

УДК 669.15-194: 536.63

З.К. Кабаков<sup>1</sup>, А.И. Павздерин<sup>2</sup>, Г.С. Козлов<sup>1</sup>, Д.И. Габелая<sup>1</sup><sup>1</sup> Череповецкий государственный университет<sup>2</sup> ООО «Норвел» (г. Череповец)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

**Аннотация.** Предложено аналитическое выражение коэффициента эффективной теплоемкости сталей с содержанием углерода менее 0,5 %, в котором учитываются все фазовые превращения, происходящие при кристаллизации таких сталей, что позволяет повысить точность математического моделирования процесса затвердевания углеродистых сталей.

**Ключевые слова:** эффективная теплоемкость, углеродистые стали, затвердевание.

Z.K. Kabakov<sup>1</sup>, A.I. Pavzderin<sup>2</sup>, G.S. Kozlov<sup>1</sup>, D.I. Gabelaya<sup>1</sup><sup>1</sup> Cherepovets State University<sup>2</sup> ООО "Norvel" (Cherepovets)

## THE DETERMINATION OF THE EFFECTIVE HEAT CAPACITY OF CARBON

**Abstract.** The paper presents the analytical expression of the effective heat capacity of steels with a carbon content of less than 0.5%. This expression takes into account all the phase transformations occurring during the crystallization of these steels. The derived expression enables to improve the accuracy of the mathematical modeling of the process of solidification of carbon steels.

**Keywords:** effective heat capacity, carbon steel, solidification.

E-MAIL: a.pavzderin@gmail.com

Для разработки режимов охлаждения заготовок при непрерывной разливке стали широко используют математические модели их затвердевания и охлаждения. В этих моделях при математическом описании затвердевания и охлаждения элементов объема применяют коэффициент эффективной теплоемкости, который позволяет учитывать выделение скрытой теплоты фазовых и структурных превращений [1]. Вид функции эффективной теплоемкости ( $c_{эф}$ ) известен для стали с содержанием углерода от 0,5 до 2,14 % и зависит от допущений относительно процесса диффузии углерода в твердой и жидкой фазах при кристаллизации двухфазной зоны заготовки. Для равновесных условий кристаллизации, при которых диффузия углерода проходит беспрепятственно, а коэффициент разделительной диффузии на границе твердой и жидкой фаз принимается постоянным и отличным от нуля, эта функция имеет вид [1]

$$c_{эф} = \begin{cases} c_m, & T > T_l, \quad T < T_c; \\ c_m - L \frac{d\psi}{dT}, & T_c \leq T \leq T_l, \end{cases} \quad (1)$$

где  $c_m$  – теплоемкость, Дж/(кг·К);  $T_l$  и  $T_c$  – температура начала и конца кристаллизации сплава;  $L$  – удельная теплота кристаллизации, Дж/кг;  $\frac{d\psi}{dT}$  – темп кристаллизации двойного сплава при равновесных условиях, К<sup>-1</sup>.

Для сталей с содержанием углерода менее 0,5 % вид функции эффективной теплоемкости от температуры неизвестен, по-видимому, ввиду наличия фазовых и структурных превращений при затвердевании и охлаждении этих сталей. Отсутствие такой функции для слитков из малоуглеродистых сталей снижает достоверность математического моделирования процесса затвердевания. Поэтому в настоящей работе предложено аналитическое выражение коэффициента эффективной теплоемкости углеродистых сталей с содержанием углерода менее 0,5 %, в котором учитываются все фазовые и структурные превращения, происходящие при кристаллизации стали.

Для вывода зависимости эффективной теплоемкости от концентрации углерода и температуры рассмотрим участок диаграммы Fe–C [2]. Для упрощения дальнейших расчетов линии, соединяющие характерные точки на диаграмме Fe–C, заменим отрезками прямых (рис. 1).

Ниже приведены значения температуры и концентрации углерода в характерных точках на диаграмме Fe–C:

Точка . . . . .	A	B	C	E	J	H	N
T, °C . . . . .	1539	1499	1147	1147	1499	1499	1392
C, % . . . . .	0	0,50	4,30	2,14	0,16	0,10	0

Из диаграммы видно, что в зависимости от исходной концентрации углерода  $C$  процесс кристаллизации сплава будет происходить по-разному. В связи с этим стали с концентрацией углерода менее 0,5 % можно разделить на следующие группы: *I* –  $C \leq 0,1$  %; *II* –  $0,1 \% < C \leq 0,16$  %; *III* –  $0,16 \% < C \leq 0,5$  %. Рассмотрим процесс кристаллизации в каждой из указанных групп.

**$C \leq 0,1$  %.** Кристаллизация сплава в этом случае начинается в интервале температур, лежащем между отрезками *AB* и *AH*, когда из жидкой фазы начинают выделяться кристаллы феррита. Долю феррита в растворе жидкая фаза + феррит определяли согласно правилу рычага [2]:

$$\psi_I = \frac{ac}{bc} = \frac{C_c - C}{C_c - C_b}, \quad (2)$$

где  $a(C, T)$  – точка, лежащая в области существования жидкой и твердой фаз (*ABH*);  $b(C_b, T_b)$  – проекция точки  $a$  на отрезок *AH*;  $c(C_c, T_c)$  – проекция точки  $a$  на отрезок *AB* (рис. 1).

Обозначив  $A(C_A, T_A)$ ,  $B(C_B, T_B)$ ,  $H(C_H, T_H)$ , уравнение отрезка *AB* записали следующим образом:

$$\frac{C - C_A}{C_B - C_A} = \frac{T - T_A}{T_B - T_A}. \quad (3)$$

Учитывая, что  $C_A = 0$ , из уравнения (3) получили соотношение для определения температуры ликвидуса:

$$T_{AB} = T_A + \frac{C(T_B - T_A)}{C_B}. \quad (4)$$

Также из уравнения (3) получили координату  $C_c$ :

$$C_c = C_B \frac{T - T_A}{T_B - T_A}. \quad (5)$$

Аналогично из уравнения отрезка *AH* получаем температуру окончания затвердевания сплавов, содержащих менее 0,1 % углерода:

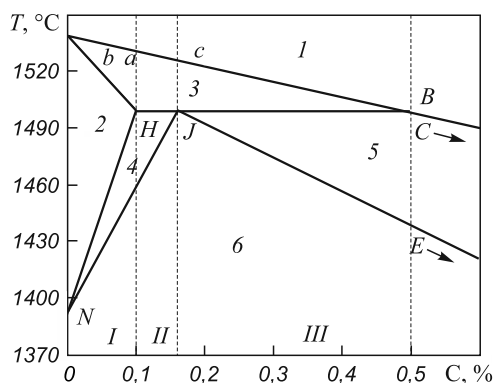


Рис. 1. Фрагмент линейаризованной диаграммы Fe–C: *I* – жидкая фаза; *2* – феррит; *3* – жидкая фаза + феррит; *4* – феррит + аустенит; *5* – жидкая фаза + аустенит; *6* – аустенит

$$T_{AH} = T_A + \frac{C(T_H - T_A)}{C_H}. \quad (6)$$

Значение координаты  $C_b$  определяется по формуле

$$C_b = C_H \frac{T - T_A}{T_H - T_A}. \quad (7)$$

Подставив соотношения (5) и (7) в выражение (1) и учитывая, что  $T_B = T_H$ , получили выражение доли феррита в элементарном объеме раствора жидкая фаза + феррит:

$$\psi_I(T, C) = \frac{C_B - \frac{C(T_H - T_A)}{T - T_A}}{C_B - C_H}, \quad (8)$$

где  $T_{AH} \leq T < T_{AB}$  при  $0 < C \leq 0,1$  %.

Темп выделения феррита описывается выражением

$$\frac{d\psi_I}{dT} = \frac{C(T_B - T_A)}{(C_B - C_H)(T - T_A)^2}. \quad (9)$$

В интервале температур между отрезками *AH* и *NH* сплав не претерпевает фазовых превращений. Происходит только охлаждение феррита.

В интервале температур, лежащем между отрезками *NH* и *NJ*, происходит перекристаллизация феррита в аустенит. Применив правило рычага и действуя аналогично предыдущему случаю, получили следующие выражения: определения температуры начала процесса перекристаллизации

$$T_{NH} = T_N + \frac{C(T_H - T_N)}{C_H}; \quad (10)$$

температуры конца превращения

$$T_{NJ} = T_N + \frac{C(T_J - T_N)}{C_J}; \quad (11)$$

доли аустенита в растворе феррит + аустенит

$$\psi_2(T, C) = \frac{C_H - \frac{C(T_H - T_N)}{T - T_N}}{C_H - C_J} \quad (12)$$

и темпа образования аустенита

$$\frac{d\psi_2}{dT} = \frac{C(T_H - T_N)}{(C_H - C_J)(T - T_N)^2}. \quad (13)$$

При температуре ниже  $T_{NJ}$  происходит охлаждение аустенита.

С учетом происходящих фазовых превращений функцию  $c_{\psi}(T)$  для сталей с начальной концентрацией углерода менее 0,1 % представили следующим образом:

$$c_1(T) = \begin{cases} c_m, & T \geq T_{AB}; \\ c_m - L_1 \frac{d\psi_1}{dT}, & T_{AH} \leq T < T_{AB}; \\ c_m, & T_{NH} \leq T < T_{AH}; \\ c_m - L_2 \frac{d\psi_2}{dT}, & T_{NJ} \leq T < T_{NH}; \\ c_m, & T < T_{NJ}; \end{cases} \quad (14)$$

здесь  $L_1$  и  $L_2$  – теплоты превращений жидкая фаза–феррит и феррит–аустенит.

**0,1 % < C ≤ 0,16 %.** Затвердевание сплава с исходной концентрацией углерода от 0,1 до 0,16 % сначала протекает так же, как и в предыдущем случае. Температура начала затвердевания  $T_{AB}$  определяется формулой (4), доля феррита в растворе жидкая фаза + феррит – формулой (8).

Доля феррита в растворе возрастет до тех пор, пока температура сплава не достигнет значения  $T_H = T_J = T_B = 1499$  °С. В этой точке сплав состоит из высокотемпературного феррита с концентрацией углерода 0,1 % и жидкой фазы с концентрацией углерода 0,5 %. В результате перитектической реакции между этими фазами образуется аустенит с концентрацией углерода  $C_J = 0,16$  %. Тепловой эффект этой реакции составит

$$Q_1 = L_n \psi_2(T_J, C), \quad (15)$$

где  $L_n$  – удельная теплота перитектического превращения.

Следует отметить, что теплота  $Q_1$  в этой реакции выделяется при постоянной температуре  $T_J$ .

После окончания перитектической реакции оставшийся в избытке феррит при охлаждении перекристаллизовывается в аустенит. Процесс кристаллизации завершается на линии  $NJ$ , когда образуется однофазная структура  $\gamma$ -фазы. Температура окончания кристаллизации в этом случае определяется формулой (11), а доля аустенита в растворе феррит + аустенит и темп кристаллизации – формулами (12) и (13).

Таким образом, функцию  $c_{эф}(T)$  для сталей с концентрацией углерода от 0,1 до 0,16 % записали следующим образом:

$$c_{II}(T) = \left( \frac{F_2}{T} + \frac{1}{2} \right) a c_{II}(T) = \delta(T - T_J) Q_1 + \begin{cases} c_m, & T \geq T_{AB}; \\ c_m - L_1 \frac{d\psi_1}{dT}, & T_J \leq T < T_{AB}; \\ c_m - L_2 \frac{d\psi_2}{dT}, & T_{NJ} \leq T < T_J; \\ c_m, & T \leq T_{NJ}; \end{cases}, \quad (16)$$

здесь  $\delta(T)$  – функция Дирака.

**0,16 % < C ≤ 0,5 %.** При исходной концентрации углерода в стали 0,16 – 0,5 % начальный этап затвердевания протекает в интервале между отрезками  $AB$  и  $JB$  диаграммы Fe–C и описывается формулами (4), (8) и (9). При температуре 1499 °С происходит перитектическая реакция, в результате которой выделяется аустенит. Тепловой эффект перитектической реакции составит

$$Q_2 = L_n \psi_3(T_J, C), \quad (17)$$

где  $\psi_3(T_J, C)$  – доля аустенита в растворе жидкая фаза + аустенит.

В этом случае теплота  $Q_2$  также выделяется при постоянной температуре  $T_J$ .

После окончания перитектической реакции до конца затвердевания происходит выделение кристаллов аустенита из жидкой фазы. Используя правило рычага, согласно диаграмме Fe – C, участок  $0,16\% < C < 0,5\%$ , получили следующие выражения:

определения доли аустенита в растворе жидкая фаза + аустенит

$$\psi_3 = \frac{C_B + \frac{(T - T_B)(C_C - C_B)}{T_C - T_B}}{C_B - C_J + (T - T_B) \left( \frac{C_C - C_B}{T_C - T_B} - \frac{C_E - C_J}{T_E - T_J} \right)}; \quad (18)$$

расчета темпа кристаллизации

$$\frac{d\psi_3}{dT} = (T_B - T_C) [(C_B - C_C + C_E - C_J) C - C_B C_E + C_C C_J] / [(C_B - C_C + C_E - C_J) T + T_C (C_J - C_B) + T_B (C_C - C_E)]^2; \quad (19)$$

определения температуры окончания затвердевания

$$T_{JE} = T_J + \frac{(C - C_J)(T_E - T_J)}{C_E - C_J}. \quad (20)$$

Таким образом, при исходной концентрации углерода от 0,16 до 0,5 % коэффициент эффективной теплоемкости можно записать в виде

$$c_{III}(T) = \delta(T - T_J) Q_2 + \begin{cases} c_m, & T \geq T_{AB}; \\ c_m - L_1 \frac{d\psi_1}{dT}, & T_J \leq T \leq T_{AB}; \\ c_m - L_3 \frac{d\psi_3}{dT}, & T_{JE} \leq T \leq T_J; \\ c_m, & T \leq T_{JE}; \end{cases}, \quad (21)$$

здесь  $L_3$  – теплота превращения жидкая фаза–аустенит.

Графики полученных зависимостей коэффициента эффективной теплоемкости (14), (16) и (21) приведены на рис. 2. В расчетах функцию Дирака аппроксимировали выражением

$$\delta(x) \approx \frac{1}{a\sqrt{\pi}} e^{-(x/a)^2},$$

где  $a$  – эмпирический коэффициент.

При этом приняли  $c_m = 690$  Дж/(кг·К),  $L_1 = 275\,000$  Дж/кг [2],  $L_2 = 21\,000$  Дж/кг [2],  $a = 0,75$ . Значение теплоты перитетического превращения в научно-технической литературе не найдено, поэтому величину  $L_n$  определяли по известным из работ [3, 4] экспериментальным данным о количестве теплоты, выделяющемся в процессе кристаллизации сталей с содержанием углерода менее 0,5 %. Полученное значение составило 86 000 Дж/кг.

Как следует из рис. 2, характер кривой коэффициента эффективной теплоемкости в значительной мере зависит от исходной концентрации углерода в стали.

Для анализа процесса затвердевания и охлаждения сталей с содержанием углерода менее 0,5 % рассмотрели затвердевание образца в виде термически тонкого тела толщиной  $2S$ , который охлаждается при заданном удельном потоке тепла  $q$  на поверхности. В этом случае процесс затвердевания описывается следующим уравнением:

$$c_{эф}(T)\rho S \frac{\partial T}{\partial t} = q, \quad (22)$$

где  $c_{эф}$  определяется по формулам (14), (16) или (21)

в зависимости от исходной концентрации углерода;  $\rho$  – плотность.

В начальный момент времени имеем  $T(0) = T_0 > T_{AB}$ . Решение этого уравнения получили методом конечных разностей:

$$T_{i+1} = T_i + \frac{q\Delta t}{Sc_{эф}\rho}. \quad (23)$$

Расчет по формуле (23) проводили при следующих исходных данных:  $S = 1$  мм,  $T_0 = 1550$  °С,  $\rho = 7300$  кг/м<sup>3</sup>,  $q = 1,0$  МВт. При расчете рассматривали процесс затвердевания сталей, принадлежащих к каждой из рассмотренных в настоящей работе групп, т.е. при содержании углерода 0,05, 0,13 и 0,33 %.

На рис. 3 приведены результаты расчета в виде кривых охлаждения и изменения эффективной теплоемкости в процессе охлаждения. Как видно, характер кривой охлаждения тесно связан с изменением эффективной теплоемкости.

**Выводы.** Получены формулы, описывающие эффективную теплоемкость стали, которые можно применить при моделировании процесса затвердевания стали с содержанием углерода менее 0,5 %.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Самойлович Ю.А. Формирование слитка. – М.: Металлургия, 1977. – 160 с.
2. Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. – М.: Наука, 1970. – 292 с.

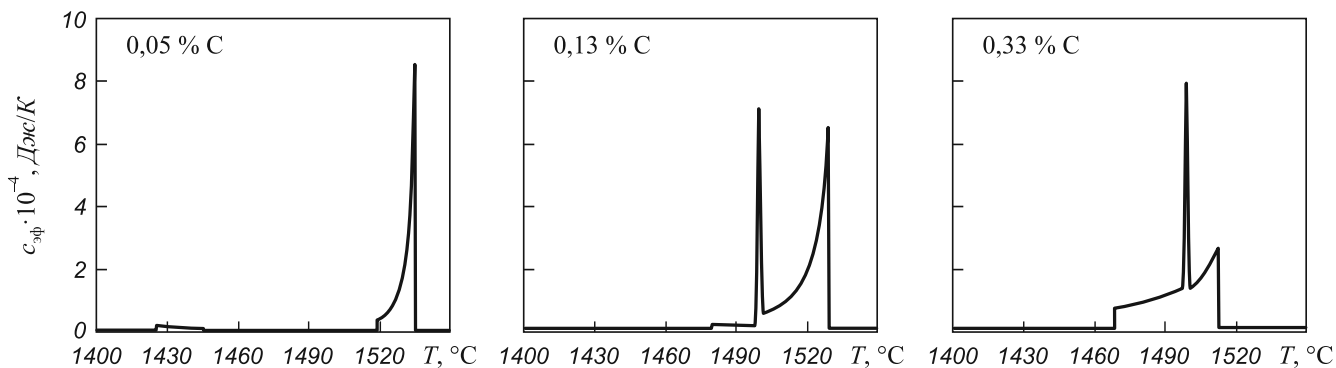


Рис. 2. Зависимость эффективной теплоемкости стали от температуры и исходного содержания углерода

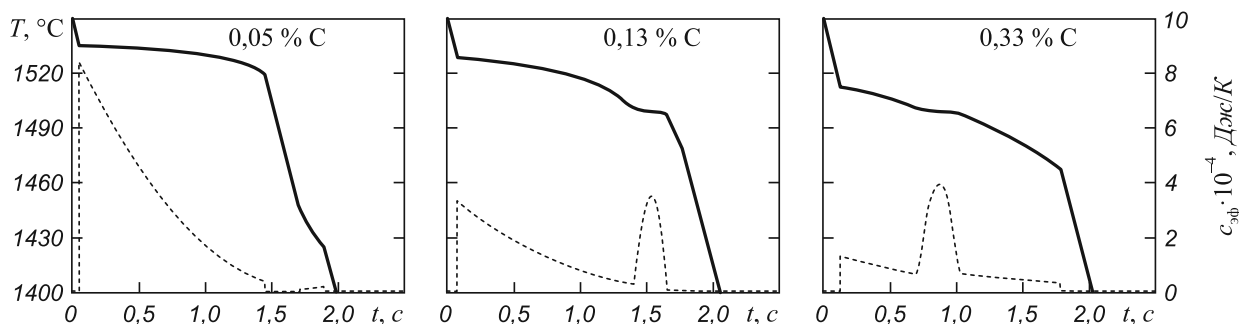


Рис. 3. Кривые охлаждения (—) и изменения эффективной теплоемкости (---) сталей с различным содержанием углерода

3. Нехендзи Ю.А. – В кн.: Литейные свойства металлов и сплавов: Труды XI совещания по теории литейных процессов. – М.: Наука, 1967. С. 23.
4. Журавлев В.А., Китаев Е.М. Теплофизика формирования непрерывного слитка. – М.: Metallurgia, 1974. – 216 с.
5. Голод В.М, Емельянов К.М. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование. 2011. № 2. С. 206 – 211.

© 2014 г. З.К. Кабаков, А.И. Павздерин,  
Г.С. Козлов, Д.И. Габеляя  
Поступила 13 февраля 2013 г.

УДК 621.746

*И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.И. Куценко,  
А.А. Куценко, О.Г. Приходько*

Сибирский государственный индустриальный университет

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР АКТИВНОСТИ. СВЯЗЬ С ПАРАМЕТРАМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА СВЯЗУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ\*

**Аннотация.** Рассмотрена корреляция термодинамических свойств (активности) жидких растворов с физическими свойствами (термоЭДС) твердых растворов системы Fe–X–C.

**Ключевые слова:** активность, металлические растворы, термодинамический параметр.

*I.F. Selyanin, V.B. Deev, A.I. Kutsenko,  
A.A. Kutsenko, O.G. Prikhodko*

Siberian State Industrial University

## THERMODYNAMIC PARAMETER OF ACTIVITY. RELATION TO THE PARAMETERS OF THE ENERGY SPECTRUM OF BONDING ELECTRONS IN METALLIC SOLUTIONS

**Abstract.** The article considers the correlation of thermodynamic properties (activity) of liquid solutions to physical properties (Seebeck) of solid solutions of Fe–X–C system.

**Keywords:** activity, metallic solutions, thermodynamic parameter.

E-MAIL: deev.vb@mail.ru

Параметр «термодинамическая активность» ввел Дж.Н. Льюис более 100 лет назад. Химический потенциал  $\mu_i$   $i$ -го компонента в реальном растворе с тех пор записывается следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1)$$

где  $\mu_i^0$  и  $a_i$  – химический потенциал в стандартном состоянии и термодинамическая активность  $i$ -компонента;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Выражение (1) было написано по аналогии с уравнениями для химического потенциала идеальных растворов:

– для разбавленных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i; \quad (2)$$

– для совершенных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i, \quad (3)$$

где  $\psi_i^0$  – постоянная, зависящая от температуры, имеющая смысл химического потенциала при концентрации, равной единице при условии, что раствор сохраняет свойства разбавленного;  $C_i$  – концентрация, выраженная в любых единицах;  $N_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента.

Хотя введение параметра активности было формальным, оно оказалось полезным для дальнейшего развития теории растворов.

Используя активности, можно получить соотношения, описывающие поведение реальных растворов,

\* Работа выполняется в соответствии с реализацией Минобрнаукой федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России». Соглашение № 14.132.21.1661.