



The results of development of the melts crystallization theory with regard for inoculators influence on structure forming of ingots and metal blocks are given.

Ю. А. САМОЙЛОВИЧ, НПП «ПЛАТАН», В. И. ТИМОШПОЛЬСКИЙ, И. А. ТРУСОВА, БНТУ

УДК 621.746.5

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ТРАНСКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТАЛИ ПУТЕМ ЕЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКЕ. СООБЩЕНИЕ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТОРМОЖЕНИЯ РОСТА СТОЛБЧАТЫХ КРИСТАЛЛОВ

В работах [1–5] доказано, что при непрерывном литье стали интенсивное развитие зоны столбчатых кристаллов (зоны транскристаллизации) нежелательно. Это обуславливает необходимость разработки методов управления процессом транскристаллизации с целью сокращения зоны столбчатых кристаллов в пользу развития зоны равноосных кристаллов.

В металлургической практике отмечено, что присутствие в исходном расплаве стали некоторых химически активных элементов, способствующих образованию новых центров кристаллизации, приводит к сокращению зоны столбчатых кристаллов в стальных отливках и развитию зоны равноосных кристаллов. В классической монографии Ю. А. Нехендзи [6] этот эффект описан следующим образом: «Введение в жидкий металл каких-либо элементов, вызывающих образование зародышей, является, по существу, процессом инокуляции металла («затравки» в процессе кристаллизации). Эти элементы называются инокуляторами. Правильное проведение инокуляции может вызвать резкое измельчение зерна стали». В работе [7] предпринята попытка дать истолкование механизма действия инокуляторов на процесс кристаллизации стали.

Весьма наглядный пример подавления зоны транскристаллизации в хромистой стали, содержащей избыточное количество алюминия и азота, приводится в ранней работе А. М. Самарина с соавторами [8]. Развивая представленную в [8] идею микролегирования стали введением в расплав стали азота, установлено, что азот, введенный в сталь при ее выплавке, парализует транскри-

сталлизацию [9]. Подавление столбчатой кристаллизации путем добавки в расплав некоторых легирующих элементов, например церия и циркония, отмечено в работе [10].

Одним из наиболее существенных постулатов теории модифицирования является утверждение о том, что причиной подавления транскристаллизации в стальных отливках при введении химически активных элементов является возникновение в охлаждаемом расплаве множества дополнительных центров кристаллизации (инокуляторов), обладающих высокой тугоплавкостью и стимулирующих возникновение мелкодисперсной литой структуры слитков и заготовок.

В настоящей работе приведены результаты развития теории кристаллизации расплава с учетом воздействия инокуляторов на формирование структуры слитков и заготовок, при этом основное внимание уделено исследованию условий существования в охлаждаемом расплаве нитридов титана как наиболее часто применяемых на практике с целью упрочнения конструкционной стали.

Обобщение постановки задачи основано на использовании следующих предположений:

- в сечении непрерывнолитой заготовки выделяется элемент охлаждаемого расплава, который содержит две группы кристаллов – столбчатых и равноосных (глобулярных), появление которых обусловлено введением в расплав мелкодисперсных частиц инокулятора;

- скорость роста столбчатого кристалла определяется величиной локального переохлаждения $\Delta T = 1808 - 78C(x, y, t) - T(x, y, t)$ в точке на верши-

не кристалла в соответствии с линейной зависимостью

$$V = A_0 \Delta T, \quad (1)$$

где A_0 – эмпирическая константа;

• суммарный объем равноосных кристалликов в контрольном элементе расплава зависит от количества введенных в расплав частиц инокулятора в соответствии с известной формулой Колмогорова:

$$V_s = V_0 \left\{ 1 - \exp \left[-\beta N_0 \left(\int_{t_0}^t R dt' \right)^3 \right] \right\}, \quad (2)$$

где N_0 – объемная плотность частиц инокулятора (шт./см³); β – коэффициент формы равноосных кристалликов, растущих на инокуляторах ($\beta = 4\pi/3$ для кристаллов сферической формы); R – линейная скорость роста равноосных кристаллов; V_0 – объем контрольного элемента охлаждаемого расплава;

• рассматривается кристаллизация бинарного сплава Fe + D, где D – дополнительный компонент сплава, концентрация которого по сечению контрольного элемента расплава определяется формулой [11–13]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + C \frac{1-k}{1-\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (3)$$

где $\psi = V_s/V_0$ – объемная доля равноосных кристаллов; $D = D_L$ – коэффициент диффузии компонента сплава (D) в жидкой фазе; k – равновесный коэффициент распределения компонента в бинарном сплаве.

Расчетный анализ выполнен в предположении о сферической форме глобулярных кристаллов, нарастающих на введенных в расплав частицах инокулятора, при допущении постоянства скорости увеличения радиуса кристалликов ($R = \text{const}$). При указанных предположениях выражение объемной доли равноосных кристаллов принимает вид

$$\psi = 1 - \exp(-\beta N_0 R^3 t^3),$$

что позволяет упростить выражение второго слагаемого правой части уравнения диффузии (3):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + BC(1-k)t^2. \quad (4)$$

Здесь введен коэффициент активности инокулятора $B = 3\beta N_0 R^3 = 4\pi N_0 R^3$ (1/с³) и учтено соотношение $\beta = 4\pi/3$ для кристаллов сферической формы.

Анализ влияния инокуляторов на режим кристаллизации стали выполнен для упрощенной модели взаимодействия охлаждаемого расплава с одиночным столбчатым кристаллом.

Схема модели показана на рис. 1. На двухмерной плоскости X–Y размещается участок охлаждаемого расплава прямоугольной формы размерами 4×15 см. Температурное поле участка определяется решением уравнения нестационарной теплопроводности

$$\rho C_p \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + Q(x, y, t), \quad (5)$$

где ρ , C_p и k – коэффициенты массовой плотности, удельной теплоемкости и теплопроводности ма-

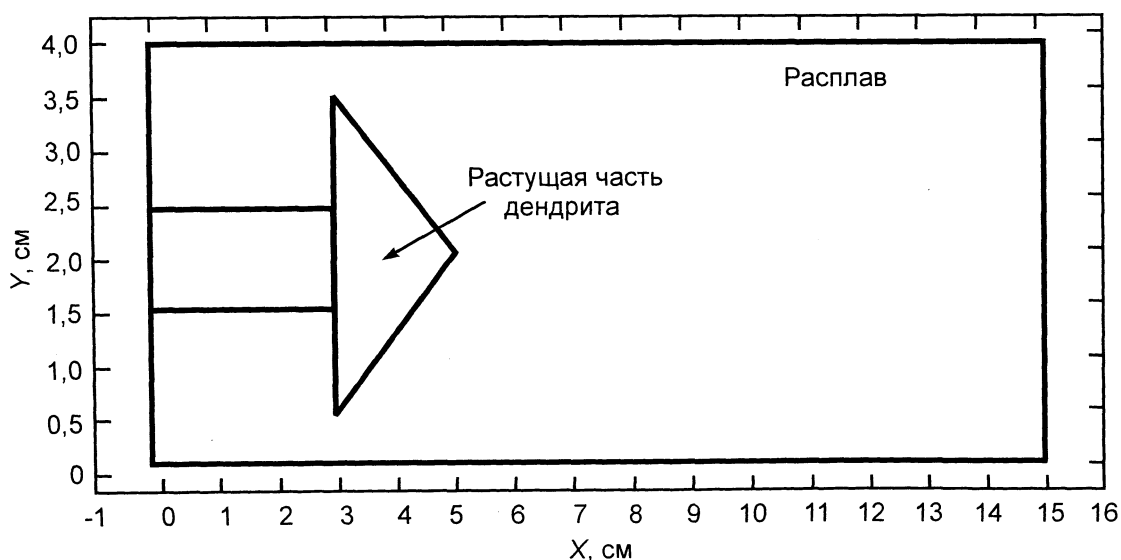


Рис. 1. Схема расположения столбчатого кристалла стреловидной формы в пределах охлаждаемого расплава

териала; $Q(x, y, t)$ – объемная плотность источника теплоты агрегатного превращения, которое выделяется из растущей части дендритного (столбчатого) кристалла. Теплофизические свойства стали приняты равными: $\rho_1 = 6,9 \text{ г/см}^3$, $\rho_2 = 7,1 \text{ г/см}^3$, $C_{p1} = C_{p2} = 0,68 \text{ Дж/(г·К)}$, $L = 268 \text{ кДж/г}$; $D_1 \equiv D_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_2 \equiv D_s = 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $k_1 = k_2 = 0,42 \text{ Вт/(см·К)}$. Индексы 1 и 2 относятся к жидкой и твердой фазам.

Анализ выполнен для малоуглеродистой стали ($C_0 = 0,15\%$), температура начала кристаллизации $T_{лик} = 1796 \text{ К}$, коэффициент распределения $k = 0,2$. Начальная температура расплава $T_{нач} = 1780 \text{ К}$.

Для данной модели протяженность участка расплава вдоль оси X принята достаточно большой (около половины толщины непрерывнолитой заготовки), а растущая часть имеет треугольную форму. Левая граница участка ($X = 0$) взаимодействует с охлаждающей средой, что находит отражение в задании на данной границе граничного условия III рода:

$$-k \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{пов} = \alpha(T_{пов} - T_s), \quad (6)$$

где α – эффективный коэффициент теплопередачи:

$$\alpha = \alpha_k / (1 + \alpha_k l_k / k_2). \quad (7)$$

При непрерывном литье заготовки с постоянной скоростью V_n длина пассивной части дендрита равна $l_k = V_n t$ и выражение эффективного коэффициента теплопередачи примет вид

$$\alpha = \frac{\alpha_k}{1 + (\alpha_k V_n t / k_2)}. \quad (8)$$

Расчеты выполнены при задании параметров $\alpha = 0,05 \text{ Вт/(см}^2\text{·К)}$; $T_s = 773 \text{ К}$, $V_n = 1 \text{ см/с}$ (скорость непрерывного литья заготовки).

Объемная плотность источника теплоты растущей части дендрита принята прямо пропорциональной линейной скорости роста V , которая, в свою очередь, пропорциональна локальному переохлаждению расплава у вершины дендрита в соответствии с принятым соотношением:

$$Q = \rho_2 L A_0 \Delta T^* / l_0, \quad (9)$$

где $l_0 = 2 \text{ см}$ – длина растущей части дендрита.

Граничные условия задачи теплопроводности дополнены заданием условий теплоизоляции боковых граней выделенного участка расплава

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right| = 0 \text{ при } Y = 0, Y = 4 \text{ см } (X = 0-15 \text{ см})$$

и заданием неизменной во времени температуры $T = T_{лик} = \text{const}$ на правой границе участка расплава ($X = 15 \text{ см}$).

Решение уравнения нестационарной диффузии (9) дополняется заданием условий непроницаемости внешних границ участка расплава

$$\left. \frac{\partial C}{\partial n} \right|_{пов} = 0 \quad (10)$$

с учетом выделения излишка примеси (углерода) на растущих гранях столбчатого дендрита в соответствии с формулой

$$\left. \frac{\partial C}{\partial n} \right|_{гр} = C_0(1-k)V = A_0 C_0(1-k)\Delta T^*, \quad (11)$$

где ΔT^* – локальное переохлаждение расплава перед вершиной растущего дендрита.

Наиболее существенная особенность изложенной физико-математической модели роста столбчатого дендрита состоит в учете влияния на рост дендрита введенных в расплав частиц тугоплавкого инокулятора, что учитывается заданием второго слагаемого в правой части уравнения диффузии (4), т. е. выражения $BC(1-k)t^2$, на том участке расплава, куда вводятся частицы инокулятора.

Необходимо отметить, что способ ввода инокулятора играет важнейшую роль в эффективности данного способа улучшения структуры литой заготовки. В принципе возможны три способа ввода частиц инокулятора: под струю сталеразливочного ковша (способ а), в область стопора промежуточного ковша (способ б) и непосредственно в кристаллизатор МНЛЗ (способ в). Очевидно, что ввод лигатуры в виде порошка по первому способу приводит к избыточному расходу лигатуры, поскольку значительное количество частиц порошка смешивается со шлаком плавильной ванны и исключается из потока расплава.

В работе [14] приводится описание нового способа ввода микролигатуры в расплав, основанного на использовании порошковой проволоки диаметром 13 мм, которая направляется в область стопора промежуточного ковша (способ б) либо непосредственно в кристаллизатор МНЛЗ (способ в) с помощью специального трайб-аппарата и направляющей трубы. При таком способе ввода обеспечивается наиболее высокая степень усвоения микролигатуры расплавом, причем использование направляющей трубы позволяет «прицельно» локализовать область распространения микролигатуры, в частности, в осевой зоне непрерывнолитой заготовки, в наибольшей мере нуждающейся в равномерном распределении основных компонентов сплава и посторонних примесей.

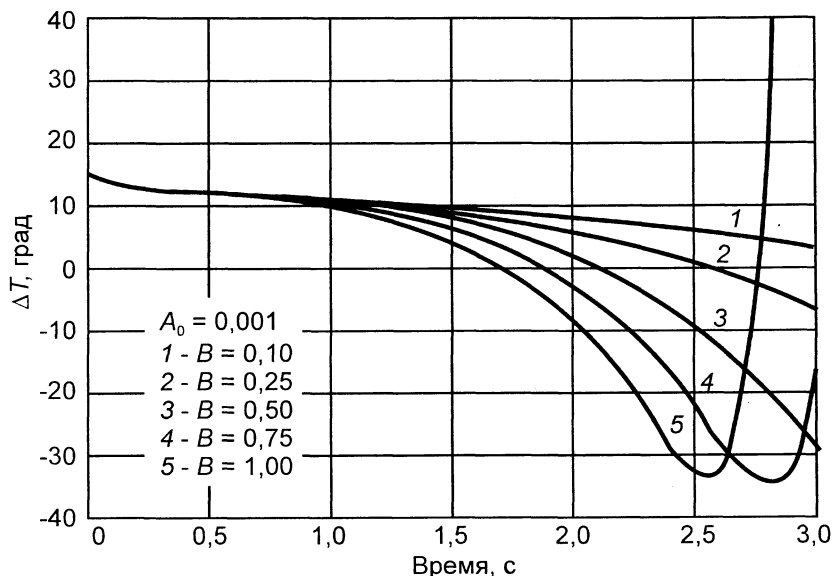


Рис. 2. Изменение во времени локального переохлаждения расплава перед вершиной столбчатого дендрита (ΔT^*) при нескольких значениях коэффициента активности инокулятора (B) в течение 3 с от начала процесса

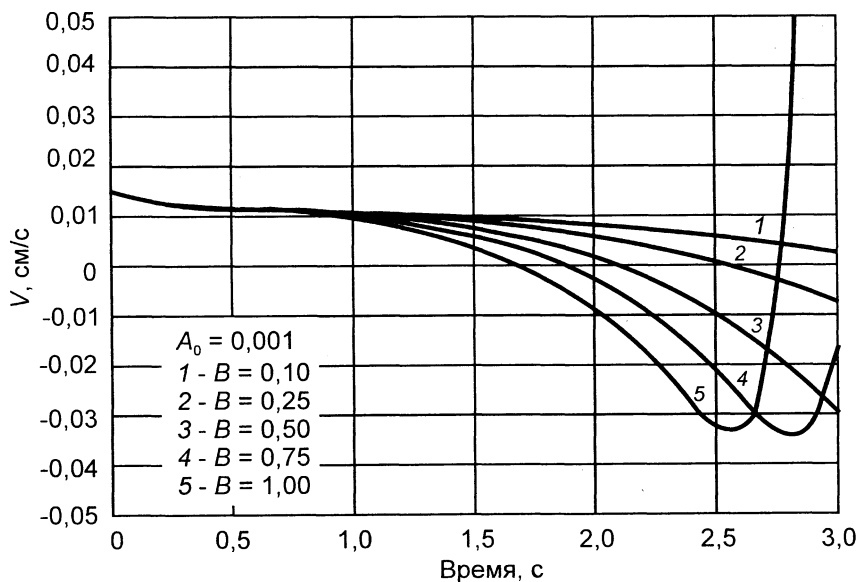


Рис. 3. Изменение во времени скорости роста столбчатого дендрита (V) при нескольких значениях коэффициента активности инокулятора (B) в течение 3 с от начала процесса

Имея в виду указанный «прицельный» способ ввода микролигатуры с помощью порошковой проволоки и направляющей трубы, выделим на участке охлаждаемого расплава полосу шириной 2 см, куда «прицельно» поступает порошковая микролигатура из частиц тугоплавкого инокулятора, характеризуемых коэффициентом активности $B = 4\pi N_0 R^3$ ($1/c^3$). При оценке числовых значений параметра B необходимо знать скорость роста глобулярных кристалликов сплава R и объемную плотность частиц порошка N_0 .

В работе [15] выполнена оценка скорости роста кристалликов в переохлажденном расплаве железа в виде линейного соотношения $R = A \Delta T$, где $A \approx 4 \cdot 10^{-3}$ см/(с·К). Поскольку величина диф-

фузионного переохлаждения обычно не превышает нескольких градусов, скорость роста глобулярных кристалликов при использовании отмеченного параметра Любова – Ройтбурга не должна превышать величину 0,01–0,001 см/с. Объемная плотность частиц порошка N_0 может изменяться в широких пределах, достигая значений 10^7 – 10^9 см $^{-3}$.

С учетом приведенных ориентировочных оценок проведена серия расчетов кристаллизации малоуглеродистой стали согласно приведенной выше физико-математической модели при варьировании коэффициента активности инокулятора $B = 0,01$ – $1,0$ с $^{-3}$. Решение уравнения нестационарной теплопроводности и нестационарной диффу-

зии выполнено методом конечных элементов при разделении расчетной области – участка расплава размерами $4 \times 15 \text{ см}^2$ на 1500–2000 элементов треугольной формы, что обеспечило достаточно высокую точность решения. Результаты расчетов приведены на рис. 2, 3.

Из расчетов следует, что концентрация углерода в полосе шириной 2 см перед вершиной дендрита при исходной концентрации $C_0 = 0,15\%$ достигает через 3 с значений $C_{\text{шах}} = 0,4\%$ при задании $B = 0,1$ либо $C_{\text{шах}} \approx 1500\%$ при задании $B = 1,0$. Очевидно, что такой значительный рост концентрации углерода перед вершиной столбчатого дендрита неизбежно приведет к сильной депрессии диффузионного переохлаждения,

что вызовет торможение роста дендрита. Графики рис. 2, 3 подтверждают это предположение.

На рис. 2 показано изменение локального переохлаждения расплава ΔT^* в точке, расположенной непосредственно перед вершиной дендрита, для нескольких значений активности инокулятора: $B = 0,1\%$, $0,25$, $0,5$, $0,75$ и $1,0\%$. Из рисунка видно, что величина переохлаждения ΔT^* со временем быстро снижается и достигает нулевого значения через 2,6 с при задании $B = 0,25$, через 2,1 с при $B = 0,5$, через 1,7 с при задании $B = 1,0$. Синхронно с локальным переохлаждением расплава ΔT^* изменяется и расчетная скорость роста столбчатого дендрита (рис. 3).

Литература

1. Стальной слиток. В 3-х т. Т. 2. Затвердевание и охлаждение / Ю. А. Самойлович, В. И. Тимошпольский, И. А. Трусова, В. В. Филиппов; Под общ. ред. В. И. Тимошпольского, Ю. А. Самойловича. Мн.: Белорусская наука, 2000.
2. Исследование закономерностей столбчатой и глобулярной кристаллизации при непрерывном литье на радиальных МНЛЗ / В. И. Тимошпольский, Ю. А. Самойлович, С. С. Бродский и др. // Литье и металлургия. 2003. № 2. С. 105–109.
3. Дубина О. В., Самойлович Ю. А., Тимошпольский В. И., Кабишов С. М. Расчет зон столбчатых и глобулярных кристаллов при непрерывной разливке мелкосортных заготовок // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2003. № 4. С. 106–109.
4. Комплексные исследования процессов формирования непрерывнолитых стальных заготовок с целью повышения качества // Литье и металлургия. 2004. № 1. С. 5–11.
5. Тимошпольский В. И., Самойлович Ю. А., Кабишов С. М. Теоретический анализ влияния технологических факторов на процесс затвердевания стальных заготовок при непрерывном литье // Бюл. науч.-техн. и эконом. информ. «Черная металлургия». 2008. № 4. С. 66–73.
6. Нехендзи Ю. А. Стальное литье. М.: Металлургиздат, 1948.
7. Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали. М.: Металлургия, 1976.
8. Самарин А. М., Королев М. Л., Паисов И. В. Влияние азота на хромосодержащие стали // Металлург. 1938. № 11. С. 80–84.
9. Королев М. Л. Азот как легирующий элемент. М.: Металлургиздат, 1961.
10. Крещановский Н. С., Хенкин М. Л., Земмеринг М. Н. Пути повышения механических свойств стального литья // Термическая обработка и свойства литой стали. М.: Машгиз, 1955. С. 88–116.
11. Самойлович Ю. А. Формирование кристаллической структуры отливок в процессе остывания после разливки // Сб. тр. ВНИИМТ «Нагрев и охлаждение стали. Теплотехника слоевых процессов». М.: Металлургия. Вып. 23. 1970. С. 162–173.
12. Самойлович Ю. А., Горяинов В. А., Дистергефт И. М. Комплексная модель кристаллизации отливок из бинарных сплавов // Проблемы стального слитка, М.: Металлургия, 1974. Т. 5. С. 68–76.
13. Стальной слиток. В 3-х т. Т. 1. Управление кристаллической структурой / Ю. А. Самойлович, В. И. Тимошпольский, И. А. Трусова, А. П. Несенчук, А. П. Фоменко; Под общ. ред. В. И. Тимошпольского, Ю. А. Самойловича. Мн.: Беларуская навука, 2000.
14. Улучшение качества структуры осевой зоны заготовки путем обработки микролигатурами при разливке / И. Л. Бродецкий, В. П. Харчевников, А. И. Троцан и др. // Сталь. 2005. № 2. С. 44–46.
15. Любов Б. Я., Ройтбурд А. Л. О влиянии переохлаждения на границе раздела фаз на скорость перемещения фронта кристаллизации в условиях направленного теплоотвода // Кристаллизация и фазовые переходы. Мн.: Изд-во АН БССР, 1962. С. 226–234.