

К расчету величин, описывающих процессы модифицирования кальцием микровключений в расплавах стали при их внепечной обработке.

Борисов А.<sup>\*)</sup>; Найденов Р.<sup>\*)</sup>

<sup>\*)</sup> Injection Alloys Group

Предложена математическая модель, которая позволяет единым образом (химическая кинетика, газо-массообмен, гидродинамика) описать динамику модифицирования микровключений алюминатного типа в расплавах при внепечной ковшевой обработке сталей кальцием. Выполненное моделирование показало разумное соответствие его результатов как с имеющимися эмпирическими данными по усвоению кальция на ковшах большой емкости (~350тн) для группы IF-сталей, так и с опубликованными данными [ 9 ] по растворимости кальция в расплавах железа.

## 1. Введение.

С начала 2010-х годов предприятия черной металлургии РФ в промышленном масштабе начали тестировать и применять чистый (процент содержания материала >98,5%) кальций для обработки наиболее ответственных марок сталей на этапе их внепечной обработки взамен применявшихся на тот момент SiCa30 и FeCa30/40 как наполнителей порошковых проволок. Во всем мире этот процесс начался несколько ранее (первые тестирования относятся к началу 2000-х годов [ 1 ]). В РФ флагманом в этом вопросе выступил ПАО «Северсталь», который начал промышленные закупки проволок, содержащих мономатериал кальция с 2013-14г.г., а середины второго десятилетия полностью перешел на их использование. Затем данные материалы начали тестировать и использовать ПАО «ММК», ПАО «НЛМК» и др. крупные производители сталей.

По мере более широкого применения порошковых проволок (пп) с чистым кальцием встал вопрос о том, как добиться максимального эффекта от применения более дорогостоящего материала при его использовании в проволоках различных конструкций [2-4]. В частности в литературе возник даже спор о том, применение какого сердечника пп наиболее эффективно: в виде металлического сердечника из монолитного кальция (произведенного электролитическим способом) или из порошкового кальция (произведенного алюмотермически), запрессованного в оболочку проволоки в виде твердого прутка практически той же плотности (см. [2], [4]). Само наличие такой дискуссии говорит о том, что вопросы использования кальция как модификатора (или десульфуратора) остаются в настоящее время относительно слабо изученными. Тем более вопросы о том, как в условиях реального производства использовать его максимально эффективно.

Основная проблема, которая в литературе более или менее освещается это исследования морфологического состава микровключений, возникающих и имеющих место на различных этапах выплавки. Так в [5] это исследовано в условиях конвертерного производства для основного сортамента сталей с низким содержанием доли кремния и углерода, в [6] для рельсовых сталей и т.д. Идеологически вопрос кажется ясным и проработанным. Надо стремиться модифицировать так, чтобы микровключения имеющиеся в расплаве стали жидкими, что позволяло бы им легче слипаться, укрупняться и тем самым за более короткое время всплывать и адсорбироваться в шлаке. При этом целевым продуктом такого процесса является абсолютно чистая от микровключений сталь, обладающая абсолютной разливаемостью.

Применение кальция содержащих материалов таких как ферросплав СК30, смесей ФК30/40, чистого Ca (монолитного или порошкового) обеспечивает перевод части имеющихся перед обработкой кальцием микровключений в глобулярную форму (т.е. в микровключения заданной морфологии округлой поверхности) что гарантирует снижение проблем при разливке, кристаллизации, прокатке.

Вопрос о том как количественно происходит сам процесс преобразования микровключений (мкв) малого размера 5-10мкм в глобулы размером 100-200мкм практически не изучен. Еще слабее изучен вопрос о том, какие макропараметры технологии обеспечивают наибольшую эффективность такому преобразованию. Причина отсутствия исследований понятна. Высокие температуры плавки (~1600 гр.С) не позволяют внести регистрирующую аппаратуру внутрь расплава и проводить детальные измерения, во-первых (хотя попытки имеются (см [7])). Во-

вторых, данные вопросы не относятся к категории приоритетных в условиях реальных производств.

На наш взгляд проблемы оптимизации можно успешно решать методами математического моделирования. Если создать правдоподобную модель происходящих процессов, то расчетными методами можно получать наблюдаемые в технологическом процессе параметры и сравнением с реальными данными добиться корректировки моделей в нужную сторону. Такие корректировки позволят судить о протекающих механизмах и тем самым оптимизировать процессы.

Если говорить о созданных математических моделях, позволяющих изучать действие кальцийсодержащих материалов на расплав, то общепринятым является метод расчета химического состава расплава (соответственно и фазового состава компонентов) путем поиска минимума одного из термодинамических потенциалов системы (например, свободной энергии Гиббса), т.е. допуская, что в системе успевают устанавливаться локальное термодинамическое равновесие между компонентами. Если для определения химического состава расплава такой подход кажется оправданным (скорости протекания химических превращений значительно выше скоростей обработки плавки или гидродинамических процессов, протекающих при этом), то для анализа изменений морфологического состава микровключений в период его кальциевой обработки такой подход вызывает вопросы, так как времена превращений мкв малого размера в глобулярную форму путем сложной цепи последовательных физико-химических и фазовых превращений значительно больше времен элементарных химических реакций типа реакции окисления.

Учет указанного обстоятельства в математическом моделировании требует ухода от применения пакетов стандартных программ расчета равновесного состава химически-реагирующей смеси и их замены на программы, основанные на решении системы уравнений неравновесной химической кинетики (причем последние должны быть основаны на специальных численных методах решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений из-за того, что на практике такие задачи являются жесткими, т.к. скорости процессов, описываемые различными уравнениями системы отличаются на порядки величин, см. например [8]). В случае с модифицированием задача еще более усложняется наличием такой компоненты как микровключения. Последовательный учет этой компоненты требует расчета помимо химического состава мкв, еще и детального определения размеров микрочастиц, т.к. от таких размеров сильно зависит выталкивающая со стороны расплава сила, а следовательно, и динамика поведения микровключений (мкв) как подсистемы.

Аналогичное относится и к кальцию как к главному компоненту основной системы, описывающей кальциевую обработку расплавов. Последовательный учет присутствия кальция в расплаве требует рассмотрения его поведения в ковше как гидродинамической компоненты обладающей возможностью осуществления химических реакций. При этом надо учесть, что кальций может находиться (в силу низких температур его фазовых переходов по сравнению с температурой жидкого железа) в различном фазовом составе (твердый, жидкий, газообразный), а скорости его химических превращений интуитивно должны иметь максимальное значение для компоненты, которая позволяет атомам (или ионам) кальция иметь наибольшую подвижность и свободно перемещаться в пределах расплава, т.е. к растворенному в расплаве железа кальцию. Таким образом жидкую компоненту кальция желательнее учитывать по меньшей мере как двухфазную компоненту, имеющую с одной стороны возможность гидродинамического течения как целое (струя жидкого кальция вытекающая в месте плавления оболочки и возможно

содержащая нерасплавленную его твердую фракцию), а с другой, как растворенную в жидком железе компоненту.

В настоящей работе предложена математическая модель обработки расплава, которая учитывает обсуждавшиеся выше моменты. Предложенная модель, по-видимому, является простейшей, которая позволяет описать поведения кальция как модификатора в процессе обработки расплава. Однако, даже она позволяет проанализировать основные особенности технологии обработки стали кальцием на этапе его применения на внепечных агрегатах и выявить общие закономерности, а также дать практические рекомендации по оптимизации этого процесса без проведения детальных вычислений с применением дорогостоящих пакетов программ решения «жестких» систем дифференциальных уравнений. Отметим, что точность вычислений по стандартным пакетам программ нивелируется в рассматриваемой задаче отсутствием подробных сведений о константах (растворимость, теплопроводность, константы скоростей реакций и т.д.) описывающих превращения кальция в расплаве железа при температурах плавки. Это частично оправдывает примененный в данной работе подход.

## 2. Описание основной системы уравнений, определяющей физико-химический процесс модифицирования (десульфурации) микровключений кальцием.

Рассмотрим задачу о расчете поведения макросистемы, содержащей основные участвующие в процессе модифицирования (будем в дальнейшем для определенности говорить о модифицировании, но в равной степени это может относиться и к десульфурации) компоненты помещенные в сталеразливочный ковш: расплав железа, кальций, состоящий из 4-х фаз- твердый, жидкий (не растворенный в железе), кальций растворенный в железе и кальций газообразный, кислород (без конкретизации его происхождения, т.е. считая его чистым, активным элементом), алюминий и оксиалюминатные (или оксисульфидные) микровключения в виде твердых шарообразных частиц заданного радиуса  $r$ . Химический баланс элементов в данной задаче описывается следующей цепочкой химических превращений (1)-(3):



здесь  $x, y, \alpha, \beta$ - произвольные параметры, причем  $x < \alpha, y < \beta$ .

Уравнение (1) описывает первичный этап кальциевой обработки на агрегатах внепечной обработки стали (ВОС) –раскисление расплава алюминием (не конкретизируя при этом из каких оксидов данный кислород будет восстановлен), смысл которого сводится к тому, чтобы уменьшить содержание активного кислорода в железе. Если рассматривать при этом количественную сторону вопроса, то массу алюминатов  $Al_2O_3$ , которая получается на данном этапе можно считать начальным условием для этапа кальцирования расплава (2)-(3) (алюминий отдается в ковш значительно раньше кальция).

В простейшей постановке геометрия задачи не конкретизируется (т.е. не рассматриваются гидродинамические течения расплава и компонент в нем содержащихся) тем способом, что рассчитывается динамика поведения макросистемы по времени. Частичный возврат от

динамической картины поведения системы к геометрической возможен (см. пункт 8 далее), если производные по времени, фигурирующие в динамических уравнениях заменить на производные по координате  $z$ - глубине раствора посредством соотношения:

$$dz/dt = v_z(r, z);$$

$dr/dt = v_r(r, z)$ , где  $v_z(r, z)$ ;  $v_r(r, z)$  - гидродинамические скорости течения данной компоненты в расплаве на расстоянии  $r$  от оси симметрии ковша. (4)

Гидродинамические скорости при желании могут быть определены интегрированием динамических уравнений движения макро частиц, составляющих данную компоненту (см п.8 формула (33)), а более точно интегрированием гидродинамических уравнений движения Ca.

Отдельно будем рассматривать следующие количественные величины, характеризующие кальций:  $Ca_r$ - масса твердой фракции кальция, выраженная в весовых единицах; масса расплавившегося к данному моменту и находящегося в жидкой фазе кальция-  $Ca_{ж}$ ; масса кальция растворившегося в расплаве железа- Ca (или [Ca]); и  $Ca_r$ - полная масса испарившегося к данному моменту кальция. Введем следующие обозначения для масс (в весовых единицах) следующих компонент:  $[Al_2O_3]$ - количество оксида алюминия в системе;  $[CaO]$ - количество оксида кальция в системе (выражено в тех же весовых единицах, что и количество оксида алюминия);  $[mod]$ - суммарная масса микровключений (алюминатов кальция) всех видов, т.е.  $[mod] = \sum_{\alpha\beta} (\alpha CaO + \beta Al_2O_3)$ ;  $N_{\alpha\beta}(r, t)$ - функции распределения алюминатных микровключений заданной морфологии (т.е. при фиксированных  $\alpha, \beta$ ) по радиусам  $r$ , рассматриваемая в момент времени  $t$  (при этом  $4\pi r^2 dr N_{\alpha\beta}(r, t)$ - определяет вероятность микровключению иметь радиус  $r$  в момент времени  $t$ ). Пусть время  $t$  отсчитывается от момента ввода проволоки с кальцием в ковш. Тогда система, определяющая динамику изменения весовых значений для выбранных величин, будет иметь вид (пренебрегаем изменением температуры расплава в процессе кальциевой обработки из-за введения проволоки в расплав, также как и теплотой реакций, ввиду относительной малости данных величин, так как из практики проведения плавов известно, что  $\Delta T/T \sim 20/1600 \sim 1\%$ , а также предполагаем, что жидкий кальций в химические реакции не вступает, а реакции идут через растворенный в железе кальций):

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{dC_{Ca}}{dt} = -V \cdot g \\
 \frac{dC_{Ca}}{dt} = Vg - (K_p(C_{a_{max}} - C_a) + K_u) \\
 \frac{dC_a}{dt} = K_p(C_{a_{max}} - C_a) - K[C_a][O] \\
 \frac{dC_{Ar}}{dt} = K_u \\
 \frac{dN_{\alpha\beta}}{dt} = F_{\alpha\beta}^+ + F_{\alpha\beta}^- \\
 [mod]_{\alpha\beta} = 4\pi \int_0^r r^2 dr N_{\alpha}(r, t) \left( \frac{4\pi}{3} r^3 \rho_{MKL\alpha\beta} \right) \\
 \frac{d[O]}{dt} = \lambda_o[C_a][O] \\
 \frac{d[CaO]}{dt} = K_1[C_a][O] - \sum_{x,y,\alpha,\beta} \lambda_{xy} [CaO]^x [Al_2O_3]^y [(\alpha-x)CaO \cdot (\beta-y)Al_2O_3] \\
 \frac{d[Al_2O_3]}{dt} = - \sum_{x,y,\alpha,\beta} \lambda'_{xy} [CaO]^x [Al_2O_3]^y [(\alpha-x)CaO \cdot (\beta-y)Al_2O_3] \\
 \frac{d[mod]_{\alpha\beta}}{dt} = \sum_{x,y} \lambda''_{xy} [CaO]^x [Al_2O_3]^y [(\alpha-x)CaO \cdot (\beta-y)Al_2O_3]
 \end{array} \right. \quad (5)$$

здесь  $K$ ,  $\lambda_{xy}$ ,  $\lambda'_{xy}$ ,  $\lambda''_{xy}$  – константы скоростей соответствующих реакций;  $K_p$  – скорость растворения кальция в расплаве железа,  $K_u$  – средняя скорость испарения кальция (массовая доля испарившегося кальция за единицу времени),  $C_{a_{max}}$  – максимальная растворимость кальция (т.е. максимальный вес кальция, который можно растворить в данной массе расплава),  $\rho_{MKL}$  – плотность микровключений выраженная в единицах их массы на единицу их объема,  $v$  – скорость введения проволоки в ковш,  $g$  – наполнение проволоки кальцием в принятых весовых единицах на единицу длины проволоки.

При определении начальных условий к системе уравнений (5) следует провести расчет весового баланса операции раскисления расплава алюминием согласно уравнению химической реакции (1) на временах значительно превышающих время протекания реакции окисления Al активным кислородом, что приводит к необходимости расчета следующих весовых соотношений между компонентами:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{d}{dt}[Al] = K_A [Al]^2 [O]^3 \\
 \frac{d}{dt}[O] = K_O [Al]^2 [O]^3 \\
 \frac{d}{dt}[Al_2O_3] = K_{AO} [Al]^2 [O]^3
 \end{array} \right. \quad (6)$$

с исходными условиями, определяемыми массой активного кислорода в расплаве в момент прихода плавки на агрегат ВОС:  $[O]_{\text{при } t=0} = O_o$ , массой отданного алюминия  $[Al]_{\text{при } t=0} = Al_o$  (взятой для расчета в тех же весовых единицах) и начальной массой оксида  $[Al_2O_3]_o$ . Здесь  $K_A, K_O, K_{AO}$  – константы скоростей реакции (1). Также в качестве начальных условий к системе (5) надо учесть начальные значения масс оксида кальция  $[CaO]_o$  и всей массы микровключений  $[mod]_o$ .

Заметим, что система (5) не доопределена, т.к. в нее не включено  $\alpha \cdot \beta$  уравнений для расчета динамики изменения весов отдельных компонент  $[\alpha \text{CaO} \cdot \beta \text{Al}_2\text{O}_3]$  микровключений. Как это будет ясно из дальнейшего, для наших целей такая детализация является излишней и потому здесь не рассматривается.

### 3. Начальные условия (6) для решения системы уравнений (5).

Дальнейший анализ (5)-(6) начнем с расчета начальных условий к системе (5), решив систему уравнений (6). Прделаем преобразования подробно, чтобы не повторять аналогичные выкладки при последующих решениях (5).

Примем во внимание закон сохранения массы реагентов, действительный в любой момент времени протекания химической реакции (1):  $[\text{Al}] + [\text{O}] + [\text{Al}_2\text{O}_3] = \text{Const}$ . Из него в частности получаем:

$$\Delta[\text{Al}] + \Delta[\text{O}] = -\Delta[\text{Al}_2\text{O}_3] \quad (7)$$

С другой стороны, чтобы в ходе реакции (1) получить одну весовую долю  $\text{Al}_2\text{O}_3$  без остатка реагентов нужно взять весовые доли Al и O в соответствии со стереохимическими коэффициентами уравнения (1), что дает еще два независимых соотношения

$$\frac{\Delta[\text{Al}_2\text{O}_3]}{\Delta[\text{Al}]} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}}}$$

$$\frac{\Delta[\text{Al}_2\text{O}_3]}{\Delta[\text{O}]} = -\frac{1}{3} \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{O}}} \quad (8)$$

здесь  $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ;  $\mu_{\text{Al}}$ ;  $\mu_{\text{O}}$ - молекулярные массы оксида алюминия, алюминия и кислорода соответственно, а 1/2 и 1/3 стереохимические коэффициенты, выравнивающие баланс частиц заданного сорта в уравнении (1).

Подставив (8), (7) в систему уравнений (6) получим систему двух линейных алгебраических уравнений для констант  $K_{\text{Al}}$ ;  $K_{\text{O}}$ ;  $K_{\text{AlO}}$ , что сводит ее к следующему соотношению между константами скоростей реакций в (6):

$$K_{AO} = -K_A \frac{\mu_{Al_2O_3}}{\mu_{Al}} \left(\frac{1}{2}\right) \quad (9)$$

$$K_O = -K_A \frac{\mu_O}{\mu_{Al}} \left(\frac{3}{2}\right)$$

Введем далее относительные величины изменения масс компонентов:  $x_A = 1 - [Al]/[Al]_0$ ;  $x_O = 1 - [O]/[O]_0$  и  $x_{AO} = 1 - [Al_2O_3]/[Al_2O_3]_0$ . Подставим их в систему уравнений (6) и учтем (9). Тогда с учетом начальных условий для  $x_A(0) = x_O(0) = x_{AO}(0) = 0$ , приходим к следующему решению системы уравнений в безразмерных переменных:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_0^{x_A(\tau)} \frac{dy}{(1-y)^2 (B_a - y)^3} = K_{A1} \cdot \tau; \quad x_A(0) = 0 \\ x_O(\tau) = \left(\frac{3\mu_O}{2\mu_{Al}}\right) ([Al]_0/[O]_0) x_A(\tau) \\ x_{AO}(\tau) = -\left(\frac{\mu_{Al_2O_3}}{2\mu_{Al}}\right) ([Al]_0/[Al_2O_3]_0) x_A(\tau) \\ B_a = \left(\frac{2O_{ок}}{3Al_{ок}}\right) \\ K_{A1} = K_A \tau_0 [Al]^4 \left(\frac{3\mu_O}{2\mu_{Al}}\right)^3 \end{array} \right. \quad (6')$$

$\tau = t/\tau_0$ ;  $\tau_0$  – произвольный промежуток времени.

При вычислении интеграла в выражениях (6'), как легко видеть, имеется два случая. Если  $B_a < 1$ , то  $x_A(\tau)$  не может превышать  $B_a$ , что соответствует тому случаю, что Al было отдано с избытком и он остался в остатке, полностью раскислив расплав. Если  $B_a > 1$ , то  $x_A(\tau)$  ограничен единицей, что соответствует тому случаю, когда реакция прекращается, если весь алюминий израсходован, а окисленность расплава кислородом остается. С учетом этих замечаний получаем окончательные выражения для начальных условий системы уравнений (5), считая, что Al не может полностью раскислить расплав и окисленность расплава кислородом остается (в соответствии с тем как это обычно имеет место на практике). Это дает решение исходной задачи (6) в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} (Al)_{\tau\mu} = (Al)_{0\mu} (1 - x_A(\tau)) \\ (O)_{\tau\mu} = (O)_{0\mu} \left(\frac{B_a - x_A(\tau)}{B_a}\right) \\ (Al_2O_3)_{\tau\mu} = (Al_2O_3)_{0\mu} + 0.5 (Al)_{0\mu} x_A(\tau) \end{array} \right.$$

здесь  $(...)_{\tau\mu} = (...)_{\tau}/\mu$  и  $(...)_{0\mu} = (...)_{0}/\mu$ ,  $x_A(\tau)$  – интеграл в (6').

Условие наличия окисленности расплава после отдачи Al означает  $x_A(\infty)=1$ ;  $x_O(\infty)=B_a^{-1}$ ;  
 $x_{AlO}(\infty)=-0,5*(Al)_{Oи}/(Al_2O_3)_{Oи}$ , что приводит окончательно к выражениям, которые известны как приближение локального термодинамического равновесия (ЛТР):

$$\begin{cases} [Al]_{\infty} = 0 \\ [O]_{\infty} = [O_1] = [O_0] \frac{B_a - 1}{B_a} \\ [Al_2O_3]_{\infty} = [Al_2O_3]_0 + 0.5 [Al]_0 \end{cases} \quad (6'')$$

Следует отметить, что интеграл в (6'') может быть вычислен точно разложением подынтегрального выражения на сумму степеней сомножителей и их дальнейшим элементарным интегрированием. Последнее однако не удобно, поскольку не получается явной зависимости  $\tau=\tau(x_A)$  и функцию  $\tau=\tau(x_A)$  приходится вычислять численно. Более просто рассмотреть частные случаи, которые позволяют обратить функцию  $\tau(x_A)$  явно. Так при  $B_a \gg 1$  (на практике этот случай имеет не плохую точность уже при  $B_a > 1$ ) можно кубический полином в знаменателе заменить его значением  $B_a^3$ , что приводит к явному выражению:

$$B_a \gg 1 \quad x_A(\tau) = 1 - 1/(1 + B_a^3 * (K_A * \tau)).$$

А при  $B_a = 1$  получается точный результат (также приближенно верный и для  $B_a - 1 \ll 1$ ):

$$x_A(\tau) = 1 - 1/(1 + 4 * K_A * \tau)^{0,25}.$$

Семейства графиков  $x_A(\tau, B_a > 1)$  рассчитаны на Рис.1 для различных значений  $B_a = 1; 1,5; 2$ . Как видно, как только  $B_a$  становится заметно отличной от 1, кривые быстрее прижимаются к оси  $x_A(\tau) = 1$  с ростом  $\tau$  (т.е. происходит более быстрый выход системы на выполнение условий ЛТР).

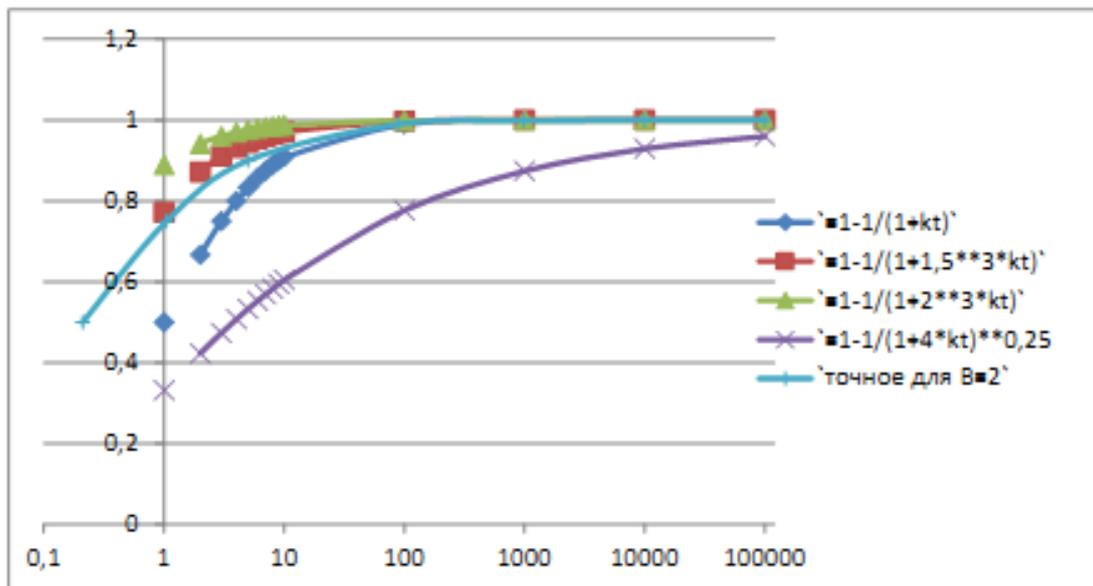


Рис.1 Зависимость  $x_A(\tau, B_a > 1)$  для  $B_a = 1; 1,5; 2$  от  $\tau * K_A$ .

Если считать, что содержание активного кислорода в расплаве превышает отдачу алюминия не сильно (т.е. выполняются условия  $V_a - 1 \ll 1$ ), то приведенные графики показывают, что приближение о наличии в среде локального термодинамического равновесия (ЛТР) на временном хвосте выполняется плохо. Так при  $\tau \cdot K_A = 10$ , точность этого приближения около 40% и только при больших  $\tau \cdot K_A = 10^5$ , она достигает 4%. Именно на столько кривая точного решения кинетического уравнения  $x_A(\tau) = 1 - 1/(1 + 4 \cdot K_A \cdot \tau)^{0.25}$  расположена ниже кривой ЛТР равной 1.

Этот факт можно считать следствием того, что порядок реакции окисления алюминия далек от 1, т.к. слишком много частиц принимает участие в элементарном акте химической реакции. Разумеется, реакция (1) протекает не разово, а путем цепи последовательных превращений. Именно это и приводит к существенному увеличению времени выхода системы на стационар (т.е. в точку ЛТР). Заметим, что аналогичный случай имеет место и при образовании и росте мкв согласно реакции (3), где порядок реакции должен быть существенно более далек от 1, чем в реакции (1) из-за существенно большего количества промежуточных стадий.

#### 4. Анализ фазовых превращений кальция.

Система уравнений (5) сложна в вычислительном плане. Однако она допускает ряд преобразований, которые выявляют основные особенности кальциевой обработки расплавов как в период инъекции кальция, так и после. Начнем с того, что исследуем основные закономерности между фазовыми превращениями кальция в период осуществления кальцирования расплава, т.е. рассмотрим случай  $t < t_{ж}$ , где  $t_{ж}$  – время в течении которого в ковше существует жидкий кальций. Уравнения системы (5), описывающие фазовые превращения кальция имеют вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_{aT}}{dt} = -Vg \\ \frac{dC_{am}}{dt} = Vg - (K_p(C_{a\max} - C_a) + K_u) \\ \frac{dC_a}{dt} = K_p(C_{a\max} - C_a) - K C_a [O] \\ \frac{dC_{aT}}{dt} = K_u \end{cases} \quad (10)$$

$t < t_{ж}$ . При  $t > t_{ж}$  данная система упрощается до  $C_{aT} = C_{am} = C_a = 0$  и  $dC_a/dt = -K \cdot C_a \cdot [O]$ , выбором констант  $K_p = K_u = V = 0$  на данном интервале и в дальнейшем будет рассмотрена в п.5.

Подставим  $V \cdot g$ ,  $K_u$ ,  $K_p \cdot (C_{a\max} - C_a)$  из первого, третьего и четвертого уравнений во второе и проинтегрируем получившееся дифференциальное соотношение по времени. Отсюда получаем

$$\begin{aligned} C_{aT}(t) + C_{am}(t) + C_a(t) + C_{aT}(t) &= M_{\xi} \\ M_{\xi} &= Vg t_{инж} - k \int_0^t d\xi C_a(\xi) [O](\xi) \end{aligned} \quad (11)$$

здесь:  $M = V \cdot g \cdot t_{инж}$  – масса отдачи материала в виде твердой фракции кальция (считаем начальное значения кальция в ковше нулевым);  $t_{инж}$  – время инъекции проволоки в расплав.

Соотношение (11) выражает закон сохранения массы кальция как материала в процессе его фазовых превращений с учетом химических реакций. Заметим, что в начале обработки  $Ca_{ж} = Ca = Ca_r = 0$ , т.е.  $Ca_r = M$ . В момент, когда заканчивается ввод проволоки  $t = t_{инж}$ , имеем:  $Ca_r = 0$ . И кроме того имеется момент  $t = t_{ж} > t_{инж}$ , когда вся жидкая фаза исчезает, т.е.  $Ca_{ж}(t_{ж}) = 0$ . Из (11) для этого момента времени  $t = t_{ж}$  получаем:

$$Ca(t_{ж}) + Ca_r(t_{ж}) = M - k \int_0^{t_{ж}} d\xi Ca(\xi) [O](\xi)$$

Последнее соотношение удобно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{Ca_r(t_{ж})}{M} &= 1 - \frac{Ca(t_{ж}) + k \int_0^{t_{ж}} d\xi Ca(\xi) [O](\xi)}{M} = \\ &= 1 - Re Ca \end{aligned} \quad (12)$$

где  $Re Ca$  - усвоение кальция расплавом сразу после его отдачи (т.е. на агрегате ВОС). Таким образом потери в усвоении кальция связаны только с его переходом в газовую фазу и они тем больше, чем меньшее количество кальция растворится в расплаве и, следовательно, будет обнаружено в тестовых пробах образцов взятых на агрегате ВОС сразу после инъекции проволоки. Из сказанного выше следует, что низкое усвоения кальция для некоторых видов проволок говорит об их конструктивных недостатках (или о недостатках технологии их использования), в результате которых основное количество материала наполнителя расходуется вхолостую на испарение. С другой стороны из соотношения (12) виден путь увеличения эффективности работы кальцийсодержащих порошковых проволок, предложенный и использующийся некоторыми производителями [ 1,3 ]. Он состоит в подавлении эффекта парообразования, который производит кальций попадая в ковш, путем увеличения доли его растворения в случаях: 1) если оболочка проволоки плавится на глубинах, где гидростатическое давление расплава больше, чем давление паров кальция при температуре плавки 2) края оболочки проволоки завариваются, а не вальцуются, что значительно уменьшает потери кальция на его испарение через шов в процессе, пока проволока достигает заданной глубины плавления оболочки.

Соотношение (12) может быть также переписано через средние скорости процессов испарения и растворения. Для этого проинтегрируем третье уравнение в (10) по времени от 0 до  $t_{ж}$  и подставим получившееся выражение в (11). Получим:

$$t_{ж} (K_p Ca_{max} - K_p \left( \frac{1}{t_{ж}} \int_0^{t_{ж}} d\xi Ca(\xi) \right)) + K_u t_{ж} = M = Vg t_{инж}$$

вводя  $\langle Ca \rangle_{ж} = t_{ж}^{-1} \int_0^{t_{ж}} Ca(\xi) d\xi$  - среднее значение растворенного кальция  $Ca$  в расплаве, можем написать:

$$t_{ж} = t_{инж} (Vg / (K_p (Ca_{max} - \langle Ca \rangle_{ж}) + K_u))$$

При проведении плавки на открытых ковшах агрегатов типа печь-ковш видно, что  $t_{ж} = t_{инж}$  (т.к.

выбросы газообразного кальция прекращаются сразу при остановке подачи проволоки в ковш). Отсюда получаем соотношение для средних скоростей процессов в период кальцирования:

$$K_p (Ca_{max} - \langle Ca \rangle_m) / Vg = 1 - K_i / Vg \quad (13)$$

Из (12) с учетом того, что  $V \cdot g \cdot t_{инж} = M$  и  $Ca_r(t_{ж}) = K_i \cdot t_{инж}$ , можно записать:  $K_i = V \cdot g \cdot (1 - Re Ca)$ . Подставив это в (13) получим, что

$$Re Ca = K_p (Ca_{max} - \langle Ca \rangle_m) / V \cdot g$$

Отсюда ясен дополнительный смысл усвоения кальция, определяемого в пробах на агрегатах внепечной обработки стали (ВОС) сразу после его инъекции. Оно определяет имевшую среднюю скорость его растворения в расплаве железа по отношению к скорости ввода проволоки.

Введем дополнительный параметр  $\mu$ , который, показывает насколько средняя концентрация кальция в расплаве отличается от предела его растворимости:

$$\langle Ca \rangle = \mu \cdot Ca_{max}$$

Подставим его в (13). Получаем соотношение:

$$Re Ca = (1 - \mu) \cdot K_p \cdot Ca_{max} / (V \cdot g)$$

Интуитивно ясно, что концентрация кальция со временем с учетом невозможности его растворения в расплаве больше предела растворимости  $Ca_{max}$  должна описываться выражением типа  $Ca = Ca_{max} \cdot (1 - \exp(-K_p \cdot t))$  (в дальнейшем данная зависимость будет обоснована более строго см. например формулы (16) или (32)). Используем это выражение для оценки  $\mu$ . Подставив его для расчета среднего значения концентрации кальция и, следовательно, коэффициента  $\mu$ , получим:

$$\mu = 1 - (1 - \exp(-K_p \cdot t_{ж})) / (K_p \cdot t_{ж}).$$

Откуда сразу следует, что усвоение ограничено величиной  $Ca_{max} / M$  т.к.

$$Re Ca = (Ca_{max} / M) \cdot (1 - \exp(-K_p \cdot M / (V \cdot g))).$$

Рассмотрим предельные случаи этого выражения. Пусть вводимая масса наполнителя настолько велика, что  $K_p \cdot M \gg (V \cdot g)$ . Тогда усвоение убывает обратно пропорционально массе отданного кальция (т.е. чем больше кальция отдается, тем меньше он усваивается расплавом). Если  $K_p \cdot M \ll (V \cdot g)$ , то усвоение не зависит от вводимой массы наполнителя. Таким образом:

$$Re Ca = \begin{cases} Ca_{max} / M & \text{при } K_p \cdot M \gg (V \cdot g) \\ Ca_{max} K_p / (V \cdot g) & \text{при } K_p \cdot M \ll (V \cdot g). \end{cases} \quad (14)$$

На Рис.2 представлены результаты измерения усвоений кальция для порошковых проволок типа Ni-CaI X и Ni-CaSi30 (производство Injection Alloys Group), которые были выполнены на агрегатах ВОС. Видно, что выпрямляющими переменными для графиков являются величины:  $M \cdot Re Ca$  и  $M$  (красный штрих-пунктир), что соответствует рассмотренному выше режиму  $K_p \cdot M \gg (V \cdot g)$  в (14).

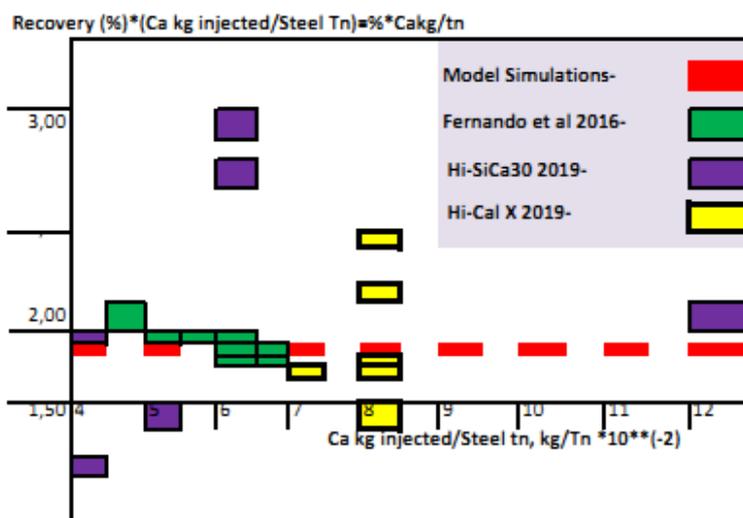


Рис.2. Зависимость усвоения кальция  $Re Ca$  от массы кальция, введенного в ковш. Для наглядности представлена в переменных  $M * Re Ca$  от массы кальция  $M$ . Представлена для различных типов проволок семейства Hi-Core (Hi-Cal X и Hi-CaSi30).

На Рисунках3 приведена данная зависимость для проволоки того же семейства Hi-Core (Hi-Cal70). Видно, что при малых отдачах (примерно  $M < 42 \text{ кг/плавка}$  для ковшей наливом большим 350тн, левый рисунок) усвоение остается постоянным (темные треугольники), что соответствует режиму  $K_p * M \ll (V * g)$ . Левый рисунок получен для образцов стали взятых с агрегатов ВОС, а правый для образцов взятых с разливки.

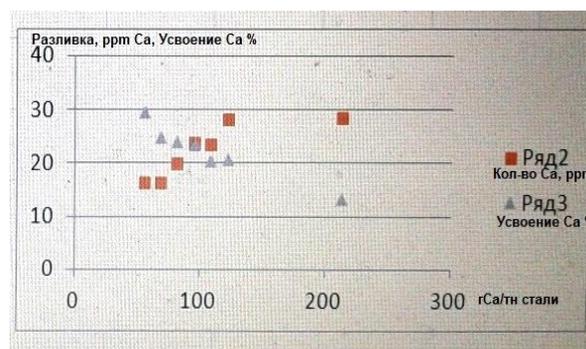
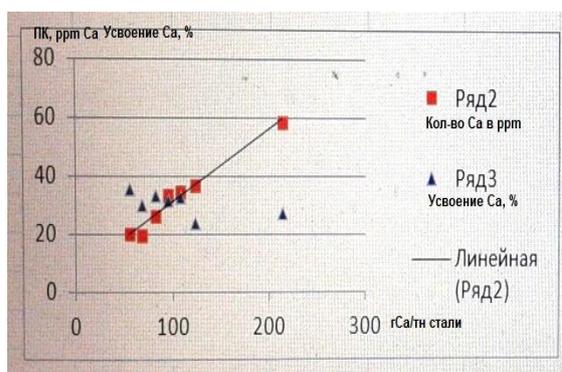


Рис.3. Зависимости усвоения кальция и его концентрации от введенной массы  $M$  для агрегатов ВОС и разливки.

5. Анализ динамики растворенных кальция и кислорода при кальциевой обработке расплава.

Воспользуемся третьим и седьмым уравнениями системы (5), чтобы проанализировать поведение растворенных кальция и кислорода в расплаве в период кальцирования (т.е. ввода кальция в ковш посредством инжектирования порошковой проволоки). Соответствующая подсистема уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dC_a}{dt} = K_p (C_{a\max} - C_a) - K [C_a][O] \\ \frac{d[O]}{dt} = \lambda K [C_a][O] \end{cases} \quad (15)$$

с начальными условиями, следующими из (6''):  $[Ca]=x_o * Ca_{\max}$  (для общности) и  $[O]_o=O_1$  при  $t=0$ . Здесь:  $K_p$ ,  $K$ - константа растворения и константа скорости реакции  $Ca+O \rightleftharpoons CaO$  (см.(2));

$\lambda$  –неопределенный пока параметр;  $Ca_{\max}$  –максимальное количество кальция, которое можно растворить в расплаве;  $[Ca]$  и  $[O]$  массовые веса, растворенных кальция и кислорода в ковше.

Определим  $\lambda$  в (15). Аналогично тому как это было сделано в п.2, используем закон сохранения массы реагентов в реакции (2) и дифференциальные соотношения (15) для случая  $K_p=0$  (т.к. только такие слагаемые ответственны за течение реакции). В соответствии со стереохимическими коэффициентами данной реакции  $\Delta Ca/\mu_{Ca}=\Delta O/\mu_o$ , что дает:

$$\lambda = - \mu_o/\mu_{Ca}, \quad \text{здесь знак минус выбран из-за того, что второе}$$

уравнение (15) описывает раскисление расплава, т.е. количество активного кислорода должно убывать.

Введем безразмерные переменные:  $y=[O]/[O]_o$ ;  $x=[Ca]/Ca_{\max}$  (заметим, что введенными переменными  $x$  и  $y$ , будем пользоваться только в пределах данного параграфа), а также безразмерное время  $\tau=t/\tau_o$ . В этих переменных система (15) принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = a(1-x) - bxy \\ \frac{dy}{d\tau} = -cy \end{cases} \quad (15')$$

$$x(0)=x_o; \quad y(0)=1; \quad \tau_o = 1/(K C_{a\max} \mu_o/\mu_{Ca}); \quad a = K_p \tau_o = \frac{K_p/K}{C_{a\max} \mu_o/\mu_{Ca}}$$

$b=[O]_o/(Ca_{\max} * \mu_o/\mu_{Ca}) = (O)_{o\mu}/(Ca_{\max})_{\mu}$  (отношение мольных долей) и  $a/b= K_p/(K*[O]_o)$ ;

для  $\tau < \tau_{жид} = t_{жид}/\tau_o$ ;  $x=[Ca]/Ca_{\max}$ ;  $y=[O]/[O]_o = [O]/O_1$  ( $O_1$ - количество активного кислорода после раскисления алюминием).

Рассмотрим основные свойства решений данной подсистемы. Для этого заметим, что второе уравнение (15') допускает явное интегрирование, что приводит к ответу:

$$y(\tau) = \exp(- \int_0^\tau x(\xi) d\xi), \quad \text{в соответствии с } y(0)=1.$$

При этом для любых физически осмысленных решений  $x>0$ ,  $y$  является монотонно спадающей функцией своего аргумента (т.к.  $dy/d\tau < 0$ ). Более того  $y(\infty)=y_\infty$  не может быть отличной от нуля при  $\tau \rightarrow \infty$ . В противном случае из второго уравнения следовало бы, что  $x(\tau \rightarrow \infty)=x \rightarrow 0$ , но это противоречило бы первому уравнению, из которого следовало бы, что  $dx/d\tau = a$  или  $x \rightarrow a * \tau$  при  $\tau \rightarrow \infty$ , что невозможно. Отсюда получаем, что (15') обладает одной точкой стационарности на бесконечности:  $y_\infty \rightarrow 0$  и  $x_\infty \rightarrow 1$  при  $\tau \rightarrow \infty$ , что соответствует условиям наступления ЛТР (активный кислород полностью расходуется, а кальций полностью растворяется и насыщает расплав до максимального значения при бесконечном протекании процесса кальцирования). Этот случай имеет большое практическое применение, которое означает следующее: чем больше отдача кальция в

расплав превышает его предельную растворимую массу для данного размера ковша, тем большее количество кальция будет теряться через его испарение.

Рассмотрим режимы изменения массы кальция, которые могут реализовываться. Если время мало, а  $x(\tau)$  близок к  $x_0$ , то  $y \sim 1$ . В этом случае, если  $x_0 > a/(a+b) \sim a/b$ , то растворение идет медленнее, чем химическая реакция и  $dx/d\tau < 0$ , т.е. в начальный момент времени решение убывает. Это связано с тем, что при таких значениях констант, скорость прихода кальция из-за растворения меньше скорости его ухода из-за химической реакции синтеза оксида. Т.к. при любом начальном  $x_0$   $x_\infty \rightarrow 1$  при  $\tau \rightarrow \infty$ , сказанное означает, что  $x(\tau)$  должен иметь минимум при некотором  $\tau_{min}$ . В точке минимума  $dx/d\tau = 0$ , что дает:  $x_{min} = a/(a+b*y(\tau_{min})) < x_0$  (см. Рис.4, а). Если  $0 < x_0 < a/(a+b)$ , растворение идет быстрее, образуется избыток кальция,  $dx/d\tau > 0$  и  $x(\tau)$ - монотонно возрастающая функция своего аргумента до значения 1 (в этом случае приход кальция в расплав всегда превышает его уход из-за реакции синтеза оксида).

Явные решения системы (15') можно найти для двух случаев,  $\tau$ -велико и  $\tau$ -мало. Рассмотрим эти случаи. Если  $\tau \gg 1$ , то вторым слагаемым в первом уравнении можно пренебречь. Посредством элементарного интегрирования это приводит к ответу в виде:

$$\begin{cases} x(\tau) = 1 - (1-x_0)e^{-a\tau} \\ y(\tau) = \exp\left[-\tau + \frac{(1-x_0)(1-e^{-a\tau})}{a}\right], \tau \gg 1/a \end{cases} \quad (16)$$

Если  $\tau \ll 1$ , то перепишем первое уравнение следующим образом:  $dx/d\tau = a + b*dy/d\tau - a*x$  и пренебрежем в нем последним членом (т.к. всегда  $x_0 < 1$  и, следовательно,  $a*x_0 < a$ ). Получившееся уравнение интегрируется, что дает соотношение  $(x-x_0) - b*(y-1) = a*\tau$ . Подставим его во второе уравнение, получим  $dy/d\tau = y*(b-a*\tau) - y^2*b$ . Это уравнение Бернулли, которое интегрируется заменой  $y = 1/z$ . Прделав выкладки, получим линейное относительно  $z$  уравнение  $dz/d\tau = b - z*(b-a*\tau - x_0)$ . Его решение окончательно приводит к решению в рассматриваемом пределе:

$$\begin{cases} x(\tau) = x_0 + a\tau - b(1-y) \approx x_0 + (a - bx_0)\tau \\ y(\tau) = \frac{\exp\left(-\frac{(x_0 - b)\tau - 0.5\tau^2}{1 + b \int_0^\tau e^{-0.5a\xi^2 - (x_0 - b)\xi} d\xi}\right)}{1 + b \int_0^\tau e^{-0.5a\xi^2 - (x_0 - b)\xi} d\xi} \approx 1 - x_0\tau \end{cases} \quad (17)$$

$\tau \ll 1$

В практическом смысле асимптотические решения (16) обеспечивают приемлемую точность только, если  $b < a$ . В обратном случае  $b > a$ , точность невысока для обоих режимов  $x_0 > a/(a+b)$  и  $x_0 < a/(a+b)$ . Этот факт иллюстрируют проведенные в данной работе расчеты, представленные на Рис.4 а-г. На них отложены решения, полученные численным интегрированием уравнений (15') по неявной схеме, обеспечивающей сходимость разностного решения к точному со вторым порядком аппроксимации по шагу времени, а также асимптотические решения (16) и разность асимптотических решений и численных в относительных единицах. Как видно асимптотические формулы лучше работают в случае  $b < a$ , и плохи при  $b > a$ .

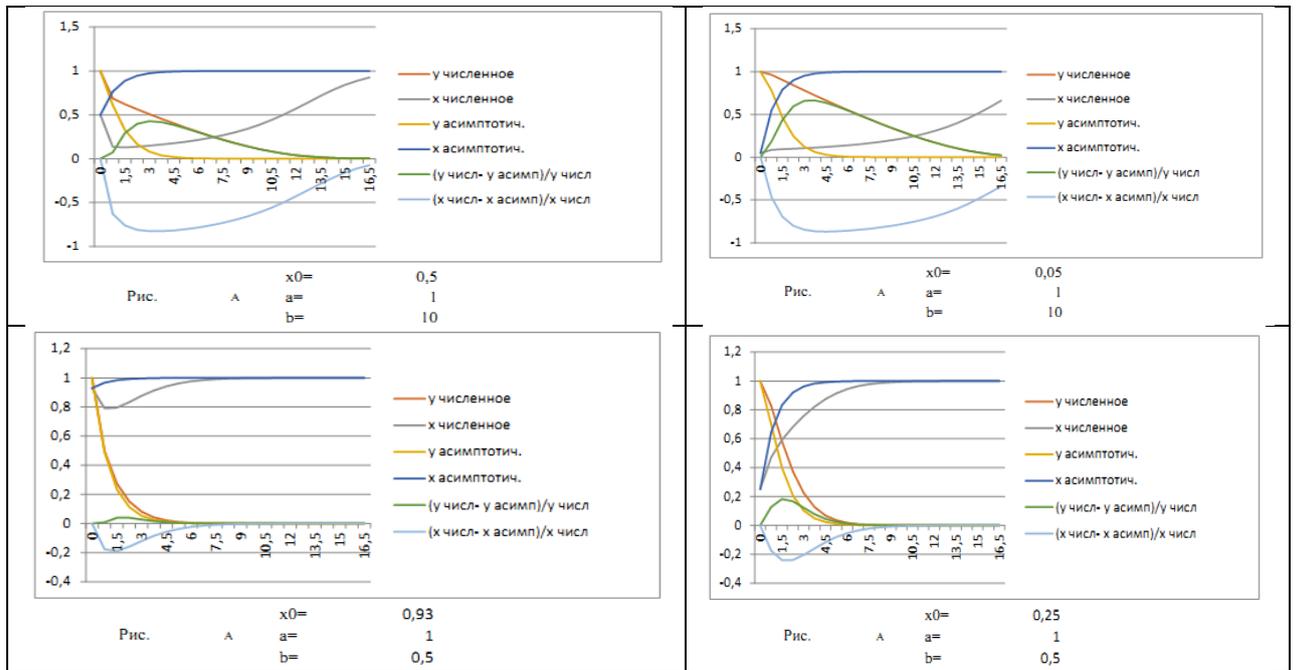


Рис.4 а,б,в,г. Сопоставление точных решений (15) (получены численно), с асимптотическими формулами (16).

В условиях реальных плавков на ковшах большой емкости приходящих в ККЦ на агрегаты внепечной обработки с  $[O] > 350 \text{ppm}$  (порядка 100кг для ковшей в 350тн) и  $Sa_{\text{max}} \sim 100 \text{ppm}$  (около 35кг для ковшей большой емкости) это означает, что  $b=7,5$ . Сложно сказать, что-либо о скорости растворения кальция и в связи с этим трудно оценить константу  $a$ , которая прямо от нее зависит. Однако, есть один момент, который позволяет думать, что  $a < b$ . Этот момент состоит в том, что увеличение отдачи кальция до очень больших значений масс кальция на тн выплавки (см. Рис.3, левый) сопоставимых с его максимальной растворимостью приводит к линейной зависимости остаточных значений кальция в пробах на агрегатах ВОС от отдачи. В соответствии с предыдущим такой режим характерен для найденных решений (17), но не (16), т.к. в этом случае  $x_0=0$ , и  $x \sim a \cdot \tau = a \cdot (M / (v \cdot g \cdot \tau_0))$ . Что в соответствии с найденными решениями позволяет принять  $a \sim b = 7,5$ .

Рассмотрим поведение решений для случая  $t > t_{\text{ж}}$ . В этом случае кальцирование закончено и притока кальция не происходит. Следовательно, член описывающий приход кальция в расплав (в первом уравнении (15)) равен нулю. Формально такой переход осуществляется условием  $Kp \rightarrow 0$ , или  $a \rightarrow 0$ . В этом случае система (15') принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{dx}{d\tau} = -bxy \\ \frac{dy}{d\tau} = -xy \end{cases} \quad (15'')$$

$x(t_m) = x_1$ ;  $y(t_m) = y_1$ ;  $t > t_m$ ;  $x_1$  и  $y_1$  есть значения решений (15') в момент  $t = t_m$ .

В такой постановке система (15'') решается точно. Кратко укажем основные этапы решения.

Подставим правую часть второго уравнения в первое. Получим уравнение, которое легко интегрируется, что дает  $x = x_1 + b \cdot (y - y_1)$ . Подставим это выражение в правую часть второго уравнения, получим простое дифференциальное уравнение первого порядка с правой частью в виде квадратичного полинома той же переменной. Переносим такой полином в знаменатель левой части, раскладываем его на слагаемые и проводя элементарное интегрирование получаем решения:

$$\begin{cases} x(\tau) = x_1 - b x_1 y_1 \frac{1 - \exp(-(x_1 - b y_1)(\tau - \tau_1))}{x_1 - b y_1 \exp(-(x_1 - b y_1)(\tau - \tau_1))} \\ y(\tau) = y_1 + \frac{1}{b} (x(\tau) - x_1) \end{cases} \quad (18)$$

$t > t_1 = t_{ж}$ .

Тогда, если в момент окончания отдачи кальция было выполнено  $x_1/y_1 > b$ , то при  $t \rightarrow \infty$ ,  $x \rightarrow x_1 - b * y_1$  и  $y_1 \rightarrow 0$ . Если  $x_1/y_1 < b$ , то получаем, что  $x_1 \rightarrow 0$  и  $y \rightarrow y_1 - x_1/b$ , при этом падение решений происходит монотонным образом с экспоненциальной скоростью. Смысл решений понятен. Если в момент времени  $t = t_{ж}$ , число молей активного кислорода оказалось больше, то во втором случае он остается, а кальций расходуется полностью. В противном случае все наоборот. Заметим, что ограничение на наличие предела растворимости кальция, которое обсуждалось ранее (см. формулу (15) и пояснения к ней), не имеют в данном случае никакого значения, т.к. решения (18) полученные в обоих режимах убывающие, а  $x_1$  — начальная концентрация кальция для системы (15) не может превышать 1 (т.е. массовая концентрация кальция в расплаве всегда меньше  $C_{a \max}$ ). Данное обстоятельство снимает ограничения на конечное значение кислорода после кальцирования в отличии от (15). Т.е. если кальция отдано недостаточно, то окисленность расплава остается и после кальцирования.

- Анализ поведения микровключений (мкв) решением кинетического уравнения для функции распределения.

Особенностью предложенной системы уравнений (5) является то, что она помимо химических составляющих веществ, присутствующих в расплаве позволяет определить поведение мкв, как одной из компонент общей системы. Для этого используется описание с помощью функции распределения мкв по радиусам.

Рассмотрим соответствующие уравнения. Таких уравнений в (5) два для каждого из индексов  $\alpha$  и  $\beta$  (здесь  $\alpha$  и  $\beta$  однозначно определяют структурное строение мкв). Выпишем эти уравнения для каждого из индексов:

$$\begin{cases} \frac{dN_{\alpha\beta}(r,t)}{dt} = F_{\alpha\beta}^+(r,t) + F_{\alpha\beta}^-(r,t) \\ \int_0^{+\infty} r^2 dr \text{mod} I_{\alpha\beta}(t) = \varphi_{\alpha\beta}(t) = 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr \left( 4\pi \frac{d\beta}{S_{\text{мкв}}} r^3/3 \right) N_{\alpha\beta}(r,t) \\ 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr N_{\alpha\beta}(r,0) = 1; N_{\alpha\beta}(r,0) = C_{\alpha\beta}(r); \int_0^{+\infty} r^2 dr \text{mod} I_{\alpha\beta}(t=0) = \varphi(0) \end{cases} \quad (19)$$

с начальными условиями

$$4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr N_{\alpha\beta}(r,0) = 1; N_{\alpha\beta}(r,0) = C_{\alpha\beta}(r); \int_0^{+\infty} r^2 dr \text{mod} I_{\alpha\beta}(t=0) = \varphi(0)$$

здесь  $F_{\alpha\beta}^+(r,t)$ ;  $F_{\alpha\beta}^-(r,t)$ - функции, описывающие приход и уход мкв в интервал по радиусам от  $r+dr$  до  $r$  в промежутке времени  $dt$ . Начальные условия (т.е. функции  $N_{\alpha\beta}(r,0) = C_{\alpha\beta}(r)$ ) являются известными функциями радиусов микрочастиц, равно как и функции  $\text{mod} I_{\alpha\beta} = \varphi_{\alpha\beta}(t)$  описывающие поведение суммарной массы мкв сорта  $\alpha, \beta$ , являются известными функциями времени (определяются в п.7 посредством решения системы кинетических уравнений). Опустим в дальнейшем ради краткости индексы  $\alpha$  и  $\beta$  при записи функций распределения групп мкв, отличающихся друг от друга внутренним строением (т.е. параметрами  $\alpha$  и  $\beta$ ), считая тем не менее, что рассуждения проводятся для фиксированной группы.

В системе (19) пока не определены слагаемые, отвечающие за изменение функции распределения (для простоты считаем все микровключения сферами, а не сферичность при необходимости учтем введением специального фактора). Причин для таких изменений несколько: во-первых, это изменение радиусов мкв за счет протекания химических реакций (3) (модифицирование, десульфурация и т.д.), иными словами за счет налипания внешней массы на микровключение, во-вторых- столкновение мкв, приводящее к их механическому измельчению или укрупнению, в-третьих, это всплытие частиц в расплаве и адсорбирование всплывших частиц шлаком (что всегда уменьшает общее количество массы мкв). Из-за малости размеров мкв по сравнению со средним расстоянием между ними, возможность их взаимных механических столкновений, приводящих к измельчению или укрупнению частиц, невелика, поэтому можно считать основным фактором их укрупнения протеканием цепи последовательных химических превращений, учитываемых уравнениями химического материального баланса (3). Фактор укрупнения мкв является внешним фактором и должен определяться из (19) по известной функции времени  $[mod](t) = \varphi(t)$  (данная функция построена в пункте 6 далее, здесь отметим, что коагуляция или измельчение также учитывается данной функцией). Фактор всплытия мкв и их поглощение шлаком в (19) учтем слагаемым  $F(r,t)$  в правой части первого уравнения. Введем предположение, что данное слагаемое может быть учтено в  $\tau$ - приближении, т.е. положим

$$F(r,t) = -N(r,t)/\tau_b(r), \quad (20)$$

здесь  $\tau_b(r)$  –характерное время, за которое происходит заметное изменение функции распределения из-за всплытия мкв (см. сноску \*) ниже).

\*)

В общем случае уход мкв в шлак в случае кальциевой обработки расплава определяется тремя факторами. Всплытием мкв за счет действия выталкивающей на них силы со стороны расплава, возникающей из-за разности плотностей. Всплытием мкв за счет спутного потока расплава, формируемого струей жидкого кальция всплывающего в течении инъекции проволоки либо струей аргона. Вынос мкв к поверхности пузырьками газа (испаряющийся кальций, газ используемый в технологии для перемешивания расплава в ковше- аргон). Действие всех перечисленных выше трех факторов в данной работе учитывается одинаково, введением характерного времени изменения функции распределения  $\tau(r)$ . Однако, вклад указанных выше механизмов в данную величину разный.

Наименьший вклад вносит механизм выноса мкв вверх спутным потоком расплава в ковше формируемого кальция. Так импульс, который может передать струя жидкого кальция расплаву за время инжестирования наполнителя есть:

$$v_{инж} * dM/dt * t_{инж} = v_{инж} * v_{инж} * g * t_{инж} = \text{Масса расплава} * u_{сред}$$

здесь, g- коэффициент заполнения проволоки наполнителем в г/м; M- масса вводимого кальция;  $u_{сред}$  –средняя скорость циркуляции массы расплава, возникающая после инъекции проволоки. Откуда:

$$u_{сред} = (v_{инж} * g * t_{инж} / \text{Масса расплава}) * v_{инж} = (M / \text{Масса расплава}) * v_{инж}$$

При скоростях инъекции  $v_{инж} \sim 1 \text{ м/сек}$ , отдачах  $M \sim 35 \text{ кг}$  и Массе расплава  $\sim 350 \text{ т}$  средняя скорость циркуляции расплава составит  $10^{-2} \text{ см/сек}$ , что за время обработки плавки на агрегате ВОС порядка  $0,5 \cdot 10^3 \text{ сек}$  позволит мкв сдвигаться всего на 5см и, следовательно, не оказывает заметного влияния на вынос мкв. Гораздо более эффективно включения выносятся в шлак за счет перемешивания расплава аргоном.

Возможность выноса микровключений пузырьками газа в расплаве, показывают следующие оценки. Пусть пузырек газа представляет из себя шар диаметром D, а микровключение – твердую частицу радиуса r. Очевидно, что захват возможен, если  $D > 2 * r$ . В этом случае мкв попадая сверху на пузырек (совмещаем систему координат с поднимающимся пузырьком), проваливается внутрь пузырька и искажает его форму, приводя к тому, что пузырек становится вытянутым эллипсоидом вращения с полуосьми a и b. Работа сил тяжести мкв (внутри пузырька выталкивающая сила отсутствует) расходуется на изменение поверхностной энергии пузырька, что дает уравнение:

$$\sigma * \pi * ((a+b)^2 - D^2) = M_{мкв} * G_0 * (b-D), \quad \sigma - \text{коэффициент поверхностного натяжения жидкого расплава; } b - \text{большая полуось.}$$

Увеличение одной из полуосей эллипсоида не может продолжаться долго, т.к. при некоторой величине  $b_{кр}$  пузырьку становится выгоднее разделиться на два, чтобы уменьшить поверхностную энергию. Это происходит, когда:

$$\sigma * 4 * \pi * (a+b)^2 / 4 < 2 * (\sigma * 4 * \pi * a^2), \quad \text{т.е. } b_{кр} = a * (2 * 2^{1/2} - 1)$$

С другой стороны, если пузырьки не велики по размеру (т.е. сопоставимы по радиусу с мкв), хотя процесс захвата происходит достаточно быстро, считаем, что при этом теплообмен успевает произойти и температура газа в пузырьке остается постоянной (имеет место изотермический процесс). Это в соответствии с уравнением состояния идеального газа  $pV = \text{const}$  (V- объем пузырька, p- давление газа в нем) дает условие:

$$4\pi/3 * a^2 * b = 4\pi/3 * D^3$$

Используя данное соотношение, а также условие, что  $a/D < 1$  можно получить оценку критической по весу массы включения которое может быть захвачено пузырьком:  $M_{мкв кр} = (\pi * \sigma * D / G_0) * (2 * 2^{1/2} - 1)^{2/3}$ . В частности для  $D \sim 10^{-2} \text{ см}$   $M_{мкв кр}$  составит  $10^{-1} \text{ г}$ . Веса типичных микровключений

фиксируемых в расплавах существенно меньше данной оценки и, следовательно, пузырьки схожих диаметров обязательно будут захватывать более легкие мкв. Этот фактор совместно с фактором всплытия мкв под действием выталкивающей силы может являться основным, определяющим вынос мкв к поверхности.

В такой постановке математическая задача решения системы уравнений (19) сводится к нахождению двух неизвестных функций  $F^+(r,t)$  и  $N(r,t)$  по двум уравнениям с заданными начальными и нормировочными условиями к ним.

В общем случае задача о нахождении функции  $F^+(r,t)$  по известной левой части второго из уравнений (19), относится к задаче решения интегрального уравнения. В данном случае решение не единственно, т.к. искомая функция  $F^+(r,t)$  является функцией 2-х переменных, в то время как известная левая часть – функция одной переменной (времени). Найдем минимальный набор условий, который обеспечивает единственность решения.

Для этого выпишем общее решение первого уравнения (19) с выполненным в нем начальным условием, а также учитывая связь (20):

$$N(r,t) = C(r)e^{-t/\tau_0} + e^{-t/\tau_0} \int_0^t d\xi F^+(\xi/r) e^{\xi/\tau_0} \quad (21)$$

здесь неизвестную функцию  $N(r,t)$  нужно определить из уравнения ниже, считая его левую часть известной функцией времени:

$$[mod](t) = \varphi(t) = 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr \left[ \frac{4\pi}{3} \rho_{мкв} r^3 \right] N(r,t) \quad (22)$$

Продифференцируем правую и левую части уравнения (22) по времени и подставим под знак интегрирования в (22) выражение для производной функции распределения из (19). Учитывая связь (20)-(21), получим:

$$\frac{d\varphi}{dt} = 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr \left( \frac{4\pi \rho r^3}{3} \right) \left( F^+ - \frac{1}{\tau_0} \left( C(r)e^{-t/\tau_0} + e^{-t/\tau_0} \int_0^t d\xi F^+(\xi/r) e^{\xi/\tau_0} \right) \right) \quad (23)$$

Единственность решения (23) может быть обеспечена, только сужением класса возможных функций  $F^+(r,t)$ , т.е. введением дополнительных предположений. Допустим, что функция  $F^+(r,t)$  является факторизованной функцией аргументов  $r$  и  $t$ , которую, будем искать в виде:

$$F^+(r,t) = c(r) \cdot d\mu/dt, \text{ где } d\mu/dt - \text{неизвестная функция времени.} \quad (24)$$

Подставим (24) в (23), получим:

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi}{dt} &= \left( \frac{d\mu}{dt} \right) \langle M \rangle_0 - \left( \frac{d\varphi}{dt} \right) - \left( 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr \left( \frac{4\pi \rho r^3}{3} \right) e^{-t/\tau_0} / \tau_0 C(r) \int_0^t d\xi \left( \frac{d\mu}{d\xi} \right) e^{\xi/\tau_0} \right) \\ \frac{d\varphi}{dt} &= 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr \left( \frac{4\pi \rho r^3}{3} \right) C(r) e^{-t/\tau_0} \langle M \rangle_0 = 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr \left( \frac{4\pi \rho r^3}{3} \right) C(r) \end{aligned}$$

Используем интегрирование по частям в соотношении ниже, что дает:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^t d\xi \left( \frac{d\mu}{d\xi} \right) e^{\xi/\tau} = \left( \frac{d\mu}{dt} \right) e^{t/\tau} - \mu'(0) - \int_0^t d\xi \left( \frac{d^2\mu}{d\xi^2} \right) e^{\xi/\tau}$$

В последнем слагаемом этого соотношения учтем, что время кальцирования расплава порядка 5 -10 минут (или менее 600сек), в то время как время всплытия мкв более часа, т.е. можно считать, что всегда  $t \ll \tau_{всп}$  и экспоненту можно заменять единицей. Сделав это, приходим к соотношению:

$$d\mu/dt = (d\varphi/dt + da/dt)/a(t) \quad (24')$$

где учтено, что

$$a = 4\pi \int_0^{+\infty} r^2 dr \left( \frac{4\pi \rho r^3}{3} \right) C(r) e^{-t/\tau}; \quad \int_0^t d\xi \left( \frac{d^2\mu}{d\xi^2} \right) = \frac{d\mu}{dt} - \frac{d\mu(0)}{dt}$$

Соотношение (24') приближенное, так как в общем случае затруднительно избавиться от интегрирования по времени в правой части (24). Однако, это может быть сделано точно в частном случае  $\tau(r)=\tau=Const$ . Тогда вместо (24') получим:

$$d\mu/dt=(d\Phi/dt+\Phi/\tau)/\langle M \rangle_0 \quad (24'')$$

Выбрав здесь  $\Phi(t)=Const=\Phi_0$  приходим к выражению  $d\mu/dt=\Phi_0/\tau\langle M \rangle_0=(d\mu/dt)_0$ , что дает:  $N(r,t)=C(r)*(e^{-t/\tau} + \tau*(d\mu/dt)_0*(1 - e^{-t/\tau}))$ . Так как должно быть выполнено (22) отсюда приходим к условию, что  $(d\mu/dt)_0*\tau=1$  или  $\Phi_0=\langle M \rangle_0$ . В этом случае функция  $N$  стационарная или  $N(r,t)=C(r)*g(t)$ , где  $g(t)=1$ . Это означает, что в среднем приход массы во включения за счет  $F^+(r,t)=c(r)*(d\mu/dt)_0=C(r)/\tau$  в точности компенсируется уходом массы за счет всплываний включений.

Более общее выражение получается для случая линейной зависимости  $\Phi(t)=\Phi_0+\alpha*t$  от времени, что как показало дальнейшее моделирование (см. п.8 Рис.8а серая кривая, откуда видно, что с хорошей точностью  $[mod](t)\sim t$ ) должно быть близко к действительности. В этом случае:

$$N = C(r) \left( e^{-t/\tau} + e^{-t/\tau} \int_0^t d\xi \left( \frac{d\mu}{d\xi} \right) e^{\xi/\tau} \right) = C(r) g(r,t)$$

где  $g(r,t)=g(t)=(e^{-t/\tau} + \tau*c_0*(1 - e^{-t/\tau}) + \tau^2*d_0*(e^{-t/\tau}-1+t/\tau))$ ,  $c_0=(\Phi_0+\alpha*\tau)/\tau\langle M \rangle_0$ ,  $d_0=\alpha/\tau\langle M \rangle_0$ ,  $d\mu/dt=(\tau*\alpha + \Phi_0)/\tau\langle M \rangle_0 + \alpha*\tau/\tau\langle M \rangle_0=c_0+d_0*t$ . (25)

Подставив  $N$  из (25) в (22) снова получим условия на введенные величины, чтобы выполнялось интегральное уравнение (22):  $\Phi_0=\langle M \rangle_0$  и  $\tau*c_0 - \tau^2*d_0=1$ . Это окончательно дает:

$g(t)=1 + \alpha*t/\langle M \rangle_0$ , что удовлетворяет (22) тождественно для любого момента времени  $t$ . В более общем случае имеем ( $d\mu/dt$  определяется формулой (24'')):

$$g(r,t) = e^{-t/\tau_0(r)} \left( 1 + \int_0^t d\xi \frac{d\mu}{d\xi} e^{\xi/\tau_0(r)} \right), \quad \tau_0 = \tau_0(r) \quad (21')$$

Тем самым показано, что задача определения неизвестных функций  $F^+(r,t)$  и  $N(r,t)$  из (19) решается точно для специального класса линейных функций  $\Phi(t)=\Phi_0+\alpha*\tau$  формулы (24), (25) и может быть в принципе решена приближенно, формулы (21'), (24'), в более общем случае.

Отметим, что выбор решения системы (19) в специальном виде (24) и (21') означает принятие гипотезы о том, что процесс производства мкв и их последующее модифицирование имеют аналогичную природу, что и процесс, который привел к образованию мкв в начальный момент времени. Указанную выше гипотезу можно было бы назвать гипотезой о тождественности процессов воспроизводства и модифицирования мкв до и после начала кальцирования расплава.

Математически это означает наличие следующей из (24), (21) функциональной связи:  $F^+(r,t)/F^+(r,0)=(d\mu(\tau)/d\tau)/(d\mu(0)/d\tau)$  – функция только времени и, как следствие,  $N(r,t)=c(r)*g(r,t)$ , где  $g(r,0)=1$ .

Используем полученные результаты для расчета среднего радиуса мкв. Получим, что:

$$r_{cp}=4\pi*\int_0^\infty r^3 dr C(r)g(t) = r_{ocp}*g(t) \approx r_{ocp}(1+t*\alpha/\langle M \rangle_0) = r_{ocp} + \alpha*t \quad (26)$$

$$\alpha = r_{ocp}*(\alpha/\langle M \rangle_0); \quad r_{ocp} = 4\pi*\int_0^\infty r^3 dr C(r)$$

устанавливает линейную связь между скоростью роста среднего радиуса мкв  $\alpha$  и средней макроскопической скоростью производства массы мкв  $\alpha$  за счет модифицирования в результате кальциевой обработки расплава. Это говорит о том, что в процессе модифицирования в результате протекания реакции (3) мкв набирают массу и их радиус растет со временем, причем тем быстрее, чем больше массы прореагировавшего кальция будет обнаружено в образцах стали после ее

кальциевой обработки (т.е. массы кальция осевшей на включения).

Рост среднего радиуса (т.е. трансформация большей части мелких включений в более крупные) происходит, как это следует из (26) не всегда, а только, если  $\alpha > 0$  или если в среднем скорость их производства, выраженная в шт/сек будет больше средней скорости их ухода из расплава за счет всплываний.

Данный факт имеет большое технологическое значение. Увеличение выхода массы мкв за счет обработки расплава кальцием (т.е. одного из целевых показателей технологии кальциевой обработки расплава – содержания кальция в образцах) означает рост размеров мкв и, следовательно, означает более глубокую очистку стали от мкв (т.е. улучшение ее разливаемости) из-за увеличения доли всплывших в шлак включений.

Формула (26) показывает, что для расчета времен всплывания мкв нельзя применять формулу Стокса, т.к. она выведена в предположении постоянства радиуса всплывающей микрочастицы (т.е. фактически при наличии ЛТР между микровключениями и расплавом). Из-за связи (26) вывод формулы Стокса приходится корректировать. Для этого учтем, что время всплывания зависит от глубины нахождения частицы в ковше. Примем, что относительно глубины включения расположены в ковше равномерно. Тогда  $\tau_{\max} = \int_0^H dt = \int_{z(0)}^{z(t)} dz/v_z(z)$  и  $\tau_{\min} = 0$ , причем  $\tau_{\text{всп}} = (\tau_{\max} + \tau_{\min})/2$ . В случае формулы Стокса  $\tau_{\text{всп Стокса}} = 0,5 * H/V_{\text{Стокса}}$ ,  $V_{\text{Стокса}} = (2/9) * \Delta\rho * G * r^2 / \mu_v$  (здесь  $\Delta\rho$  – разность плотностей;  $G$  – ускорение свободного падения;  $r$  – радиус частицы;  $\mu_v$  – вязкость расплава;  $H$  – глубина расплава). Данное значение завышено, т.к. частицы увеличивают свой радиус, всплывая быстрее.

Учтем фактор роста размеров частиц при их движении к поверхности. Поскольку масса частиц как и их скорость могут изменяться, в уравнения движения удобно ввести полный импульс  $p$  и скорость вдоль оси  $z$  (ось симметрии расплава в ковше). Соответствующая система уравнений Ньютона имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dp}{dt} = \frac{4\pi}{3} \rho_c G r^3 - \frac{4\pi}{3} \rho_f G r^3 - \frac{9\mu_v p}{2 \rho_f r^2} \\ \frac{dz}{dt} = \frac{p}{(4\pi/3) \rho_f r^3} \end{cases} \quad (27)$$

здесь  $r = r_0 + \alpha_0 * t$ ,  $p(0) = 0$ ,  $z(0) = H/2$  (начальную глубину расположения микровключения в ковше выбираем равной  $H/2$ , чтобы время подъема, вычисленное из (27), сразу бы дало среднее время всплывания).

Если ввести новые переменные:  $\eta = 1 + \beta_0 * t$ ,  $\beta_0 = \alpha_0 / r_0$ ,  $\gamma = \eta^4 / 4$ ,  $a_0 = 4\pi / 3 * \beta_0 * \Delta\rho * G * r_0^3$ ,  $b_0 = 9/2 * \mu / \beta_0 * \rho_{\text{МКВ}} * r_0^2$ ,  $c_0 = 3 / (4\pi * \beta_0 * \rho_{\text{МКВ}} * r_0^3)$ ,  $\Delta\rho = \rho_{\text{Fe}} - \rho_{\text{МКВ}}$ ;  $p_0 = p / a_0$ ,  $z_0 = z / a_0 * c_0$ , то система упрощается и в безразмерном виде переменные (безразмерный импульс и безразмерная координата  $z_0$ ) становятся зависимыми только от одной константы  $b_0$ :

$$\begin{cases} \frac{dp}{d\gamma} = 1 - \frac{b_0}{(4\gamma)^{0,25}} p_0 ; p_0(1/4) = 0 \\ \frac{dz_0}{d\gamma} = p_0 / (4\gamma)^{1,5} ; z_0(1/4) = -\frac{H}{2a_0} \end{cases} \quad (27')$$

Преобразования начнем с первого уравнения, которое является линейным дифференциальным уравнением первого порядка, относительно неизвестной функции  $p_0(\gamma)$ , что позволяет сразу написать его решение с учетом начальных условий в виде:

$$p_0(\gamma) = e^{\frac{b_0}{(4\gamma)^{0,25}}} \cdot \int_{1/4}^{\gamma} d\xi e^{-\frac{b_0}{(4\xi)^{1/4}}} ; \gamma = \eta^4 / 4 ; \eta = 1 + \beta_0 t$$

Весь интеграл набирается на верхнем пределе, т.к. по своей сути параметр  $b_0$  это отношение ускорения свободного падения  $G$  к ускорению, возникающему вследствие увеличения радиуса  $V_{\text{Стокса}} \cdot \beta$  и, следовательно,  $G / V_{\text{Стокса}} \cdot \beta_0 \gg 1$  (для микровключений рассматриваемого размера данные о скоростях роста представлены в Таблице 2). Разложим показатель экспоненты  $\xi^{1/4}$  в ряд вблизи  $y$  до величин первого порядка малости, тогда

$$P_0(y) = \int_{1/4-y}^0 d\delta e^{-\frac{\beta_0}{(4y)^{0.25}} \left( \frac{1}{(1+\delta/y)^{0.25}} - 1 \right)} \approx \int_{1/4-y}^0 d\delta e^{-\frac{\beta_0}{(4y)^{0.25}} \delta} = \frac{(4y)^{5/4}}{\beta_0} \left( 1 - e^{-\frac{\beta_0}{(4y)^{5/4}} (y-0.25)} \right)$$

Подставим это выражение во второе уравнение системы (27'). Получим:

$$Z_0 = Z_0(1/4) + \int_{1/4}^y \frac{dt e^{-\frac{\beta_0(t)}{(4t)^{0.25}}}}{(4t)^{1.5}} \int_{1/4}^t d\delta e^{-\frac{\beta_0}{(4\delta)^{5/4}}} \approx Z_0(1/4) + \frac{1}{\beta_0} \int_{1/4}^y \frac{dt}{(4t)^{1/4}} - \frac{1}{\beta_0} \int_{1/4}^y \frac{dt}{(4t)^{1/4}} e^{-\frac{\beta_0}{(4t)^{0.25}}} \quad (28)$$

Последний член в этой формуле мал как  $1/b_0^2$  (покажем это чуть позже), а второй интеграл вычисляется точно, что вместе с условием для всплытия частицы на поверхность  $z_0=0$  дает уравнение, определяющее время всплытия:

$$\frac{H}{2gc} = \frac{1}{3\beta_0} \left( (4y)^{3/4} - 1 \right)$$

откуда окончательно:

$$t_{\text{всп}}/t_{\text{Стокса}} = ((3 \cdot \beta_0 \cdot t_{\text{Стокса}} + 1)^{1/3} - 1) / \beta_0 \cdot t_{\text{Стокса}} \quad (29)$$

Оценить ошибку отбрасывания последнего члена в (28) можно, если учесть, что последний интеграл сводится к сумме неполных Г-функций и отношение учтенного члена к отбрасываемому (продельывая все выкладки последовательно, основываясь на асимптотических выражениях Г-функций)

есть приближенно:

$$\frac{(4/b_0^2) e^{-\beta_0/4\eta} (\eta - e^{-\beta_0/4} (1 - 1/2))}{(1/3\beta_0)(\eta^3 - 1)} \approx \frac{12 e^{-\beta_0/4\eta}}{\beta_0 \eta^2} \ll (768/e^2) / \beta_0^3$$

Это выражение, если  $\eta$  возрастает от 1 до бесконечности, возрастает до максимума при  $\eta = b_0/8$  и затем стремится к нулю как  $1/\eta^2$ . В максимуме ошибка не превышает  $\sim 104/b_0^3$ , что допустимо уже при  $b_0 \gg 5$ . Таким образом соотношение (29) выполняется с хорошей точностью, т.к. в нашем случае  $b_0 > 10^2$ .

В пределе  $\beta_0 \rightarrow 0$  (т.е. при отсутствии роста радиуса) (29), в соответствии со здравым смыслом, приводит к выражению, которое описывает частицы, всплывающие по закону Стокса, без ускорения. В Таблице 1 приведены значения отношений времен всплытия к временам всплытия по Стоксу  $t_{\text{всп}}/t_{\text{всп-Стокс}}$  для различных значений параметра  $\beta_0 \cdot t_{\text{всп-Стокс}}$ , вычисленные из (29). Как видно при малых значениях этого параметра отношения близки к 1 (т.е. частицы всплывают по Стоксу), при увеличении данного параметра отношения стремятся к нулю (т.е. включения всплывают значительно быстрее, чем предсказывает формула Стокса).

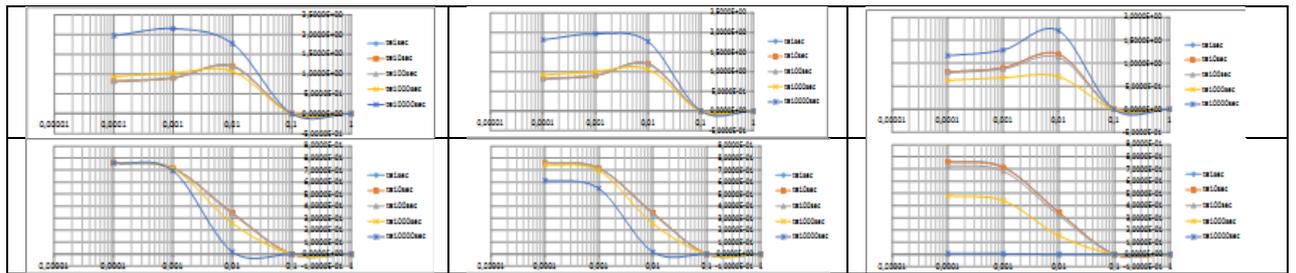
Таблица 1.

|  |                     |                     |                     |                     |                       |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| $\beta_0 \cdot t_{\text{всп-Стокс}}$                           | $3,4 \cdot 10^6$    | $3,4 \cdot 10^3$    | 3,4                 | $3,4 \cdot 10^{-3}$ | $3,4 \cdot 10^{-6}$   |
| $t_{\text{всп}}/t_{\text{всп-Стокс}}$                          | $6,3 \cdot 10^{-5}$ | $6,1 \cdot 10^{-3}$ | $3,6 \cdot 10^{-1}$ | 0,996               | 0,999                 |
| $(t_{\text{всп-Стокс}} - t_{\text{всп}})/t_{\text{всп-Стокс}}$ | 99,993%             | 99,39%              | 63,63%              | 0,33%               | $3,4 \cdot 10^{-4}\%$ |

На Рис. 5а-е как пример возможностей метода приведены расчеты поведения модельной функции распределения микровключений по радиусам вида Гумбеля [ 6 стр 73 ], для которых время всплытия  $\tau$  вычислялось согласно (29). При этом сама функция распределения вычислялась согласно

(25) (рост радиуса со временем определялся линейным законом  $r(t)=r_0+\alpha_0 t$ ). Расчет функции  $d\phi/dt$  также выполнен для линейной зависимости в соответствии с (25). Рисунки 3 а,б,в показывают изменение функции распределения (фр) для случаев, когда начальный радиус включений  $r_0$  был выбран достаточно большим и равным 200мкм, при этом графики представлены для различных скоростей роста микровключений  $\alpha_0=10^{-10}$  см/сек;  $10^{-7}$  см/сек;  $10^{-5}$  см/сек. На рисунках 3 г,д,е такие же зависимости вычислены для начального радиуса микровключений 5мкм (принят  $\beta_0=3$  в (27); параметр Гумбеля  $\lambda \cdot r_0=2$ ).

Рис.5 а,б,в,г,д,е. Эволюция функции распределения числа микровключений по размерам частиц от времени, вычисленная по (25) для линейного закона возрастания их общей массы  $\phi(\tau)=\alpha_0 \tau$ . Верхние рисунки представлены для  $r_0=200$ мкм; нижние – для  $r_0=5$ мкм. Кривые на каждом рисунке- фр, вычисленная для различных моментов времени 1сек; 10сек; 100сек; 1000сек; 10000сек.



В таблице 2 представлены расчеты примерного радиуса мкв типа корунда  $A=(Al_2O_3)$ , если в результате модифицирования к ним добавляется масса в соответствии с конечной структурной формулой  $kC \cdot mA$ , где  $k=1,2,3,12$  и  $m=1,2,3,7$  соответственно ( $C=CaO$ - оксид кальция) для двух начальных радиусов включений 5мкм и 10мкм. Из таблицы видно значительное увеличение исходных радиусов  $r_k$  микровключений. Отдельные столбцы в таблице показывают ориентировочную оценку константы  $\alpha_0$  в этих случаях, считая, что модифицирование успевало произойти за время инъекции проволоки  $\sim 300$ сек.

Таблица 2.

| $A=Al_2O_3$<br>$C=CaO$ | $r_0$ , мкм | $r_k$ , мкм | $(r_k-r_0)/r_0$ | $\alpha_0 \cdot 10^{-7}$ ,<br>см/сек | $r_0$ , мкм | $r_k$ , мкм | $(r_k-r_0)/r_0$ | $\alpha_0 \cdot 10^{-7}$ ,<br>см/сек |
|------------------------|-------------|-------------|-----------------|--------------------------------------|-------------|-------------|-----------------|--------------------------------------|
| A                      | 5           | 5           | 0               | 0                                    | 10          | 10          | 0               | 0                                    |
| $C \cdot A$            | 5           | 5,94        | 0,18            | 3,1                                  | 10          | 11,8        | 0,18            | 6,3                                  |
| $C \cdot 2A$           | 5           | 6,95        | 0,39            | 6,5                                  | 10          | 13,9        | 0,39            | 13,0                                 |
| $C \cdot 3A$           | 5           | 7,72        | 0,54            | 9,1                                  | 10          | 15,4        | 0,54            | 18,2                                 |
| $2C \cdot A$           | 5           | 6,63        | 0,32            | 5,5                                  | 10          | 13,2        | 0,32            | 10,9                                 |
| $3C \cdot A$           | 5           | 7,20        | 0,44            | 7,4                                  | 10          | 14,4        | 0,44            | 14,7                                 |
| $12C \cdot 7A$         | 5           | 12,3        | 1,46            | 24,5                                 | 10          | 24,6        | 1,46            | 49,0                                 |

Данные выше показывают, что при модифицировании микровключений типа корунда с  $r_0=5$ мкм до алюминатов  $kC \cdot mA$  при  $k \sim m \sim 1$  оценка скорости роста их радиуса может составлять  $\alpha_0=7 \cdot 10^{-7}$  см/сек, что увеличивает долю имеющих возможность всплыть за время обработки плавки микровключений от 20% до 60% по сравнению с расчетами по формуле Стокса. Для начальных радиусов микровключений  $r_0=10$ мкм расчеты по скорректированной формуле показывают, что для алюминатов с  $k \sim m \sim 1$  ( $\alpha_0=17 \cdot 10^{-7}$  см/сек) всплывет на 50% больше микровключений чем предсказывают расчеты по формуле Стокса и прогнозируют, что всплывут все микровключения для  $k=12$  и  $m=7$  ( $\alpha_0=46 \cdot 10^{-7}$  см/сек), в отличие от формулы Стокса согласно которой прогноз предполагает только всплытие частиц с большими чем  $r_0=100$ мкм начальными радиусами.

На Рис.6 приведен расчет времени всплытий мкв в зависимости от их начального радиуса для двух разных скоростей налипания массы на мкв  $\alpha_0=10^{-9}$ см/сек и  $\alpha_0=10^{-5}$ см/сек. В первом случае за время плавки  $\sim 10^3$ сек частицы увеличивают свой начальный размер на  $10^{-2}$ мкм, т.е. роста размеров включений практически не происходит. Во втором случае увеличение радиуса составит  $10^2$ мкм, что позволит даже очень мелким мкв  $\sim 5$ мкм значительно увеличить свой радиус. Графики представлены в логарифмическом масштабе. Наклонная, падающая прямая показывает время всплытия, вычисленное по формуле Стокса. Как видно для малых скоростей, начиная с  $\alpha_0$  меньших  $10^{-9}$ см/сек, формула Стокса дает верный результат практически для всех включений с размерами  $>5$ мкм. Однако при увеличении скорости налипания всплытие происходит значительно быстрее. В частности для скоростей  $\alpha_0 > 10^{-5}$ см/сек всплыть успевают даже очень мелкие начальные мкв (данная кривая проходит ниже горизонтальной линии, отвечающей примерному времени обработки плавки порядка 1 часа). В этом пределе время всплытия для мкв с  $r_0 < 200$ мкм в соответствии с (29) оказывается слабо зависящим от начального радиуса, что позволяет использовать формулы (25)-(26) для практических расчетов фр.

Технологическая ценность обсуждаемой выше связи, следующая. Чем больше масса микровключений, которая будет обнаружена в пробах образцов сразу после кальцирования, тем следовательно, выше была скорость налипания массы на включения и тем больший их процент будет всплывать и попадать в шлак.

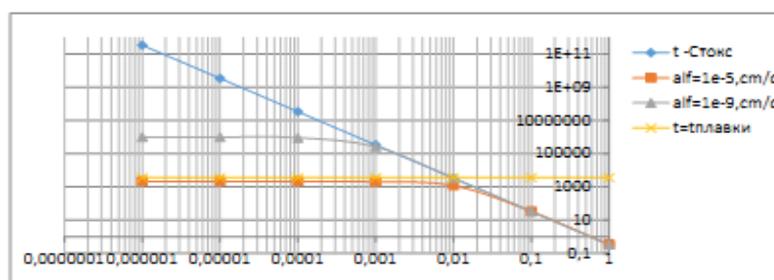


Рис. 6. График зависимости времени всплытия включений в сек от их размеров в см с учетом увеличения их радиуса (серые треугольники, оранжевые квадраты), вычисленный для расплава железа (для двух скоростей налипания); синие ромбы- расчет по формуле Стокса.

#### 7. Анализ динамики воспроизводства включений решением системы уравнений (5).

Уравнения, которые в системе (5) описывают воспроизводство и модифицирование микровключений согласно баланса химических элементов по формуле (3) имеют следующий вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d[CaO]}{dt} &= k_1 [Ca] [O] - \sum_{x,y \leq \alpha, \beta} \lambda_{xy} [CaO]^x [Al_2O_3]^y [(\alpha-x)CaO \cdot (\beta-y)Al_2O_3] \\ \frac{d[Al_2O_3]}{dt} &= - \sum_{x,y \leq \alpha, \beta} \lambda'_{xy} [CaO]^x [Al_2O_3]^y [(\alpha-x)CaO \cdot (\beta-y)Al_2O_3] \\ \frac{d[mod]_{\alpha\beta}}{dt} &= \sum_{x,y} \lambda''_{xy} [CaO]^x [Al_2O_3]^y [(\alpha-x)CaO \cdot (\beta-y)Al_2O_3] \end{aligned} \right. \quad (30)$$

Всего  $\alpha+\beta+2$  уравнения для  $[CaO]$ ,  $[Al_2O_3]$  и  $[(\alpha-x)CaO \cdot (\beta-y)Al_2O_3]$  величин. При изменении  $x$  до  $\alpha$ , а  $y$

до  $\beta$  таких величин возникнет  $\alpha+\beta+2$  и, следовательно, полное число уравнений совпадает с полным числом неизвестных, что говорит о том, что данная система может иметь единственное решение при условии наличия сведений о входящих в (30) константах  $\lambda_{xy}, \lambda'_{xy}, \lambda''_{xy}$ . При современном уровне развития вычислительных методов численное решение (30) не является проблемой и может быть выполнено интегрированием разностными методами с высокой точностью даже при условии, что константы входящие в блок (30) отличаются друг от друга на порядки величин (т.е. система уравнений (30) является жесткой).

В наши цели не входил анализ того по какому пути протекает реакция модифицирования в (30). Основной вопрос моделирования состоял в том, чтобы выяснить к каким закономерностям приводит наличие химических связей между компонентами в (30). Для этого изучим поведение решений этой системы на примере частного случая  $\alpha=\beta=1$ , т.е. считая, что все модифицированные частицы имеют одинаковое строение  $[\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3]$  и вся сумма в последнем уравнении (30) состоит из одного слагаемого  $[\text{mod}] = \lambda''_{\text{oo}} \cdot [\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3]$ . В рассматриваемом случае система сводится к трем уравнениям следующего вида:

$$\begin{cases} \frac{d[\text{CaO}]}{dt} = \lambda_0 K [\text{Ca}][\text{O}] - \lambda_1 k_2 [\text{CaO}][\text{Al}_2\text{O}_3] \\ \frac{d[\text{Al}_2\text{O}_3]}{dt} = -\lambda_2 \frac{d[\text{mod}]}{dt} \\ \frac{d[\text{Al}_2\text{O}_3]}{dt} = -k_2 [\text{CaO}][\text{Al}_2\text{O}_3] \end{cases} \quad (31)$$

с начальными условиями (для начального момента времени до начала кальцирования расплава)  $[\text{CaO}]_0 = [\text{mod}]_0 = 0$  и  $[\text{Al}_2\text{O}_3] = [\text{Al}_2\text{O}_3]_0$ , где  $[\text{Al}_2\text{O}_3]_0 = [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{бесконечность}}$ , определено формулой (6'') пункта 3. В данные уравнения, как это видно, вошли пять неизвестных функций времени и пять констант  $K, K_2, \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ . Число уравнений меньше, чем число неизвестных, т.е. задача должна быть доопределена. Это можно сделать, если дополнить систему (31) двумя уравнениями для поведения кальция и кислорода из (15). В этом случае система замыкается и состоит из пяти уравнений и семи констант  $K_p, K, K_2, \lambda, \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ . Константы скоростей реакций и константы относящиеся к кальцию  $K, K_2, K_p$  являются априорной информацией и могут быть взяты из сравнения с измерениями. Константы  $\lambda, \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$  как это уже делалось ранее должны быть определены из стереохимических коэффициентов уравнений химических реакций (1)-(3). Это дает еще четыре уравнения для определения констант  $\lambda, \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2$ . Для краткости не будем выводить окончательные соотношения подробно как это было сделано ранее в пунктах 3,4. Приведем здесь окончательные результаты, опустив детали промежуточных выкладок. Полученная система в безразмерных переменных будет иметь следующий вид:

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{dx}{d\tau} = a(1-x) - bxy \\ \dot{y} = -xy \\ \dot{\eta} = k_0 [A(1-y) - \eta](1-\eta) \\ \dot{\xi} = -\Omega [-A\dot{y} - \dot{\eta}] \\ \dot{\zeta} = -\xi \end{cases} \quad (31')$$

здесь:  $d(\dots)/d\tau = (\dots)'$ ,  $\tau = t/\tau_0$ .  $x(0) = \eta(0) = \xi(0) = 0$ ,  $\zeta(0) = \gamma(0) = 1$ .

Введено:  $\lambda_0 = \frac{-1}{\lambda_0 K_{\text{Ca max}}} = \frac{M_{\text{Ca}}/M_{\text{O}}}{K_{\text{Ca max}}}$ ;  $\lambda_1 = -\frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{Ca}}}$  и, как ранее в разделе 5:

$$\begin{aligned}
\alpha &= k_p \tau_0 = \frac{k_p/k}{C_{a \max} (M_o/M_{Ca})}; \quad \beta = \frac{O_{O_2}}{C_{a \max}} = \frac{[O]_o}{M_o} \frac{1}{(C_{a \max}/M_{Ca})} \\
\text{и кроме того:} \\
\epsilon &= \frac{[Al_2O_3]}{[Al_2O_3]_o}; \quad \xi = \frac{[CaO]}{[CaO]_{\max}}; \quad \zeta = \frac{[mod]}{[mod]_{\max}}; \quad B = \frac{(mod)_{\max}}{(Al_2O_3)_{O_2}} = \frac{[mod]_{\max}}{M_{mod}} \frac{M_{Al_2O_3}}{[Al_2O_3]} \\
\lambda_2 &= \frac{M_{Al_2O_3}}{M_{mod}}; \quad \eta = \frac{\zeta}{B}; \quad \lambda = \frac{M_{CaO}}{M_{Ca}}; \quad \lambda_1 = \frac{M_{CaO}}{M_{Al_2O_3}} \\
K_o &= K_2 \tau_0 \frac{(mod)_{\max}^2 M_{CaO}}{(Al_2O_3)_{O_2}} = K_2 \tau_0 (mod)_{\max} \cdot B; \quad (mod)_{\max} = \frac{[mod]_{\max}}{M_{mod}} \\
A &= \frac{O_{O_2} (Al_2O_3)_{O_2}}{(mod)_{\max}^2} = \frac{O_{O_2}}{(mod)_{\max}} \frac{1}{B}; \quad O_{O_2} = \frac{[O]_o}{M_o}; \quad \Omega = \frac{O_{CaO} (Al_2O_3)_{O_2}}{(mod)_{\max}^2} = \frac{1}{A} \frac{(CaO)_{\max}}{O_{O_2}}
\end{aligned}$$

Для дальнейшего заметим, что два последних уравнения (31'') интегрируются явно, что с учетом начальных условий приводит к алгебраическим соотношениям:

$$\begin{aligned}
\zeta(\tau) &= 1 - \eta(\tau), \quad \tau = t/\tau_0, \quad \eta(0) = 0. \\
\xi(\tau) &= \Omega(A^*(1 - \gamma(\tau)) - \eta(\tau)), \quad \gamma(0) = 1.
\end{aligned}$$

Решение и поведение решений в зависимости от времени для первых двух уравнений обсуждалось в пункте 5. Таким образом система (31') содержит лишь одно новое уравнение для функции  $\eta(\tau)$ . В его правую часть входит функция  $1 - \gamma(\tau)$ , которая определяется вторым уравнением данной системы. В течении времени инжекции проволоки в расплав  $\gamma(\tau)$  падает, а  $1 - \gamma(\tau)$  возрастает с различным темпом в зависимости от режима (формулы (16) или (17)). Для времен  $t > t_{инж}$ , где  $t_{инж}$  – время кальцирования, функция  $\gamma(\tau)$  – убывающая согласно (18). В третьем уравнении из-за наличия двух сомножителей в правой части возможно два режима. Если  $A(1 - \gamma_{min}) > 1$  для каких-то  $\tau$ , то  $\eta < 1$  всегда, и она возрастающая функция времени от 0 до 1. Если для любых времен  $A^*(1 - \gamma_{min}) < 1$ , то асимптотика поведения функции  $\eta$  при  $\tau \rightarrow \infty$  определяется условием  $\eta_{\infty} \rightarrow A^*(1 - \gamma_{\infty}) < 1$ , где уравнение имеет стационарную точку (т.е. выполняются условия ЛТР). Если допустить, что имеется такой момент времени, когда  $\eta(\tau_0) = \eta_0$  имеет локальный максимум (или минимум), то надо предположить, что  $\eta_0 = A^*(1 - \gamma(\tau_0))$ , причем  $1 - \gamma_0 > 1 - \gamma_{\infty}$  (для максимума) и  $1 - \gamma_0 < 1 - \gamma_{\infty}$  (для минимума). Для принятых в (31') начальных условий по кислороду и по включениям до начала кальцирования плавки  $1 - \gamma(0) = 0$ ;  $\eta(0) = 0$  последнее будет означать наличие у функции  $\eta$  только одного локального максимума. Наличие такого максимума означало бы, что модифицирования и микровключения которые уже были произведены ранее должны были бы разложиться, что в системе (31') невозможно (функции  $A^*(1 - \gamma(\tau))$  и  $\eta(\tau)$ , как это следует из вида уравнения имеют одну стационарную точку  $1 - \gamma(0) = \eta(0) = 0$ , разную скорость возрастания при малых  $\tau$ :  $\eta \sim \tau^2$ , а  $1 - \gamma \sim \tau$  и при этом на бесконечности совпадают). Из этого противоречия следует:  $\eta$  – монотонно возрастающая функция  $\tau$ .

Анализ решений системы уравнений (31') лучше проводить численно из-за сложностей в расчете третьего уравнения. В нашем случае это делалось по следующим разностным формулам:

$$\left\{ \begin{aligned}
x_{k+1} &= \frac{x_k + ah}{1 + h(a + \beta y_k)}, \quad x_0 = 0 \\
y_{k+1} &= y_k \exp(-(x_{k+1} - x_k)h), \quad y_0 = 1 \\
\eta_{k+1} &= 1 - (1 - \eta_k) e^{-hk(A(1 - y_k) - \eta_k)}, \quad \eta_0 = 0 \\
\xi_{k+1} &= 1 - \eta_{k+1}, \quad \xi_0 = 1 \\
\zeta_{k+1} &= \Omega(A(1 - y_{k+1}) - \eta_{k+1}), \quad \zeta_0 = 0
\end{aligned} \right. \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (31'')$$

Данные схемы абсолютно устойчивы для расчетов  $\eta$  и  $\eta$  и условно устойчивы для расчетов  $x$  ( $h < 1/a$ ), аппроксимируют точные решения со вторым порядком аппроксимации по шагу для времени. Для проведения расчетов приходится задавать численные значения констант входящих в систему (31')-(31''). Основная трудность состояла в определении констант скоростей реакций  $K, K_2$ , константы скорости растворения  $K_p$ , а также предела растворимости кальция  $Ca_{max}$  в расплаве железа при температурах плавки  $T \sim 1600$  гр.С. Попытки найти такие данные в интернете привели к неудаче (поиск по англоязычному сегменту интернета поисковиком Google, не осуществлялся). Это свидетельствует о слабой изученности данного вопроса. Последнее обстоятельство вынудило применить для проведения расчетов другой подход. Считать данные константы неизвестными и попытаться определить их сопоставляя расчетные величины измерениям содержания кальция на агрегатах ПК, данные по которым имелись для ковшей больших размеров (до 350тн). Вероятно такой подбор можно осуществить несколькими способами, поэтому точность абсолютного определения констант таким способом невелика. Однако, относительная величина констант определяется таким образом точнее и, следовательно, можно выделить роль наиболее важных процессов (слагаемых) в расчетах, что позволяет при необходимости подкорректировать предложенные модели.

Для анализа была выбрана экспериментальная зависимость показаний остаточных содержаний кальция в образцах стали взятых с ковшевых агрегатов на основе которой определялись коэффициенты системы (31'):  $ppmCa_{пк} = 19 + 0,67 * (M - 20)$ , здесь  $M$ -масса инжесктированного кальция в проволоке в кг; для образцов с разливки это  $ppmCa_{пк} = 16,6 + (12/22) * (M - 20)$ , для  $M < 42$ кг и  $ppm_{пк} = 29$  при  $M > 42$ кг. При этом для ковшей в 350тн  $[O]_o = 200ppm$  (70кг);  $Al_{inj} = 60$ кг;  $O_1 = 35ppm$  (12кг);  $[Al_2O_3]_o = 122,7$ кг;  $g(г/м) = 70$ ;  $V_{inj} = 2$ м/сек (IF-стали).

Указанные значения были использованы, чтобы определить основные параметры уравнений (31)-(31''). Экспериментальная зависимость с ковшевых агрегатов была выбрана основой для определения коэффициентов системы. Расчет строился следующим образом. Задавался  $Ca_{max}$ , по нему определялся  $\tau_o$  и рассчитывалась константа  $K_p$ , что определяло  $a$  и  $b$  и на этом основании рассчитывались теоретические значения ppm на печи-ковше при отдачах  $Ca = 20$ кг и 42кг на плавку. Эти значения позволяли заново определять  $Ca_{max}$ ,  $\tau_o$  и далее процесс повторялся до сходимости. Расчеты показали, что процесс простых итераций при выбранных параметрах имел сходимость. При этом рассчитанная зависимость не описывала имеющийся на экспериментальной кривой выход показателей ppm Ca на стационарную зависимость для отдач  $M > 42$ кг/ковш, который наблюдался на разливочных агрегатах (см. Рис.3-правый). Чтобы учесть этот факт в проведенных расчетах искусственно уменьшалась масса вводимого кальция на величину  $\Delta M = M - 42$ кг, при  $M > 42$ кг, моделируя ситуацию, что кальций, который был отдан сверх предела его растворимости в ковше, испарялся. Таким образом по достижении сходимости процесса были получены значения ppm кальция на ковшевых агрегатах изображенные на Рис.7 пунктирной линией. Как видно при отдачах более 42кг кальция на ковш расчетная кривая уходит от измеренных точек на горизонтальную зависимость (что соответствует экспериментальным данным полученным по агрегатам с разливки). Значение для  $Ca_{max}$  полученное в таких расчетах составило 40ppmCa (14кг Ca на ковш  $\sim 350$ тн, что согласуется с имеющимися в литературе данными [ 9 стр.242 ]), а скорость растворимости кальция оказалась около  $0,02сек^{-1}$ .

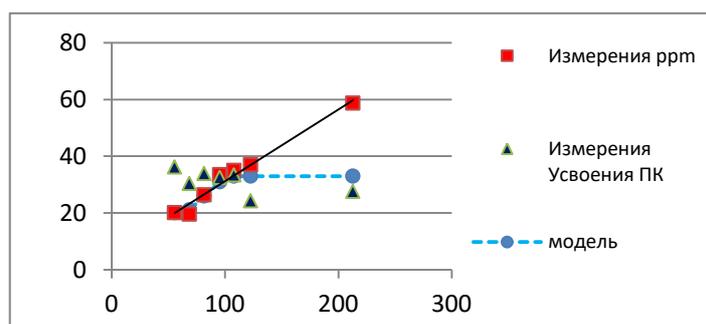


Рис.7. Зависимости концентраций кальция в образцах и усвоения кальция с агрегата ВОС сразу после его отдачи, а также расчет концентрации кальция в образцах по принятой модели.

Отдельная серия расчетов была проделана, чтобы вычислить решения системы (31``) совместно с решениями уравнений баланса кальция (10) для полученных данных. Соответствующие кривые представлены на Рис.8а, где по оси x отложено время, прошедшее с момента инъекции проволоки в ковш в единицах  $\tau_0$ . Из расчетов видно, что суммарная масса микровключений моделируется функцией  $\eta(\tau)$ , которая практически линейно растет со временем в течении инъекции и после. Это обосновывает применимость линейной аппроксимации  $[mod]=\alpha\tau$ ,  $\tau$ –время отсчитываемое от момента инъекции,  $\alpha$ –параметр.

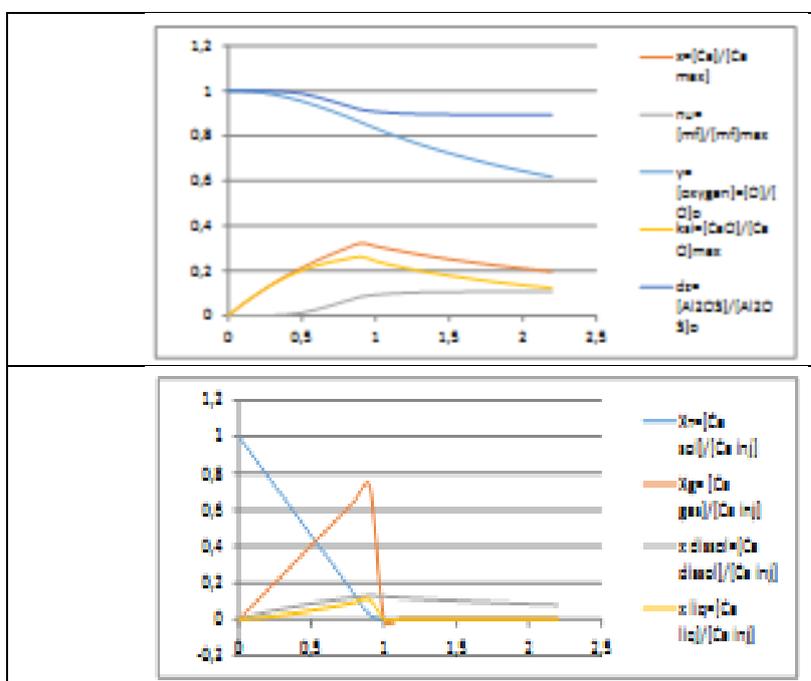


Рис.8а Зависимость безразмерных концентраций остаточного кислорода (голубая линия), кальция (коричневая линия), оксида алюминия (темно-синия), оксида кальция (оранжевая) и модифицированных частиц (серая линия) от безразмерного времени  $\tau_0$  с момента отдачи проволоки, содержащий чистый кальций, в ковш; б-таже зависимость для твердой фазы кальция (голубая линия), испаренного кальция (коричневая линия), жидкого кальция (оранжевая линия) и кальция растворившегося в железе (серая линия).

## 8. Выбор констант.

В уравнения (5)-(6) входят константы, значения которых также определяют решения данных уравнений. Это  $K_p$ ,  $K_{in}$ ,  $K$ ,  $K_2$ . Величины  $K$  и  $K_2$  относятся к константам скоростей протекания

химических процессов (1), (3) и по сути являются априорными данными. Обычно они известны из литературы, причем их температурная зависимость зачастую дается формулой Аррениуса, а стандартные (литературные) базы данных содержат коэффициенты этой формулы. Не будем поэтому останавливаться на этом вопросе подробно. Константы  $K_n$  и  $K_p$  введены в данной работе специально для проведения анализа процессов, происходящих в результате кальцирования расплавов. При этом соотношение (13) эти константы связывает, что дает возможность определять только одну из них. Заметим, что из (13) следует связь: чем больше  $K_p$ , тем меньше  $K_n$  и наоборот. Из двух данных величин более важна константа растворимости  $K_p$ . Покажем от чего она зависит и к каким технологическим следствиям это приводит. В системе (5) данная величина входит в два уравнения. Из них определяющим является второе уравнение. В безразмерных переменных  $x=Ca/Ca_{max}$  и  $\tau=t/\tau_0$  (как это было принято в (15')) это уравнение можем записать так:

$$\dot{x} = \frac{dx}{d\tau} = K_p \tau_0 - x (K_p \tau_0 + K [\text{O}]_0)$$

$$x(0) = 0; \tau = t/\tau_0$$

Величина  $x$  по своей сути является средней концентрацией кальция (с усреднением по геометрии ковша). Если принять, что концентрация кислорода  $[\text{O}]$  меняется не сильно, то  $[\text{O}] \sim [\text{O}]_{t=0} = [\text{O}]_0 = \text{Const}$  и решением уравнения выше в этом случае будет функция:

$$x = \left( K_p / (K_p + K [\text{O}]_0) \right) \cdot (1 - \exp(- (K_p + K [\text{O}]_0) \tau)) \quad (32)$$

Если массовая отдача кальция  $M$  фиксирована и заполнение проволоки составляет  $g$ , то для одних и тех же условий ввода зависимость  $x$  от скорости будет определяться условием, что  $t=(M/g)/V$  и  $K_p=K_p(V)$ ,  $V$ - скорость инъекции. Константа растворимости  $K_p$  определяется в основном площадью раздела фаз и температурой. Считая температуру постоянной (из опыта плавок  $\Delta T/T \sim 1\%$ ), получаем  $K_p \sim S_{\text{раздела фаз}}$ . Заметим, что граница раздела фаз между жидким кальцием и расплавом в нулевом приближении является параболоидом вращения (считаем кальций струей идеальной жидкости бьющей из точечного источника во все направления с одинаковой интенсивностью на глубине расплава  $h=-v_{\text{инж}} \cdot \tau_{\text{плавления оболочки}}$ ). Введенное предположение верно, по крайней мере для области вблизи точки истечения, т.к. для характерных скоростей и диаметров порошковых проволок устанавливается режим течения, который вблизи места плавления оболочки не турбулизован ( $Re \sim 10$ ) и происходит непрерывно ( $Wb \sim 40$ ), а не капельно. Откуда:

$$K_p \cong K_{p0} \oint_{\text{по площади раздела фаз}} d\omega c d\gamma = K_{p0} \int_0^{z_0} dz \int_0^{2\pi} d\varphi r(z)$$

$K_{p0}$  – константа не зависящая от площади;  $z_0$  – глубина, где происходит плавление оболочки и выброс кальция. Т.к. жидкий кальций считаем идеальной жидкостью, то его трением (вязкостью) пренебрегаем и в нулевом приближении получаем зависимости определяющие границу раздела жидких фаз кальция и расплава из уравнений движения Ньютона для жидкой частицы кальция на границе струи:

$$\begin{cases} r(z) = v \tau \cdot \tau_0 = vt \\ z = a_e \tau^2 \tau_0^2 / 2 = a_e t^2 / 2 \end{cases} \quad (33)$$

где  $V$  – скорость ввода проволоки и  $V=V_{\text{инж}}$ ;  $a_e=(\rho_{\text{Fe}}-\rho_{\text{Ca}}) \cdot G_0$  – ускорение при всплытии;  $G_0$  – ускорение свободного падения. Подставив (33) в соотношение выше получим, что:

$$K_p \cong \frac{4\pi \sqrt{z}}{3} K_{p0} \left( V^2 / a_e \right)^{1/2} z_e^{3/2} \quad (34)$$

Как видим, при увеличении  $z_b$  – глубины погружения точки, где плавится оболочка и происходит выброс жидкого кальция, константа растворимости возрастает вследствие соразмерного увеличения поверхности раздела фаз, позволяющей в единицу времени раствориться большему количеству жидкого кальция. Однако, это происходит ровно до того момента пока место плавления оболочки не достигнет дна ковшевого агрегата и проволока не начнет отражаться от дна вверх, после чего площадь снова должна начать уменьшаться, что приведет к уменьшению  $K_p$ . Последнее означает наличие у  $K_p$  как функции глубины погружения максимума. Данный максимум определяется следующей зависимостью глубины погружения от скорости:

$$z_b = H \left( 1 - \left| \frac{\Delta V}{V_0} \right| \right), \quad V_0 = H/t_{пл} = H/\tau_{пл} \tau_0 \quad (35)$$

где  $\tau_{пл}$  – время плавления оболочки и  $V_0$  – оптимальная скорость ввода,  $\Delta V = V - V_0$ ;  $H$  – глубина расплава. Подставим данное соотношение в (34), а (34) в (32), получим, что

$$x = 1 / \left( 1 - K[O]_0 / \left( \frac{4\pi\sqrt{2}}{3} \cdot K_{p0} \sqrt{V/a_e} H^{3/2} \left( 1 - \left| \Delta V / V_0 \right| \right)^{3/2} \right) \right) \cdot \left( 1 - \exp \left( - \frac{K[O]_0 M}{Vg} - \frac{4\pi\sqrt{2}}{3} K_{p0} \frac{M}{g\sqrt{a_e}} H^{3/2} \left( 1 - \left| \Delta V / V_0 \right| \right)^{3/2} \right) \right)$$

Функция  $x$  как функция скорости (это следует из (35)) имеет скачок производной  $\delta x / \delta V$  в точке  $V = V_0$ . При этом полуширина максимума оказывается пропорциональной оптимальной скорости инъекции. Перечисленные выше особенности константы растворимости  $K_p = K_p(V)$  как функции скорости ввода проволоки в силу (35) приводят к тому, что концентрация растворенного кальция (безотносительного того в какой химической форме он присутствует) как функция скорости ввода проволоки повторяет все особенности связи (34)-(35). Приближенно  $x$  можно переписать так:

$$x = \left( 1 - \exp \left( - \frac{4\pi\sqrt{2}}{3} K_{p0} \frac{M}{g\sqrt{a_e}} H^{3/2} \left( 1 - \left| \Delta V / V_0 \right| \right)^{3/2} \right) \right) \quad (36)$$

или

$$x = 1 - \left( (1 - x_{max}) \left( 1 - \left| \frac{\Delta V}{V_0} \right| \right)^{3/2} \right); \quad x_{max} = 1 - \exp \left( - \frac{4\pi\sqrt{2}}{3} K_{p0} \frac{M}{g\sqrt{a_e}} H^{3/2} \right)$$

здесь для простоты принято  $K^* [O]_0 \ll K_p$  и соответствующими членами пренебрегается.

Заметим, что согласно (35)-(36) максимальная концентрация кальция достигается при совпадении скорости ввода проволоки с оптимальной скоростью  $V_0$ . Ширина максимума для полувысоты оказывается пропорциональной  $0,66 \cdot V_0$ . Полученную связь иллюстрирует Таблица 3, где приведены результаты обработки измерений концентраций кальция  $Ca$  в ppm-ах на агрегатах ВОС для проволок типа Hi-Cal с различными диаметрами и толщинами стенок. Для этих проволок были выделены положения максимумов и значения концентраций в зависимости от скорости ввода. Как видно из приведенных данных расчеты по (36) в целом приводят к согласию с измерениями с учетом погрешности измерений.

Следует отметить, что выявленный характер зависимостей (т.е. неаналитическое поведение функций  $K_p(V)$  и  $x(V)$  в окрестности  $V_0$  или наличие скачка производной в этой точке), есть результат использования идеализации картины течения кальция в расплаве железа, который принят ламинарным, во-первых, а во-вторых, образованным однородным истечением идеальной жидкости из одной точки с одинаковыми скоростями в разных направлениях. Более строгий учет картины течения должен привести к исчезновению данной особенности. Однако, основные характеристики рассматриваемых зависимостей предложенная картина течения должна выявлять.

Технологическим применением результатов полученных в данном разделе может служить Таблица 4 в которой приведены расчеты недополученного усвоения кальция на агрегатах ВОС согласно (36), если выбрана неоптимальная скорость инъекции порошковой проволоки типа Hi-Cal [

1,3 ].

Заметим, что из (36) следует (и расчетные данные в Таблице 4 это подтверждают) простое правило справедливое для данного вида порошковых проволок: отклонение в скорости инъекции от оптимальной в любую сторону, выраженное в процентах, приводит к недополучению в усвоении кальция, выраженному в процентах, примерно в полуторократном размере от этой величины.

Таблица3.

|   |   |  |  |  |   |
|---|---|--|--|--|---|
| $x(V_o+V_o/5)/x_{max}$<br>расчет<br>согласно (36) | $x(V_o-V_o/5)/x_{max}$<br>расчет<br>согласно (36) | $x(145+29)/x(145)$<br>проволока НСХ,<br>2019 | $x(145-29)/x(145)$<br>проволока<br>НСХ, 2019 | $x(102+20)/x(102)$<br>проволока<br>НС100, 2020г. | $x(102-20)/x(102)$ ,<br>проволока<br>НС100 2020г. |
| 0,74  | 0,74  | 0,53   | 0,79   | 0,73   | 0,77  |

Таблица4.

|   |  |     |     |     |   |     |     |     |
|---|--|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|
| Усвоение Са при оптимальной скорости инъекции:<br>(ReCa) <sub>max</sub> ,%=10 | Отклонение скорости инъекции от оптимальной:<br>$\Delta V/V_o$ , % | -30 | -20 | -10 | 0 | 10  | 20  | 30  |
|   | Потеря в усвоении:<br>$\Delta(ReCa)/(ReCa)_{max}$ ,%               | -40 | -27 | -14 | 0 | -14 | -27 | -40 |
| Усвоение Са при оптимальной скорости инъекции:<br>(ReCa) <sub>max</sub> ,%=20 | Отклонение скорости инъекции от оптимальной:<br>$\Delta V/V_o$ , % | -30 | -20 | -10 | 0 | 10  | 20  | 30  |
|   | Потеря в усвоении:<br>$\Delta(ReCa)/(ReCa)_{max}$ ,%               | -39 | -26 | -13 | 0 | -13 | -26 | -39 |
| Усвоение Са при оптимальной скорости инъекции:<br>(ReCa) <sub>max</sub> ,%=30 | Отклонение скорости инъекции от оптимальной:<br>$\Delta V/V_o$ , % | -30 | -20 | -10 | 0 | 10  | 20  | 30  |
|   | Потеря в усвоении:<br>$\Delta(ReCa)/(ReCa)_{max}$ ,%               | -37 | -25 | -12 | 0 | -12 | -25 | -37 |

## 9. Заключение.

1. В работе предложена математическая модель, описывающая поведения кальция в сталеразливочных ковшах, при проведении внепечной обработки сталей введением в расплав кальцийсодержащих проволок (с порошковыми или монолитными наполнителями).
2. Предложенная модель объясняет основные особенности поведения измеряемых величин на агрегатах типа печь-ковш и на разливке.
3. Показано, что низкое усвоение кальция при использовании порошковых проволок различных конструкций говорит о большой доле испаренного кальция и, следовательно, о неправильной

технологии кальциевой обработки расплавов или о неверно выбранной конструкции проволоки.

4. Показано, что величину усвоения кальция на агрегатах ВОС можно трактовать еще и как отношение средней скорости его растворения в расплаве железа к массовой скорости его ввода в расплав. Следовательно, низкое усвоение кальция есть результат низкой его растворимости при обработки расплава в результате слишком высокой средней скорости его испарения.

5. В предложенной модели существует режим, когда суммарная масса растворенного кальция в тестовых образцах (ввиду большой его химической активности связанного в различных соединениях) будет линейно зависеть от вводимой массы наполнителя (проволоки) в ковш, что соответствует измерениям на агрегатах ВОС.

6. Показано, что достижение более высоких целевых показателей суммарного содержания кальция в тестовых образцах на агрегатах ВОС имеет смысл, т.к. указывает на большую среднюю скорость роста размеров модифицируемых неметаллических включений или иными словами на увеличение процента всплытия таких включений на поверхность в шлак и, следовательно, более глубокую очистку стали.

7. Выполненное моделирование показало, что рост суммарной массы неметаллических микровключений в течении кальциевой обработки расплава возможно аппроксимировать линейной зависимостью по времени. Такой же линейный рост с течением времени следует и для среднего радиуса включений. Последнее требует корректировки формулы Стокса при расчете времен всплытия микровключений с начальными размерами  $5\text{мкм} < r < 1000\text{мкм}$ .

8. Предложена формула, которая обобщает формулу Стокса при расчетах времен всплытия включений малых сферических размеров и учитывает линейный (по времени) закон роста их радиуса в результате модифицирования.

9. Коэффициенты использованной математической модели прямо связаны с наблюдаемыми положениями максимумов (полуширинами) концентраций остаточного кальция, содержащегося в пробных образцах, взятых с агрегатов ВОС, при изучении их зависимости от скорости ввода проволок.

10. Проведены расчеты потерь в усвоении кальция расплавом в зависимости от величины отклонения скорости ввода проволок от оптимальной (Таблица 4) для проволок имеющих в конструкции заваренную оболочку. В частности, если максимально возможное усвоение кальция составляет 20%, то при отклонении в любую сторону скорости от оптимальной на 10%, это приведет к потере в усвоении на 13%.

## 10. Список литературы.

1. Войтер К.Тейкинг, Роб А.Кутер и др. Улучшенная кальциевая проволока дает высокий предел текучести НИОКР «Корус», Эйменден, Нидерланды, 2004г.
2. Исаев М.К. Аспекты применения кальций содержащей порошковой проволоки ФГ БОУ ВО «МГТУ им.Г.И. Носова, Конференция сталеплавильщиков, Москва 2020г.
3. Fernando V.Guzman Optimization of injection treatment with High Purity Ca and High Compacted CaSi30/70 in Low Carbon Al-Killed and Al/Si-killed steels. IA Mexico S.A. de C.V.
4. Хорошилов А.Д. и др. Чистый кальций -чистая сталь. Опыт применения кальцийсодержащей инъекционной проволоки при внепечной обработки стали. ГК АО «ЧМЗ» доклад на конференции сталеплавильщиков, 2020г.
5. Казаков А.А., Ковалев П.В. и др. Управление процессами образования неметаллических включений при производстве конвертерной стали. Цветные металлы. Черные металлы. 2014г. стр91-96.
6. Житинев А.И. Разработка методов оценки неметаллических включений в стали транспортного назначения для совершенствования ее производства. Автореферат Диссертации на соискание ученой степени к.т.н., 2019, ФГАОУ С-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого.
7. Symon L. Report on steelmaking conference, Moscow, 2020
8. Н.Н. Калиткин. Численные методы. Наука, 1975
9. Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали. Магнитогорск, МГТУ, (третье изд.), 2000г.