

- UKRNTEK, 2002. - 186 p. (Rus.)
3. Utilization of dusts and slags in black metallurgy / A.I. Tolochko, V.I. Slavin, Y.M. Suprun, R.M. Khayrutdinov. Chelyabinsk: Metallurgy, 1990. - 152 p. (Rus.)
  4. Andon'ev S.M. Dusts and gases of enterprises of black metallurgy / S.M. Andon'ev, O.I. Filip'ev. - M.: Metallurgy, 1973. - 198 p. (Rus.)
  5. Shapiro K.A. Graphite from wastes of blast-furnace production /K.A. Shapiro - M.; L.: Gos-geologoizdat, 1941. - 60 p. (Rus.)
  6. Shkavro V.G. Investigation of blast-furnace graphite of // Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya. - 1964. - № 11. - pp.29-33. (Rus.)
  7. Gurov N.I., Fedotov A.A. Resources of iron-graphite wastes and efficiency of their use // Labour Productivity and economy of financial resources in metallurgy. M., 1973. - V.78. - pp. 39-47. (Rus.)
  8. Maslov V.A. Morphology and microstructure of particles of iron-graphite metallurgical wastes / V.A. Maslov, L.A. Trofimova, Y.P. Pustovalov // Visnik Priazovsk state technical university: scientific transactions. - Mariupol, 2002. V. №12. - pp.71 - 75. (Rus.)
  9. Maslov V.A. Structural-morphological and electrophysical characteristics of disperse iron-graphite metallurgical wastes / V.A. Maslov, L.A. Trofimova, L.A. Dan of // Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya. - 2009. - №7. - pp. 43 - 47. (Rus.)
  10. Diagnostics of metallic powders / V.Y. Bulanov, L.I. Kvater, T.V. Dolgal' and others. - M.: Science, 1983. - 278 p. (Rus.)
  11. Metallic powders and powder-like materials: reference book / B.N.Babich, E.V.Ver-shinina, V.A. Glebov and others; under red. Y.V. Levinsky. - M.: EKOMET, 2005. - 520 p. (Rus.)

Рецензент: А.М. Скребцов  
д-р техн. наук, проф. ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 10.10.201

УДК 621.745.435:62-932.2

©Троцан А.И.<sup>2</sup>, Каверинский В.В.<sup>3</sup>, Бродецкий И.Л.<sup>4</sup>, Карликова Я.П.<sup>5</sup>

### ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ МОДИФИКАТОРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕГО ДЕЙСТВИЯ В РАСПЛАВЕ

*Показана возможность увеличения в 2,0 - 5,0 раз (в зависимости от типа модификатора) числа образующихся дополнительных центров кристаллизации при равномерном распределении вводимых частиц внутри фракции по сравнению с нормальным. Установлено, что наиболее эффективными модификаторами второго рода являются дисперсные порошки: NbN - 1...3 мкм; TiN - 1...3 мкм; TiC - 1...5 мкм.*

**Ключевые слова:** *растворение, модифицирование, дисперсные порошки, расплав, кристаллизация, конечноразностное моделирование.*

**Троцан А. И., Каверинський В. В., Бродецький І. Л., Карлікова Я.П. Вплив розподілу і розмірів часток модифікатору на ефективність його дії у розплаві.** *Показана можливість збільшення у 2,0 – 5,0 разів (в залежності від типу модифікатору) числа утворюваних додаткових центрів кристалізації при рівномірному розподілі часток, що вводяться, всередині фракції у порівнянні з нормальним. Встановлено, що найбільш ефективними модифікаторами другого роду є дисперсні порошки: NbN - 1...3 мкм; TiN - 1...3 мкм; TiC - 1...5 мкм.*

**Ключові слова:** *розчинення, модифікування, дисперсні порошки, розплав, кристалізація, скінченорізносне моделювання.*

<sup>2</sup> д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Мариуполь

<sup>3</sup> вед. інженер, Інститут проблем матеріалознавства НАН України, г. Київ

<sup>4</sup> канд. техн. наук, ст. научн. співробітник, Інститут проблем матеріалознавства НАН України, г. Київ

<sup>5</sup> канд. техн. наук, асистент, Приазовський державний технічний університет, г. Мариуполь

*A.I. Trotsan, V.V. Kaverinskiy, I.L. Brodeckyy, J.P. Karlikova. Influence of distribution and of the modifier particles sizes on efficiency of its effect in the melt. The possibility in 2.0 – 5.0 times (depending on modifier type) increase in the number of the generating additional crystallization centres in case of uniform distribution of particles of fraction in comparison with normal was shown. . The most effective modifiers of the second kind from disperse powder are determined: NbN - 1...3 microns; TiN - 1...3 microns; TiC - 1...5 microns.*

**Keywords:** *dissolution, modifying, disperse powders, melt, crystallization, finite-different modelling.*

**Постановка проблеми.** Повышение эффективности модифицирования литейных сплавов дисперсными порошками тугоплавких малорастворимых соединений (модификаторами второго рода), вводимых в расплав для получения мелкозернистой структуры, представляет важную задачу [1,2]. Одним из аспектов её решения может быть учёт влияния вида распределения (равномерное или нормальное) частиц внутри вводимой фракции модификатора на их количество, сохраняющееся в охлаждающемся жидком металле и способное образовывать дополнительные центры кристаллизации и определение на этой основе оптимальных технологических параметров процесса.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Ранее в работе [3] нами рассмотрены особенности поведения в расплаве стали порошков тугоплавких соединений и показана динамика изменения количества частиц модификатора в ходе растворения с учётом их исходного разброса по размерам. При этом распределение вводимых частиц по размерам полагалось нормальным. На основе проведенных исследований определялись рациональные параметры модифицирования (размер частиц, их общая масса и температура ввода). Однако дополнительные анализы показали, что функция распределения частиц по размерам также меняется в ходе их растворения. Поэтому изучение характера её изменения (эволюции распределения), а также влияния различного исходного распределения (нормального или равномерного) вводимых в расплав частиц на эффективность модифицирования представляет определённый интерес, чему и посвящена настоящая работа. Учитывая, что в работах [3,4] использовались достаточно малые массы модификатора, а увеличение массы может существенно замедлить процесс растворения частиц и, как следствие, увеличить время их жизни, то в данной статье нами рассматриваются относительно большие массы модификатора, близкие (но меньшие) к необходимым для установления равновесия между твёрдыми частицами и расплавом.

**Цель статьи** – анализ влияния фракционного состава и характера распределения вводимых частиц модификатора на их поведение в расплаве до начала и в ходе кристаллизации для повышения эффективности модифицирования.

**Изложение основного материала.** Рассмотрим характер изменения распределения по размерам частиц TiN, TiC, NbN, NbC, ZrN, широко используемых в качестве модификаторов второго рода. Для описания процесса применялась конечноразностная математическая модель и специально разработанная для её обчёта компьютерная программа, представленные ранее в работе [3] и дополненные модулем вывода информации об изменении во времени функции распределения частиц по размерам.

Кратко, сущность модели можно описать следующим образом. Интервал варьирования разбивался на небольшие интервалы с усреднено одинаковым размером частиц и их количеством, соответственно функции распределения. Процесс разбивался на временные шаги, в течение каждого из которых, принимая параметры среды неизменными, вычислялось изменение размеров частиц в каждой группе за счёт их растворения с учетом определения меняющихся во времени параметров системы (температура, текущая и равновесная концентрации вводимых элементов в расплаве, вязкость, коэффициенты диффузии). Затем, приняв начальные условия равными конечным из предыдущего интервала, переходили к следующему временному шагу и вновь проводили расчёты до тех пор, пока вычисления не покажут растворение частиц из последнего интервала. Данные о размере и количестве частиц, а также об изменениях параметров среды на каждом шаге по времени выводились в файл результатов расчётов. Кроме того, выводилась информация об изменении распределения частиц по размерам с поправкой на изменение и возникающую неравномерность ширины интервалов. Для реализации алгоритма нами была

написана програма на языкe Delphi-10. Массу частиц для каждого распределения принимаем одинаковой в пределах рассматриваемого соединения, начальную температуру расплава прием  $\sim 1535^{\circ}\text{C}$ . Скорость охлаждения до температуры ликвидуса  $0,7$  град./с, ниже температуры ликвидуса  $0,1$  град./с, так как выделяющаяся теплота кристаллизации существенно замедляет охлаждение. Температуры ликвидуса и солидуса автоматически вычисляются соответствующей подпрограммой написанной нами программы (аппроксимация линий диаграммы Fe-C). Таким образом, температура ликвидуса низкоуглеродистой ( $0,08...0,10\%$  C) стали, принимаемая в расчётах, составляет  $\sim 1530...1532^{\circ}\text{C}$ . При расчётах интервал варьирования размеров разбивался на 250 малых интервалов, шаг по времени был принят  $0,01$  с (для NbC  $0,005$  с, так как процесс его растворения идёт значительно быстрее). Это позволило обеспечить точность расчётов и плавность кривых, а также проследить растворение наиболее мелкой составляющей фракции, длящейся доли секунды и с высокой степенью точности учесть её влияние на поведение более крупных частиц.

Следует отметить, что при условии одной и той же массы и плотности частиц при одинаковом интервале варьирования по размерам общее количество частиц при нормальном и равномерном распределении их по размерам будет различным. Это связано с тем, что при равномерном распределении количество крупных частиц значительно больше, чем при нормальном (где преобладают средние размеры), а вес крупных частиц больше (пропорционально кубу их радиуса). Поэтому меньшее количество частиц средних размеров и большее количество мелких частиц не компенсируют массового перевеса крупных. Следовательно, при одной и той же массе и интервале варьирования размеров, общее количество частиц, распределённых нормально, будет больше, чем частиц распределённых равномерно.

В качестве примера на рис.1 приведены графики, описывающие характер изменения распределения частиц TiN с начальными размерами  $1...2$  мкм в ходе их растворения в расплаве низкоуглеродистой стали на различных этапах процесса (начальное состояние, через 1, 5, 10 с). Распределение дано в абсолютных значениях (количество частиц в группе). В случае нормального распределения (рис.1 а) максимум с ходом растворения смещается в сторону более крупной в данный момент составляющей.

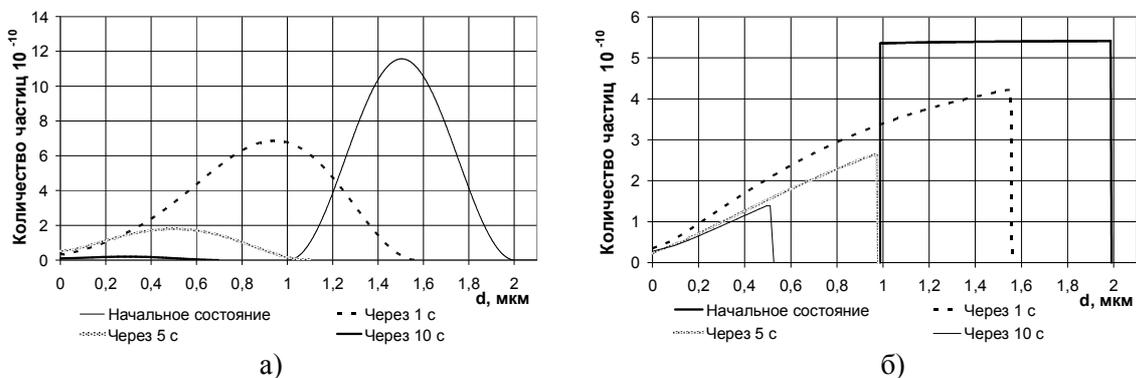


Рис. 1 – Изменение фракционного состава во времени при растворении частиц TiN с исходным размером  $1...2$  мкм для случаев нормального (а) и равномерного (б) распределения

Сама кривая смещается влево (размер всех частиц уменьшается). Максимум на кривой распределения по ходу растворения становится более расплывчатый и менее выраженный. Равномерное исходное распределение частиц в ходе растворения переходит в близкое к трапециидальному (рис.1б). Ввиду более интенсивного растворения мелкой фракции, её доля оказывается меньшей. При этом абсолютное значение количества частиц наиболее мелкой в текущий момент фракции мало изменяется по сравнению с установившимся через 1 секунду значением. На кривой в ходе растворения появляется выраженный максимум, соответствующий наибольшему в текущий момент размеру. Сравнивая рис.1а и рис.1б можно отметить, что в случае исходного равномерного распределения количество частиц, сохраняющихся через 5 и особенно через 10 секунд значительно больше, чем при нормальном (выражается площадями под кривыми).

Данный эффект более заметен на рис.2, где приведен характер изменения количества час-

тиц в расплаве при исходном нормальном и равномерном распределениях.

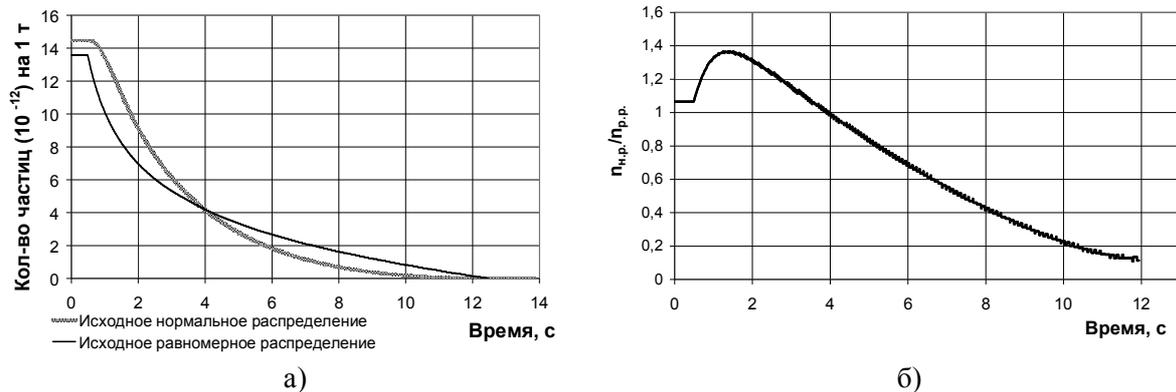


Рис. 2 – Характер изменения количества частиц TiN (фракция 1...2 мкм) в тонне расплава в процессе растворения (а); соотношение между количеством частиц, существующих в данный момент времени при исходном нормальном ( $n_{н.р.}$ ) и равномерном ( $n_{р.р.}$ ) распределениях (б)

Из рис. 2а видно, что время растворения порошка TiN фракцией 1...2 мкм, как в случае нормального, так и в случае равномерного распределения частиц по размерам различается незначительно. Согласно проведенным расчётам, это время составляет 13,8 с для исходного равномерного распределения и 12,4 с для нормального, но ход процесса заметно различается. Так, в случае исходного равномерного распределения, как уже отмечалось выше, в конечный период сохраняется значительно большее количество частиц. Например, через 10 с в случае исходного равномерного распределения в расплаве сохраняются  $8,18 \cdot 10^{11}$  частиц, тогда как в случае исходного нормального распределения это количество составляет  $1,87 \cdot 10^{11}$  – то есть, в 4,3 раза меньше. В начальный же момент, напротив, растворение равномерно распределенной фракции идёт более интенсивно, следовательно, в первые секунды хода процесса большее количество частиц будет находиться в расплаве в случае их нормального распределения. Подобные эффекты объясняются тем, что в случае равномерного распределения у нас имеется большее количество крупной и мелкой составляющей, чем при нормальном распределении, в котором преобладает средняя составляющая. Поэтому на графиках мы видим более интенсивное убывание количества частиц за счёт исчезновения мелкой составляющей (которой в случае равномерного распределения больше, а значит и уменьшение общего числа частиц при её полном растворении выражено сильнее) и более медленное убывание исходно крупной составляющей, растворение которой было дополнительно замедленно за счёт уменьшения градиента концентраций в период растворения мелких частиц (доля этой фракции в случае равномерного распределения больше, следовательно, и убывание менее интенсивное).

На рис. 2б представлено отношение количества частиц, находящихся в расплаве через определённое время, при исходном нормальном распределении ( $n_{н.р.}$ ) к количеству частиц, находящихся в расплаве через то же время при исходном равномерном распределении ( $n_{р.р.}$ ), из которого видно, что вначале количество частиц в случае исходного нормального распределения будет больше. Это преимущество увеличивается в течении 1-й секунды достигая максимума (почти в 1,4 раза больше), затем начинает снижаться. Через примерно 4 секунды количество частиц, находящихся в расплаве будет одинаковым независимо от начального распределения. Во весь оставшийся период (более чем 2/3 от времени жизни частиц) количество частиц находящихся в расплаве в случае равномерного исходного распределения будет больше, чем для случая исходного нормального. По мере хода процесса преимущество исходно равномерного распределения становится всё более значительным и через ~12 секунд составляет более 5 раз.

Наличие максимума на графике (рис.2б) объясняется убыванием в первые моменты количества частиц, обусловленном растворением наиболее мелкой составляющей. В случае исходного равномерного распределения, количество наиболее мелких частиц значительно больше, чем при нормальном распределении. Следовательно, уменьшение количества частиц в случае исходного равномерного распределения будет интенсивнее. В то же время, растворившиеся в первый момент наиболее мелкие частицы сильнее повысят концентрации титана и азота в рас-

плаве в том из случаев, когда их было больше, т. е. при исходном равномерном распределении, что приведёт к более существенному снижению градиента концентрации элементов растворимых соединений между поверхностью частиц и расплавом. Следствием этого является снижение интенсивности растворения и замедление убывания частиц за его счёт. Далее сказывается также переход к исчезновению частиц средних фракций. Их в значительной мере больше в случае нормального распределения. Таким образом, растворение частиц того же начального среднего размера в случае исходного нормального распределения ведёт к значительно большей потере количества частиц и, кроме того, по указанным выше причинам (большему градиенту концентраций) происходит быстрее. На графике (рис.2б) это отражено как снижение преимущества нормального распределения (возрастающего в первые моменты) и переход к преимуществу исходного равномерного распределения.

Как показали расчеты, выполненные для различных соединений при помощи написанной нами программы, вышеописанные закономерности справедливы и для других фракций и типов порошковых модификаторов. Данные об общем времени жизни частиц и о количестве частиц, находящихся в расплаве через 1, 5, 10, 15, 20, 30 секунд, а также в начальный момент для различных модификаторов приведены в таблице. Масса модификатора выбиралась близкой (но не превышающей) массы, доводящей концентрации элементов растворяемого соединения до значений, равновесных с твёрдым нитридом или карбидом (чтобы предотвратить коагуляцию, но при этом значительно продлить «время жизни» частиц).

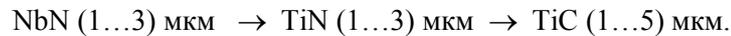
Таблица

Время жизни и изменение количества частиц в расплаве в ходе растворения для разных модификаторов с учетом характера распределения частиц по размерам внутри фракции

Тип модификатора	Масса модификатора, кг/т	Размер частиц	Распределение по размерам	Время жизни частиц, с	Количество частиц, находящихся в расплаве через указанное время								
					Момент ввода	1 сек.	5 сек.	10 сек.	15 сек.	20 сек.	30 сек.		
TiN	0,12	1...2	Нормальное	0,51–13,82	1,45·10 <sup>13</sup>	1,34·10 <sup>13</sup>	2,80·10 <sup>12</sup>	1,87·10 <sup>11</sup>	0	0	0		
			Равномерное	0,48–13,41	1,36·10 <sup>13</sup>	1,01·10 <sup>13</sup>	3,32·10 <sup>12</sup>	8,18·10 <sup>11</sup>	0	0	0		
		1...3	Нормальное	0,41–36,55	5,79·10 <sup>12</sup>	5,52·10 <sup>12</sup>	2,23·10 <sup>12</sup>	8,75·10 <sup>11</sup>	3,65·10 <sup>11</sup>	1,37·10 <sup>11</sup>	6,36·10 <sup>9</sup>		
			Равномерное	0,40–26,48	5,09·10 <sup>12</sup>	3,99·10 <sup>12</sup>	1,82·10 <sup>12</sup>	9,77·10 <sup>11</sup>	5,05·10 <sup>11</sup>	2,64·10 <sup>11</sup>	0		
		2...4	Нормальное	1,87–18,39	1,51·10 <sup>12</sup>	1,51·10 <sup>12</sup>	1,08·10 <sup>12</sup>	2,66·10 <sup>11</sup>	1,03·10 <sup>11</sup>	0	0		
			Равномерное	1,83–17,33	1,41·10 <sup>12</sup>	1,41·10 <sup>12</sup>	8,13·10 <sup>11</sup>	3,61·10 <sup>11</sup>	9,66·10 <sup>10</sup>	0	0		
		1...5	Нормальное	0,37–31,80	1,34·10 <sup>12</sup>	1,31·10 <sup>12</sup>	7,32·10 <sup>11</sup>	3,05·10 <sup>11</sup>	1,15·10 <sup>11</sup>	3,17·10 <sup>10</sup>	4,49·10 <sup>7</sup>		
			Равномерное	0,38–27,01	1,09·10 <sup>12</sup>	9,27·10 <sup>11</sup>	5,24·10 <sup>11</sup>	3,01·10 <sup>11</sup>	1,74·10 <sup>11</sup>	8,91·10 <sup>10</sup>	0		
		TiC	0,20	1...2	Нормальное	0,39–21,99	2,07·10 <sup>13</sup>	1,77·10 <sup>13</sup>	4,50·10 <sup>12</sup>	1,17·10 <sup>12</sup>	2,04·10 <sup>11</sup>	4,72·10 <sup>9</sup>	0
					Равномерное	0,38–22,77	1,94·10 <sup>13</sup>	1,30·10 <sup>13</sup>	4,82·10 <sup>12</sup>	2,47·10 <sup>12</sup>	1,20·10 <sup>12</sup>	4,06·10 <sup>11</sup>	0
1...3	Нормальное			0,32–54,41	8,28·10 <sup>12</sup>	7,48·10 <sup>12</sup>	2,82·10 <sup>12</sup>	1,29·10 <sup>12</sup>	6,81·10 <sup>11</sup>	3,75·10 <sup>11</sup>	1,09·10 <sup>11</sup>		
	Равномерное			0,30–39,41	7,27·10 <sup>12</sup>	5,24·10 <sup>12</sup>	2,35·10 <sup>12</sup>	1,34·10 <sup>12</sup>	8,57·10 <sup>11</sup>	5,52·10 <sup>11</sup>	1,78·10 <sup>11</sup>		
2...4	Нормальное			1,54–32,36	2,45·10 <sup>12</sup>	2,45·10 <sup>12</sup>	1,72·10 <sup>12</sup>	7,46·10 <sup>11</sup>	3,07·10 <sup>11</sup>	9,98·10 <sup>10</sup>	6,59·10 <sup>9</sup>		
	Равномерное			1,49–29,15	2,30·10 <sup>12</sup>	2,30·10 <sup>12</sup>	1,28·10 <sup>12</sup>	7,11·10 <sup>11</sup>	4,20·10 <sup>11</sup>	2,35·10 <sup>11</sup>	0		
1...5	Нормальное			0,30–60,55	2,18·10 <sup>12</sup>	2,10·10 <sup>12</sup>	1,14·10 <sup>12</sup>	5,57·10 <sup>11</sup>	3,12·10 <sup>11</sup>	1,83·10 <sup>11</sup>	5,03·10 <sup>10</sup>		
	Равномерное			0,25–55,95	1,77·10 <sup>12</sup>	1,44·10 <sup>12</sup>	8,08·10 <sup>11</sup>	5,02·10 <sup>11</sup>	3,60·10 <sup>11</sup>	2,65·10 <sup>11</sup>	1,47·10 <sup>11</sup>		
NbN	0,36			1...2	Нормальное	0,37–14,23	2,60·10 <sup>13</sup>	2,21·10 <sup>13</sup>	4,44·10 <sup>12</sup>	3,99·10 <sup>11</sup>	0	0	0
					Равномерное	0,35–10,85	2,44·10 <sup>13</sup>	1,61·10 <sup>13</sup>	4,98·10 <sup>12</sup>	6,78·10 <sup>11</sup>	0	0	0
		1...3	Нормальное	0,33–34,90	1,04·10 <sup>13</sup>	9,49·10 <sup>12</sup>	3,48·10 <sup>12</sup>	1,37·10 <sup>12</sup>	5,39·10 <sup>11</sup>	1,10·10 <sup>11</sup>	5,44·10 <sup>9</sup>		
			Равномерное	0,30–63,25	9,61·10 <sup>12</sup>	6,69·10 <sup>12</sup>	3,02·10 <sup>12</sup>	1,79·10 <sup>12</sup>	1,27·10 <sup>12</sup>	8,92·10 <sup>11</sup>	5,29·10 <sup>11</sup>		
		2...4	Нормальное	1,62–57,25	3,25·10 <sup>12</sup>	3,25·10 <sup>12</sup>	2,46·10 <sup>12</sup>	1,27·10 <sup>12</sup>	7,16·10 <sup>11</sup>	4,28·10 <sup>11</sup>	1,33·10 <sup>11</sup>		
			Равномерное	1,55–43,80	3,06·10 <sup>12</sup>	3,06·10 <sup>12</sup>	1,78·10 <sup>12</sup>	1,06·10 <sup>12</sup>	7,26·10 <sup>11</sup>	4,88·10 <sup>11</sup>	2,26·10 <sup>11</sup>		
		1...5	Нормальное	0,31–63,74	2,81·10 <sup>12</sup>	2,71·10 <sup>12</sup>	7,63·10 <sup>11</sup>	4,35·10 <sup>11</sup>	2,60·10 <sup>11</sup>	1,58·10 <sup>11</sup>	1,01·10 <sup>11</sup>		
			Равномерное	0,30–72,45	2,29·10 <sup>12</sup>	1,85·10 <sup>12</sup>	1,06·10 <sup>12</sup>	6,68·10 <sup>11</sup>	4,83·10 <sup>11</sup>	3,59·10 <sup>11</sup>	2,20·10 <sup>11</sup>		
		NbC	1,7	1...2	Нормальное	<0,01–0,05	1,76·10 <sup>14</sup>	0	0	0	0	0	0
					Равномерное	<0,01–0,04	1,65·10 <sup>14</sup>	0	0	0	0	0	0
1...3	Нормальное			0,005–0,105	7,04·10 <sup>13</sup>	0	0	0	0	0	0		
	Равномерное			0,005–0,100	6,18·10 <sup>13</sup>	0	0	0	0	0	0		
5...8	Нормальное			0,225–0,715	2,21·10 <sup>12</sup>	0	0	0	0	0	0		
	Равномерное			0,225–0,720	2,14·10 <sup>12</sup>	0	0	0	0	0	0		
2...10	Нормальное			0,035–1,14	2,44·10 <sup>12</sup>	1,08·10 <sup>9</sup>	0	0	0	0	0		
	Равномерное			0,035–1,15	1,98·10 <sup>12</sup>	1,39·10 <sup>11</sup>	0	0	0	0	0		
ZrN	2,0			1...2	Нормальное	0,02–0,16	1,53·10 <sup>14</sup>	0	0	0	0	0	0
					Равномерное	0,02–0,15	1,44·10 <sup>14</sup>	0	0	0	0	0	0
		1...5	Нормальное	0,02–1,09	1,70·10 <sup>13</sup>	1,37·10 <sup>10</sup>	0	0	0	0	0		
			Равномерное	0,02–1,06	1,38·10 <sup>13</sup>	4,14·10 <sup>11</sup>	0	0	0	0	0		
		2...8	Нормальное	0,09–2,81	3,78·10 <sup>12</sup>	1,37·10 <sup>12</sup>	0	0	0	0	0		
			Равномерное	0,09–2,63	3,17·10 <sup>12</sup>	1,27·10 <sup>12</sup>	0	0	0	0	0		
		1...10	Нормальное	0,02–4,48	2,56·10 <sup>12</sup>	1,18·10 <sup>12</sup>	0	0	0	0	0		
			Равномерное	0,02–4,31	1,94·10 <sup>12</sup>	8,92·10 <sup>11</sup>	0	0	0	0	0		

Из анализа таблицы видно, что при исходном равномерном распределении частиц внутри вводимой фракции модификатора, их количество, сохраняющееся в расплаве в конечный период значительно больше, чем при нормальном. При этом, максимальное время жизни частиц чаще оказывается несколько больше в случае их нормального исходного распределения, однако это преимущество, как правило, незначительно и практически не заметно, вследствие относительно малого количества сохраняющихся в конечный период частиц. Таким образом, при исходном равномерном распределении частиц следует ожидать более эффективного действия модификатора, так как частиц, сохранённых к периоду интенсивно идущей кристаллизации ока-

зывается больше и, следовательно, центров кристаллизации может быть создано больше. Оптимальные модификаторы второго рода, которые позволяют получить максимальное число частиц в расплаве, способных становиться дополнительными центрами кристаллизации, по мере убывания их эффективности можно расположить в ряд:



Ранее, в [5] нами было показано, что для того чтобы обеспечить эффективное модифицирование расплава при непрерывной разливке порошковые мелкодисперсные модификаторы необходимо вводить непосредственно в верхней части кристаллизатора под покровный шлак, что обусловлено достаточно малым временем жизни мелких частиц. Однако такой способ ввода сложно обеспечить технологически в условиях производства. Такие модификаторы как TiN и TiC, и, особенно, NbN обеспечивают достаточно долгое время жизни частиц (до 1 минуты и более) являясь достаточно труднорастворимыми соединениями. Поэтому они (в частности NbN) могут использоваться не только для модифицирования металла в небольших отливках, но и при модифицировании на МНЛЗ, путём введения их посредством порошковой проволоки, подаваемой в зону стопора промежуточного ковша. В общем случае, для достижения большего модифицирующего эффекта, мелкодисперсные порошки предпочтительнее вводить в отливки максимально близко к моменту начала кристаллизации, так как время жизни наиболее мелкой фракции достаточно мало (доли секунды). Тем не менее, даже если ввод произведен за 15 секунд до начала интенсивного зародышеобразования и кристаллизации, к моменту их начала может быть сохранено до  $10^{11} \dots 10^{12}$  частиц на тонну расплава [6], что достаточно для измельчения структуры, учитывая тот факт, что в период активно идущей кристаллизации вероятность образования зародыша введённой частицей достаточно высока, то есть именно эти частицы в первую очередь будут становиться центрами кристаллизации [7].

Выбор оптимального размера фракции дисперсных порошков достаточно сложен. С одной стороны, более мелких частиц узкой фракции оказывается значительно (на порядок) больше. С другой стороны, более крупные частицы, особенно в сочетании с мелкими (выполняющими роли замедлителя растворения) существуют в расплаве до нескольких раз дольше и с большей вероятностью образуют центры кристаллизации (но с большей же вероятностью образуют и включения) [7]. Таким образом, при возможности ввода частиц перед самым началом кристаллизации или в уже кристаллизующийся расплав, охлаждаемый достаточно равномерно и быстро, предпочтителен ввод относительно мелких фракций модификатора (1...2, 1...3 мкм). В этом случае большее количество, попавших в расплав частиц способно становиться дополнительными центрами кристаллизации при минимальном количестве и размере образующихся неметаллических включений [3,7]. При меньшей равномерности охлаждения по сечению отливки и сложности ввода модификатора непосредственно в область кристаллизации (например на МНЛЗ) следует применять более крупные и широкие фракции (1...5 мкм). Этим обеспечивается большее время жизни частиц в расплаве, что позволяет им становиться центрами кристаллизации. При вводе частиц ещё более крупной фракции при той же массе модификатора количество введённых частиц будет недостаточно. Увеличивать массу вводимого порошка для данных модификаторов (TiC, TiN, NbN) нецелесообразно, так как при этом концентрации элементов растворимого соединения в расплаве достигнут значений равновесных с твёрдыми нитридами или карбидами, что воспрепятствует процессу растворения частиц модификаторов.

Карбид ниобия (см. таблицу) растворяется лучше, чем TiC, TiN, NbN и его можно ввести больше. Но при этом более 1 секунды в расплаве существует только фракция 2...10 мкм (из рассмотренных), и то только самые крупные из вводимых частиц. Преимущества в количестве частиц (при на порядок большей массе модификатора) для такой фракции нет. В силу малого времени жизни NbC следует вводить в расплав, в котором уже идёт процесс кристаллизации. Но, будучи введенными в кристаллизующийся расплав, столь крупные частицы образуют значительное количество неметаллических включений [3,7] и повышение качества металла при таком модифицировании достаточно сомнительно. В меньшей степени то же самое можно сказать о ZrN. Он сохраняется в расплаве дольше, чем NbC, но значительно уступает TiC, TiN и NbN. Таким образом, ZrN применим лишь для модифицирования отливок при вводе перед самым началом кристаллизации. При этом требуется ввод достаточно большой массы (для замед-

ления растворения), что позволяет ввести более крупные частицы. Тем не менее, при вводе крупной фракции, количество частиц не столь велико ( $\sim 10^{12}$  на тонну), поэтому такой модификатор (с учётом малого времени жизни частиц и, как следствие, меньшей вероятности образования ими центров кристаллизации) подходит лишь для отливок с достаточно крупнозернистой структурой. Не приведенные в таблице соединения VN, VC и ZrC являются достаточно хорошо растворимыми в жидкой стали и, вследствие этого, мало пригодны в качестве эффективных модификаторов второго рода [8].

### **Выводы**

С использованием методов математического моделирования проведен анализ характера растворения вводимых в железоуглеродистый расплав частиц дисперсных порошковых модификаторов в зависимости от распределения их размеров (нормального или равномерного) внутри фракции. Установлено, что при исходном нормальном распределении происходит смещение максимума распределения в область более крупных в данный момент частиц и постепенное размытие максимума. Исходное равномерное распределение переходит в трапециидальное, сохраняя подобный характер до окончания растворения.

Показано, что при равномерном распределении частиц внутри вводимой фракции, их количество, сохраняющееся в расплаве и способное образовывать дополнительные центры кристаллизации в 2,0 – 5,0 раз больше (в зависимости от типа модификатора и размеров частиц), чем в случае нормального распределения. Установлено, что наиболее эффективными модификаторами второго рода являются порошки нитрида ниобия, нитрида и карбида титана, имеющие размеры: NbN – 1...3 мкм; TiN – 1...3 мкм; TiC – 1...5 мкм.

### **Список использованных источников:**

1. Стеценко В. Ю. Особенности процессов модифицирования чугуна и стали / В. Ю. Стеценко, Е. И. Марукович // *Металлургия машиностроения*. – 2006. – №3. – С. 10 – 13.
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. Троцан А. И. Модифицирование расплава дисперсными частицами с учетом их разброса по размерам / А.И. Троцан, В.В. Каверинский, И.Л. Бродецкий, Я.П. Карликова // *Вісник приазовського державного технічного університету*. – Маріуполь : 2011. – вип.22. – С. 144 – 150.
4. Исаев О. Б. Определение оптимальных размеров тугоплавких частиц, вводимых в расплав для модифицирования / О.Б. Исаев, И.Н. Костыря, А.И. Троцан, В.В. Каверинский, И.Л. Бродецкий // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2010. – №7. – С. 87 – 89.
5. Троцан А.И. Определение оптимальных размеров дисперсных частиц для модифицирования расплава в кристаллизаторе МНЛЗ на основе математического моделирования процесса / А. И. Троцан, В.В. Каверинский, И.Л. Бродецкий // *Збірник "Науков. праць ДонНТУ"*, серія: *Металургія*, вип. 12(171), Донецьк. – 2010. – С. 149 – 156.
6. Троцан А.И. Оценка числа дополнительных центров кристаллизации для получения заданной степени дисперсности структуры / А.И. Троцан, В.В. Каверинский, И.Л. Бродецкий // *Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов*. – Днепропетровск :– ПГАСА. – 2011. – Вып. 62. – С. 690 – 693.
7. Троцан А.И. Анализ распределения вводимых в жидкий металл дисперсных частиц модификатора по типу их действия в расплаве / А.И. Троцан, В.В. Каверинский, И.Л. Бродецкий // *Материалы 8-й Межд. научно-техн. конф. "Тепло и массообменные процессы в металлургических системах"*. – Мариуполь : – ПГТУ. – 2010. – С. 211 – 215.
8. Бабаскин Ю. З. Конструкционные и специальные стали с нитридной фазой / Ю.З. Бабаскин, С.Я. Щипицин, И.Ф. Кирчу. – К. : Наукова думка, 2005. – 258 с.

### **Bibliography:**

1. Stetsenko V. Ju. Features of iron and steel modifying processes / V.Ju.Stetsenko, E.I.Marukovich // *Mechanical engineering metallurgy*. – 2006. - №3. – P. 10 – 13. (Rus.)
2. Exploration of metal modifying by nano-powder inoculators in a crystallizer of the continuous cast-

- ing machine. A theoretical substantiation / V.P. Komshukov, A.N. Tcherepanov, E.V. Protopopov [etc.] // News of higher educational institutions. Ferrous metallurgy. – 2008. – №8. – P. 10 - 11. (Rus.)
3. Trotsan A.I. Melt modifying by disperse particles taking into account their scatter in the sizes / A.I. Trotsan, V.V. Kaverinskiy, I.L. Brodetskiy, J.P. Karlikova // The bulletin of Pryazovskyi State Technical University. – Mariupol : 2011. – V.22. – P. 144 – 150. (Rus.)
4. Isaev O.B. Determination of the high-melting particles optimum sizes entered into melt for modifying / O.B. Isaev, I.N. Kostyrja, A.I. Trotsan, V.V. Kaverinskiy, I.L. Brodetskiy // The metallurgical and mining industry. – 2010. – №7. – P. 87 – 89. (Rus.)
5. Trotsan A.I. Determination of the disperse particles optimum sizes for melt modifying in crystallizer of CCM on the basis of mathematical modelling of the process / A.I. Trotsan, V.V. Kaverinskiy, I.L. Brodetskiy // The collector of "Scientific works of DonNTU", series: Metallurgy, V. 12 (171), Donetsk : - 2010. - P. 149 - 156. (Rus.)
6. Trotsan A. I. Estimation of number of the additional crystallisation centres for obtaining of the set level of structure dispersion / A.I. Trotsan, V.V. Kaverinskiy, I.L. Brodetskiy // Building, materials technology, mechanical engineering. The collector of scientific works. – Dnepropetrovsk : – PSACEA. – 2011. – V. 62. – P. 690-693. (Rus.)
7. Trotsan A. I. The analysis of modifying agent disperse particles entered into liquid metal distribution by their effect in melt / A.I. Trotsan, V.V. Kaverinskiy, I.L. Brodetskiy // Materials of 8th International scientific and technical conference "Heat interchange and mass transfer processes in metallurgical systems". – Mariupol : – PSTU. – 2010. – P. 211 - 215. (Rus.)
8. Babaskin Ju. Z. Constructional and special rolled steels with nitride phase / Ju. Z. Babaskin, S. Ja. Shchipitsin, I.F. Kirchu. – K. : Scientific thought, 2005. – P. 258. (Rus.)

Рецензент: И. Ф. Ткаченко  
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 27.11.2011

УДК 669.154.002.61

© Скребцов А.М.<sup>1</sup>, Иванов Г.А.<sup>2</sup>, Кузьмин Ю.Д.<sup>3</sup>, Качиков А.С.<sup>4</sup>, Золотарева Е.В.<sup>5</sup>

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА ЖИДКОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА НА МИКРОСТРУКТУРУ ЗАТВЕРДЕВШЕГО МЕТАЛЛА**

*На примере сплава алюминия обнаружено, что микроструктура затвердевшего сплава периодически изменяется природной максимальной температурой нагрева жидкого расплава. В структуре металла в различных соотношениях наблюдается области твердого раствора и обособленных избыточных фаз.*

**Ключевые слова:** температура нагрева, жидкий расплав, структура твердого металла.

**Скребцов О.М., Иванов Г.О., Кузьмин Ю. Д., Качиков О.С. Золотарева О.В. Влияние температуры нагрева жидкого алюминиевого расплава на микроструктуру металла, який ствердіє.** На прикладі сплаву алюмінію виявлено що микроструктура затверділого сплаву періодично змінюється природною максимальною температурою нагріву рідкого розплаву. У структурі металу в різних співвідношеннях спостерігається області твердого розчину та відокремлених надлишкових фаз.

**Ключові слова:** температура нагріву, рідкий розплав, структура твердого металу.

<sup>1</sup> д-р. техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

<sup>2</sup> аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

<sup>3</sup> ст. преподаватель, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

<sup>4</sup> аспирант, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

<sup>5</sup> инженер 1 категории, НИОМЕТ "ПАО" Азовобцемаш, г. Мариуполь