

05.16.02)43)

Д 754

Министерство высшего и среднего специального
образования СССР

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

ДРОЗИН Александр Дмитриевич

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ЗАРОЖДЕНИЯ ПРОДУКТОВ
РАСКИСЛЕНИЯ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

Специальность 05.16.02 -
" Металлургия черных металлов "

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических
наук

Челябинск, 1976

Диссертационная работа выполнена на кафедре металлургии стали Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

Научный руководитель - профессор доктор технических наук Д.Я. ПОВОЛОЦКИЙ.

Официальные оппоненты: профессор доктор технических наук Д.Г. ГУРЕВИЧ;

доцент кандидат технических наук А.А. ЛЫКАСОВ.

Ведущее предприятие - Челябинский научно-исследовательский институт металлургии.

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 1976 г.,
в 15 час, на заседании специализированного совета К-597/3
по присуждению ученой степени кандидата технических наук в
Челябинском политехническом институте имени Ленинского
комсомола (454044, г. Челябинск, проспект В.И. Ленина, 76).

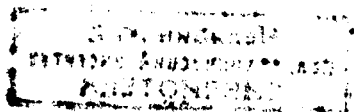
Автореферат разослан " _____ " _____ 1976 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

доцент, канд. техн. наук

О. Е. Локочов
08.05.76



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Раскисление стали является одним из важнейших процессов, определяющих ее качество. Состав, размеры и количество включений продуктов раскисления во многом определяются условиями зарождения новой фазы в момент присадки раскислителей и на последующих стадиях производства стали. Однако зарождение новой фазы при раскислении изучено недостаточно.

Цель работы. Теоретическое исследование термодинамических и кинетических закономерностей зарождения продуктов раскисления в жидком металле. Экспериментальное определение кинетических характеристик процесса.

Научная новизна. Исследована термодинамика зарождения продуктов раскисления в жидком железе. Получено выражение, позволяющее определять интенсивность образования зародышей в результате химического взаимодействия компонентов расплава. Предложена математическая модель процесса раскисления в капилляре, учитывающая расход реагентов на рост включений и позволяющая определять пересыщения при зарождении продуктов раскисления. Предложена методика расчета кинетических характеристик образования зародышей по экспериментальным данным при диффузионном раскислении железа.

Практическая значимость. По результатам исследований рассчитаны интенсивности зарождения продуктов раскисления алюминием, кремнием и титаном и построены графики, позволяющие определять концентрации кислорода и раскислителя, обеспечивающие определенную интенсивность зарождения. Предложенная методика расчетов может быть использована при раскислении железа любыми раскислителями.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на Второй всесоюзной научной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали. Челябинск, 1974г.

Публикация. Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях.

Объем работы. Диссертация изложена на 142 страницах машинописного текста и состоит из 4 глав с 4 таблицами, 5 рисунков, списка использованной литературы из 118 наименований.

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Проблема зарождения продуктов раскисления в течение последних лет привлекает к себе все большее внимание исследователей. Однако теория образования новой фазы применительно к раскислению стали разработана недостаточно. Большинство исследователей принимает, что критические зародыши состоят из чистых окислов раскислителей, в то время как образование зародыша, содержащего еще и закись железа, энергетически выгоднее. Ввиду недостаточного развития теории зарождения новой фазы при раскислении для определения интенсивности образования зародышей продуктов раскисления исследователи вынуждены использовать уравнения теории кристаллизации, не учитывающие особенности химического взаимодействия компонентов в расплаве.

Общепризнанным методом экспериментального определения пересыщений при зарождении продуктов раскисления является диффузионное раскисление в капилляре. Однако для определения концентрации реагентов в местах зарождения включений исследователи обычно пользуются уравнениями зарождения новой фазы при кристаллизации однородной жидкости и для упрощения математической модели - уравнениями свободной диффузии, не учитывающими расход реагентов на рост включений, что приводит к неточным результатам.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРОЖДЕНИЯ ПРОДУКТОВ РАСКИСЛЕНИЯ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

Термодинамика зарождения

При введении раскислителя в кислородсодержащее железо возможны реакции



с константами равновесия K_1 и K_2 соответственно. Считаем, что окислы обладают безграничной взаимной растворимостью. Изменение изобарно-изотермического потенциала системы при образовании зародыша из g молекул, долю x которых составляют R_mO_n , равно

$$\Delta G(g, x) = g[x(\mu_{(R_mO_n)} - m\mu_{[R]} - n\mu_{[O]}) + (1-x)(\mu_{(FeO)} - \mu_{[Fe]} - \mu_{[O]})] + zeg^{2/3}$$

где μ - химический потенциал, $\mu = \mu^{st} + RT \ln a$ (μ^{st} - стандарт-

ный химический потенциал, a - термодинамическая активность).

αg^3 - поверхностная энергия зародыша из g молекул.

Под зародышем мы здесь понимаем любое, не обязательно равновесное, образование новой фазы, а термином "молекулы" пользуемся лишь для указания размера и состава зародыша, не предполагая молекулярного, ионного или другого строения зародыша. Последнее выражение можно представить в виде

$$\Delta G(g, x) = -gkT [x \ln \epsilon_1 + (1-x) \ln \epsilon_2 - x \ln a_1 - (1-x) \ln a_2] + \alpha g^3, \quad (I)$$

где $\epsilon_1 = \frac{a_{Fe} \cdot a_{O_2}}{K_1}$, $\epsilon_2 = \frac{a_{FeO} \cdot a_{O_2}}{K_2}$ - пересыщения расплава реагентами, $a_1 = a_{Fe(ж)}$, $a_2 = a_{FeO}$.

При зарождении чистых окислов RmO_n и FeO соответствующие уравнения имеют вид

$$\Delta G(g, 0) = -gkT \ln \epsilon_2 + \alpha g^3, \quad (Ia)$$

$$\Delta G(g, 1) = -gkT \ln \epsilon_1 + \alpha g^3. \quad (Iб)$$

Считаем g и x непрерывными, а $a_1(x)$, $a_2(x)$, $\alpha(x)$ - дифференцируемыми на $[0, 1]$. Тогда функция $\Delta G(g, x)$, определяемая (I-Iб) непрерывна на $(0 < g < \infty; 0 < x < 1)$. С ростом g $\Delta G(g, x)$ может достичь максимума, а затем начать снижаться лишь для тех значений x , для которых

$$[x \ln \epsilon_1 + (1-x) \ln \epsilon_2 - x \ln a_1 - (1-x) \ln a_2] > 0 \quad (0 < x < 1) \quad \text{или}$$

$\ln \epsilon_1 > 0$ ($x=0$) или $\ln \epsilon_2 > 0$ ($x=1$). Обозначим объединение (в смысле теории множеств) интервалов, где это условие выполняется через $\cup A_i$. На $\cup A_i$ определены непрерывные функции $g_k(x)$ из уравнения $\frac{\partial \Delta G}{\partial g} = 0$ и $\Delta G(g_k(x), x)$,

определяющие размер критического зародыша и величину энергетического барьера для каждого значения $x \in \cup A_i$. Исследование показывает, что если A_i - внутренний интервал $[0, 1]$, то $\Delta G(g_k(x), x)$ принимает на нем минимальное значение во внутренней точке интервала. Если $x = 1 \in A_j$, то разность $\Delta G(g_k(1), 1) - \Delta G(g_k(1-\Delta x), 1-\Delta x)$ где $\Delta x > 0$, становится положительной для достаточной малых значений Δx . Следовательно, вблизи $x=1$ имеются точки, в которых энергетический барьер меньше. Поэтому $\Delta G(g_k(x), x)$ принимает наименьшее значение во внутренней точке A_j . Таким образом, $\Delta G(g_k(x), x)$ принимает наименьшее значение во внутренней точке $[0, 1]$, т.е. образование двухкомпонентного критического зародыша всегда выгоднее образования критических зародышей из чистого

оксида раскислителя или чистой закиси железа. Координаты критического зародыша находятся из системы

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial g} = 0, \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial x} = 0. \quad (2)$$

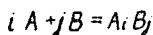
При фиксированном g $\Delta G(g, x)$, рассматриваемая как функция только x , имеет минимум во внутренней точке $x_k \in (0, 1)$, так как разности $\Delta G(g, \Delta x) - \Delta G(g, 0)$ и $\Delta G(g, 1 - \Delta x) - \Delta G(g, 1)$ (где $\Delta x > 0$) становятся отрицательными при малых Δx . $x_k(g)$ определяет энергетически выгодный состав зародыша размером g . Для $x = x_k(g)$ выполняется уравнение $\frac{\partial \Delta G}{\partial x} = 0$ и неравенство $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2} > 0$. В силу этого анализ выражения $\frac{d x_k(g)}{d g} = - \frac{\partial^2 \Delta G / \partial g \partial x}{\partial^2 \Delta G / \partial x^2}$ (если $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2} > 0$) с учетом (I) дает, что с уменьшением g зародыш стремится иметь состав, обеспечивающий минимальное значение \mathcal{E} . По мере роста состав смещается в сторону увеличения \mathcal{E} , стремясь к пределу, определяемому соотношением

$$\frac{a_1(x)}{a_2(x)} = \frac{\xi_1}{\xi_2}. \quad (3)$$

Более полный анализ показывает, что выводы остаются в силе, если для некоторых g $\frac{\partial^2 \Delta G(g, x_k(g))}{\partial x^2}$ равно нулю или не существует.

Кинетика зарождения

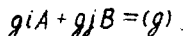
Пусть в жидкости L растворены реагенты A и B , между которыми возможна химическая реакция



с образованием нерастворимого продукта $A_i B_j$. Будем рассматривать зародыши из g молекул $A_i B_j$ как особые "молекулы" с химическим потенциалом

$\mu(g) = g \mu_{(g)} + \alpha g^{2/3} + kT \ln \frac{N(g)}{F}$,
 где $F = N_A + N_B + \sum N_g$ - общее число частиц в системе,
 N - число частиц данного сорта.

Реакция образования "молекул" (g) запишется в виде



При равновесии из равенства для химических потенциалов получаем

$$N(g) = F \exp\left[-\frac{\Delta G(g)}{kT}\right]. \quad (4)$$

где $\Delta G(g)$ - изменение свободной энергии системы при образовании зародыша из g молекул $A_i B_j$.

При равновесии системы переходы зародышей из класса (g) в класс $(g-1)$ взаимно уравновешены

$$p_{g-1} N_{g-1} = v_{(g)} N_g, \quad (5)$$

где p_{g-1} - константа скорости присоединения одной молекулы $A_i B_j$ к зародышу из $g-1$ молекулы, а $v_{(g)}$ - константа скорости удаления одной молекулы $A_i B_j$ от зародыша из g молекул.

В неравновесных условиях разность между числом частиц $(g-1)$, превращающихся в (g) , и числом частиц (g) , превращающихся в $(g-1)$, равна

$$I(g) = p_{g-1} f_{g-1} - v_{(g)} f_g,$$

где $f(g)$ - фактическое (не равновесное) число частиц (g) в системе. С учетом (5) последнее равенство запишется в виде

$$I(g) = p_{g-1} N_{g-1} \left[\frac{f_{g-1}}{N_{g-1}} - \frac{f_g}{N_g} \right] \quad (6)$$

или, переходя к функциям непрерывного аргумента, с учетом, что для стационарного процесса $\frac{dI}{dg} = 0$,

$$\frac{f(g)}{N(g)} = I \int_g^{g^*} \frac{dg}{p(g) \cdot N(g)}, \quad (7)$$

где g^* - число молекул в совершенно устойчивом зародыше.

Подставляя (4) в (7), разлагая $\Delta G(g)$ в ряд Тейлора в окрестности критического значения $g = g_k$ и учитывая, что для $g \ll g_k$ $\frac{f(g)}{N(g)} \rightarrow 1$, получим

$$I = F \cdot p(g_k) \sqrt{\frac{d}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{\Delta G(g_k)}{kT}\right]. \quad (8)$$

Присоединение молекулы $A_i B_j$ к зародышу (g) можно представить как присоединение к (g) элементарной частицы A и последующее присоединение остальных $i-1$ частиц A и j частиц B или как присоединение к (g) частицы B и последующее дополнение ее до молекулы $A_i B_j$. Если пренебречь обратными реакциями и считать, что процесс дополнения A или B

до молекулы совершается мгновенно, то $p(g)$ оказалась бы равной числу соударений A и B с поверхностью (g) в единицу времени. Поэтому согласно молекулярно-кинетической теории газов с поправками на энергию активации диффузии частиц в жидкости

$$p(g_k) < \omega(g_k) \left(N_A \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_A}} e^{-\frac{E_A}{kT}} + N_B \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_B}} e^{-\frac{E_B}{kT}} \right), \quad (9)$$

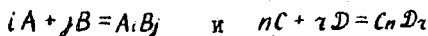
где $\omega(g_k)$ - площадь поверхности критического зародыша,

m - вес элементарной частицы,

E - энергия активации диффузии соответствующих частиц в жидкости.

Уравнение (9) определяет верхнюю границу $p(g_k)$.

Пусть в жидкости L находятся вещества A, B, C, D , между которыми возможны химические реакции

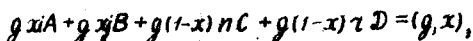


с образованием нерастворимых в жидкости продуктов $A_i B_j$ и $C_n D_r$, обладающих неограниченной взаимной растворимостью. Общее число частиц в системе равно $F = N_C + N_A + N_B + N_C + N_D + \sum_i \sum_j N_{ij}(x)$,

где x - доля $A_i B_j$ в зародыше. Химический потенциал "молекулы" (g, x) можно представить в виде

$$\mu(g, x) = g x \mu_{(A_i B_j)} + g(1-x) \mu_{(C_n D_r)} + \alpha g^{2/3} + kT \ln \frac{N(g, x)}{F},$$

где $\mu_{(A_i B_j)}$ и $\mu_{(C_n D_r)}$ - обычные химические потенциалы компонентов зародыша. Написав уравнение химической реакции образования "молекулы" (g, x)



из равенства для химических потенциалов получим

$$N(g, x) = F \exp \left[- \frac{\Delta G(g, x)}{kT} \right]. \quad (10)$$

Обозначим через $P_{1(g)}$ и $P_{2(g)}$ усредненные по составу константы скоростей присоединения к зародышу из g молекул соответственно молекул $A_i B_j$ и $C_n D_r$, а через $v_{1(g)}$ и $v_{2(g)}$ - константы скоростей обратных процессов. При равновесии

$$P_{1(g-n)} \sum_i N_{i(g-1, x)} = v_{1(g)} \sum_i N_{i(g, x)}, \quad P_{2(g-n)} \sum_i N_{i(g-1, x)} = v_{2(g)} \sum_i N_{i(g, x)}. \quad (11)$$

Увеличение количества зародышей класса g за счет присоединения к зародышам класса $g-1$ молекул $A_i B_j$ равно

$$I_1(g) = p_1(g-1) \sum_x f(g-1, x) - v_1(g) \sum_x f(g, x). \quad (12)$$

Если преобразовать (12) с учетом (11), перейти к функциям непрерывного аргумента, разложить $\Delta G(g, x)$ в ряд Тейлора в окрестности $g=g_*, x=x_*$ критического зародыша (для него $\frac{\partial \Delta G}{\partial g} = 0, \frac{\partial \Delta G}{\partial x} = 0$), то можно получить для стационарного процесса

$$I_1 = F \cdot (g_* + 1) \cdot p_1(g_*) \frac{\sqrt{\alpha \gamma + \beta^2}}{\gamma} \exp\left[-\frac{\Delta G(g_*, x_*)}{kT}\right]. \quad (13)$$

Здесь $\alpha = -\frac{\partial^2 \Delta G(g, x)}{\partial g^2}$, $\beta = \frac{\partial^2 \Delta G(g, x)}{\partial g \partial x}$, $\gamma = \frac{\partial^2 \Delta G(g, x)}{\partial x^2}$.

Аналогично увеличение количества зародышей за счет присоединения молекул $C_n D_1$ равно

$$I_2 = F \cdot (g_* + 1) \cdot p_2(g_*) \frac{\sqrt{\alpha \gamma + \beta^2}}{\gamma} \exp\left[-\frac{\Delta G(g_*, x_*)}{kT}\right].$$

Суммарная интенсивность зародышеобразования $I = I_1 + I_2$. Обозначим через $\eta = \frac{p_1(g_*) + p_2(g_*)}{\omega(g_*, x_*)}$. Тогда

$$I = F \cdot (g_* + 1) \cdot \omega(g_*, x_*) \cdot \eta \frac{\sqrt{\alpha \gamma + \beta^2}}{\gamma} \exp\left[-\frac{\Delta G(g_*, x_*)}{kT}\right], \quad (14)$$

причем аналогично (9)

$$\eta < \sqrt{\frac{kT}{2\pi}} \sum_{i=A,B,C,D} \frac{N_i}{\sqrt{m_i}} e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (15)$$

При зарождении продуктов раскисления алюминием, титаном и кремнием в жидком железе при 1600°C верхняя граница в соответствии с (15) составляет примерно $4 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ ПРИ ЗАРОЖДЕНИИ ПРОДУКТОВ РАСКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕМ, ТИТАНОМ И КРЕМНИЕМ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

Опыты проводили по методу раскисления в капилляре. Кислородсодержащее железо расплавляли в узкой алуцидовой пробирке и при 1600°C сверху опускали пруток сплава раскислителя. Через определенное время расплав быстро охлаждали и из полученного образца изго-

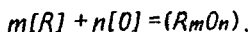
тавливали продольный микрошлиф, по которому определяли концентрацию и размеры включений и протяженность зоны раскисления.

Для математического описания процесса введем координатную ось Oz вдоль направления диффузии раскислителя, причем $Z = 0$ соответствует плоскость контакта. Пусть в момент времени t зона включений распространилась на расстояние ξ от плоскости контакта. На участках $Z < 0$ и $Z > \xi(t)$ включений нет, и справедливы уравнения свободной диффузии реагентов

$$\frac{\partial C_{Rz}}{\partial t} = D_{Rz} \frac{\partial^2 C_{Rz}}{\partial Z^2}, \quad \frac{\partial C_{Oz}}{\partial t} = D_{Oz} \frac{\partial^2 C_{Oz}}{\partial Z^2}, \quad (16)$$

где C_{Rz} и C_{Oz} - молярные концентрации реагентов
 D_{Rz} и D_{Oz} - коэффициенты диффузии.

На участке $0 < Z < \xi$ реагенты расходуются на рост включений по реакции



Если выделить объем расплава, имеющий форму прямого цилиндра с образующей, параллельной оси Z , высотой ΔZ и площадью основания ΔS за время Δt , составить уравнения баланса масс реагентов и перейти к пределам при $\Delta Z \rightarrow 0$, $\Delta S \rightarrow 0$, $\Delta t \rightarrow 0$, можно получить уравнения реактивной диффузии реагентов

$$\frac{\partial C_{Rz}}{\partial t} = D_{Rz} \frac{\partial^2 C_{Rz}}{\partial Z^2} - \rho m \frac{\partial V}{\partial t}, \quad \frac{\partial C_{Oz}}{\partial t} = D_{Oz} \frac{\partial^2 C_{Oz}}{\partial Z^2} - \rho n \frac{\partial V}{\partial t}. \quad (17)$$

Здесь V - суммарный объем включений, находящихся в единице объема расплава,

ρ - молярная плотность включения,

m и n - стехиометрические коэффициенты.

Для определения $\frac{\partial V}{\partial t}$ считаем, что плотности потоков реагентов на поверхность включения задаются законами

$$q'_{Rz} = \nu_{Rz} (C_{Rz} - C'_{Rz}), \quad q'_{Oz} = \nu_{Oz} (C_{Oz} - C'_{Oz}), \quad (18)$$

где C'_{Rz} и C'_{Oz} - равновесные концентрации реагентов,

ν_{Rz} и ν_{Oz} - коэффициенты массопередачи реагентов, которые мы будем считать постоянными для всех включений данного расплава.

Составим уравнение баланса расхода кислорода и увеличения объема включения за время Δt и перейдем к пределам при $\Delta t \rightarrow 0$, что позволит получить

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\nu_{CO}}{\rho n} \frac{K_f}{3V} (C_{CO} - C_{CO}^0),$$

где r - приведенный радиус включения,

K_f и K_v - коэффициенты формы включения для площади поверхности и объема.

Если все включения в данном микрообъеме зародились одновременно в момент t_0 , то $\frac{\partial V}{\partial t} = N \cdot 3V r^2 \frac{dV}{dt}$ или

$$\frac{\partial V}{\partial t} = N \left(\frac{\nu_{CO}}{\rho n} \right)^3 \frac{1}{3^3} (C_{CO} - C_{CO}^0) \left[\int_{t_0}^t (C_{CO} - C_{CO}^0) dt \right]^2, \quad (19)$$

где N - концентрация включений в данном микрообъеме. Для определения C_{CO}^0 учтем, что

$$(C_{CO}^0)^m \cdot (C_{CO}^0)^n = K_1, \quad (20)$$

где K_1 - константа равновесия реакции раскисления, и считая, что $\frac{\nu_{FeO}}{\nu_{CO}} = \frac{D_{FeO}}{D_{CO}}$, из (18) получаем

$$\frac{D_{FeO} (C_{FeO} - C_{FeO}^0)}{D_{CO} (C_{CO} - C_{CO}^0)} = \frac{m}{n}. \quad (21)$$

Образование к концу времени изотермической выдержки на фронте зоны раскисления, находящемся на расстоянии ξ^* от плоскости контакта, включений свидетельствует, что создались пересыщения $\varepsilon_1 = \varepsilon_1^*$ по окислу раскислителя и $\varepsilon_2 = \varepsilon_2^*$ по закиси железа, достаточные для зарождения продуктов раскисления. Принимаем, что в любом микрообъеме расплава при достижении пересыщением ε_1 величины ε_1^* одновременно зарождаются нематаллические включения с концентрацией N , постоянной для всего расплава, и в дальнейшем зарождения включений в данном месте не происходит. Таким образом, координата фронта включений ξ в момент t определяется уравнением

$$\xi(\xi(t), t) = \frac{[C_{CO}(\xi(t), t)]^m [C_{FeO}(\xi(t), t)]^n}{K_1} = \varepsilon_1^*, \quad (22)$$

причем для $z > \xi(t)$ $\varepsilon(z, t) < \varepsilon_1^*$.

Протяженность зоны раскисления к концу эксперимента ξ^* и средняя по длине зоны раскисления величина объема включений, приходящегося на единицу объема металла, V^* устанавливаются экспериментально на микрошлифе образца. Соответствующие уравнения записываются в виде

$$\xi(\tau^*) = \xi^*, \quad (23)$$

$$\frac{1}{\xi^*} \int_0^{\xi^*} V(z, \tau^*) dz = V^*, \quad (24)$$

Уравнения (16, 17, 19-24), дополненные краевыми условиями и условиями непрерывности C_{Ti} и C_{O} в точках $Z=0$ и $Z=\xi(\tau)$ образуют замкнутую систему, которая для каждого эксперимента решалась численными методами на ЦВМ "М-222". С целью проверки правильности математической модели был рассчитан ряд промежуточных данных и построены графики зависимостей концентраций реагентов, пересыщений и объемов включений от времени и расстояния до плоскости контакта.

Для алюминия, кремния и титана средние значения ξ_i^* оказались равными соответственно $7,38 \cdot 10^8$; $18,16$; $23,69$; а ξ_i^* - соответственно $0,391$; $0,340$; $0,203$. По этим данным с использованием формул (14, 15) были рассчитаны верхние границы интенсивностей образования зародышей продуктов раскисления. Получили следующие значения $I, \text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$: $7,52 \cdot 10^{31}$; $4,22 \cdot 10^{29}$; $1,50 \cdot 10^{15}$ соответственно. На основании этого можно сделать вывод, что наиболее удаленные от плоскости контакта продукты раскисления титаном, которые видны на микрошлифе, образовались не при изотермической выдержке, а в процессе охлаждения и кристаллизации расплава. При охлаждении и затвердевании расплава вследствие снижения константы равновесия реакции раскисления и ликвационных явлений возможно увеличение размеров включений и увеличение их количества, причем наибольшее развитие эти процессы получают при раскислении титаном. Определение ξ_i^* и V^* в твердом образце, естественно, дает завышенные значения этих величин. Расчеты на ЦВМ "М-222" показали, что увеличение ξ^* и V^* приводит к снижению соответствующего значения ξ_i^* , а ξ_i^* изменяется мало. Следовательно, фактическое значение пересыщения ξ_i при зарождении продуктов раскисления выше ξ_i^* , которое может рас-

смагиваться как нижняя граница фактического пересыщения при зарождении включений.

Для получения верхних границ ε_1 и ε_2 использовали уравнения свободной диффузии реагентов.

$$C_{101} = \frac{C_{101}^0}{2} \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{D_{101}t}}, \quad C_{101} = \frac{C_{101}^0}{2} \left(1 + \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{D_{101}t}} \right),$$

где C_{101} и C_{101}^0 - исходные концентрации реагентов.

Считая $D_{101} = D_{102} = D$ и обозначая $\operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{Dt}} = y$, $\frac{(C_{101}^0)^m (C_{102}^0)^n}{K_1} = \varepsilon_1^0$, получим

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_1^0}{2^{\frac{m+n}{m+n}} (1-y)^m y^n} \quad (25)$$

Из исследования (25) вытекает, что при $y = \frac{n-m}{n+m}$ ε_1 достигает максимума, равного

$$\varepsilon_1^M = \varepsilon_1^0 \frac{m^m n^n}{(m+n)^{m+n}} \quad (26)$$

В качестве максимального значения ε_2 в эксперименте может быть принята величина

$$\varepsilon_2^M = \frac{C_{101}^0}{K_2} \quad (27)$$

где K_2 - константа равновесия закиси железа с расплавом.

Для алюминия, кремния и титана получены значения ε_1^M , равные $5.06 \cdot 10^{10}$, 146, 1400 и ε_2^M , равные 0.469, 0.430, 0.215 соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЗАРОЖДЕНИЯ ПРОДУКТОВ РАСКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕМ, ТИТАНОМ И КРЕМНИЕМ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

Практическая ценность экспериментального определения критических пересыщений в значительной мере снижается тем, что, если установлено зарождение включений при пересыщениях $\varepsilon_1 = \varepsilon_1^*$ и $\varepsilon_2 = \varepsilon_2^*$, то неизвестно, будут ли зарождаться включения при $\varepsilon_1 < \varepsilon_1^*$, но $\varepsilon_2 > \varepsilon_2^*$ или $\varepsilon_1 > \varepsilon_1^*$, но $\varepsilon_2 < \varepsilon_2^*$, не говоря уже об определении интенсивности зародышеобразования. По-видимому, больший интерес представляет определение коэффициента η в (14), зная который

можно рассчитывать интенсивность образования зародышей для любых концентраций реагентов.

Определение границ коэффициента η

Верхняя граница, равная $4 \cdot 10^{25}$, была установлена теоретически. Для определения нижней границы по (14) рассчитали значения $I(\xi_1^*, \xi_2^*)/\eta$ для максимальных пересыщений ξ_1^* и ξ_2^* . Средняя интенсивность образования зародышей в эксперименте определялась как $I_{cp} = N^*/\tau^*$, где N^* - средняя по длине зоны раскисления концентрация включений. Так как $I(\xi_1^*, \xi_2^*) > I_{cp}$ то уравнение

$$\left[\frac{I(\xi_1^*, \xi_2^*)}{\eta} \right] \eta = \frac{N^*}{\tau^*}$$

определяет нижнюю границу η . Для раскисления кремнием и титаном получены значения $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ и $3,06 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Для продуктов раскисления алюминием определить N^* не удалось в связи со сложной формой включений.

Для граничных значений η были построены графики (см. рис. I) изоинтенсивности для различных значений I . Графики позволяют для заданной концентрации одного реагента (например, кислорода) определить границы концентрации другого реагента (например, раскислителя), обеспечивающей нужную интенсивность образования зародышей.

Математическая модель раскисления в капилляре для определения коэффициента η

Ивляясь по своему физическому смыслу скоростью гетерогенной химической реакции, коэффициент η при изменении концентраций реагентов должен изменяться в значительно меньшей степени, чем экспонентный член в (14). Это дает право считать η в первом приближении постоянной для данного раскислителя величиной.

С целью определения η была разработана математическая модель более полно, чем выше рассмотренная, учитывающая особенности раскисления в капилляре. В частности, концентрация вклю-

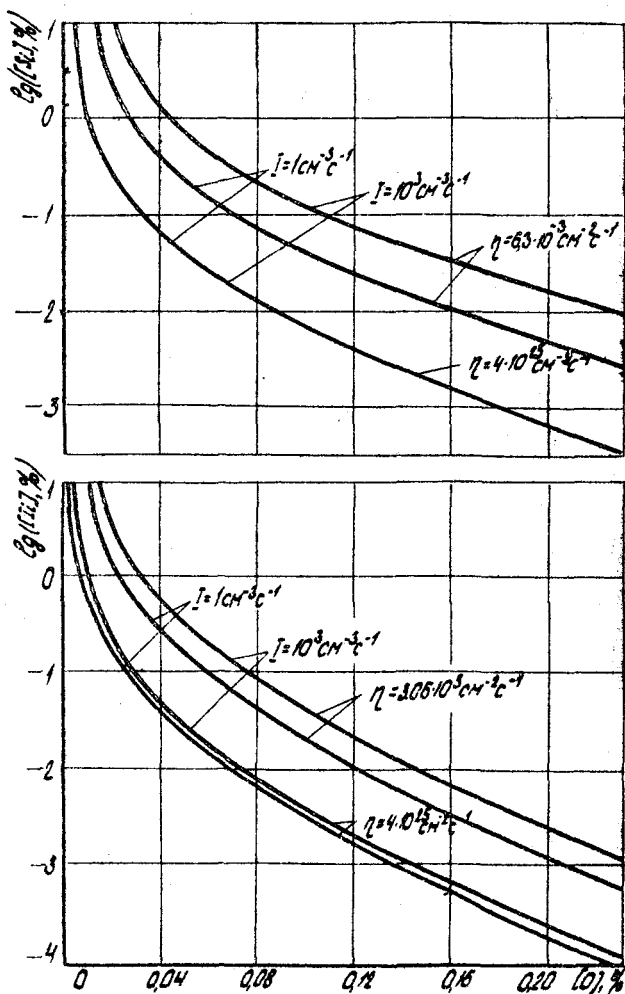


Рис. I. Интенсивность зарождения продуктов раскисления железа кремнием и титаном при 1600°C при граничных значениях η

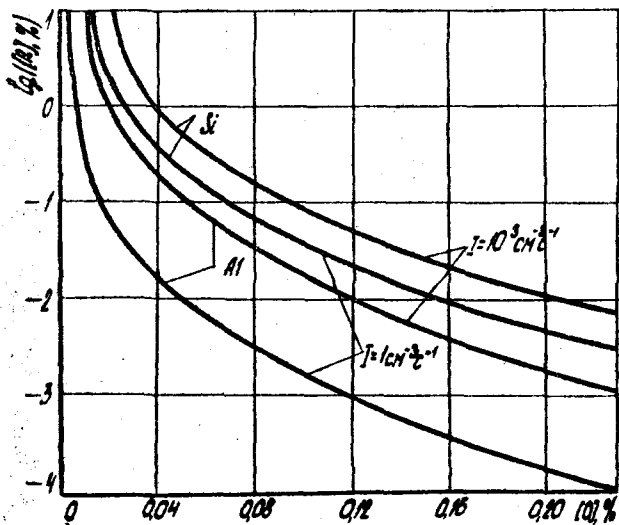


Рис.2. Интенсивность зарождения продуктов раскисления железа алюминием и кремнием при 1600°C

чений N не считалась постоянной, а определялась в соответствии с (14) уравнением

$$\frac{\partial N}{\partial t} = F \cdot (g_k + 1) \cdot \omega(g_k, x_k) \eta \frac{\sqrt{\Delta f + \beta^2}}{\delta} \exp\left[-\frac{\Delta G(g_k, x_k)}{RT}\right]. \quad (28)$$

При определении $\frac{\partial V}{\partial t}$ в (17) необходимо учитывать не только рост включений, но и увеличение их количества. В результате $\frac{\partial V}{\partial t}$ определяется системой уравнений

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{V_{tol}}{\rho n} P(C_{tol} - C'_{tol}), \quad (29)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{V_{tol}}{\rho n} \frac{2\delta f^2}{3V} Q(C_{tol} - C'_{tol}), \quad (30)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{V_{tol}}{\rho n} \frac{\chi_f}{3V} N(C_{tol} - C'_{tol}), \quad (31)$$

где P и Q — промежуточные величины, определяемые уравнениями (30, 31). P равна сумме площадей поверхностей включений в единице объема расплава, а Q — сумме радиусов включений в единице объема расплава.

Уравнение (23) заменяется формулой

$$N(\xi^*, t^*) = N_m, \quad (32)$$

причем для $z > \xi^*$ $N(z, t^*) < N_m$,

где N_m — максимальная концентрация включений, при которой их практически невозможно увидеть в микроскоп вследствие малой вероятности попадания включений в плоскость шлифа.

Система уравнений (16, 17, 20, 21, 24, 28–32), дополненная краевыми условиями, замкнута и может быть решена численными методами. Решение проводили на ЦВМ "М-222". С целью проверки правильности математической модели были рассчитаны промежуточные значения и построены графики зависимостей концентраций реагентов, перешнений, объема и концентрации включений от времени и расстояния до плоскости контакта. Получены значения η равные $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ для раскисления алюминием и $5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ для раскисления кремнием. В случае раскисления титаном даже при $\eta = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ расчетный фронт включений не достигает ξ^* . Причина заключается, по-видимому, в значительном выделении продуктов

раскисления при охлаждении и затвердевании расплава.

Для раскисления алюминием и кремнием были построены графики интенсивности образования зародышей (см. рис. 2). Графики дают возможность определять интенсивности зарождения продуктов раскисления при различных концентрациях реагентов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована термодинамика и кинетика зарождения продуктов раскисления в жидком железе.
2. При неограниченной взаимной растворимости компонентов зародыша образование двухкомпонентных критических зародышей определенного состава всегда энергетически выгоднее образования однокомпонентных зародышей.
3. Для первоначально возникших зародышей минимального размера энергетически выгодно иметь состав, обеспечивающий наименьшее значение коэффициента межфазной энергии \mathcal{E} . По мере роста зародышей энергетически выгодный состав их смещается в сторону увеличения \mathcal{E} , стремясь к пределу, определяемому пересечениями по обоим компонентам.
4. Первоначально возникающие зародыши продуктов раскисления в жидком железе обогащены закисью железа, по мере роста они обогащаются окислом раскислителя, причем выросшее включение может состоять из практически чистого оксида раскислителя.
5. Получены выражения интенсивности образования однокомпонентных и двухкомпонентных зародышей в результате химического взаимодействия компонентов раствора.
6. Предложен метод расчета верхней и нижней границ коэффициента η , характеризующего скорость роста критических зародышей и позволяющего рассчитывать интенсивность зарождения продуктов раскисления в жидком железе.
7. Разработана магнетическая модель концентрационных условий раскисления в капилляре, учитывающая расход реагентов на рост включений.
Предложенная модель дает возможность определить пересечения при образовании продуктов раскисления в случае, если известна протяженность зоны включений, выделившихся при изотермической

- выдержке и размеры включений к концу изотермической выдержки.
8. Предложена методика расчета нижней и верхней границ пересыщения при зарождении продуктов раскисления в жидком железе по данным экспериментов, выполненных по методу раскисления в капилляре.
 9. Предложена математическая модель, позволяющая определять величину коэффициента η в выражении интенсивности образования зародышей по результатам экспериментов, выполненных по методу раскисления в капилляре.
 10. Экспериментально и теоретически определены значения коэффициентов η при зарождении продуктов раскисления в жидком железе при 1600°C . Соответствующие значения η равны $5.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ для раскисления алюминием, $5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ для раскисления кремнием и находятся в пределах $3.06 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ для раскисления титаном.
 11. По полученным значениям η построены графики интенсивностей образования зародышей продуктов раскисления, позволяющие определять концентрации реагентов, необходимые для обеспечения нужной интенсивности образования зародышей.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1. Дрозин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Математическая модель концентрационных условий зарождения и роста включений в жидком железе при встречной диффузии реагентов. В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Груды ЧПИ, №163. Челябинск, 1975, с.45-53.
2. Дрозин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. и др. Экспериментальное определение концентрационных условий зарождения продуктов раскисления железа титаном и кремнием. В сб. "Вопросы производства и обработки стали". Груды ЧПИ, №163. Челябинск, 1975, с.54-63.
3. Дрозин А.Д., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я. Химическое пересыщение расплава железа кислородом и раскислителем в момент образования оксидов титана и кремния. Тезисы докладов на Второй всесоюзной научной конференции "Современные проблемы электрометаллургии стали". Челябинск, 1974, с.61-62.