



Список литературы

1. Филипенков А. А. Отливки из ванадийсодержащих сталей. - М.: Машиностроение, 1982. - 125 с.
2. Довгопол В. И., Раковский Ф. С., Глазов А. Н. Чер. металлургия: Обзорная информация. - М.: Черметинформация, 1980. - 16 с.
3. Веселовский А. И., Кожевников Г. Н., Попов А. Д. // Литейн. про-во. - 1975. - № 3. - С. 37.
4. Попов А. Д., Филипенков А. А., Белоусов Л. А. XXII Всесоюзная научно-техническая конференция: Тез. докл. - М.: НИИМаш, 1969. - Ч. I. - С. 364-367.
5. Довгопол В. И., Смирнов Л. А., Овчинников Г. К. // Сталь. - 1976. - № 7. - С. 21.
6. Гришанов М. П., Довгопол В. И., Филипенков А. А. // Шлаки черной металлургии. - Свердловск: УралНИЧМ, 1975. - Т. 23. - С. 113.
7. Бобкова О. С., Барсегян В. В. // Металлург. - 2006. - № 9. - С. 43-46.
8. Костяков В. Н., Сидак В. Б. Перспективы применения технологии прямого легирования литейных сплавов оксидами металлов // Процессы литья. - 2008. - № 3. - С. 26-30.

Поступила 02.12.2008

УДК 669.154:532.74

А. М. Скребцов

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

РАЗРУШЕНИЕ КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА ПРИ ЕГО НАГРЕВЕ (ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА)

Для кластеров металлического расплава разработаны методы определения их скорости распада и другие количественные характеристики процесса. Распад кластеров происходит в кинетическом режиме с энергией активации в начале процесса до 800 кДж/моль, а в его конце - до 0, 10-6,00 кДж/моль.

Для кластерів металевого розплаву розроблено методи визначення їх швидкості розпаду і інші кількісні характеристики процесу. Розпад кластерів відбувається в кінетичному режимі з енергією активації на початку процесу до 800 кДж/моль, а в його кінці - до 0, 10-6,00 кДж/моль.

The new method for decay speed determination and other quantitative process characteristics have been developed for the clusters decay occurs in kinetic regime. The activation energy is up to 800 kJ/mol at the beginning of the process and is up to 0, 10-6,00 kJ/mol at the end of it.

Ключевые слова: кластеры, металлический расплав, кинетический режим, энергия активности.

Введение

В публикации [1] были частично обсуждены вопросы распада кластеров металлического расплава с помощью метода регистрации дифракционной картины рентгеновских лучей, падающих на их поверхность. Отмечено, что от жидкого вещества лучи отражаются под теми же углами, что и от твердого. По сравнению с твердым отражение от жидкого значительно размыто и фиксируется четко только его первый максимум под малыми углами падения лучей к плоскости пробы [2].

По кривой отражения интенсивности J излучения находят величину первого максимума (J_{\max}) и строят функцию радиального распределения атомов (ФРРА) в металле [2]. ФРРА показывает, какое количество атомов находится в жидкости на расстоянии r от

атома, принятого за центральный. Известно, что между величинами J и ФРРА существует пропорциональная зависимость [3]. К особенностям этой методики необходимо отметить следующие два положения: колебания кривых интенсивности ФРРА и уменьшение J с повышением температуры свидетельствует о том, что устойчивые сгущения атомов (кластеры) в расплаве повторяются периодически и их размеры уменьшаются при нагреве жидкости; разупорядоченная зона атомов расплава только рассеивает излучение и не дает какой-либо дополнительной информации о строении кластеров [4] (в противоположность этому экспериментальному факту авторы публикации [5] теоретически разделили экспериментальную ФРРА на кривые отдельно кластерной зоны и разупорядоченной — этот прием авторов [5] не находит в литературе никакого логического объяснения).

О величинах долей кластерной и разупорядоченной зоны металла с повышением температуры в литературе имеются весьма противоречивые взгляды. Так, в теоретических вычислениях объем разупорядоченной зоны вблизи температуры ликвидуса по данным работы [6] составляет 3-6 %, а по расчетам авторов [7 и др.] — 24-68 %.

Задача настоящей работы — по результатам рентгенодифракционных исследований жидких веществ найти закономерности влияния их нагрева на изменение объемов структурных зон расплава и размеров кластеров.

Методика первичной обработки экспериментальных данных

В начале работы приведем используемые в дальнейшем температуры расплава и их некоторые характеристики: а - температура ликвидуса ($T_{л}$) характеризует переход от дальнего порядка расположения атомов в твердом к ближнему в жидкости; б - температура ($T_{рм}$) характеризует достижения равновесной микронеоднородности, об этом свидетельствуют аномалии свойств расплава (вязкость, плотность и другие) и исчезновение их гистерезиса; при этой температуре по теоретическим предположениям авторов [5, 7 и др.] кластеры полностью разрушаются и жидкость переходит в газоподобное состояние; по экспериментальным результатам рентгенодифракционных исследований здесь нет перехода жидкости в газоподобное состояние, размеры кластеров уменьшаются монотонно (анализ вопроса см. в работе [1]); в - температура достижения ($T_{св}$), при ней происходит скачкообразное увеличение плотности и других параметров жидкости, атомы теряют ближний порядок и формируется статическая газоподобная упаковка частиц [8]; г - температура кипения ($T_{к}$), при которой жидкость переходит в пар.

В таблице приведены тепловые характеристики металлов, по которым использованы публикации о результатах их рентгенодифракционных исследований.

Тепловые характеристики исследуемых металлов

Стро- ка	1	Элемент	Fe	Al	Cd	Sn	Na	K	Rb	Ga	Kr
	2	$T_{л}, K$	1800	933	594	505	371	336	311	303	116
	3	$T_{max}/T_{л}$	1,12	1,80	1,60	2,80	1,81	1,99	2,1	3,8	1,60
	4	литература	[3, 10]	[9]	[11]	[2, 11]	[14]	[15]	[13]	[11,12]	[4]

В таблице все элементы расположены в порядке убывания их $T_{л}$ (строка 2). Из таблицы видно, что максимальный перегрев над линией ликвидуса $T_{max}/T_{л}$ во время опыта увеличивается при уменьшении $T_{л}$ (строка 3); например, тугоплавкое железо перегревали над линией ликвидуса в 1,12 раза, а легкоплавкий галлий, — до 3,80 раз.

Далее приняли, что интенсивность отраженного рентгеновского излучения J пропорциональна доле кластеров расплава $\phi_{кл}$. При $T_{л}$, то есть после плавления вещества и возникновения кластеров, можно принять, что величина $\phi_{кл} = 1$. Ей соответствует интенсивность излучения J_{max} . С повышением температуры T кластеры частично разрушаются и пропорционально уменьшается величина J . Очевидно, что отношение J/J_{max} есть доля кластеров $\phi_{кл}$ в расплаве, которые существуют при температуре T . Величина $1 - \frac{J}{J_{max}} = \varphi_p$ является долей распавшихся кластеров.

Для того чтобы сопоставить результаты дифракционных исследований для разных металлов, ввели понятие безразмерной относительной температуры нагрева жидкости

$$\Theta = \frac{T - T_{\text{л}}}{T_{\text{к}} - T_{\text{л}}}, \quad (1)$$

где $T_{\text{к}} - T_{\text{л}}$ – весь температурный интервал существования жидкого состояния металла от ликвидуса $T_{\text{л}}$ до кипения $T_{\text{к}}$; $T - T_{\text{л}}$ – фактический перегрев расплава над линией ликвидуса.

По литературным данным построили зависимости вида $J/J_{\text{max}} = f(\Theta)$.

В качестве примера на рис. 1 представлена такая зависимость для жидкого алюминия по данным авторов работы [9].

Из рисунка видно, что опытные точки в координатах $\varphi_{\text{кл}}$ и Θ хорошо укладываются на прямую линию (такое явление наблюдали во всех случаях и для других металлов), а также можно определить скорость распада кластеров. Так, например, для этого рисунка

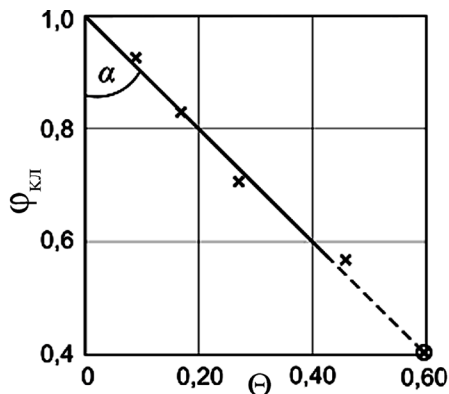


Рис. 1. Доля кластеров в расплаве алюминия $\varphi_{\text{кл}} (J/J_{\text{max}})$ в зависимости от безразмерной температуры $\Theta = \frac{T - T_{\text{л}}}{T_{\text{к}} - T_{\text{л}}}$ (расчеты по данным работы [9]); \otimes – значение получено расчетом для температуры $T_{\text{св}}$

$$v_{\text{кл}} = \Delta\varphi_{\text{кл}}/\Delta\Theta = \frac{1 - 0,4}{0,6} = 1 \quad (\text{или } 100 \%).$$

Если из эксперимента известна температура $T_{\text{св}}$, то выражение (1) и график (рис. 1) позволяют найти суммарный процент кластеров распавшихся к моменту достижения этой температуры. Например, для алюминия $T_{\text{св}} = 1870 \text{ К}$ [1]. Из выражения (1) получаем $\Theta = (1870 - 933)/(2380 - 933) = 0,60$. Экстраполируя отрезок прямой линии до пересечения с осью абсцисс находим, что при $\Theta = 0,60$ значение $\varphi_{\text{кл}} = 0,40$ (то есть осталось 40 % их первоначального количества, а распалось 60 %).

В литературе описаны опыты получения дифрактограмм с длительной выдержкой образцов железа и чугуна в жидком состоянии [3, 18]. Так, например, при 15-часовой выдержке жидкого чугуна с температурой 1493 и 1793 К максимумы снизились до значений 0,90 и 0,78 соответственно от первоначального [18]. Из рис. 1 видно, что опытные точки практически совпадают для железа [10] без длительных выдержек, с выдержкой до 24 ч [3] и жидкого чугуна с выдержками до 22 ч [18]. Для более детальной информации по влиянию температуры на скорость распада кластеров нужны дополнительные экспериментальные данные.

Следовательно, из рис.1 видно, что между величинами Θ и $\varphi_{\text{кл}}$ наблюдается пропорциональная зависимость. Это означает, что при нагреве расплава температура практически однозначно и равновесно определяет объем кластерной зоны расплава.

Результаты обработки экспериментальных данных

По итогам анализа опытных данных на рис. 2 представлены скорость распада кластеров ($\%/ \Theta$), а на рис. 3 - суммарный процент распавшихся кластеров $\varphi_{\text{р}}$ при достижении температуры $T_{\text{св}}$ в зависимости от температуры $T_{\text{л}}$ (кривые 1 на обоих рисунках) и $T_{\text{рм}}$, достижения расплавом равновесной микронеоднородности [1] (кривые 2).

Из рис. 2 и 3 видно сходство всех кривых – чем больше величины $T_{\text{л}}$ и $T_{\text{рм}}$, тем больше скорость распада и процент разрушившихся кластеров $\varphi_{\text{р}}$ к моменту нагрева жидкости до $T_{\text{св}}$. Из рисунков следует, что по сравнению с легкоплавкими металлами (таблица) с малыми значениями $T_{\text{л}}$, более тугоплавкие имеют более высокие скорости распада кластеров и больший процент их распада при $T_{\text{св}}$. Из рис. 3 следует, что процент распавшихся кластеров к моменту достижения точки $T_{\text{св}}$ составляет около 10 % для легкоплавких металлов и до 60 % - для более тугоплавких.

Для выяснения механизма распада кластеров вычислили энергии активации этого процесса E . Для этой цели использовали формулу из работы [16]

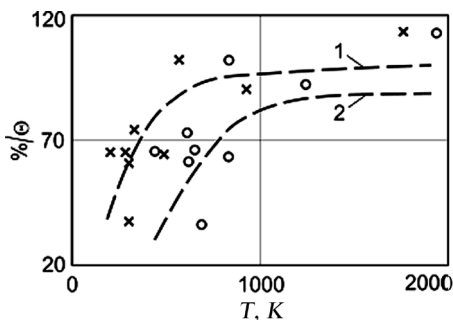


Рис. 2. Скорость распада кластеров расплава в зависимости от температур ликвидуса расплава $T_{\text{л}}$ (кривая 1) и достижения его равновесной микронеоднородности $T_{\text{рм}}$ (кривая 2)

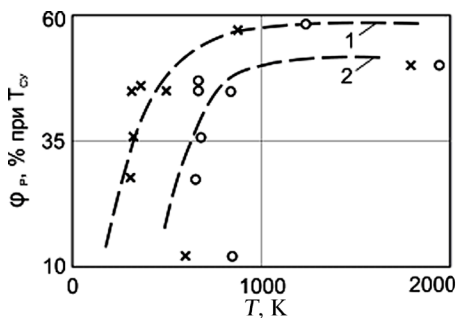


Рис. 3. Суммарный процент распада кластеров при $T_{\text{св}}$ в зависимости от температур ликвидуса расплава $T_{\text{л}}$ (кривая 1) и достижения его равновесной микронеоднородности $T_{\text{рм}}$ (кривая 2)

$$E = \frac{19,205 \lg(v_2/v_1)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \text{ Дж / моль}, \quad (2)$$

где v_1 и v_2 – скорости распада кластеров при соответствующих температурах T_1 и T_2 .

Кривые рис. 2 приближенно экстраполировали отрезками двух прямых линий с пониженными и повышенными температурами.

Для кривой 1 рис. 2 получены следующие значения энергий активации процесса распада кластеров:

$$T_{\text{л}} = 200\text{-}665 \text{ К}; \quad E_1 = 2,62 \text{ кДж/моль};$$

$$T_{\text{л}} = 665\text{-}1870 \text{ К}; \quad E_2 = 0,10 \text{ кДж/моль}.$$

Для кривой 2 рис. 2 энергии активации составили

$$T_{\text{рм}} = 425\text{-}1000 \text{ К}; \quad E_3 = 5,92 \text{ кДж/моль};$$

$$T_{\text{рм}} = 1000\text{-}1870 \text{ К}; \quad E_4 = 1,77 \text{ кДж/моль}.$$

Полученные малые значения энергий активации свидетельствуют о том, что процесс распада кластеров происходит в кинетическом режиме (его определяет температура, но не перемешивание расплава). Представление о быстром выравнивании температуры в распадающемся кластере подтверждается литературными данными [17]. Автор нашел, что равновесие между кластером и расплавом наступает за 10^{-12} с. Это время значительно меньше времени жизни кластера 10^{-7} - 10^{-8} с [1, 5-7 и др.].

Для сравнения приведем величины энергий активации других процессов, протекающих также в кинетическом режиме. Так, например, для процесса плавления стального лома в железоуглеродистом расплаве и первичном возникновении в нем кластеров величина $E = 168\text{-}800$ кДж/моль [19]. В интервале температур нагрева металла $T_{\text{л}} - T_{\text{рм}}$, то есть во время существования в нем «генов» кристаллизации наследственной структуры [20] и постепенном переходе от неравновесной к равновесной микронеоднородности, энергия E этого процесса значительно меньше и составляет 10-400 кДж/моль [21], для вязкости воздуха в интервале температур $-21 - +302$ °C [22] энергия активации, по нашим расчетам, составляет около 0,42 кДж/моль. Таким образом энергия активации процесса распада кластеров в сильно перегретом расплаве (по сравнению с $T_{\text{л}}$) приближается к энергии активации вязкости воздуха при не очень больших перегревах по сравнению со стандартной температурой (~ 25 °C).

Выводы

• По результатам рентгенодифракционных исследований различных жидких металлов разработаны методы определения скорости распада кластеров и суммарного процента их распада при достижении жидкостью температуры $T_{\text{св}}$, то есть скачкообразного перехода ее в газоподобное состояние.

• Найдено, что при изменении температуры ликвидуса металла от 300 до 1800 К скорость распада кластеров увеличивается \sim в 2,5 раза, а процент распавшихся кластеров при $T_{\text{св}}$ изменяется от 10 до 60 %.

• Показано, что формирование и распад кластеров металлического расплава происходит в кинетическом режиме. Разработаны методы определения энергии активации E процессов в различные периоды существования кластеров. Для железоуглеродистых расплавов в период плавления твердого стального лома величины $E = 168\text{--}800$ кДж/моль [18]. Переход расплава после полного расплавления шихты от неравновесного к равновесному микронеоднородному состоянию характеризуется величиной $E = 10\text{--}400$ кДж/моль [19]. При термическом распаде кластеров в интервале температур $T_{\text{л}} - T_{\text{св}}$ значение E изменяется в пределах 0,10-6,00 кДж/моль. Последняя величина приближается к вычисленной нами энергии активации вязкого течения воздуха.



Список литературы

1. *Скребцов А. М.* Температура разрушения кластеров металлического расплава академика В.И. Архарова или только потеря наследственных свойств шихты? Эффект А.М. Скребцова // Процессы литья. – 2008. – № 5. – С. 9-15.
2. *Арсентьев П. П., Коледов Л. А.* Металлические расплавы и их свойства. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.
3. *Слуховский О. И., Ляшко А. С., Романова А. В.* Структурные изменения жидкого железа // Укр. физ. журн. – 1975. – Т. 20, № 12. – С. 1961-1965.
4. *Скрышевский А. Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высш. шк., 1980. – 328 с.
5. *Ладьянов В. И., Новохатский И. А., Архаров В. И., Велюханов В. П.* Определение парциальных дифракционных эффектов структурных составляющих металлических расплавов // Физика металлов и металловедение. – 1973. – Т. 3 6, вып. 4. – С. 795-802.
6. *Еришов Г. С., Черняков В. А.* Строение и свойства жидких металлов. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
7. *Новохатский И. А., Архаров В. И.* Количественная оценка структурной микронеоднородности жидких металлов // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 201, № 4. – С. 905-908.
8. *Филиппов Е. С.* Явление перехода к бесструктурной жидкости в чистых металлах и полупроводниках // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1972. – № 11. – С. 122-127.
9. *Ватолин И. А., Пастухов Э. А., Сермягин В. Н.* Влияние температуры на структуру жидкого алюминия // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 222, № 3. – С. 641-642.
10. *Клименков Е. А., Гельд П. В., Баум Б. А., Базин Ю. А.* О структуре ближнего порядка в жидком железе, кобальте и никеле // Докл. АН СССР. – 1976. – Т. 230, № 1. – С. 71-73.
11. *Вагнер К. Н. Дж.* Температурная зависимость интерференционной функции (структурного фактора) жидких металлов. Жидкие металлы. III Международная конференция по жидким металлам: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1980. – С. 92-98.
12. *Ляшко А. С., Полтавцев Ю. Г.* Рентгенографическое исследование жидкого галлия в широком интервале температур // Укр. физ. журн. – 1968. – Т. 13, № 9. – С. 1579.
13. *Уманский Я. С.* Рентгенография металлов. – М.: Металлургия, 1967. – 236 с.
14. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. – М.: Металлургияиздат, 1954. – Ч. 2. – 606 с.
15. *Даркен Л. С., Гурри Р. В.* Физическая химия металлов: Пер. с англ. – М.: Металлургияиздат, 1960. – 582 с.
16. *Скребцов А. М.* Кинетические характеристики превращения кластеров металлического расплава // Процессы литья. – 2007. – № 6. – С. 13-18.
17. *Белашенко Д. К.* Структура жидких и аморфных металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 192 с.
18. *Волощенко М. В., Ляшко А. С., Слуховский О. И., Краля В. Д.* Состояние углерода в жидком чугуне // Литейн. пр-во. – 1976. – № 2. – С. 5-7.

19. *Скребцов А. М.* О механизме плавления стального лома в промышленных агрегатах выплавки металла // Тепло- и массообмен в ваннах сталеплавильных агрегатов. – М.: Металлургия, 1970. – С. 65-68.
20. *Никитин В. И.* Наследственность и технологии генной инженерии в литых сплавах // Литейн. пр-во. – 2002. – № 10. – С. 8-10.
21. *Скребцов А. М.* Температура ликвидус сплава как характеристика кинетики распада кластеров в жидком металле // Процессы литья. – 2004. – № 2. – С. 22-28.
22. *Путилов К. А.* Курс физики. – М.: ГИТТЛ, 1954. - Т. 1. – 708 с.

Поступила 02.12.2008

УДК 621.745.56:538.4

А. Н. Смирнов, В. М. Сафонов, Е. В. Ошовская, С. Жемеров, К. Е. Писмарев*

Донецкий национальный технический университет МОН Украины, Донецк

*ОАО «Алчевский металлургический комбинат», Алчевск

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОЦЕНКИ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ПРИ ПРОДУВКЕ МЕТАЛЛА В КОВШЕ ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ. Сообщение 3

Рассмотрены результаты физического моделирования процессов перемешивания жидкости в ковше при продувке через один или два продувочных узла, в частности, исследовано влияние толщины шлакового слоя, расхода вдуваемого газа, а также количества и расположения продувочных узлов на поведение шлаковой фазы. Предложены оригинальные эмпирические зависимости между площадью оголения «металла» и основными управляющими факторами.

Розглянуто результати фізичного моделювання процесів перемішування рідини в ковші при продувці через один або два продувочних вузли. Зокрема, було досліджено вплив товщини шлакового шару, а також кількості та положення продувочних вузлів на поведінку шлакової фази. Запропоновано оригінальні емпіричні залежності між площею оголення «металу» та головними управляючими факторами.

Results of physical modeling mixing processes in the ladle for injection with one or two purging plugs had been presented. In particular influence of thickness layer, consumption of injection gas, quantity and position purging plugs on behavior slag in ladle had been research. Original empiric formulas between area spout eyes in "metal" and basic control factors had been obtained.

Ключевые слова: металл, ковш, продувочный узел, инертный газ, инжектирование, интенсивность перемешивания.

В сообщениях 1, 2 [1, 2] были обсуждены современные методы, применяемые для оценки интенсивности перемешивания при продувке металла в ковше инертным газом. Показано, что известные из литературных источников выражения и зависимости не учитывают ряд весьма важных с точки зрения металлургической технологии параметров (например, расположение продувочного узла в днище ковша, количество продувочных узлов, уровень жидкости в ковше и другие), что практически исключает их применение для конкретных металлургических ковшей. В результате экспериментов, выполненных на физической модели, получен массив количественных данных, позволяющих проследить влияние основных технологических факторов (количество и место расположения продувочных узлов, расход вдуваемого газа, конфигурация ковша и другие) на интенсивность перемешивания жидкости в ковше. Математическая обработка этих данных позволила получить эмпирические выражения для расчета времени перемешивания