

11. G.Reiter, K.Schwerdtfeger.Characteristics of Entrainment at Liquid/Liquid Interfaces Due to Rising Bubbles // ISIJ International. – 1994. - Vol.32.-№.1.-p.57-65

Надійшла до редакції 08.10.2010

Рецензент канд. техн.наук, доц. Є.В. Штепан

© Смірнов О.М., Сафонов В.М., Проскуренко Д.В., 2010

УДК 669.046: 621.745.435

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ РАСПЛАВА В КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ МНЛЗ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА

Построена математическая модель поведения вводимых в кристаллизатор МНЛЗ дисперсных частиц, позволяющая оценить их исходные размеры, обеспечивающие растворение частиц до размеров центров кристаллизации в пределах кристаллизатора. Определены оптимальные фракции порошков модификаторов, которые составили: 1-5 мкм для TiN; 10-40 мкм для ZrN; 200-250 мкм для VN.

Ключевые слова: непрерывная разливка, порошок модификатора, TiN, ZrN, VN, математическое моделирование

Введение

Для улучшения структурных характеристик литого металла широко применяют модификаторы второго рода – твёрдые тугоплавкие частицы, вводимые в расплав для получения мелкозернистой структуры, при этом более значимый эффект достигается при введении ультрадисперсных порошков (УДП), частицы которых соизмеримы с размером зародыша кристаллизации (десятки нанометров). Такой способ модифицирования используется в основном при разливке металла в слитки и производстве литых изделий. Однако, так как существенная доля качественной стали производится с применением непрерывной разливки, значительный интерес представляет исследование модифицирования непрерывнолитой заготовки путём ввода в кристаллизатор МНЛЗ дисперсных порошков тугоплавких металлов [1, 2]. Технологии получения и ввода наноразмерных УДП сложны и затратны, что существенно ограничивает их применение. Поэтому представляется целесообразным изучение возможности использования более крупных частиц, способных при вводе в кристаллизатор растворяться и становиться, при достижении расплавом температуры затвердевания, дополнительными зародышами образующихся кристаллитов, повышая тем самым эффективность модифицирования.

Цель работы

Цель настоящего исследования - разработка математической модели растворения вводимых частиц до размеров центров кристаллообразования в кристаллизаторе МНЛЗ и определение на ее основе оптимальных технологических параметров модифицирования.

Основная часть

При введении частиц модификатора (инокулятора) в расплав металла, вследствие разности плотности расплава и частицы, имеет место их всплытие (если плотность частицы меньше плотности расплава) либо опускание (если плотность частицы больше плотности расплава). Частицы модификаторов (нитриды и карбиды титана, ванадия, циркония, кремния) имеют меньшую плотность, чем расплав и, следовательно, они будут всплывать. При этом также имеет место растворение частиц в расплаве. В силу того, что вводимая в расплав частица в рассматриваемом случае крупнее эффективного центра кристаллизации, размер которого составляет десятки нанометров, необходимо, чтобы она растворилась, но не полностью а именно до этого размера к моменту начала затвердевания. Если частица успеет всплыть на поверхность, то она уйдёт в шлак, так и не став подложкой для роста кристаллитов.

Время растворения частиц от радиуса r_0 до радиуса r_k в условиях постоянной температуры определяется уравнением (1) [3]:

$$\tau_p = \frac{A \cdot \rho_{\text{ч}} \cdot (r_0^2 - r_k^2)}{2 \cdot M \cdot D \cdot (C_{\text{max}} - C_0)} \quad (1)$$

где τ_p – время растворения от r_0 до r_r , с; A – атомная масса одного из компонентов соединения; $\rho_{\text{ч}}$ – плотность частиц, $\text{кг}/\text{м}^3$; r_0 – исходный радиус вводимых частиц, м; r_r – желаемый конечный радиус вводимых частиц, м; M – молекулярная масса растворимого вещества; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; C_{max} – равновесная концентрация растворяемого компонента в расплаве (достигается в слое на поверхности растворимой частицы), $\text{кг}/\text{м}^3$; C_0 – концентрация растворимого компонента в жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Время всплывания частиц сферической формы на высоту h , исходя из формулы Стокса и закона Архимеда, определяется уравнением (2) [4]:

$$\tau_{\text{в}} = \frac{9}{2} \cdot \frac{h \cdot \eta}{r^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_{\text{ч}})} \quad (2)$$

где $\tau_{\text{в}}$ – время всплывания частицы на высоту h , с; $9/2$ – коэффициент формы для сферической частицы; h – высота, на которую всплывает частица, за время $\tau_{\text{в}}$, м; η – динамическая вязкость расплава, $\text{Па} \cdot \text{с}$; r – радиус частицы, м; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; ρ_p – плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\rho_{\text{ч}}$ – плотность частиц, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Уравнение (2) предполагает наличие постоянного радиуса частицы. Специфика рассматриваемой задачи такова, что частица, находясь в расплаве растворяется, следовательно, радиус её изменяется. Таким образом, примем радиус частицы в выражении (2) приближённо равным среднему радиусу частицы при растворении её от r_0 до r_k . Подставляя в выражение (2) усреднённое значение радиуса в период растворения получаем:

$$\tau_{\text{ср.}} = \frac{18 \cdot h \cdot \eta}{g \cdot (r_0 + r_k)^2 \cdot (\rho_p - \rho_{\text{ч.}})} \quad (3)$$

Предположим, что металл в кристаллизаторе движется со скоростью $v_{\text{ср.}}$, кристаллизатор имеет высоту h , частицы модификатора вводятся в него на некоторой глубине таким образом, что расстояние до верхнего края кристаллизатора составляет h_1 , расстояние до нижнего края кристаллизатора составляет h_2 .

Для растворимой частицы средняя скорость v_l её всплытия на высоту h равна отношению h/v_l и с учетом формулы (3) равна:

$$v_l = \frac{g \cdot (r_0 + r_k)^2 \cdot (\rho_p - \rho_{\text{ч.}})}{18 \cdot \eta} \quad (4)$$

Результирующая скорость движения частицы относительно кристаллизатора будет равняться разности скорости всплытия частицы v_l и скорости движения металла в кристаллизаторе $v_{\text{ср.}}$:

$$v = \frac{g \cdot (r_0 + r_k)^2 \cdot (\rho_p - \rho_{\text{ч.}})}{18 \cdot \eta} - v_{\text{ср.}} \quad (5)$$

Если значение скорости, определяемое по уравнению (5) больше нуля – частица всплывает вверх, если меньше нуля – частица уходит вслед за металлом, если равна нулю – неподвижна. Следовательно, время прохождения частицей расстояния h в данном случае будет равно:

$$\tau = \frac{h}{\left| \frac{g \cdot (r_0 + r_k)^2 \cdot (\rho_p - \rho_{\text{ч.}})}{18 \cdot \eta} - v_{\text{ср.}} \right|} \quad (6)$$

Следует отметить, что приведенная выше модель является достаточно грубым приближением, так как радиус частицы при расчёте ее скорости и времени всплытия принимается усреднено постоянным. Как следует из уравнения (1), изменение размера частица во времени нелинейно, следовательно, чем больше разница между начальным и конечным размером, то есть чем для большего периода времени производятся вычисления, тем менее точными будут расчёты.

Для установления более точного характера перемещения растворяющихся частиц в движущемся расплаве решим данную задачу методом конечных разностей [5]. Для этого нами был составлен нижеследующий алгоритм. Вначале задаётся исходный размер частицы в некоторой исходной

нулевой точке кристаллизатора. Затем рассчитывается изменение радиуса частицы за счёт растворения за некоторый малый период времени на основании выражения (1). Потом рассчитываем средний радиус частицы за этот период времени, и рассчитываем перемещение частицы в расплаве за тот же период на основании выражения (6), рассчитываем h_i , при этом r_0 – радиус частицы в начале периода, а r_k – радиус частицы в конце периода. Затем опять рассчитываем изменение радиуса частицы уже нового радиуса (конечного в прошлом периоде) за следующий малый период времени и снова рассчитываем перемещение за этот период. Затем определяем суммарное перемещение. И так до тех пор, пока частица не растворится до размеров центра кристаллизации, либо не покинет кристаллизатор. Чем меньше шаг по времени, тем точнее расчёт. Для реализации данного расчёта нами была написана программа на языке Delphi. Результаты расчёта для каждого шага автоматически сохранялись в файл Microsoft Excel и по ним строились графики.

Предположим, что скорость движения металла в кристаллизаторе составляет 1 м/мин или 0,017 м/с, высота кристаллизатора 1 м. Температура расплава в кристаллизаторе порядка 1520°C. Размер центра кристаллизации 20 нм [6].

В качестве примера, на основе вышеописанной модели построен график зависимости относительного перемещения частицы нитрида ванадия (h) от её начального размера (d_0) в процессе растворения до размеров центра кристаллизации в движущемся расплаве (рис.1).

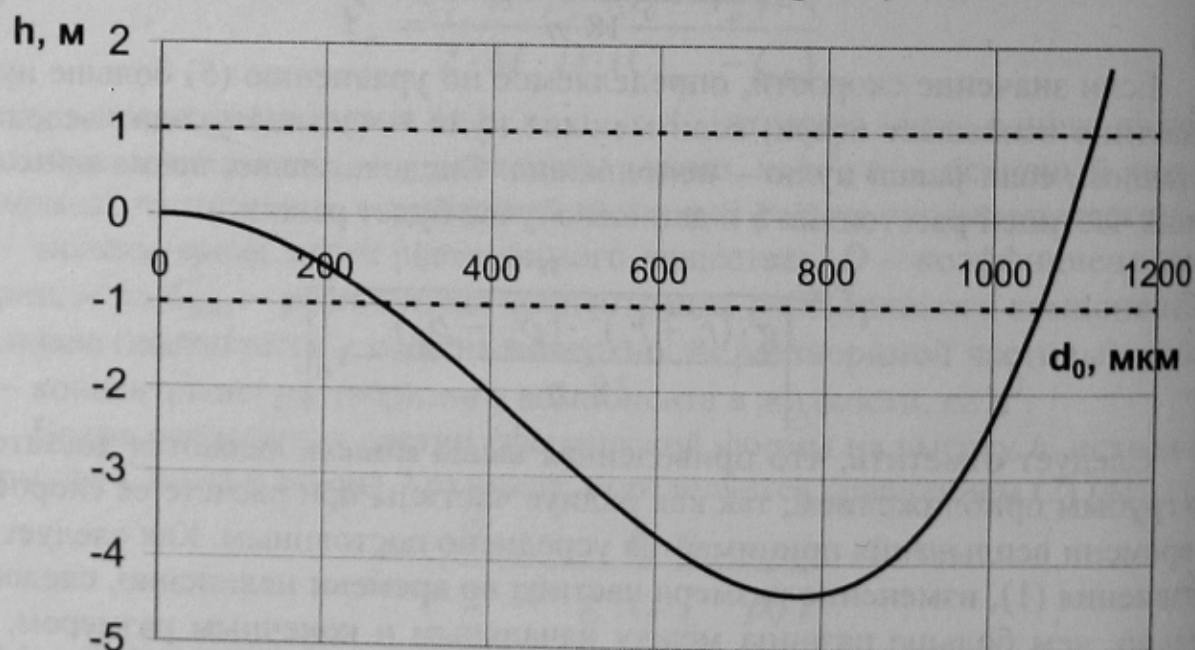


Рисунок 1 – Зависимость высоты (h) относительно точки введения, в которой происходит растворение частицы VN до размеров центра кристаллизации в движущемся расплаве, от её начального диаметра (d_0).

Пунктиром обозначена глубина кристаллизатора (1 м). Знак «-» - частица уходит вниз, знак «+» - частица всплывает вверх. Как видно из рис. 1, существует два интервала исходных размеров частиц, способных остаться в пределах кристаллизатора при их растворении до размеров центра кристаллизации: это частицы с размерами менее 280 мкм и с размерами 1050 - 1120 мкм. Другие области практического значения не имеют. Рассмотрим физический смысл подобного хода кривой. Достаточно мелкие частицы успеют раствориться, будучи несомыми потоком расплава вниз и, в силу своих мелких размеров, такие частицы практически не «сопротивляются» потоку (скорость всплывания у них и в стоячем расплаве, как следует из формулы Стокса, крайне низка, намного меньше, чем скорость металла в кристаллизаторе). Более крупные частицы уже не успевают раствориться до момента выхода из кристаллизатора.

По мере возрастания размера частицы, сопротивление потоку металла за счёт выталкивающей силы, действующей на частицу, возрастает. Следовательно, результирующая скорость движения частицы в нижнюю часть кристаллизатора падает, а время пребывания частицы в расплаве возрастает. При определённом размере оно возрастает на столько, что его хватает на то, чтобы даже крупная частица успела раствориться. Для частиц ещё большего размера выталкивающая сила становится настолько большой, что превосходит силу, действующую на частицу со стороны движущегося расплава, и частица будет всплывать вверх. Частицы больше некоторого размера будут всплывать так быстро, что не будут успевать раствориться до размеров центра кристаллизации к моменту всплывания их до верхнего края кристаллизатора и, таким образом, они просто уйдут в шлак. Основываясь на вышеприведенных представлениях, проведём анализ растворения дисперсных частиц нитридов различных металлов при их вводе в кристаллизатор МНЛЗ.

В качестве примера на рис.2 представлена зависимость высоты нахождения (относительно нижнего края кристаллизатора) частицы VN с начальным диаметром 100 мкм от времени. Графики построены в Microsoft Excel по результатам расчётов с использованием разработанной компьютерной программы. Считаем, что высота кристаллизатора составляет 1 м, частицы вводятся на глубине 0,5 м (место ввода выбрано для возможности рассмотрения характера растворения частиц при их перемещении вверх и вниз). Как видно из рис.2, частицы VN размером 100 мкм растворяются достаточно быстро (≈ 9 с) и за это время успевают переместиться примерно на 0,15 м. Перемещение частиц происходит вниз, вслед за расплавом. Характер изменения положения частицы в кристаллизаторе носит практически линейный характер, и обусловлено оно главным образом течением расплава, фактор воздействия на частицу выталкивающей силы в данном случае крайне незначителен вследствие малого размера частицы.

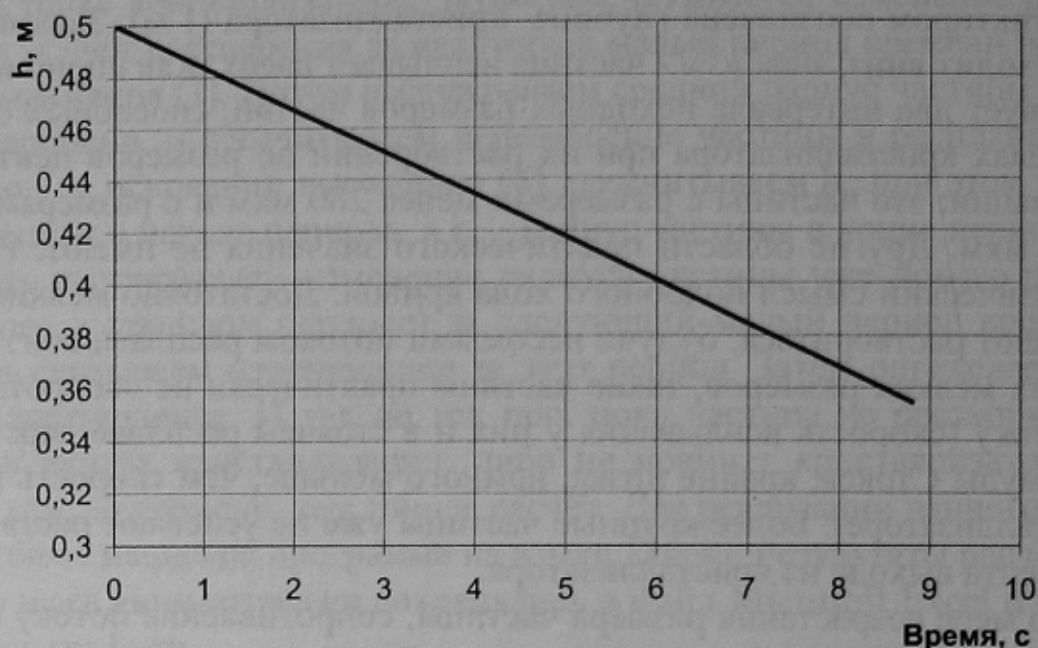


Рисунок 2 – Зависимость положения (высоты нахождения) частицы VN размером 100 мкм от времени (с момента введения до момента растворения или выхода за пределы кристаллизатора).

Как показали расчёты по разработанной модели, частицы размером от 20 до 500 мкм, имеют схожий характер перемещения. Скорость перемещения практически постоянная во времени (линейный характер зависимости), что говорит о крайне малом влиянии выталкивающей силы на характер движения частицы. Частицы размером 500...1000 мкм имеют нелинейную зависимость перемещения во времени. Они вначале всплывают вверх, а затем опускаются вниз, но так и не успевают раствориться до размеров центров кристаллизации внутри кристаллизатора.

Частицы VN диаметром 1070 мкм уйдут в покровный шлак через 36,5 с от момента введения. Это противоречит данным графика рис. 1, свидетельствующим, что такие частицы должны раствориться до размеров центров кристаллизации в пределах кристаллизатора. Разрешение этого противоречия состоит в следующем. Если в расчетах не ограничиваться размерами кристаллизатора, то частицы VN размером 1070 мкм в расплаве стали, движущемся со скоростью 1 м/мин вначале всплывут на высоту ~4,7 м от точки введения, а затем начнут опускаться и растворятся на высоте ~0,32 м от точки их введения. Высота ~0,32 м сопоставима с размерами кристаллизатора, поэтому из рис.1 создаётся иллюзия, что частицы такого размера могут растворяться в пределах кристаллизатора. Поскольку, реальные размеры кристаллизаторов значительно меньше тех, которые могли бы обеспечить растворение подобных и более крупных частиц VN за счёт движения вначале вверх, а потом вниз, использование их для модифицирования (создания дополнительных центров кристаллизации) не имеет смысла. Дисперсные частицы модификаторов следует вводить в верхней части

кристаллизатора и размер их должен быть таким, чтобы они успевали раствориться до размеров центров кристаллизации во время нахождения внутри кристаллизатора.

Из обобщения результатов анализа графиков (рис.1,2) и расчетов по разработанной компьютерной программе следует, что для обеспечения растворения частиц до размеров центров кристаллизации на достаточных расстояниях от места ввода (равномерное распределение в объеме расплава внутри кристаллизатора), целесообразно использовать частицы нитрида ванадия с диаметром 200...250 мкм. Чем больше размер частиц, тем ниже они опустятся к моменту растворения до размеров зародышей кристаллизации. Частицы, имеющие диаметр выше указанных пределов, не успевают, находясь в кристаллизаторе, раствориться до требуемых размеров. Частицы нитрида ванадия меньших размеров (~50...100 мкм) растворяются быстро (секунды и доли секунды) и успевают переместиться лишь на крайне малые расстояния от места введения, что существенно снижает их эффективность, как центров объемной кристаллизации.

Аналогично вышеприведенному исследованию процесса растворения нитрида ванадия, нами по разработанной модели проведены расчеты для дисперсных порошков нитрида титана и нитрида циркония, вводимых в кристаллизатор МНЛЗ на глубину 0,2 м.

В случае TiN, оптимальный исходный размер частиц, обеспечивающий их растворение до размеров центров кристаллизации, составил 1...5 мкм. Более крупные частицы не успевают раствориться до выхода металла из кристаллизатора (или незначительно позже) до нужного размера, более мелкие растворяются слишком быстро. Столь существенная разница в оптимальных исходных размерах между TiN и VN обусловлена тем, что нитрид титана растворяется значительно медленнее, следовательно, время существования мелких частиц больше.

В случае ZrN учитывалось, что его плотность незначительно превосходит плотность расплава низколегированной стали, т.е. он будет постепенно тонуть даже в спокойном расплаве. Оптимальный исходный размер частиц, согласно проведенным расчетам, составил 10...40 мкм.

Разброс между минимальным и максимальным оптимальными значениями обусловлен необходимостью равномерного модифицирования расплава по объёму, что обеспечивается способностью частиц разного диаметра растворяться до размеров центров кристаллизации, опустившись на различную глубину. Следует отметить, что чем крупнее вводимые частицы, тем большая масса модификатора потребуется для образования достаточного количества центров кристаллизации. Вследствие этого металл оказывается в большей степени легирован, что не всегда желательно и, кроме того, удорожает продукцию. Поэтому целесообразнее применение тех модификаторов, которые эффективны при использовании в виде более мел-

кодисперсных порошков. Из приведенных примеров, это нитрид титана, в меньшей степени – нитрид циркония.

Выводы

Таким образом, предложена математическая модель растворения вводимых в кристаллизатор МНЛЗ тугоплавких частиц, на основе которой определены их исходные оптимальные размеры. Для эффективного модифицирования расплава стали в кристаллизаторе целесообразно использовать порошковые модификаторы: нитрида титана фракцией 1...5 мкм, нитрида циркония фракцией 10...40 мкм, нитрида ванадия фракцией 200...250 мкм, вводимые под шлак в верхней части кристаллизатора. Наиболее приемлемым, из исследованных модификаторов, представляется нитрид титана, обладающий минимальным размером частиц, вследствие чего требуется меньшая их масса для обеспечения образования того же количества новых центров кристаллизации, по сравнению с нитридами ванадия и циркония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Деревянко И. В. Кинетическая модель взаимодействия карбида кремния с железом углеродистым расплавом / И. В. Деревянко, А. В. Жаданос, М. И. Гасик // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2006.- №3. - С. 30 – 32.
4. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. – М. Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – 702 с.
5. Гулд Х. Компьютерное моделирование в физике. / Х. Гулд, Я. Тобочник. – М.: «Мир», 1990. - Ч.1. – 349 с.
6. Неймарк В.Е. Модифицированный стальной слиток / В. Е. Неймарк. – М.: Металлургия, 1977. – 200 с.

Поступила в редакцию 16.09.2010

Рецензент д-р техн. наук, проф. В.П.Горбатенко

© Троцан А.И., Каверинский В.В., Бродецкий И.Л.,
Сорока В.А., Титов В.В., 2010