

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

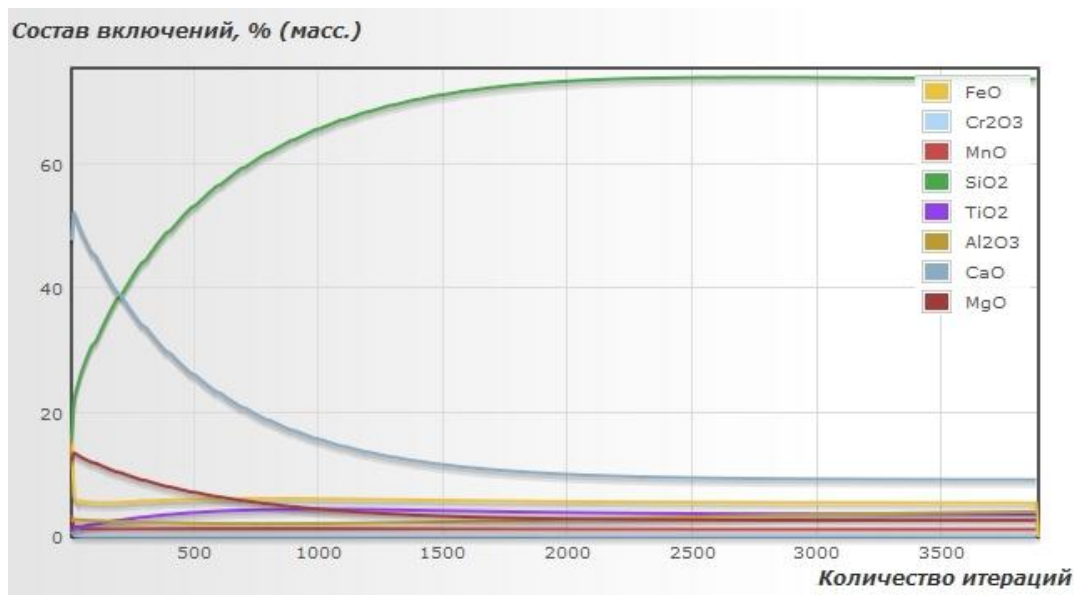


Рис. 3. Изменение состава включений

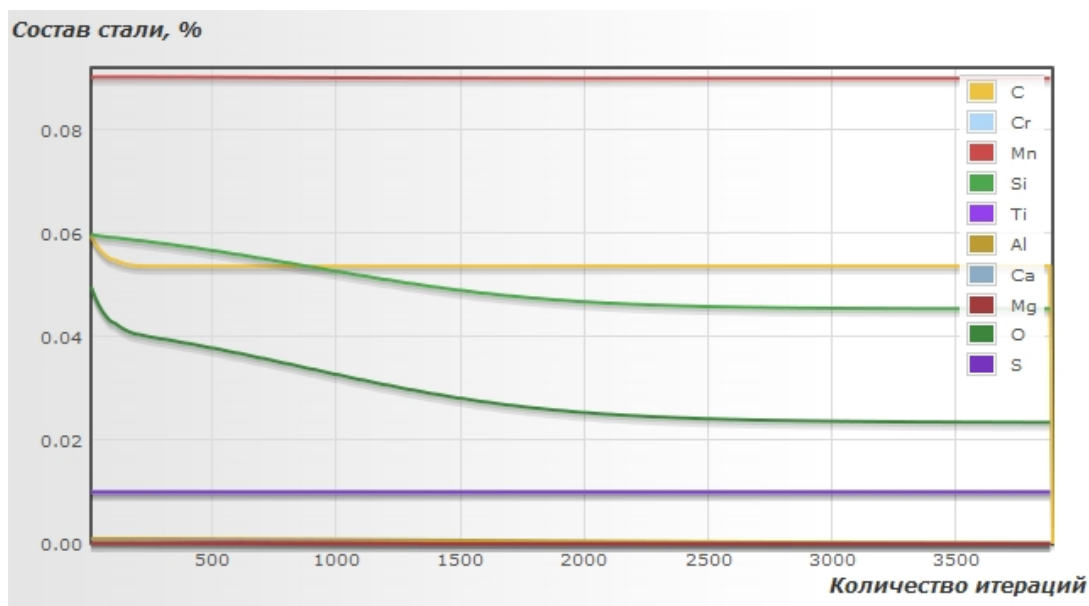


Рис. 4. Изменение состава стали

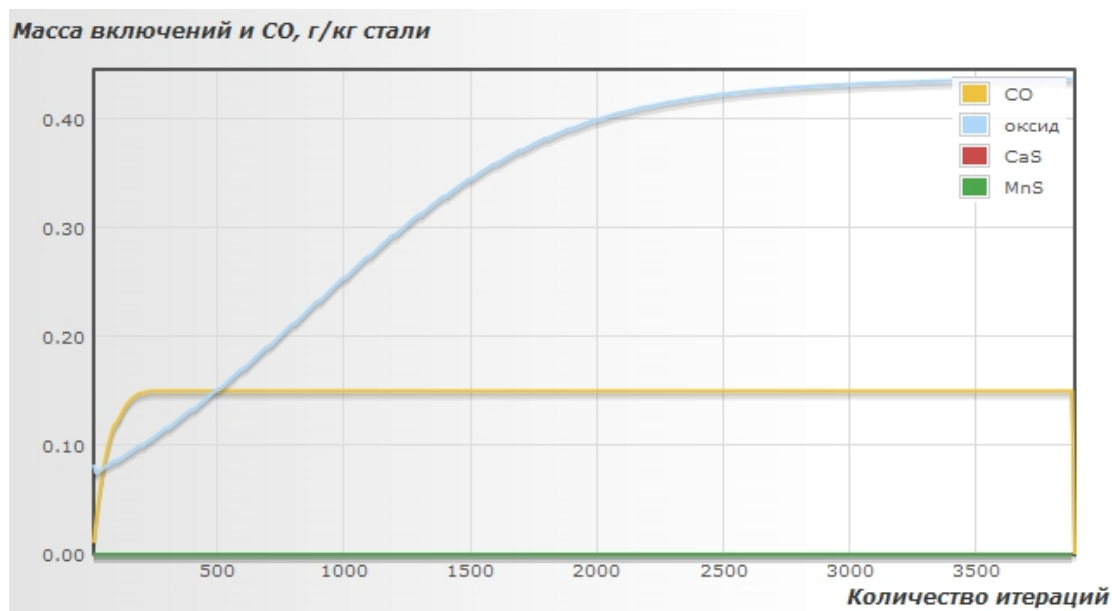


Рис. 5. Изменение массы включений и газообразных продуктов раскисления

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.