



*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./см<sup>3</sup>);  $\beta$  – 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/с<sup>3</sup>) 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  $\rho$ ,  $C_p$  и  $k$  – коэффициенты массовой плотности, удельной теплоемкости и теплопроводности ма-

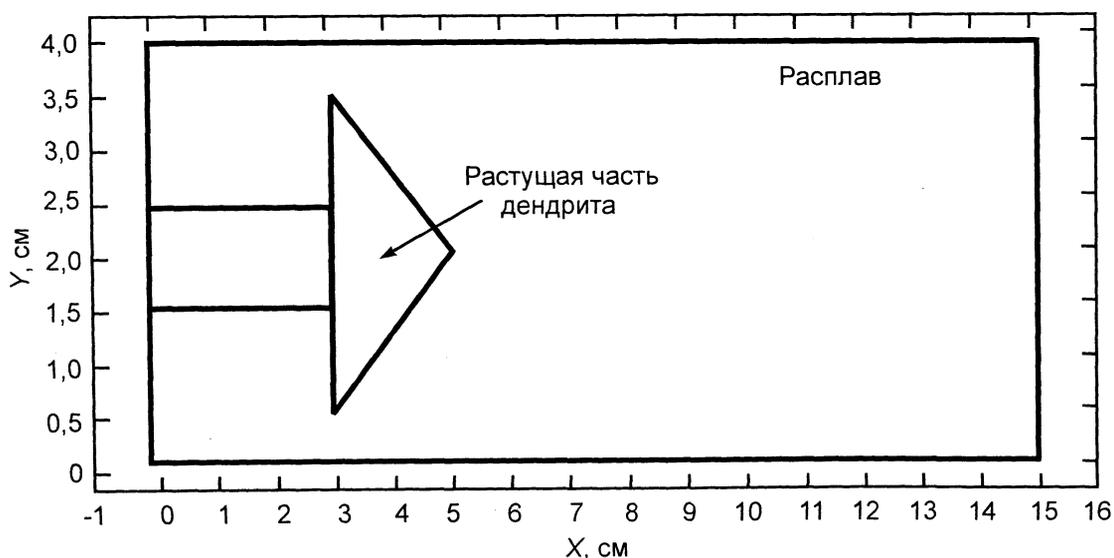


Рис. 1. Схема расположения столбчатого кристалла стреловидной формы в пределах охлаждаемого расплава

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  $\alpha$  – 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

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

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  $\Delta T^*$  – 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.

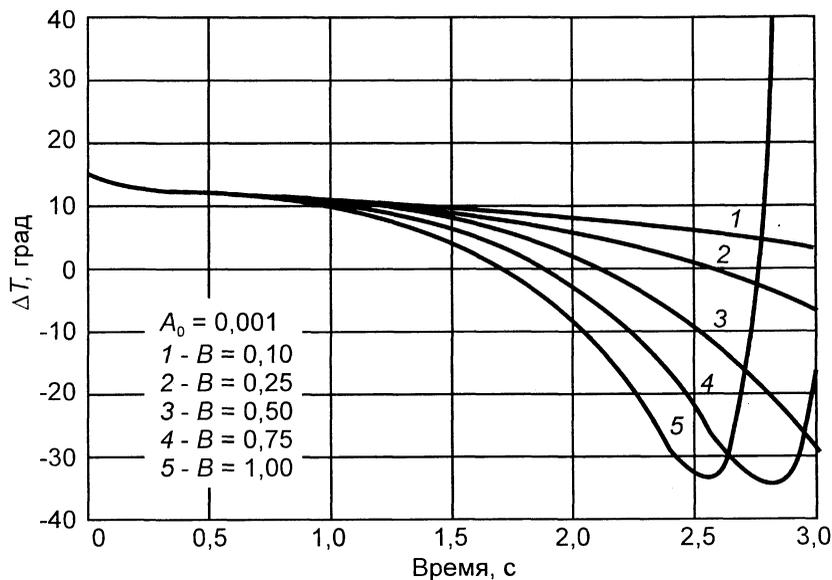


Рис. 2. Изменение во времени локального переохлаждения расплава перед вершиной столбчатого дендрита ( $\Delta T^*$ ) при нескольких значениях коэффициента активности инокулятора ( $B$ ) в течение 3 с от начала процесса

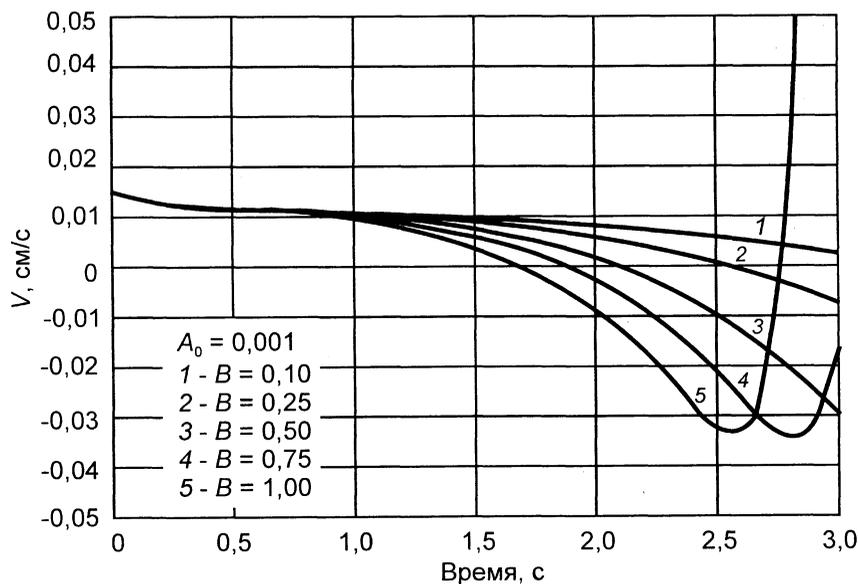


Рис. 3. Изменение во времени скорости роста столбчатого дендрита ( $V$ ) при нескольких значениях коэффициента активности инокулятора ( $B$ ) в течение 3 с от начала процесса

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 – Ройтбурта 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  $\Delta T^*$  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  $\Delta T^*$  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  $\Delta T^*$  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.