

Rosette-like and dendrite morphology of primary phase at casting aluminium based alloy in metal mould

Summary

Structure of the AK7ch alloy castings, formed under various conditions of casting was studied. It was found that dendrite and non-dendrite morphology was observed for similar rates of cooling. Dependence of rosette parameter on cooling rate is similar to it for dendrite parameter.

УДК 621.745.435:62-932.2

Оцінка розмірів тугоплавких часток, що вводяться у розплав, здатних ставати центрами кристалізації

А. І. Троцан, доктор технічних наук, професор

В. В. Каверинський, І. Л. Бродецький

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Запропонована методика, що дозволяє розрахувати початкову оптимальну величину дисперсних часток, їх масу і температуру введення, необхідні для їх розчинення до розмірів центрів кристалізації на момент її початку в умовах безперервного охолодження розплаву з урахуванням зміни концентрації речовини, яка розчиняється.

Дисперсні частки, що вводяться в розплав перед початком кристалізації, дозволяють покращувати структуру литого металу [1]. Найбільш ефективними підкладками є при цьому нанопорошки тугоплавких важкорозчинних сполук, частки яких мають розмір десятки нанометрів [2]. Проте нанорозмірні ультрадисперсні порошки (УДП) коштують дорого, технологія їх зберігання і введення в розплав складна, що перешкоджає їх широкому використанню. Технологічність та ефективність модифікування розплаву інокуляторами можна підвищити, вводячи відносно великі частки, які, розчиняючись до нанорозмірів (розмірів центрів кристалізації) до моменту початку твердіння, стали б додатковими зародками кристалітів, що утворюються. Метод визначення оптимальних параметрів введення подібних УДП розглянуто в даній роботі.

У роботі [3] наводиться модель, що дозволяє визначити час повного розчинення в сталі карбиду кремнію в ізотермічних умовах. Дана модель може бути узагальнена і перетворена для випадку неповного розчинення шляхом зміни меж інтегрування (від r_0 до r_k замість від r_0 до 0). В цьому випадку вона набуде вигляду:

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

де τ – час розчинення частинки від розміру r_0 до r_k , с, A – атомна маса одного з компонентів сполуки (для розрахунків беремо елемент з великим атомним радіусом),

Плавлення і кристалізація

а. о. м., ρ – густина розплаву, $\text{кг}/\text{м}^3$, r_0 – вихідний радіус часток, що вводяться, м; r_k – кінцевий радіус часток (радіус зародка кристалізації), що вводяться, м, M – молекулярна маса речовини, що розчиняється, а. о. м., D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$, C_{\max} і C_0 – максимальна (у шарі на поверхні частки, що розчиняється) і початкова концентрації компонента, що розчиняється, в розплаві, $\text{кг}/\text{м}^3$.

В даному випадку передбачалось, що в процесі розчинення не досягається концентрація насичення (в цьому випадку розчинення припиняється), а оскільки маса часток, що вводяться, в порівнянні з масою розплаву мала, концентрація розчинної речовини в розплаві вважалась практично незмінною. Якщо гранична розчинність часток, що вводяться, невелика і порівняльна із зміною концентрації за рахунок їх розчинення, запропонована модель починає давати деяку похибку, оскільки при наближенні до концентрації насичення швидкість розчинення різко падає, що постає з формули (1), яка визначає час розчинення. Для цього випадку в розроблену модель внесені поправки, що враховують зміну в розплаві концентрації речовини, що розчиняється, швидкість його охолодження.

З рівняння (1) видно, що чим менше різниця між максимально можливою концентрацією C_{\max} і поточною концентрацією C , тим більше часу буде потрібно для розчинення частки. Проте, для ряду випадків (коли розчинність речовини модифікатора в розплаві мала і порівняльна зі зміною концентрації в розплаві речовини, що розчиняється) вважати поточну концентрацію речовини, що розчиняється, в розплаві незмінною ($C = C_0$), як приймається в [3], буде некоректним. Концентрація речовини, що розчиняється, в даний момент часу дорівнює:

$$C = C_0 + \Delta C, \quad (2)$$

де C_0 – вихідна концентрація, ΔC – приріст концентрації за час від моменту введення часток в розплав до поточного моменту.

Приріст концентрації за деякий проміжок часу дорівнює відношенню маси Δm речовини, що розчиняється, яка перейшла в розплав за минулий час, до поточного об'єму розплаву $V_0 + \Delta V$. Отже, можна записати:

$$C = C_0 + \frac{\Delta m}{V_0 + \Delta V}. \quad (3)$$

Оскільки кількість модифікатора, що вводиться, в порівнянні з масою розплаву невимірно мала (соті і навіть тисячні долі відсотка), то зміну об'єму ΔV розплаву за рахунок розчинення часток можна не враховувати, що для даного випадку суттєво спростить обчислення. Формула (3), таким чином, набере вигляду:

$$C = C_0 + \frac{\Delta m}{V_0}, \quad (4)$$

де Δm – маса речовини часток, що перейшла в розплав за певний час (наприклад, за той час, який частки знаходяться в розплаві від моменту їх введення до початку кристалізації в умовах даної швидкості охолодження), V_0 – об'єм розплаву.

Втрату маси часткою (m_c) за проміжок часу можна визначити за формулою (5), отриманою шляхом інтеграції рівняння (12) з роботи [3]:

$$dm = 4 \cdot \frac{M}{A} \cdot D \cdot r \cdot \pi \cdot (C_{\max} - C) \cdot d\tau. \quad (5)$$

Будучи перетвореною для даного випадку, вона набуде вигляду:

$$\Delta m_{\text{ч.}} = 4 \cdot \frac{M}{A} \cdot D \cdot r \cdot \pi \cdot (C_{\text{max}} - C) \cdot \tau . \quad (6)$$

Формула (6) визначає втрату маси однієї частки в одиницю часу; якщо прийняти, що кількість часток дорівнює n , то вона матиме вигляд:

$$\Delta m = 4 \cdot \frac{M}{A} \cdot D \cdot r \cdot \pi \cdot (C_{\text{max}} - C) \cdot \tau \cdot n , \quad (7)$$

де n – кількість часток, що розчиняються в розплаві; r – радіус частки.

Але формула (7) працює лише в дуже малому проміжку часу, оскільки вважається радіус частки незмінним, хоча насправді він зменшується від r_0 до r_k . Прийmemo його приблизно рівним середньому арифметичному між r_0 і r_k . З огляду на те, що r_0 в умовах даного завдання на кілька порядків більше r_k , значення r у формулі (7) можна приблизно прийняти рівним половині r_0 :

$$r \approx \frac{r_0 + r_k}{2} \approx \frac{r_0}{2} , \quad (8)$$

$$\Delta m = 2 \cdot \frac{M}{A} \cdot D \cdot r_0 \cdot \pi \cdot (C_{\text{max}} - C) \cdot \tau \cdot n . \quad (9)$$

Підставляємо вираз (9) в рівняння (4) і вирішуємо його відносно поточної концентрації C . В результаті одержимо рівняння, що описує зміну в часі концентрації речовини, яка розчиняється в розплаві:

$$C = \frac{A \cdot V_0 \cdot C_0 + 2 \cdot M \cdot D \cdot C_{\text{max}} \cdot n \cdot r_0 \cdot \pi \cdot \tau}{A \cdot V_0 + 2 \cdot M \cdot D \cdot n \cdot r_0 \cdot \pi \cdot \tau} . \quad (10)$$

Підставляємо значення концентрації з формули (10) в рівняння (1), вирішуємо його відносно часу τ , потім в отриману формулу підставляємо значення коефіцієнта дифузії з рівняння Стокса-Ейнштейна, перетворене для системи, що охолоджується (значення динамічної в'язкості розплаву беремо усередненим для даного діапазону температур). Вирішуємо рівняння відносно часу τ . Отриманий вираз прирівнюємо значенню часу періоду охолодження розплаву із швидкістю $V_{\text{охл}}$ від температури T_0 до T_1 . Вирішуючи отримане рівняння відносно r_k , отримуємо:

$$r_k = \sqrt{\frac{3 \cdot A \cdot V_0 \cdot r_0^2 \cdot r_{\text{ам.}} \cdot \nu_{\text{охл.}} \cdot \eta \cdot \pi \cdot \rho + M \cdot K_B \cdot T_1 \cdot (T_0 - T_1) \cdot (V_0 \cdot (C_0 - C_{\text{max}}) + n \cdot r_0^2 \cdot \pi \cdot \rho)}{\pi \cdot \rho \cdot (3 \cdot A \cdot V_0 \cdot r_{\text{ам.}} \cdot \nu_{\text{охл.}} \cdot \eta + M \cdot K_B \cdot T_1 \cdot n \cdot r_0 \cdot (T_0 - T_1))}} , \quad (11)$$

де $r_{\text{ат.}}$ – радіус атому елемента, що дифундує, η – в'язкість розплаву, K_B – константа Больцмана.

Оскільки для кожної температури T_1 за інших рівних умов (у тому числі r_0) існує своє значення r_k , то формула (11) може бути перетворена:

$$r = \sqrt{\frac{3 \cdot A \cdot V_0 \cdot r_0^2 \cdot r_{am} \cdot v_{oxl} \cdot \eta \cdot \pi \cdot \rho + M \cdot K_B \cdot T \cdot (T_0 - T) \cdot (V_0 \cdot (C_0 - C_{max}) + n \cdot r_0^2 \cdot \pi \cdot \rho)}{\pi \cdot \rho \cdot (3 \cdot A \cdot V_0 \cdot r_{am} \cdot v_{oxl} \cdot \eta + M \cdot K_B \cdot T_1 \cdot n \cdot r_0 \cdot (T_0 - T))}} \quad (12)$$

Формула (12) описує зміну радіуса часток r від поточної температури розплаву, що охолоджується, що фактично відповідає зміні радіуса частки в часі. Перейдемо від незручного параметра (кількості часток), до зручнішого – їх вихідної маси ($m_{ч,0}$) і замінимо об'єм розплаву його масою ($m_{p0} = V_0 \cdot c$).

$$r = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot r_0 \cdot \sqrt{\frac{12 \cdot A \cdot m_{до} \cdot r_0^2 \cdot r_{до} \cdot v_{до} \cdot \eta \cdot \pi \cdot \rho_{\pm} + M \cdot K_B \cdot T \cdot (T_0 - T) \cdot (4 \cdot \frac{m_{до}}{\rho} \cdot \rho_{\pm} \cdot (C_0 - C_{max}) + 3 \cdot m_{ч,0} \cdot \rho)}{4 \cdot A \cdot m_{до} \cdot r_0^2 \cdot r_{до} \cdot v_{до} \cdot \eta \cdot \pi \cdot \rho_{\pm} + M \cdot \rho \cdot K_B \cdot T \cdot m_{ч,0} \cdot (T_0 - T)}} \quad (13)$$

Вирішуючи рівняння (13) відносно r_0 і приймаючи температуру T як температуру початку кристалізації T_1 , а як радіус частки при цій температурі – радіус центра кристалізації r_k , отримуємо:

$$r_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \sqrt{2 \cdot r_k^2 + \frac{M \cdot K_B \cdot T_1 \cdot (T_1 - T_0) \cdot (4 \cdot C_0 \cdot m_{p,0} \cdot \rho_{\pm} - 4 \cdot C_{max} \cdot m_{p,0} \cdot \rho_{\pm} + 3 \cdot m_{ч,0} \cdot \rho^2)}{6 \cdot \pi \cdot A \cdot m_{p,0} \cdot r_{am} \cdot v_{oxl} \cdot \eta \cdot \rho \cdot \rho_{\pm}}} \quad (14)$$

Формула (14) дозволяє визначати оптимальний радіус часток УДП, які вводяться, що забезпечує в даних умовах їх розчинення до розмірів наночасток (центрів кристалізації) до моменту досягнення системою температури початку твердіння. Як приклад наведено результати (таблиця) за визначенням оптимальних вихідних розмірів (радіусів) часток, отримані за рівнянням (14) для різних швидкостей охолодження і мас УДП нітриду титану і нітриду ванадію, що вводяться при температурі розплаву 1545 °С.

Як видно з таблиці, для VN фактор зміни концентрації за рахунок розчинення УДП не впливає на визначуваний оптимальний розмір часток в межах зміни значення оптимальних вихідних радіусів часток TiN і VN залежно від швидкості охолодження і маси УДП

розглянутих мас порошків, що вводяться. Це пов'язано з тим, що підвищення концентрації ванадію в розплаві за рахунок розчинення УДП на кілька порядків менше, ніж концентрація насичення. Для TiN ці значення досить близькі і фактор зміни концентрації суттєво впливає на оптимальний розмір часток УДП, що вводяться.

Отримані результати знаходять підтвердження в роботах [4, 5] щодо ефективного модифікування залізобуглецевих розплавів для одержання дрібнозернистої структури в литому металі.

Склад і маса УДП, кг/т	Швидкість охолодження, град/с	Оптимальний радіус часток, мкм
TiN 0,02 – 0,07	0,10	11,3 – 3,3
	0,25	7,1 – 2,1
	0,50	5,0 – 1,5
	1,00	3,6 – 1,0
VN 0,07 – 0,15	0,25	148,5 – 148,7
	0,50	105,6 – 105,8
	1,00	74,7 – 75,8
	3,00	43,1 – 43,2

Висновки Таким чином розроблена методика дозволяє визначити величину дисперсних часток, які вводять в розплав, необхідну для їх розчинення до розмірів центрів кристалізації на момент її початку в умовах безперервного охолодження розплаву з урахуванням зміни концентрації речовини, котра розчиняється.

Розраховані оптимальні розміри часток модифікаторів, що вводять в розплав (залежно від їх хімічного складу, маси УДП, швидкості охолодження і температури введення): для нітриду титану від 0,80 до 30 мкм, для нітриду ванадію від 40 до 220 мкм. Максимальні значення розмірів часток УДП відповідають низьким швидкостям охолодження і високим температурам введення.

Література

1. Голубцов В.А., Лунев В.В. Модифицирование стали для отливок и слитков. – Челябинск-Запорожье: ЗНТУ, 2009. – 356 с.
2. Комшуков В.П., Черепанов А.Н., Протопопов Е.В. Исследование модифицирования металла нанопорошковыми инокуляторами в кристаллизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок. Теоретическое обоснование. // Известия вузов. Чёрн. металлургия. – 2008. – № 8. – С. 10 – 11.
3. Деревянко И.В., Жаданос А.В., Гасик М.И. Кинетическая модель взаимодействия карбида кремния с железоуглеродистым расплавом. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2006. – № 3. – С. 30 – 32.
4. Комшуков В.П., Черепанов А.Н., Протопопов Е.В. Модифицирование металла нанопорошковыми инокуляторами в кристаллизаторе сортовой МНЛЗ. // Труды 10-го конгресса сталеплавильщиков. – М.: Металлургия, 2009. – С. 536 – 538.
5. Титов В.В., Троцан А.И., Арнаутов А.С. Влияние ультрадисперсных модификаторов на износостойкость чугуновых изложниц. // Вісник Приазовського державного технічного університету. – 2009. – Вып. 19. – С. 87 – 90.

Одержано 25.05.10

А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий

Оценка размеров вводимых в расплав тугоплавких частиц, способных становиться центрами кристаллизации

Резюме

Предложена методика, позволяющая рассчитать оптимальную начальную величину дисперсных частиц, их массу и температуру введения, необходимые для их растворения до размеров центров кристаллизации к моменту её начала в условиях непрерывного охлаждения расплава с учётом изменения концентрации растворяемого вещества.

A. I. Trotsan, V. V. Kaverinskiy, I. L. Brodetskiy

Estimating the sizes of refractory particles introduced into the melt, capable to become crystallization centers

Summary

The technique of estimation of optimum initial dimension of the disperse particles, their mass and the temperature of introduction into the melt, necessary for their dissolution up to the dimensions of crystallization centers by the moment beginning of crystallization in the conditions of the continuous cooling of a melt with consideration of the change of concentration of the dissolving substance is proposed.