейки, можно записать:

$$\frac{C_1^i}{100}S_1 \cdot V \cdot \rho = \frac{C_2^i}{100}S_2 \cdot V \cdot \rho + \frac{C_1^i}{100}\gamma_i \cdot (S_1 - S_2) \cdot V \cdot \rho + \frac{\Delta M}{100}y_{Ci} \cdot V \cdot \rho; \qquad (4.16)$$

где: ρ – плотность стали: γ_i и y_{Ci} – коэффициент распределения в затвердевающей стали и массовая доля *i*-го реагента в HB;

Заметим, что уравнение (16) написано в абсолютных единицах (кг), поэтому концентрации $(C_1{}^i, C_2{}^i$ и $C_1{}^i \cdot \gamma_i)$, выраженные в относительных %, умножены на те доли жидкой фазы $(S_1, S_2 \, u \, S_1 - S_2)$, соответственно), к которым они относятся. Массу НВ (ΔM) мы измеряем в абсолютных %, поэтому величина ΔM не содержит множителя в виде доли жидкой фазы. Величина $(S_1-S_2)\cdot V -$ это объем вновь образовавшейся доли твердой фазы, содержащей концентрацию *i*-го реагента, равную $C_1{}^i \cdot \gamma_i$. После сокращения на общий множитель, а также замены $C_2{}^i = C_1{}^i + \Delta C \, u \, S_2 = S_1 + \Delta S$ имеем:

$$C_1^i \cdot S_1 - \left(C_1^i + \Delta C\right) \cdot \left(S_1 + \Delta S\right) = -C_1^i \cdot \gamma_i \cdot \Delta S + \Delta M \cdot y_{C_i};$$

Достаточно малому изменению доли жидкой фазы $\Delta S = dS$ соответствует малое изменение $\Delta C = dC$ и $\Delta M = dM$, тогда уравнение баланса масс реагента в дифференциальной форме приобретает вид:

$$C_1^i \cdot S_1 - \left(C_1^i + dC\right) \cdot \left(S_1 + dS\right) = -C_1^i \cdot \gamma_i \cdot dS + dM \cdot y_{Ci};$$

После преобразований получаем окончательный вид уравнения баланса масс реагентов в рамках дендритной ячейки затвердевающей стали:

$$d(C_i \cdot S) = C_i \cdot \gamma_i \cdot dS - dM \cdot y_{Ci}; \qquad (4.17)$$

Из уравнения (4.17) следует, что изменение концентрации примеси в жидкой части ДЯ обусловлено переходом этой примеси в затвердевшую часть ДЯ и в НВ.

4.1.3.2. Балансовая модель

Из условия равновесия оксикарбонитрида $TiC_XN_PO_Z$ со стальным расплавом были получены уравнения (4.14) – (4.15), которые можно объединить выражением:

$$K_{\text{TiC}} \cdot [\text{C}] \cdot [\text{Ti}] + K_{\text{TiO}} \cdot [\text{O}] \cdot [\text{Ti}] + K_{\text{TiN}} \cdot [\text{N}] \cdot [\text{Ti}] = 1; \quad (4.18)$$

После его дифференцирования получаем:

$$dK_{\text{TiC}} \cdot [C] \cdot [Ti] + dK_{\text{TiO}} \cdot [O] \cdot [Ti] + dK_{\text{TiN}} \cdot [N] \cdot [Ti] + K_{\text{TiC}} \cdot (d[C] \cdot [Ti] + [C] \cdot d[Ti]) + K_{\text{TiO}} \cdot (d[O] \cdot [Ti] + (4.19))$$

 $[O] \cdot d[Ti]) + K_{TiN} \cdot (d[N] \cdot [Ti] + [N] \cdot d[Ti]) = 0;$

Найдем из (4.17) изменение концентрации реагентов *d*[*C_i*] при сокращении доли жидкой фазы на величину *d*S:

$$d[C] = ((\gamma_{C} - 1) \cdot [C] \cdot dS - y_{C} \cdot dM)/S;$$

$$d[O] = ((\gamma_{O} - 1) \cdot [O] \cdot dS - y_{O} \cdot dM)/S;$$

$$d[N] = ((\gamma_{N} - 1) \cdot [N] \cdot dS - y_{N} \cdot dM)/S;$$

$$d[Ti] = ((\gamma_{Ti} - 1) \cdot [Ti] \cdot dS - y_{Ti} \cdot dM)/S.$$

(4.20)

Подставим выражения (20) в (19). Тогда после преобразований найдем массу HB, образовавшихся на данном шаге dS:

$$dM = \frac{A+B}{C};$$

$$A = S \cdot [\text{Ti}] \cdot (dK_{\text{TiC}} \cdot [\text{C}] + dK_{\text{TiO}} \cdot [\text{O}] + dK_{\text{TiN}} \cdot [\text{N}]);$$

$$B = [\text{Ti}] \cdot (K_{\text{TiC}} \cdot [\text{C}] \cdot (\gamma_{\text{Ti}} + \gamma_{\text{C}} - 2) + K_{\text{TiO}} \cdot [\text{O}] \cdot (\gamma_{\text{Ti}} + \gamma_{\text{O}} - 2) + K_{\text{TiN}} \cdot [\text{N}] \cdot (\gamma_{\text{Ti}} + \gamma_{\text{N}} - 2)) \cdot dS;$$

$$C = K_{\text{TiC}} \cdot (y_{\text{Ti}} \cdot [\text{C}] + [\text{Ti}] \cdot y_{\text{C}}) + K_{\text{TiO}} \cdot (y_{\text{Ti}} \cdot [\text{O}] + [\text{Ti}] \cdot y_{\text{O}}) + K_{\text{TiN}} \cdot (y_{\text{Ti}} \cdot [\text{N}] + [\text{Ti}] \cdot y_{\text{N}}).$$
(4.21)

Уравнения (4.21) совместно с уравнениями термодинамического равновесия (4.14–4.15) составляют математическую модель

222

процесса образования НВ в жидкой и затвердевающей стали. Распространение этих уравнений на процессы, происходящие в жидкой стали, возможно, так как в выражении A учтена температурно-концентрационная зависимость приведенных констант dK_{TiC} , dK_{TiO} и dK_{TiN} , рассчитанных на смежных шагах при моделировании.

Вычислительный процесс организуют в цикле по температуре с шагом dT вплоть до температуры ликвидуса исследуемой стали, а далее расчет продолжают в цикле по доле жидкой фазы ДЯ, уточняя на каждом шаге ее температуру в соответствии с меняющимся составом расплава в процессе кристаллизации.

Изложенный выше подход справедлив для любых соединений, образование которых возможно в стали. Однако, в каждом конкретном случае необходимы индивидуальные выражения для расчета процесса образования НВ данного типа.

Рассмотрим образование соединения постоянного стехиометрического состава по реакции:

$$m[R]_{1\%} + n[X]_{1\%} = R_m X_n, \quad \Delta G^0 = -RT \ln K_{RmXn}, \quad (4.22)$$

Введем обозначение для приведенной константы:

$$K_{RmXn}^{np} = K_{RmXn} \cdot f_R^m \cdot f_X^n, \qquad (4.23)$$

Запишем условие равновесия реакции (37):

$$K_{RmXn}^{np} \cdot [R]^m \cdot [X]^n = 1 ; \qquad (4.24)$$

Продифференцируем выражение (4.24) и разделим все его слагаемые на произведение $[R]^{m-1} \cdot [X]^{n-1}$, не равное нулю, тогда получим:

$$dK_{RmXn}^{np}[R] \cdot [X] + K_{RmXn}^{np} \cdot (m[X] \cdot dR + n[R] \cdot dX) = 0.$$
(4.25)

Подставив в уравнение (4.25) выражения для изменения концентраций реагентов в процессе затвердевания согласно (4.20):

$$dR = \frac{1}{S} \left((\gamma_R - 1) \cdot [R] \cdot dS - dM \cdot \frac{m \cdot A_R}{m \cdot A_R + n \cdot A_X} \right);$$

223

$$dX = \frac{1}{S} \left((\gamma_X - 1) \cdot [X] \cdot dS - dM \cdot \frac{n \cdot A_X}{m \cdot A_R + n \cdot A_X} \right),$$

найдем массу включений, образовавшихся на текущем шаге dS:

$$dM = \frac{A+B}{C};$$

$$A = dK_{RmXn}^{np} \cdot [R] \cdot [X] \cdot S;$$

$$B = K_{RmXn}^{np} \cdot [R] \cdot [X] \cdot (m \cdot (\gamma_R - 1) + n \cdot (\gamma_X - 1)) \cdot dS; \qquad (4.26)$$

$$C = \frac{K_{RmXn}^{np}}{m \cdot A_R + n \cdot A_X} \cdot (m^2 \cdot A_R \cdot [X] + n^2 \cdot A_X \cdot [R]).$$

Аналогично можно получить выражения для более сложного соединения с постоянным стехиометрическим составом $R_m X_n Y_k$:

$$dM = \frac{A+B}{C};$$

$$A = dK_{RmXnYk}^{np} \cdot [R] \cdot [X] \cdot [Y] \cdot S;$$

$$B = K_{RmXnYk}^{np} \cdot [R] \cdot [X] \cdot [Y] \cdot \binom{m(\gamma_R - 1) + m(\gamma_R - 1) + m$$

Следует отметить, что величиной *A* в выражениях (4.26) и (4.27), как и ранее в выражении (4.21), учтена температурноконцентрационная зависимость приведенных констант, что позволяет распространить выведенные выражения на случай образования докристаллизационных (вторичных) НВ в жидкой стали, при этом следует задать S = 1 и dS = 0.

Уравнения (4.21), (4.26) и (4.27) охватывают широкий круг соединений, образование которых возможно в жидких и затвердевающих сталях. Они не описывают лишь образование эндогенных шлаковых включений сложного состава. При наличии обоснованной теории шлаковых растворов и баз термодинамических данных, адекватно описывающих исследуемые системы, уравнения распространяются и на случай образования эндогенных шлаковых включений. Для этого в уравнении (4.24) следует учесть активность a_{RmXn} :



$$K_{RmXn}^{nm} \cdot [R]^m \cdot [X]^n = a_{RmXn}$$

Рис. 4.5. Результаты моделирования НВ в жидкой и затвердевающей стали: *a* − 0,5% [Ti], 0,3% [C], 0,0014% [O]; *б* − 0,1% [Ti], 0,3% [C], 0,003% [O]

Таким образом, знание ПРКМ изучаемой многофазной многокомпонентной системы (рис. 4.3-4.4), а также балансовых соотношений (4.21), (4.26) и (4.27), описывающих поведение реагентов в процессе образования НВ в жидкой и затвердевающей стали, позволяет моделировать эти процессы с учетом всего многообразия соединений, образование которых возможно в исследуемой системе. На рис. **4.5** приведены некоторые примеры результатов численных экспериментов.

4.1.3.3. Алгоритмическая модель

Замкнутый вычислительный алгоритм расчета можно составить также, формализуя отдельные элементарные стадии физического процесса образования НВ жидкой и затвердевающей стали, воспользовавшись уравнениями равновесия (4.14–4.15) и уравнениями типа (4.20) для описания ликвации реагентов.

Так, при охлаждении жидкой стали с известными начальными концентрациями реагентов, начиная с некоторой температуры, определяемой уравнениями (4.14–4.15), будут образовываться НВ. На каждом шаге по температуре будем определять координаты точки пересечения с поверхностью изотермы, рассчитанной по уравнениям (4.14–4.15), траектории движения ФТСС, определяемой составом образующихся НВ y_{C_i} в соответствии с уравнением:

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta C_{\rm Ti}} = y_{C_i} \cdot \frac{A_i}{A_{\rm Ti}}, \qquad (4.28)$$

где: *А*_{*i*} и *А*_{Ti} – атомные массы *i*-го элемента и титана

Это точки 2 и 3 на рис. 4.6, при этом можно рассчитать первичные (dM_I) и вторичные (dM_{II}) НВ на каждом шаге. При достижении температуры ликвидус расчет продолжается в цикле по доле жидкой фазы дендритной ячейки (S) с шагом dS. С понижением этой доли происходит ликвация реагентов, согласно первому слагаемому уравнения (20):

$$d[C] = \frac{1}{S}((\gamma_C - 1) \cdot [C] \cdot dS);$$

При этом ФТСС поднимается над поверхностью изотермы (точка 4 на рис. 4.6), а последняя опускается еще ниже из-за снижения равновесной температуры ликвидуса жидкой части дендритной ячейки под влиянием ликвирующих примесей.



Рис. 4.6. Схема процесса образования НВ в жидкой затвердевающей стали

Решая совместно уравнения изотермы (4.14)–(4.15) с уравнением траектории движения ФТСС (4.28), найдем координаты их пересечения (точка 5 на рис. 4.6), т.е. приведем, как и в предыдущем случае, систему к равновесию. По убыли реагентов на текущем шаге рассчитаем массовое содержание кристаллизационных или третичных (dM_{III}) НВ и уточним концентрации реагентов в жидкой части дендритной ячейки согласно второму слагаемому уравнения (4.20):

$$d[C] = \frac{y_C \cdot dM}{S}$$

Сравнение результатов расчетов по балансовой и алгоритмической моделям показало их полную идентичность.

4.1.3.4. Моделирование на фоне термической кривой

Для организации вычислительного процесса в предыдущих двух моделях расчет вторичных HB проводили в цикле по температуре T_j , а третичных – в цикле по доле жидкой фазы дендритной ячейки S_j . Величины T_j и S_j задавались искусственно, хотя в действительности они являются определенными функциям времени (τ) и зависят от теплофизических условий охлаждения стального расплава и затвердевания стали в исследуемой точке кристаллизующегося слитка. Кроме того, многочисленными экспериментальными исследованиями показано взаимное влияние процессов кристаллизации и процессов образования HB, поэтому значительный интерес представляет их совместное численное моделирование.

Движущей силой процесса кристаллизации является переохлаждение жидкой стали:

$$\Delta T = T_L - T(\tau),$$

где T_L – температура ликвидуса жидкой части дендритной ячейки, уточняемая на каждом шаге в соответствии с изменением концентраций ликвирующих примесей; $T(\tau)$ – действительная температура стали, рассчитанная из теплофизических условий затвердевания.

Для условий объемной неизотермической кристаллизации Н.Г. Гиршович получил выражение:

$$q_0(\tau) = L \cdot \rho_S \cdot R \cdot \frac{d\psi}{d\tau} - C_{L-S} \cdot \rho_{L-S} \cdot R \cdot \frac{dT}{d\tau}, \qquad (4.29)$$

где q_0 (τ) – плотность теплового потока на границе отливкаформа; L – удельная теплота кристаллизации; ρ_S – плотность твердого металла; C_{L-S} – теплоемкость металла в двухфазной зоне; R – приведенный размер отливки; T – температура металла; ψ – доля твердой фазы; ρ_{L-S} – плотность металла в двухфазной зоне.

В теории литейных процессов доказывается, что плотность теплового потока на границе отливка-форма может быть представлена следующим образом:

$$q_0(\tau) = \frac{b_{\phi} \cdot (T - T_{\phi})}{\sqrt{(\pi \cdot \tau)}}, \qquad (4.30)$$

где $b_{\phi} = (\lambda_{\phi} \cdot C_{\phi} \cdot \rho_{\phi})^{1/2}$ – тепловая активность формы; T_{ϕ} – температура формы.

Считая температуру формы много меньшей температуры отливки и подставляя (4.30) в (4.29), получаем дифференциальное уравнение, описывающее изменение температуры отливки при объёмной неизотермической кристаллизации:

$$\frac{b_{\phi} \cdot T}{R \cdot (\pi \cdot \tau)^{1/2}} \cdot d\tau = L \cdot \rho_{S} \cdot d\psi - C_{L-S} \cdot \rho_{L-S} \cdot dT ;$$

Приведем данное уравнение к виду, удобному для численного решения, заменяя дифференциалы конечными разностями. После преобразований имеем:

$$T_{i+1} = T_i + \frac{L_V \cdot (\psi_{i+1} - \psi_i) - \frac{2 \cdot b_{\varPhi} \cdot T_i}{R \cdot \pi^{1/2}} \cdot (\tau_{i+1}^{1/2} - \tau_i^{1/2})}{C_V}, \quad (4.31)$$

где $L_V = \rho_S \cdot L -$ объёмная теплота кристаллизации; $C_V = \rho_{L-S} \cdot C_{L-S} -$ объёмная теплоемкость.

Наиболее известный способ определения функции $\psi(\tau)$ с помощью уравнения А.Н. Колмогорова:

$$\psi = 1 - \exp(-\omega),$$

где

$$\omega = \varphi \cdot \left(N_0 \cdot \left(\int_0^t \vartheta(\tau) \cdot d\tau \right)^3 + \int_{t_1}^t n(t') \cdot \left(\int_{t'}^t \vartheta(\tau) \cdot d\tau \right)^3 dt' \right).$$
(4.32)

229

Здесь φ – коэффициент формы кристаллов (для дендритов $\varphi \cong 2$); N_0 – число вынужденных центров кристаллизации (затравок); $\vartheta(\tau)$ – линейная скорость роста кристаллов; $n(\tau)$ – скорость зарождения самопроизвольных центров; t_1 – момент начала зарождения самопроизвольных центров, $t_1 \le t' \le t$.

Из общей теории кристаллизации известно, что:

$$n(\tau) = K_n \cdot (\Delta T - \Delta T')^{\nu}; \ \mathcal{G}(\tau) = K_g \cdot (\Delta T)^{\mu}, \qquad (4.33)$$

где K_n и K_v – кинетические коэффициенты скорости зарождения и скорости роста кристаллов; v и μ – эмпирические коэффициенты; ΔT – переохлаждение металла; $\Delta T'$ – интервал метастабильности (температурный интервал, в котором не происходит зарождения кристаллов).

С учетом (4.33) уравнение (4.32) принимает вид:

$$\omega = \varphi \cdot \left(\begin{aligned} N_0 \cdot K_\vartheta^3 \cdot \left(\int_0^t \Delta T^\mu d\tau \right)^3 + \\ K_n \cdot K_\vartheta^3 \cdot \int_{t_1}^t n (\Delta T - \Delta T')^\nu \cdot \left(\int_{t'}^t \Delta T^\mu d\tau \right)^3 dt' \end{aligned} \right)$$
(4.34)

Преобразуем второе слагаемое в выражении (4.34) к виду, удобному для численного решения, введя вспомогательные функции $f \equiv (\Delta T - \Delta T')^{\nu}$ и $F \equiv \Delta T^{\mu}$ и заменяя интегралы соответствующими интегральными суммами:

$$\int_{t_1}^t (\Delta T - \Delta T')^{\mathbf{v}} \cdot \left(\int_{t'}^t \Delta T^{\mu} d\tau\right)^3 dt' \cong$$

$$\sum_{i=1}^{k+1} f(t_j) \cdot \left(\sum_{i=j}^{k=1} F(\tau_i) \cdot \Delta \tau\right)^3 \cdot \Delta \tau = \sum_{j=1}^{k-1} f_j \cdot \left(\sum_{i=j}^{k-1} F_i\right)^3 \cdot \Delta \tau^4$$

Выведем рекуррентное соотношение, связывающее данную интегральную сумму на (k+1)-м шаге с ее значением на k-м шаге и аналогично преобразуем другие интегральные суммы получен-230

ных уравнений. После всех преобразований получим следующую систему разностных уравнений для численного решения уравнения А.Н. Колмогорова:

$$\begin{split} \left(\sum F\right)_{j+1} &= \left(\sum F\right)_{j} + F_{j+1};\\ \left(\sum f\right)_{j+1} &= \left(\sum f\right)_{j} + f_{j+1};\\ SUM_{j+1} &= SUM_{j} + 3 \cdot F_{j+1} \cdot SUM1_{j} + \\ 3 \cdot F_{j+1}^{2} \cdot SUM2_{j} + F_{j+1}^{3} \cdot \left(\sum f\right)_{j+1};\\ SUM1_{j+1} &= SUM1_{j} + 2 \cdot F_{j+1} \cdot SUM2_{j} + \\ F_{j+1}^{2} \cdot \left(\sum f\right)_{j+1};\\ SUM2_{j+1} &= SUM2_{j} + F_{j+1} \cdot \left(\sum f\right)_{j+1};\\ \omega_{j+1} &= \varphi \cdot K_{\vartheta}^{3} \cdot \Delta \tau^{3} \cdot \left(N_{0} \cdot \left(\sum f\right)_{j+1}^{3} + K_{n} \cdot \Delta \tau \cdot SUM_{j+1}\right);\\ \psi_{j+1} &= 1 - \exp(-\omega_{j+1}). \end{split}$$
(4.35)

Здесь SUM, SUM1, SUM2 – вспомогательные переменные.

Таким образом, система уравнений (4.35) и уравнение (4.31) составляют основу численной модели теплофизических процессов в дендритной ячейке.

Рассмотренная модель учитывает взаимное влияние процессов кристаллизации и образования HB, что позволяет вскрыть механизм формирования дендритной структуры стали. Первая интегральная сумма уравнения Колмогорова характеризует вклад вынужденных центров в наращивание "приведенного" объема (ω), а вторая – самопроизвольных. Сумма вынужденных и самопроизвольных центров кристаллизации характеризует дисперсность дендритной структуры в исследуемом объеме, ограниченном размерами дендритной ячейки. Количество вынужденных центров кристаллизации мы связываем с количеством образовавшихся до кристаллизации оксикарбонитридов титана, которые по своим физическим и кристаллографическим свойствам могут служить затравками, на которых при кристаллизации стали образуются дендриты. Предположим, что затравками, на которых могут образоваться дендриты, будут только те включения, которые образовались непосредственно перед началом кристаллизации. Температурный интервал зарождения и роста таких НВ перед началом кристаллизации обозначим ΔT_{3ap} . Предположим также, что все они кубической формы и одного и того же размера h_{3ap} . Тогда найдем количество вынужденных центров кристаллизации:

$$N_0 = \frac{\Delta M_{_{3ap}} \cdot \rho}{100 \cdot h_{_{3ap}}^3 \cdot \rho_{_{HB}}}$$

где ΔM_{3ap} – масса HB, выделившихся в интервале ΔT_{3ap} ; ρ и ρ_{HB} – плотность расплава и HB, соответственно.

Численный эксперимент проводился на стали 08X18H10T при следующих условиях:

- тепловая активность формы $b_{\phi} = 1200 \quad \frac{\text{BT} \cdot \text{c}^{1/2}}{\text{M}^2 \cdot \text{K}};$

- объёмная константа кристаллизации $L_V = 2,1 \cdot 10^6$ кДж/м;

- интервал самопроизвольного зарождения $\Delta T' = 0,1$ K;

- показатель степени для скорости роста µ =1 (нормальный рост);
- показатель степени для скорости зарождения v = 3;
- константа самопроизвольного зарождения $K_n = 3 \cdot 10^8$;

- константа роста кристаллов $K_{\nu} = 8 \cdot 10^{-7}$;

Константы зарождения K_n и роста K_v подбирались таким образом, чтобы результаты численного эксперимента по расстоянию между осями дендритов и максимальному переохлаждению при кристаллизации совпадали бы с аналогичными экспериментальными результатами. Такая настройка модели проводилась только один раз на металле без модифицирования, а при дальнейших исследованиях модифицирования стали оксикарбонитридами титана эти константы оставляли неизменными.

На рис. 4.7 приведены результаты численного эксперимента согласно модели процесса образования НВ в жидкой и затвердевающей стали (уравнения 4.21 и 4.14–4.15) на фоне термической кривой (уравнения 4.31 и 4.35).





Рис. 4.7. Результаты моделирования на фоне термической кривой

Модель описывает временные зависимости параметров процесса образования оксикарбонитридов титана во всем температурном интервале охлаждения стали и ее затвердевания. В первые 14 с охлаждения расплава активно образуются вторичные включения. Во время снятия переохлаждения при образовании первых дендритов на 14–16 с процесс оксикарбонитридообразования прекращается. По мере дальнейшего сокращения доли жидкой части дендритной ячейки процесс протекает монотонно, при этом за время в 15 раз большее, чем в жидкой стали в ней образуется практически такая же масса третичных HB.

В табл. 4.1 приведены совместные результаты эксперимента и численного моделирования по прогнозированию дисперсности дендритной структуры (ДДС) стали 08Х18Н10Т с учетом образующихся оксикарбонитридов титана.

Как следует из результатов, приведенных в таблице, численный эксперимент дает адекватные оценки совместного влияния на ДДС скорости охлаждения расплава и модифицирующего воздействия образующихся накануне кристаллизации оксикарбонитридов титана. Заметим, что ДДС на середине радиуса слитка модифицированной стали такая же, как ДДС на периферии слитка без модифицирования.

Таблица 4.1

№ п/	состав стали, масс.%				$T^{\circ}_{\text{TiCxNy}}$,	дисперсность дендритной структуры ·10 ⁻⁷ , 1/см ³			
11	Ti	С	Ν	0	°C	расчет*	эксп.*	расчет*	эксп.**
1	-	0,04	0,003	0,0050	-	1,26	1,16	3,09	3,2
2	0,53	0,04	0,012	0,0051	1685	2,52	2,85	7,05	6,8
3	0,56	0,05	0,028	0,0153	1795	3,00	3,03	8,09	8,4

* - середина радиуса слитка (время затвердевания 350 с.)

** – периферия слитка (время затвердевания 140 с.)

Обобщенные результаты серии численных экспериментов по данной модели изображены на рис. 4.7. Численный эксперимент проводился при условии, что образующиеся накануне кристаллизации ($\Delta T_{sap} = 10$ K) оксикарбонитриды титана имеют размер 3 мкм и могут служить модификаторами литой структуры. Как видно из рис. 4.8, при увеличении скорости охлаждения расплава с 3 до 110K/с дисперсность дендритной структуры увеличивается втрое. Эти расчеты выполнены для концентрации азота [N] = 0,007%, при которой оксикарбонитриды титана начинают образовываться в нержавеющей стали (08X18H10T) ниже температуры ликвидус, поэтому не влияют на процесс кристаллизации.

Увеличение концентрации азота приводит к образованию вторичных оксикарбонитридов, модифицирующих литую структуру, а это приводит к столь же сильному измельчению дендритной структуры, как и в случае увеличения скорости охлаждения расплава с 3 до 110 К/с.

Таким образом, данная модель позволяет не только проследить динамику изменения количества и состава НВ в ходе охлаждения и кристаллизации расплава, но и количественно оценить вклад различных факторов, в том числе НВ в формирование дендритной структуры стали.





Рис. 4.8. Влияние скорости охлаждения расплава и его модифицирования на дисперсность дендритной структуры

4.1.3.5. Прогнозирование химической неоднородности по сечению неметаллического включения

При моделировании образования НВ в процессе охлаждения и затвердевания стального расплава, мы получаем интегральную массу включений. Для объяснения строения таких НВ переменного состава, как оксикарбонитриды титана, представляет интерес задача прогнозирования химической неоднородности по сечению НВ. При постановке задачи распределения реагентов по сечению НВ сделаем следующие предположения:

1) НВ равномерно распределены по объёму дендритной ячейки (ДЯ);

2) масса вновь образующихся НВ равномерно распределяется по поверхности включений, находящихся в жидкой части ДЯ;
3) вводится коэффициент захвата включений фронтом кристаллизации β : при $\beta = 1$ все частицы, настигаемые движущимся фронтом кристаллизации, захватываются и оказываются "вмороженными" в твердую часть ДЯ; при $\beta < 1$ происходит неполный захват: лишь часть частиц отторгается в жидкую часть ДЯ.

Рассмотрим HB, имеющие форму куба с текущей длиной ребра a_i , что характерно для TiC_XN_{1-X}. Определим массу первичных HB:

$$M_i = \left(\frac{N_0 \cdot a_i^3 \cdot \rho_i}{\rho}\right) \cdot 100 ,$$

откуда: $a_i = (M_i \cdot \rho_{CT})^{1/3} \cdot (N_0 \cdot \rho_i \cdot 100)^{-1/3}$, где M_i – массовый процент первичных НВ данного состава; ρ_i – плотность НВ; N_0 – количество включений в единице объёма.

Запишем уравнение баланса масс при образовании вторичных НВ на (*i*+1)-ом шаге:

$$\frac{dM_{i+1} \cdot \rho}{\rho_{i+1} \cdot 100} = N_0 \cdot dV_{i+1} = N_0 \cdot \left(a_{i+1}^3 - a_i^3\right)$$

где dM_{i+1} и dV_{i+1} – масса и объём TiC_XN_{1-X}, образовавшихся на (i+1)-ом шаге, а также имеющих состав x_{i+1} и плотность $\rho_{i+1} = x_{i+1} \cdot \rho_{TiC} + (1 - x_{i+1}) \cdot \rho_{TiN}$.

Тогда, выражая длину ребра куба на каждом последующем шаге через длину ребра куба на предыдущем шаге, для текущего размера ребра куба a_{i+1} можно написать:

$$a_{i+1}^{3} = a_{i}^{3} + \frac{dM_{i+1} \cdot \rho}{\rho_{i+1} \cdot N_{0} \cdot 100} = a_{i-1}^{3} + \frac{dM_{i} \cdot \rho}{\rho_{i} \cdot N_{0} \cdot 100} + \frac{dM_{i+1} \cdot \rho}{\rho_{i+1} \cdot N_{0} \cdot 100} = \dots = \frac{dM_{I} \cdot \rho}{\rho_{1} \cdot N_{0} \cdot 100} + \sum_{j=1}^{i+1} \frac{dM_{j} \cdot \rho}{\rho_{j} \cdot N_{0} \cdot 100} = \sum_{j=0}^{i+1} \frac{dM_{j} \cdot \rho}{\rho_{j} \cdot N_{0} \cdot 100}.$$

$$(4.36)$$

Здесь вклад первичных НВ учтен на шаге *j*=0.

Рассмотрим образование третичных включений. Пусть коэффициент захвата включений (β) равен единице, тогда уравнение баланса масс на (*i*+1)-ом шаге имеет вид:

$$\frac{dM_{i+1} \cdot \rho}{\rho_{i+1} \cdot 100} = N_0 \cdot S_{i+1} \cdot \left(a_{i+1}^3 - a_i^3\right)$$

Тогда по аналогии с (36) общее выражение для текущего размера ребра куба можно записать:

$$a_{i+1}^{3} = \sum_{j=0}^{i+1} \frac{dM_{j} \cdot \rho}{\rho_{j} \cdot N_{0} \cdot S_{j} \cdot 100}$$

В зависимости от температурно-временной природы включений пошаговое суммирование производится либо по температуре (для вторичных HB, при этом $S_j = 1$), либо по доле жидкой фазы (для третичных HB).

Если коэффициент захвата включений отличен от нуля, то количество включений, оставшихся в жидкой части ДЯ на (*j*+1)-ом шаге, равно:

$$N_{j+1} = \frac{N_j \cdot S_j - N_j \cdot \beta \cdot dS}{S_{j+1}} = N_{j-1} \cdot \left(\frac{S_{j-1} - \beta \cdot dS}{S_j}\right) \cdot \left(\frac{S_j - \beta \cdot dS}{S_{j+1}}\right) = \dots = N_0 \cdot \frac{\prod_{i=1}^j \left(S_j - \beta \cdot dS\right)}{\prod_{i=1}^j S_{j+1}}$$

Тогда с учетом уравнения баланса масс реагентов в объеме ДЯ определим выражение для текущего размера ребра куба:

$$a_{i+1}^{3} = \sum_{j=0}^{i} \left(\frac{dM_{j} \cdot \rho}{\rho_{j} \cdot N_{0} \cdot 100 \cdot S_{j}} \cdot \frac{\prod_{r=1}^{j-1} S_{r+1}}{\prod_{r=1}^{j} (S_{r} - \beta \cdot dS)} \right)$$

В приведенных выражениях имеется неопределенный параметр N_0 , для исключения которого достаточно ввести в рассмотрение относительный размер НВ. В этом случае уравнения, описывающие изменение состава НВ по его сечению, можно записать в виде:

$$\begin{split} &\frac{a_i}{a_{mek}} = \left(\sum_{j=0}^{i} \frac{dM_j}{\rho_j \cdot S_j}\right)^{1/3} \cdot \left(\sum_{j=0}^{N_{mek}} \frac{\partial M_j}{\rho_j \cdot S_j}\right)^{-1/3}, \qquad \text{для } \beta = 1 \\ &\frac{a_i}{a_{mek}} = \left(\sum_{j=0}^{i} \left(\frac{dM_j}{\rho_j \cdot S_j} \cdot \frac{\prod_{l=1}^{j-1} S_{l+1}}{\prod_{l=1}^{j} \left(S_l - \beta \cdot dS\right)}\right)\right)^{1/3} \cdot \\ &\left(\sum_{j=0}^{N_{mek}} \left(\frac{dM_j}{\rho_j \cdot S_j} \cdot \frac{\prod_{l=1}^{j-1} S_{l+1}}{\prod_{l=1}^{j} \left(S_l - \beta \cdot dS\right)}\right)\right)^{-1/3} , \quad \text{для } \beta < 1 \end{split}$$

Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными [11] показывает хорошую адекватность предложенной модели (рис. 4.9): центральный остов карбонитридов титана состоит в основном из нитрида, а периферийная зона постепенно обогащается карбидом.



Рис. 4.9. Сравнение результатов моделирования распределения реагентов по сечению НВ с экспериментальными данными [11]



Рис. 4.10. Распределение реагентов по сечению НВ в стали: 0,65% Ti, 0,35% C, 0,006% N, 0,0001% O (а) и 0,001% O (б)

На рис. 4.10 представлены результаты моделирования с различными значениями коэффициента захвата примеси фронтом кристаллизации (β) для сталей с различным содержанием кислорода. Из рис.4.10 *а* можно заметить, что при снижении коэффициента β зона активного изменения состава НВ (замещение оксида нитридом и, особенно, далее карбидом) смещается в сторону границы включения с матрицей ($a_i/a_{me\kappa} = 1$ или $a_i/a_{me\kappa} = -1$), причем степень этого замещения при прочих равных условиях снижается по мере увеличения коэффициента захвата. Так, при β =0 содержание углерода в периферийной части включения существенно меньше, чем при $\beta = 1$.

Этот факт объясняется тем, что при понижении β все большая часть НВ оттесняется надвигающимся фронтом кристаллизации в жидкую часть дендритной ячейки, поэтому реагенты распределяются по большей поверхности этих включений.

Аналогичные закономерности обнаружены при повышенных концентрациях кислорода в расплаве ([O] = 0,001% на рис. 4.10 δ). Отличие состоит в том, что в такой стали сначала образуется оксид Ti₂O₃, поэтому он расположен в центре HB, а при последующей кристаллизации и затвердевании этот оксидный остов плакируется оксикарбонитридом титана переменного состава (рис. 4.10 δ).

Отметим, что при изменении коэффициента захвата β закономерности эстафетного перехода от оксида к нитриду и далее к карбиду титана в соединении переменного состава TiC_xN_yO_z, обнаруженные ранее (рис.4.10*a*), повторяются и при повышенном содержании кислорода в стали (рис. 4.10 *б*).

На рис. 4.11*a* приведены результаты моделирования процесса образования НВ в стали, содержащей [O] = 0,001%, а на рис. 4.11 *б-е* кривые распределения реагентов по сечению НВ, зародившихся в этой стали в различные периоды ее охлаждения (рис. 4.11 *б-е*), а также ее последующего затвердевания (рис. 4.11 *д-е*)

Как следует из этих результатов, характер распределения реагентов по сечению очень сильно зависит от момента их зарождения в жидкой и затвердевающей стали, поэтому может служить идентификационным признаком для оценки термической природы НВ переменного состава.



Рис. 4.11. Результаты моделирования процесса образования HB в стали (*a*) и распределение реагентов по сечению включений, зародившихся при разной температуре T_{3ap} (*б*-*г*) или разной доле жидкой фазы ДЯ S_{3ap} (*д*-*e*).

То есть, изучая характер распределения реагентов по сечению НВ в готовом металле известными экспериментальными ме-

тодами, можно восстановить термическое происхождение исследуемого включения переменного состава, сравнивая характер распределения реагентов, полученный в эксперименте, с данными численного эксперимента.

4.2. Приложения

Несмотря на рассмотренные выше успехи в термодинамическом описании процессов образования НВ в жидкой и затвердевающей стали, полное детерминированное моделирование эволюции НВ при внепечной обработке, разливке и кристаллизации невозможно. Слишком сложны сопряженные процессы образования НВ, их роста и удаления на фоне гидродинамики жидкого и затвердевающего расплава, дендритной и зональной ликвации, формирования различных структурных зон слитка. Поэтому объективная статистически значимая оценка количества, размера и состава НВ в стали, выполненная современными экспериментальными методами, может стать основой для детальной интерпретации технологии.

4.2.1. Интерпретация неметаллических включений, обнаруженных в готовой стали

Традиционные металлографические способы контроля неметаллических включений в сталях с помощью световых оптических микроскопов позволяют определить их объемное содержание, размер и характер взаимного расположения (ASTM E 1245). Попытка оценки состава НВ предпринята только в ГОСТ 1778-70 и ASTM E 45. Однако примитивная классификация НВ в этих стандартах не отражает всего многообразия включений, образующихся при современной сталеплавильной технологии. Включения ранжируют скорее по внешним признакам, чем по химическому составу. Например, при современной технологии раскисления силикокальцием в стали образуются продукты раскисления, состоящие из алюминатов кальция разного состава. Эти НВ в зависимости от морфологии и размера могут быть формально отнесены к разным типам по ASTM E 45: В (Alumina type), C (Silicate type), D (Globular oxide type) или разным типам по ГОСТ 1778-70: силикаты хрупкие (СХ), силикаты пластичные (СП), оксиды точечные (ОТ), оксиды строчечные (ОС). Такая идентификация никак не отражает реальный состав НВ, поэтому ее можно использовать только для приемо-сдаточных испытаний металлопродукции, но она абсолютно непригодна для совершенствования технологии. Изучение состава НВ в стали методами рентгеноспектрального микроанализа давно успешно используется в исследовательских лабораториях, но информация о единичных НВ не дает объективной картины их многообразия в реальных промышленных сталях.

Для объективной статистически значимой оценки количества, размера и состава НВ в промышленных сталях целесообразно использовать методы интерпретации баз данных, полученных методом автоматизированного анализа частиц (AFA) и содержащих информацию о большом количестве НВ.

4.2.1.1. Пошаговый метод интерпретации состава неметаллических включений в стали

Химический состав НВ в стали обычно определяют с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDS), например, Oxford Instruments X-Max 80, установленного на РЭМ Zeiss Supra 55VP. Пример результатов такого анализа приведен на рис. 4.12.



Рис. 4.12. EDS-спектр единичного HB

Этот метод позволяет оценить примерный элементный состав HB в масс.%, однако неизвестность стехиометрического состава обнаруженного оксида не позволяет сделать суждение о его природе, а значит предложить варианты управления температурновременным происхождением таких включений. Чтобы ответить на эти вопросы, разработана пошаговая методика дальнейшей обработки полученных данных.

Шаг №1. Пересчет результатов элементного состава НВ в стехиометрический состав оксидов

Если кальций и сера были найдены в составе комплексных оксисульфидных HB, то, чтобы рассчитать содержание кальция, связанного с кислородом ($m_{Ca'}$), мы должны из общего содержания кальция (m_{Ca}), найденного в комплексном HB, вычесть ту его часть, которая связана в CaS:

$$m_{\rm Ca'} = m_{\rm Ca} - \frac{A_{\rm Ca} \cdot m_S}{A_{\rm S}}$$

Рассчитаем содержание каждого из оксидов:

$$m_{Me_xO_y} = m_{Me} \cdot \left(1 + \frac{y \cdot A_O}{x \cdot A_{Me}}\right)$$

и найдем стехиометрический состав оксида:

$$Me_{x}O_{y}, \% = \frac{m_{Me_{x}O_{y}} \cdot 100\%}{\sum_{i} (m_{Me_{x}O_{y}})_{i}}$$

Пример такого расчета приведен в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Концентрация элемен- тов по результатам РСМА, масс. %				Массовый процент окси- дов во включении			Стехиомет- рический
Ca	S	Al	Mg	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	состав
28	0,1	27	1,9	42	3	55	$CaO \cdot Al_2O_3$

Глава 4. Неметаллические включения в стали.

Шаг №2. Уточнение стехиометрического состава оксидов на основе диаграммы состояния

Поместим точки найденных составов оксидов во всех исследованных НВ на соответствующие фазовые диаграммы (рис. 4.13) при температуре образования этих включений (1550°С).

Если эти точки попали в область тех же стехиометрических составов, которые были найдены на предыдущем шаге, то никакого уточнения не требуется. Если точки попали в другие фазовые области, например, в область жидких шлаков, то такие составы НВ должны быть уточнены в соответствии с их положением на диаграмме состояния соответствующей оксидной системы.

Шаг №3. Оценка остаточных концентраций элементов в стальном расплаве, из которого образуются оксиды, найденные на шаге №2

На этом шаге решается обратная задача: поиск состава стального расплава, из которого образуются НВ того стехиометрического состава, который был найден на предыдущем шаге. Для этого нужно построить такую ПРКМ, на которой бы имелась область существования такого оксида (рис. 4.14).

Найденный при этом диапазон изменения концентраций элементов-раскислителей, при которых образуется искомый оксид, будет использован на следующем шаге интерпретации.

Шаг №4. Выявление термической природы НВ по составу стали, найденному на шаге №3

Зададим концентрации элементов-раскислителей в стали из того диапазона, который был найден на шаге №3, чтобы моделировать процессы образования НВ в жидкой и затвердевающей стали. Тогда варьированием этих концентраций в найденном на предыдущем шаге диапазоне, мы сможем восстановить термовременную природу НВ, состав которого был найден на шаге №1 и уточнен на шаге №2 (рис. 4.13).



Рис. 4.13. Фазовые диаграммы оксидных систем: CaO–MgO–Al₂O₃ (*a*) и CaO–SiO₂–Al₂O₃ (*б*) и фигуративные точки составов оксидов, рассчитанных на шаге №1





Рис. 4.14. ПРКМ исследуемых систем для поиска состава расплава, из которого образуется оксид, найденный на шаге №2

В одном из примеров результатов такого моделирования (рис. 4.15) показано, что на вторичных НВ алюминатов кальция, как на подложке, образовались третичные НВ сульфидов кальция. Именно такое расположение соединений мы видим на изображении НВ в растровом электронном микроскопе: ядро CaO·Al₂O₃, образованное в жидкой стали, плакировано CaS, образовавшимся в затвердевающем металле. Здесь в жидкой стали остаточные содержания кальция были столь велики, что после образования CaO·Al₂O₃ в расплаве осталось достаточно кальция, чтобы в затвердевающем металле связать серу в CaS.

На рис. 4.16 приведен другой пример, когда в условиях недостатка кальция в жидкой стали образуются одновременно жидкий шлак на основе $CaO\cdot Al_2O_3$ и твердая магнезиальная шпинель MgO·Al_2O_3. К моменту затвердевания кальция в стали не осталось совсем, поэтому на поверхности оксидов образовался сульфид MnS–FeS. Этот сульфид виден как светлая оторочка на округлой поверхности оксидов.



Рис. 4.15. Изображение НВ и результаты моделирования процессов его образования в жидкой и затвердевающей стали (масс.%): [C] = 0,07; [Si] = 0,25; [Mn] = 1,3; [Al] = 0,02; [Ca] = 0,012; [S] = 0,005



Рис. 4.16. Изображение HB и результаты моделирования процессов его образования в жидкой и затвердевающей стали (масс.%): [C] = 0,09; [Si] = 0,25; [Mn] = 1,7; [Al] = 0,04; [Ca] = 0,0005; [Mg] = 0,0001; [S]=0,003

На рис. 4.17 приведен пример идентификации сложного многокомпонентного включения, образованного в стали состава (масс.%): [Mg] = 0,005; [Ca] = 0,0026; [Al] = 0,02.



Рис. 4.17. Изображение НВ и результаты моделирования процессов его образования в жидкой и затвердевающей стали

Как следует из рис. 4.17 *а*, сначала в этом расплаве образуются первичные и вторичные жидкие оксисульфидные включения и твердая магнезиальная шпинель. При дальнейшем охлаждении жидкой стали и ее затвердевании наблюдаем кристаллизацию жидких первичных и вторичных оксисульфидных включений (рис. 4.17 δ), имеющих состав (масс.%): CaO \approx 42; MgO \approx 28; Al₂O₃ \approx 23; SiO₂ \approx 6; CaS \approx 0,12. Как следует из сравнения результатов, изображенных на рис.4.17, все соединения, обнаруженные при исследовании HB методами рентгеноспектрального микроанализа, интерпретированы с помощью термодинамического моделирования.

Заметим, что в рассмотренном примере сложное комплексное включение имеет округлые, но неправильные формы, так как при образовании оно было полутвердым, состоящим из примерно равных частей жидких оксисульфидов и твердой магнезиальной шпинели (рис. 4.17 *a*).

Аналогичные результаты исследования сложного комплексного включения приведены на рис. 4.18.

На рис. 4.18а приведены результаты моделирования процессов образования первичных и вторичных жидких, а также вторичных твердых алюминатов кальция в стали (масс.%): [Mg] = 10⁻⁶; [Ca] = 0,007; [Al] = 0,02, а на рис. 4.186 – показана кристаллизация этих первичных и вторичных жидких оксисульфидных включений состава (масс.%): $Al_2O_3 \approx 25$; CaO ≈ 35 ; MgO ≈ 32 ; SiO₂ \approx 7; CaS \approx 0.05. Как следует из сравнения результатов, изображенных на рис. 4.18, все соединения, обнаруженные при исследовании НВ методами рентгеноспектрального микроанализа, интерпретированы с помощью термодинамического моделирования. Заметим, что в этом примере включение имеет форму правильной сферы, так как оно целиком образовано из жидкого оксисульфидного шлака (рис. 4.18а), в котором последовательно кристаллизовались все найденные экспериментально и обнаруженные при моделировании оксиды различного состава и сульфиды кальция (рис. 4.18б).



Рис. 4.18. Изображение НВ и результаты моделирования процессов его образования в жидкой и затвердевающей стали

4.2.1.2. Кластерный анализ для обобщения данных автоматического анализатора частиц

Автоматический анализ частиц (AFA), реализованный методом рентгеноспектрального микроанализа, позволяет объективно оценить состав НВ в стали, при этом исследование большого количества частиц, сопоставимое с количеством, которое обычно участвует при анализе НВ методами оптической микроскопии, дает возможность получать достоверную информацию не только об их количестве и размере, но и об элементном составе каждого из обнаруженных включений. Однако массивы такой информации достаточно сложны и требуют соответствующего объединения включений в группы по признаку близости их химического состава. Эта процедура называется кластеризацией.

Кластеризация – это разбивка множества объектов на непересекающиеся подмножества (кластеры), таким образом, чтобы каждый кластер содержал похожие объекты, а объекты разных кластеров отличались между собой. В нашем случае проведение кластеризации означает разделение включений по принципу близости химического состава. Данный подход позволяет адекватно оценить основные группы НВ, характерные для исследуемого образца. Важным вопросом кластеризации является выбор конечного числа групп, на которые разбиваются неметаллические включения. Минимально это одна группа, в которую входят все найденные включения; максимально это число всех найденных неметаллических включений.

Число групп выбирали, руководствуясь изменением значения искажения. Искажение – это сумма среднеквадратических Евклидовых расстояний между вектором точек и центром кластера, к которому он принадлежит. С увеличением количества кластеров искажение снижается. Выбор числа групп осуществляется в каждом конкретном случае на основе анализа зависимости искажения от числа групп и их компонентного состава. Разделение включений на группы завершается, когда оно не приводит к появлению кластеров, заметно отличающихся по составу друг от друга.

Исследовали образец рельсовой стали, вырезанный из поперечного темплета непрерывнолитой заготовки прямоугольного сечения 300x360 мм для железнодорожных рельсов. Образец вырезали из наиболее загрязненного неметаллическими включениями центрального сечения заготовки, чтобы оценить все многообразие HB, оставшихся в готовой стали. Состав стали (масс.%): C - 0.82; Mn – 0.84; Si – 0.38; Ti – 0.008; Al – 0.005; Ca – 0.003.

Оценку загрязнённости исследуемого металла неметаллическими включениями проводили методом автоматического анализа частиц с использованием РЭМ Aspex Explorer. Для термодинамического моделирования использовали коммерческий программный пакет Fact Sage с базами данных FACT, FToxid, SGTE.

Результаты обработки базы данных, полученной после автоматического анализа частиц с помощью программного обеспечения Thixomet NI, приведены в табл. 4.3.

Большая часть НВ представляет собой сульфиды марганца. Остальные НВ – оксиды, состоящие преимущественно из оксидов алюминия и других сложных оксидов, содержащих алюминий, кальций, кремний и титан. Все включения по химическому составу объединены в кластеры (табл. 4.3), где элементы расположены в порядке убывания: 1) преимущественно оксиды Al-Ca-Si-Mn-S-O, 2) преимущественно сульфиды Mn-S-Al-Ti-O; 3) окси-сульфиды Mn-S-O; 4) НВ системы Ti-O-N.

Для каждого из 634 найденных НВ по известному элементному составу по методике, описанной выше в разделе 4.1.3, рассчитан состав оксидов. Далее найден средний состав каждого кластера (табл. 8.3).

Таблица 4.3

Элементный состав НВ		Состав НВ, масс.% без кис- лорода и азота	Термическая природа	
1	Al-Ca-Si-Mn-S-O	43-20-14-13-6	Первичные и вторичные	
2	Mn-S-Al-Ti-O	44-28-13-11	Третичные первой поло- вины затвердевания	
3	Mn-S-O	59-39	Третичные второй поло-	
4	Ti-Mn-O(N)	61-22	вины затвердевания	

Кластерный анализ позволяет обобщенно оценить все многообразие неметаллических включений, формирующихся при выплавке, разливке и кристаллизации стали, но для осмысленного совершенствования технологии производства необходимо знать, при какой температуре и при каких концентрациях реагентов происходит формирование тех или иных НВ. Для решения этой задачи проводили термодинамическое моделирование.

Равновесная концентрация кислорода для исследуемой стали при температуре 1550°С, определенная расчетом, составляет

8 ppm. Однако содержание кислорода в готовой стали, найденное экспериментальным методом восстановительного плавления в аргоне, составляет 35 ppm. Этот суммарный кислород (растворенный в стали и связанный в НВ) использовали в дальнейших расчетах.

На рис. 4.19 приведен пример расчета процесса образования НВ. При начальной концентрации кислорода [O] = 35 ppm при 1550 °С образуются первичные, а при последующем охлаждении жидкой стали – вторичные НВ. Наряду с оксидом алюминия, образуются жидкие оксисульфидные включения (рис. 4.19*a*), из которых при охлаждении ниже 1550°С выделяются твердые оксиды и сульфиды (рис. 4.19*б*). Именно такие сложные комплексные включения, объединенные в кластеры, были обнаружены в готовой стали.

Кластер Al-Ca-Si-Mn-S-O. При температуре 1550°С образуются первичные НВ оксида алюминия и жидкий оксисульфидный раствор (рис. 4.19а). Отметим, что в исследованной стали практически отсутствуют включения чистого Al₂O₃, что связано с их активным удалением, а также растворением при коалесценции с жидкими оксисульфидными включениями при внепечной обработке стали. При дальнейшем охлаждении жидкой стали продолжают выделяться вторичные включения такие же по составу, как первичные, а из жидких шлаковых включений кристаллизуются твердые соединения: Al₂O₃, CaO·Al₂O₃·SiO₂, MnO·Al₂O₃, MnS, CaS, $6CaO \cdot Al_2O_3$ (puc. 4.196). Все эти соединения обнаружены экспериментально в составе кластера (табл. 4.3): 50%Al₂O₃, 15% CaO, 15% SiO₂, 7%MnO, 5% MnS, 4% CaS. Незначительное количество MgO, обнаруженное в НВ кластера Al-Ca-Si-Mn-S-О, связано с образованием магнезиальной шпинели при восстановлении магния из футеровки при раскислении стали алюминием.

Кластер Мп–S–Al–Ti–O. При затвердевании стали кислород, сера и другие элементы ликвируют, обогащая жидкую часть дендритной ячейки и стимулируя процесс образования третичных оксидов титана и сульфидов марганца (рис. 4.19*a*). Эти HB вместе с не успевшими удалиться при внепечной обработке оксидами алюминия образуют кластер Mn–S–Al–Ti–O: 19% Al₂O₃, 19% TiC_xO_yN_z и (50%MnS+8%FeS) (табл. 4.3).



Рис. 4.19. Результаты моделирования НВ в стали (масс.%): C – 0,82; Mn – 0,84; Si – 0,38; Ti – 0,008; Al – 0,005; Ca – 0,003

Кластеры Mn–S–O и Ti–Mn–O(N). Ко второй половине затвердевания (T = 1425 °C, рис. 4.19*a*) доля FeS в составе MnS–FeS повышается до 17%, поэтому эти HB объединены в новый кластер Mn–S–O (табл. 4.3), а в самом конце затвердевания оксикарбонитриды титана (рис. 4.19*a*) составляют основу кластера Ti– Mn–O(N) (табл. 4.3).

Все найденные в стали и изображенные на тройной диаграмме Al-Mn-S составы HB (рис. 4.20) выстраиваются в линию, соединяющую угол «Al», с точкой, соответствующей сульфиду марганца на оси Mn-S. Эволюция состава при снижении температуры начала образования HB развивается от кластера Al-Ca-Si-Mn-S-O в жидкой стали до кластера Mn-S-Al-Ti-O в первой половине затвердевания и, наконец, к включениям системы Mn-S-O+Ti-Mn-O(N) во второй половине затвердевания стали.



Рис. 4.20. Эволюция состава НВ в жидкой и затвердевающей стали

На рис. 4.21 изображены результаты совместного анализа состава и размера образующихся НВ разной температурновременной природы.



Рис. 4.21. Состав и размер НВ разной температурно-временной природы

Вблизи температуры ликвидус размер образующихся HB минимальный, так как они были вморожены в первых кристаллы твердой стали сразу, как только образовались, поэтому не успели вырасти. При дальнейшем медленном затвердевании в жидкой части дендритной ячейки были все условия для роста HB: примеси ликвируют и достаточно времени для роста в основном сульфидов, так как именно марганец и, особенно, сера больше других элементов накапливаются в междендритном пространстве. Размер первичных и вторичных неметаллических включений снижается по мере снижения температуры начала их образования, при этом содержание серы в их составе растет. Действительно, более высокотемпературное образование этих включений предполагает их больший размер за счет роста и коагуляции НВ в жидкой стали.

Таким образом, показаны возможности автоматического анализа частиц для создания баз данных НВ и предложена методика обработки этой базы для выявления кластеров НВ, объединенных по принципу близости химического состава.

Разработанные методы могут быть использованы для совершенствования технологии раскисления и модифицирования стали, а дальнейшее накопление данных по кластеризации НВ в различных сталях при различных схемах ее раскисления может послужить основой для разработки нового классификатора НВ.

4.3. Управление процессами образования неметаллических включений в стали

Покажем на конкретных примерах, как можно использовать изложенную выше теорию и методику интерпретации НВ в стали для решения задач, возникающих при промышленном производстве стали, а также ответим на вопрос о возможности эндогенного наномодифицирования стальных расплавов в промышленных условиях производства стали.

4.3.1. Устранение дефекта холоднокатаного листа для глубокой вытяжки

Среди дефектов, возникающих при производстве холоднокатаного листа дефект «плена» (рис. 4.22) однозначно трактуется как дефект сталеплавильного производства. Рассмотрим природу образования этого дефекта и его эволюцию по ходу всего металлургического передела от разливки и кристаллизации стали до холодной прокатки листа. Результаты рентгеноспектрального микроанализа позволили установить, что включения, найденные под поверхностью дефекта «плена» (рис. 4.22), можно разделить на два типа: мелкие темносерые оксиды размером 3–10 мкм, в которых до 30 % Al и до 3 % Fe и более крупные светло-серые оксиды размером до 25 мкм, содержащие до 20 % Al и до 20 % Fe (рис. 4.23*a*). Оба типа оксидов, обнаруженных в дефекте, являются продуктами раскисления, образовавшимися на этапе сталеплавильного передела. Это подтверждается близостью состава этих оксидов и состава HB, обнаруженных в образцах, отобранных на более ранних этапах металлургического передела этой стали: в точечной неоднородности сляба на его на малом радиусе (рис. 4.23ε) и в горячекатаном подкате, где включения вытянулись в строчки (рис. 4.23ε).



Рис. 4.22. Внешний вид (*a*) и микроструктура стали под поверхностью дефекта «плена» (*б*)

Из результатов термодинамического расчета равновесия, представленных в виде ПРКМ на рис. 4.24, следует, что ФТСС, отвечающая составу раскисленной стали при концентрации алюминия 0,01-0,04%, расположена в области существования Al₂O₃ (*), т. е. в жидкой стали должны образоваться продукты раскисления, состоящие исключительно из Al₂O₃. Однако в условиях реального производства стали невозможно ввести алюминий в нераскисленный расплав, мгновенно распределив его равномерно по всему объему. В различных локальных точках этого расплава возникают различные сочетания концентраций алюминия и кислорода, включая такие сочетания, которые попадают в область существования герцинита (**). Эти включения, образовавшиеся в условиях локального равновесия в переокисленной стали со «следами» алюминия, под действием конвективных потоков расплава попадают в раскисленный металл, где становятся неравновесными

Казаков А.А.



Рис. 4.23. Неметаллические включения и их состав в дефекте «плена» (a), в горячем подкате (δ) и в точечной неоднородности сляба (e)

В таких областях растворенный в стали алюминий будет восстанавливать железо с поверхности герцинита, и за счет этой реакции адгезия включений mFeO·nAl₂O₃ к расплаву будет настолько большой, что удалить такие включения из металла практически невозможно. Из-за низкой скорости твердофазных реакций степень восстановления железа из соединения mFeO·nAl₂O₃ при прочих равных условиях зависит от их размера: чем больше размер исходного включения герцинита, тем медленнее он восстанавливается до Al₂O₃ и тем устойчивее в расплаве. Действительно, как было отмечено выше, мелкие оксиды со-

держали около 3 % Fe, а содержание железа в крупных включениях достигало 20 %. Напротив, включения, образовавшиеся в раскисленном металле и имеющие состав чистого Al₂O₃, практически не взаимодействуют с расплавом, поэтому плохо смачиваются и легко удаляются при внепечной обработке.



Рис. 4.24. ПРКМ и составы стали в начале (*) и после ее раскисления (**)

Таким образом, образование включений различного состава $m \text{FeO} \cdot n \text{Al}_2 \text{O}_3$ в исследуемых сталях обусловлено ее переокисленностью перед вводом в расплав алюминия, поэтому, если перед присадками алюминия сталь предварительно раскислять, например кремнием, то можно исключить образование включений системы FeO—Al₂O₃.

После внедрения новой технологии внепечной обработки и разливки стали дефект «плена» был практически искоренен из промышленного производства холоднокатаного листа.

4.3.2. Снижение загрязненности неметаллическими включениями трубных сталей

Известна проблема с загрязненностью трубных сталей разного класса прочности, раскисленных силикокальцием. Эти бедные кальцием НВ (рис. 4.25) трудно удалить из жидкого расплава при внепечной обработке и они остаются в готовом металле, значительно снижая его механические свойства.

Включения $6Al_2O_3$ ·CaO и $2Al_2O_3$ ·CaO образуются в условиях недостатка кальция в расплаве (рис. 4.26), а из-за тугоплавкости при коагуляции они плохо спекаются. По этой причине расплав (точка 2 на рис. 4.25), захваченный при неполном спекании конгломерата таких включений, удерживает их в жидком металле за счет капиллярных сил, поэтому удалить такие HB из стали очень сложно.



№ точки	Элементы, масс. %				
	Fe	Al	Ca		
1	96	0	0		
2	96	0	0		
3	0,5	37	18		
4	0,4	37	15		
5	0,6	27	5		
6	1	28	7		

Рис. 4.25. Алюминаты кальция (6Al₂O₃·CaO и 2Al₂O₃·CaO) в трубной стали X70

Как следует из ПРКМ стали (рис. 4.26), необходимо строго определенное соотношение между кальцием и алюминием (на рис. 4.26 эта область отмечена пунктиром), чтобы продуктами раскисления были бы жидкие шлаковые включения, которые легко коалесцируют и удаляются из расплава при внепечной обработке стали.





Рис. 4.26. ПРКМ трубной стали X70 и стратегия совершенствования технологии (отмечено стрелкой) для исключения образования в стали неблагоприятных включений 6Al₂O₃·CaO и 2Al₂O₃·CaO

Для проверки этих рекомендаций было выплавлено 25 тестовых промышленных плавок по новой технологии раскисления, когда $\sum Al/\sum SiCa=1,16$ в отличие от старой технологии, в которой $\sum Al/\sum SiCa=5,54$. На 128 слябах, полученных по новой технологии, определена загрязненность HB. На 122 слябах балл по ГОСТ 1778-70 метод Ш6 (максимально загрязненное поле) не превышал 2,0. Результаты исследований, проведенные по отечественному и зарубежному стандартам (табл. 4.4), показали, что загрязненность стали, полученной по новой технологии, только по силикатам хрупким (CX) уменьшилась в 10 раз.

Таблица 4.4

Загрязненность стали Х70 неметаллическими включениями					
старая те Σ Δ1/Σ S	хнология Са=5.54	новая технология Σ 41/ΣSiCa=1 16			
	Ca-5,54				
ГОСТ 1778,	ASTM 1245, %	ГОСТ 1778,	ASTM 1245, %		
CX		CX			
4,0	0,5	0,5	0,05		

Казаков А.А.



Рис. 4.27. Сравнительный анализ состава и размера НВ в трубной стали X70 по старой (*a*) и новой (*б*) технологии

Кроме того, в стали, полученной по новой технологии, практически отсутствуют грубые (65–100 мкм) оксидные HB, а остаточные концентрации кальция достаточны, чтобы связать серу в CaS (рис. 4.27). Такие HB образовались вместо пластичных при температуре деформации MnS, которые ответственны за формирование нежелательной структурной анизотропии в стали.

4.3.3. Оценка возможности наномодифицирования расплавов эндогенными нитридами

Последние годы многие исследователи пытаются найти место нанотехнологиям в металлургии. Покажем, используя расчетные методы, какие необходимы условия для зарождения и роста эндогенных нитридных включений, при которых в готовых отливках обеспечивается их достаточное количество и дисперсная морфология, необходимые для прямого эффекта упрочнения, подобного тому, который реализуется в классических порошковых дисперсноупрочненных сплавах. Проведем эти исследования на стали 08X18H10 с эндогенными нитридами титана.

Расчет интенсивности образования зародышей неметаллических фаз в стальных расплавах проводят, используя классические уравнения Фольмера для однокомпонентных жидкостей и в силу этого учитывающие только флуктуации энергии. Уточнение, связанное с учетом флуктуации концентраций, показывает, что степень пересыщения, соответствующая началу зародышеобразования, увеличивается в растворах по сравнению с однокомпонентными жидкостями в 1,5–2,5 раза в зависимости от величины межфазного натяжения. Поэтому рассчитаем интенсивность появления зародышей, учитывая только флуктуацию энергии. Такая оценка будет наиболее оптимистичной с точки зрения формирования дисперсной морфологии нитридных частиц в расплаве.

Воспользуемся известной расчетной формулой:

$$I = n' \cdot \left(\frac{\sigma_{M-B}}{k \cdot T}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2 \cdot V}{9 \cdot \pi}\right)^{1/3} \cdot n \cdot \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta G_K}{kT}\right)},$$

где *I* – число зародышей, возникающих в единицу времени в 1m^3 расплава; n' – число атомов на поверхности зародыша критического размера; V = 1/n – объём, приходящийся на 1 атом исходной фазы; k и h – постоянные Больцмана и Планка; $\sigma_{\text{M-B}}$ – межфазное натяжение на границе нитрид-расплав;

Критический радиус сферического зародыша *г*_{*K*}:

$$r_{K} = \frac{2 \cdot \sigma_{M-B} \cdot V_{\text{TiN}}}{\Delta G} ,$$

где $V_{\text{TiN}} = M_{TiN} / \rho_{\text{TiN}} -$ молекулярный объём TiN (M_{TiN} и $\rho_{\text{TiN}} -$ молекулярная масса и плотность TiN); $\Delta G = RT \ln(\alpha) -$ изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль TiN; α – степень пересыщения реагентов, рассчитанная как отношение произведений активностей реагентов, наблюдаемых при образовании зародыша критического размера, к их равновесным значениям).

Тогда с учетом кубической симметрии нитрида титана (параметр решетки $h_P = 4,249 \cdot 10^{-10}$ м) на поверхности зародыша площадью $4 \cdot \pi r_K^2$ разместится *n'* молекул TiN:

$$n' = \frac{S_K}{h_P^2} = 4\pi \cdot \left(\frac{2\sigma_{M-B} \cdot V_{TiN}}{\Delta G \cdot h_P}\right)^2$$

265

Число частиц в единице объёма расплава найдем, зная концентрацию одного из реагентов, связанную в нитриды:

$$n = N_A \cdot \frac{\text{TiN}_{Me}}{M_{\text{TiN}}} = N_A \cdot \frac{\rho \cdot [\text{Ti}]_{\text{TiN}}}{100 \cdot A_{\text{Ti}}},$$

где TiN_{Me} – масса TiN в единице объёма расплава (кг); ρ – плотность стали; [Ti]_{TiN} – концентрации титана в образовавшихся нитридах титана; N_A – число Авогадро.

Изменение энергии Гиббса при образовании зародыша критического размера вычисляется из уравнения:

$$\Delta G_{\max} = \frac{4}{3} \pi \sigma_{M-B} r_K^2 = \frac{16\pi \cdot \sigma_{M-B}^3 \cdot M_{\text{TiN}}^2}{3 \cdot \rho_{\text{TiN}}^2 (\Delta G)^2}$$

Тогда окончательное выражение для расчета интенсивности зарождения нитрида титана в стальном расплаве можно представить в виде зависимости:

$$I = \frac{A}{\left(\Delta G\right)^2} \cdot \exp\left(\frac{-B}{\Delta G^2}\right)$$

где

$$A = 4\pi \left(\frac{2\sigma_{M-B} \cdot M_{\text{TiN}}}{\rho_{\text{TiN}} \cdot h_P}\right)^2 \left(\frac{\sigma_{M-B}}{kT}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{9\pi}\right)^{1/3} \frac{kT}{h} \left(\frac{\rho \cdot [\text{Ti}]_{\text{TiN}}}{100A_{\text{Ti}}}\right) N_A$$
$$B = \frac{16\pi \cdot \sigma_{M-B}^3 \cdot M_{\text{TiN}}^2}{3 \cdot \rho_{\text{TiN}}^2}$$

За малый промежуток времени образуется $I_i \Delta \tau$ зародышей TiN. Рассчитаем изменение массы реагентов в расплаве при зарождении $I_i \Delta \tau$ включений нитрида титана радиусом r_K . В 1 м³ расплава за счет образования таких зародышей из раствора к *i*-моменту времени будет выведено титана:

$$\Delta [\text{Ti}]_{3,i} = I_i \cdot \Delta \tau \cdot \frac{4}{3} \pi r_{k,i}^3 \cdot \rho_{TiN} \cdot \frac{100A_{\text{Ti}}}{M_{\text{TiN}}\rho} \cdot (1 - V_{o\delta,i}), \qquad (4.37)$$

где V_{об,i} – объём зоны обеднения вокруг растущего зародыша.

266

Как было показано выше, в объёме вокруг растущего включения концентрации реагентов релаксируются в течение 1 с. В таких зонах пересыщение по реагентам недостаточно для зарождения, поэтому новых включений здесь не образуется. Использование множителя $(1-V_{ob,i})$ в уравнении (4.37) исключает из рассмотрения объём зон обеднения, где возможно образование новых включений:

$$V_{o\delta,i} = \sum_{j=1}^{N_i} \frac{4}{3} \pi \cdot (10 \cdot r_{k,j})^3 \cdot N_j \quad ,$$

где *N_i* – число включений в *i*-момент времени.

Рассмотрим теперь рост образовавшихся включений. Пусть к *i*-му моменту времени их было уже N_i . Предполагая, что задача имеет сферическую симметрию, найдем радиус объёма вокруг каждого из этих включений:

$$R_{k,i} = \left(\frac{3}{4 \cdot \pi \cdot N_i}\right)^{1/3}$$

Как показали исследования раздела 4.1.1, вокруг каждого *т*го включения радиусом $R_{m,i}$ по координате *r* практически мгновенно (1·10⁻⁴с.) устанавливается стационарное распределение концентраций титана:

$$[\mathrm{Ti}]_{m,i} = -([\mathrm{Ti}]_{k,i} - [\mathrm{Ti}]_{p,i}) \cdot \frac{R_{m,i}}{r} + [\mathrm{Ti}]_{k,i}$$
(4.38)

где $R_{m,i} < r < R_{k,i}$; [Ti]_{k,i} и [Ti]_{p,i} – содержание титана на границе соприкасающихся объёмов вокруг растущих НВ и равновесная концентрация.

Величину *R_{m,i}* найдем, уточняя размер каждого *m*-го включения, начиная со следующего шага по времени после момента его зарождения:

$$R_{m,i} = r_{k,m} + \sum_{\tau_{s,m} + \Delta \tau}^{\tau_i} \Delta R_{m,\tau_i}$$

где $\tau_{3,m}$ – момент времени, при котором состоялось зарождение *m*-го включения. Величину $\Delta R_{m,i}$ рассчитаем из уравнения баланса массы реагента для растущего включения:

$$\Delta R_{m,\tau_i} = \frac{100D_{\mathrm{Ti}} \cdot M_{\mathrm{TiN}} \cdot \left([\mathrm{Ti}]_{k,i} - [\mathrm{Ti}]_{p,i} \right)}{A_{\mathrm{Ti}} \cdot \left(R_{k,i} - R_{m,i-1} \right)} \cdot \Delta \tau \,. \tag{4.39}$$

Найдем общую массу титана в металлическом растворе, распределенную вокруг всех *N_i* включений:

$$M_{\rm Ti} = \sum_{m=1}^{N_i} \left(\int_{R_{m,i}}^{R_{k,i}} 4\pi r^2 [{\rm Ti}]_{m,i} dr \right) \cdot \frac{\rho_{CT}}{100}$$

Подставим в это выражение уравнение (38), тогда после интегрирования имеем:

$$M_{\mathrm{Ti},i} = \frac{\rho_{CT}}{100} \cdot \sum_{m=1}^{N_i} \left(\frac{4}{3} \pi \cdot [\mathrm{Ti}]_{k,i} \cdot (R_{k,i}^3 - R_{m,i}^3) - 2\pi R_{m,i} \cdot ([\mathrm{Ti}]_{k,i} - [\mathrm{Ti}]_{p,i}) \cdot (R_{k,i}^2 - R_{m,i}^2) \right) \cdot \Delta \tau$$

Из уравнения (4.39) найдем изменение массы титана в расплаве $\Delta M_{\underline{T}i,i}$ при изменении его концентрации в металлическом растворе на величину Δ [Ti], учитывая, что величина $\frac{4}{3}\pi R_{k,i}^3 \cdot N_i$ это рассматриваемый объём расплава (1 м³):

$$\Delta M_{Ti,i} = \frac{\rho_{CT}}{100} \cdot \left(1 - 2\pi R_K^2 \cdot \sum_{m=1}^{N_i} R_{m,i} + \frac{2}{3}\pi \cdot \sum_{m=1}^{N_i} R_{m,i}^3 \right) \cdot \Delta[\text{Ti}].$$
(4.40)

Зная поток титана $q_{m,i}$ к поверхности включения $F_{m,i}$:

$$q_{m,i} = D_{\mathrm{Ti}} \cdot F_{m,i} \cdot \frac{[\mathrm{Ti}]_{k,i} - [\mathrm{Ti}]_{P,i}}{R_{m,i}} ,$$

рассчитаем изменение массы титана за счет роста включения:

$$\Delta M_{Ti,i} = \frac{\rho_{CT}}{100} \sum_{m=1}^{N_i} q_{m,i} \cdot F_{m,i} \cdot \Delta \tau =$$

$$\frac{4\pi \cdot D_{\text{Ti}} \cdot \rho_{CT}}{100} \cdot \left([\text{Ti}]_{k,i} - [\text{Ti}]_{P,i} \right) \cdot \sum_{m=1}^{N_i} R_{m,i} \cdot \Delta \tau \qquad (4.41)$$

Составляя баланс масс по уравнениям (4.37), (4.40) и (4.41), рассчитаем изменение концентрации титана в металлическом растворе (Δ [Ti]). Убыль массы титана в металлическом растворе будет компенсироваться увеличением массы нитридных включений при их зарождении и росте:

$\Delta [\mathrm{Ti}]_{\Sigma,i} = \Delta [\mathrm{Ti}]_{\scriptscriptstyle 3,i} + \Delta [\mathrm{Ti}]_{\scriptscriptstyle p,i}$

Полученные соотношения позволяют построить замкнутый алгоритм процесса коллективного зарождения и роста нитридных включений в стальном расплаве. Расчет проводили, задавая достаточно малый шаг по времени так, что соответствующий шаг по температуре не превышал 0,01 К. Термическую кривую рассчитывали по уравнению Гиршовича (4.29) с теми же постоянными, как в разделе 4.1.3.4. Зная температуру жидкой стали, рассчитывали равновесные концентрации реагентов по методике раздела 4.1.2.1. Сравнивая полученные равновесные значения с текущими значениями реагентов, определяли степень пересыщения α , которая является движущей силой процессов зарождения и роста нитридных включений. После расчета изменения концентраций реагентов при зарождении и росте включений расчет продолжали в цикле по времени вплоть до температуры ликвидус стали.

В результате расчета получили распределение HB по размерам к моменту времени, соответствующему температуре ликвидус стали (рис. 4.27), при разных скоростях ее охлаждения.



Рис. 4.28. Влияние скорости охлаждения и поверхностного натяжения расплава на распределение частиц по размерам

269

Исходные данные для расчета были выбраны следующие: - стальной расплав 08Х18Н10, содержащий 0,5 % Ті и 0,013 % N; - межфазное натяжение $\sigma_{M-B} = 0,3 \ Дж/м^2$ и 0,5 Дж/м²; - скорости охлаждения расплава 100, 10, 1 и 0,1 К/с.

Как следует из рассчитанных кривых распределения включений по размерам (рис. 4.28), наиболее вероятный размер нитридов в зависимости от поверхностного натяжения $\sigma = 0,3-0,5$ Дж/м² составляет 0,63–0,85 мкм, 1,8–2,7 мкм, 6,0–8,5 мкм и 22–32 мкм при скоростях охлаждения расплава 100, 10, 1 и 0,1 К/с, соответственно. То есть даже при скорости охлаждения 100 К/с, что характерно для тонкостенного литья в металлический кокиль, размер нитридов будет лишь немного меньше 1 мкм, что несоизмеримо с размером частиц, необходимых для дисперсного упрочнения сплавов.



Рис. 4.29. Влияние скорости охлаждения на средний размер (*a*) и количество включений в стали (*б*)

Проведенные расчеты позволяют ответить на вопрос о принципиальной возможности наномодифицирования стальных расплавов. Такие сплавы должны иметь включения, как в дисперсноупрочненных сплавах, с размером не более 25 нм и средним расстоянием между ними до 150 нм. Рассчитаем скорость охлаждения, при которой реализуется такая морфология нитридов. Экстраполяция обобщенных результатов (рис. 4.29) моделирования на заданные параметры частиц позволила найти такую скорость, которая составила $5 \cdot 10^5$ K/c.

Найденная скорость охлаждения расплава не может быть реализованы в обычных промышленных металлургических агрегатах для массового производства стали. Такие скорости достигаются закалкой расплава при получении гранул или спиннинговании расплава, а также реализуются в современных аддитивных технологиях.

Заключение

Изложена теория процессов образования неметаллических включений в жидкой и затвердевающей стали. Доказана справедливость использования принципов локально-равновесной термодинамики для описания этих процессов. Рассмотрены методики расчета равновесия в системе «расплав-неметаллическая фаза», включая построение поверхностей растворимости компонентов в металле.

Рассмотрены различные варианты математического описания процессов образования НВ в жидкой и затвердевающей стали, включая их моделирование на фоне реальной термической кривой. Последнее позволило описать взаимосвязь процессов образования НВ и формирования дендритной структуры стали, в том числе учетом модифицирующего вклада НВ. Рассмотрена методика прогнозирования химической неоднородности по сечению НВ, которая может быть использована для интерпретации температурно-временной природы сложных комплексных НВ переменного состава.

Показано несовершенство отечественных и зарубежных стандартов для оценки состава НВ в современных сталях. Разработана пошаговая методика интерпретации состава НВ, определенного методами рентгеноспектрального микроанализа. Приведены примеры такой интерпретации для сложных комплексные единичных включений, обнаруженных в реальных сталях. Все соединения, обнаруженные методами рентгеноспектрального микроанализа, интерпретированы с помощью термодинамического моделирования. Новый информационный канал по составу включений наряду с большим количеством анализируемых НВ в
сочетании с методами термодинамического моделирования позволяет восстановить температурно-временную природу включений с учетом всего многообразия сопряженных теплофизических, гидродинамических и физико-химических процессов, протекающих в жидкой и затвердевающей стали.

На примере рельсовой стали показана методика обработки баз данных, полученных с помощью автоматического анализатора частиц. Кластерный анализ позволил обобщить эти базы данных, объединив HB в кластеры по принципу близости их химического состава и температурно-временной природы: 1) преимущественно оксиды Al-Ca-Si-Mn-S-O (первичные и вторичные), 2) преимущественно сульфиды Mn-S-Al-Ti-O (третичные первой половины затвердевания); 3) оксисульфиды Mn–S–O и НВ системы Ti-Mn-O(N) (третичные второй половины затвердевания). Все найденные и изображенные на тройной диаграмме Al-Mn-S составы НВ выстраиваются в линию, соединяющую угол Al₂O₃ с точкой, соответствующей сульфиду марганца на оси Мп-S. Сопоставление найденных составов НВ с результатами термодинамического моделирования позволяет установить природу каждого кластера HB, ассоциируя ее с той или иной стадией металлургического передела. Эта информация необходима для разработки технологических рекомендаций, направленных на повышение чистоты стали по НВ.

Показано, как, используя междисциплинарные знания по термодинамике, анализу изображений, включая новый информационный канал по составу включений, можно решать насущные задачи совершенствования технологии производства стали. Приведены примеры использования изложенной теории процессов образования НВ в стали и методик их интерпретации для решения практических задач, возникающих при промышленном производстве стали.

Выявлены и за счет совершенствования технологии раскисления устранены причины образования дефекта «плена» при производстве холоднокатаного листа. Разработана новая технология раскисления трубной стали, позволившая существенно снизить ее загрязненность НВ. Показано, что в условиях промышленного производства наномодифицирование жидкого расплава эндогенными включениями невозможно: наноразмерные НВ могут образоваться при скорости охлаждения расплава, реализуемом при его спиннинговании, а также в гранульных и аддитивных технологиях.

Контрольные вопросы

- 1. Как можно классифицировать НВ в стали по их температурновременному происхождению и что является мотивацией для образования?
- В чем существо постулата локально-равновесной термодинамики и чем обоснована возможность его применения для описания процессов образования НВ в жидкой и затвердевающей стали?
- 3. В чем состоит метод Вагнера для описания активности реагентов в растворе?
- 4. Проанализируйте ПРКМ системы Fe-0,12%C-O-N-Ti с позиции правила фаз Гиббса.
- 5. Почему вероятность образования в стали НВ уменьшается в ряду: одно, два, три соединения? Почему образование одновременно четырех соединений при локальном равновесии невозможно.
- 6. Прокомментируйте каждую из составляющих закона сохранения, написанных в выражениях (16) и (17).
- Какие ключевые переменные выражений А, В и С (21) и как они связаны с визуализацией процесса образования НВ на рис. 4.6?
- 8. Напишите причинно-следственные связи (блок-схему) сквозного моделирования первичных, вторичных и третичных НВ в стали.
- 9. Объясните поведение фигуративной точки состава при образовании НВ согласно алгоритмической модели.
- Объясните как «работает» уравнение А.Н. Колмогорова для описания процессов самопроизвольного и вынужденного зарождения кристаллов?
- 11. Как учесть роль НВ при моделировании формирования дендритной структуры?
- 12. Объясните поведение кривых на рис. 4.7.
- 13. В чем идея расчета распределения реагентов по сечению НВ?
- 14. Прокомментируйте изменение характера распределения реагентов по сечению НВ на рис. 4.10.

- 15. Прокомментируйте изменение характера распределения реагентов по сечению НВ на рис. 4.11.
- 16. Какова последовательность действий при интерпретации состава НВ, обнаруженных в готовой стали?
- 17. В чем существо кластерного анализа при обработке баз данных, полученных автоматическим анализом частиц?
- Прокомментируйте результаты, изображенные на рис. 4.19 в контексте составов кластеров НВ разного температурно-временного происхождения (рис. 4.20).
- 19. Почему изменяется размер НВ разного состава на рис. 4.21?
- 20. Почему образуются и почему практически не удаляются из стали герцинито-подобные HB?
- 21. Какова природа металлических прослоек в НВ, образующихся в стали, раскисленной силикокальцием?
- 22. Почему бедные по кальцию алюминаты кальция плохо удаляются из жидкой стали и в чем идея технологии «чистой» стали, раскисленной силикокальцием?
- 23. Почему наномодифицирование невозможно в промышленных условиях получения стали?

Список литературы

- Алгоритмическая модель образования неметаллических включений в жидкой и затвердевающей стали. Казаков А. А., Уразгильдеев А. Х., Гусев А. А. // Изв. АН СССР. Металлы. 1989.№ 3. С. 60–65.
- Prognosis and control of phase formation in nitrogen steels/ Kazakov A.A.// High Nitrogen Steels HNS 90. Proceedings of the II International Conference held in Aachen, Germany 10-12 September 1990, P. 104-108.
- 3. Влияние основных реагентов на процессы оксикарбонитридообразования в жидких и затвердевающих сталях типа X18H10T. Казаков А.А., Нгуен Хыу Лыонг//Известия ВУ-Зов. Черная металлургия, 1996.- № 4.- С. 9-14.
- Неметаллические включения и природа дефектов холоднокатаного листа, Часть 1. Дефект "Плена". А. А. Казаков, П.

В. Ковалев, А. Л. Мясников, А. А. Дробинин, С. Д. Зинченко//Черные металлы, 2006.- №2.- С.32-37

- Исследование температурно-временной природы неметаллических включений с целью повышения металлургического качества высокопрочных трубных сталей. А.А. Казаков, П.В. Ковалев, С.В. Рябошук, А.Б. Милейковский, Н.В. Малахов.//Черные металлы, 2009.- №12.- С.5-11.
- Alexander A. Kazakov (2016). Nonmetallic Inclusions in Steel Origin, Estimation, Interpretation and Control. Microscopy and Microanalysis, 22 (Suppl 3), 2016, P. 1938-1939. doi:10.1017/S14319276160
- Kazakov, A., Zhitenev, A., and Ryaboshuk, S., "Interpretation and Classification of Non-Metallic Inclusions," Materials Performance and Characterization, <u>https://doi.org/10.1520/</u> <u>MPC20160040</u>. ISSN 2165-3992.
- Исследование природы неметаллических включений в стали с помощью автоматического анализатора частиц. А.А. Казаков, Д.А. Любочко, С.В. Рябошук, Л.С. Чигинцев//Черные металлы, 2014.- №4.- С.85-90.
- Разработка методики количественной оценки загрязненности низколегированных трубных сталей неметаллическими включениями с помощью автоматического анализа изображений. А.А. Казаков, Д.В. Киселев, С.В. Андреева, Л.С. Чигинцев, С.В. Головин, В.А. Егоров, С.И. Марков//Черные металлы, 2007.- №7-8.- С.24-31.
- Управление процессами образования неметаллических включений при производстве конвертерной стали. Казаков А.А., Ковалев П.В., Рябошук С.В., Жиронкин М.В., Краснов А.В.//Черные металлы, 2014.- №14.- С.91-96.
- Meyer, L., Bühler, H.-E., Heisterkamp, F., Jackel, G. and Ryder, P. L. (1972), Metallkundliche Untersuchungen zur Wirkungsweise von Titan in unlegierten Baustählen. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 43: 823–832.