

УДК 620.18

В.Т. Калинин, Л.А. Шапран, Л.Х. Иванова, А.А. Кондрат

**ЛИКВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ Fe-C
РАСПЛАВАХ ПРИ ЛИТЬЕ РОЛИКОВ И ВАЛКОВ**

Обработка жидких расплавов тонкодисперсными и, особенно, нанодисперсными модификаторами (НДМ) в брикетированном или порошкообразном виде при литье биметаллических роликов или прокатных валков позволяет качественно изменить технологию модифицирования: радикально сократить требуемое количество модификатора, резко повысить эффективность и полноту протекания процесса.

НДМ на основе чистых металлов, карбидов или силицидов получают методом плазмохимического синтеза на специальных высокочастотных установках. Наиболее распространенным НДМ являются TiN, TiC, TiCN, SiC, Mg₂Si.

Важным фактором, определяющим эффективность модифицирования, помимо способа ввода НДМ в расплав является уровень их седиментационной кинетической устойчивости – способности удерживаться во взвешенном состоянии, не всплывая, а распределяясь определенным образом по высоте слоя жидкого металла в ковше.

Седиментационная устойчивость является результатом действия двух сил: силы всплывания и силы диффузии под действием броуновского движения, проявляемой тем сильнее, чем меньше размер частиц. Если рассматривать устойчивость системы, в которой нанодисперсная фаза относительно равномерно распределяется по объему (например, после заливки металла в ковш и некоторой выдержки), то первое время всегда преобладает седиментационная устойчивость. Однако при увеличении выдержки равномерное распределение частиц в системе нарушается, и массоперенос будет продолжаться до тех пор, пока диффузионный поток не станет равным седиментационному, и концентрация частиц по высоте слоя расплава будет не одинаковой.

Для анализа этих явлений был произведен термодинамический расчет величины седиментационной устойчивости НДМ в объеме ковша после модифицирования, который сравнивали с величиной противонаправленного ей диффузионного потока. В соответствии с первым законом Фика:

$$D_m = -D \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right) \cdot S \cdot dt, \quad (1)$$

где m – количество продиффундировавшего вещества;

D – коэффициент диффузии, зависящий от свойств диффундирующих частиц и среды;

dc/dx – градиент концентрации;

S – площадь, через которую идет диффузия;

t – продолжительность диффузии.

Удельный диффузионный поток, характеризующий количество вещества, переносимого в результате диффузии за единицу времени через сечение, равное единице площади, выражается из (1):

$$i_d = \frac{1}{S} \left(\frac{dm}{dt} \right) = -D \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (2)$$

где dm/dt – градиент массы, т. е. диффузионный поток в общем случае является функцией от x и t , так как от этих величин зависит градиент концентрации dc/dx .

Удельный седиментационный поток, учитывая, что для одной частицы, оседающей или всплывающей с постоянной скоростью, сила трения равна движущей силе, можно представить уравнением:

$$i_c = U \cdot c = \frac{m \cdot g}{f} \cdot c, \quad (3)$$

где U – скорость седиментации;

c – концентрация;

m – эффективная масса частицы;

g – ускорение силы тяжести;

f – коэффициент трения между частицей и дисперсионной средой.

Согласно уравнения А. Эйнштейна коэффициент диффузии равен:

$$D = \frac{R \cdot T}{N_A} \cdot \frac{1}{f} = \frac{K \cdot T}{f}. \quad (4)$$

Для частиц по форме близким к сферическим, $f = 6 \pi \eta r$. Поэтому

$$D = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{K \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}, \quad (5)$$

где η – вязкость среды;

r – радиус частицы;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

N_A – число Авогадро;

K – постоянная Больцмана.

Разделив уравнение (3) на (2) и приняв во внимание уравнение (4) получим:

$$\frac{i_c}{i_D} = -\frac{m \cdot g \cdot c}{f} \cdot \frac{1}{D \cdot \frac{dc}{dx}} = -\frac{m \cdot g \cdot c \cdot f}{K \cdot T \cdot f \cdot \frac{dc}{dx}} = -\frac{m \cdot g \cdot c}{K \cdot T \cdot \frac{dc}{dx}} = -\frac{V \cdot (\rho - d) \cdot g}{K \cdot T} \cdot \frac{c}{\frac{dc}{dx}}, \quad (6)$$

где V – объем частицы;

ρ – плотность дисперсной среды (расплава);

d – плотность дисперсной (дисперсионной) фазы.

При $i_c / i_D \gg 1$ можно принимать во внимание только седиментацию;

при $i_c / i_D \ll 1$ только диффузию, а при $i_c / i_D \approx 1$, т. е. когда $i_c \approx i_D$, необходимо учитывать оба процесса. В последнем случае в системе устанавливается равномерное распределение дисперсной фазы по высоте.

Из уравнения (6) также следует, что если рассматривать устойчивость системы, в которой дисперсная фаза равномерно распределяется по объему (например, в результате предварительного перемешивания), то в начальном периоде всегда преобладает седиментация, так как вначале $dc/dx=0$. Однако со временем равномерное распределение вещества в системе нарушается, и производная dc/dx приобретает все возрастающие значения. Массоперенос будет продолжаться до тех пор, пока поток i_D не станет равным i_c , т. е. пока не будет соблюдено условие $i_c / i_D=1$ и в системе установится равновесие. Учитывая, что градиент концентрации изменяется по высоте и, заменяя x на h , можно написать уравнение (6) в виде:

$$-\frac{m \cdot g}{K \cdot T} \cdot \frac{c}{\frac{dc}{dh}} = 1, \quad (7)$$

Это уравнение можно написать в виде:

$$-\frac{dc}{c} \cdot \frac{m \cdot g}{K \cdot T} \cdot dh \quad (8)$$

Интегрируя от c_0 до c_h и соответственно от 0 до h , получим:

$$\lg \frac{c_0}{c_h} = \frac{m \cdot g \cdot h}{K \cdot T} = \frac{m \cdot N_A \cdot g \cdot h}{R \cdot T}, \quad (9)$$

или

$$\frac{c_0}{c_h} = e^{\left(\frac{mgh}{RT}\right)}, \quad (10)$$

Преобразовывая уравнение (10) в гипсометрическую формулу Лапласа-Перрена, получают:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{N_A \cdot V}{RT \cdot (\rho - d) \cdot g \cdot h}}, \quad (11)$$

где $\frac{n_1}{n_2}$ – относительное изменение числа частиц в единице

объема в двух слоях жидкости, отстоящих на расстоянии h (слой 2 выше слоя 1).

Используя метод Н. П. Пескова [3], можно применить в качестве количественной оценки кинематической устойчивости слоя металла в ковше, в котором концентрация модификатора убывает в 1,2 раза, то есть на 20%. Обозначив $\frac{n_1}{n_2} = 1,2$, можно рассчитывать h по следующей

формуле:

$$h = \frac{2,3 \cdot \lg 1,2 \cdot R \cdot T}{N_A \cdot V \cdot Q \cdot (\rho - d) \cdot g}, \quad (12)$$

где h – высота слоя металла в ковше, в котором концентрация модификатора убывает на 20% между верхним и нижним слоями;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К;

N_A – постоянная Авогадро, равная $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

V – объем частицы, м³;

T – температура, К;

Q – объемная доля частиц в расплаве;

ρ – плотность Fe-C расплава, кг/м³;

d – плотность частицы, кг/м³;

g – ускорение свободного падения, м/с².

Влияние размеров частиц SiC и TiCN на значение h приведено на рисунке 1.

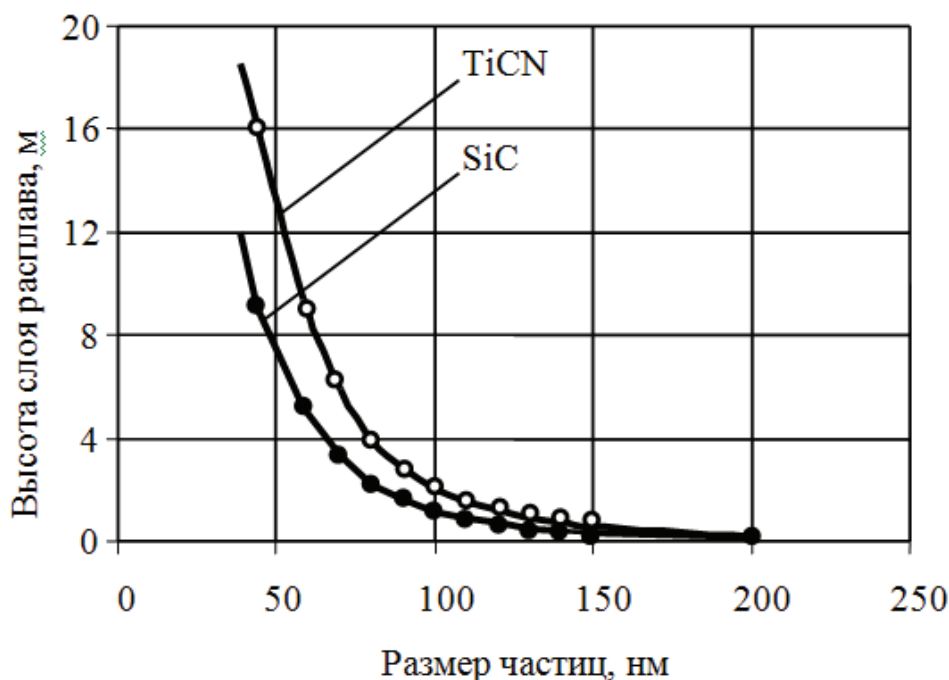


Рисунок 1 - Влияние размера частиц модификаторов на минимальную высоту слоя расплава

Из рис. 1 следует, что минимальная высота слоя расплава, в котором частицы модификаторов размером 80...120 нм ликвируют в пределах 20% в объеме ковша, равна 1,5...2,5 м. Для ковшей массой 1,5...5,0 т, используемых в литейных цехах, высота слоя металла равна 1,0...2,5 м. Поэтому в таких ковшах нанодисперсные модификаторы на основе SiC и TiCN будут практически равномерно распределяться в объеме расплава, а не всплывать на поверхность и выноситься в атмосферу.

Значение высоты слоя расплава h определяется результатом действия двух противоположенных сил: силы всплывания и силы диффузии под действием броуновского движения и проявляемой тем сильнее, чем меньше размер частиц. Определяющим фактором седиментационной устойчивости системы является степень дисперсности модификатора.

Другим важным фактором при модифицировании является длительность модифицирующего эффекта. Особенно это касается графитизирующих модификаторов (SiC, FeSi), которые имеют ограниченное время действия при обработке чугуна [4].

Расчетные данные, представленные на рис. 1, подтверждаются результатами химического анализа проб модифицированного НДМ на основе TiCN электропечного чугуна, отобранных с различных уровней по высоте расплава при сливе его из 10-тонного разливочного ковша в

литейные формы. Содержание титана в пробах, отобранных при сливе чугуна из ковша, приведено в таблице 1.

Таблица 1

Содержание титана в пробах модифицированного НДМ чугуна

Расход TiCN, % мас.	Место отбора пробы из ковша	Содержание титана в пробах, %				Разбег средних значений, %
		1	2	3	Среднее	
0,20	Верх	0,112	0,109	0,113	0,111	0,016...0,019
	1/3	0,095	0,093	0,097	0,095	
	2/3	0,095	0,094	0,096	0,095	
	Низ	0,092	0,089	0,096	0,092	
0,25	Верх	0,117	0,113	0,122	0,117	0,012...0,020
	1/3	0,103	0,115	0,098	0,105	
	2/3	0,095	0,103	0,094	0,097	
	Низ	0,096	0,095	0,099	0,097	

Из таблицы 1 видно, что отклонение в содержании титана по высоте расплава в ковше не превышает 0,02%, что является вполне допустимым. Несколько повышенное содержание титана в верхних слоях расплава в ковше связано с всплыванием крупных частиц TiCN, встречающихся в модификаторе. Полученные результаты показали, что НДМ обладают достаточно высокой седиментационной устойчивостью, практически равномерно распределяясь по высоте расплава в ковше при ковшовом модифицировании.

Таким образом, в результате выполненных исследований разработана оценка уровня седиментационной устойчивости НДМ при обработке чугуна и показано, что НДМ являются перспективными добавками для повышения качественных характеристик чугунных отливок, по сравнению с традиционными модификаторами, применяющимися в производстве чугунного литья. Эффективность модифицирования при обработке НДМ плазмохимического синтеза возрастает до 50 раз при значительном измельчении графитных включений. Применение новых материалов совместимо с применяющимся в последние годы оборудованием с компьютерным управлением ввода и дозировки тонкомодифицирующих присадок непосредственно в расплав в автоматизированных системах заливки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин В.Т., Хрычиков В.Е., Кривошеев В.А., Баначенков В.Г. Разработка и внедрение высокоэффективных модификаторов для

- повышения качества литых деталей металлургического оборудования // Теория и практика металлургии. – 2004. – №6. – С.74-77.
2. Патент Украины № 71808. Модификатор для обработки чугуна МКВ С22С35/00/ В.П. Розбейко, В.Т. Калінін, А.П. Розбейко. – № 2003122572; Заявл. 26.12.03; Опубл. 15.12.04, Бюл. №12. – 3 с.
 3. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
 4. Гиршович Н.Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. – М.: Машиностроение, 1966. – 562 с.