Иваненко В. Ф.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ
ТУГОПЛАВКИХ ИНОКУЛЯТОРОВ В ЧУГУНЕ

Иваненко В. Ф.

V. F. Ivanenko

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ИНОКУЛЯТОРОВ В ЧУГУНЕ

EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL STUDY OF THE KINETICS OF THE FUEL INDUCERS DISSOLUTION IN CAST IRON

Иваненко Виктор Федорович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Теория и методика технологического образования» Амурского гуманитарно-педагогического государственного университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре); 681000, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Кирова, 17. E-mail: knavitiv@yandex.ru.

Mr. Victor F. Ivanenko – PhD in Engineering, Associate professor, Theory and Methods of Technological Education Department, Amur State University of Humanities and Pedagogy (Russia, Komsomolsk-on-Amur); 681000, Komsomolsk-on-Amur, 17, Kirov ave. E-mail: knavitiv@yandex.ru.

Аннотация. Эффективность и стабильность воздействия вводимых в металл присадок при суспензионной заливке литейных форм с целью повышения физико-механических свойств определяется их равномерностью распределения и растворения. Кинетика растворения вводимых в металл присадок представляет собой процесс, обусловленный не только теплообменом, но и массообменом, в котором диффузионные процессы доминируют, если материал присадок имеет температуру плавления выше, чем температура плавления расплава. Для изучения кинетики растворения тугоплавких присадок использовался экспериментальный метод, в процессе которого определялось время растворения гранул инокулятора. На основании экспериментальных данных была разработана математическая модель кинетики растворения вводимых в металл присадок, которая более реально отражает условия растворения тугоплавкого инокулятора в расплаве.

Summary. The effectiveness and stability of the additives effect introduced into the metal during the suspension casting of molds with the aim of improving the physical and mechanical properties is determined by their uniformity in distribution and dissolution. The dissolution kinetics of the additives introduced into the metal is a process caused not only by heat exchange but also by mass exchange in which the diffusion processes dominate if the additive material has a melting point higher than the melting point of the melt. To study the kinetics of dissolution of refractory additives, an experimental method was used to determine the dissolution time of the granules of the inoculator. Based on experimental data, a mathematical model of the kinetics of dissolution of additives introduced into the metal was developed, which more effectively reflects the dissolution conditions of the refractory inoculum in the melt.

Ключевые слова: кинетика растворения, тугоплавкий инокулятор, молекулярная диффузия, математическая модель.

Key words: kinetics of dissolution, refractory inoculator, molecular diffusion, mathematical model.

УДК 621.74.04:532.584

Эффективность и стабильность инокулирующего действия при вводе инокуляторов в форму определяются кинетикой растворения и равномерностью распределения этих добавок в период заливки формы.

В свою очередь кинетика растворения вводимых в металл присадок зависит от условий тепло- и массопереноса, влияние которых изучено недостаточно и представляет большой теоретический и практический интерес.

Расхождение в полученных данных, как отмечают авторы работы [1], связано с тем, что недостаточно изучен вопрос диффузионного растворения инокуляторов, особенно в том случае, когда температура плавления гранул выше температуры расплава.

В своей работе С. С. Затуловский [2] отмечает, что в случае, когда материал инокулятора и кристаллизующая фаза имеют близкие теплофизические характеристики, кинетика растворения инокулятора представляет собой процесс, обусловленный только теплообменом. Тогда время плавления частицы в расплаве составит

$$\tau_{\text{общ}} = \tau_{\text{н}} + \tau_{\text{плс}} + \tau_{\text{пл}},$$

где $\tau_{\text{н}}$ – время на замерзания расплава на частице; $\tau_{\text{плс}}$ – время плавления намерзшего слоя; $\tau_{\text{пл}}$ – время плавления нагретой частицы.

Если же инокулятор и кристаллизующая фаза по химическому составу различаются, то процесс плавления обусловлен не только теплообменом, но и массообменом. Причем плавление частиц инокулятора, если инокулятор имеет температуру плавления выше, чем температура перегрева расплава, определяется процессом диффузионного растворения вещества инокулятора:

$$\tau_{\text{общ}} = \tau_{\text{н}} + \tau_{\text{плс}} + \tau_{\text{пл}} + \tau_{\text{диф}},$$

где $\tau_{\text{диф}}$ – время диффузионного растворения частицы.

В свою очередь Э. М. Гольдфарб [3] так же отмечает, что скорость плавления каждого элементарного слоя частицы определяется процессом насыщения этого слоя примесью, концентрация которой соответствует равновесной температуре ликвидус расплава. Таким образом, при диффузионном растворении тугоплавких инокуляторов, например гранул чистого хрома, наблюдается период, когда диффузионный перенос атомов углерода в железе из пограничного слоя расплава к поверхности раздела фаз чугуна-хром, а атомов хрома в пограничный слой расплава способствует насыщению углеродом и железом поверхностного слоя хрома, теплообмену между расплавом и твердой фазой и равномерному распределению инокулятора в объеме жидкого металла.

Для изучения кинетики растворения данного инокулятора авторами работы [4] был предложен экспериментальный метод. Кроме исследования гранул хрома, исследовали кинетику того же диаметра. Гранула исследуемого инокулятора приклеивалась жидким стеклом к подножке, изготовленной из тугоплавкого материала. С гранулой соприкасается заостренный вольфрамовый стержень с грузом. Перемещения стержня в процессе плавления гранулы фиксировались емкостным датчиком с чувствительностью $(0,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$ мм. Изменения линейного размера гранулы относительно времени её растворения записывались двухкоординатным самопишущим прибором. Кинетику плавления гранул исследовали при температуре 1450...1500 °С. В этом диапазоне температур заливки чугуна определяющими факторами процесса являются одновременно тепловой и диффузионный факторы. При анализе кривых кинетики (см. рис. 1) растворения исследуемых инокуляторов было выявлено, что в течение периодов намерзания расплава на гранулы уменьшение размеров гранулы не наблюдалось. Длительность этих периодов неодинакова для различных материалов. Для чугуна и стали она составляет 0,1...0,2 с, для хрома – 1,5 с. По всей видимости, продолжительность этого периода зависит от теплопроводности материала инокулятора. После прогрева инокулятора процесс растворения инокулятора складывается из двух механизмов:

1. взаимодействия граничного слоя, в котором концентрация хрома $c \leq c_{\text{кр}}$, где $c_{\text{кр}}$ – концентрация хрома, при которой температура плавления возникающего граничного слоя появляется вследствие молекулярной диффузии хрома в чугун;

2. оплавления граничного слоя.

При растворении инокулятора одновременно происходят процесс молекулярной диффузии и процесс оплавления граничного слоя. Определяющим и наиболее длительным по времени является процесс молекулярной диффузии. Поэтому для описания растворения тугоплавкого инокулятора необходимо изучить термодиффузионный процесс между частицей хрома и расплавом чугуна.

В работе [5] изучались процессы диффузии в случае, когда инокулятор состоит из практически чистого железа (порошок армко-железо вводился в углеродистую сталь). Малая концентрация примеси позволяет свести задачу к решению диффузного уравнения

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right], \quad (1)$$

где D – постоянный коэффициент диффузии.

При этом можно было полагать, что коэффициент термодиффузии K_T равен нулю. Очевидно, что в случае с хромистым иноксидом эти предположения (о малости концентрации примеси) неверны и для создания более реальной математической модели необходимо рассматривать следующую систему термодиффузии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D \left(\Delta C + \frac{K_T}{T} \cdot \Delta T \right), \\ \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{K_T}{C_p} \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial C} \right)_{p,T} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} &= \chi \cdot \Delta T, \end{aligned} \quad (2)$$

где M – химический потенциал; χ – коэффициент теплопроводности; C_p – теплоемкость при постоянном давлении.

В этой системе коэффициенты диффузии D и термодиффузии нелинейным образом зависят от концентрации C . Эта система сложна как для решения, так и для исследования. Однако экспериментальные данные показывают, что время нагрева иноксидатора мало по сравнению со временем его растворения (см. рис. 1).

Поэтому можно полагать, что процесс диффузии, время которого определяет время растворения иноксидатора, происходит тогда, когда на поверхности раздела чугун-иноксидатор установилось равномерное температурное поле. Это означает, что в системе (2) в первом уравнении $\Delta T = 0$. В силу этого можно рассматривать уравнение (1), но полагая, что D зависит от C . При этом уравнение по-прежнему остаётся нелинейным.

Рис. 1. Динамика плавления гранул иноксидатора:
1 – гранула чугуна; 2 – стальная гранула; 3 – гранула хрома

Уравнение (1) необходимо дополнить начальными и граничными условиями:

$$C(r, 0) = 1, 0 \leq r \leq R,$$

где R – радиус иноксидатора;

$$C(0, t) = 1, 0 \leq t \leq \tau_p,$$

где τ_p – время растворения иноксидатора;

$$C(R, t) = C',$$

где C' – концентрация хрома в чугунае.

Для решения поставленной задачи необходимо знать функцию $D = D(C)$. Для нахождения этой зависимости рассмотрим начальную краевую задачу для линейного уравнения (1). Решение этой задачи имеет вид

$$C(r, t) = C' \left[1 + 2 \frac{R \cdot \sin \pi \frac{r}{R}}{r \cdot \pi} \exp \left(-\pi^2 \cdot \frac{D \cdot t}{r^2} \right) \right]. \quad (3)$$

Разобьём интервал $[0, \tau_p]$ на N интервалов длины $\Delta t = \frac{(\tau_p - \tau_n)}{N}$, где τ_n – время нагрева инокулятора. По экспериментальной кривой (см. рис. 1) найдем $r_l = r(t_l)$, где $t_l = \Delta t \cdot l + \tau_n$. Представим найденные значения r_l и t_l в (3), полагаем при этом $C(r_l, t_l) = C_{кр}$, находим значения

$$D_e = \frac{R^2}{\pi^2 \cdot t_l} \left[C' - C_{кр} + \ln \left(\frac{2R \cdot \sin \pi \frac{R}{r_l}}{r_l \cdot \pi} \right) \right].$$

Припишем найденное значение D_l к значению концентрации C_i , которая определяется как среднее значение концентрации по объёму инокулятора при $t = t_l$ по следующей формуле:

$$C_i = \frac{3}{4\pi \cdot R^2} \sum_0^R \sum_0^{2\pi} \sum_0^\pi l(r, t_l) \cdot r^2 \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot dr d\varphi.$$

Таким образом, мы определили $N + 1$ значение D_l и соответствующих C_i . Для нахождения зависимости коэффициента от концентрации мы воспользовались соотношениями, справедливыми лишь для линейной модели. Нам же необходимо решить нелинейную задачу. Поэтому, полагая, что функция $D(C)$ кусочно-линейная, т.е. при $C_{l-1} \leq C \leq C_l$ D меняется по линейному закону $D = D_{l-1} + K_l(C - C_{l-1})$, где $K_l = \frac{(D_l - D_{l-1})}{(C_{l-1} - C_l)}$.

Для решения линейной задачи запишем её конечно-разностную формулу для последующего решения на ЭВМ. С этой целью интервал $[0, \tau_p]$ разобьём на n интервалов длины $\Delta t = \frac{\tau_p}{n}$, а интервал $[0, R]$ разобьём на m интервалов длины $\Delta r = \frac{R}{m}$. Обозначая через C_{ij} значения C в точке (t_i, r_j) , где $t_i = \Delta t \cdot j$, $r_j = \Delta r \cdot j$, получаем следующие конечно-разностные соотношения для уравнения (1):

$$\frac{C_{ij} - C_{i-1,j}}{\Delta t} = D_{ij} \left[\frac{C_{i-1,j} - 2C_{i-1,j} + C_{i-1,j+1}}{\Delta r^2} + \frac{2}{r_j} \cdot \frac{C_{i-1,j} - C_{i-1,j-1}}{\Delta r} \right],$$

откуда получаем рекуррентную формулу:

$$C_{ij} = C_{i-1,j} + \Delta t \cdot D_{ij} \left[\frac{C_{i-1,j} - 2C_{i-1,j} + C_{i-1,j+1}}{\Delta r^2} + \frac{2}{r_j} \cdot \frac{C_{i-1,j} - C_{i-1,j-1}}{\Delta r} \right],$$

где

$$D_{ij} = \begin{cases} D_{l-1} + K_l (C_{ij} - C_{l-1}), \\ \text{если } C_{l-1} \leq C_{ij} \leq C_l, \\ l = 1, 2 \dots N. \end{cases}$$

Данная математическая модель более реально отражает условия растворения тугоплавкого инокулятора в расплаве. Проводя дискретизацию начальных и краевых условий по r , t и используя последнее рекуррентное соотношение с помощью ЭВМ, составив программу, можем получить значение C_i в узловых точках разностей сетки. Используя результаты численного счёта, можем определить время растворения инокулятора любого диаметра.

Таким образом, найденная с помощью экспериментальных данных и линейной модели зависимость $D(C)$ позволила создать математическую модель, более реально отражающую условия растворения тугоплавкого инокулятора в расплаве. Одно из применений проведенного расчёта состоит в следующем: используя выражение для коэффициента диффузии, полученного выше, мы можем решить задачу растворения инокуляторов произвольных начальных диаметров с произвольной начальной концентрацией хрома в них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириевский, Б. А. Определение времени расплавления гранул в расплаве / Б. А. Кириевский, В. Л. Черкасский // Суспензионное литьё: сб. науч. тр. – Киев: НПЛ, АН УССР, 1977. – С. 55-59.
2. Затуловский, В. В. Суспензионная разливка / В. В. Затуловский. – Киев: Наукова думка, 1981. – 260 с.
3. Гольдфарб, Э. М. Теплотехника металлургических процессов / Э. М. Гольдфарб. – М.: Металлургия, 1967. – 439 с.
4. Иваненко, В. Ф. Кинетика растворения тугоплавких инокуляторов в чугунах / В. Ф. Иваненко, С. Ю. Макаров, В. Н. Носов // Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа: тезисы докладов III Всесоюз. науч. конф. – Днепропетровск: ДМетИ, 1986. – С. 220-221.
5. Хомуецкая, С. И. Влияние микрохолодильников на перераспределение ликвирующих примесей / С. И. Хомуецкая // Суспензионное литьё. Т. 31. Вып. 15. – Горький: ГПИ, 1975. – С. 33-39.