



The main factors of the processes of the carbon dissolving in iron melts are analyzed on the basis of different physical-chemical approaches.

The calculations of parameters of the dissolving processes of powders of different fractional structure in iron melts are carried out.

В. Ф. СОБОЛЕВ, БНТУ, Н. В. АНДРИАНОВ, РУП «БМЗ», А. А. ЧИЧКО, БНТУ

УДК 669.27

РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ ПОРОШКА УГЛЕРОДА В ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСПЛАВАХ

Исследование процессов растворения является важнейшим физико-химическим процессом разлива сталей. Для приготовления высококачественных сталей используется целая гамма различных добавок, что позволяет получать расплав с необходимым уровнем свойств. В процессе растворения происходят сложнейшие диффузионные процессы на электронном уровне, которые существенно влияют на свойства расплава. На микроуровне идет перераспределение углерода и порошка в расплаве, что создает неоднородное концентрационное поле по углероду. Это поле с течением времени усредняется, что приводит к более равномерному распределению химического состава по всему объему металлургической ванны. Для характеристики движения двухфазных потоков используются распределенные в пространстве и времени скорости v_x , v_y , v_z , а также плотности расплава и порошка. Так как идет процесс растворения и перехода углерода в расплав, то необходимы массовые скорости растворения, которые, как правило, берутся из экспериментальных данных. Они зависят от термодинамических условий двухфазной системы.

Цель настоящей работы – расчет процесса растворения углерода в железоуглеродистом расплаве на основе полуэмпирических моделей растворения.

Для получения количественной информации о протекании процесса растворения могут быть использованы различные подходы, которые будут рассмотрены ниже. Известно, что процессы кинетики растворения порошкового материала в жидкости могут быть описаны на основе экспериментального закона Шукарева [1]

$$Q = k(C_{\text{нас}} - C_0)S, \quad (1)$$

где Q – количество вещества, растворяющегося в жидкости в единицу времени; $C_{\text{нас}}$ – концентрация насыщенного раствора; C_0 – фактическая концентрация раствора в данный момент; S – поверхность растворяющегося порошка; k – коэффициент пропорциональности, зависящий от диффузии вещества в расплаве.

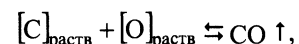
Растворение порошка в стали представляет собой важную стадию любого процесса получения качественной стали с необходимым содержанием углерода. Основными параметрами науглероживания являются время полного растворения частиц порошка, полнота использования науглероживателя (эффективность усвоения) и некоторые другие характеристики. В целом процесс растворения порошка в сплаве представляет собой совокупность физических и химических процессов (табл. 1).

Таблица 1. Основные факторы процесса растворения в расплавах твердых частиц

Химические	Физические
Окисление растворяющегося порошка содержащимся в расплаве кислородом. Химическое взаимодействие элементов расплава и железа с углеродом.	Дробление частиц порошка за счет влаги, содержащейся в порах и вскипающей при погружении частиц в расплав, а также за счет окисления частиц углерода растворенным кислородом с выделением пузырьков СО. Диффузия углерода из приповерхностного слоя частиц в расплав. Механическое перемещение частиц.

По экспериментальным данным, при окислении графита растворенным в расплаве кислородом процесс существенно влияет на увеличение скорости растворения за счет энергичного выделения пузырьков СО в начальный момент, когда концентрация растворенного кислорода все еще

выше равновесной, что определяется из константы равновесия реакции [2]:

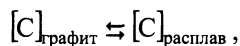


$$K_1 = \frac{P_{CO}}{[\%C][\%O]f_C f_O}, \quad (2)$$

$$\lg K_1 = -\frac{1168}{T} + 2,07 = -\frac{\Delta G_1}{2,3RT} \quad (3)$$

Как видно из формул (2), (3), равновесие реакции раскисления существенно зависит от P_{CO} , минимальное значение которого определяется давлением в системе. Пузырьки выделяющегося CO , с одной стороны, интенсифицируют массообмен в приграничном слое, а с другой — способствуют дроблению частиц графита, так как фронт реакции раскисления локализован вблизи поверхности графита.

При химическом взаимодействии углерода и железа предполагается, что изменение энергии Геймгольца в реакции взаимодействия углерода с железом в расплаве незначительно [3]:



$$\Delta F^\circ = 19405 - 0,27T, \text{ Дж/моль}, \quad (4)$$

по другим данным $\Delta F^\circ = 20314 - 0,35T, \text{ Дж/моль}$.

При этом поглощение тепла в реакции растворения графита составляет 5100 кал/моль для бесконечно разбавленного раствора и 7500 кал/моль для образования насыщенного. Этот незначительный тепловой эффект обуславливает слабую зависимость растворимости углерода от температуры [4]:

$$[\%C] = 1,34 + 2,54 \cdot 10^{-3}t, \text{ }^\circ\text{C}. \quad (5)$$

Поэтому тепловым эффектом пренебрегают и о соединениях углерода с железом говорят лишь применительно к охлажденным, твердым сплавам, так как при высокой температуре расплава это скорее раствор углерода с минимумом химических взаимодействий.

По данным работы [5], при содержании углерода в расплаве до 2 мас.% образуется раствор, в котором атомы углерода почти не влияют на расстояние между атомами металла. Расплавы с содержанием углерода от 0,6 до 3,0 мас.% представляют собой растворы внедрения в ГЦК подобной структуре, причем межатомные расстояния, а значит, и плотность расплава линейно зависят от концентрации углерода. При концентрации углерода менее 0,6 мас.% наблюдается переход к ОЦК подобной структуре.

Физические факторы, сопутствующие растворению, могут оказать существенное влияние на скорость течения процесса. Дробление частиц углеродсодержащего порошка может оказать очень сильное влияние на скорость растворения углерода в целом, так как при этом возможно значительное уменьшение размеров гранул и увеличение поверхности раздела. Однако количественно описать это явление довольно сложно, так как оно зависит от многих параметров: содержания влаги, объема и размера пор в графитовых гранулах, наличия дефектов в их объеме. В литературе отсутствуют

данные о количественном влиянии подобных процессов на скорость растворения.

Диффузия углерода из приповерхностного слоя порошкообразных частиц в объем расплава оказывает непосредственное влияние на процесс растворения, так как именно эта стадия является лимитирующей. Теория диффузии хорошо изложена в литературе, однако на практике применение ее в чистом (полностью расчетном) виде возможно лишь для ограниченного числа процессов.

Механическое перемещение частиц оказывает косвенное влияние на скорость растворения через влияние на скорость массопереноса. Следует отметить, что относительная скорость частиц и жидкости (именно она влияет на массоперенос) может быть гораздо меньше абсолютной. Количественное описание этого фактора возможно с привлечением уравнений гидродинамики.

Таким образом, судя по известным данным, наименее описанными в теории растворения являются процессы диффузии и механического перемещения частиц в расплаве.

Анализ механизма растворения порошка позволяет рассмотреть процесс как переход гетерогенной системы в гомогенную, состоящий из нескольких стадий: 1) диффузия растворителя (или реагента) к поверхности растворяемого вещества из объема раствора; 2) процесс, локализованный на поверхности раздела фаз (проникновение растворителя в приповерхностный слой, разрушение кристаллической структуры твердого вещества, химическое взаимодействие); 3) диффузия растворившегося вещества или образовавшегося химического соединения от поверхности растворяемого вещества. Скорость процесса растворения может лимитироваться как стадиями 1 и 3 (диффузионный контроль), так и 2 (кинетический контроль).

Установить природу лимитирующей стадии растворения углерода в стали можно по следующим экспериментальным признакам.

1. Диффузионные процессы имеют гораздо меньшую энергию активации, так как скорость химических процессов в большей степени, чем диффузионных, возрастает с повышением температуры. Для кинетического контроля

$E_a \geq 400 \text{ Дж/моль}$, для диффузионного контроля

$E_a \leq 150 \text{ Дж/моль}$. Для растворения графита в стали значение E_a составляет 51,9 кал/моль [2], что указывает на диффузионный характер лимитирующей стадии.

2. В случае диффузионного контроля режим перемешивания оказывает влияние на скорость растворения. Значительное возрастание скорости массопереноса углерода в условиях пузырькового выделения угарного газа на поверхности зерен графита вследствие параллельно протекающего процесса окисления растворенным кис-

лородом еще раз подтверждает диффузионное лимитирование.

3. В случае кинетического контроля влияние на скорость процесса даже незначительных количеств некоторых примесей. Это может быть обусловлено их специфической адсорбцией на поверхности раздела, что может вызвать как ингибирование, так и ускорение поверхностных процессов.

На основе полуэмпирических физико-химических подходов к процессу растворения были

проведены количественные расчеты скорости растворения науглероживателя в зависимости от его фракционного состава и температуры расплава. В качестве важнейшего фактора был выбран фракционный состав порошкообразной смеси углерода с заданным распределением частиц. Скорости растворения были выбраны с учетом экспериментальных данных. В табл. 2, 3 приведены исходные данные расчетов.

Таблица 2. Распределение частиц в исходных составах порошка на основе углерода, используемых в расчетах

Состав	1			2			3	
	1	2	3	1	2	3	1	2
Фракция								
Радиус частиц R , мм	1	3	5	1	4,5	8	0,125	0,938
Содержание, мас. %	5	90	5	10	80	10	80	20

Таблица 3. Характеристики процесса растворения порошка в железоуглеродистых расплавах, использованные в расчетах

Температура, °C	Константа растворения, см/с	Скорость растворения, м/с
1500	$5,59 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$
1700	$8,21 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$
1900	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-5}$

В дальнейшем через R_1, R_2, R_3 обозначены радиусы частиц фракционного состава. Например, для состава 1 — $R_1=1$ мм, $R_2=3$ мм, $R_3=5$ мм (табл. 2). При выполнении расчетов изменения массы от времени использовали следующие допущения:

- 1) исходная концентрация углерода в расплаве принимается равной нулю;
- 2) составы предполагаются состоящими из монодисперсных фракций;
- 3) скорость растворения не зависит от размера частиц;
- 4) частицы имеют сферическую форму и состоят из чистого графита.

На рис. 1–3 представлены результаты расчетов. На рис. 1 показана зависимость массы фракций второго состава от времени растворения в расплаве при температуре 1500°C. Как видно из представленной зависимости, время полного растворения различных фракций одного и того же состава сильно различается. Разный наклон изменения массы от времени свидетельствует о разной ско-

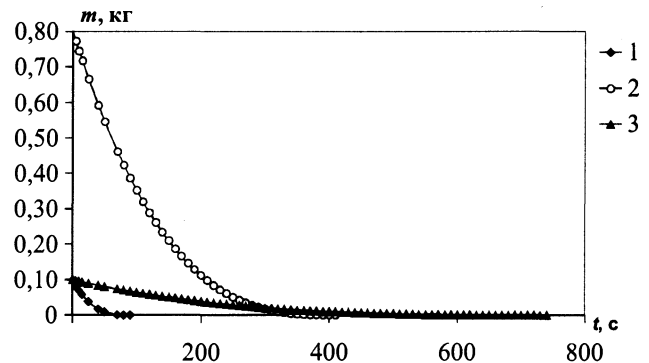


Рис. 1. Зависимость растворения компонентов (фракций) состава 2 порошка (см. табл. 2) от времени процесса для температуры 1500°C: 1 — 10% R_1 ; 2 — 80% R_2 ; 3 — 10% R_3

рости поступления углерода от каждой фракции в расплав.

На рис. 2 приведена зависимость массы для различных по гранулометрическому составу модельных науглероживателей от времени растворения при температурах 1500 и 1700°C. Представлен-

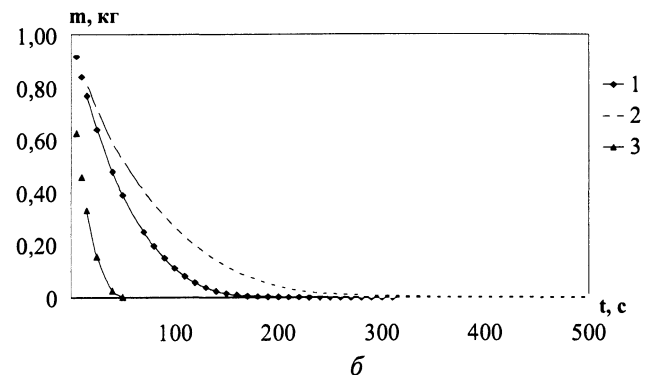
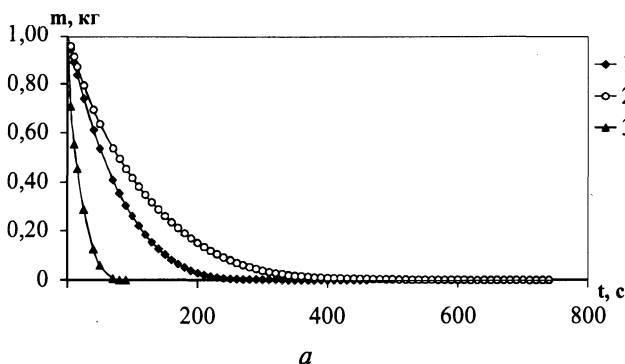


Рис. 2. Зависимость растворения массы порошка с различным распределением частиц (см. табл. 2) от времени при температурах 1500°C (а) и 1700°C (б): 1 — 5% $R_1+90\% R_2+5\% R_3$; 2 — 10% $R_1+80\% R_2+10\% R_3$; 3 — 80% $R_1+20\% R_2$

ная зависимость показывает почти одинаковую скорость растворения при различных температурах, о чем свидетельствуют незначительные изменения в относительном положении кривых. На рис. 3 показана зависимость массы фракционных составов с различным распределением частиц (табл. 2): (5% R_1 +90% R_2 +5% R_3 ; 10% R_1 +80% R_2 +10% R_3 ; 80% R_1 +20% R_2) от времени растворения для различных температур. Как видно из рисунка, изменение массы растворения подчиняется закону убывающей экспоненты, что соответствует физике процесса. При этом чем выше температура расплава, тем больше скорость растворения. Для состава 3, содержащего частицы очень малых размеров в сравнении с составами 1 и 2, процесс растворения идет с большей скоростью, чем для других составов.

Таким образом, представленные расчетные данные показывают, что процесс растворения порошка в расплаве зависит от его фракционного состава. В меньшей степени процесс растворения зависит от температуры, если рассматривать высокотемпературные участки, при которых находится расплав. Это свидетельствует о том, что ускорение и замедление процесса растворения порошковых материалов наиболее эффективно проводить, варьируя фракционный состав порошка с учетом специфики технологии ввода добавок в расплав.

Выводы

1. На основе количественных расчетов процесса растворения показано, что снижение массы растворяющихся частиц для всех фракций характеризуется экспоненциальной зависимостью от времени растворения, и скорость растворения углерода в расплаве определяется средним размером входящих в их состав частиц, в то время как время полного растворения определяется только размером частиц самой крупной фракции.

2. Установлено, что повышение температуры расплава в равной мере способствует увеличению скоростей растворения для всех моделируемых составов порошка на основе углерода, причем соотношение скоростей их растворения при этом практически не изменяется. Показана предпочтительность растворения порошковых материалов с минимальной полидисперсностью при равных средних размерах частиц.

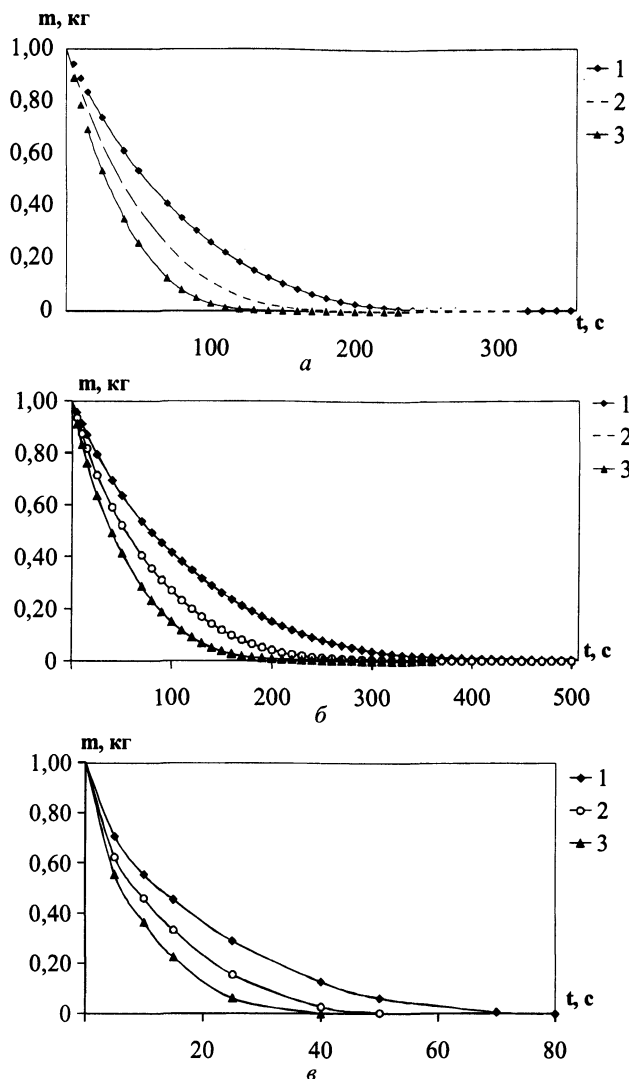


Рис. 3. Зависимость растворения массы порошка с различным распределением частиц (см. табл. 2): а – 5% R_1 +90% R_2 +5% R_3 ; б – 10% R_1 +80% R_2 +10% R_3 ; в – 80% R_1 +20% R_2 от времени для различных температур процесса (1 – 1500°С; 2 – 1700; 3 – 1900°С)

Литература

1. Григорян В.А., Белянчиков Л.И., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987.
2. Меджибовский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. Киев–Донецк: Вища шк., 1986.
3. Физико-химические основы металлургических процессов. М.: Металлургия, 1973.
4. Явонский В.И. Научные основы современных процессов производства стали. М.: Металлургия, 1987.
5. Баталин Г. И. Термодинамика жидких сплавов на основе железа. Киев: Вища шк., 1982.