

УДК 621.762

Троцан А. И.¹, Каверинский В. В.², Бродецкий И. Л.³, Крейденко Ф.С.⁴

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ОПТИМАЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ ПРИ РЕГУЛИРУЕМОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА

В статье предложена математическая модель неполного растворения твёрдых частиц в расплаве при условии непрерывного охлаждения, которая позволяет рассчитать исходную величину вводимых дисперсных частиц и температуру расплава, необходимых для их растворения до размеров центров кристаллизации к моменту ее начала, что обеспечивает измельчение структуры литого металла.

Ключевые слова: моделирование, растворение, тугоплавкие частицы, кристаллизация, технологические параметры

Троцан А.И., Каверинський В.В., Бродецький І.Л., Крейденко Ф.С. Моделювання процесу розчинення ультрадисперсних порошків для визначення їх оптимальних розмірів під час регульованої кристалізації розплаву. У статті побудована математична модель неповного розчинення твердих часток у розплаві за умови безперервного охолодження, яка дозволяє розрахувати вихідну величину дисперсних часток, які вводяться і температуру розплаву, необхідних для їх розчинення до розмірів центрів кристалізації до моменту її початку, що забезпечує здрібнювання структури литого металу.

Ключові слова: моделювання, розчинення, тугоплавкі частки, кристалізація, технологічні параметри.

Trotsan A.I., Kaverinskiy V.V., Brodeckiy I.L., Kreydenko F.S. Modeling of the process of the solution of ultra-disperse powders with the aim of determination of their optimal dimensions during for determination their optimum sizes during regulated crystallization of melts. The article describes a mathematical model of incomplete solution of solid particles in the melt with continuous cooling, which allows to evaluate the original dimension of dispersed particles for their introduction, required for their dissolving up to the sizes of crystallization centres by the time of its beginning, thus ensuring finer structure of the cast metal.

Keywords: mathematical simulation, dissolution, refractory particles, crystallization, technological parameters.

Постановка проблемы. Для получения необходимого комплекса механических характеристик стали с карбонитридным упрочнением используются различные режимы термомеханической обработки для проявления эффекта дисперсионного упрочнения, что не всегда обеспечивает требуемый уровень свойств. Поэтому разработка математической модели неполного растворения твёрдых частиц в расплаве в условиях непрерывного охлаждения, которая позволяет рассчитать исходную величину дисперсных частиц и температуру расплава при их вводе, необходимые для их растворения до размеров центров кристаллизации к моменту начала затвердевания, что дает возможность измельчения структуры металла еще в литом состоянии и повышает тем самым эффективность последующих термообработки и прокатки, представляется целесообразной и научно обоснованной.

Анализ последних исследований и публикаций. Для улучшения структурных характеристик литого металла широко применяют модификаторы второго рода (инокуляторы) – частицы, вводимые в расплав для получения мелкозернистой структуры [1]. Однако, более значи-

¹ д-р техн. наук, зав. кафедрой, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

² вед. инженер, Институт проблем материаловедения НАН Украины, г. Киев

³ канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник, Институт проблем материаловедения НАН Украины, г. Киев

⁴ канд. хим. наук, научн. сотрудник, Институт проблем материаловедения НАН Украины, г. Киев

мый эффект достигается при введении наноразмерных порошков, частицы которых соизмеримы с размером зародыша кристаллизации (десятки нанометров) [2]. В качестве инокуляторов и ультрадисперсных порошков (УДП) традиционно используются тугоплавкие и труднорастворимые соединения [2-4]. Однако, получение наноразмерных УДП технологически сложно, технология введения их в расплав также затруднена. Одним из решений данной проблемы может быть введение в расплав более крупных частиц, растворение которых происходит не полностью, а до размеров близких к размерам центров кристаллизации. Таким образом, модификатор может выполнять как функции инокулятора, так и микролегирующего элемента, т.е. быть модификатором первого и второго рода одновременно. Ввод подобных модификаторов требует разработки технологических параметров, обеспечивающих неполное растворение частиц до нужного размера.

Цель статьи – определение оптимальных технологических параметров ввода в расплав УДП на основе разработанной математической модели неполного растворения твёрдых частиц до размеров центров кристаллизации в условиях непрерывного охлаждения.

Изложение основного материала. В работе [5] авторами была построена математическая модель, позволяющая определить время полного растворения в стали карбида кремния в изотермических условиях. Построенная ими модель может быть обобщена и распространена на другие случаи растворения тугоплавких (температура плавления выше температуры расплава) частиц в расплаве. Модель также может быть преобразована для ситуации неполного растворения путём изменения пределов интегрирования (вместо от r_0 до 0 берём от r_0 до r). Таким образом, она примет вид:

$$\tau = \frac{A \cdot \rho \cdot (r_0^2 - r^2)}{2 \cdot M \cdot D \cdot (C_{\max.} - C_0)} \quad (1)$$

для растворения сложных многоатомных соединений, или:

$$\tau = \frac{\rho \cdot (r_0^2 - r^2)}{2 \cdot D \cdot (C_{\max.} - C_0)} \quad (2)$$

для простых одноатомных веществ (например, металлов),

где A – атомная масса одного из компонентов соединения (для расчётов берём элемент с большим атомным радиусом); M – молекулярная масса растворимого вещества; ρ – плотность расплава, $\text{кг}/\text{м}^3$; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; $C_{\max.}$ – максимальная концентрация растворимого компонента в расплаве (достигается в слое на поверхности растворимой частицы), $\text{кг}/\text{м}^3$; C_0 – начальная концентрация растворимого компонента в жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; r_0 – исходный радиус вводимых твёрдых частиц, м ; r – желаемый конечный радиус вводимых твёрдых частиц, м ; τ – время растворения от r_0 до r , с .

В данном случае мы предполагаем, что в процессе растворения не достигается концентрация насыщения (в этом случае растворение прекратится), а поскольку масса вводимых частиц по сравнению с массой расплава ничтожно мала, полагаем концентрацию растворимого вещества в расплаве не изменой. Максимально возможную концентрацию в рассматриваемом интервале температур берём усреднено. Формулы (1) и (2) описывают процесс только применительно к изотермическим условиям и не изменяющемуся коэффициенту диффузии. Реально во многих случаях приходится иметь дело с растворением добавки в охлаждающейся системе (например, при введении модификаторов). Согласно формуле Стокса-Эйнштейна коэффициент диффузии вычисляется в зависимости от температуры следующим образом [2]:

$$D = \frac{K_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{am.}} \quad (3)$$

где K_B – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура, K , η – динамическая вязкость расплава, $\text{Па} \cdot \text{с}$, $r_{am.}$ – эффективный радиус атома диффундирующего вещества.

Соотношение (3) позволяет рассчитать коэффициент диффузии при изотермических условиях. Продифференцировав его по коэффициенту диффузии и температуре получаем:

$$\partial D = \frac{K_B}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{am.}} \cdot \partial T \quad (4)$$

Проинтегрируем левую и правую части уравнения (4) от D_0 до D_1 и от T_0 до T_1 :

$$\int_{D_0}^{D_1} \partial D = \int_{T_0}^{T_1} \frac{K_B}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{am.}} \partial T$$

В результате интегрирования получаем:

$$D_0 - D_1 = \frac{K_B}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{am.}} \cdot (T_0 - T_1) \quad (5)$$

Если принять, что температура среды уменьшается линейно с постоянной скоростью ($v_{охл.}$), то $T_1 = T_0 - v_{охл.} \cdot \tau$, и уравнение (5) примет вид:

$$D_1 = D_0 - \frac{K_B}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{am.}} \cdot v_{охл.} \cdot \tau \quad (6)$$

Если в качестве D_0 подставим значение коэффициента диффузии из выражения (3) для T_0 , после преобразования получаем:

$$D = \frac{K_B \cdot (T_0 - v_{охл.} \cdot \tau)}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{am.}} \quad (7)$$

Полученные нами уравнения (6) и (7) описывают изменение коэффициента диффузии во времени в условиях непрерывного охлаждения с постоянной скоростью.

Подставив (7) в уравнение (1) или (2) и решая их относительно времени (τ) получаем:

$$\tau = \frac{\sqrt{M \cdot k_B \cdot (C_{max.} - C_0) \cdot (12 \cdot A \cdot v_{охл.} \cdot r_{am.} \cdot \eta \cdot \pi \cdot \rho \cdot (r^2 - r_0^2) + M \cdot T_0^2 \cdot k_B \cdot (C_{max.} - C_0)) + M \cdot T_0 \cdot k_B \cdot (C_{max.} - C_0)}}{2 \cdot M \cdot v_{охл.} \cdot k_B \cdot (C_{max.} - C_0)} \quad (8)$$

$$\tau = \frac{\sqrt{k_B \cdot (C_{max.} - C_0) \cdot (12 \cdot v_{охл.} \cdot r_{am.} \cdot \eta \cdot \pi \cdot \rho \cdot (r^2 - r_0^2) + T_0^2 \cdot k_B \cdot (C_{max.} - C_0)) + T_0 \cdot k_B \cdot (C_{max.} - C_0)}}{2 \cdot v_{охл.} \cdot k_B \cdot (C_{max.} - C_0)} \quad (9)$$

Введенная в охлаждающийся расплав твёрдая частица растворяется за время τ , вычисляемое по формуле (8) для растворения сложных многоатомных соединений или (9) для простых одноатомных веществ. При этом температура изменяется от T_0 до T_1 . Следовательно, если считать скорость охлаждения постоянной, время, за которое частица растворяется при охлаждении от T_0 до T_1 составит:

$$\tau = \frac{T_0 - T_1}{v_{охл.}} \quad (10)$$

Приравняем (10) с выражением (8) или (9) и разрешим относительно r_0 и T_0 , получим:

$$r_0 = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \sqrt{\left(\frac{3 \cdot A \cdot r^2 \cdot r_{am.} \cdot v_{охл.} \cdot \eta \cdot \pi \cdot \rho + M \cdot K_B \cdot T_1 \cdot (T_0 - T_1) \cdot (C_{max.} - C_0)}{A \cdot r_{am.} \cdot v_{охл.} \cdot \pi \cdot \rho \cdot \eta} \right)} \quad (11)$$

$$r_0 = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \sqrt{\left(\frac{3 \cdot r^2 \cdot r_{am.} \cdot v_{охл.} \cdot \eta \cdot \pi \cdot \rho + K_B \cdot T_1 \cdot (T_0 - T_1) \cdot (C_{max.} - C_0)}{r_{am.} \cdot v_{охл.} \cdot \pi \cdot \rho \cdot \eta} \right)} \quad (12)$$

$$T_0 = \frac{3 \cdot A \cdot r_{am.} \cdot v_{охл.} \cdot \eta \cdot \pi \cdot \rho \cdot (r^2 - r_0^2) + M \cdot K_B \cdot T_1^2 \cdot (C_0 - C_{max.})}{M \cdot K_B \cdot T_1 \cdot (C_0 - C_{max.})} \quad (13)$$

$$T_0 = \frac{3 \cdot r_{am.} \cdot v_{охл.} \cdot \eta \cdot \pi \cdot \rho \cdot (r^2 - r_0^2) + K_B \cdot T_1^2 \cdot (C_0 - C_{max.})}{K_B \cdot T_1 \cdot (C_0 - C_{max.})} \quad (14)$$

Выражения (11) и (13) применимы при растворении химических соединений, (12) и (14) – при растворении простых одноатомных веществ.

Таким образом, построенная модель позволяет по формулам (11) или (12) рассчитывать размер тугоплавкой, но растворимой частицы, вводимой в расплав при определённой температуре T_0 , чтобы при охлаждении его до некоторой температуры T_1 (например, температуры начала кристаллизации) она растворилась до необходимого размера (например, критического размера центра кристаллизации). Из формул (13) или (14) определяется температура введения частиц заданного размера в охлаждающийся расплав, чтобы при охлаждении его до некоторой температуры T_1 они растворились до необходимого размера (зародыша кристаллизации).

Следует отметить, что когда температура плавления частицы ниже температуры расплава,

то они не только растворяются, но и плавятся, поэтому данная модель не применима.

Вводимые в кристаллизующийся расплав твёрдые частицы могут становиться центрами кристаллизации, то есть выступать как модификаторы второго рода (инокуляторы) [1, 3, 6]. В качестве таких модификаторов обычно применяют нерастворимые [2, 4] или весьма ограниченно растворимые [3] вещества. Существенным недостатком данного процесса является то, что, как отмечается в [2], размер вводимых частиц для получения значительного эффекта должен быть крайне мал. При введении заведомо более крупных растворимых частиц инокулятора можно достичь необходимого уменьшения их размеров к моменту начала кристаллизации за счёт их неполного растворения. Исходный размер и температуру введения частично растворимых модификаторов можно определить по предложенным нами модели - формулы (11 – 14). Ниже приведены расчёты для случая ввода порошков Fe и VN в железоуглеродистый расплав.

Температура плавления чистого железа выше, чем железоуглеродистого расплава, следовательно, его растворение при температуре ниже 1539 °С может быть описано вышеприведенной моделью. Вязкость жидкого железа в рассматриваемом диапазоне температур составляет 0,0033 – 0,0051 Па·с, плотность расплава железа – 7050 кг/м³, молярная масса – 0,056 кг/моль, теплота плавления составляет около 13,8 кДж/моль, теплота испарения железа 340 кДж/моль, поверхностное натяжение железа примем усреднённо равным 1,86 Н/м [7, 9]

Для определения критического радиуса центра кристаллизации использовалась формула (15) из работы [6], где: r_k – радиус сферы, вписанной в куб; σ – поверхностное натяжение между твёрдой и жидкой фазами; M – молярная масса; ρ – плотность зародыша; T_0 – температура равновесия твёрдой и жидкой фаз; T – температура переохлаждённой жидкости; q – молярная теплота плавления.

$$r_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \frac{M}{\rho} \cdot T_0}{q \cdot (T_0 - T)} \quad (15)$$

Поверхностное натяжение между твёрдой и жидкой фазами пересчитано из значения поверхностного натяжения на границе жидкость/пар по формуле из работы [6]:

$$\sigma_{ж-т} = \sigma_{ж-п} \cdot (\rho_t / \rho_{ж})^{2/3} \cdot q / \lambda, \quad (16)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность расплава; ρ_t – плотность кристалла; $\sigma_{ж-п}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость/пар, q – теплота плавления, λ – теплота парообразования.

Из данных [3] следует, что в реальных технических сплавах степени переохлаждения невелики (10 – 20 °С для сталей), а введение инокуляторов ещё больше уменьшает степень переохлаждения. Следовательно, для модельных расчётов степень переохлаждения расплава можно принять примерно 1/10 разницы температур между ликвидусом и солидусом. В случае кристаллизации при постоянной температуре её можно принять равной примерно 1/100 – 1/300 от температуры плавления взятой в градусах Кельвина. В качестве конечной температуры принимаем температуру ликвидуса и среднюю между ликвидусом и солидусом. При подстановке численных данных, радиус зародыша центра кристаллизации железоуглеродистого расплава составил 110 – 120 Å.

На рис.1-4 представлены полученные на основе построенной модели номограммы зависимости исходного значения радиусов вводимых частиц УДП от скорости охлаждения, химического состава и температуры расплава для случая ввода частиц Fe (рис.1-2) и VN (рис.3-4). Минимальным считаем размер (радиус) вводимых частиц УДП, при котором они при растворении достигают размеров центра кристаллизации к моменту охлаждения расплава до температуры ликвидуса; максимальным – размер, при котором они растворяются до размеров центра кристаллизации к моменту охлаждения до более низкой температуры, ближе к температуре солидуса. Из анализа приведенных результатов следует, что необходимый размер вводимых в расплав частиц зависит от скорости охлаждения расплава и исходного содержания в нём растворяемого вещества. Оптимальная температура ввода частиц в расплав пропорциональна разности квадратов конечного и исходного размера частиц и может быть определена по номограммам (рис. 2, 4). Например, частицы железа (рис.2), вводимые в расплав при температуре 1520 °С, охлаждающийся со скоростью 1 град./с должны иметь размер в пределах 50 - 130 мкм. Пребывая в охлаждающемся расплаве, частицы, за счёт их растворения, достигнут размеров, близких к зародышам кристаллизации (заданное r в уравнениях (13,14)), именно тогда, когда расплав достигнет температур, при которых начнётся его затвердевание – величина T_1 в тех же

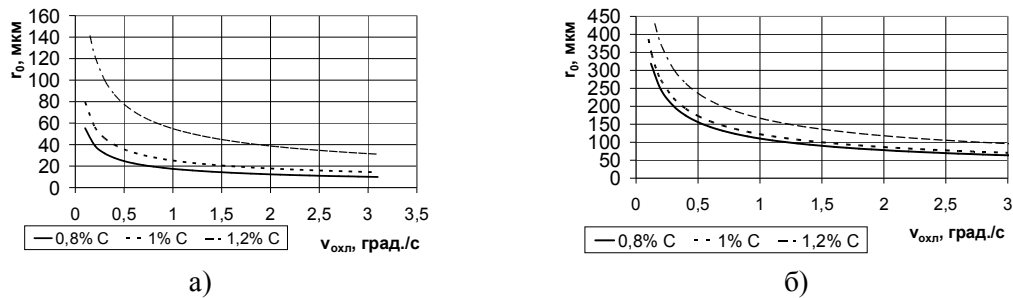


Рис. 1 – Определение исходного размера частиц железа, вводимых в расплав Fe-C с разным содержанием углерода (0,8 %, 1 % и 1,2 %) при температуре ввода 1500 °С в зависимости от скорости охлаждения: а, б) – минимальный и максимальный радиусы, соответственно

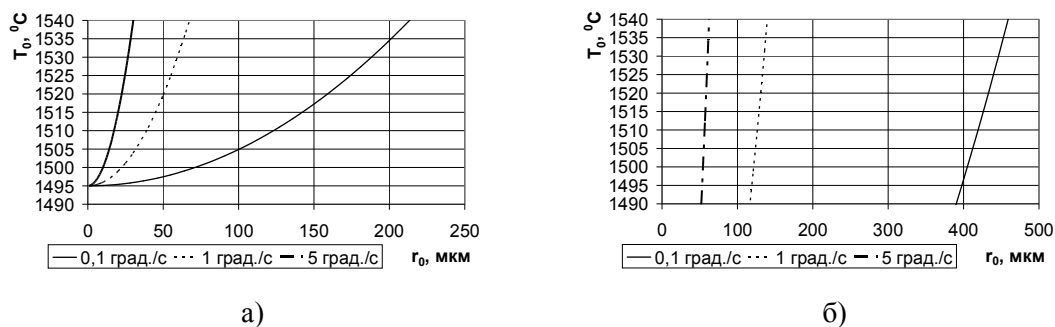


Рис. 2 – Определение температуры ввода частиц железа в зависимости от их размеров в расплав с содержанием 1 % углерода, охлаждающегося со скоростью 0,1; 1; 5 град./с: а, б) – минимальный и максимальный радиусы, соответственно

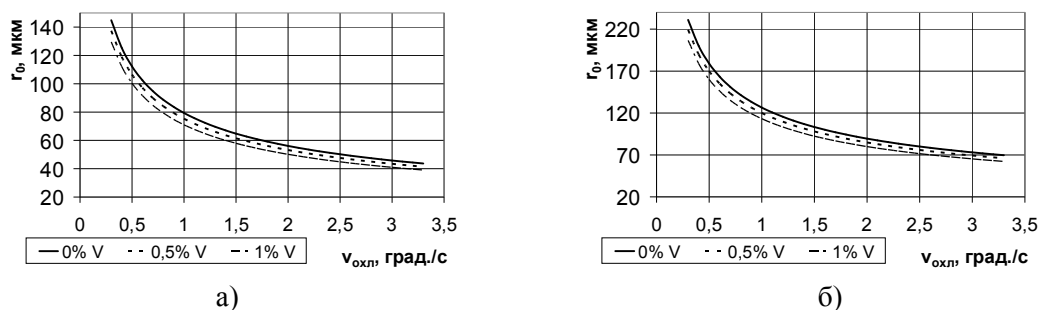


Рис. 3 – Определение исходного размера частиц VN, вводимых в расплав Fe-C (0,1 % C, температура ввода 1560 °С, содержание ванадия 0 %, 0,5 % и 1 %) в зависимости от скорости охлаждения: а, б) – минимальный и максимальный радиусы, соответственно

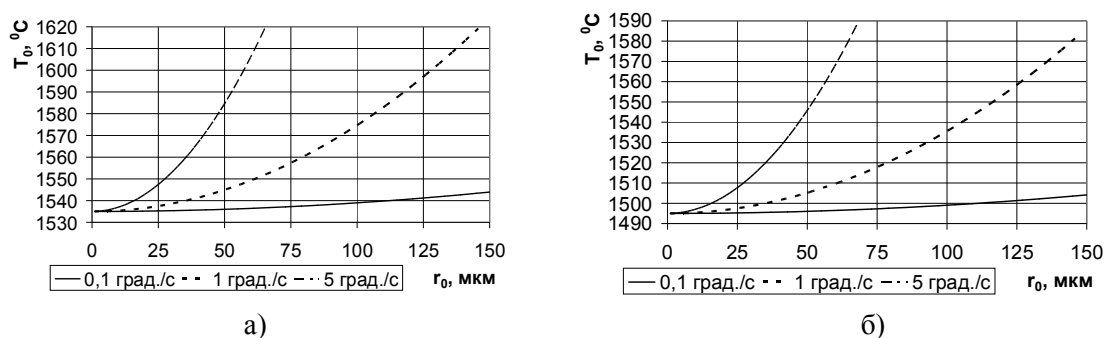


Рис. 4 – Определение температуры ввода частиц VN в зависимости от их размеров в расплав, содержащий 0,1 % углерода и охлаждающийся со скоростью 0,1; 1; 5 град./с: а, б) – минимальный и максимальный радиусы, соответственно

уравнениях.

В случае растворения ультрадисперсного порошка VN в железоуглеродистом расплаве следует учитывать, что нитрид тугоплавков, но растворим в жидком железе до 5 % по массе [3]).

Следовательно, при малых добавках концентрация насыщения в процессе его растворения не достигается. Скорость растворения будет определяться диффузией в расплав ванадия, так как он имеет больший размер атома (0,122 нм) по сравнению с азотом (0,075 нм) и, следовательно, согласно формуле (3), меньший коэффициент диффузии. Из номограммы на рис.3 видно, что частицы VN, вводимые при 1560 °С в расплав Fe-C, содержащий 0,1 % C и 0,5 % V, охлаждающийся со скоростью 0,5 град./с должны иметь размеры в пределах 110...170 мкм, а для скорости охлаждения, например, 1 град./с – 80...120 мкм. Номограммы рис.4 показывают, что частицы VN размером порядка 50 мкм можно вводить при температурах в пределах 1505-1545 °С, если скорость охлаждения составляет 1 град./с, или при 1540-1580 °С, если скорость охлаждения 5 град./с. Вводимые в охлаждающийся со скоростью 1 град./с расплав при температуре 1540 °С частицы УДП нитрида ванадия должны иметь размер в пределах 30...110 мкм.

Выводы

1. Предложена модель неполного растворения частиц ультрадисперсных порошков, вводимых в непрерывно охлаждаемый расплав, на основе которой получены уравнения, позволяющие рассчитывать параметры, необходимые для использования растворимых частиц в качестве модификаторов второго рода при условии, что в процессе их растворения концентрация насыщения не достигается.
2. Построены номограммы, показывающие зависимость между оптимальным исходным радиусом частиц модификатора, температурой расплава при их введении, скоростью охлаждения жидкого металла, начальной концентрацией растворимого вещества для случаев растворения чистого железа и нитрида ванадия в железоуглеродистом расплаве.
3. Показано, что исходный размер вводимых частиц, в зависимости от условий охлаждения и физико-химических характеристик расплава, колеблется в пределах 10...400 мкм для УДП железа и 40... 220 мкм для УДП нитрида ванадия.

Список использованных источников:

1. Голубцов В. А. Модифицирование стали для отливок и слитков / В. А. Голубцов, В.В. Лунёв. – Челябинск-Запорожье: ЗНТУ, 2009. – 356 с.
2. Исследование модифицирования металла нанопорошковыми инокуляторами в кристаллизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок. Теоретическое обоснование / В. П. Комшуков, А. Н Черепанов, Е. В. Протопопов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. – 2008. – №8. – С. 10 – 11.
3. Бабаскин Ю.З. Структура и свойства литой стали / Ю.З. Бабаскин – К: Техника, 1981. - 210 с.
4. Шаломеев В. А. Модифікування магнієвого сплаву Мл-5 дисперсним графітом / В. А. Шаломеев // Металознавство та обробка металів. – 2008. – №4. – С. 41 – 45.
5. Деревянко И. В. Кинетическая модель взаимодействия карбида кремния с железоуглеродистым расплавом / И. В. Деревянко, А. В. Жаданос, М. И. Гасик // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2006. – №3. – С. 30 – 32.
6. Неймарк В.Е. Модифицированный стальной слиток / Неймарк В.Е. – М.: Металлургия, 1977. – 200 с.
7. Перельман В. И. Краткий справочник химика / В. И. Перельман – М.: Химия, 1964. – 624 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем / [под ред. Лякишева Н. П.]. – М.: Машиностроение, 2001. – Т.1. – 2001. – 871 с.
9. Ершов Г. С. Микронеоднородность металлов и сплавов / Г. С. Ершов, А. А. Позняк. – М: Металлургия, 1985. – 214 с.

Рецензент: А.М. Скребцов
д - р. техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 22.03.2010