

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Приоритетный национальный проект «Образование»
Национальный исследовательский университет**

А. А. Казаков С. В. Рябошук

**ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ
ЭКСПЕРТИЗЫ**

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖИДКОЙ И ЗАТВЕРДЕВАЮЩЕЙ
СТАЛИ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2013

УДК 655.5
ББК 76.17
О 64

Казаков А. А. Основы металлургической экспертизы. Численное моделирование фазовых превращений в жидкой и затвердевающей стали: учеб. пособие / А. А. Казаков, С. В. Рябошук – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 110 с.

Представлены основные принципы расчета равновесия многокомпонентных металлургических систем. Рассмотрены основные группы расчетных методов, их недостатки и преимущества. Приведены алгоритмы для термодинамического моделирования фазовых превращений в жидкой и затвердевающей стали, в том числе с учетом охлаждения и кристаллизации слитка.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по магистерской программе «Управление качеством стали и сплавов» направления подготовки магистров 150100 «Материаловедение и технологии материалов». Оно также может быть использовано при обучении в системах повышения квалификации и в учреждениях дополнительного профессионального образования.

Работа выполнена в рамках реализации программы развития национального исследовательского университета «Модернизация и развитие политехнического университета как университета нового типа, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и надотраслевые технологии мирового уровня с целью повышения конкурентоспособности национальной экономики»

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Казаков А. А., Рябошук С. В.
© Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2013

ISBN

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
1. Методы расчета равновесия многокомпонентных систем, лежащие в основе термодинамического моделирования.....	7
1.1. Метод стехиометрических реакций	9
1.1.1. Равновесие стального расплава с соединением стехиометрического состава.....	10
1.1.2. Равновесие стального расплава с фазой переменного состава, представляющей собой совершенный раствор	14
1.1.3. Равновесие стального расплава с фазой переменного состава, представляющей собой неидеальный шлаковый раствор.....	16
1.2. Метод, основанный на поиске глобального минимума свободной энергии системы	23
1.2.1. Определение энергии Гиббса чистых веществ стехиометрического состава.....	27
1.2.2. Определение энергии Гиббса растворов замещения	33
1.2.3. Определение энергии Гиббса растворов внедрения	35
1.2.4. Определение энергии Гиббса идеальных газов.....	37
1.2.5. Определение энергии Гиббса жидких расплавов.....	38
2. Поверхности растворимости компонентов в металле.....	43
2.1. Построение поверхностей растворимости в металле	44
2.2. Эволюция поверхностей растворимости компонентов в металле	47
3. Термодинамическое моделирование с использованием метода стехиометрических реакций	52
3.1. Балансовая модель расчета массы неметаллических включений в жидкой и затвердевающей стали.....	54

3.1.1. Алгоритм расчета массы первичных включений.....	57
3.1.2. Алгоритм расчета массы вторичных включений.....	59
3.1.3. Алгоритм расчета массы третичных включений	61
3.2. Алгоритмическая модель	64
4. Термодинамическое моделирование на фоне термической кривой	67
5. Термодинамическое моделирование при помощи метода поиска минимума свободной энергии.....	80
5.1. Factsage – программный продукт для термодинамических расчетов	80
5.1.1. История создания.....	81
5.1.2. Главное меню программы	83
5.1.3. Информационные модули	83
5.1.4. Модули по работе с базами данных	84
5.1.5. Вычислительные модули	86
5.1.6. Модули для обработки данных.....	92
5.2. Примеры расчетов, выполненные при помощи Fact sage	93
6. Прогнозирование химической неоднородности по сечению неметаллического включения	96
Библиографический список.....	104
Приложения	105
Приложение 1. Методы решения нелинейных уравнений с одним неизвестным	106
Приложение 2. Методы решения систем нелинейных уравнений с несколькими неизвестными	111

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамическое моделирование играет значительную роль в математическом описании процессов, осуществляемых в металлургических системах, в частности, в жидких и затвердевающих сталях. Информация о термовременной природе образующихся фаз может быть эффективно использована для решения многих задач в металлургии: оптимизации состава шлака, управления составом и количеством неметаллических включений, определения критических точек полиморфных превращений и т.д.

Данное пособие посвящено рассмотрению основных принципов численного моделирования фазовых превращений в многокомпонентных системах для решения задач металлургической экспертизы.

В первой главе описывается решение задачи по определению равновесных параметров многокомпонентных систем. Выделяются две группы расчетных методов и рассматриваются их особенности, недостатки и преимущества.

Вторая глава посвящена вопросу построения поверхностей растворимости компонентов в жидком расплаве (ПРКМ) при помощи методов, рассмотренных в гл.1. Выделяются особенности эволюции ПРКМ в зависимости от состава сплава и температуры.

В третьей главе представлены основные аспекты термодинамического моделирования по методу стехиометрических реакций, в частности, рассматриваются балансовая и алгоритмическая модели расчета.

В четвертой главе представлена балансовая модель расчета массы образующихся включений с учетом теплофизических особенностей охлаждения расплава и его кристаллизации, другими словами, рассматривается принцип моделирования на фоне термической кривой.

В пятой части описывается моделирование при помощи метода, основанного на поиске минимума свободной энергии системы, на примере программы Fact Sage.

Шестая часть пособия посвящена тому, как на основе информации о термовременной природе фаз рассчитать распределение химических элементов по сечению включений.

Пособие предназначено для магистров проходящих подготовку по направлению 150100 «Материаловедение и технологии материалов», изучающих дисциплину «Основы металлургической экспертизы». Предполагается, что студенты знакомы с основными понятиями из физической химии, теории металлургических процессов и теории растворов. По ходу освоения материала студентам будет предложено выполнить термодинамическую модель расчета по представленным в пособии алгоритмам (балансовая, алгоритмическая модели, расчет на фоне термической кривой). Расчеты равновесия по методу, основанному на поиске минимума свободной энергии системы, предлагается выполнять при помощи программы Fact Sage.

1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Стабильное или равновесное состояние системы характеризуется глобальным минимумом одной из функций состояния (энергия Гиббса G , Гельм-Гольца F , энтальпия H , внутренняя энергия U) при заданных определенных термодинамических параметрах [1]. При попадании же в область локального минимума система переходит в метастабильное состояние равновесия.

Для расчетов, связанных с металлургическими системами, удобно использовать *свободную энергию Гиббса* $G = f(P, T)$. В данном случае аналитически условие равновесия выражается следующим образом:

$$G = \min, \quad (1.1)$$

$$dG = 0; d^2G \geq 0; \quad (1.2)$$

В общем виде, полный дифференциал свободной энергии Гиббса определяется, как:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i + \sum z_i F \varphi_i dn_i \dots \quad (1.3)$$

где S - энтропия, Дж·К⁻¹; T - температура, К; V - общий объем, м³; P - давление, Па (атм); n_i , μ_i , z_i , φ_i - количество, моль; химический потенциал, Дж/моль; валентность и электрический заряд (Кл) i -го фазового компонента соответственно.

Уравнения (1.1) и (1.2) лежат в основе двух принципов (методов) количественного описания равновесия многокомпонентных систем – *метод, основанный на поиске глобального минимума свободной энергии системы*, и *метод стехиометрических реакций (классический метод)* соответственно [2].

Разумеется, для поиска равновесия системы может служить и любая другая из вышеуказанных функций состояния. Для определе-

ния дифференциала соответствующей функции используются уравнения Максвелла, причем для этого удобно применять следующий рисунок (рис. 1.1).

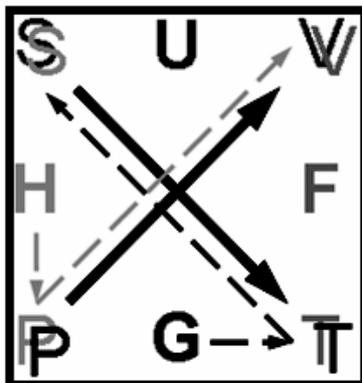


Рис. 1.1. Рисунок, иллюстрирующий зависимости Максвелла

Частная производная функции состояния (на гранях квадрата) по одному из двух параметров (в соседних углах квадрата) равна параметру, графически расположенному в противоположном углу квадрата. Если направление от задаваемого параметра к искомому совпадает с нанесенным на диаграмме, то частная производная берется со знаком «+», если нет, то со знаком «-».

На диаграмме, в качестве примера, определены частные производные энтальпии по давлению и свободной энергии Гиббса по температуре:

$$\frac{\partial H}{\partial P} = V; \quad \frac{\partial G}{\partial T} = -S. \quad (1.4)$$

Тогда дифференциалы функций состояния будут выглядеть следующим образом:

$$dF = -PdV - SdT + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.5)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i, \quad (1.6)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i. \quad (1.7)$$

Рассмотрим особенности расчета равновесия многокомпонентных систем по каждому из методов.

1.1. МЕТОД СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

При заданных значениях температуры и давления уравнение (1.3) принимает вид (в случае, если система не совершает работы в электрическом, магнитном и др. полях):

$$dG = \sum \mu_i dn_i. \quad (1.8)$$

Другими словами, потенциальная энергия системы расходуется на протекание фазовых превращений в системе (на сопутствующий их тепловой эффект, изменение энтропии), при этом:

$$dn_i = \nu_i d\xi, \quad (1.9)$$

где ν_i - количество молей компонента, участвующее в единичном акте физико-химического превращения (причем для реагентов - $\nu_i < 0$, для продуктов реакции - $\nu_i > 0$); ξ - число элементарных актов фазового превращения.

Выбрав стандартное состояние для каждой из фазовых составляющих, выразим их химические потенциалы как:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(a), \quad (1.10)$$

где μ^0 - химический потенциал компонента в стандартном состоянии, Дж/моль; a - активность компонента; R - универсальная газовая постоянная. Стоит отметить, что согласно уравнению (1.10), активность компонентов в стандартном состоянии равняется единице.

Сгруппировав уравнения (1.8), (1.9) и (1.10), с учетом (1.2) получим в случае достижения равновесия:

$$\begin{aligned} dG &= \sum (\mu_i^0 + RT \ln(a_i)) \nu_i d\xi = 0; \\ \sum \mu_i^0 \nu_i &= \Delta G^0 = -RT \sum \nu_i \ln(a_i) = -RT \ln(\prod a_i^{\nu_i}) = -RT \ln(K); \\ \Delta G^0 &= -RT \ln(K), \end{aligned} \quad (1.11)$$

где K - константа химической реакции; ΔG^0 - изменение свободной энергии Гиббса стандартной реакции, Дж/моль.

Таким образом, зная изменение свободной энергии стандартных реакций, протекающих в системе, а также значения коэффициентов

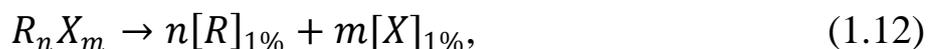
активности участников реакций, можно рассчитать равновесный фазовый и компонентный состав данной системы. Значения ΔG^0 определяются либо при помощи справочных данных и использования правила Гесса, либо экспериментальными методами.

Равновесие всей системы в целом характеризуется достижением равновесия фазовых превращений (химических реакций в частности), осуществляемых в системе. Данный метод расчета основывается на рассмотрении именно отдельных физико-химических процессов, описываемых соответствующими константами равновесия. Сложностью данного метода является то, что для расчета многофазовых областей необходимо решение сложных систем трансцендентных уравнений. Ситуация еще больше усложняется наличием в системе многокомпонентных неидеальных растворов (шлаковые расплавы).

Рассмотрим основные схемы расчета равновесия металлического расплава с одним соединением стехиометрического состава, с фазой идеального раствора, а также с многокомпонентным соединением переменного состава, представляющим собой неидеальный шлаковый расплав.

1.1.1. Равновесие стального расплава с соединением стехиометрического состава

Рассмотрим реакцию диссоциации соединения типа $R_n X_m$ в жидком расплаве на основе железа:



константа равновесия, которой является с одной стороны функцией однозначно определяемой температурой, при которой протекает процесс, а с другой численно равна отношению активностей реагентов и продуктов реакции с учетом их коэффициентов:

$$K = \frac{a_R^n \cdot a_X^m}{a_{R_n X_m}} = \varphi(T). \quad (1.13)$$

Для определения равновесных параметров системы в случае взаимодействия металлического расплава с одной чистой фазой с

одинаковым успехом можно рассматривать как реакцию диссоциации, так и реакцию образования. Реакция диссоциации соединения, в нашем случае, выбирается из соображения удобства записи константы равновесия.

При выборе в качестве стандартного состояния рассматриваемого соединения чистое вещество, а для элементов, растворенных в расплаве - однопроцентный разбавленный раствор, свойства которого описываются законом Генри, получим:

$$a_{R_nX_m} = 1; a_R^n = f_R^n \cdot [R]^n; a_X^m = f_X^m \cdot [X]^m, \quad (1.14)$$

где $f_R, f_X, [R], [X]$ - коэффициенты активности и массовые концентрации соответственно элементов R и X в расплаве.

Прологарифмируем выражение (1.13), с учетом подстановок из (1.14) получим:

$$\lg(K) = n(\lg([R]) + \lg(f_R)) + m(\lg([X]) + \lg(f_X)). \quad (1.15)$$

Коэффициенты активности элементов в расплаве, входящих в состав образующегося соединения, рассчитываются при помощи аппарата параметров взаимодействия Вагнера. Функция $\lg f_i([j])$ раскладывается в полиномиальный ряд Тейлора, члены которого описывают интенсивность взаимодействия компонентов $[i], [j]$ в расплаве. В случае разбавленного раствора достаточно учитывать параметры взаимодействия первого порядка - e_i^j , при увеличении степени легированности расплава необходимо использовать смешанные параметры и параметры второго порядка - r_i^{kj}, r_i^j .

Пусть в состав расплава входит N компонентов (в том числе и компоненты, образующие искомое соединение), тогда выражения для коэффициентов активности элементов $[R]$ и $[X]$ при температуре 1873К, будут иметь вид:

$$\lg(f_R)_{1873K} = \sum_j^N e_R^j \cdot [j]; \lg(f_X)_{1873K} = \sum_j^N e_X^j \cdot [j]. \quad (1.16)$$

Согласно теории регулярных растворов температурная зависимость коэффициентов активности определяется как:

$$\lg(f_R)_T = \frac{1873}{T} \lg(f_R)_{1873K}; \lg(f_X)_T = \frac{1873}{T} \lg(f_X)_{1873K}. \quad (1.17)$$

Уравнения (1.15)-(1.17) составляют основу трансцендентного уравнения, которое при заданных температуре, давлении и составе металлической фазы решается относительно содержания элемента $[X]$. В случае формирования оксидного соединения определяется неизвестное содержание кислорода в жидком расплаве.

Введем следующие обозначения:

$$A = \lg(K) - n \left(\lg([R]) + \frac{1873}{T} \sum_j^{N-1} e_R^j \cdot [j] \right) - m \frac{1873}{T} \sum_j^{N-1} e_X^j \cdot [j]; \quad (1.18)$$

$$B = \frac{1873}{T} (m \cdot e_X^X + n \cdot e_R^X). \quad (1.19)$$

Стоит отметить, что при вычислении сумм входящих в выражение для коэффициента A , суммирование необходимо осуществлять по всем растворенным элементам за исключением искомого элемента X .

Таким образом, для описания равновесного сосуществования жидкой стали с одной фазой стехиометрического состава необходимо решить трансцендентное уравнение типа:

$$F([X]) = -A + m \cdot \lg([X]) + B \cdot [X] = 0; \quad (1.20)$$

где A, B - величины, вычисляемые по формулам (1.18), (1.19) и зависящие от типа образующегося соединения, температуры и состава металла.

Уравнение (1.20) достаточно точно решается при помощи метода касательных (Приложение №1) [8]. В качестве примера на рис. 1.2 представлен график функции $F([O])$ для расчета равновесия стального расплава состава $[Al] = 0,01\%$; $[C] = 0,01\%$ с оксидом алюминия Al_2O_3 .

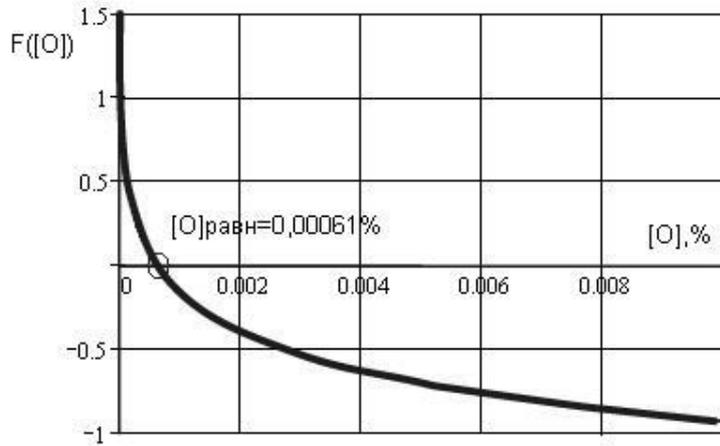


Рис. 1.2. График функции $F([O])$ для расчета равновесия стального расплава в равновесии с Al_2O_3

Точка пересечения кривой $F([O])$ и оси абсцисс соответствует равновесному значению содержания кислорода в стали при данных условиях. Если график ось не пересекает, то трансцендентное уравнение не имеет решения - в данном случае соединения рассматриваемого типа в жидкой стали не образуются.

Для определения равновесного содержания элемента X в стали в случае формирования соединения из любого количества элементов удобно использовать следующие формулы (1.21-1.25):

$$T_1 = \frac{1873}{T}; \quad (1.21)$$

$$S2_i = T_1 \cdot \sum_{j=1}^{N-1} e_i^j \cdot [j]; \quad (1.22)$$

$$S1 = \sum_{i=1}^{N-1} k_i \cdot (\lg[i] + S2_i); \quad (1.23)$$

$$S3 = T_1 \cdot \sum_{i=1}^{N-1} e_X^i \cdot [i]; \quad (1.24)$$

$$S4 = T_1 \cdot \sum_{i=1}^{N-1} k_i \cdot e_i^X + k_X \cdot T_1 \cdot e_X^X, \quad (1.25)$$

где k_i и k_X - стехиометрические коэффициенты перед i -ым элементом и элементом X в формуле соединения соответственно. Суммирование в вышеприведенных формулах ведется по $N - 1$ элементам без учета элемента X .

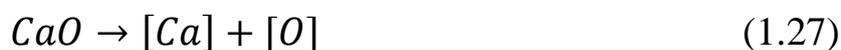
Тогда трансцендентное уравнение $F([X])$, решение которого даст искомый результат, будет иметь следующий вид:

$$F([X]) = k_X \cdot \lg([X]) - A + S4 \cdot [X] = 0, \quad (1.26)$$

где $A = -S1 - k_X \cdot S3 + \lg(K)$.

1.1.2. Равновесие стального расплава с фазой переменного состава, представляющей собой совершенный раствор

В данной главе рассмотрим особенности расчета равновесных параметров взаимодействия стального расплава с совершенным раствором на примере образования включений твердого раствора типа $CaO - MnO - FeO$. Реакция, описывающая данное превращение, рассматривается, как совокупность частных (1.27)-(1.30):



По аналогии со случаем взаимодействия стального расплава с фазой стехиометрического состава, для каждой из реакций (1.27)-(1.29) составляется выражение для константы равновесия (1.13). В виду того, что формирующийся твердый раствор является совершенным, активности его компонентов приравниваются их мольным долям:

$$a_{CaO} = x; a_{MnO} = y; a_{FeO} = z, \quad (1.31)$$

причем

$$x + y + z = 1. \quad (1.32)$$

Далее с каждым уравнением проводятся преобразования, описанные в предыдущей главе. В итоге, для определения равновесного содержания кислорода ($[O]_p$) в расплаве и состава твердого раствора (x_p, y_p, z_p) необходимо решить систему из четырех уравнений. Три уравнения являются трансцендентными, общий вид которых выглядит следующим образом:

$$F([O], x_i) = -A_i + m_i \cdot \lg([O]) + B_i \cdot [O] - \lg(x_i) = 0, \quad (1.33)$$

где A_i, B_i - константы i -ой реакции, аналогичные константам уравнения (1.20).

Выразив из представленных уравнений величины мольных долей компонентов твердого раствора и подставив их в четвертое уравнение системы (1.32), сведем систему к одному трансцендентному уравнению:

$$\sum_i^n [O]^{m_i} \cdot 10^{-A_i+B_i \cdot [O]} = 1, \quad (1.34)$$

где n – количество компонентов образующегося раствора (в нашем случае $n = 3$).

Уравнение (1.34) достаточно эффективно решается при помощи метода деления отрезка пополам (Прил. 1). После определения равновесного содержания кислорода в расплаве, обратным пересчетом уточняются значения мольных долей компонентов, образующих твердый раствор - x_p, y_p, z_p :

$$x_p = [O]_p \cdot 10^{-A_1+B_1 \cdot [O]_p}; \quad (1.35)$$

$$y_p = [O]_p \cdot 10^{-A_2+B_2 \cdot [O]_p}; \quad (1.36)$$

$$z_p = [O]_p \cdot 10^{-A_3+B_3 \cdot [O]_p}. \quad (1.37)$$

Этот принцип расчета также используется в случае выделения в расплаве газообразных продуктов реакции, поскольку свойства реальных газов в первом приближении достаточно точно описываются моделью идеального газа. Для определения равновесных параметров

системы необходимо ввести поправку, связанную с общим давлением ($P_{общ}$) в системе, в коэффициенты A_i (1.18):

$$A_i^{gas} = A_i - \lg(P_{общ}). \quad (1.38)$$

Таким образом, в отличие от случая образования фазы стехиометрического состава в жидком расплаве, при формировании растворов равновесие системы описывается уже системой трансцендентных уравнений с несколькими неизвестными (кислород в стали, состав включения). Однако условие идеальности образующегося раствора позволяет свести систему трансцендентных уравнений к одному и упростить вычисления. Уравнение (1.34) является основным для расчета равновесия стального расплава с идеальным твердым раствором, состоящим из n компонентов.

1.1.3. Равновесие стального расплава с фазой переменного состава, представляющей собой неидеальный шлаковый раствор

При образовании жидких шлаковых включений переменного состава, значения активностей компонентов определяются не так однозначно, как в случае идеальных растворов. Адекватную оценку активностей компонентов шлакового расплава можно сделать при помощи *теории субрегулярных ионных растворов* [3].

Сущность теории состоит в следующем. Предположим, что шлак имеет m сортов катионов. Пусть ε_{ij} - энергия связи катиона i с анионом кислорода в шлаке, если следующий катионный слой заполнен только катионами j . В этом случае среднюю энергию связи катиона i с анионом можно принять с учетом ионной доли соседнего катиона x_j :

$$\varepsilon_i = \sum_{j=1}^m x_j \varepsilon_{ij}. \quad (1.39)$$

С учетом возможности нахождения в «катионной подрешетке» оксидного расплава любого катиона молярная конфигурационная

энергия расплава, содержащего m типов катионов, выглядит следующим образом:

$$E = N_A \sum_{i=1}^m x_i z_i \varepsilon_i = N_A \sum_{i=1}^m x_i z_i \sum_{j=1}^m x_j \varepsilon_{ij}, \quad (1.40)$$

где N_A - число Авогадро; z_i - число анионов кислорода в первой координационной сфере соответствующего катиона i , т.е. среднее координационное число катиона i .

Предположим, что зависимость координационного числа от состава шлака можно аппроксимировать полиномом второго порядка относительно ионных долей катионов [4]:

$$z_i = \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m x_k x_l \alpha_{ikl}. \quad (1.41)$$

Если расплав содержит катионы одного сорта, например, i , то $z_i = \alpha_{ikl}$ - это координационное число катиона в жидком чистом оксиде - компоненте шлака, обозначенном индексом i .

С учетом уравнений (1.40) и (1.41) молярная конфигурационная энергия шлакового расплава имеет вид:

$$E = N_A \sum_{i=1}^m x_i \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m x_k x_l \alpha_{ikl} \sum_{j=1}^m x_j \varepsilon_{ij}. \quad (1.42)$$

Раскрыв суммы и сгруппировав члены, выражение (1.42) можно представить как:

$$\begin{aligned}
E = & \sum_{i=1}^{m-1} x_i E_i + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i^3 x_j Q_{iii} + x_i^2 x_j^2 Q_{iij} + x_i x_j^3 Q_{ijj}) + \\
& + \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m (x_i^2 x_j x_k Q_{iijk} + x_i x_j^2 x_k Q_{ijjk} + x_i x_j x_k^2 Q_{ijkk}) + \\
& + \sum_{i=1}^{m-3} \sum_{j=i+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_j x_k x_l Q_{ijkl}.
\end{aligned} \tag{1.43}$$

Здесь E_i – конфигурационная энергия чистого жидкого шлакообразующего компонента, содержащего 1 моль катионов сорта i , определяемая как:

$$E_i = N_A \sum_{i=1}^m x_i \alpha_{iii} \varepsilon_{ii}; \tag{1.44}$$

Q_{ijkl} – энергетические параметры, аналитические выражения которых достаточно громоздки. В качестве примера, представим некоторые из них:

$$Q_{iii} = N_A (\alpha_{ii} \varepsilon_{ii} + \alpha_{iji} \varepsilon_{ii} + \alpha_{iii} \varepsilon_{ij} + \alpha_{jii} \varepsilon_{ji} - 3\alpha_{iii} \varepsilon_{ii} - \alpha_{jjj} \varepsilon_{jj}); \tag{1.45}$$

$$\begin{aligned}
Q_{iij} = & N_A (\alpha_{ii} \varepsilon_{ij} + \alpha_{iji} \varepsilon_{ij} + \alpha_{ijj} \varepsilon_{ii} - 3\alpha_{iii} \varepsilon_{ii} + \\
& + \alpha_{jji} \varepsilon_{ji} + \alpha_{jij} \varepsilon_{ji} + \alpha_{jii} \varepsilon_{jj} - 3\alpha_{jjj} \varepsilon_{jj});
\end{aligned} \tag{1.46}$$

$$Q_{ijj} = N_A (\alpha_{ij} \varepsilon_{ij} + \alpha_{jji} \varepsilon_{jj} + \alpha_{jij} \varepsilon_{jj} + \alpha_{jjj} \varepsilon_{ji} - \alpha_{iii} \varepsilon_{ii} - 3\alpha_{jjj} \varepsilon_{jj}) \tag{1.47}$$

В настоящее время рассчитать количественно все составляющие параметров Q_{ijkl} не представляется возможным. Однако значения энергетических параметров Q_{ijkl} могут быть найдены по экспериментальным данным. Так, по известным координатам линии ликвидус двойных диаграмм можно найти Q_{iii} , Q_{iij} , Q_{ijj} ; по тройным диаграммам и уже найденным параметрам можно определить параметры

с тройными индексами - Q_{iijk} , Q_{ijjk} , Q_{ijkk} . Величины Q_{ijkl} определяются по диаграммам состояния четверных систем.

Как и в модели регулярных растворов, конфигурационная молярная энтропия субрегулярных растворов определяется как:

$$S = -R \sum_{i=1}^m x_i \ln(x_i); \quad (1.48)$$

Тогда конфигурационная свободная энергия расплава для одного моля катионов имеет вид:

$$\begin{aligned} F = & \sum_{i=1}^m x_i F_i + RT \sum_{i=1}^m x_i \ln(x_i) + \\ & + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i^3 x_j Q_{iiij} + x_i^2 x_j^2 Q_{iijj} + x_i x_j^3 Q_{ijjj}) + \\ & + \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m (x_i^2 x_j x_k Q_{iijk} + x_i x_j^2 x_k Q_{ijjk} + x_i x_j x_k^2 Q_{ijkk}) + \\ & + \sum_{i=1}^{m-3} \sum_{j=i+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_j x_k x_l Q_{ijkl}. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Дифференцируя уравнение (1.49) по ионной доле одного из катионов и умножив полученный результат на число катионов в молекуле оксида (ν_s), можно выразить активность компоненты s в шлаке (a_s):

$$\begin{aligned}
RT\ln(a_s) = & v_s [RT\ln(x_s) + \sum_{i=1}^{s-1} (x_i^3 Q_{iiss} + 2x_i^2 x_s Q_{iiss} + 3x_i x_s^2 Q_{iss}) + \\
& + \sum_{j=s+1}^m (3x_s^2 x_j Q_{sssj} + 2x_s x_j^2 Q_{ssjj} + x_j^3 Q_{sjjj}) - \\
& - 3 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i^3 x_j Q_{iiij} + x_i^2 x_j^2 Q_{iijj} + x_i x_j^3 Q_{ijjj}) + \\
& + \sum_{i=1}^{s-2} \sum_{j=i+1}^{s-1} (x_i^2 x_j Q_{iijj} + x_i x_j^2 Q_{ijjs} + 2x_i x_j x_s Q_{ijss}) + \\
& + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^m (x_i^2 x_k Q_{iisk} + 2x_i x_s x_k Q_{issk} + x_i x_k^2 Q_{iskk}) + \\
& + \sum_{j=s+1}^{m-1} \sum_{k=s+2}^m (2x_s x_j x_k Q_{ssjk} + x_j^2 x_k Q_{sjjk} + x_j x_k^2 Q_{sjkk}) - \\
& - 3 \sum_{i=1}^{m-2} \sum_{j=i+1}^{m-1} \sum_{k=i+2}^m (x_i^2 x_j x_k Q_{iijk} + x_i x_j^2 x_k Q_{ijjk} + x_i x_j x_k^2 Q_{ijkk}) + \\
& + \sum_{k=j+1}^{s-1} x_i x_j x_k Q_{ijks} + \sum_{i=1}^{s-2} \sum_{j=i+1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^m x_i x_j x_l Q_{ijsl} + \\
& + \sum_{i=1}^{s-1} \sum_{k=s+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_k x_l Q_{iskl} + \sum_{j=s+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_j x_k x_l Q_{sjkl} - \\
& - \sum_{i=1}^{m-3} \sum_{j=i+1}^{m-2} \sum_{k=j+1}^{m-1} \sum_{l=k+1}^m x_i x_j x_k x_l Q_{ijkl}].
\end{aligned} \tag{1.50}$$

Здесь x_i – ионные доли катионов компонентов шлакового расплава; Q_{ijkl} – энергетические параметры теории.

Рассмотрим пример расчета равновесных параметров сосуществования стального расплава с жидким шлаковым включением на основе системы $CaO - Al_2O_3 - FeO$.

Для данного конкретного случая активности компонентов оксидного расплава вычисляются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \ln(a_{FeO}) = & \ln(x_1) + (3x_1^2x_2(1-x_1)Q_{1112} + x_1x_2^2(2-3x_1)Q_{1122} + \\
 & + x_2^3(1-3x_1)Q_{1222} + 3x_1^2x_3(1-x_1)Q_{1113} + x_1x_3^2(2-3x_1)Q_{1133} + \\
 & + x_3^3(1-3x_1)Q_{1333} - 3x_2^3x_3Q_{2223} - 3x_2^2x_3^2Q_{2233} - 3x_2x_3^3Q_{2333} + \\
 & + x_1x_2x_3(2-3x_1)Q_{1123} + x_2^2x_3(1-3x_1)Q_{1223} + x_2x_3^2(1-3x_1)Q_{1233})/RT;
 \end{aligned} \tag{1.51}$$

$$\begin{aligned}
 \ln(a_{CaO}) = & \ln(x_2) + (x_1^3(1-3x_2)Q_{1112} + x_2x_1^2(2-3x_2)Q_{1122} + \\
 & + 3x_1x_2^2(1-x_2)Q_{1222} - 3x_1^3x_3Q_{1113} - 3x_1^2x_3^2Q_{1133} - 3x_1x_3^3Q_{1333} + \\
 & + 3x_2^2x_3(1-x_2)Q_{2223} + x_2x_3^2(2-3x_2)Q_{2233} + x_3^3(1-3x_2)Q_{2333} \\
 & + x_1^2x_3(1-3x_2)Q_{1123} + x_1x_2x_3(2-3x_2)Q_{1223} + x_1x_3^2(1-3x_2)Q_{1233})/RT;
 \end{aligned} \tag{1.52}$$

$$\begin{aligned}
 \ln(a_{CaO}) = & \ln(x_2) + (x_1^3(1-3x_2)Q_{1112} + x_2x_1^2(2-3x_2)Q_{1122} + \\
 & + 3x_1x_2^2(1-x_2)Q_{1222} - 3x_1^3x_3Q_{1113} - 3x_1^2x_3^2Q_{1133} - 3x_1x_3^3Q_{1333} + \\
 & + 3x_2^2x_3(1-x_2)Q_{2223} + x_2x_3^2(2-3x_2)Q_{2233} + x_3^3(1-3x_2)Q_{2333} \\
 & + x_1^2x_3(1-3x_2)Q_{1123} + x_1x_2x_3(2-3x_2)Q_{1223} + x_1x_3^2(1-3x_2)Q_{1233})/RT;
 \end{aligned} \tag{1.52}$$

$$\begin{aligned}
 \ln(a_{Al_2O_3}) = & 2\ln(x_3) + 2(-3x_1^3x_2Q_{1112} - 3x_1^2x_2^2Q_{1122} - \\
 & - 3x_1x_2^3Q_{1222} + x_1^3(1-3x_3)Q_{1113} + x_1^2x_3(2-3x_3)Q_{1133} + \\
 & + 3x_1x_3^2(1-x_3)Q_{1333} + x_2^3(1-3x_3)Q_{2223} + x_3x_2^2(2-3x_3)Q_{2233} + \\
 & + 3x_2x_3^2(1-x_3)Q_{2333} + x_1^2x_2(1-3x_3)Q_{1123} + x_1x_2^2(1-3x_3)Q_{1223} + \\
 & + x_1x_2x_3(2-3x_3)Q_{1233})/RT,
 \end{aligned} \tag{1.53}$$

где - x_1, x_2, x_3 ионные доли катионов $(Fe)^{2+}, (Ca)^{2+}, (Al)^{3+}$ в оксидном расплаве соответственно.

Подобно случаю образования совершенного раствора в расплаве, формируем систему трансцендентных уравнений. Неизвестными величинами являются равновесное содержание кислорода в стали ($[O]_p$) и состав оксидного раствора (x_{1p}, x_{2p}), при этом x_{3p} будет уточняться по разности (1.32). Система уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} F_1 &= \lg K_{FeO} + \lg a_{FeO}(x_1, x_2) - \lg f_{[O]}([O]) - \lg [O] - \lg [Fe] = 0; \\ F_2 &= \lg K_{CaO} + \lg a_{CaO}(x_1, x_2) - \lg f_{[O]}([O]) - \lg [O] - \lg [Ca] - \lg f_{[Ca]}([O]) = 0; \\ F_3 &= \lg K_{Al_2O_3} + \lg a_{Al_2O_3}(x_1, x_2) - 3 \lg f_{[O]}([O]) - 3 \lg [O] - 2 \lg [Al] - 2 \lg f_{[Al]}([O]) = 0, \end{aligned} \quad (1.54)$$

где $K_{FeO}, K_{CaO}, K_{Al_2O_3}$ - константы равновесия реакций диссоциации соответствующих чистых шлаковых компонентов;

$f_{[O]}([O]), f_{[Ca]}([O]), f_{[Al]}([O])$ – коэффициенты активности растворенных в металле элементов-участников реакции, как функции от содержания кислорода в стали.

Полученная система нелинейных уравнений решается при помощи *метода Ньютона*. Этот метод характеризуется гораздо более быстрой сходимостью, чем такие численные методы, как метод простых итераций или метод Зейделя (Прил. 2) [8]. Процесс завершается при достижении заданной точности расчета. При использовании метода Ньютона очень важен выбор начальных приближений для обеспечения хорошей сходимости расчета, причем сходимость значительно ухудшается с увеличением числа уравнений системы. Начальные приближения выбираются исходя из анализа соответствующих диаграмм состояния. Таким образом, определившись со значениями приближений на первом шаге, равновесные параметры системы (равновесное содержание кислорода и состав оксидного расплава) определяются по вышеописанной схеме.

1.2. МЕТОД, ОСНОВАННЫЙ НА ПОИСКЕ ГЛОБАЛЬНОГО МИНИМУМА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ

Следующий метод, основанный на поиске минимума энергии Гиббса, позволяет рассчитывать равновесие систем, содержащих большое количество фаз, как постоянного, так и переменного состава (растворов). При этом задача сводится к решению численными методами системы трансцендентных уравнений с условиями в виде равенств и неравенств [2].

Выражение (1.1) можно представить следующим образом:

$$G = \sum n_i \mu_i = \min, \quad (1.55)$$

где n_i , μ_i – интегральное количество и химический потенциал i -ого фазового компонента соответственно. Стоит отметить, что химический потенциал μ_i соответствует фазовому компоненту независимо от того, в состав какой фазы он входит (металлический, оксидный расплав, чистое вещество). Другими словами, в различных фазах химический потенциал одного и того же компонента при равновесии является величиной постоянной:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III}. \quad (1.56)$$

При наличии разности химических потенциалов в системе осуществляются физико-химические превращения, направленные на их выравнивание и достижение равновесия.

Представим уравнение (1.1) в следующем виде:

$$G = \sum_{\varphi} \left(\sum_i n_i^{\varphi} \right) G_m^{\varphi} = \min, \quad (1.57)$$

где G_m^{φ} - молярная интегральная энергия Гиббса φ -ой фазы, Дж/моль; n_i^{φ} - количество фазового компонента i в фазе φ , моль. При этом, выражение $(\sum n_i^{\varphi})$ представляет собой не что иное, как количество молей φ -ой фазы.

Уравнение баланса системы выглядит следующим образом:

$$\sum_i a_{ij} n_i = b_j, \quad (1.58)$$

где b_j - интегральное количество элементарного компонента системы, задаваемое в начале расчета, моль; a_{ij} - стехиометрический коэффициент перед j -ым компонентом системы в i -ом фазовом компоненте.

Решение уравнений (1.57)-(1.58) осуществляется путем введением множителя Лагранжа M_j , тогда получаем следующее простое выражение:

$$G = \sum_j b_j M_j. \quad (1.59)$$

Таким образом, множитель M_j имеет физический смысл химического потенциала j -ого элементарного компонента системы при равновесии. Стоит отметить, что количество фазовых компонентов (i) значительно превышает число изначально задаваемых элементарных компонентов системы (j):

$$n \gg m, \quad (1.60)$$

где n, m - количество фазовых и элементарных компонентов соответственно.

В качестве примера в табл. 1.1 приведена матрица стехиометрических коэффициентов a_{ij} системы $Fe - C - Ca - Mg - N - O - Si$ для взаимодействия газ-шлак-металл.

Стоит отметить, что уравнение (1.59) описывает касательную гиперплоскость к многомерной поверхности свободной энергии Гиббса (G), как функции от количества элементарных компонентов системы или, другими словами, от её состава (b_j) в m -мерном пространстве.

Таблица 1.1

Компонентный состав фаз системы $Fe - C - Ca - Mg - N - O - Si$

Фаза	Компоненты	Компоненты системы						
		Fe	N	O	C	Ca	Si	Mg
Газ	Fe	1	0	0	0	0	0	0
	N ₂	0	2	0	0	0	0	0
	O ₂	0	0	2	0	0	0	0
	C	0	0	0	1	0	0	0
	CO	0	0	1	1	0	0	0
	CO ₂	0	0	2	1	0	0	0
	Ca	0	0	0	0	1	0	0
	CaO	0	0	1	0	1	0	0
	Si	0	0	0	0	0	1	0
	SiO	0	0	1	0	0	1	0
	Mg	0	0	0	0	0	0	1
Шлак	SiO ₂	0	0	2	0	0	1	0
	Fe ₂ O ₃	2	0	3	0	0	0	0
	CaO	0	0	1	0	1	0	0
	FeO	1	0	1	0	0	0	0
	MgO	0	0	1	0	0	0	1
Жидкий металл	Fe	1	0	0	0	0	0	0
	N	0	1	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	1	0	0	0
	Ca	0	0	0	0	1	0	0
	Si	0	0	0	0	0	1	0
	Mg	0	0	0	0	0	0	1

Для вычисления потенциала i -ой фазовой составляющей можно использовать следующее уравнение:

$$\mu_i = \sum_j a_{ij} M_j. \quad (1.61)$$

Для определения равновесных параметров системы при помощи данного метода требуется реализовать:

- алгоритм по поиску глобального минимума системы нелинейных уравнений с условиями в виде неравенств и тождеств;

- вычисление энергии Гиббса фаз растворов и соединений постоянного состава с использованием адекватных моделей расчета.

Другими словами, согласно уравнению (1.57) требуется определить величину молярной энергии Гиббса (G_m^φ) для каждой из фаз системы и далее при помощи соответствующего алгоритма подобрать такое их количественное соотношение, обеспечивающее минимальное значение свободной энергии в целом всей системы (G).

В случае рассмотрения чистого вещества стехиометрического состава (например, соединение Al_2O_3), величина G_m^φ определяется как функция от температуры и давления (T, P). Для фаз-растворов (например, твердый раствор $\{Fe, Cr\}_{bcc}$ с объемно-центрированной решеткой), молярная свободная энергия является функцией температуры, давления и количества фазовых компонентов раствора (n_i^φ).

Необходимо отметить, что предпочтительней использовать величины не абсолютных значений количества компонентов, а их концентраций; поскольку в термодинамических расчетах играет роль не масса элементов, а, в первую очередь, их соотношение. Тип используемой концентрационной переменной (молярная доля x_i ; массовый процент $[i]$, %; доля элемента в соответствующей «подрешетке» y_i) зависит от выбранной расчетной модели, описывающей соответствующий раствор.

В общем виде, молярная свободная энергия раствора определяется как:

$$G_m(T, P, n_i) = G^{ref}(T, P, n_i) + G^{id}(T, n_i) + G^{ex}(T, P, n_i), \quad (1.62)$$

где G^{ref} – свободная энергия чистых веществ, формирующих раствор; G^{id} – член, учитывающий формирование совершенного раствора; G^{ex} – член, определяющий избыточную свободную энергию раствора и характеризующий отклонение его свойств от идеального.

1.2.1. Определение энергии Гиббса чистых веществ стехиометрического состава

Несмотря на то, что энергия Гиббса является ключевой величиной при определении равновесных параметров системы, для стехиометрических веществ удобно использовать данные об энтропии и энтальпии образования их из простых веществ в стандартных условиях ($T=298,15\text{K}$; $P=1\text{атм}$) $-H^{ref}, S^{ref}$.

Значения этих величин при других температурах определяются как:

$$H = H^{ref} + \int_{T^{ref}}^T C_p dT, \quad (1.63)$$

$$S = S^{ref} + \int_{T^{ref}}^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (1.64)$$

где C_p – температурная зависимость теплоемкости вещества при постоянном давлении, $\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Используя (1.63) и (1.64) энергия Гиббса вычисляется по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$G = H - T \cdot S. \quad (1.65)$$

Таким образом, основные данные, требуемые для описания свободной энергии чистого вещества при любой температуре, это энтропия при температуре 298K - S^{ref} , (H^{ref} простых веществ по договоренности принимается равной нулю), а также температурная зависимость удельной теплоемкости вещества при постоянном давлении $C_p = f(T)$. Удобно эту функцию представлять в полиномиальном виде:

$$C_p = c_1 + c_2 \cdot T + c_3 \cdot T^2 + \frac{c_4}{T^2}, \quad (1.66)$$

где c_1, c_2, c_3, c_4 - соответствующие коэффициенты полиномиальной зависимости удельной теплоемкости вещества.

В некоторых случаях для лучшей сходимости с экспериментальными данными температурный диапазон разбивается на несколько, и для каждого назначается свой набор коэффициентов $c_1, c_2, c_3,$

c_4 . В качестве примера на рис. 1.3 представлена температурная зависимость удельной теплоемкости газообразного кислорода, причем диапазон температур разделен на три интервала (I, II, III) с характерными для каждого параметрами.

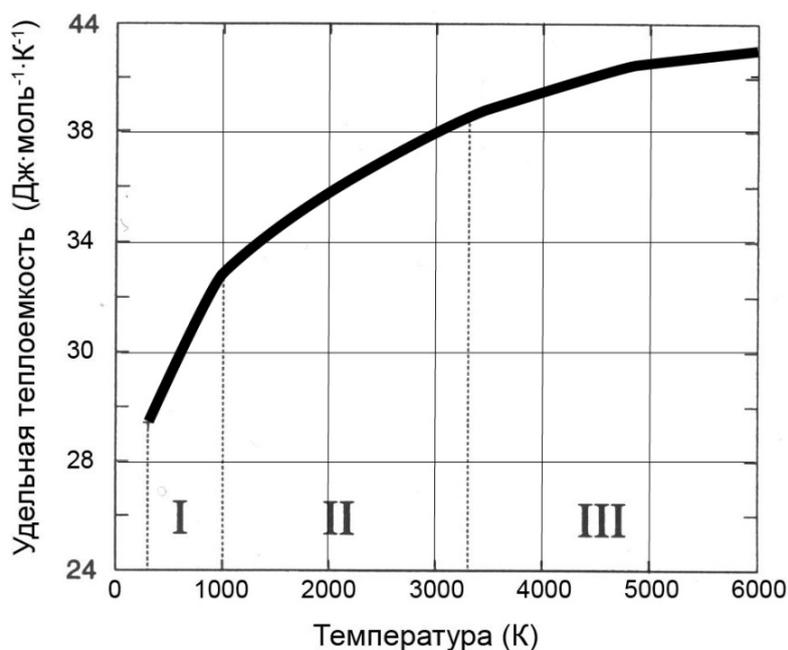


Рис. 1.3. Теплоемкость газообразного кислорода (O_2)

Таким образом, интегрируя функцию $C_p = f(T)$ по (1.63) и (1.64), зная величину S^{ref} , согласно (1.65) найдем температурную зависимость свободной энергии Гиббса чистого вещества:

$$G = G_{lattice} = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T \cdot \ln(T) + C_4 \cdot T^2 + C_5 \cdot T^3 + \frac{C_6}{T}; \quad (1.67)$$

где $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6$ – характерные для каждого соединения константы.

При помощи вышерассмотренных операций можно описывать фазовые превращения первого рода, то есть превращения, в результате которых скачкообразно изменяются энтропия, плотность, выделяется или поглощается теплота фазового перехода (плавление, конденсация, сублимация).

При помощи этого метода также можно рассматривать фазовые превращения второго рода, то есть те превращения, в процессе которых скачкообразно меняются теплоемкость, сжимаемость, коэффициент термического расширения (переход парамагнетик-ферромагнетик; переход в сверхтекучее состояние; переход аморфных материалов в стеклообразное состояние).

Так, для описания изменения удельной теплоемкости железа (рис. 1.4), связанного с магнитным превращением в районе точки Кюри (769 °С), можно разбить температурный интервал на большое количество мелких отрезков. Однако такая процедура привела бы к появлению большого количества расчетных коэффициентов и усложнению вычислений.

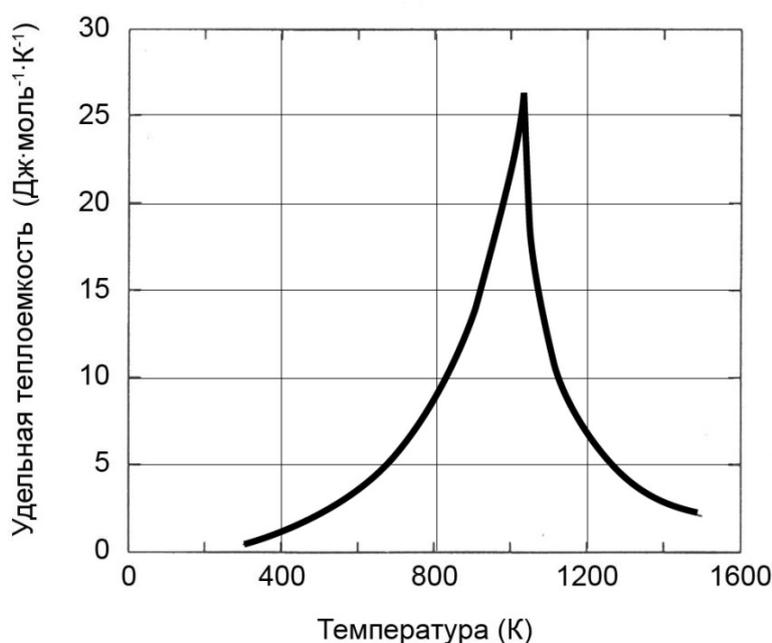


Рис. 1.4. Изменение теплоемкости $\alpha - Fe$, связанное с магнитным превращением

Удобно магнитную составляющую свободной энергии учитывать отдельно от энергии решетки по уравнению:

$$G_{magnetic} = R \cdot T \cdot f(\tau) \cdot \ln(\beta + 1), \quad (1.68)$$

где $\tau = \frac{T}{T_c}$, при этом T_c – температура Кюри; β – магнитный момент атомов данного типа решетки; $f(\tau)$ – эмпирическая функция, вид которой зависит от структуры рассматриваемой фазы.

Для аустенита и феррита функции $f(\tau)$ имеют вид:

$$\begin{aligned} \tau < 1; f^\gamma(\tau) &= 1 - 0,86034 \tau^{-1} - 0,17449\tau^3 - 0,0077552\tau^9 - 0,0017449\tau^{15}; \\ \tau > 1; f^\gamma(\tau) &= -0,04269 \tau^{-5} - 0,0013552\tau^{-15} - 2,84602 \cdot 10^{-4}\tau^{-25}; \\ \tau < 1; f^\alpha(\tau) &= 1 - 0,9053 \tau^{-1} - 0,153008\tau^3 - 0,0068004\tau^9 - 0,00153008\tau^{15}; \\ \tau > 1; f^\alpha(\tau) &= -0,064173121 \tau^{-5} - 0,0020372419\tau^{-15} - 4,278208 \cdot 10^{-4}\tau^{-25}. \end{aligned} \quad (1.69)$$

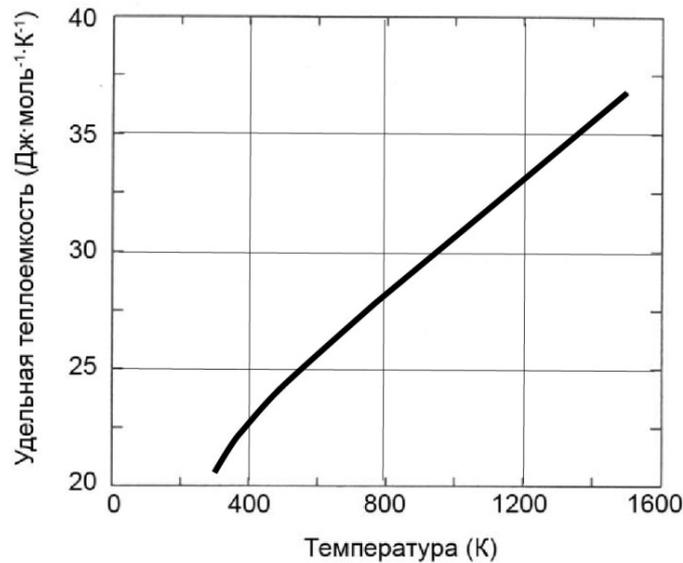


Рис. 1.5. Температурная зависимость удельной теплоемкости $\alpha - Fe$ без учета магнитного превращения

В итоге, температурные зависимости удельной теплоемкости $\alpha - Fe$ с учетом и без магнитного превращения представлены на рис.1.4-1.5. Суммарная теплоемкость показана на рис. 1.6.

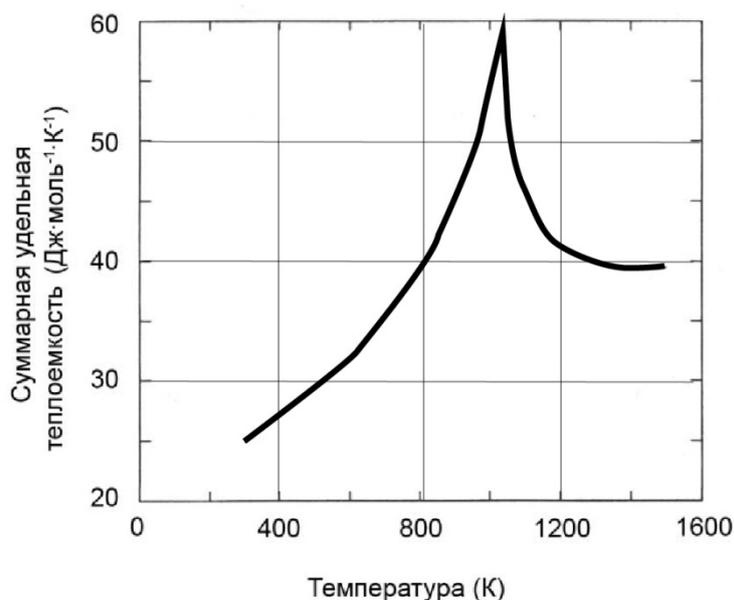


Рис. 1.6. Суммарная теплоемкость $\alpha - Fe$

В ряде случаев, для изучения равновесия в системах, находящихся при повышенных давлениях, необходимо учитывать фактор изменения мольного объема вещества в этих условиях. Вводится специальный член свободной энергии $G_{pressure}$, определяемый уравнением:

$$G_{pressure} = V^0 \cdot \exp\left[\int_{298}^T a(T) dT\right] \cdot \frac{[1 + nK(T)P]^{(1-1/n)} - 1}{(n-1)K(T)}, \quad (1.70)$$

где V^0 - мольный объем вещества при температуре 298К, $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; $a(T)$ - полиномиальная температурная зависимость термического коэффициента расширения; $K(T)$ - полиномиальная температурная зависимость параметра сжимаемости при атмосферном давлении; n - модуль всестороннего сжатия.

Диаграммы для чистого железа (Fe) и кремнезема (SiO_2) построенные в координатах температура-давление по вышеописанному принципу представлены на рис. 1.7. и 1.8.

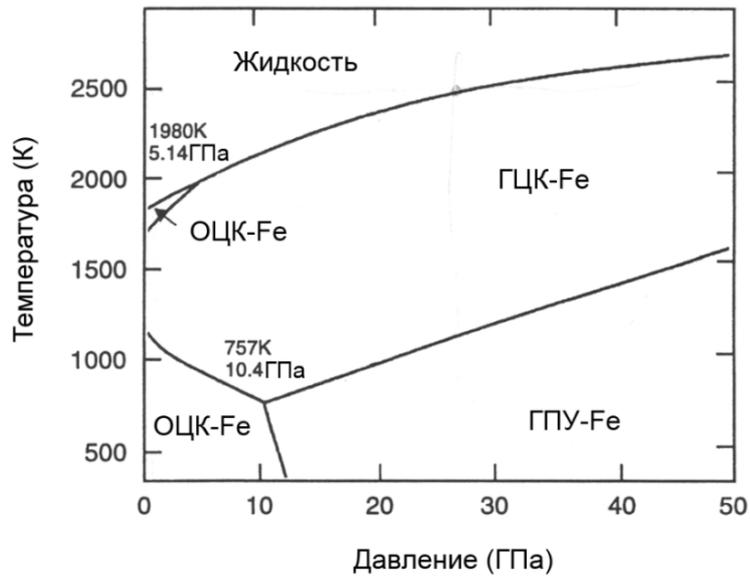


Рис. 1.7. Однокомпонентная диаграмма Fe

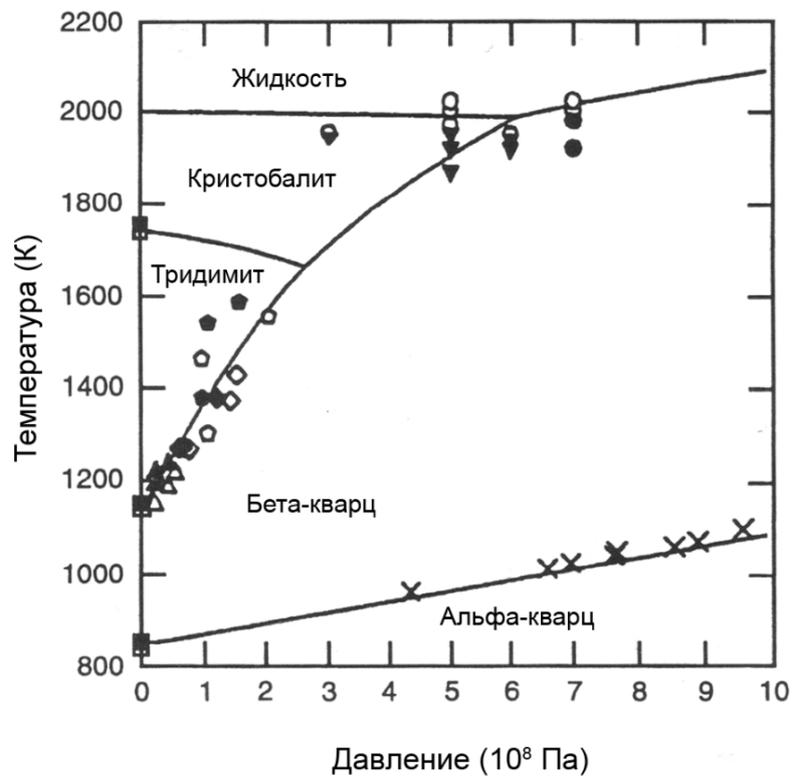


Рис. 1.8. Однокомпонентная диаграмма SiO₂

Таким образом, суммарная свободная энергия Гиббса чистого вещества стехиометрического состава может быть определена по общему уравнению:

$$G = G_{lattice} + G_{magnetic} + G_{pressure} . \quad (1.71)$$

В итоге рассмотрена схема расчета для определения свободной энергии чистых веществ при атмосферном и повышенном давлении, а также с учетом магнитных превращений. Далее рассмотрим особенности расчета свободной энергии Гиббса для фаз-растворов.

1.2.2. Определение энергии Гиббса растворов замещения

Свойства раствора часто связывают со свойствами его чистых составляющих при той же температуре и для той же структуры (G^o):

$$G^{ref} = \sum x_i G_i^o, \quad (1.72)$$

где x_i – мольная доля i -ого компонента.

Выражение (1.72) описывает свободную энергию механической смеси любых компонентов, в случае же их идеального перемешивания добавляется следующий член (G^{id}), определяемый как:

$$G^{id} = RT \sum x_i \cdot \ln(x_i). \quad (1.73)$$

Далее рассмотрим математическое описание избыточной свободной энергии (G^{ex}), характеризующей отклонение свойств реального раствора от совершенного. Важной особенностью этого описания является то, что при помощи экспериментальных данных по взаимодействию низкого порядка возможно рассмотрение взаимодействия более высокого. Ридлих и Кистер предложили выражение для описания избыточной энергии тройных растворов на основе информации по соответствующим трем двойным:

$$G_{AB}^{ex} = x_A \cdot x_B \sum L_{AB}^{(\omega)} (x_A - x_B)^\omega. \quad (1.74)$$

Первый член представленного ряда $x_A \cdot x_B \cdot L_{AB}^{(0)}$ аналогичен выражению для избыточной энергии, определяемой по теории регулярных растворов. Первый коэффициент ряда Ридлиха-Кистера $L_{AB}^{(0)}$ часто называют энергией взаимодействия элементов A и B в растворе, остальные члены ряда $L_{AB}^{(\omega)}$ уточняют зависимость энергии взаимодействия от химического состава.

В случае многокомпонентного раствора для повышения точности расчета и при наличии соответствующей информации могут учитываться члены типа $x_A \cdot x_B \cdot x_C \cdot L_{ABC}$ и $x_A \cdot x_B \cdot x_C \cdot x_D \cdot L_{ABCD}$.

Таким образом, общее выражение для свободной энергии Гиббса раствора замещения имеет вид:

$$G_m = \sum x_i G_i^o + RT \sum x_i \cdot \ln(x_i) + G^{ex}. \quad (1.75)$$

При этом, G^{ex} определяется как:

$$G^{ex} = \sum_i \sum_j x_i x_j \sum_\omega L_{ij}^{(\omega)} (x_i - x_j)^\omega + \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k L_{ijk} + \\ + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l x_i x_j x_k x_l L_{ijkl}. \quad (1.76)$$

Для вычисления парциальных характеристик свободной энергии Гиббса (химических потенциалов компонентов) используется выражение:

$$\mu_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\sum n_i \right) G_m = G_m + \left(\sum n_i \right) \frac{\partial G_m}{\partial n_i}. \quad (1.77)$$

1.2.3. Определение энергии Гиббса растворов внедрения

Для определения свободной энергии растворов внедрения удобно использовать условное деление структуры на несколько «подрешеток». В самом простейшем случае, подразумевается беспорядочное распределение компонентов на каждой из них.

Рассмотрим пример твердого раствора с двумя «подрешетками», каждая из которых заполняется атомами двух типов. Формулу такого соединения можно представить в виде:



где a, c – количество мест на первой и второй «подрешетках» соответственно.

Тогда выражение для свободной энергии раствора внедрения будет выглядеть следующим образом:

$$G_m = \sum_i \sum_j y_i^I y_j^{II} G_{ij}^o + aRT \sum_i y_i^I \ln(y_i^I) + cRT \sum_j y_j^{II} \ln(y_j^{II}), \quad (1.79)$$

где y_i^I, y_j^{II} – мольные доли элементов соответственно на первой и второй «подрешетках»; G_{ij}^o – свободная энергия Гиббса чистого вещества, образованного соответственно из элементов i и j .

Выражение для химического потенциала компонента $A_a C_c$ определяется как:

$$G_{A_a C_c} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_A^I} + \frac{\partial G_m}{\partial y_C^{II}} + \sum_i y_i^I \frac{\partial G_m}{\partial y_i^I} + \sum_j y_j^{II} \frac{\partial G_m}{\partial y_j^{II}}. \quad (1.80)$$

Стоит отметить, что данная модель может быть использована и в том случае, когда один и тот же элемент занимает две «подрешетки».

В качестве примера, рассмотрим твердый раствор марганца и углерода в железе. Представим его, как совокупность двух «подрешеток»: одна «подрешетка» заполняется атомами железа и марганца, другая – углеродом и вакансиями (Va), рассматриваемыми как от-

дельный самостоятельный элемент. Формула соединения в случае ГЦК решетки будет иметь вид:



Значения свободной энергии $G_{Fe, Va}$ и $G_{Mn, Va}$ вычисляются для чистых ГЦК железа и марганца, при этом величины $G_{Fe, C}$ и $G_{Mn, C}$ определяются для соответствующих карбидов экспериментальными методами.

По формуле (1.80) можно определить химические потенциалы углерода и железа в данном твердом растворе:

$$\begin{aligned} \mu_{Fe} = G_{Fe, Va} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}^I} + \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}^{II}} - y_{Mn}^I \frac{\partial G_m}{\partial y_{Mn}^I} - y_{Fe}^I \frac{\partial G_m}{\partial y_{Fe}^I} - \\ - y_{Va}^{II} \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}^{II}} - y_C^{II} \frac{\partial G_m}{\partial y_C^{II}}, \end{aligned} \quad (1.82)$$

$$\mu_C = G_{Fe, C} - G_{Fe, Va} = G_{Mn, C} - G_{Mn, Va} = \frac{\partial G_m}{\partial y_C^{II}} - \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}^{II}}. \quad (1.83)$$

Поверхность свободной энергии Гиббса для раствора замещения типа $(Me_1, Me_2)(C, Va)$, построенная в координатах содержания элементов в растворе, представлена на рис. 1.9.

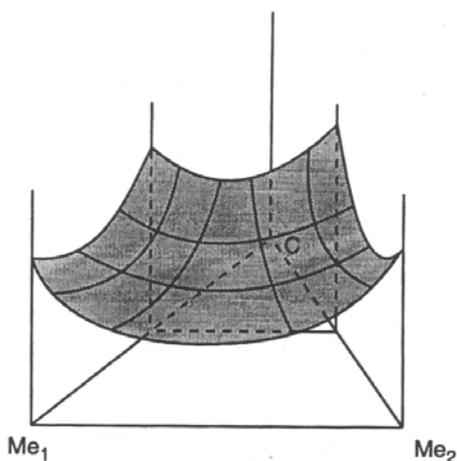


Рис. 1.9. Свободная энергия Гиббса раствора замещения типа $(Me_1, Me_2)(C, Va)$

1.2.4. Определение энергии Гиббса идеальных газов

Очень часто расчеты для газовых смесей выполняют, используя модель идеального раствора. При этом по методу определения минимума свободной энергии системы рассчитывается полный фракционный состав одного моля газа. Тогда энергия Гиббса газа вычисляется как:

$$G_m = \sum y_i G_i^{gas} + RT \sum y_i \cdot \ln(y_i) + RT \ln(P), \quad (1.84)$$

где y_i – мольная доля i -ого компонента газа; P – общее давление.

В качестве примера, на рис. 1.10 представлена зависимость равновесного состава газовой фазы системы $H - O$ от общего содержания кислорода в системе ($x_{O_2} = n_O / (n_O + n_H)$) при $T=1000K$, $P=1\text{атм}$.

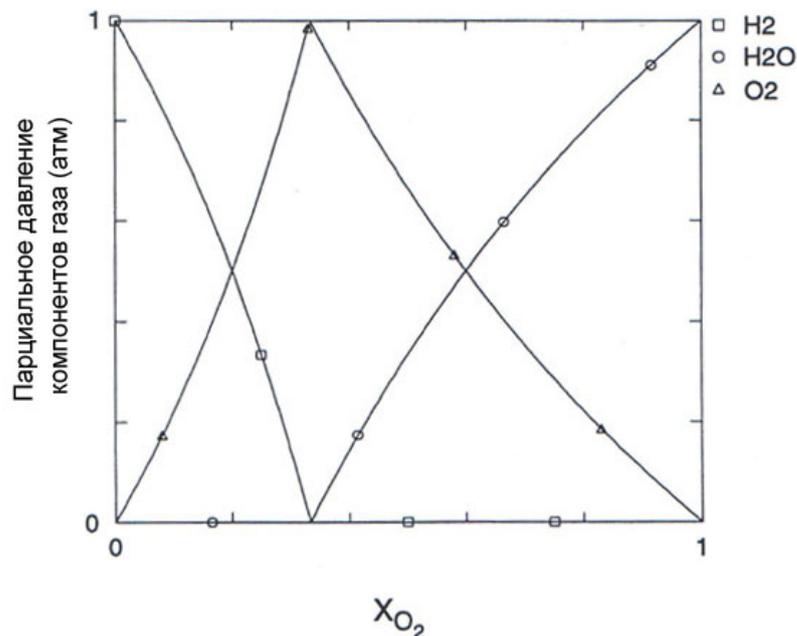


Рис. 1.10. Зависимость парциального давления компонентов газовой фазы системы $H - O$ от содержания кислорода ($P=1\text{атм}$, $T=1000K$)

На рис. 1.11 показана соответствующая зависимость свободной энергии одного моля газовой фазы от содержания кислорода для этой системы.

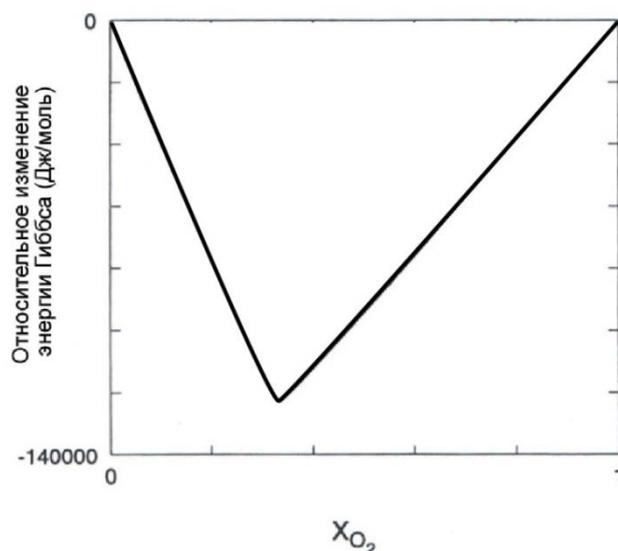


Рис. 1.11. Зависимость свободной энергии Гиббса газовой фазы системы Н – О от содержания кислорода ($P=1\text{атм}$, $T=1000\text{К}$)

На представленном выше графике имеется минимум в точке, соответствующей стехиометрическому составу паров воды H_2O .

Химический потенциал i -ого компонента газовой смеси определяется по уравнению:

$$\mu_i = G_i^{gas} + RT \ln(a_i) = G_i^{gas} + RT \ln(p_i), \quad (1.85)$$

где p_i -парциальное давление i -ого компонента.

1.2.5. Определение энергии Гиббса жидких расплавов

Для расчета термодинамических свойств фаз жидких расплавов используются различные модели. В случае допущения о перемешивании составляющих частиц в случайном порядке возможно использование модели растворов замещения и полинома Ридлиха-Кистера (п. 1.2.2). Если атомы небольшого радиуса располагаются среди более крупных, то наиболее приемлема «подрешеточная» модель для растворов внедрения (п. 1.2.3).

В некоторых случаях наиболее адекватной является модель, рассматривающая образование в расплаве устойчивых группировок атомов определенного состава, *ассоциатов*.

Пусть в некоторой системе А – В, существует устойчивое твердое соединение A_2B . Предположим, что группировки подобного типа присутствуют в жидком расплаве, тогда свободная энергия фазы рассчитывается как:

$$G_m = y_A G_A^o + y_B G_B^o + y_{A_2B} G_{A_2B}^o + RT \sum y_i \cdot \ln(y_i) + G^{ex}, \quad (1.86)$$

где y_i - мольная доля компонента раствора с учетом образования ассоциатов.

Важным параметром данной модели является разница свободных энергий:

$$\Delta G_{A_2B}^o = G_{A_2B}^o - 2G_A^o - G_B^o. \quad (1.87)$$

Выражения (1.86) и (1.84) для жидкой и газовой фазы очень близки по структуре. При большом отрицательном значении величины $\Delta G_{A_2B}^o$ зависимость свободной энергии расплава от фракционного состава аналогична изображенной на рис. 1.11. При этом характерный минимум на кривой соответствует составу соединения A_2B .

Очень часто для описания свойств растворов металлов и неметаллов (шлаков, штейнов, расплавов солей) используется *модель ионных растворов*. Предполагается, что катионы и анионы занимают различные структурные «подрешетки». При этом соотношение между количеством мест на каждой из «подрешеток» определяется условием электронейтральности всей фазы.

Рассмотрим пример солевого расплава $SrCl_2$ и KCl , определяемого по составу формулой:



Пределы отношения Q/P определяются составом твердых соединений, так для раствора $(K^+, Sr^{2+})_P(Cl^-)_Q$ оно изменяется от $\frac{Q}{P} = 1$ (чистый KCl) до $\frac{Q}{P} = 2$ (чистый $SrCl_2$). Возможные составы солевого расплава представлены на рис. 1.12.

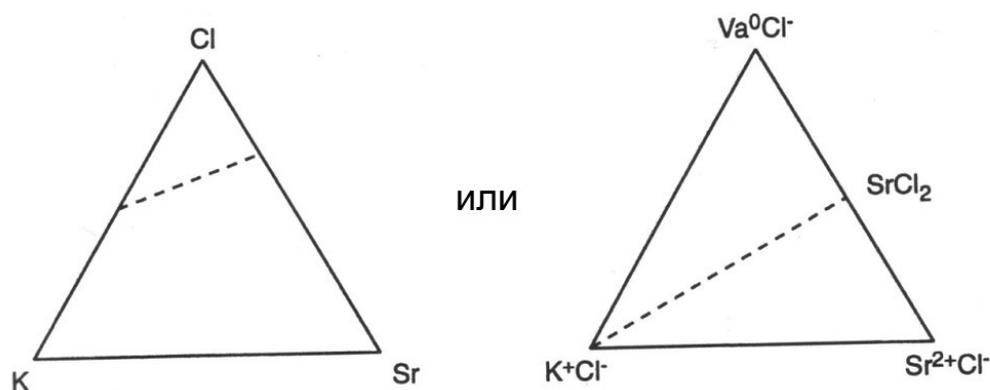


Рис. 1.12. Области составов электронейтральных ионных растворов системы $K - Cl - S$

Для общего случая ионного расплава состава $(A^+, B^{2+})_P(C^-, D^{2-})_Q$ параметры решеток P, Q определяются как:

$$-P = -1y_C^{II} - 2y_D^{II}; Q = +1y_A^I + 2y_B^I. \quad (1.89)$$

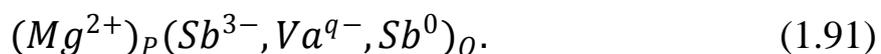
Для шлакового раствора системы $Fe - O$ используется выражение типа:

$$(Fe^{2+}, Fe^{3+})_P(Va^{q-}, O^{2-}, O^0)_Q. \quad (1.90)$$

Электронейтральные атомы O^0 и вакансии Va^{q-} вводятся для обеспечения возможности описания всего спектра составов раствора от чистого железа Fe до Fe_2O_3 .

Модель ионных растворов может также применяться для металлических расплавов, характеризующихся сильным отклонением от идеальных. Например, расплав металлической системы $Mg - Sb$, в которой возможно образование устойчивого интерметаллида Mg_3Sb_2 ,

достаточно хорошо описывается при помощи этой модели. «Подрешеточная» структура при этом выглядит следующим образом:



Результаты, получаемые в данном случае, достаточно хорошо согласуются с результатами расчета по модели ассоциированных растворов.

Для описания термодинамических свойств силикатных шлаков очень часто используется *квазихимическая* модель. В этой теории избыточная свободная энергия, связанная с упорядочением атомов, учитывается путем рассмотрения равновесия "реакции" образования разноименных связей $A - B$ из одноименных $A - A$ и $B - B$. Если данная "реакция" сопровождается, например, выделением тепла, т.е. если образование связей $A - B$ энергетически более выгодно, чем образование одноименных связей, то равновесие будет смещено вправо, и количество разноименных связей будет больше, а одноименных – меньше, чем в случае хаотического распределения частиц. Энтальпия формирования раствора при этом определяется как:

$$H^m = Q_{12}x_1x_2(1 - Q_{12}x_1x_2/zRT), \quad (1.92)$$

где Q_{12} - энергия смешения, Дж; z – среднее координационное число; величину $\alpha = 2Q_{12}x_1x_2/zRT$ называют параметром ближнего порядка.

Подобно тому, как учитывался вклад магнитных свойств в свободную энергию чистых веществ (1.68), также возможен учет этой составляющей для растворов.

На рис. 1.13. показана зависимость температур Кюри (точка при которой материал переходит из ферромагнитного состояния в парамагнитное) и Нееля (точка при которой материал переходит из антиферромагнитного состояния в парамагнитное) от состава твердого раствора $Fe - Cr$.

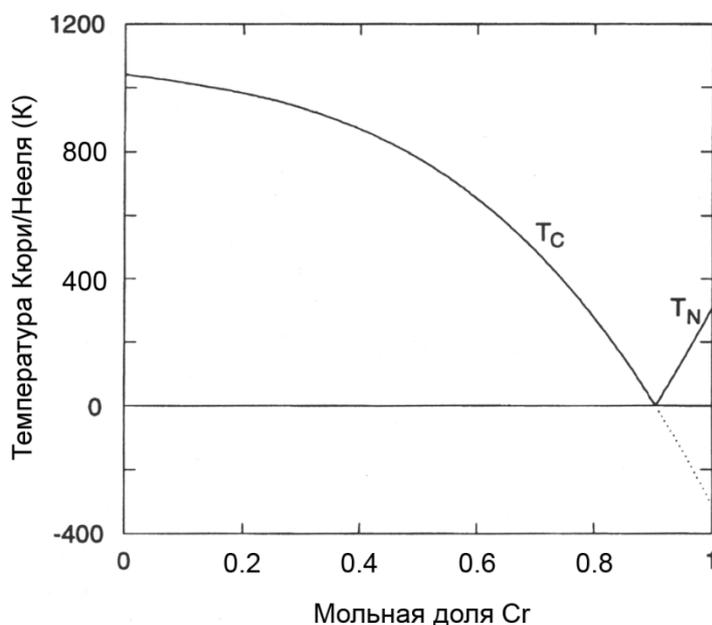


Рис. 1.13. Зависимость положения точек Кюри и Нееля от состава ОЦК твердого раствора $Fe - Cr$

Подводя итоги, можно сказать, что существует две основных метода расчета равновесия в многокомпонентных системах:

- метод, основанный на поиске глобального минимума свободной энергии системы;
- метод стехиометрических реакций.

Несмотря на принципиальные различия в подходах и принципах определения равновесных параметров в обоих методах, теоретические предпосылки каждого из них имеют в своей основе второй закон термодинамики, который в применении к нашему случаю можно трактовать следующим образом. Всякая система стремится к высвобождению своей потенциальной энергии в виде «полезной» работы. Фазовые превращения в жидкой стали сопровождаются снижением общего уровня энергии Гиббса (потенциальной энергии) до возможного минимального значения при заданных параметрах. Поиск такой точки, а также расчет соответствующих ей равновесных характеристик системы осуществляется методами первой группы. Однако такое состояние

системы характеризуется также равенством химических потенциалов ее компонентов и достижением динамического равновесия всех возможных фазовых превращений. Именно это положение является расчетной основой методов второй группы.

Так или иначе, оба метода требуют выверенного и надежного математического аппарата для расчета: либо это алгоритм по поиску глобального минимума нелинейной функции с условиями в виде неравенств и тождеств в первом случае, либо расчетная схема решения системы сложных трансцендентных уравнений во втором.

2. ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ В МЕТАЛЛЕ

Как правило, основной задачей термодинамических расчетов в металлургии является определение характера фазовых превращений в стали при проведении основных технологических операций (раскисление, модифицирование, легирование).

Одним из наиболее важных является вопрос о типе и термовременной природе образующихся в стали неметаллических включений в зависимости от её состава и температуры. При этом необходима не только качественная оценка происходящих изменений в структуре жидкой стали, но и количественный расчет массы неметаллических включений, формирующихся как в жидком, так и в кристаллизующемся металле. При проведении этих расчетов используются методы определения равновесия многокомпонентных систем, описанные ранее (гл. 1).

Для качественного анализа типа и состава равновесных соединений, образующихся в жидкой стали удобно использовать метод построения двухмерных сечений многокомпонентных систем или, так называемых, *поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM)*.

2.1. ПОСТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАСТВОРИМОСТИ В МЕТАЛЛЕ

Диаграммы состояния многокомпонентных многофазных систем рассчитываются по методике, предложенной Г. Г. Михайловым [5]. Рассмотрим пример построения ПРКМ для титансодержащего расплава $Fe - C - O - N - Ti$.

Рассмотрим равновесие с точки зрения *правила фаз Гиббса*:

$$c = m - f + n, \quad (2.1)$$

где c - число степеней свободы, то есть число независимых параметров, которые полностью определяют состояние системы при равновесии, при этом их можно менять без изменения числа и природы фаз; f - число фаз системы; m - количество элементарных компонентов системы; n - число переменных, характеризующих влияние внешних условий на равновесие системы.

При постоянных температуре и давлении, в случае равновесия расплава с одной фазой ($m = 5$; $f = 2$; $n = 0$), растворимость кислорода в стали является функцией трех переменных ($c = 3$). Далее задавшись постоянной концентрацией углерода, количество степеней свободы понизится до $c = 2$. Предельные значения растворимости кислорода в случае равновесия расплава с одной неметаллической фазой можно изобразить в виде соответствующих изолиний в координатах $[Ti] - [N]$, решив соответствующие уравнения равновесия данной фазы со стальным расплавом (п. 1.1).

Для определения линий трехфазного равновесия (расплав - две нерастворимые друг в друге фазы, $f = 3$) необходимо зафиксировать две переменные. То есть при постоянной концентрации углерода следует задать лишь концентрацию титана или азота в стали.

В случае четырехфазного равновесия ($f = 4$) система при $[C] = Const$ становится невариантной и нельзя варьировать никакой другой концентрацией реагентов. Таким образом, на фазовой диаграмме получим области равновесного сосуществования расплава с одной неметаллической фазой, линии равновесия расплава с двумя неметаллическими фазами и невариантные точки, соответствующие равновесию расплава с тремя неметаллическими фазами.

Построение поверхности растворимости возможно двумя методами. В первом случае, это решение систем трансцендентных уравнений для определения положения невариантных точек и линий трехфазного равновесия, а также соответствующих им областей двухфазного сосуществования.

Во втором случае, во всей области концентраций выделяется сетка точек. В каждом из узлов определяется тип равновесной фазы. В случае формирования кислородсодержащих неметаллических фаз глобальный минимум свободной энергии системы совпадает с минимумом предельной растворимости кислорода в стали. Та фаза, которая обеспечивает это условие, и является равновесной при заданных параметрах. При образовании включений типа сульфидов или нитридов равновесное соединение необходимо выбирать не из условия минимума кислорода в стали, а из более общего условия минимума энергии Гиббса.

После того, как в каждом из узлов сетки определяется тип равновесной фазы, производится уточнение положения линий и невариантных точек путем наложения сетки с более мелким шагом.

В качестве примера, на рис. 2.1. показана ПРKM для системы $Fe - C - O - N - Ti$, содержащей 0,12% [C] при температуре 1600 °C, на которой представлены области сосуществования расплава с газовой фазой $\{N_2, CO, CO_2\}$, оксидами титана различной стехиометрии Ti_3O_5 , Ti_2O_3 и карбонитридом титана TiC_xN_y .

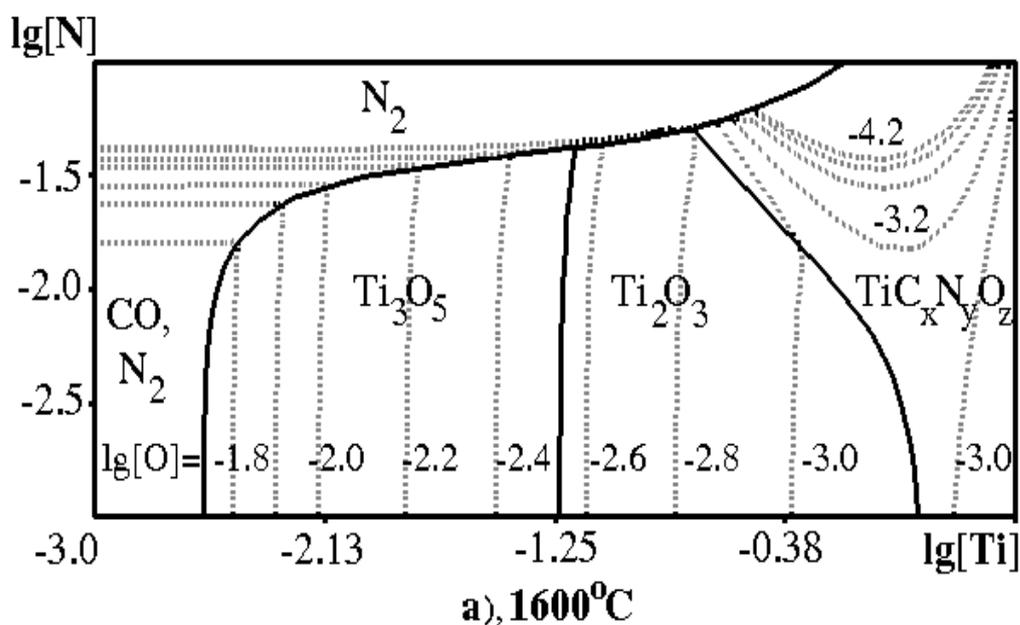


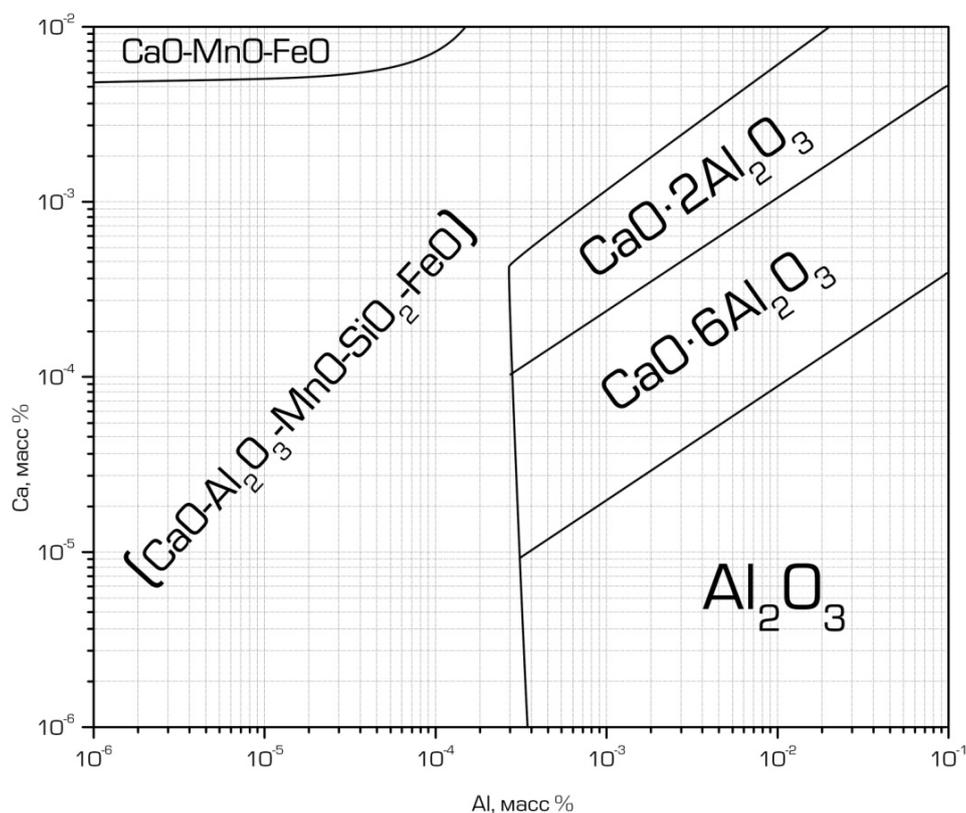
Рис. 2.1. Поверхность растворимости компонентов в металле для стали системы $Fe - C - O - N - Ti$, содержащей 0,12% [C] при 1600 °C

Пример поверхности растворимости компонентов в металле, построенной с учетом области жидкого оксидного раствора (см. п. 1.1.3), представлен для системы $Fe - C - O - Si - Mn - Ca - Al$, содержащей 0,07% [C]; 0,25% [Si]; 1,3% [Mn] при температуре 1600 °C (Рис. 2.2).

Помимо области сосуществования жидкого металла с оксидным расплавом ($CaO - Al_2O_3 - MnO - SiO_2 - FeO$), на диаграмме представлены области твердого раствора $CaO - MnO - FeO$ и оксидов стехиометрического состава: корунда Al_2O_3 , гексаалюмината кальция $CaO \cdot 6Al_2O_3$ и биалюмината кальция $CaO \cdot 2Al_2O_3$.

При заданном исходном составе стали, отождествляемом на диаграмме положением фигуративной точки состава стали (ФТСС), наиболее вероятно попадание последней в область существования одной неметаллической фазы. Совместное образование двух фаз воз-

можно только в момент перехода фигуративной точки межфазной границы при движении по ПРКМ.



Fe, 0.07% C, 0.25% Si, 1.3% Mn, Ca, Al, O при 1600°C

Рис. 2.2. ПРКМ системы $Fe - C - O - Si - Mn - Ca - Al$ ($T=1600^\circ\text{C}$)

Одновременное образование трех неметаллических фаз представляется исключительно редким и может наблюдаться лишь в момент пересечения ФТСС точки невариантного равновесия на поверхности растворимости.

2.2. ЭВОЛЮЦИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ В МЕТАЛЛЕ

Структура ПРКМ значительно меняется в зависимости от состава стали и температуры. При этом реализуются различные фазовые равновесия, происходит смещение фазовых границ в сторону расшире-

ния областей существования одних фаз и ущемление других, вплоть до их полного исчезновения, а также появляются новые фазовые области.

В качестве примера, на рис. 2.3 представлена ПРКМ для стали, содержащей 0,12%[C]; 0,5%[Si] при температуре 1600 °С.

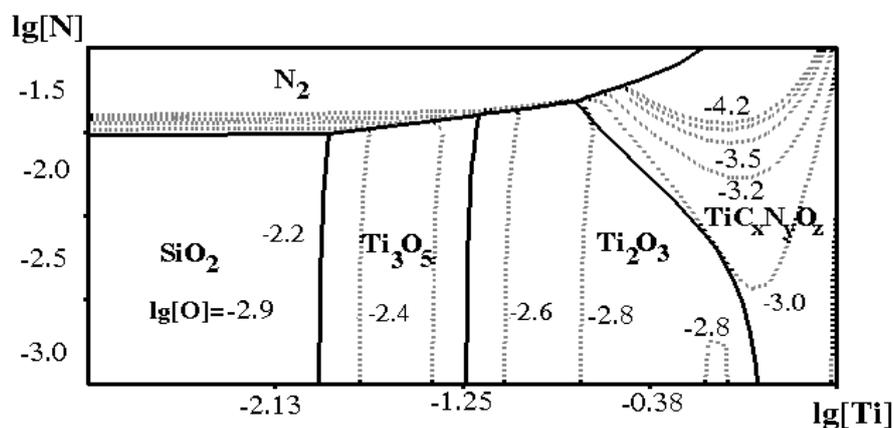


Рис. 2.3. Поверхность растворимости компонентов в металле для стали системы $Fe - C - Si - O - N - Ti$, содержащей 0,12%[C]; 0,5%[Si] при 1600 °С

Видно, что при введении в систему $Fe - C - O - N - Ti$ кремния в количестве 0,5% в области нераскисленного появляется область, соответствующая равновесию жидкого расплава с кремнеземом SiO_2 , при этом происходит некоторое сокращение области, соответствующей газовой фазе $\{CO-N_2\}$ (Рис. 2.1).

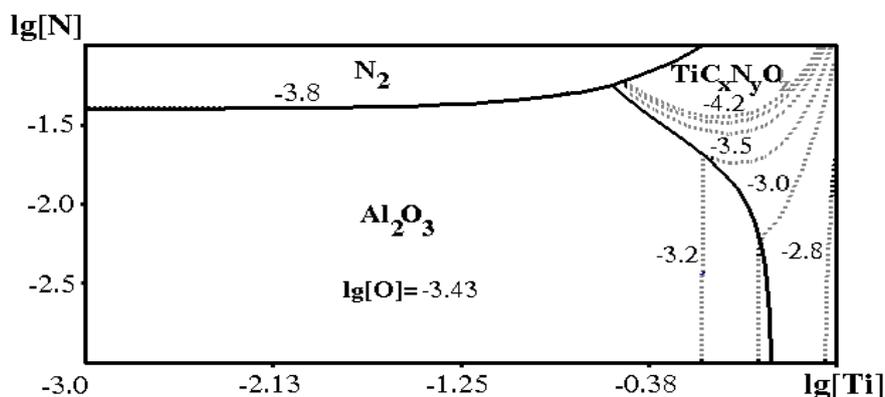


Рис. 2.4. Поверхность растворимости компонентов в металле для стали системы $Fe - C - Si - Al - O - N - Ti$, содержащей 0,12%[C]; 0,5%[Si]; 0,03%[Al] при 1600 °С

При дальнейшем введении в сталь алюминия в количестве 0,03% происходит значительное изменение структуры ПРКМ: появляется область, соответствующая образованию соединений корунда Al_2O_3 (Рис. 2.4) и перекрывающая области, определяющие равновесие жидкого металла с фазами SiO_2 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 .

Введение в сталь такого сильного элемента – раскислителя, как церий способствует появлению на ПРКМ области сосуществования жидкого расплава с соединением Ce_2O_3 , полностью вытесняющей область формирования Al_2O_3 и значительно ущемляющей область образования оксикарбонитридов титана $TiC_xN_yO_z$ (Рис. 2.5).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что структура ПРКМ определяется составом жидкой стали, в первую очередь, количеством и наличием таких сильных раскислителей, как алюминий, церий и др.

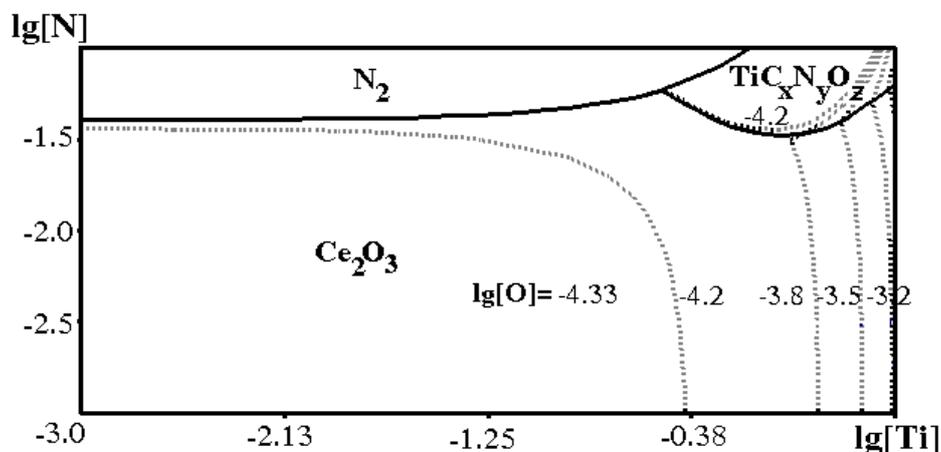
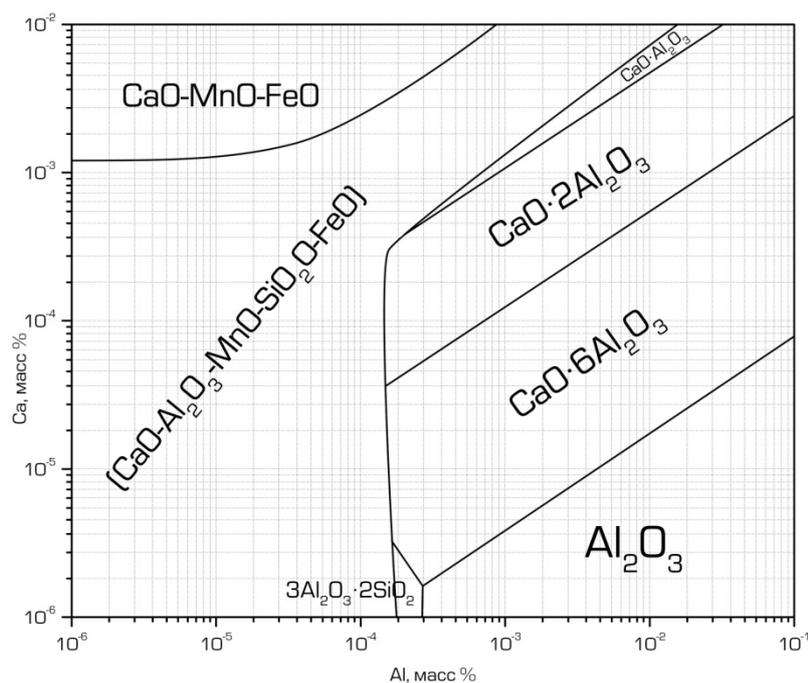


Рис. 2.5. Поверхность растворимости компонентов в металле для стали системы $Fe - C - Si - Al - Ce - O - N - Ti$, содержащей 0,12%[C]; 0,5%[Si]; 0,03%[Al]; 0,001%[Ce] при 1600 °С

Влияние температуры на структуру ПРКМ рассмотрим на примере системы $Fe - C - O - Si - Mn - Ca - Al$ с учетом формирования жидкого оксидного расплава в системе.



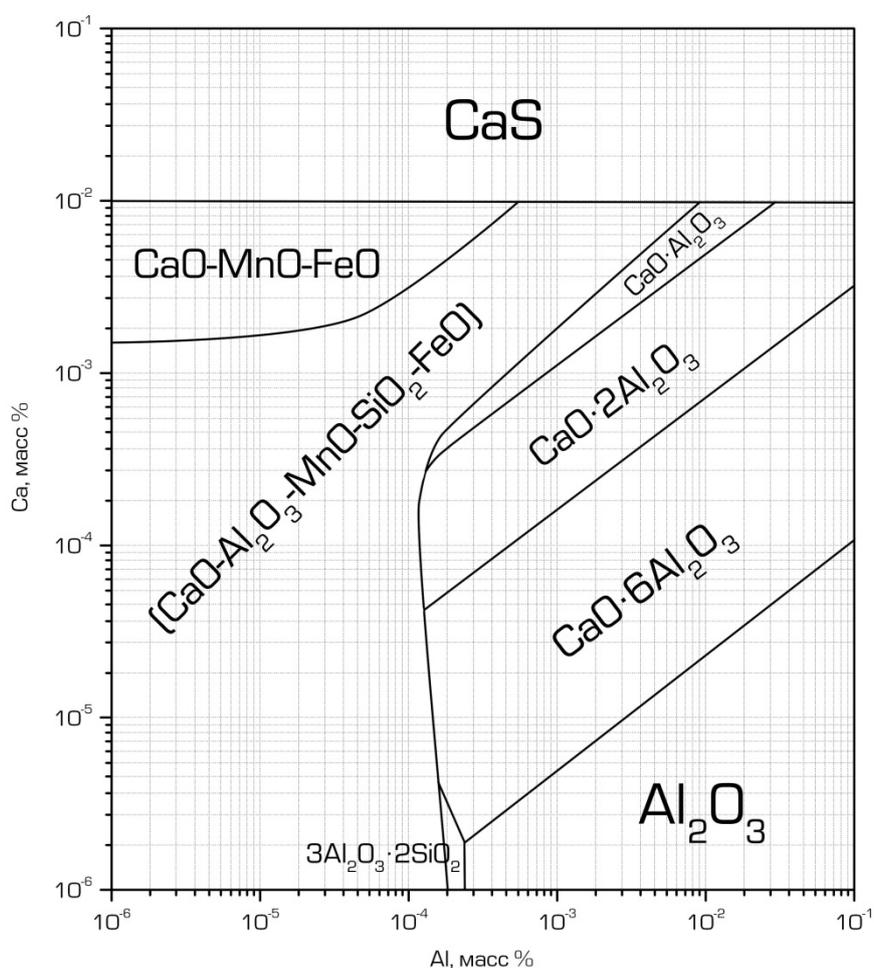
Fe, 0.07% C, 0,25% Si, 1.3% Mn, Ca, Al, O при 1500°C

Рис. 2.6. ПРKM системы $Fe - C - O - Si - Mn - Ca - Al$
($T=1500^\circ\text{C}$)

Из рис. 2.2 и 2.6 видно, что со снижением температуры расплава на 100°C происходит сокращение области, соответствующей образованию жидких продуктов раскисления ($CaO - Al_2O_3 - MnO - SiO_2 - FeO$), при этом расширяется область формирования твердого раствора на основе $CaO-MnO-FeO$, и появляются новые области, отвечающие за равновесие расплава с соединениями муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и моноалюмината кальция $CaO \cdot Al_2O_3$.

Следует отметить, что наличие в данной системе серы в количестве $[S]=0,01\%$ приводит к появлению области, ответственной за образование включений сульфидов кальция CaS (Рис. 2.7).

Таким образом, метод построения ПРKM позволяет не только качественно оценить характер протекающих фазовых превращений в жидкой стали в зависимости от температуры и состава, но и в случае образования фаз переменного состава количественно описать состав продуктов реакций.



Fe, 0.07% C, 0.25% Si, 1.3% Mn, 0.01% S, Ca, Al, O при 1500°C

Рис. 2.7. ПРКМ системы $Fe - C - O - Si - Mn - Ca - Al - S$
($T=1500^{\circ}C$)

Знание структуры ПРКМ для конкретного типа сталей позволяет управлять составом образующихся продуктов раскисления, при этом, стоит отметить, что при охлаждении и кристаллизации расплава структура ПРКМ непрерывно изменяется в виду понижения температуры и изменения состава металла. Рассчитать массу и тип образующихся неметаллических включений при этом позволяют различные методы *математического моделирования*, которые будут описаны в следующих главах.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Ранее были рассмотрены основные группы методов по определению равновесных параметров многокомпонентных систем (гл. 1). Данные методы лежат в основе термодинамического моделирования фазовых превращений в жидкой стали, целью которого является определение массы и типа неметаллических включений, образующихся в жидкой и затвердевающей стали.

По термовременной природе эндогенные неметаллические включения условно можно разделить на четыре типа: первичные, вторичные, третичные и четвертичные.

Первичные включения – это продукты раскисления, образующиеся в процессе стремления системы к равновесию в результате ввода раскислителя в нераскисленный металл при изотермических условиях ($T = T^o$).

Вторичные включения – это соединения, образующиеся в результате понижения растворимости примесей в стали при охлаждении расплава до температуры ликвидус ($T_{liq} < T < T^o$).

Третичные включения – это включения, формирующиеся при кристаллизации и затвердевании стали в температурном интервале между температурами ликвидус и солидус ($T_{sol} < T < T_{liq}$), в условиях ликвационного перераспределения примесей между твердой и жидкой фазой.

Четвертичные включения – это соединения, выделяющиеся из полностью затвердевшей железной матрицы при температурах ниже солидуса ($T < T_{sol}$).

В качестве графической иллюстрации вышесказанного, на рис. 3.1. представлена схема движения фигуративной точки состава стали относительно изотерм, описывающих равновесие реакции обра-

зования нитрида титана TiN при различных температурах в процессе охлаждения и кристаллизации жидкой стали.

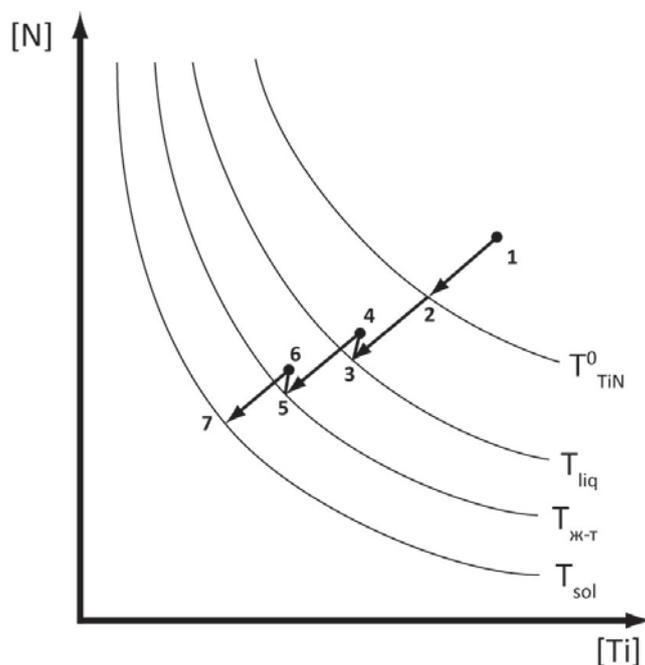


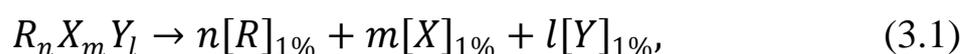
Рис. 3.1. Схема движения ФТСС при образовании TiN в процессе охлаждения и кристаллизации жидкой стали

Первичные включения образуются при температуре T_{TiN}^0 , что соответствует движению ФТСС к равновесной изотерме, построенной для этой температуры (1-2). При охлаждении жидкого металла происходит смещение положения изотермы, и точка движется к равновесной кривой (2-3), соответствующей уже более низкой температуре (в нашем случае это температура ликвидус T_{liq}) – формируются вторичные включения. При кристаллизации траектория движения ФТСС более сложная: при охлаждении до некоторой температуры в интервале затвердевания ($T_{ж-т}$) точка сначала в виду ликвации несколько смещается в сторону повышения концентраций азота и титана в расплаве (3-4), а затем достигает соответствующей изотермы (4-5). При дальнейшем снижении температуры до солидуса, точка движется по аналогичной «зигзагообразной» траектории (5-6-7). Участки траектории 4-5 и 6-7 соответствуют образованию третичных включений.

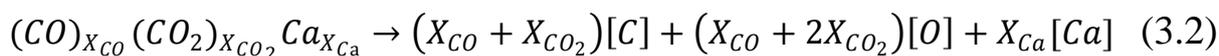
Разделим двухфазную зону сплава на элементарные ячейки так, что затвердевание каждой из них осуществляется независимо от соседних. Выделенный таким образом в затвердевающей стали объем, ограниченный соседними осями растущих дендритов, называется дендритной ячейкой (ДЯ). Баланс компонентов, в том числе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

3.1. БАЛАНСОВАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА МАССЫ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЖИДКОЙ И ЗАТВЕРДЕВАЮЩЕЙ СТАЛИ

Пусть в дендритной ячейке затвердевающей стали образуются включения типа $R_n X_m Y_l$, причем данное соединение может быть как фазой постоянного, так и переменного состава. Используя методику расчета равновесия, описанную в разд. 1.1, можно определить состав образующегося раствора при заданных условиях и свести уравнение реакции его диссоциации к следующему:



Например, образование одного моля газовой смеси $\{CO, CO_2, Ca\}$, равновесного состава $\{X_{CO}, X_{CO_2}, X_{Ca}\}$ можно свести к реакции:



Используя правило Гесса, нетрудно рассчитать константу равновесия полученной реакции, зная термодинамические характеристики частных реакций. Далее по закону действующих масс имеем:

$$K = \frac{a_R^n \cdot a_X^m \cdot a_Y^l}{a_{R_n X_m Y_l}} = \frac{f_R^n \cdot f_X^m \cdot f_Y^l \cdot [R]^n \cdot [X]^m \cdot [Y]^l}{a_{R_n X_m Y_l}}, \quad (3.3)$$

где $a_i, f_i, [i]$ – активность, коэффициент активности, массовая концентрация i -ого компонента соответственно.

Величина $a_{R_n X_m Y_l}$ в случае образования чистого вещества равняется единице, в случае образования раствора является сложной функцией его состава. Так для рассмотренной выше реакции (3.2) эта функция будет иметь вид:

$$a_{R_n X_m Y_l} = \frac{1}{X_{CO}^{X_{CO}} \cdot X_{CO_2}^{X_{CO_2}} \cdot X_{Ca}^{X_{Ca}}}. \quad (3.4)$$

В общем виде, выражение (3.4) записывается через активности компонентов в формирующемся растворе:

$$a_{R_n X_m Y_l} = \frac{1}{a_{CO}^{X_{CO}} \cdot a_{CO_2}^{X_{CO_2}} \cdot a_{Ca}^{X_{Ca}}}, \quad (3.5)$$

причем в случае образования неидеальных шлаковых растворов с учетом (1.51-1.53) это уравнение приобретает достаточно сложный вид.

Введем понятие приведенной константы равновесия:

$$K' = \frac{K \cdot a_{R_n X_m Y_l}}{f_R^n \cdot f_X^m \cdot f_Y^l} = [R]^n \cdot [X]^m \cdot [Y]^l. \quad (3.6)$$

Тогда после последовательного логарифмирования и дифференцирования с учетом (3.6) выражение (3.3) примет вид:

$$\lg(K') = n \cdot \lg([R]) + m \cdot \lg([X]) + l \cdot \lg([Y]); \quad (3.7)$$

$$d \lg(K') = n \cdot \frac{d[R]}{[R] \cdot 2,303} + m \cdot \frac{d[X]}{[X] \cdot 2,303} + l \cdot \frac{d[Y]}{[Y] \cdot 2,303}. \quad (3.8)$$

Пусть при затвердевании стали массовая доля жидкой части дендритной ячейки уменьшается от S_1 до S_2 на величину $\Delta S = S_2 - S_1$, при этом концентрация i -ого реагента в жидкой части дендритной ячейки изменяется от C_1^i до C_2^i на величину $\Delta C^i = C_2^i - C_1^i$ и образуются неметаллические включения в количестве $\Delta M_{НВ}$. Тогда

в соответствии с законом сохранения массы реагента в рамках ДЯ можно записать:

$$\frac{C_1^i}{100} S_1 \cdot V \cdot \rho = \frac{C_2^i}{100} S_2 \cdot V \cdot \rho + \frac{C_1^i}{100} k^i (S_1 - S_2) \cdot V \cdot \rho + \frac{\Delta M_{\text{НВ}}}{100} y_i \cdot V \cdot \rho, \quad (3.9)$$

где V - объем дендритной ячейки; ρ - плотность расплава; k^i - коэффициент распределения i -ого компонента между твердой и жидкой фазой; y_i - массовая доля i -ого реагента в составе неметаллического включения.

После сокращения на общий множитель $\frac{V \cdot \rho}{100}$ и замены $C_2^i = C_1^i + \Delta C^i$; $S_2 = S_1 + \Delta S$ имеем:

$$C_1^i \cdot S_1 - (C_1^i + \Delta C^i)(S_1 + \Delta S) = -C_1^i \cdot k^i \cdot \Delta S + y_i \cdot \Delta M_{\text{НВ}}. \quad (3.10)$$

При бесконечно малом изменении доли жидкой фазы $\Delta S = dS$, $\Delta C = dC$, $\Delta M_{\text{НВ}} = dM$, тогда уравнение баланса реагента (3.10) в дифференциальной форме имеет вид:

$$C_1^i \cdot S_1 - (C_1^i + dC^i)(S_1 + dS) = -C_1^i \cdot k^i \cdot dS + y_i \cdot dM_{\text{НВ}}. \quad (3.11)$$

После несложных преобразований имеем окончательный вид уравнения баланса реагента в дендритной ячейке затвердевшей стали:

$$d(C^i \cdot S) = C^i \cdot k^i \cdot dS - y_i \cdot dM_{\text{НВ}}, \quad (3.12)$$

$$dC^i = \left(\frac{1}{S}\right) [(k^i - 1) \cdot C^i \cdot dS - y_i \cdot dM_{\text{НВ}}]. \quad (3.13)$$

Записав балансовые выражения типа (3.13) для участников реакции (3.1), и подставив их в уравнение (3.8), после упрощений получим:

$$d \lg(K') = \left(\frac{1}{2,303 \cdot S}\right) \cdot [(n(k_R - 1) + m(k_X - 1) + l(k_Y - 1))dS - \left(\frac{n \cdot y_R}{[R]} + \frac{m \cdot y_X}{[X]} + \frac{l \cdot y_Y}{[Y]}\right) dM]. \quad (3.14)$$

Введем следующие обозначения:

$$A = \frac{n \cdot y_R}{[R]} + \frac{m \cdot y_X}{[X]} + \frac{l \cdot y_Y}{[Y]}; \quad (3.15)$$

$$B = n(k_R - 1) + m(k_X - 1) + l(k_Y - 1). \quad (3.16)$$

Выведенные формулы для параметров A , B (3.15,3.16) можно использовать и для случая, когда в фазовом превращении участвуют

четыре и более элементов, растворенных в стали (шлаковые соединения). В этом случае эти выражения принимают более общий вид:

$$A = \sum_i^N \frac{n_i \cdot y_i}{C_i}; \quad (3.17)$$

$$B = \sum_i^N n_i(k_i - 1); \quad (3.18)$$

где n_i - соответствующий коэффициент при i -ом реагенте в реакции диссоциации рассматриваемого соединения.

С учетом обозначений (3.17, 3.18) выразим из (3.11) массу образующихся неметаллических включений:

$$dM = -\frac{S \cdot dK'}{A \cdot K'} + \frac{B}{A} dS. \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) является основным для расчета массы образующихся включений различных типов (стехиометрические, идеальные твердые растворы, шлаковые включения) в жидкой и затвердевающей стали.

Далее будут представлены алгоритмы расчета неметаллических включений различной природы в виде соответствующих блок-схем.

3.1.1. Алгоритм расчета массы первичных включений

Вычисление массы первичных неметаллических включений осуществляется в несколько этапов (рис. 3.2). На первом шаге осуществляется ввод исходных данных: температура $T_{\text{нач}}$, начальный состав жидкой стали $\{C\}_{\text{нач}}$, шаг по изменению концентрации растворенного кислорода в стали $\Delta[O]$.

На втором шаге по методике, представленной в разд. 1.1., для заданных условий определяется тип и состав образующегося соединения, а также соответствующее ему равновесное содержание кислорода в жидком растворе $[O]_{\text{равн}}$.

Далее расчет проводится в цикле с предусловием. Вычисления осуществляются до тех пор, пока фактическое содержание кислорода в стали превышает равновесное:

$$[O]_i > [O]_{\text{равн}} \quad (3.20)$$

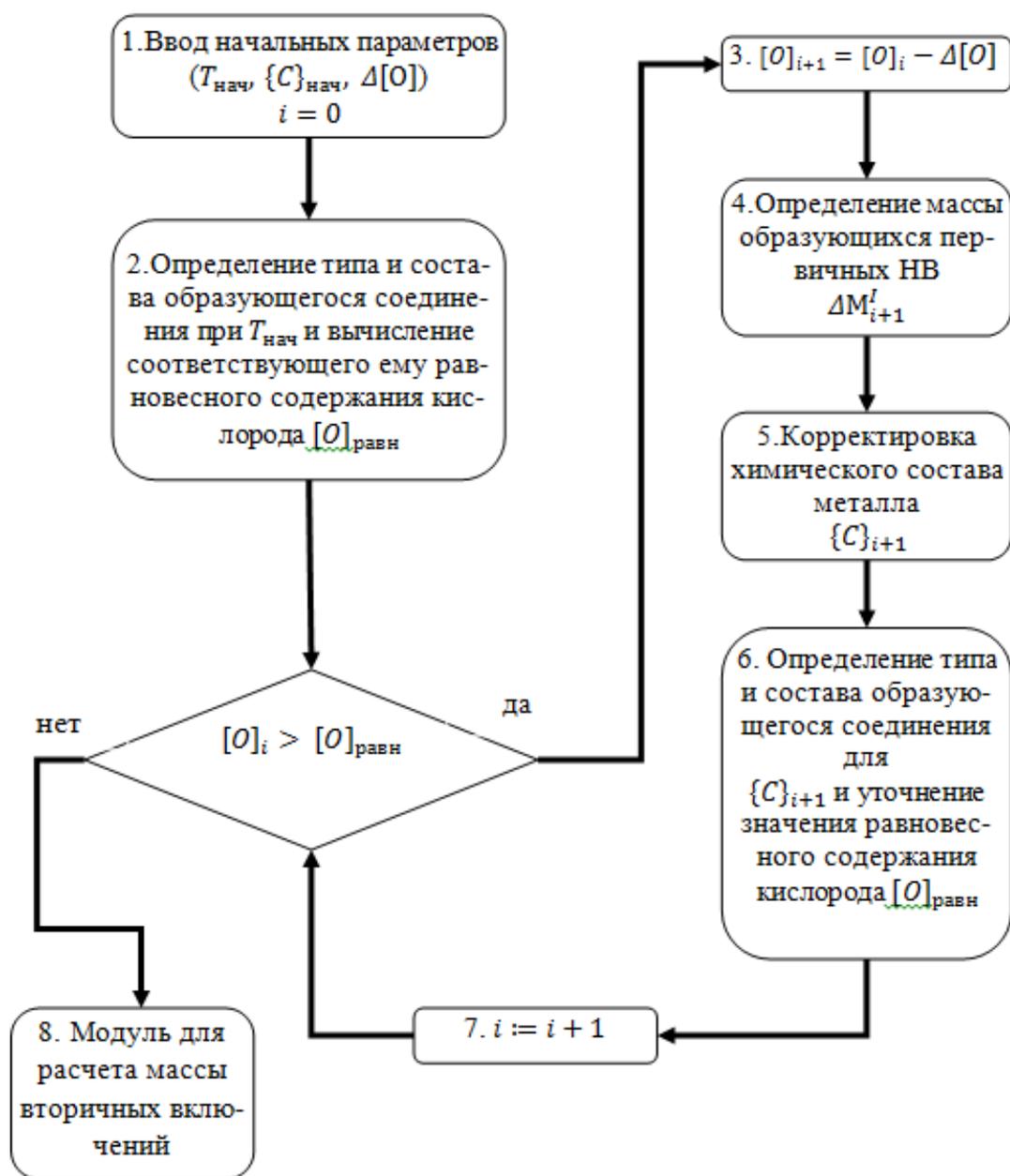


Рис. 3.2. Алгоритм расчета массы первичных неметаллических включений

В случае выполнения условия цикла, снижается содержание кислорода в стали (блок №3) и затем, исходя из состава образующегося включения и выбранного шага по кислороду, определяется прирост массы неметаллических включений на i –ом шаге ΔM_{i+1}^I (блок №4).

На следующем шаге проводится корректировка химического состава стали – концентрация элементов, входящих в состав формирующегося неметаллического включения, в растворе снижается. С целью продолжения расчетов на следующей итерации проводится повторное уточнение типа соединения, обеспечивающего минимальное содержание кислорода в стали $[O]_{\text{равн}}$ (блок №6).

При достижении концентрации кислорода в стали равной или меньшей равновесной процесс расчета первичных включений завершается и далее осуществляется вычисление массы докристаллизационных (вторичных) включений (блок №8).

3.1.2. Алгоритм расчета массы вторичных включений

Для удобства рассмотрим блок-схему, иллюстрирующую принцип вычисления массы эндогенных вторичных включений (рис. 3.3).

В качестве исходных данных используются результаты расчета массы первичных включений ($T_{\text{нач}}, \{C\}_{\text{нач}}$), вводится значение шага по температуре ΔT (блок №1). Далее определяется тип и состав образующегося неметаллического соединения (блок №2), и запускается цикл с предусловием (блок №3):

$$T_i > T_{\text{liq}}. \quad (3.21)$$

Расчет массы докристаллизационных включений осуществляется до тех пор, пока фактическая температура превышает расчетную температуру ликвидус.

Следует отметить, что вычисления проводятся для состава НВ, определенного на предыдущем шаге (блок №4), причем коэффициенты активности компонентов металла и соединения (в случае образования растворов) принимаются постоянными в температурном интер-

вале равном ΔT . Погрешность расчета, связанная с этим допущением, незначительна при выборе малого шага по температуре ($\Delta T \leq 0,25K$).

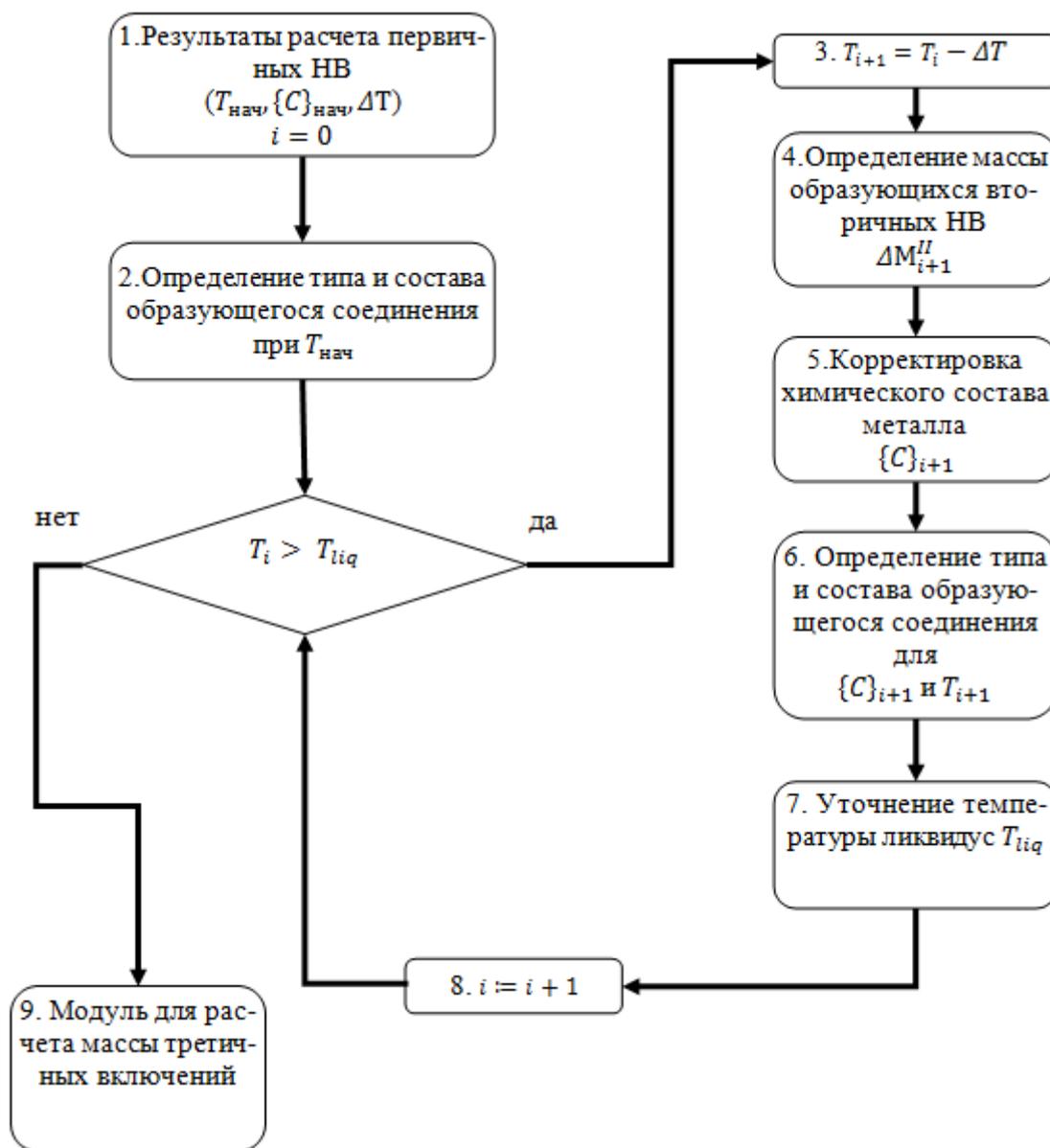


Рис. 3.3. Алгоритм расчета массы вторичных неметаллических включений

Другими словами, в рамках одного шага по температуре величины приведенной константы равновесия и ее дифференциала будут иметь следующий вид:

$$\frac{a_{R_n X_m Y_l}}{f_R^n \cdot f_X^m \cdot f_Y^l} = Const; \quad (3.22)$$

$$K' = Const \cdot K; \quad (3.23)$$

$$dK' = Const \cdot dK. \quad (3.24)$$

Расчет массы вторичных неметаллических включений определяется по упрощенному варианту формулы (3.19):

$$S = 1; dS = 0; \quad (3.25)$$

$$dM^{II} = -\frac{dK'}{A \cdot K'} = -\frac{dK}{A \cdot K}. \quad (3.26)$$

То есть, для определения массы образующихся неметаллических включений, вместо приведенных можно использовать величины «обычных» констант равновесия, но это не значит, что в данном расчете не учитываются активности реагентов расплава и формирующегося раствора. Все эти факторы принимаются во внимание при выборе равновесного соединения и вычислении его состава.

После расчета ΔM_{i+1}^{II} на текущем шаге уточняются состав металлической фазы (блок №5), изменяющийся в связи с выделением включений из расплава, и, соответственно, температура ликвидуса (блок №7). В блоке №6 определяется тип и состав соединения, необходимый для следующей итерации.

3.1.3. Алгоритм расчета массы третичных включений

На рис. 3.4. представлена блок-схема для расчета массы образующихся третичных включений. Вычисления осуществляются в цикле по массовой доле жидкой фазы дендритной ячейки с шагом ΔS . В качестве входных параметров имеем химический состав стали непосредственно перед кристаллизацией, рассчитанный с учетом формирования эндогенных вторичных включений $\{C\}_{нач}$, и значение тем-

пературы ликвидус T_{liq} (блок №1). Расчет продолжается до тех пор, пока доля жидкого не будет меньше критической величины $S_{кр}$.

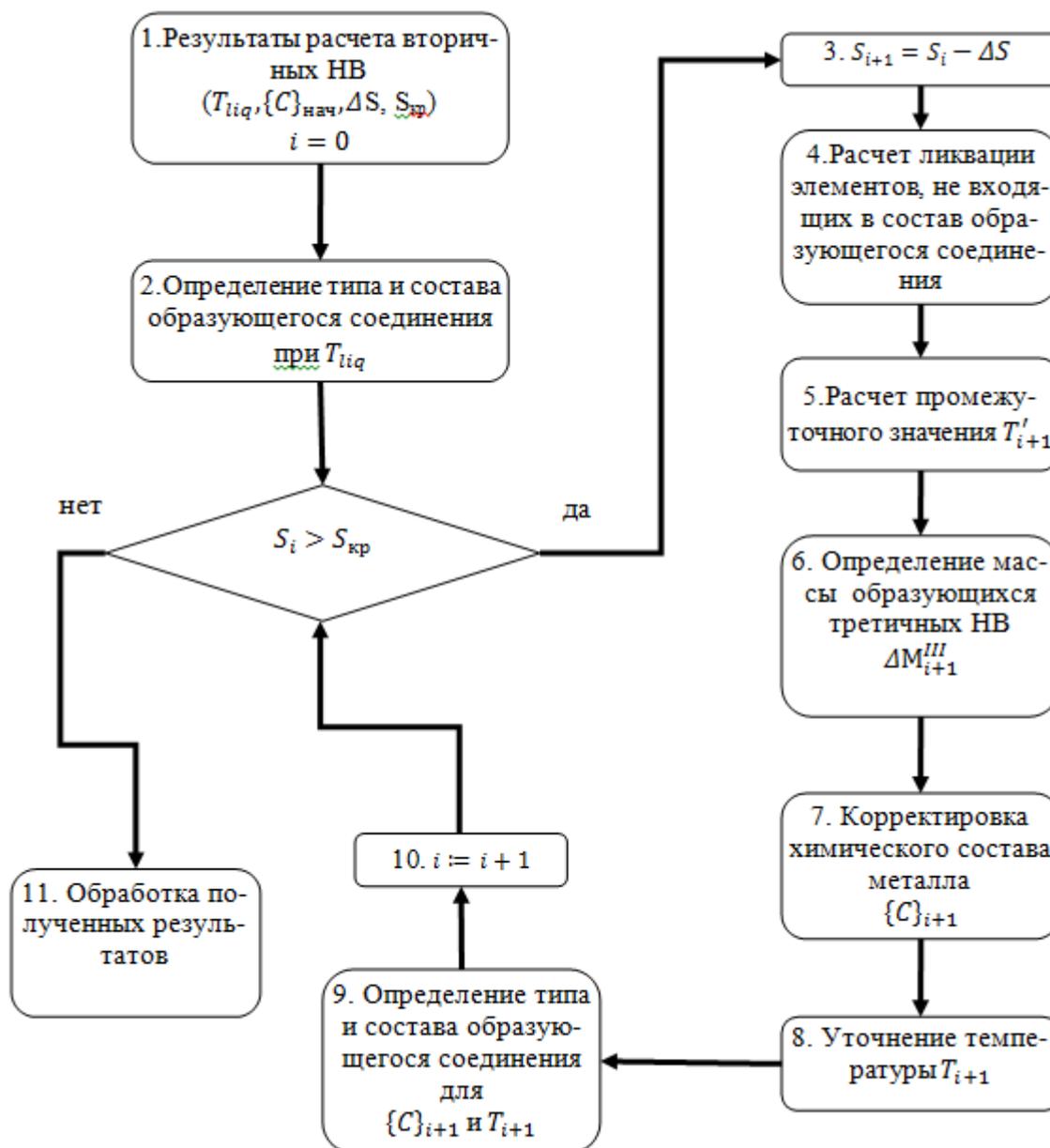


Рис. 3.4. Алгоритм расчета массы третичных неметаллических включений

С целью вычисления массы включений образующихся в процессе кристаллизации по формуле (3.19) необходимо задаваться не только приращением по доле жидкой фазы, но и приращением по температуре. Для этого вначале, согласно уравнению Гулливера-Шейла оп-

ределяются концентрации ликвидирующих реагентов в расплаве, не входящих в состав образующегося соединения (блок №4):

$$C_i = C_{i0} \cdot S^{k_i-1}, \quad (3.27)$$

где C_{i0} - концентрация i -ого компонента в расплаве в начале кристаллизации; k_i - коэффициент распределения i -ого элемента.

На основе полученных значений вычисляется промежуточное значение температуры расплава T'_{i+1} (блок №5), необходимое для вычисления приращения константы равновесия реакции диссоциации текущего соединения dK . Далее вычисляется масса кристаллизационных включений ΔM_{i+1}^{III} (блок №6), уточняется химический состав стали с учетом фазовых превращений и ликвации (блок №7), а также окончательное значение температуры T_{i+1} (блок №8).

Как и в предыдущем случае расчета массы вторичных включений (п. 3.1.2), вычисления проводятся для типа и состава соединения с предыдущего шага. Погрешность, связанная с данным допущением, значительно снижается при выборе мелкого шага по доле жидкой фазы ($\Delta S \leq 0,01$).

Таким образом, приведенные алгоритмы позволяют провести сквозной расчет массы неметаллических включений различных типов (газовые пузыри, шлаковые глобулы, твердые соединения), формирующихся при охлаждении металла в ковше, его разливке и кристаллизации.

Метод построения поверхностей растворимости компонентов в металле и принцип балансового моделирования позволяют дать адекватную количественную и качественную оценку происходящим в жидком металле фазовым превращениям, протекающим в процессе раскисления, модифицирования и кристаллизации. Далее рассмотрим особенности алгоритмического описания процесса.

3.2. АЛГОРИТМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Замкнутый вычислительный алгоритм расчета можно составить также, формализуя отдельные элементарные стадии физического процесса образования неметаллических включений в жидкой и затвердевающей стали, воспользовавшись кроме уравнения равновесия (3.3), лишь уравнениями типа (3.13) для описания ликвации реагентов. Так, при охлаждении жидкой стали с известными начальными концентрациями реагентов, начиная с некоторой температуры, определяемой уравнениями типа (3.3), будут образовываться НВ. На каждом шаге по температуре будем определять координаты точки пересечения траектории движения ФТСС, определяемой составом образующихся НВ (y_{C_i}) в соответствии с уравнением (на примере титансодержащего соединения):

$$\frac{\Delta C_i}{\Delta C_{Ti}} = y_{C_i} \cdot \frac{A_i}{A_{Ti}}, \quad (3.28)$$

с поверхностью изотермы, рассчитанной по уравнениям (3.3). Это точки 2, 3 на рис. 3.1. При достижении температуры ликвидуса расчет продолжается в цикле по доле жидкой фазы дендритной ячейки. С понижением этой доли происходит ликвация реагентов, согласно первому слагаемому уравнения (3.13):

$$dC^i = \left(\frac{1}{S}\right) [(k^i - 1) \cdot C^i \cdot dS]. \quad (3.29)$$

При этом ФТСС поднимается над поверхностью изотермы (точки 4, 6 на рис. 3.1), а последняя опускается еще ниже из-за снижения равновесного ликвидуса жидкой части дендритной ячейки, принимаемого за текущую температуру стали. Решая совместно уравнения изотермы типа (3.3) с уравнением траектории движения ФТСС, найдем координаты их пересечения (точки 5, 7 на рис. 3.1), т.е. приведем, как и в предыдущем случае, систему к равновесию. По убыли реагентов на текущем шаге рассчитаем массовое содержание кристаллиза-

ционных НВ и уточним концентрации реагентов в жидкой части дендритной ячейки согласно второму слагаемому в уравнении (3.13):

$$dC^i = \left(\frac{1}{S}\right) [y_i \cdot dM_{HB}]. \quad (3.30)$$

Сравнение результатов расчетов по балансовой и алгоритмической моделям показало их полную идентичность [6].

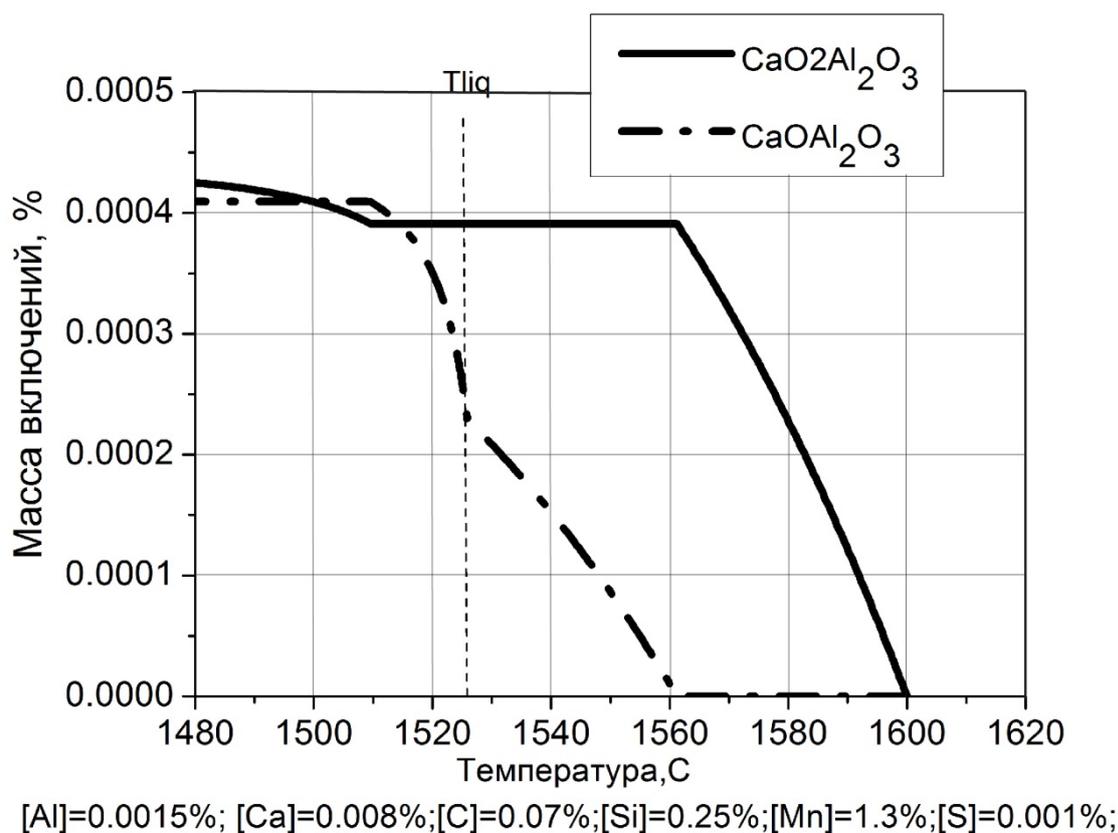


Рис. 3.5. Результаты термодинамического моделирования по методу стехиометрических реакций для низколегированной трубной марки стали

В качестве примера на рис. 3.5 представлены результаты термодинамического моделирования по методу стехиометрических реакций (балансовая модель) процесса образования неметаллических включений в низколегированной трубной стали. Основными типами обра-

зующихся неметаллических включений при данных условиях являются биалюминаты ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) и моноалюминаты кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), выделяющиеся в виде вторичных и третичных включений.

4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ФОНЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ КРИВОЙ

Для организации вычислительного процесса в предыдущих двух моделях (алгоритмическая и балансовая, п. 3.1, 3.2) расчет докристаллизационных неметаллических включений проводили в цикле по температуре T_j , а кристаллизационных - 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 конкретных 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 НВ, поэтому значительный интерес представляет их совместное численное моделирование.

Зависимость $T = f(\tau)$ найдем из уравнения теплового баланса для дендритной ячейки:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_{кр}}{dt} + \frac{d(\Delta Q)}{dt}, \quad (4.1)$$

где $\frac{dQ}{dt}$ – скорость отвода тепла в изложницу; $\frac{dQ_{кр}}{dt}$ – скорость выделения тепла при кристаллизации стали; $\frac{d(\Delta Q)}{dt}$ – скорость изменения теплосодержания стали.

Перепишем уравнение (4.1), раскрыв значения его составляющих:

$$\frac{b_{\phi} \cdot T}{R\sqrt{\pi \cdot t}} = L_v \frac{dm}{dt} - C_v \frac{dT}{dt}, \quad (4.2)$$

где T – температура стали; t – время; R – размер дендритной ячейки; m – объемная доля твердой фазы в дендритной ячейке; C_v – объемная теплоемкость стали; b_{ϕ} – тепловая активность пространства, окружающего дендритную ячейку (зависит от места расположения ДЯ в объеме слитка, его массы, условий охлаждения).

Анализ уравнения (4.1) показывает, что кристаллизующийся объем дендритной ячейки представляет собой авторегулирующую систему (рис. 4.1).

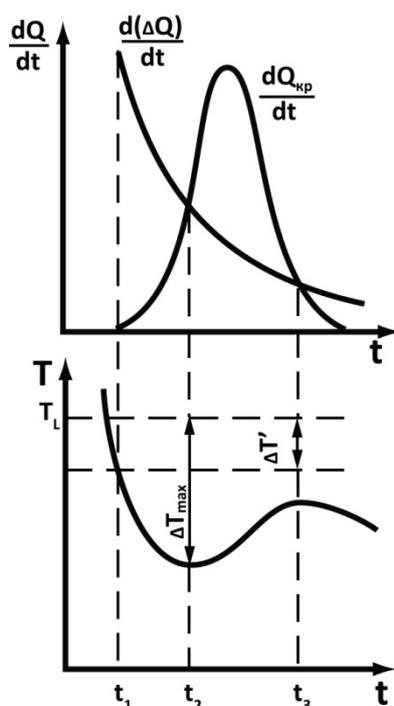


Рис. 4.1. Зависимости скорости изменения тепловых потоков от времени на фоне изменения температуры ДЯ

До t_1 выделения твердой фазы не происходит ($\Delta T < \Delta T'$), расплав метастабильный, а теплоотвод компенсируется снижением температуры. В момент t_1 происходит зарождение и рост центров кристаллизации. Пока удельная поверхность растущих кристаллов мала, $Q_{кр}$ не компенсирует отвод тепла, поэтому ΔT растет, достигая при t_2 значения ΔT_{max} . В промежутке $t_2 - t_3$ из-за развитой поверхности растущих кристаллов выполняется неравенство $\frac{dQ_{кр}}{dt} > \frac{d(\Delta Q)}{dt}$, поэтому переохлаждение снимается. В момент t_3 опять достигается тепловое равновесие. Таким образом, уравнение (4.1) описывает временной ход термической кривой в жидкой и затвердевающей стали. Для опреде-

ления аналитической зависимости этой кривой разделим переменные уравнения (4.2) и представим его в разностной форме, тогда имеем:

$$\frac{2b\phi T_j}{R\sqrt{\pi}} (\sqrt{t_{j+1}} - \sqrt{t_j}) = L_v(m_{j+1} - m_j) - C_v(T_{j+1} - T_j). \quad (4.3)$$

Отсюда вычисляем температуру затвердевающей стали T_{j+1} в момент времени t_{j+1} в зависимости от её значения на предыдущем шаге:

$$T_{j+1} = T_j + \frac{[L_v(m_{j+1} - m_j) - \frac{2b\phi T_j}{R\sqrt{\pi}}(\sqrt{t_{j+1}} - \sqrt{t_j})]}{C_{ж-т}}. \quad (4.4)$$

Теплоемкость $C_{ж-т}$ в уравнении (4.4) найдем, зная её значение в жидкой ($C_{ж}$) и твердой ($C_{т}$) стали при условии линейного изменения $C_{ж-т}$ от $C_{ж}$ до $C_{т}$ по ходу затвердевания:

$$C_{ж-т} = C_{ж} + 0,5(m_{j+1} + m_j) \cdot (C_{т} - C_{ж}). \quad (4.5)$$

Уравнение части термической кривой, относящейся к жидкой стали, также определим из выражения (4.3) с учетом: $m_{j+1} = m_j = 0$; $C_v = C_{ж}$:

$$T_{j+1} = T_j \cdot \left[1 - \frac{\frac{2b\phi}{R\sqrt{\pi}}(\sqrt{t_{j+1}} - \sqrt{t_j})}{C_{ж}} \right]. \quad (4.6)$$

Зависимость $m = f(\tau)$ найдем, воспользовавшись кинетическим уравнением А. Н. Колмогорова, описывающим зарождение и совместный рост кристаллов в ограниченном объеме переохлажденного расплава [7]:

$$m = 1 - S = 1 - \exp(-\omega), \quad (4.7)$$

где ω – продолженный объем, вычисляемый по уравнению:

$$\omega = \phi N_B \left(\int_0^t v(\tau) d\tau \right)^3 + \phi \int_{t_1}^t n(t') \left(\int_{t'}^t v(\tau) d\tau \right)^3 dt'. \quad (4.8)$$

Здесь t_1 – момент начала зарождения центров кристаллизации со скоростью $n(t')$; ϕ – коэффициент формы кристаллов (для дендритного роста $\phi = 2$); N_B – объемная концентрация затравок, на кото-

рых может развиваться кристаллизация; $v(\tau)$ – скорость роста кристаллов.

Из общей теории кристаллизации известно, что:

$$n(t') = K_n \cdot (\Delta T - \Delta T')^\nu, \quad (4.9)$$

$$v(\tau) = K_v \cdot (\Delta T)^\mu, \quad (4.10)$$

где K_n и K_v – кинетические коэффициенты скорости зарождения центров и роста кристаллов; ν, μ – эмпирические коэффициенты ($\mu = 1$ при нормальном росте, который реализуется на вершине дендрита).

С учетом (4.9), (4.10) перепишем уравнение (4.8):

$$\omega = \varphi \left[N_B K_v^3 \left(\int_0^t \Delta T^\mu d\tau \right)^3 + K_n K_v^3 \int_{t_1}^t (\Delta T - \Delta T')^\nu \left(\int_{t'}^t \Delta T^\mu d\tau \right)^3 dt' \right]. \quad (4.11)$$

Преобразуем второе слагаемое уравнения (4.11), введя вспомогательные функции $f \equiv (\Delta T - \Delta T')^\nu$ и $F \equiv (\Delta T)^\mu$ и заменив интегралы соответствующими интегральными суммами:

$$\int_{t_1}^t (\Delta T - \Delta T')^\nu \left(\int_{t'}^t \Delta T^\mu d\tau \right)^3 dt' \approx \sum_{j=1}^{k+1} f(t_j) \left(\sum_{i=j}^{k+1} F(\tau_i) \Delta \tau \right)^3 \Delta \tau = \sum_{j=1}^{k+1} f_j \left(\sum_{i=j}^{k+1} F_i \right)^3 \Delta \tau^4. \quad (4.12)$$

Найдем полученную интегральную сумму на $(k+1)$ -м шаге через её значение на k -м шаге:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{k+1} f_j \left(\sum_{i=j}^{k+1} F_i \right)^3 &= \sum_{j=1}^k f_j \left(\sum_{i=j}^k F_i + F_{k+1} \right)^3 + f_{k+1} F_{k+1}^3 = \\ &= \sum_{j=1}^k f_j \left(\sum_{i=j}^k F_i \right)^3 + 3F_{k+1} \sum_{j=1}^k f_j \left(\sum_{i=j}^k F_i \right)^2 + 3F_{k+1}^2 \sum_{j=1}^k f_j \sum_{i=j}^k F_i + F_{k+1}^3 \sum_{j=1}^{k+1} f_j. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Аналогично раскроем интегральные суммы соответственно второго и третьего слагаемых уравнения (4.13):

$$\begin{aligned}
\sum_{j=1}^k f_j \left(\sum_{i=j}^k F_i \right)^2 &= \sum_{j=1}^{k-1} f_j \left(\sum_{i=j}^{k-1} F_i \right)^2 + 2F_k \sum_{j=1}^{k-1} f_j \left(\sum_{i=j}^{k-1} F_i \right) + F_k^2 \sum_{j=1}^k f_j \\
\sum_{j=1}^{k-1} f_j \sum_{i=j}^{k-1} F_i &= \sum_{j=1}^{k-2} f_j \sum_{i=j}^{k-2} F_i + F_{k-1} \sum_{j=1}^{k-1} f_j .
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Используя результаты разложения (4.13), (4.14) и заменив вспомогательные функции f и F их значениями, сформируем систему разностных уравнений, которые позволяют решить уравнение А. Н. Колмогорова методом прямоугольников:

$$\begin{aligned}
\left(\sum (\Delta T)^\mu \right)_{j+1} &= \left(\sum (\Delta T)^\mu \right)_j + (\Delta T_{j+1})^\mu ; \\
\left(\sum (\Delta T - \Delta T')^\nu \right)_{j+1} &= \left(\sum (\Delta T - \Delta T')^\nu \right)_j + (\Delta T_{j+1} - \Delta T')^\nu ; \\
SUM_{j+1} &= SUM_j + 3(\Delta T_{j+1})^\mu SUM1_j + 3(\Delta T_{j+1})^{2\mu} SUM2_j \\
&\quad + (\Delta T_{j+1})^{3\mu} \left(\sum (\Delta T - \Delta T')^\nu \right)_{j+1} ; \\
SUM1_{j+1} &= SUM1_j + 2(\Delta T_{j+1})^\mu SUM2_j \\
&\quad + (\Delta T_{j+1})^{2\mu} \left(\sum (\Delta T - \Delta T')^\nu \right)_{j+1} ; \\
SUM2_{j+1} &= SUM2_j + (\Delta T_{j+1})^\mu \left(\sum (\Delta T - \Delta T')^\nu \right)_{j+1} ; \\
\omega_{j+1} &= \varphi K_v^3 \Delta t^3 \left[N_B \left(\sum (\Delta T)^\mu \right)_{j+1}^3 + K_n \Delta t \cdot SUM_{j+1} \right] ;
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Здесь SUM , $SUM1$, $SUM2$ – вспомогательные переменные. Уравнения (4.4) и (4.15) составляют основу численной модели теплофизических процессов в дендритной ячейке. Причем первая интегральная сумма уравнения Колмогорова $\varphi K_v^3 \Delta t^3 N_B (\sum (\Delta T)^\mu)_{j+1}^3$ характеризует вклад вынужденных центров в наращивание «приведенного» объема, а вторая $\varphi K_v^3 \Delta t^4 K_n \cdot SUM_{j+1}$ – самопроизвольных. Сумма вынужденных и самопроизвольных центров характеризует дисперсность дендритной структуры в исследуемом объеме. С помо-

щью величины N_B , оцениваемой по массе докристаллизационных включений (например, TiC_xN_{1-x}), способных стать затравками, на которых образуются дендриты, можно оценить их вклад в формирование дендритной структуры стали, т.е. оценить их модифицирующее воздействие.

Схема программы, в которой реализована модель процесса образования вторичных и третичных включений TiC_xN_{1-x} совместно с рассмотренной теплофизической моделью, приведена на рис. 4.2.

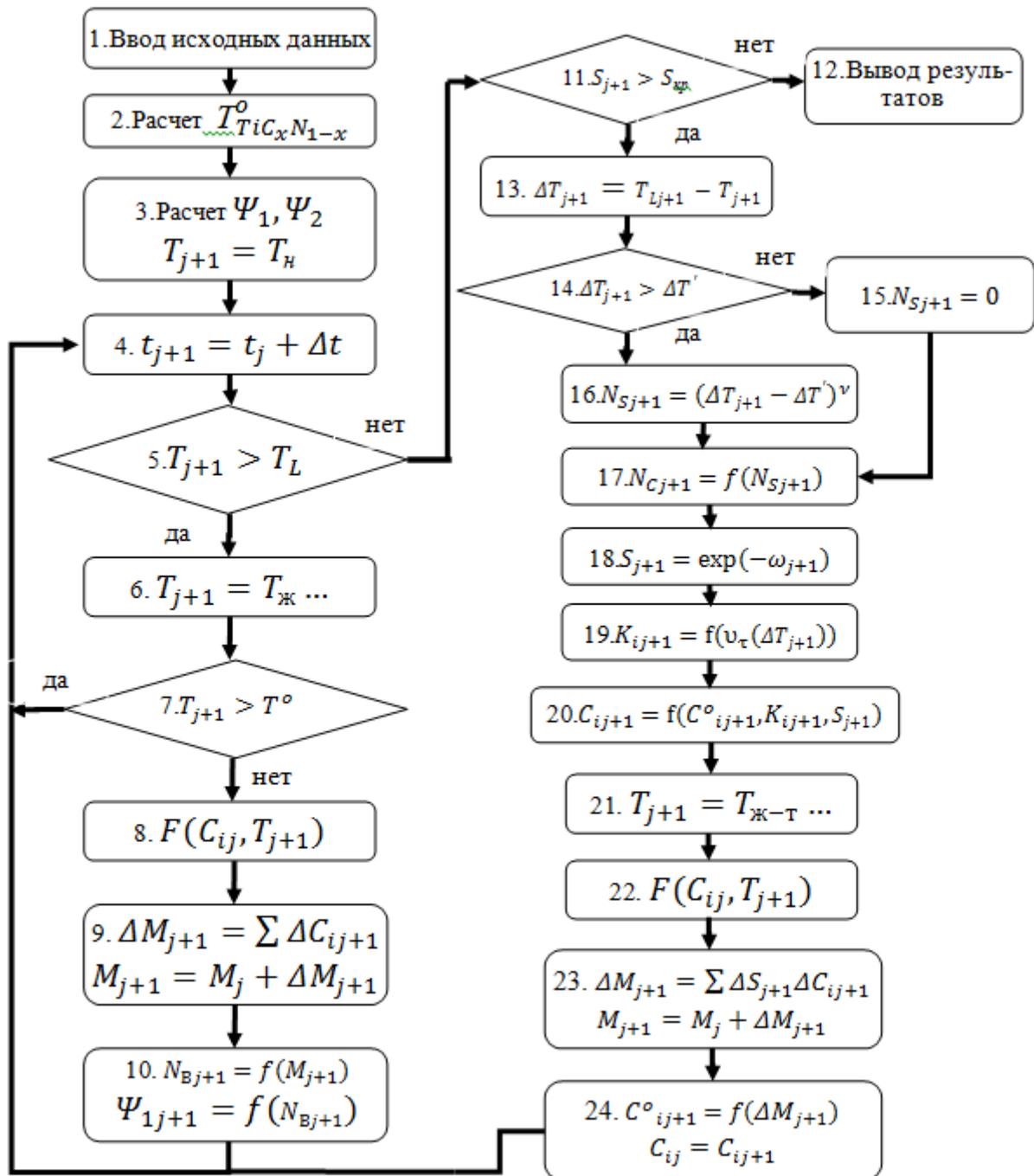


Рис. 4.2. Блок-схема расчета

В блоке 1 производят ввод исходных данных: состава стали C_{ij} , её температуры ликвидуса T_L , тепловой активности b_ϕ , определяющей время затвердевания дендритной ячейки, начальной температуры жидкой стали T_H , а также величин: L_v , $C_{ж}$, C_T , K_v , K_n , R .

В блоке 2 рассчитывают температуру начала образования $T_{TiC_xN_{1-x}}^o$.

В блоке 3 определяют постоянные $\Psi_1 = \varphi K_v^3 \Delta t^3 N_B$ и $\Psi_2 = \varphi K_v^3 \Delta t^4 K_n$, а также присваивают текущей температуре стали T_{j+1} её заданное начальное значение T_H .

В блоке 4 организован цикл по времени с шагом Δt .

В блоке 5 проверяется условие $T_{j+1} > T_L$. Если оно выполняется, то производят расчет процессов в жидкой стали (блоки 6-10), в противном случае – в затвердевшей (блоки 13-24). Расчеты в жидкой стали начинаются с определения текущей температуры (блок 6) по уравнению (4.6). Если выполняется условие $T_{j+1} > T_{TiC_xN_{1-x}}^o$ (блок 7), то после записи результатов расчета счет продолжается при очередном t_{j+1} (блок 4), в противном случае с помощью подпрограммы блока 8 определяются координаты точки пересечения линии, описывающей траекторию движения фигуративной точки состава стали (согласно уравнению 3.28) с поверхностью изотермы T_{j+1} . Организация подпрограмм блоков 8 и 22 аналогичная и совпадает с блоками 2 и 9 в предыдущей модели (см. рис. 3.4). Разность концентраций реагентов в стали, полученная при переходе от t_j к t_{j+1} , позволяет рассчитать содержание TiC_xN_{1-x} , образовавшихся на текущем шаге, и их общую массу (блок 9). В блоке 10 с учетом среднего размера включений (2-5 мкм) эта масса пересчитывается на объемное содержание докристаллизационных частиц $TiC_xN_{1-x} (N_B)$, на основе которого уточняется постоянная $\Psi_1 = \varphi K_v^3 \Delta t^3 N_B$. Если условие $T_{j+1} > T_L$ не выполняется (блок 5) и доля жидкой фазы не достигла своего критического значения (блок 11), то производят расчет переохлаждения стали (блок 13) по формуле:

$$\Delta T_{j+1} = T_L - \sum p_i \Delta C_{ij} - T_{j+1}. \quad (4.16)$$

Если выполняется условие $\Delta T_{j+1} > \Delta T'$ (блок 14), то рассчитывают переменную составляющую второго подынтегрального выражения в уравнении (4.11), которая характеризует самопроизвольное зарождение дендритов (блок 16):

$$N_{S_{j+1}} = (\Delta T_{j+1} - \Delta T')^v. \quad (4.17)$$

Умножая на каждом шаге интегральную сумму $\sum K_n N_S \Delta t$ на относительную долю жидкой фазы S_{j+1} , получим объемное содержание самопроизвольных центров кристаллизации (блок 17):

$$N_{C_{j+1}} = N_{C_j} + K_n N_{S_{j+1}} \Delta t \cdot S_{j+1}. \quad (4.18)$$

В блоке 18 организованно накопление сумм и расчет величины S_{j+1} согласно уравнениям (4.15).

В блоке 19 с помощью текущей скорости роста дендритов, рассчитанной по уравнению (4.10), уточняются коэффициенты распределения легирующих элементов и реагентов, которые используются в блоке 20 для расчета ликвации по уравнению (3.27).

В блоке 21 рассчитывают температуру затвердевающей стали по уравнению (4.4), при которой определяют равновесные концентрации реагентов в стали после образования $TiC_x N_{1-x}$ (блок 22) и массу этих включений (блок 23). После уточнения $C_{i,j+1}^o$ согласно выражениям (3.30) и переназначения концентраций реагентов (блок 24) осуществляется запись результатов расчета. Счет в цикле (блок 4) завершается при условии $S_{j+1} = S_{кр}$ (блок 11).

Результаты расчетов по этой модели для стали 08X18H10T, приведены на рис. 4.3.

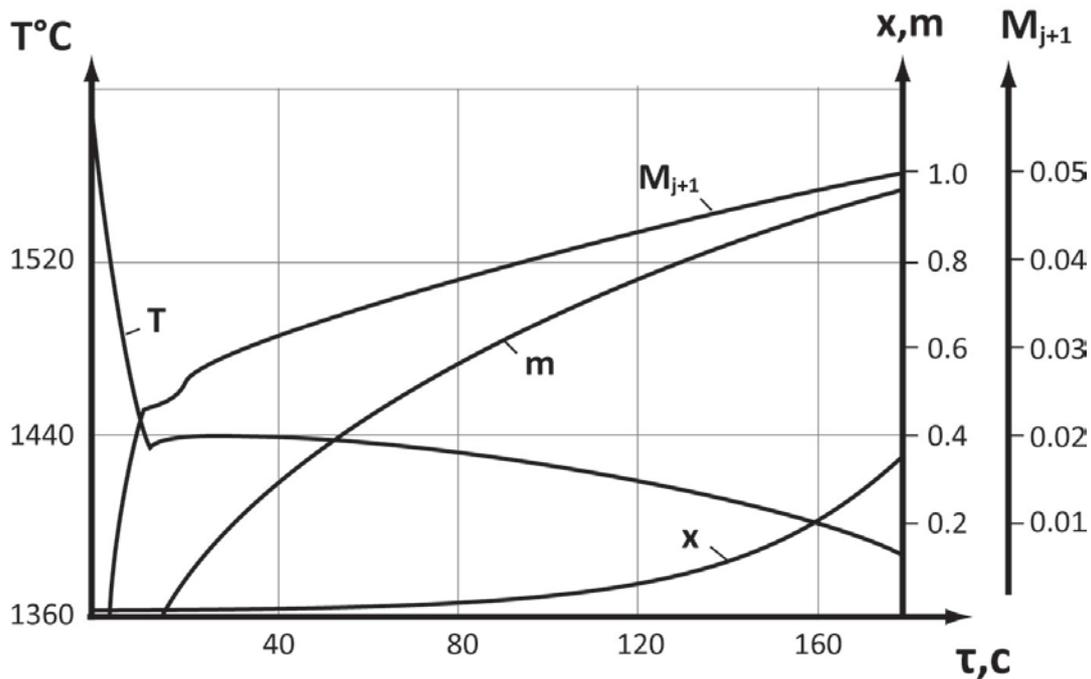


Рис. 4.3. Результаты термодинамического моделирования на фоне термической кривой

Исходные данные для расчета приняты следующие:

$$C_{Cr} = 18\%; C_{Ni} = 10\%; C_C = 0,04\%; C_N = 0,011\%; C_{Ti} = 0,54\%;$$

$$T_L = 1445 \text{ } ^{\circ}\text{C}; b_{\phi} = 0,0163 \frac{\text{кДж}}{\text{с}^{0,5} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}}; T_H = 1600 \text{ } ^{\circ}\text{C}; L_V$$

$$= 3,37 \cdot 10^5 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}; C_{ж} = 860 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; C_T = 1170 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; K_v$$

$$= 1 \cdot 10^{-7} \text{ м}/(\text{с} \cdot \text{К});$$

$$K_n = 4,3 \cdot 10^6 \text{ 1}/(\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{К}^3); R = 7 \cdot 10^{-4} \text{ м}.$$

Модель описывает временные параметры процесса образования TiC_xN_{1-x} во всем заданном температурном интервале охлаждения и затвердевания стали на фоне реального неравновесного хода этих процессов. В первые 11с охлаждения стали бурно образуются докристаллизационные включения ($M_{j+1}^{II} = 0,024\%; x_{j+1} = 0,012 - 0,016$). В период снятия переохлаждения при образовании первых дендритов на 11-13с процесс карбонитридообразования прекращается. По мере

дальнейшего сокращения S_{j+1} процесс образования TiC_xN_{1-x} протекает монотонно, при этом за время в 15 раз большее, чем в жидкой стали выпадает практически такая же масса кристаллизационных включений ($M_{j+1}^{III} = 0,026\%$). Состав этих включений значительно изменяется: от $x = 0,016$ в начале до $x = 0,386$ в конце затвердевания.

Рассмотренная модель, учитывающая взаимное влияние процессов затвердевания и образования включений, позволяет оценить механизм формирования дендритной структуры стали. Так как её дисперсность $ДДС = N_c + N_b$, то для приведенного примера рассчитано, что при $M_{j+1} = 0,03\%$ вклад в ДДС N_b и N_c одинаков. Соответственно при $M_{j+1} > 0,03\%$ дисперсность дендритной структуры определяется значением N_b . Таким образом, численное моделирование позволяет прогнозировать ДДС в различных тепловых зонах кристаллизующегося слитка (изменяя величину b_ϕ), в том числе с оценкой вклада в этот процесс образующихся TiC_xN_{1-x} , т.е. производить оценку их модифицирующего воздействия. Правомерность таких оценок должна быть предварительно обоснована принципиальной способностью включений служить затравками для образования дендритов.

Обобщенные результаты серии численных экспериментов по данной модели изображены на рис. 4.4 и 4.5. Численный эксперимент проводился при условии, что образующиеся накануне кристаллизации ($\Delta T_{зар} = 10\text{К}$) карбонитриды титана имеют размер 3 мкм и могут служить модификаторами структуры.

Как видно из рис. 4.4, при увеличении скорости охлаждения расплава с 3 до 110 К/с удается втрое увеличить дисперсность дендритной структуры. Эти расчеты выполнены для концентрации азота $[N] = 0,007\%$, при которой карбонитриды титана начинают выпадать в нержавеющей стали (08X18H10T) сразу же после ликвидуса, поэтому не влияют на процесс кристаллизации. Увеличение концентрации

азота приводит к образованию докристаллизационных карбонитридов, служащих модификаторами 2-ого рода.

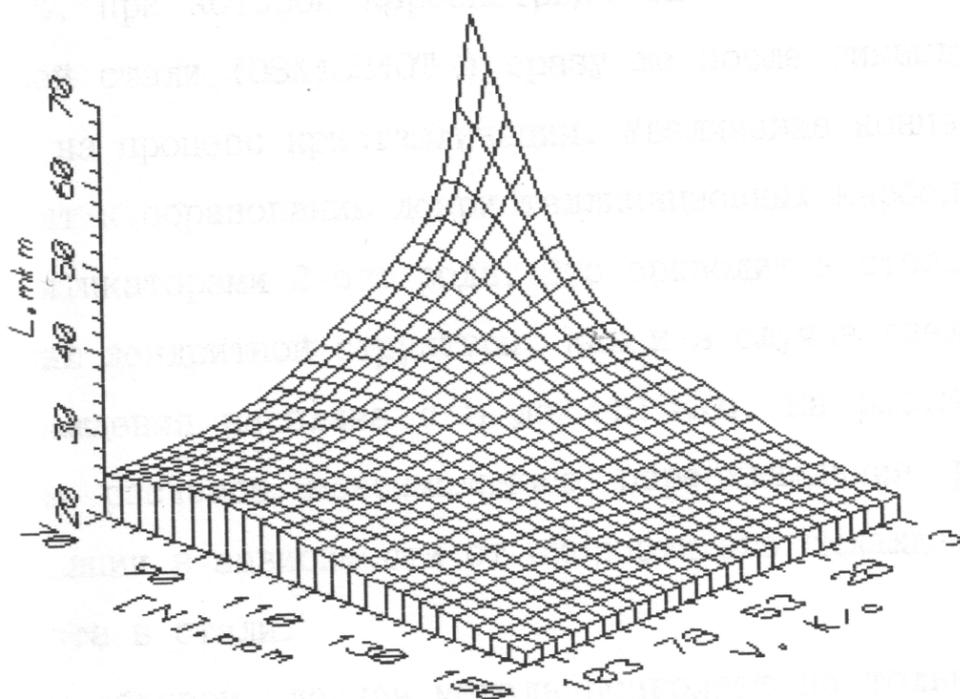


Рис. 4.4. Влияние скорости охлаждения и концентрации азота на дисперсность дендритной структуры стали X18H10T

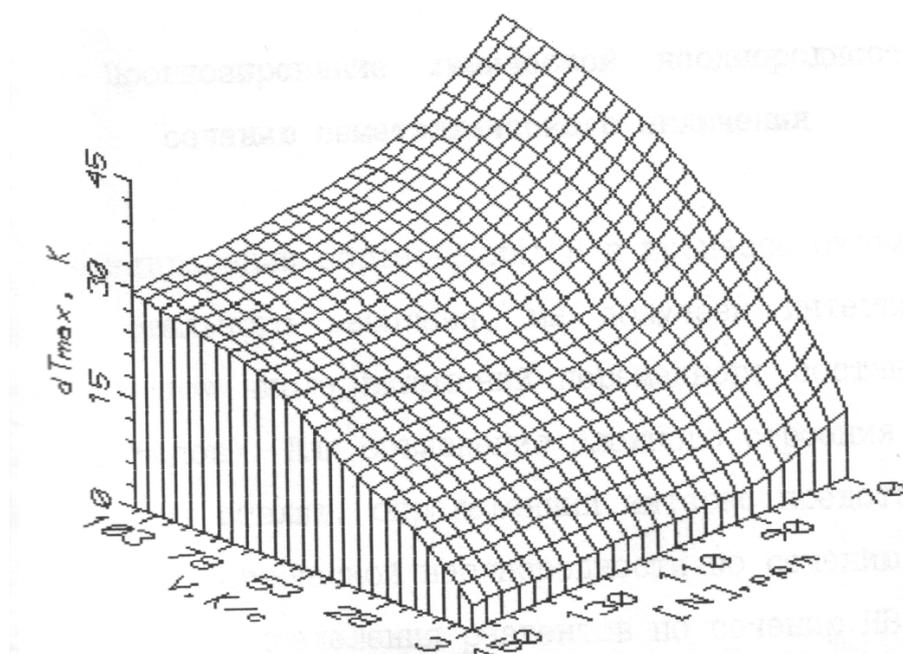


Рис. 4.5. Влияние скорости охлаждения и концентрации азота на максимальное переохлаждение при кристаллизации стали X18H10T

Это приводит к столь же сильному измельчению дендритной структуры, как и в случае увеличения скорости охлаждения расплава с 3 до 110 К/с. На рис. 4.5. приведены результаты расчетов максимального переохлаждения расплава при кристаллизации в зависимости от скорости его охлаждения и концентрации азота в стали.

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

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ПОИСКА МИНИМУМА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

В предыдущих главах (гл. 3,4) рассматривались особенности моделирования процесса фазообразования в жидкой и затвердевающей стали при помощи метода стехиометрических реакций. Рассмотрим решение аналогичной задачи, но при помощи метода поиска минимума свободной энергии, описание которого приведено в п. 1.2.

Вышеуказанный метод расчета реализован в различных компьютерных программах, связанных с термодинамическим моделированием (Thermocalc, ChemSage, FactSage). В частности, в данной главе будет описан программный продукт Fact Sage и представлены примеры расчета, выполненные при помощи него.

5.1. FACTSAGE – ПРОГРАММНЫЙ ПРОДУКТ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

FactSage был представлен в 2001 году и является результатом объединения программ FACT-Win/F*A*C*T и ChemSage/SOLGASMIX, созданных более 25 лет назад. Пакет FactSage включает в себя базы данных, модули для термодинамических расчетов и управления, которые позволяют получить доступ к базам данных, как для чистых веществ, так и для растворов. С помощью различных модулей можно выполнять широкий спектр термодинамических расчетов, а также обобщать полученные результаты в виде таблиц, графиков и диаграмм, представляющих интерес для специалистов в областях металлургической физики и химии, коррозионных процессов, неорганической химии, геохимии, керамики, электрохимии, экологии и т.д. Из всех представленных возможностей, особо стоит отметить расчет равновесия сложных многокомпонентных систем и проведение моделирования на основе него.

5.1.1. История создания

FactSage является продуктом слияния двух хорошо известных в области вычислительной термодинамики программ: FACT-Win (старое название - F*A*C*T) и ChemSage (старое название - SOLGASMIX).

F*A*C*T - Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics – начали разрабатывать в 1976 г. как совместный проект двух университетов, университета McGill (W.T. Thompson) и Монреальской политехнической школы (C.W. Bale и A.D. Pelton). Изначально программы писались на языке Фортран на перфокартах и предназначались для проведения термодинамических расчетов для чистых веществ и идеальных газов. В 1979 году on-line версия F*A*C*T была предложена в качестве интерактивной программы в университете McGill, где она в основном использовалась в качестве учебного пособия. Базы данных и программа для растворов были добавлены вместе с алгоритмами ROTCOMP и TERNFIG для оптимизации, расчета и построения двойных и тройных фазовых диаграмм. В 1990-х г. система превратилась в компьютерную программу FACT-DOS, которая предлагала неограниченный доступ к базам данных. Дальнейшая разработка FACT-Web (1996) представляла доступ в Интернете к интерактивным демонстративным модулям, предназначенных для критериального тестирования. Версия FACT-Win для Windows была выпущена в 1999 г. и предлагала полностью интегрированную систему термодинамических баз данных в сочетании с проверенными алгоритмами для работы с ними. В настоящее время программа F*A*C*T активно используется в различных областях науки, таких как пирометаллургия, гидрометаллургия, неорганическая химия, геохимия, электрохимия и др. С 1979 г. в программу F*A*C*T включен модуль по поиску минимума значения свободной энергии Гиббса, SOLGASMIX.

Программа SOLGASMIX была разработана Г. Эрикссоном. И в более ранних версиях можно было рассчитывать равновесие много-

компонентных систем, содержащих неидеальные растворы, однако это требовало значительной квалификации от пользователя, как в качестве программиста, так и физического химика. В результате сотрудничества Г. Эрикссона и К. Хака в '80-х г. появилась первая версия интерактивной программы (SOLGASALLOY, 1984) с интегрированными моделями свободной энергии Гиббса для неидеальных растворов (полиномы для металлических растворов замещения). Со временем были добавлены еще несколько моделей, описывающих свойства неидеальных жидких шлаков, а также ряд моделей, разработанных группой F*A*C*T. Дальнейшее совершенствование было связано с добавлением модуля для расчета термодинамических свойств отдельных фаз и модуля, позволяющего описывать процессы взаимодействия веществ в прямо- и противоточных режимах (SAGE, 1988). Сочетание вычислительных возможностей расчета и доступа к полным базам данных SGTE привело к созданию ChemSage, изначально разработанного в DOS. Программы постоянно совершенствовались, например, путем развития термодинамического модуля, добавления модулей оптимизации и графического процессора, а также развития модуля по построению фазовых диаграмм (1999). Программа ChemSage нашла широкое применение во всем мире во многих университетах, правительственных и неправительственных исследовательских лабораториях, в промышленности, где успешно применяется для анализа, понимания и оптимизации металлургических процессов, проблем, связанных с материалами, условиями окружающей среды и т.д.

В апреле 2001 г. F*A*C*T и ChemSage были объединены в единый пакет. FactSage предоставляет больше возможностей пользователю, чем пакеты Fact-Win и ChemSage в отдельности. В настоящее время данная программа установлена в более чем ста университетах по всему миру, где используется в качестве инструмента для исследований и учебного процесса. Кроме того, около ста промышленных

пользователей предыдущих версий уже перешли на FactSage, потому что он прост в использовании, имеет гибкий доступ к различным базам данных и мощные расчетные модули.

Для грамотного использования программы необходимо, конечно, разбираться в химической термодинамике, но при этом не обязательно быть экспертом в этой области. FactSage сам по себе является самостоятельным учебно-методическим пособием. При регулярном использовании программы можно быстро понять принципы термохимии, касающиеся сложных фазовых равновесий.

5.1.2. Главное меню программы

В основном меню программы FactSage имеется доступ ко всем модулям. Условно они разделены на четыре категории:

1. *Информация (Info)* – включает в себя обучающие слайды (презентации Microsoft Power Point) по работе с большинством программных модулей и общую информацию, а также ответы на часто задаваемые вопросы о FactSage.

2. *Базы данных (Databases)* – эти программные модули позволяют пользователю просматривать и по возможности редактировать базы данных для чистых веществ и растворов.

3. *Вычисления (Calculate)* – основные модули в Fact Sage. Они позволяют строить фазовые диаграммы, рассчитывать равновесные параметры систем для различных условий на основе прямого доступа к базам данных.

4. *Управление (Manipulate)* – эта группа модулей предназначена для обработки результатов расчета, построения различных графиков и диаграмм, экспорта данных.

5.1.3. Информационные модули

В модуле Slide Show представлены презентации в формате Microsoft Power Point. Они дают основную информацию по программ-

ным модулям для новых пользователей, а так же примеры их использования для решения конкретных промышленных задач.

Модуль General содержит основную документацию, ответы на часто задаваемые вопросы, а также список телефонов и адресов для справки.

5.1.4. Модули по работе с базами данных

В FactSage существует два типа баз данных – для чистых веществ и для растворов. Модули View Data, Compound и Solution позволяют работать с содержимым этих баз.

В базах данных для чистых веществ (Compound) можно найти термодинамические параметры для различных твердых, жидких и газообразных веществ типа $\text{CaO}_{(\text{тв})}$, $\text{FeS}_{(\text{ж})}$, $\text{SO}_{2(\text{г})}$. Также в базы может быть включена информация по аллотропным модификациям различных соединений (например, графит и алмаз), изомерам, могут содержаться данные для соединений, в формулах которых стехиометрические коэффициенты не являются целыми числами (FeO_x , $x = 0,947$). Наряду с основными термодинамическими характеристиками соединений (ΔH° (298.15 K), S° (298.15 K), $C_p(T)$), в базу данных могут быть включены магнитные характеристики веществ (точки Кюри и Нееля, средний магнитный момент атома), молярные объемы (298.15 K), температурные зависимости коэффициентов термического расширения, сжимаемости и модуля всестороннего сжатия. Также в этих базах данных содержится информация для реальных газов и водных растворов.

Базы данных для растворов (Solution) включают в себя данные для твердых и жидких соединений, карбидов, нитридов и карбонитридов, концентрированных водных растворов, солей, штейнов, шлаков и т.д. Данные хранятся как функции энергии Гиббса для чистых фазовых составляющих и температурных параметров модели для рас-

чета энергии Гиббса смешения компонентов. FactSage поддерживает 11 различных моделей растворов, включая простые полиномиальные модели (полиномы Redlich-Kister и Legendre), а также более сложные с экстраполяцией высшего порядка (Muggianu, Kohler, Toop), усовершенствованную квазихимическую модель для ближнего порядка, модель Pitzer (для концентрированных водных растворов) и модели для «подрешеток».

SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) представляет собой консорциум в основном европейских центров, занимающихся развитием термодинамического банка данных для неорганических металлургических систем, а также их применением в практических задачах. Базы данных для чистых веществ FACT и SGTE, очень схожи по содержанию, однако данные для растворов отличаются. Их сочетание в FactSage позволяет рассчитывать сложные задачи, например, коррозию нержавеющей сталей в серо- и кислородсодержащих атмосферах.

База данных растворов FACT содержит выверенные термодинамические данные для шлаковых расплавов на основе следующих компонентов SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - Cu_2O - FeO - MgO - MnO - Na_2O - K_2O - TiO_2 - Ti_2O_3 - Fe_2O_3 - ZrO_2 - CrO - Cr_2O_3 - NiO - B_2O_3 - PbO - ZnO с растворенными элементами S- SO_4 - PO_4 - CO_3 -F-Cl-I-OH- H_2O . Также содержатся данные о многих твердых растворах, включающих эти компоненты: перовскит, шпинель, псевдобрукит, мелилит, оливин, волластонит и т.д. Доступна информация о твердых и расплавленных солевых растворах систем, содержащих такие компоненты, как Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca/F, Cl, Br, I, SO_4 , CO_3 , OH, NO_3 , а также сульфидных расплавах (штейнах), содержащих Fe-Ni-Co-Cr-Cu-Pb-Zn-As-S. База данных растворов FACT постоянно расширяется и обновляется благодаря международным исследовательским программам.

База по интерметаллидам и растворам SGTE содержит проверенную информацию по множеству двойных, тройных и четверных

металлических систем, включающих благородные металлы, припои и полупроводники.

Особенностью базы данных растворов SGTE является ее возможное применение к многокомпонентным сплавам на основе железа, например Fe-Cr-Co-Mo-W-Ni-C-N, с образованием гранцентрированной (FCC) или объемноцентрированной (BCC) кубической решетки матрицы и соединений интерметаллидных, карбидных (Fe_3C , M_{23}C_6 , M_7C_3 , Cr_3C_2 и т.д.), нитридных или карбонитридных ($\text{Me}(\text{C},\text{N})$, $\text{Me}_2(\text{C},\text{N})$, Fe_4N) фаз.

Пользователь может также создавать и редактировать свои собственные базы данных, используя модули Compound и Solution. При помощи модуля Optimization может быть выполнен анализ экспериментальных термодинамических данных для получения модельных коэффициентов твердых и жидких растворов.

Стоит отметить, что FactSage включает в себя программное обеспечение, позволяющее пользователям ChemSage автоматически конвертировать ChemSage файлы в соответствующие базы данных FactSage, а также создавать ChemApp файлы на их основе.

При помощи модуля View Data можно получать информацию обо всех фазах и их составляющих для заданной системы в рамках соответствующей базы данных.

5.1.5. Вычислительные модули

Вычислительные модули Fact Sage являются основой всей программы. Используя базы данных, эти модули могут рассчитывать термодинамическое равновесие различных систем и представлять результаты в различном виде.

1. Модуль Reaction. Данный модуль предназначен для расчета термодинамических характеристик химических реакций - вычисляет изменения экстенсивных свойств (H, G, F, U) для одного или нескольких соединений, а также веществ участников химической реакции.

Расчет может быть проведен для простых веществ, стехиометрических соединений или различных ионов (ионов плазмы, ионов водных растворов).

При вводе новой химической реакции информация о компонентах автоматически извлекается из базы данных соединений (чистых веществ), которая активна в настоящее время. В режиме по умолчанию реакция считается изотермической, а все реагенты и продукты находятся в наиболее стабильных состояниях. Как альтернатива, можно изменять исходные активности, агрегатные состояния, а также давление и температуру отдельных компонентов.

Вводя данные соответствующим образом, можно рассчитывать простейшие тепловые балансы, адиабатические температуры горения газов, определять параметры равновесия, вычислять растворимости различных веществ в воде и т.д. Полученные результаты могут быть автоматически отображены в виде графиков, сохранены и экспортированы в виде таблиц данных (например, Excel[®]).

2. *Модули EpH и Predom.* При помощи модуля Predom возможен расчет и построение, так называемых, диаграмм преобладающих форм - изотермических диаграмм, наглядно отображающих термодинамически устойчивые формы существования элементов. Диаграммы могут быть построены для одно-, двух- и трехкомпонентных металлических систем, при этом исходные данные берутся из базы данных чистых веществ.

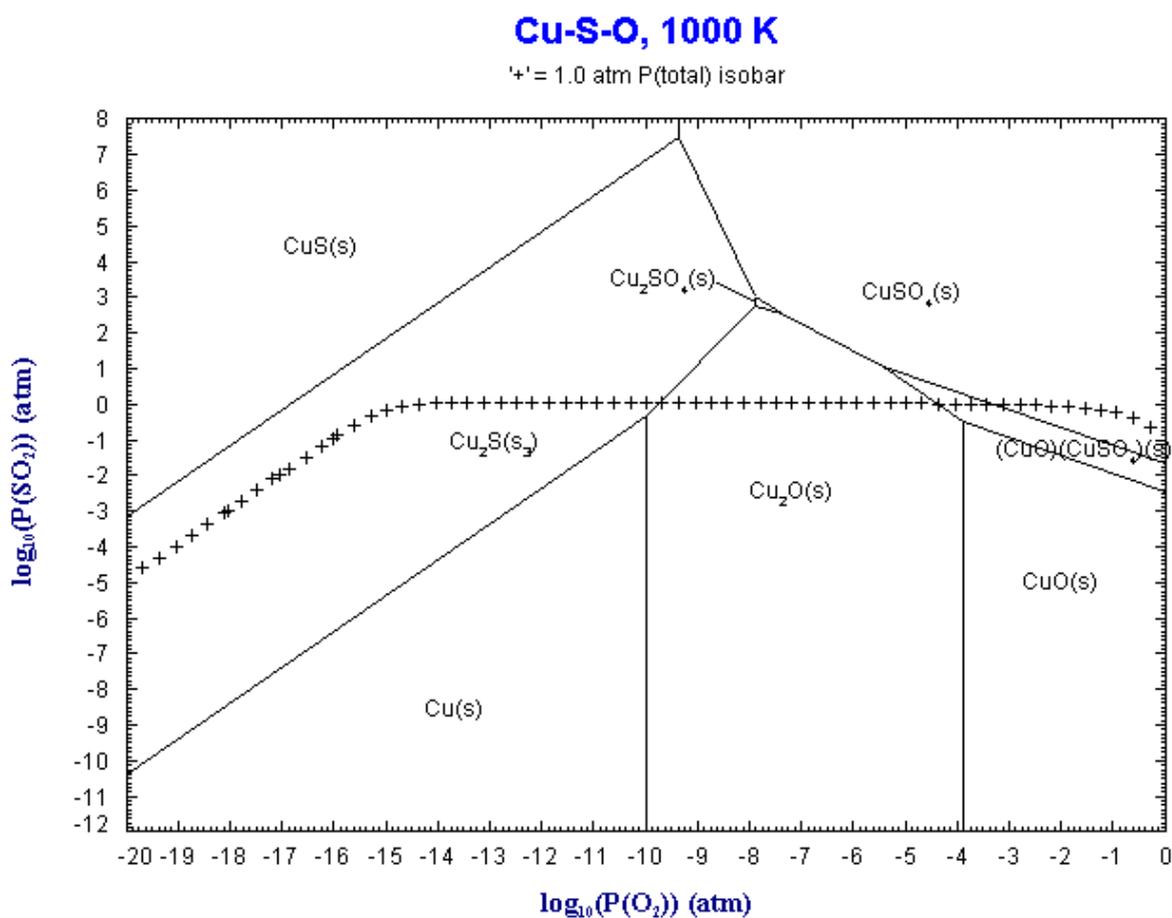


Рис. 5.1. Диаграмма преобладающих форм системы Cu-S-O, T=1000K

На рис. 5.1 представлен пример диаграммы, построенной для системы Cu-S-O при температуре 1000K. Полезной особенностью модуля является возможность расчета и нанесения изобары (соответствующей, например, атмосферному давлению) на полученную диаграмму (на рис. 5.1 отмечена «+»). Изобара соответствует общему давлению, равному сумме парциальных давлений всех компонентов заданной системы: $P_{\Sigma} = P_S + P_{S_2} + \dots + P_{SO} + P_{SO_2} + P_{SO_3} + P_{O_2} + P_{Cu} + \dots = 1 \text{ атм}$. Такая линия на диаграмме соответствует, например, направлению фазовых превращений при окислении Cu_2S до, скажем, Cu_2O .

При помощи модуля Predom можно строить более сложные диаграммы, включающие два металла, например, для системы типа $\text{Me}_1\text{-Me}_2\text{-S-O-C}$ при постоянных P_{O_2} и $\text{Me}_1/(\text{Me}_1 + \text{Me}_2)$.

Модуль E_{pH} позволяет решать частную задачу построения диаграмм преобладающих форм в координатах водородный показатель (pH) – окислительно-восстановительный потенциал (E) (диаграммы Пурбе). Для расчета используются базы данных чистых веществ и разбавленных водных растворах.

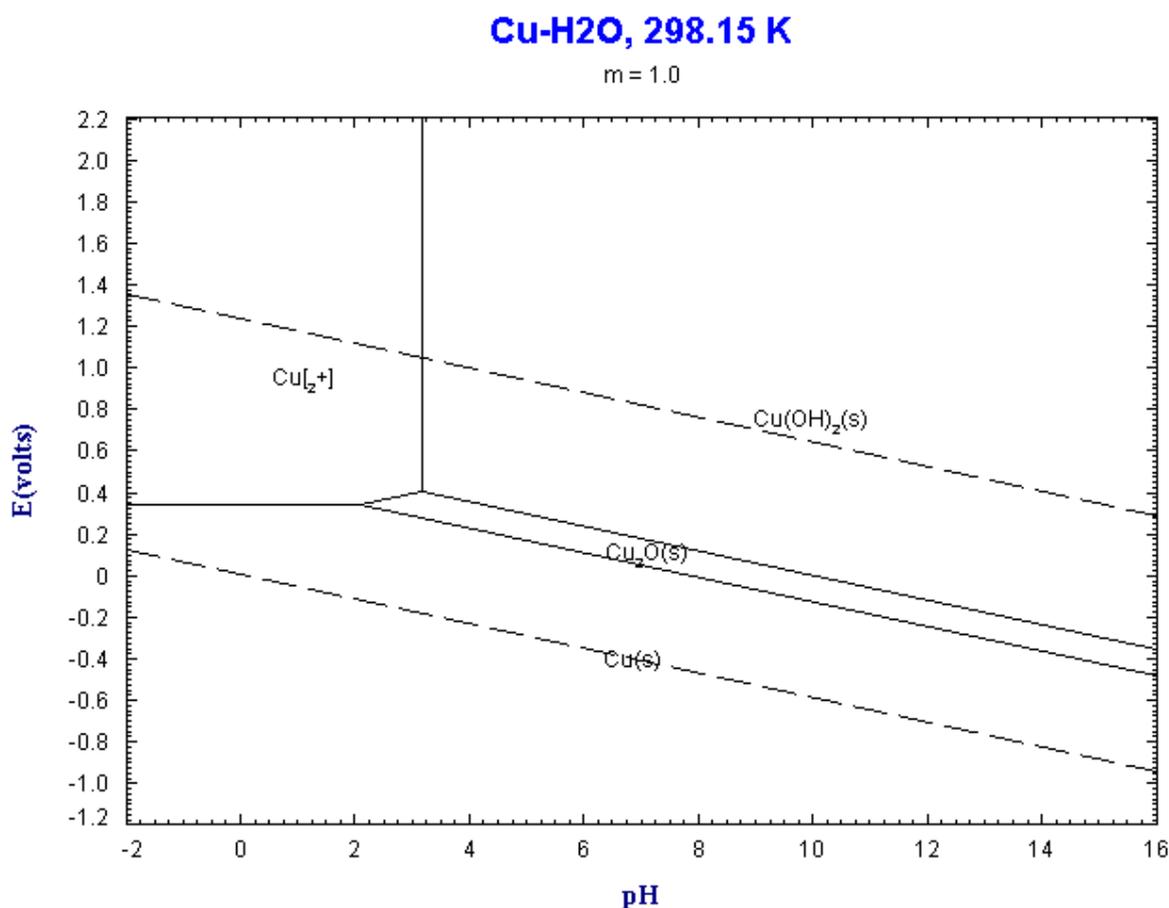


Рис. 5.2. Диаграмма Пурбе для системы Cu-H₂O, T=298,15K

На рис. 5.2 представлен пример диаграммы Пурбе, построенной для системы Cu-H₂O при температуре 298,15K.

3. *Модуль Equilib*. Модуль *Equilib* является основным рабочим модулем FactSage, использующим принцип поиска минимума свободной энергии Гиббса системы. Данный программный блок вычисляет концентрации химических компонентов после взаимодействия заданных исходных веществ до достижения глобального равновесия.

Ввод исходных данных для расчета осуществляется пользователем поэтапно. Вначале вводится количество и тип исходных реагентов, затем назначаются все возможные чистые вещества и растворы в данной системе, и, наконец, выбираются значения постоянных параметров, таких как, температура и давление. После проведения расчетов модуль Equilib может представить результаты в форматах F*A*C*T и ChemSage. Равновесные количества полученных продуктов имеют положительные значения, которые согласуются с законом сохранения массы и соответствуют минимуму свободной энергии системы для заданных условий.

Изначально возможен ввод до 48 реагентов, состоящих максимум из 32 различных элементов. Реагенты могут включать в себя, так называемые, потоки – фазы равновесного состава, полученные из результатов предыдущих расчетов. Из выбранных баз данных отбираются возможные чистые вещества и фазы растворов, имена которых отображаются в окне Menu Window. К ним могут относиться чистые жидкие и твердые вещества, идеальные (газообразные, жидкие, твердые) и реальные (стекла, расплавы солей, штейны, керамика, металлические сплавы и т.д.) растворы.

Модуль Equilib использует алгоритм по поиску минимума свободной энергии Гиббса и термодимические функции, представленные ранее в ChemSage, и предоставляет возможность производить расчеты с достаточно высокой степенью гибкости. Например, можно вводить исходные данные в различных единицах измерения (К, °С, бар, атм, Дж, кал, моль, масс.% и т.д.); оценивать метастабильные фазы при расчете равновесия; изменять стандартные состояния различных компонентов; использовать собственные базы данных и многое другое. Специальные встроенные функции позволяют прослеживать критические точки всех фазовых превращений для заданной системы. Также возможен расчет параметров в неравновесных условиях, например,

неравновесная кристаллизация, описываемая уравнением Гулливера-Шейла.

Модуль также позволяет обрабатывать полученные результаты расчетов: сортировать значения по количеству, активности, массовой концентрации; строить графики в различных координатах; экспортировать данные в Microsoft Word и Excel.

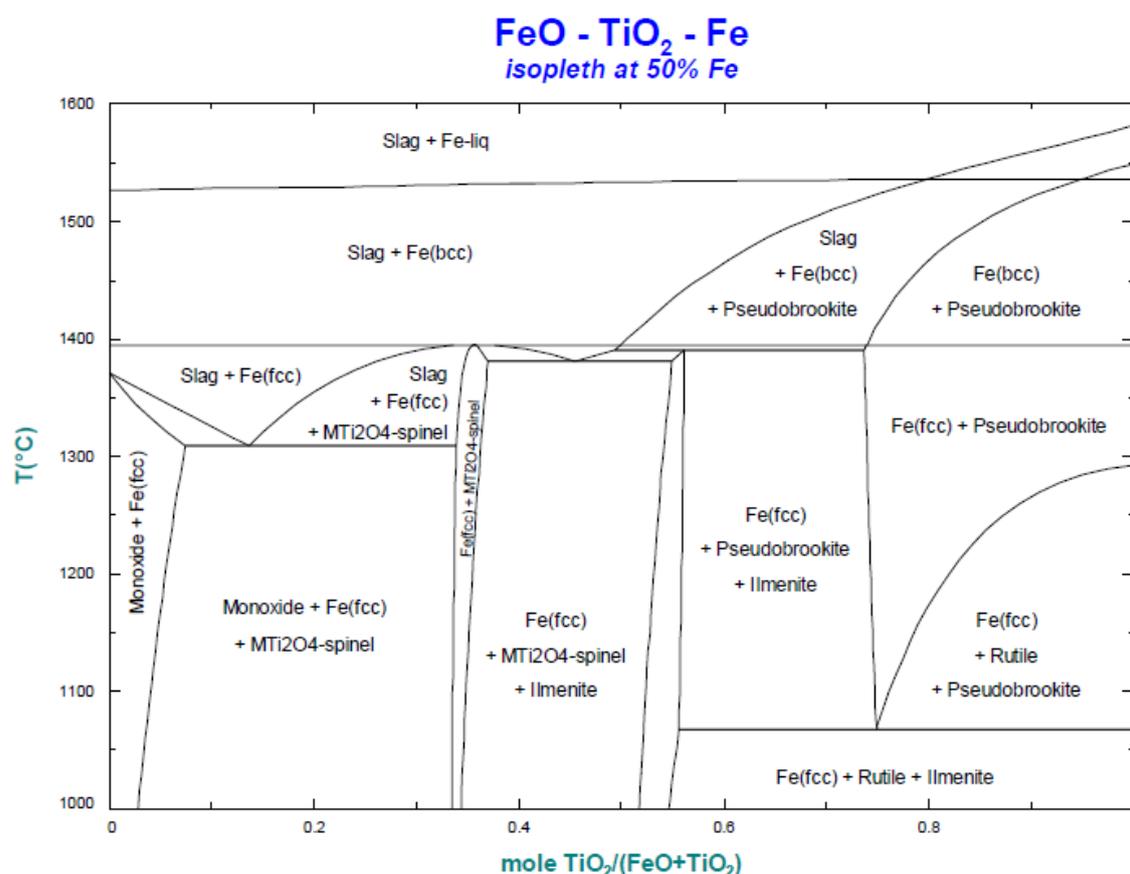


Рис. 5.3. Двухмерный разрез многокомпонентной системы FeO-TiO₂-Fe при содержании Fe = 50 ат.%

4. Модули *Phase Diagrams* и *Figure*. Модуль Phase diagram является основным модулем для расчета, построения и редактирования различных диаграмм. Возможно построение классических однокомпонентных диаграмм в координатах температура-давление, двойных диаграмм в координатах температура-состав, диаграмм изотермиче-

ских разрезов тройных систем; двумерных разрезов многокомпонентных систем в различных координатах (температура, давление, химический потенциал, активность и т.д.); диаграмм преобладающих форм для многокомпонентных систем с участием фаз растворов.

На рис. 5.3 представлен пример диаграммы, представляющей собой двумерный разрез многокомпонентной системы FeO-TiO₂-Fe при содержании Fe = 50 ат.%. Диаграмма получена с использованием баз данных FACT и SGTE.

Когда построение диаграммы завершено, модуль Figure использует её в качестве динамического интерфейса. Указывая на любую область, можно отмечать названия равновесных фаз и соответствующие им коноды. На диаграмму можно наносить произвольные точки, линии, фигуры и надписи. Специальная функция позволяет рассчитывать равновесие в любой точке диаграммы.

Основным преимуществом модуля Phase Diagrams является его гибкость в возможности построения разнообразных типов диаграмм в различных координатах.

5.1.6. Модули для обработки данных

Fact Sage предоставляет широкие возможности по обработке полученных результатов расчета в графическом и табличном виде (модуль Results), а также подготовке данных для сложных вычислений в модуле Equilib (модуль Mixture). Например, модуль Mixture позволяет сохранять совокупность заданных элементов в определенном соотношении, как отдельный поток, в дальнейшем используемый для расчета равновесия.

Модуль Figure, как правило, используется для построения фазовых диаграмм, однако может применяться для обработки графиков, полученных в других модулях Fact Sage. Возможен экспорт рисунков в форматах *.bmp, *.emf, *.wmf.

5.2. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ, ВЫПОЛНЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ FACT SAGE

Рассмотрим примеры расчета массы неметаллических включений в стали. Для большего приближения к реальной картине необходимо использовать функцию Scheil Target Phase, суть которой заключается в следующем. Выбирается некоторая фаза переменного состава (Target Phase), далее осуществляется снижение температуры системы от некоторой заданной (в нашем примере $T = 1600^{\circ}\text{C}$) с определенным шагом. В процессе охлаждения масса компонентов, выделившаяся из заданного «целевого» раствора, не используется в расчете на следующем температурном шаге. Процесс завершается либо при достижении задаваемой конечной температуры, либо в момент, когда количество «целевой» фазы (Target Phase) будет равно нулю.

Такая постановка совпадает с условием классической задачи неравновесной кристаллизации многокомпонентных расплавов, математически интерпретируемой с помощью уравнения Гулливера-Шэйла. Действительно, в случае неравновесной кристаллизации примесь в твердой части дендритной ячейки не перераспределяется за счет диффузии. Компоненты, выделяющиеся в твердую фазу на каждом температурном промежутке dT , как элемент растворитель, так и примесь, «выбрасываются» из состава системы при поиске минимума энергии Гиббса.

Применение функции Scheil Target Phase для прогнозирования термовременной природы включений оправдано предположением, что соединения выделяются на поверхности уже присутствующих неметаллических включений в стали по гетерогенному механизму, блокируя тем самым процесс взаимодействия последних с расплавом.

Для примера на рис. 5.4 представлены результаты термодинамического моделирования процесса образования неметаллических включений в системе $Fe - 0,01\%Al - 0,4\%Si - 0,1\%C - 0,01\%O$.

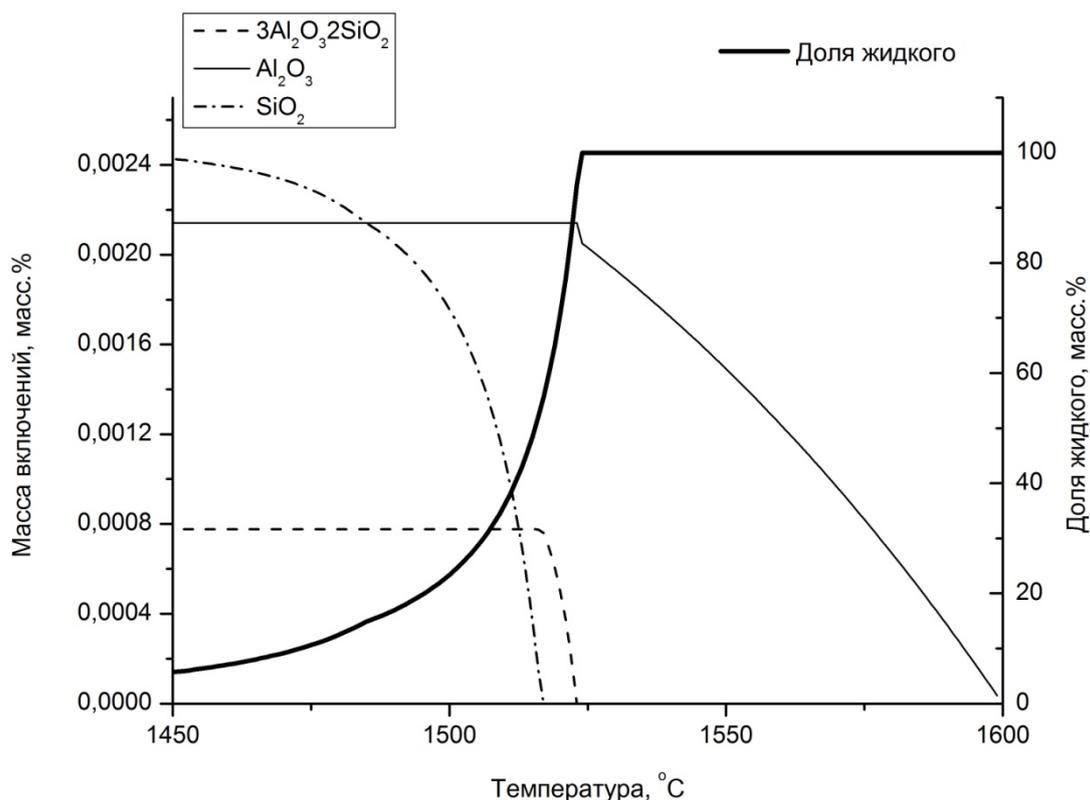


Рис. 5.4. Результаты моделирования в системе Fe-0,01%Al-0,4%Si-0,1%C-0,01%O при помощи метода поиска минимума свободной энергии

В качестве первичных включений при данных условиях формируется $M_1=0,01547$ масс.% соединений корунда Al_2O_3 , далее включения данного типа образуются при охлаждении расплава. При кристаллизации и затвердевании формируются третичные включения муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (доля жидкого $S=94\%$) и кремнезема SiO_2 (доля жидкого $S=56\%$).

Другим примером использования данного метода может являться определение термовременной природы карбонитридов Ti, V, Nb в низколегированных трубных марках сталей, выделяющихся как в затвердевающем металле, так и в полностью твердом (рис. 5.5).

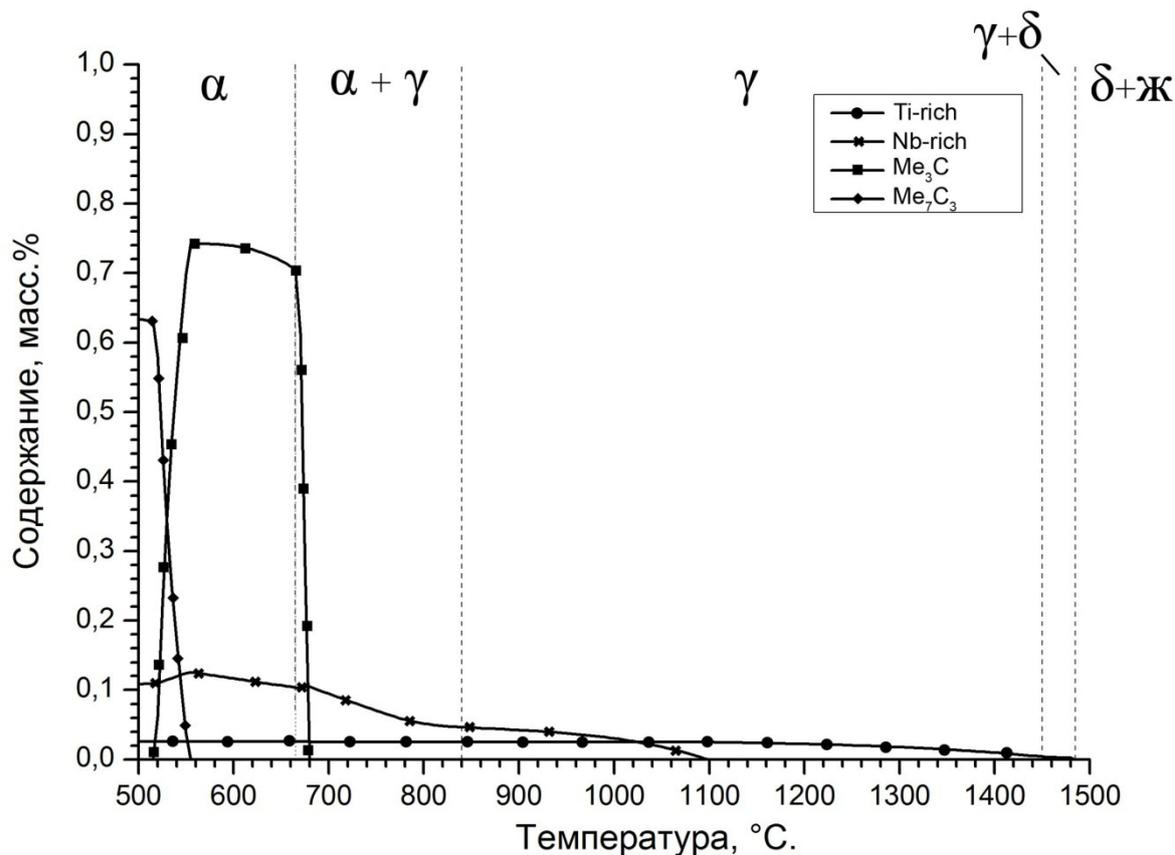


Рис. 5.5. Поведение карбонитридов в затвердевающем и твердом металле при его охлаждении

[Mn]=1,63%; [C]=0,068%; [Si]=0,2%; [V]=0,036%; [Ti]=0,018%;
 [N]=0,0056%; [Nb]=0,038%; [Mo]=0,084%

Особенность данного расчета в том, что в среде Fact Sage карбонитридные фазы и аустенит описываются с помощью одной и той же модели твердого раствора с гранецентрированной кубической решеткой (FCC1). Поэтому для получения адекватных результатов расчетов используется специальная функция, учитывающая фазовое расслоение (immiscibility gap).

Анализ полученных зависимостей (Рис. 5.5) позволяет выделить ряд критических точек, определяющих начало образования соответствующих карбонитридных фаз.

1. Температура начала образования богатых титаном карбонитридов ($T_{Ti-rich}^{\circ}=1480^{\circ}C$) определяется главным образом соотношением титана и азота в стали ($T_{Ti-rich}^{\circ}=f([Ti]\cdot[N])$), при этом за счет ликвации элементов возможно образование карбонитридов и в затвердевающей стали.

2. Температура начала образования богатых ниобием карбонитридов ($T_{Nb-rich}^{\circ}=1095^{\circ}C$) определяется главным образом соотношением углерода и ниобия в металле ($T_{Nb-rich}^{\circ}=f([Nb]\cdot[C])$), при этом эти карбонитриды формируются, как правило, уже в затвердевшем металле в качестве четвертичных включений.

3. Точка перегиба на кривой, соответствующей температурной зависимости массы карбонитридов, богатых ниобием и ванадием ($T_v^{\circ}=800^{\circ}C$), характеризует температуру начала активного карбонитридообразования в твердом растворе с участием ванадия.

Используя результаты термодинамического моделирования, то есть данные по количеству и типу образующихся неметаллических включений в зависимости от температуры, возможно прогнозировать распределение химических элементов по сечению включения. При этом необходимо задаться основным условием, что формирующиеся соединения выделяются на поверхности уже имеющихся к тому моменту в расплаве включений.

6. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПО СЕЧЕНИЮ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВКЛЮЧЕНИЯ

При моделировании образования неметаллических включений в процессе охлаждения и затвердевания стального расплава, согласно вышеописанным методам, мы получаем интегральную массу включений. Для объяснения сложного строения НВ, наблюдаемых в реальных сталях, определенным интересом представляет задача прогнозирования химической неоднородности по сечению включения. При по-

становке задачи распределения реагентов по сечению НВ сделаем следующие предположения:

- неметаллические включения равномерно распределены по объёму дендритной ячейки;
- масса вновь образующихся химических соединений равномерно распределяется по поверхности включений, находящихся в жидкой части ДЯ;
- вводится коэффициент захвата включений фронтом кристаллизации β : при $\beta = 1$ все частицы, настигаемые движущимся фронтом кристаллизации, им захватываются и оказываются "вмороженными" в твердую часть дендритной ячейки; при $\beta < 1$ происходит неполный захват: некоторая доля частиц отторгается в жидкую часть ДЯ.

Рассмотрим включения, имеющие форму куба с текущей длиной ребра a_i , что характерно для TiC_xN_{1-x} . Определим массу первичных НВ:

$$M_i = \left(\frac{N_0 \cdot a_i^3 \cdot \rho_i}{\rho_{ст}} \right) \cdot 100\%, \quad (6.1)$$

где M_i – массовый процент (масс.%) первичных неметаллических включений данного состава; ρ_i – плотность НВ; N_0 – количество включений в единице объема.

Из выражения (6.1) получаем:

$$a_i = (M_i \cdot \rho_{ст})^{1/3} \cdot (N_0 \cdot \rho_i \cdot 100)^{-1/3}. \quad (6.2)$$

где M_i – массовый процент (масс.%) первичных неметаллических включений данного состава; ρ_i – плотность НВ; N_0 – количество включений в единице объема.

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

$$\frac{dM_{i+1} \cdot \rho_{ст}}{\rho_{i+1} \cdot 100} = N_0 \cdot dV_{i+1} = N_0 \cdot (a_{i+1}^3 - a_i^3) \quad (6.3)$$

где dM_{i+1} и dV_{i+1} – масса и объем TiC_xN_{1-x} , образовавшихся на $(i + 1)$ -ом шаге, а также имеющих состав x_{i+1} и плотность:

$$\rho_{i+1} = x_{i+1} \cdot \rho_{TiC} + (1 - x_{i+1}) \cdot \rho_{TiN}. \quad (6.4)$$

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:

$$\begin{aligned} a_{i+1}^3 &= a_i^3 + \frac{dM_{i+1} \cdot \rho_{ст}}{\rho_{i+1} \cdot N_0 \cdot 100} = a_{i-1}^3 + \frac{dM_i \cdot \rho_{ст}}{\rho_i \cdot N_0 \cdot 100} + \frac{dM_{i+1} \cdot \rho_{ст}}{\rho_{i+1} \cdot N_0 \cdot 100} = \dots = \\ &= \frac{dM_I \cdot \rho_{ст}}{\rho_1 \cdot N_0 \cdot 100} + \sum_{j=1}^{i+1} \frac{dM_j \cdot \rho_{ст}}{\rho_j \cdot N_0 \cdot 100} = \sum_{j=0}^{i+1} \frac{dM_j \cdot \rho_{ст}}{\rho_j \cdot N_0 \cdot 100}, \end{aligned} \quad (6.5)$$

при этом вклад первичных неметаллических включений учитывается на шаге $j = 0$.

Рассмотрим образование третичных включений. Пусть коэффициент захвата включений $\beta = 1$, тогда уравнение баланса масс на $(i + 1)$ -ом шаге имеет вид:

$$\frac{dM_{i+1} \cdot \rho_{ст}}{\rho_{i+1} \cdot 100} = N_0 \cdot S_{i+1} \cdot (a_{i+1}^3 - a_i^3). \quad (6.6)$$

Тогда по аналогии с (6.5) общее выражение для текущего размера ребра куба можно записать:

$$a_{i+1}^3 = \sum_{j=0}^{i+1} \frac{dM_j \cdot \rho_{ст}}{\rho_j \cdot N_0 \cdot S_j \cdot 100}. \quad (6.7)$$

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

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

$$N_{j+1} = \frac{N_j \cdot S_j - N_j \cdot \beta \cdot dS}{S_{j+1}} = N_{j-1} \cdot \left(\frac{S_{j-1} - \beta \cdot dS}{S_j} \right) \cdot \left(\frac{S_j - \beta \cdot dS}{S_{j+1}} \right) = \quad (6.8)$$

$$= N_0 \prod_{i=1}^j (S_i - \beta \cdot dS) / \prod_{i=1}^j (S_{i+1}).$$

Тогда с учетом уравнения баланса масс реагентов в объеме дендритной ячейки выражение для текущего размера ребра куба имеет следующий вид:

$$a_{i+1}^3 = \sum_{j=0}^i \left(\frac{dM_j \cdot \rho_{ст}}{\rho_j \cdot N_0 \cdot S_j \cdot 100} \cdot \prod_{\gamma=1}^{j-1} (S_{\gamma+1}) / \prod_{\gamma=1}^j (S_{\gamma} - \beta \cdot dS) \right). \quad (6.9)$$

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

$$\frac{a_i}{a_{тек}} = \left(\sum_{j=0}^i \frac{dM_j}{\rho_j \cdot S_j} \right)^{1/3} \cdot \left(\sum_{j=0}^{N_{тек}} \frac{dM_j}{\rho_j \cdot S_j} \right)^{-1/3}, \text{ для } \beta = 1 \quad (6.10)$$

$$\frac{a_i}{a_{тек}} = \left(\sum_{j=0}^i \left(\frac{dM_j}{\rho_j \cdot S_j} \cdot \prod_{\gamma=1}^{j-1} (S_{\gamma+1}) / \prod_{\gamma=1}^j (S_{\gamma} - \beta \cdot dS) \right) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6.11)$$

$$\cdot \left(\sum_{j=0}^{N_{тек}} \left(\frac{dM_j}{\rho_j \cdot S_j} \cdot \prod_{\gamma=1}^{j-1} (S_{\gamma+1}) / \prod_{\gamma=1}^j (S_{\gamma} - \beta \cdot dS) \right) \right)^{-\frac{1}{3}}, \text{ для } \beta < 1$$

Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными работы показывает хорошую адекватность предложенной модели: центральный остов карбонитридов титана состоит в основном из нитрида, а периферийная зона постепенно обогащается карбидом (рис. 6.1).

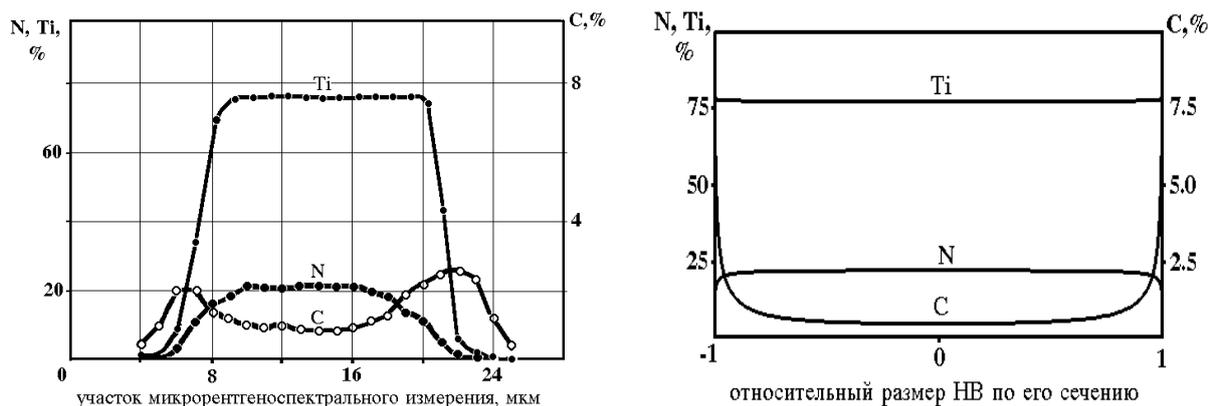


Рис. 6.1. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными

На рис. 6.2 представлены результаты моделирования с различными значениями коэффициента захвата примеси фронтом кристаллизации (β) для сталей с различным содержанием кислорода.

Из рис. 6.2, а можно заметить, что при снижении коэффициента β зона активного изменения состава неметаллического включения (замещение оксида нитридом и особенно далее карбидом) смещается в сторону границы включения с матрицей ($a_i / a_{тек} = \pm 1$), причем степень этого замещения при прочих равных условиях снижается по мере роста величины β .

Так, при $\beta = 0$ содержание углерода в составе периферийной части включения существенно меньше, чем при $\beta = 1$. Этот факт объясняется тем, что при понижении температуры все большая часть неметаллических включений 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 ($[O] = 0,001\%$). Отличие состоит в том, что в такой стали образуется оксид Ti_2O_3 , который имеет более высокотемпературное происхождение, поэтому расположен в центре включения, а при последующей кристаллизации и затвердевании этот оксидный остов плакируется оксикарбонитридом титана переменного состава (рис. 6.2, б).

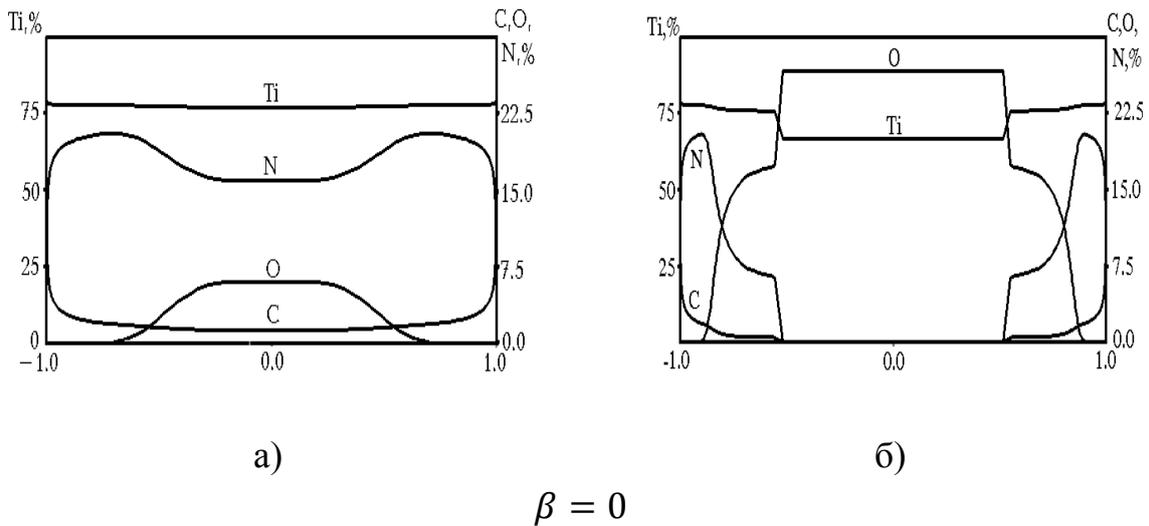
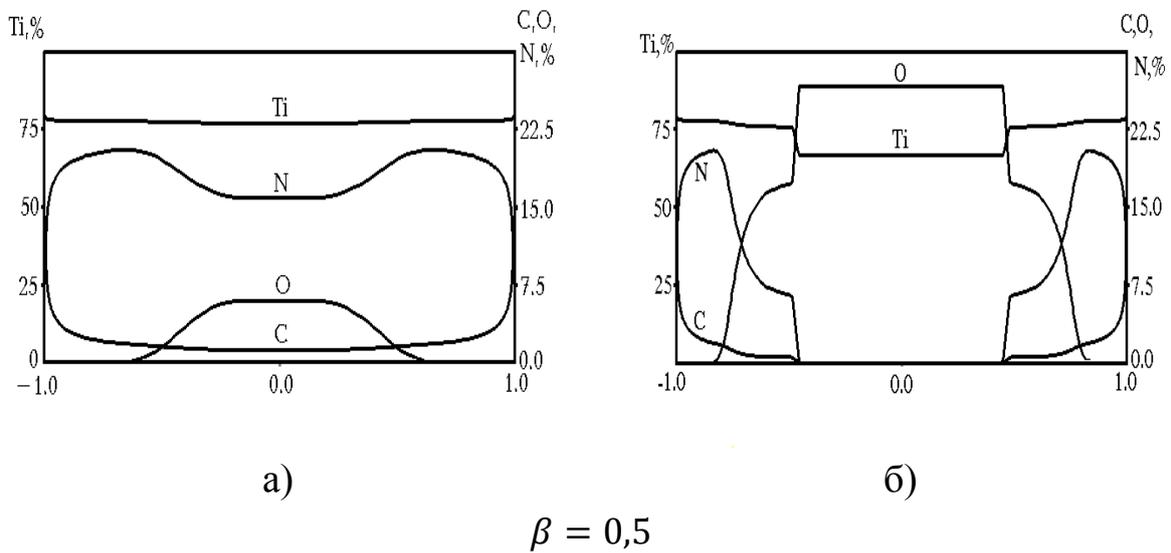
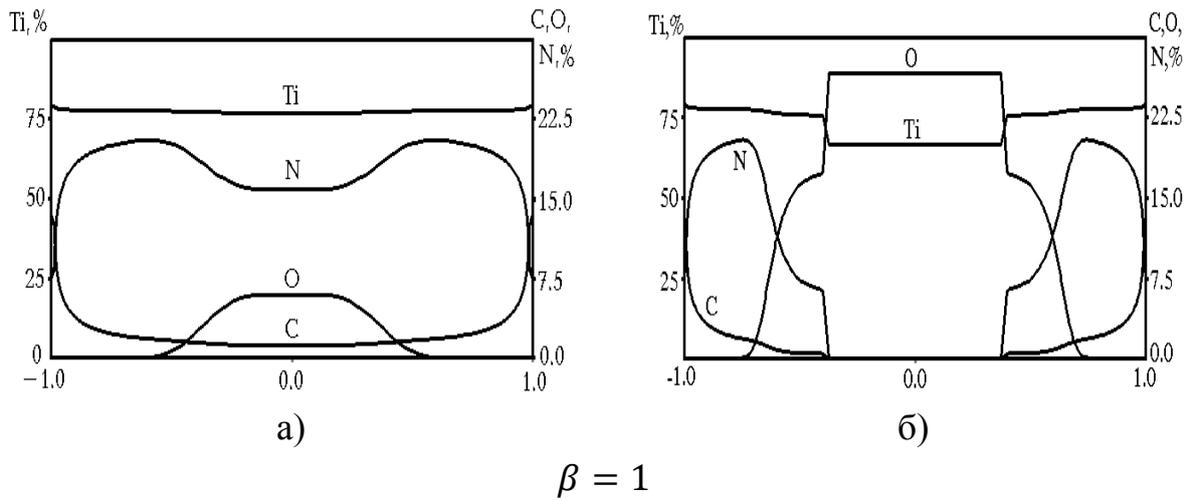
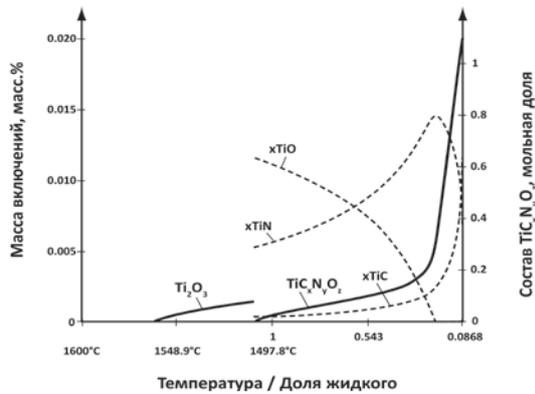
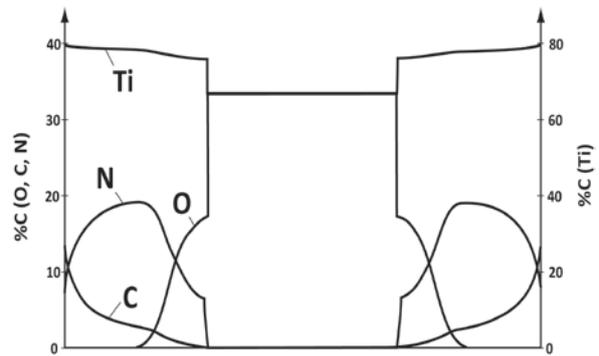


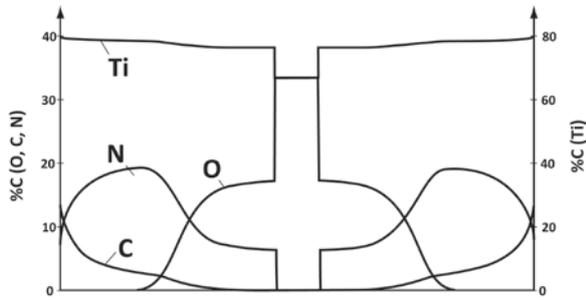
Рис. 6.2. Распределение реагентов по сечению неметаллических включений в стали, содержащей 0.65%Ti, 0.35%C, 0.006%N, 0.0001%O (а) и 0.001%O (б)



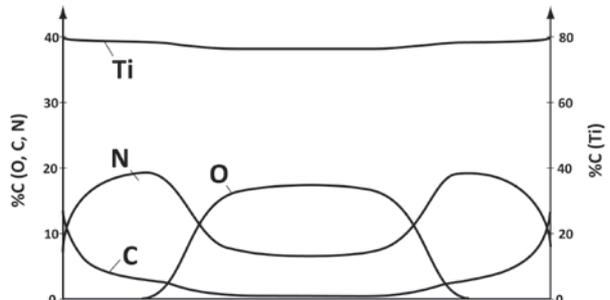
а) 0.65%Ti, 0.006%N, 0.35%С, 0.001%O



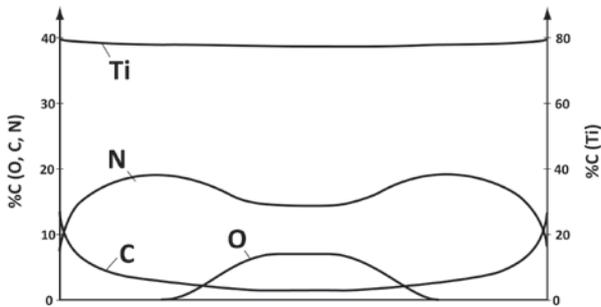
б) $T_{\text{зap}} = 1600^{\circ}\text{C}$



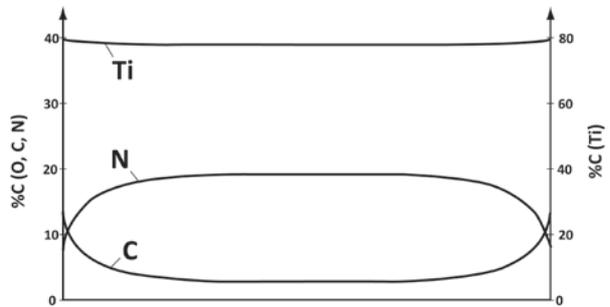
в) $T_{\text{зap}} = 1508^{\circ}\text{C}$



г) $T_{\text{зap}} = 1505^{\circ}\text{C}$



д) $S_{\text{зap}} = 0.364$



е) $S_{\text{зap}} = 0.211$

Рис. 6.3. Результаты моделирования процесса образования неметаллических включений в стали (а) и распределение реагентов по сечению включений, зародившихся при температуре $T_{\text{зap}}$ (б-г) или доле жидкой фазы ДЯ $S_{\text{зap}}$ (д-е)

На рис.6.3, а приведены результаты моделирования процесса образования включений в стали, содержащей $[O] = 0,001\%$, а на

рис. 6.3, б-е кривые распределения реагентов по сечению НВ, зародившихся в этой стали в различные периоды охлаждения жидкой стали (рис. 6.3, б-г), а также ее последующего затвердевания (рис. 6.3, 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.

Таким образом, изучая характер распределения реагентов по сечению неметаллического включения в готовом металле известными экспериментальными методами, можно восстановить термическое происхождение исследуемого включения, сравнивая характер распределения реагентов, полученный в эксперименте, с данными численного эксперимента-моделирования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Герасимов Я. И. Курс физической химии: учеб. пособие / Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин и др. - М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. – 625 с.

2. Nask K. Thermodynamics at work: учеб. пособие / К. Nask. – The Institute of Materials, 1996. – 227 с.

3. Михайлов Г. Г. Термодинамика металлургических процессов и систем: учеб. пособие / Г. Г. Михайлов, Б. И. Леонович, Ю. С. Кузнецов. – М.: Изд. дом МИСиС, 2009. – 520 с.

4. Могутнов Б. М. Термодинамика сплавов железа: учеб. пособие / Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.

5. Михайлов Г. Г. Термодинамические принципы оптимизации процессов раскисления стали и модифицирования неметаллических включений: дис. ... д-ра. техн. наук / Г. Г. Михайлов – Челябинск, 1985 г. – 799 с.

6. Казаков А. А. Исследование процессов образования неметаллических включений в стали методами машинного эксперимента на ЭВМ: статья / А. А. Казаков. – Изв. ВУЗов. Черная Металлургия. – 1991. – №8, с.22-25.

7. Баландин Г. Ф. Основы теории формирования отливки: учеб. пособие / Г. Ф. Баландин – Москва: Машиностроение, 1979. – 335 с.

8. Турчак Л. И. Основы численных методов: учеб. пособие / Л. И. Турчак. – Москва: Наука, 1987. – 320 с.

9. Григорян В. А. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: учеб. пособие / В. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономаренко, Л. Н. Белянчико. – Москва: Металлургия, 1989. – 287 с.

10. Куликов И. С. Раскисление металлов: учеб. пособие / И. С. Куликов – Москва: Металлургия, 1975. – 504 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ С ОДНИМ НЕИЗВЕСТНЫМ

1. Метод деления отрезка пополам (метод бисекции)

Это один из простейших методов нахождения корней нелинейных уравнений. Он состоит в следующем. Допустим, что нам удалось найти отрезок $[a, b]$, в котором расположено искомое значение корня $x = c$, т.е. $a < c < b$. В качестве начального приближения корня c_0 принимаем середину этого отрезка, т.е. $c_0 = (a + b)/2$. Далее исследуем значения функции $F(x)$ на концах отрезка $[a, c_0]$ и $[c_0, b]$, т.е. в точках a, c_0, b . Тот из них, на концах которого $F(x)$ принимает значения разных знаков, содержит искомый корень; поэтому его принимаем в качестве нового отрезка. Вторую половину отрезка $[a, b]$, на которой знак $F(x)$ не меняется, отбрасываем. В качестве первой итерации корня принимаем середину нового отрезка и т.д. Таким образом, после каждой итерации отрезок, на котором расположен корень, уменьшается вдвое, т.е. после n итераций он сокращается в 2^n раз. Пусть для определенности $F(a) < 0, F(b) > 0$ (рис. П.1.1).

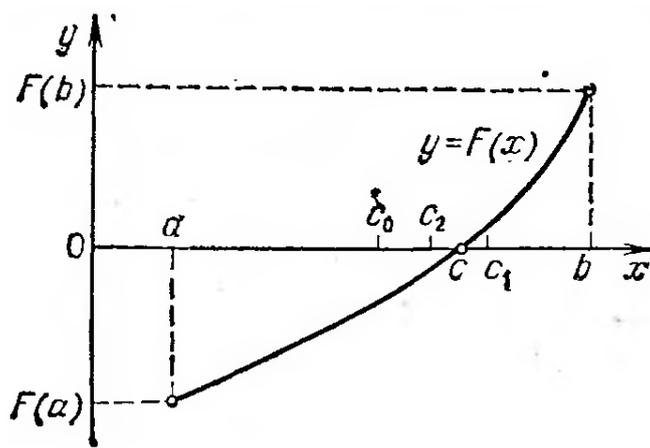


Рис. П.1.1. Метод деления отрезка пополам

В качестве начального приближения корня примем $c_0 = (a + b)/2$. Поскольку в рассматриваемом случае $F(c_0) < 0$, то $c_0 < c <$

b , и рассматриваем только отрезок $[c_0, b]$. Следующее приближение: $c_1 = (c_0 + b)/2$. При этом отрезок $[c_1, b]$ отбрасываем, поскольку $F(c_1) > 0$ и $F(b) > 0$, т.е. $c_0 < c < c_1$. Аналогично находим другие приближения $c_2 = (c_0 + c_1)/2$ и т.д.

Итерационный процесс продолжаем до тех пор, пока значение функции $F(x)$ после n -й итерации не станет меньшим по модулю некоторого заданного малого числа ε , т.е. $|F(c_n)| < \varepsilon$. Можно также оценивать длину полученного отрезка: если она становится меньше допустимой погрешности, то счёт прекращается.

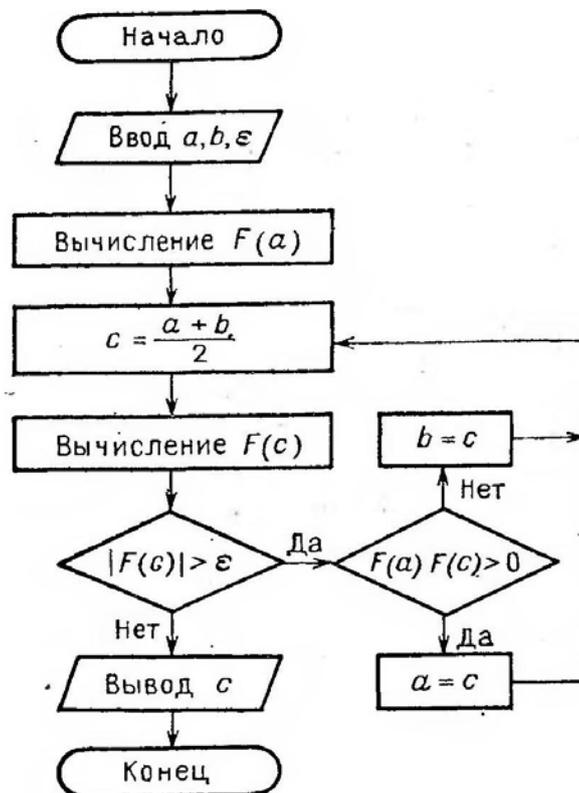


Рис. П.1.2. Блок-схема метода деления отрезка пополам

На рис. П.1.2 представлена блок-схема итерационного процесса нахождения корня уравнения методом деления отрезка пополам. Здесь сужение отрезка производится путём замены границ a и b на текущее значение корня c . При этом значение $F(a)$ вычисляется лишь один раз, поскольку нам нужен только знак функции $F(x)$ на левой границе, а он в процессе итераций не меняется.

Метод деления отрезка пополам довольно медленный, однако он всегда сходится, т.е. при его использовании решение получается всегда, причём с заданной точностью (разумеется, в рамках разрядности ЭВМ). Требуемое обычно большее число итераций по сравнению с некоторыми другими методами не является препятствием к применению этого метода, если каждое вычисление значения функции $F(x)$ несложно.

2. Метод хорд

Пусть мы нашли отрезок $[a, b]$, на котором функция $F(x)$ меняет знак. Для определенности примем $F(a) > 0$, $F(b) < 0$ (рис. П.1.3). В данном методе процесс итераций состоит в том, что в качестве приближений к корню уравнения принимаются значения $c_0, c_1 \dots$ точек пересечения хорды с осью абсцисс.

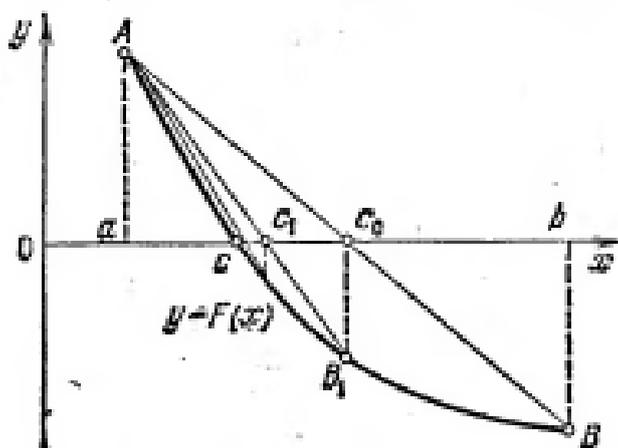


Рис. П.1.3.Метод хорд

Сначала находим уравнение хорды АВ:

$$\frac{y - F(a)}{F(b) - F(a)} = \frac{x - a}{b - a}. \quad (1)$$

Для точки пересечения её с осью абсцисс ($x = c_0, y = 0$) получим уравнение

$$c_0 = a - \frac{b - a}{F(b) - F(a)} F(a). \quad (2)$$

Далее, сравнивая знаки величин $F(a)$ и $F(c_0)$ для рассматриваемого случая, приходим к выводу, что корень находится в интервале

(a, c_0) , так как $F(a)F(c_0) < 0$. Отрезок $[c_0, b]$ отбрасываем. Следующая итерация состоит в определении нового приближения c_1 как точки пересечения хорды AB_1 с осью абсцисс и т.д. Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока значение $F(c_n)$ не станет по модулю меньше заданного числа ε .

Блок-схема метода хорд аналогична приведенной на рис. П.1.2 для метода деления отрезка пополам с той лишь разницей, что вместо вычисления приближения корня по формуле $(c = a + b)/2$ нужно использовать формулу (2).

Кроме того, в блок-схему необходимо ввести операторы вычисления значений $F(x)$ на границах новых отрезков.

Как видим, алгоритмы метода деления отрезка пополам и метода хорд похожи, однако второй из них дает более быструю сходимость итерационного процесса. При этом успех его применения, как и в методе деления отрезка пополам, гарантирован.

3. Метод касательных

Его отличие от предыдущего метода состоит в том, что на k -й итерации проводится вместо хорды касательная к кривой $y = F(x)$ при $x = c_k$ и ищется точка пересечения касательной с осью абсцисс. При этом не обязательно задавать отрезок $[a, b]$, содержащий корень уравнения, а достаточно лишь найти некоторое начальное приближение корня $x = c_n$ (рис. П.1.4).

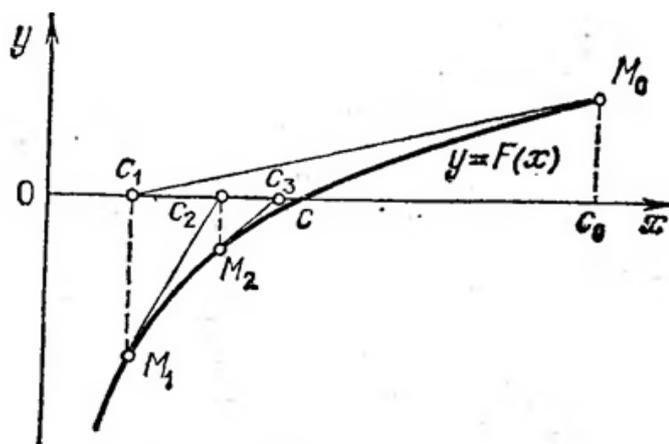


Рис. П.1.4. Метод касательных

Уравнение касательной, проведенной к кривой $y = F(x)$ в точке M_0 с координатами c_0 и $F(c_0)$, имеет вид:

$$y - F(c_0) = F'(c_0)(x - c_0) \quad (3)$$

Отсюда найдем следующее приближение корня c_1 как абсциссу точки пересечения касательной с осью x ($y = 0$):

$$c_1 = c_0 - F(c_0)/F'(c_0). \quad (4)$$

Аналогично могут быть найдены и следующие приближения, как точки пересечения с осью абсцисс касательных, проведенных в точках M_1, M_2 и т.д. Формула для $n + 1$ -го приближения имеет вид:

$$c_{n+1} = c_n - \frac{F(c_n)}{F'(c_n)}. \quad (5)$$

При этом необходимо, чтобы $F'(c_n)$ не равнялось нулю. Для окончания итерационного процесса может быть использовано или условие $|F(c_n)| < \varepsilon$, или условие близости двух последовательных приближений: $|c_{n+1} - c_n| < \varepsilon$.

Из (5) следует, что на каждой итерации объём вычислений в методе Ньютона больший, чем в рассмотренных ранее методах, поскольку приходится находить значение не только функции $F(x)$, но и её производной. Однако скорость сходимости здесь значительно выше, чем в других методах.

Трудность в применении метода касательных состоит в выборе начального приближения, которое должно находиться в некоторой окрестности корня уравнения. Поэтому иногда целесообразно использовать смешанный алгоритм. Он состоит в том, что сначала применяется всегда сходящийся метод (например, метод деления отрезка пополам), а после некоторого числа итераций – быстросходящийся метод касательных.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ СИСТЕМ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ С НЕСКОЛЬКИМИ НЕИЗВЕСТНЫМИ

Пусть для вычисления неизвестных x_1, x_2, \dots, x_n требуется решить систему из n нелинейных уравнений:

$$\begin{aligned} F_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0, \\ F_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0, \\ &\dots\dots\dots \\ F_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

В отличие от систем линейных уравнений не существует прямых методов решения нелинейных систем общего вида. Лишь в отдельных случаях систему (1) можно решить непосредственно. Например, для случая двух уравнений иногда удается выразить одно неизвестное через другое и таким образом свести задачу к решению одного нелинейного уравнения относительно одного неизвестного.

Для решения систем нелинейных уравнений обычно используются итерационные методы.

1. Метод простой итерации

Систему уравнений (1) представим в виде:

$$\begin{aligned} x_1 &= f_1(x_1, x_2, \dots, x_n), \\ x_2 &= f_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \\ &\dots\dots\dots \\ x_n &= f_n(x_1, x_2, \dots, x_n). \end{aligned} \quad (2)$$

Задавшись начальными приближениями: $x_1 = a_1; x_2 = a_2; \dots, x_n = a_n$, определяем выражения для неизвестных на следующей итерации:

$$\begin{aligned} x_1 &= f_1(a_1, a_2, \dots, a_n), \\ x_2 &= f_2(x_1, a_2, \dots, a_n), \\ &\dots\dots\dots \\ x_i &= f_i(x_1, \dots, x_{i-1}, a_i, \dots, a_n), \\ &\dots\dots\dots \\ x_n &= f_n(x_1, \dots, x_{n-1}, a_n). \end{aligned} \quad (3)$$

Итерационный процесс продолжается до тех пор, пока изменения всех неизвестных в двух последовательных итерациях не станут малыми, т.е. абсолютные величины их разностей не станут меньшими заданного малого числа.

При использовании метода простой итерации успех во многом определяется удачным выбором начальных приближений неизвестных: они должны быть достаточно близкими к истинному решению. В противном случае итерационный процесс может не сойтись.

2. Метод Ньютона

Этот метод обладает гораздо более быстрой сходимостью, чем метод простой итерации. В случае одного уравнения $F(x) = 0$ алгоритм метода Ньютона может быть легко получен путем записи уравнения касательной к кривой $y = F(x)$. В основе метода Ньютона для системы уравнений лежит использование разложения функций $F_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ в ряд Тейлора, причем члены, содержащие вторые (и более высоких порядков) производные, отбрасываются.

Пусть приближенные значения неизвестных системы (1) (например, полученные на предыдущей итерации) равны соответственно a_1, a_2, \dots, a_n . Задача состоит в нахождении приращений (поправок) к этим значениям $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$, благодаря которым решение системы (1) запишется в виде:

$$x_1 = a_1 + \Delta x_1; x_2 = a_2 + \Delta x_2, \dots, x_n = a_n + \Delta x_n. \quad (4)$$

Проведем разложение левых частей уравнений (1) с учетом (4) в ряд Тейлора, ограничиваясь лишь линейными членами относительно приращений:

$$\begin{aligned} F_1(x_1, \dots, x_n) &\approx F_1(a_1, \dots, a_n) + \frac{\partial F_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial F_1}{\partial x_n} \Delta x_n, \\ F_2(x_1, \dots, x_n) &\approx F_2(a_1, \dots, a_n) + \frac{\partial F_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial F_2}{\partial x_n} \Delta x_n, \end{aligned} \quad (5)$$

.....

$$F_n(x_1, \dots, x_n) \approx F_n(a_1, \dots, a_n) + \frac{\partial F_n}{\partial x_1} \Delta x_1 + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial x_n} \Delta x_n.$$

Поскольку в соответствии с (1) левые части этих выражений должны обращаться в нуль, то приравняем нулю и правые части. Получим следующую систему линейных алгебраических уравнений относительно приращений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial F_1}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial F_1}{\partial x_n} \Delta x_n &= -F_1, \\ \frac{\partial F_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial F_2}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial F_2}{\partial x_n} \Delta x_n &= -F_2, \\ &\dots\dots \\ \frac{\partial F_n}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial F_n}{\partial x_2} \Delta x_2 + \dots + \frac{\partial F_n}{\partial x_n} \Delta x_n &= -F_n. \end{aligned} \quad (6)$$

Значения F_1, F_2, \dots, F_n и их производные вычисляются при $x_1 = a_1, x_2 = a_2, \dots, x_n = a_n$.

Таким образом, итерационный процесс решения системы уравнений (1) методом Ньютона состоит в определении приращений $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n$ к значениям неизвестных на каждой итерации. Счет прекращается, если все приращения становятся малыми по абсолютной величине: $\max_i |\Delta x_i| < \varepsilon$. В методе Ньютона также важен удачный выбор начального приближения для обеспечения хорошей сходимости. Сходимость ухудшается с увеличением числа уравнений системы.