

О программе «Неметаллические включения»

Очевидно, что расплавленная сталь и содержащиеся в ней жидкие оксидные включения находятся либо в равновесии, либо в состоянии движения к равновесию. Вместе с тем, каждая операция, выполняемая в ходе внепечной обработки (изменение состава стали путем добавки легирующих, раскислителей, шлакообразующих, изменение температуры, или давления над расплавом), смещает координаты «точки равновесия» системы «металл – включения». Поэтому внепечной обработке стали всегда сопутствует трансформация содержащихся в ней включений – изменение их состава и массы (и как реакция на это – дополнительное изменение состава самой стали, из-за перераспределения элементов между металлом и включениями).

Программа «Неметаллические включения» предназначена для моделирования трансформации жидких оксидных включений, а также состава стали в результате реакций раскисления или окисления, «протекающих» после задания Пользователем «новых» для системы «металл – включения» условий (концентрации компонентов в металле, температуры и давления). Под трансформацией подразумевается изменение совокупной массы включений и их химического состава.

Программа позволяет достаточно четко выявлять внутренние взаимосвязи системы жидкий металл – оксидные включения, прослеживая влияние различных параметров на происходящие превращения.

В представленной версии программы не предусмотрено моделирование выделения твердых фаз в жидких включениях и изменения агрегатного состояния включений. Это обстоятельство можно компенсировать совместным анализом полученных расчетных результатов и соответствующих диаграмм состояния.

Модель не учитывает влияние шлака на состав металла, но это возможно с помощью программы «Шлак – металл» на www.steelmaker.ru.

В модель заложено, что жидкий металл изначально имеет некоторое количество оксидных включений, происхождение которых – запутавшийся диспергированный в металле шлак. В представленной версии программы можно выбрать один из трех типов исходных включений:

| Тип | Содержание компонентов в жидком оксидном включении, % (масс.) | | | | | | | |
|-----|---|--------------------------------|-----|------------------|------------------|--------------------------------|-----|-----|
| | FeO | Cr ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO |
| 1 | 33 | 0.5 | 5 | 10 | 0.5 | 2 | 39 | 10 |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 1 | 26 | 1 | 8 | 55 | 8 |
| 3 | 0.5 | 0.5 | 1 | 8 | 1 | 26 | 55 | 8 |

Для других исходных параметров модели предусмотрены следующие интервалы варьирования:

- температура – от 1800 до 1980 К.
- давление – от 0.1 до 1.0 атм.
- содержание элементов в металле:

| | Cr | Mn | Si | Ti | Al | Ca | Mg | C | O | S | N |
|----------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|---------------|---------------|-----------|------------|------------|------------|
| Интервал | 0.005-5.0 | 0.005-3.0 | 0.005-2.0 | 0.0001-0.1 | 0.0001-0.07 | 0.00001-0.005 | 0.00001-0.001 | 0.001-1.0 | 0.0001-0.1 | 0.002-0.04 | 0.002-0.02 |

После ввода исходных параметров и пуска программа рассчитывает перераспределение элементов между оксидными включениями и жидкой сталью в направлении равновесного состояния системы. По завершении счета в таблицах появляются конечные составы оксидных включений и металла, а на графиках – изменение (по ходу итераций): 1) содержания компонентов во включениях, 2) концентраций элементов в металле, 3) массы оксидных включений и других продуктов реакций.

Пример: Зададим параметры для расчета: температуру, давление, тип исходных неметаллических включений и состав металла (рис. 1).

| Исходные параметры | | | | | | | | |
|---|--------|--------------------------------|------|------------------|------------------|--------------------------------|---------|-------|
| | | | min | max | | | | |
| T | K | 1873 | 1800 | 1980 | | | | |
| Давление | атм. | 1 | 0.1 | 1.0 | | | | |
| <input type="checkbox"/> Моделирование без учета реакции [C] + [O] | | | | | | | | |
| Состав жидких оксидных включений, % (масс.) | | | | | | | | |
| Option | FeO | Cr ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO |
| <input checked="" type="radio"/> | 33 | 0.5 | 5 | 10 | 0.5 | 2 | 39 | 10 |
| <input type="radio"/> | 0.5 | 0.5 | 1 | 26 | 1 | 8 | 55 | 8 |
| <input type="radio"/> | 0.5 | 0.5 | 1 | 8 | 1 | 26 | 55 | 8 |
| Хим. состав стали, % | | | | | | | | |
| | | | | | | | min | max |
| Cr | 0.01 | | | | | | 0.005 | 5.0 |
| Mn | 0.09 | | | | | | 0.005 | 3.0 |
| Si | 0.06 | | | | | | 0.005 | 2.0 |
| Ti | 0.001 | | | | | | 0.0001 | 0.1 |
| Al | 0.001 | | | | | | 0.0001 | 0.07 |
| Ca | 0.0001 | | | | | | 0.00001 | 0.005 |
| Mg | 0.0001 | | | | | | 0.00001 | 0.001 |
| C | 0.06 | | | | | | 0.001 | 1.0 |
| O | 0.05 | | | | | | 0.0001 | 0.1 |
| S | 0.01 | | | | | | 0.002 | 0.04 |
| N | 0.005 | | | | | | 0.002 | 0.02 |
| <input type="button" value="Расчет"/> <input type="button" value="Сбросить"/> | | | | | | | | |

Рис. 1. Исходные параметры системы «металл – включения»

После нажатия кнопки «Расчет» программа вычислит последовательными итерациями, в течение нескольких секунд, перераспределение элементов между фазами и покажет результаты: таблицу с конечными составами жидкой стали и оксидных включений (рис. 2), а также графики изменений: состава включений (рис. 3), состава стали (рис. 4), массы включений и газообразных продуктов реакции (рис. 5).

Если окажется, что за один цикл расчета (3500 итераций) система недостаточно приблизилась к равновесию, это будет видно по графикам, можно продолжить моделирование, снова нажав «Расчет».

Дополнительная возможность программы – моделирование без учета связывания кислорода углеродом. Иногда это бывает полезным, поскольку в реальных процессах из-за факторов, не учитываемых обычным термодинамическим расчетом (ферростатическое давление, дополнительные затраты энергии на образование границы раздела металл-газовая фаза) реакция $[C] + [O] = CO$ заметно «подавляется». Этот режим можно реализовать, поставив галочку в окошке напротив надписи «Моделирование без учета реакции $[C] + [O]$ ». После этого программа работает без учета связывания кислорода углеродом (до нажатия кнопки «Сбросить» или выхода из программы).

| Состав жидких оксидных включений, % (масс.) | | | | | | | |
|---|--------------------------------|------|------------------|------------------|--------------------------------|------|------|
| FeO | Cr ₂ O ₃ | MnO | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO |
| 5.46 | 0.12 | 1.19 | 73.6 | 3.65 | 4.03 | 9.20 | 2.64 |

| Хим. состав стали, % | | |
|----------------------|-----------|-----------------|
| | min | max |
| Cr | 0.01 | 0.005 - 5.0 |
| Mn | 0.09003 | 0.005 - 3.0 |
| Si | 0.04545 | 0.005 - 2.0 |
| Ti | 7.348e-05 | 0.0001 - 0.1 |
| Al | 0.0001746 | 0.0001 - 0.07 |
| Ca | 1.431e-05 | 0.00001 - 0.005 |
| Mg | 7.242e-06 | 0.00001 - 0.001 |
| C | 0.05371 | 0.001 - 1.0 |
| O | 0.02348 | 0.0001 - 0.1 |
| S | 0.01 | 0.002 - 0.04 |
| N | 0.005002 | 0.002 - 0.02 |

Рис. 2. Конечный состав жидкой стали и оксидных включений

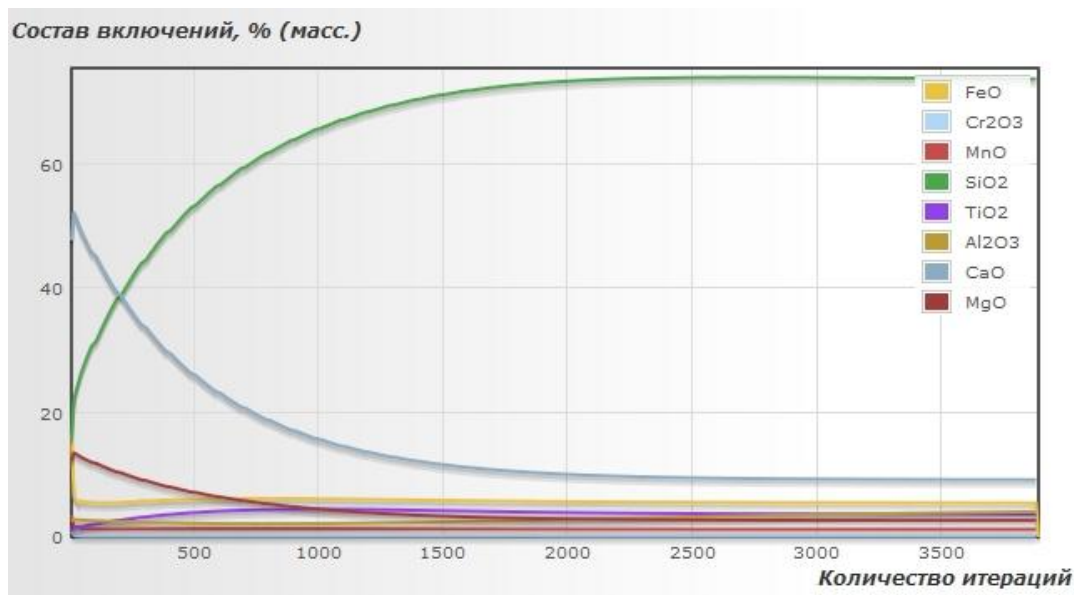


Рис. 3. Изменение состава включений

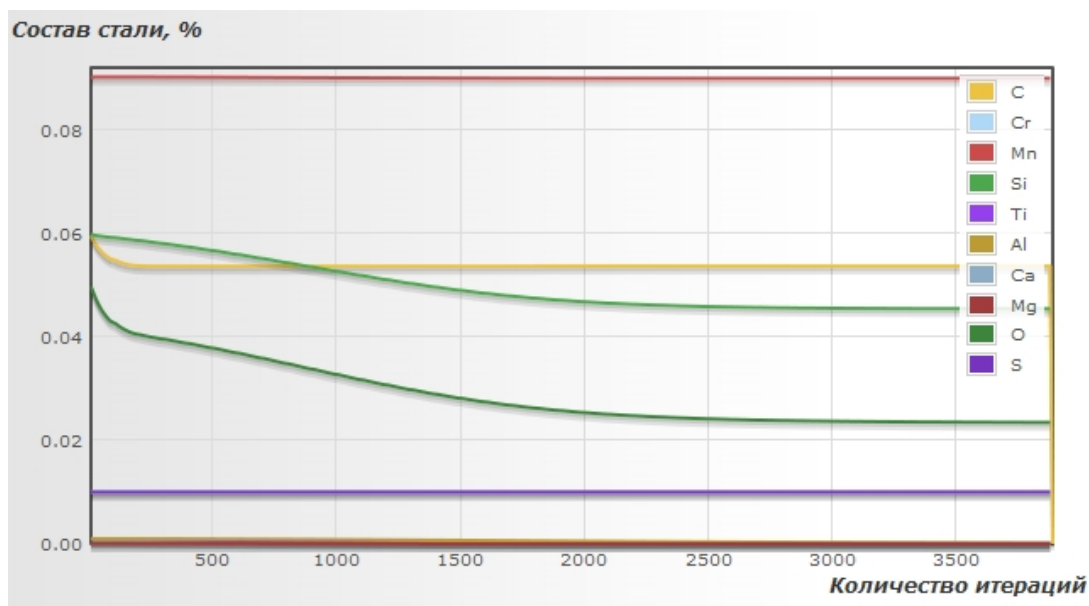


Рис. 4. Изменение состава стали

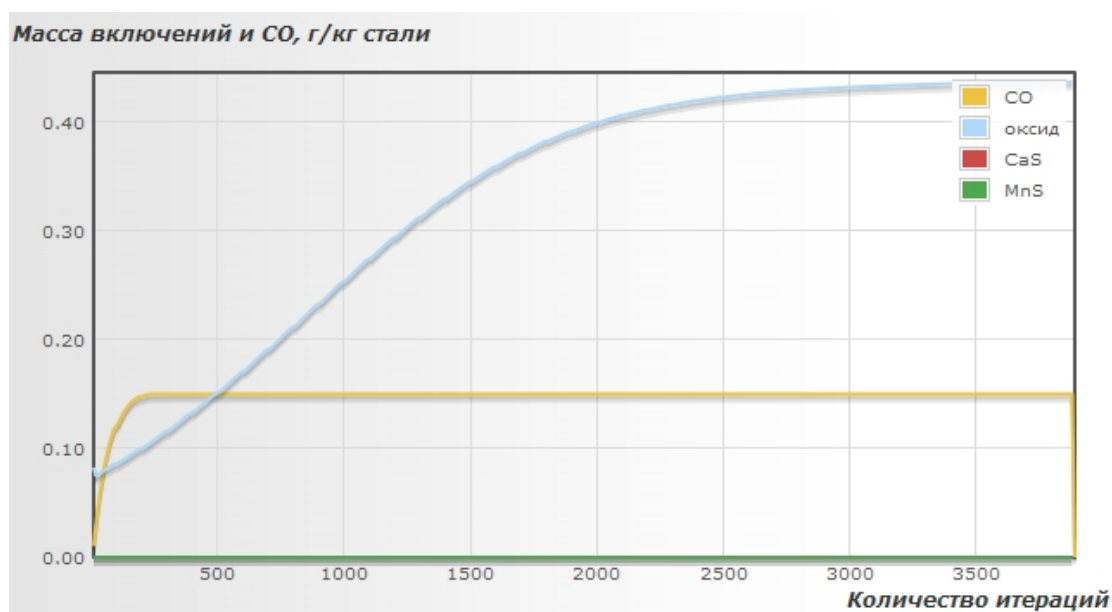


Рис. 5. Изменение массы включений и газообразных продуктов раскисления

О модели

Принятые в модели допущения:

- 1) все элементы в металле распределены равномерно по объему;
- 2) включения неподвижны относительно окружающих их объемов металла и имеют сферическую форму;
- 3) лимитирующей стадией роста (растворения) включений является диффузия в металле элементов к фронту реакции, либо от него.

Движущей силой трансформации жидких оксидных включений является разница между концентрациями компонентов в объеме металла и на границе металл – оксид. Приращение или убыль компонентов во включении пропорциональна соответствующим потокам:

$$J_R = 4\pi r D_{[R]} ([R]^v - [R]^b), \quad (1)$$

где J_R – поток компонента R ,

r – радиус включения,

$D_{[R]}$ – коэффициент диффузии компонента R в жидкой стали,

$[R]^v, [R]^b$ – концентрации компонента R в объеме металла и на фронте реакции.

Концентрация компонента на фронте реакции $[R]^b$ принимается в модели равновесной с оксидной фазой включения текущего состава на каждом шаге итерации.

Для каждого компонента существует свой перепад концентраций между содержанием его в объеме металла $[R]^v$ и концентрацией на фронте реакции $[R]^b$. Значение $[R]^v$ определяется исходным составом металла и последующими итерационными изменениями $\Delta[R]^v$, рассчитываемыми программой с учетом материального баланса перераспределения элементов.

Величину $[R]^b$ на каждом шаге итерации можно найти из закона действующих масс, записанного для соответствующей реакции:

$$a_{[R]^b} = \frac{K_{(R_n O_m)}^{1/n} a_{(R_n O_m)}^{1/n}}{a_{[O]^b}^{m/n}}, \quad (2)$$

зная активность кислорода на фронте реакции $a_{[O]^b}$.

Активность кислорода на фронте реакции однозначно определяется в каждый момент условием квазистационарности протекания массообменных процессов. Это подразумевает сбалансированность потоков компонентов [1], включая поток кислорода, из объема металла к фронту реакции и наоборот, при условии выполнения равенства (2) для всех компонентов одновременно. В формализованном виде это выражается системой уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{[R_1]^b} = \frac{K_1^{1/n_1} a_{(R_1)}}{a_{[O]^b}^{m_1/n_1}} \\ a_{[R_2]^b} = \frac{K_2^{1/n_2} a_{(R_2)}}{a_{[O]^b}^{m_2/n_2}} \\ \dots \\ a_{[R_i]^b} = \frac{K_i^{1/n_i} a_{(R_i)}}{a_{[O]^b}^{m_i/n_i}} \\ \sum n_i J_{R_i} = \bar{m} J_O \end{array} \right. \quad (3)$$

На каждом шаге итерации определяются текущие дискретные приращения массы компонентов жидкого оксидного включения. Соответственно, изменяется и содержание этих компонентов в металле, из условия сохранения материального баланса. Количество необходимых итераций определяется достижением заданного значения допустимого приращения массы компонента за одну итерацию. На графиках, построенных программой, приближение к равновесию характеризуется тем, что кривые концентраций компонентов переходят в параллельные горизонтальные прямые.

Программа рассчитывает систему, состоящую из 11 компонентов: Fe, Mn, Cr, Si, Ti, Al, Ca, Mg, C, O, S. Дополнительно к этим элементам учитывается влияние N на активности, а также влияние температуры – на константы равновесия реакций и коэффициенты активности компонентов в шлаке и металле. Выражения для констант равновесия реакций представлены в табл. 1., параметров взаимодействия в металле – в табл. 2.

Таблица 1

Выражения для констант равновесия

| Реакция | lgK | Источник |
|----------------------------|--------------------|----------|
| $(FeO) = [Fe] + [O]$ | $-6320/T + 4,73$ | [2] |
| $(MnO) = [Mn] + [O]$ | $-12175/T + 5,45$ | [3] |
| $(Cr_2O_3) = 2[Cr] + 3[O]$ | $-37828/T + 16,51$ | [2] |
| $(SiO_2) = [Si] + 2[O]$ | $-30225/T + 11,56$ | [2] |
| $(TiO_2) = [Ti] + 2[O]$ | $-30365/T + 10,18$ | [2] |
| $(Al_2O_3) = 2[Al] + 3[O]$ | $-58320/T + 18,02$ | [2] |
| $(CaO) = [Ca] + [O]$ | $-34100/T + 12,5$ | * |
| $(MgO) = [Mg] + [O]$ | $-22550/T + 6,54$ | [4] |

* - Получено на основе коррекции выражения $lgK_{(CaO)}$ [2] с учетом собственных фактических данных о составе алюминатов кальция и стали.

**Параметры взаимодействия первого порядка $e_i^j \cdot 100$ в железе
при 1873 К [2 –5]**

| $i \backslash j$ | Mn | Cr | Si | Ti | Al | Ca | Mg | O | C | N | S |
|------------------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|-----|------|-------|
| Mn | | | 6 | -5 | | | | -7,2 | -7 | -9,1 | -3,6 |
| Cr | | -0,03 | -0,43 | 5,9 | 2,3 | | | -14 | -12 | -19 | |
| Si | 3 | | * | | 5,8 | -6,7 | | -23 | * | | |
| Ti | 1,7 | 1,58 | | 1,3 | 12,9 | | | -112 | -64 | -154 | -11 |
| Al | | 1,2 | 0,56 | 8 | * | -4,7 | | -160 | 9,1 | -53 | |
| Ca | | 2 | -9,7 | | -7,2 | | | -350 | -34 | | -33,6 |
| Mg | | 5 | -9 | -51 | -12 | | -8,5 | -301 | -24 | | |
| O | -2,1 | -4,1 | -13,3 | -37 | -96 | -141 | -198 | -17 | -45 | 5,7 | -13,3 |
| C | 1,2 | -2,4 | * | | 4,3 | | | -34 | * | | |
| N | | -4,6 | 4,7 | | * | | | 0,05 | | | |
| S | -2,1 | | 6,3 | -7,2 | 3,5 | | | -27 | 11 | | |

* Приложение к табл. 3:

$$e_{Si}^C = 380/T - 0,023; e_{Si}^{Si} = 34,5/T + 0,089; e_{Al}^{Al} = 63/T + 0,011; e_C^C = 158/T + 0,0581;$$

$$e_C^{Si} = 162/T + 0,008; e_N^{Al} = 859/T - 0,487; e_N^{Ti} = -4070/T + 1,643;$$

$$e_S^{Cr} = -94,2/T + 0,0396; e_S^S = 233/T - 0,153.$$

Для учета влияния температуры на параметры взаимодействия элементов в железе используется выражение, полученное из теории квазирегулярных растворов [5]:

$$e_{i(T)}^j = [(2557/T) - 0,365] e_{i(1873)}^j .$$

Активности элементов в оксидной фазе (включениях) определяются по теории коллективизированных электронов А.Г. Пономаренко [5], в стали – по Вагнеру.

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967, 492 с.
2. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. – М.: *Металлургия*, 1993. – 144 с.
3. Михайлов Г.Г., Чернова Л.А. Термодинамический анализ раскисления коррозионностойкой стали X18H10T кальцием и барием/ *Известия вузов. Черная металлургия*. 1991, № 12. с. 37 – 39.
4. Михайлов Г.Г. Влияние магния на фазовые превращения в жидкой стали/ *Электрометаллургия*. 2004, № 5. с. 11 – 18.
5. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: *Металлургия*, 1987, 272 с.