M.B. Djurdjevic, Z. Odanovic, N. Talijan // The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2011. – Vol. 63, No. 11. – PP. 51–57.

7. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method / H. Cruz [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2006. – Vol. 178. – PP. 128–134.

8. Бялик, О.М. Вопросы динамической теории затвердевания металлических отливок / О.М. Бялик, Ю.Л. Ментковский. – Киев: Вища школа. – 1983. – 111 с.

9. Рафальский, И.В. Ресурсосберегающий синтез сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов и интеллектуальные методы контроля металлургических процессов их получения / И.В. Рафальский. – Минск: БНТУ, 2016. – 308 с.

10. Рафальский, И.В. Расчет содержания твердой фазы, выделяющейся при затвердевании расплава / И.В. Рафальский, П.Е. Лущик // «Металлургия: технологии, инновации, качество»: тр. XX Междунар. науч.-практ. конф., Ч. 2. 15–16 ноября 2017 г. / Под ред. Е.В. Протопопова; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк, 2017. – С. 196–200.

УДК 621.74.01, 69.715, 669.74

И.В. РАФАЛЬСКИЙ, канд. техн. наук (БНТУ)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОХЛАЖДЕНИЯ И ЗАТВЕРДЕВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ МАЛЫХ ЧИСЛАХ БИО

Введение. Моделирование процессов охлаждения и затвердевания металлических расплавов с использованием данных термического анализа при малых числах Био (Bi < 0,1) реализуется на основе уравнения теплового баланса пробы расплава с учетом основного уравнения теплоотдачи (закона Ньютона-Рихмана) [1]:

$$\frac{dQ_L}{dt} - V\rho c_p \frac{dT}{dt} = \alpha F(T - T_0), \qquad (1)$$

где Q_L – количество теплоты кристаллизации, выделившейся при затвердевании, Дж; V – объем пробы расплава, м³; T – температура, измеряемая термопарой, K; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·K); ρ – плотность, кг/м³; t – время, c; α – эффективный коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·K); F – площадь поверхности технологической пробы, м²; T_0 – температура окружающей среды, K.

Точность моделирования процессов теплообмена с использованием уравнения (1) определяется достоверностью значений физических и теплофизических свойств расплава в зависимости от температуры, а также возможностью учета возможных изменений условий теплообмена при проведении термического анализа технологической пробы расплава.

В задачах моделирования процессов охлаждения и затвердевания технологических проб металлических расплавов, используемых для термического анализа, при малых числах Био, когда перепад температур «центр–граница» значительно меньше температурного напора (разности температур поверхности расплава и окружающей среды), большую роль играют условия теплообмена на границе. Интенсивность теплообмена между поверхностью металлического расплава и окружающей средой в уравнении (1) характеризует эффективный коэффициент теплоотдачи, который описывает общие потери тепла при охлаждении расплава в форме (тигле) измерительной ячейки.

На изменение условий теплообмена пробы металлического расплава при проведении термического анализа могут влиять различные, трудно учитываемые факторы, такие как окисление поверхности сплава, изменение его агрегатного состояния, неравномерность охлаждения, изменение температурного поля формы (тигля) измерительной ячейки при проведении анализа. Например, при охлаждении на воздухе расплава алюминия и его сплавов интенсивно протекают процессы формирования прочной оксидной пленки на поверхности алюминия, что приводит к изменению внешнего теплового сопротивления. Поскольку алюминий и его сплавы чрезвычайно чувствительны к окислению, то наличие даже ничтожно малого количества кислорода достаточно, чтобы мгновенно (порядка 10⁻²³ с) образовался монослой оксида алюминия даже при комнатной температуре [2].

Экспериментальное определение значений входящих в уравнение (1) параметров (удельной теплоемкости C_p , эффективного коэффициента теплоотдачи α , плотности ρ и объема пробы расплава V(либо его массы m), а также площади поверхности пробы F) в зависимости от температуры требует применения дополнительного лабораторного оборудования и выполнения существенного объема трудоемких измерений. В связи с этим более рациональным способом учета изменений рассматриваемых параметров от температуры представляется экспериментальное определение значений комплексного параметра – коэффициента Ньютона-Рихмана, представляющего собой отношение произведения эффективного коэффициента теплоотдачи и площади поверхности пробы расплава к ее теплоемкости:

$$k = \frac{\alpha F}{mc_p} \,. \tag{2}$$

В случае отсутствия фазовых превращений уравнение баланса тепловых потоков (1) для пробы расплава с учетом соотношения (2) может быть записано в следующей форме:

$$\frac{dT}{dt} = -k(T - T_{\rm o}) \,. \tag{3}$$

Из уравнения (3) следует, что при охлаждении сплава в однофазном (жидком или твердом) состоянии существует однозначная связь между температурным напором $(T - T_o)$ и производной температуры по времени, определяемая значениями коэффициента Ньютона-Рихмана k.

Экспериментально установлено, что для алюминия и его сплавов при проведении термического анализа с использованием небольших проб расплава в лабораторных тиглях при малых числах Био, взятых на анализ из нагревательной печи, коэффициент Ньютона-Рихмана не является величиной постоянной, а описывается квадратичными функциями с малыми коэффициентами параболичности в широком интервале температур при охлаждении и затвердевании сплавов. Однако при проведении термического анализа в производственных условиях пробы расплава, как правило, отбирают ковшом из плавильной печи и заливают в измерительные ячейки (формы или тигли), начальная температура которых существенно меньше температуры расплава (наливные технологические пробы). В связи с этим, интересным представлялось выполнить оценку значений коэффициента Ньютона-Рихмана для расплава на основе алюминия при охлаждении и затвердевании его после заливки в лабораторные тигли.

Также большой научный и практический интерес представляет исследование процесса охлаждения металлических расплавов на основе железа после их заливки в разовые стандартизованные формы (измерительные «стаканчики» типа Quik-Cup), которые традиционно используются при проведении однотермопарного термического анализа чугунов и сталей в производственных условиях для оценки параметров их структуры и свойств. Это объясняется тем, что данные, полученные при проведении термического анализа железоуглеродистых сплавов в формы Quik-Cup, могут быть также использованы для моделирования кинетики затвердевания сплавов при условии, что будут установлены значения параметра k в уравнении баланса тепловых потоков (3) с учетом известного закона теплоотдачи пробы расплава.

Цель исследования. Исследовать процессы охлаждения и затвердевания металлических расплавов на основе алюминия и железа при малых числах Био (Bi < 0,1) с использованием данных однотермопарного термического анализа после их заливки в разовые формы и тигли, и на основе полученных данных разработать математические модели для оценки содержания твердой фазы, выделяющейся в интервале затвердевания сплава.

Методика проведения экспериментов

В качестве объекта исследований были использованы: Al-Si сплав с содержанием кремния 10,8 % (мас.), железоуглеродистый сплав (3,85–3,92 % С, 1,93–1,98 % Si, 0,4–0,5 % Mn, 0,10–0,15 % Сu, 0,03 % Р). Плавка алюминиевого сплава проводилась в печи сопротивления типа СНОЛ, плавка железоуглеродистого сплава (чугуна) проводилась в индукционной печи.

Термический анализ алюминиевого сплава проводился с использованием хромель-алюмелевых термопар диаметром сечения 0,5 мм первого класса точности, устанавливаемых в центр пробы расплава (рисунок 1, *a*). Измерения проводили в условиях естественного охлаждения тигля с расплавом массой до 50 г на воздухе при комнатной температуре. Скорость охлаждения сплава в начальный период анализа составляла около 3 °C/с, интервалы времени между измерениями температуры 0,4 с. Для защиты термопары от контакта с алюминиевым расплавом использовались цилиндрические кварцевые трубки длиной 35±5 мм с наружным диаметром не более 4,5 мм и внутренним – не менее 3,0 мм.

Для термического анализа чугуна использовали разовые измерительные формы типа Quik-Cup с предустановленной хромельалюмелевой термопарой в защитной кварцевой трубке, изготовленные из XTC (рисунок 1, б). Скорость охлаждения расплава чугуна массой 300–350 г в начальный период после заливки составляла около 12 °C/с, интервалы времени между измерениями температуры 0,4 с. Регистрация данных термического анализа производилась с использованием информационно-измерительного блока с разрешающей способностью 2 мкВ на базе микроконвертора ADuC834/6, предназначенного для работы в качестве вторичного преобразователя аналоговых сигналов (значений термо-ЭДС) термопары в значения температуры в цифровом виде. Передача данных в персональный компьютер для их последующей обработки производилась с использованием стандартной электронной шины RS-232 [3].



Рисунок 1 – Общий вид микропроцессорных устройств на базе микроконвертора ADuC834/6 для термического анализа сплавов с использованием: *a* – лабораторных штатива и тиглей; *б* – разовых измерительных форм типа Quik-Cup

Оценка значений коэффициента k (Ньютона-Рихмана) при охлаждении и затвердевании пробы расплава алюминия проводилась в соответствии с уравнением (3) с помощью численной схемы вычисления для однофазных участков кривой охлаждения сплава

$$k(t_i) \approx -\frac{T(t_{i+1}) - T(t_{i-1})}{(t_{i+1} - t_{i-1})(T(t_i) - T_0)}.$$
(4)

Зависимость коэффициента k(T) для каждого значения температуры T_i рассчитывалась методом наименьших квадратов в виде полинома *n*-й степени [4]:

$$k(T_i) = \sum_{j=0}^n a_j \cdot T_i^j \,. \tag{5}$$

Полученные результаты и их обсуждение

На рисунке 2 представлена зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры для сплава Al-10,8% Si, полученная путем обработки экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в лабораторный графитовый тигель.



Рисунок 2 – Зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры для сплава Al-10,8% Si, полученная путем обработки экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в лабораторный тигель

Как видно из рисунка 2, зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана *k* не является линейной в диапазоне температур, соответствующих однофазному (жидкофазному, твердофазному) и двухфазному (жидко-твердофазному) состояниям сплава, и удовлетворительно описывается квадратичной функцией.

При последовательном делении коэффициента k на температурный напор $(T - T_0)$ полученная зависимость приближается к некоторой постоянной величине только на отдельных участках: параметр $k/(T - T_0)$ является практически постоянной величиной на участке твердофазного состояния (рисунок 3), $k/(T - T_0)^4$ остается величиной постоянной на участке жидкофазного состояния сплава (рисунок 4).



Рисунок 3 – Зависимость параметра $k/(T - T_0)$ от температуры для сплава Al-10,8% Si (обработка экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в лабораторный тигель)



Рисунок 4 – Зависимость параметра $k/(T - T_o)^4$ от температуры для сплава Al-10,8% Si (обработка экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в лабораторный тигель)

Если обозначить параметр $k/(T - T_0)^4$ через R(T), то уравнение баланса тепловых потоков (3) для жидкофазного и твердофазного состояний охлаждающейся пробы Al-Si расплава после заливки в лабораторный тигель можно записать в следующей форме:

$$\frac{dT}{dt} = -R(T)(T - T_0)^5,$$
(6)

которое можно использовать при моделировании параметров кинетики затвердевания сплава путем расчета «базовой» функции – модельной функции первой производной температуры по времени в предположении, что фазовые превращения при охлаждении отсутствуют [5–8]. Результаты моделирования базовой функции представлены на рисунке 5.



Рисунок 5 – Первая производная температуры по времени (1) для сплава Al-10,8% Si и график зависимости «базовой» функции (2), вычисленной с использованием уравнения (6) путем обработки экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в лабораторный тигель

Как видно из представленных на рисунке 5 данных, полученная модельная функция хорошо согласуется с участками однофазного состояния, что позволяет использовать ее в качестве «базовой» линии в дальнейших расчетах содержания твердой фазы в расплаве.

Содержание твердой фазы в расплаве как функцию от времени в этом случае можно рассчитывать, используя следующее уравнение:

$$f_{S}(t) = \frac{\int_{0}^{t} \left(\frac{dT}{dt} + R(T)(T - T_{o})^{5}\right) dt}{\int_{0}^{t} \left(\frac{dT}{dt} + R(T)(T - T_{o})^{5}\right) dt}.$$
(7)

На рисунке 6 представлены зависимости объемной доли твердой фазы, выделившейся в Al-Si расплаве с содержанием кремния 10,8 % (мас.), от температуры при начальной скорости охлаждения расплава около 3 К/с: расчетная зависимость, обозначенная цифрой *1*, получена с использованием данных диаграммы состояния сплавов Al-Si методом «рычага» [6]; зависимость 2 получена путем обработки экспериментальных данных термического анализа сплава Al-10,8% Si с использованием уравнений (6) и (7).





Рисунок 6 – Зависимости объемной доли твердой фазы, выделившейся в Al-Si расплаве с содержанием кремния 10,8 % (мас.), от температуры при начальной скорости охлаждения расплава около 3 К/с Расчетная зависимость объемной доли твердой фазы, выделившейся в Al-Si расплаве, полученная с использованием данных диаграммы состояния сплавов Al-Si, характеризует процесс затвердевания для равновесных условий, без учета влияния скорости охлаждения расплава (зависимость 1, рисунок 6). В реальных условиях охлаждения (зависимость 2, рисунок 6) затвердевание первичной фазы раствора кремния в алюминии и Al-Si эвтектики сопровождается появлением участков локального переохлаждения и рекалесценции (повышения) температуры, а затвердевание последних порций расплава в условиях переохлаждения происходит при более низкой по сравнению с равновесной температуре.

Моделирование кинетики затвердевания расплавов на основе железа (чугуна) проводилось с использованием данных термического анализа технологических проб расплава после заливки в разовые стандартизованные формы (измерительные «стаканчики» типа Quik-Cup), изготовленные из песчано-смоляной (XTC) смеси. На рисунке 7 представлена зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры, соответствующая однофазным и жидкотвердофазному состояниям сплава.



Рисунок 7 – Зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры для чугуна, полученная путем обработки экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в разовую песчано-смоляную форму (штрихпунктирной линией показана приближающая полиномиальная зависимость 6-го порядка)

Как видно из рисунка 7, температурная зависимость коэффициента Ньютона-Рихмана *k* для технологической пробы чугуна, залитого в песчано-смоляную форму, является достаточно сложной и не может быть удовлетворительно описана с использованием линейных функций или полиномов невысоких порядков. Однако при последовательном делении коэффициента k на температурный напор, полученная зависимость $k/(T - T_0)^n$ приближается к некоторым постоянным, но отличающимся между собой величинам на участках жидкофазного и твердофазного состояний сплава (рисунок 8).



Рисунок 8 – Зависимость параметра $k/(T - T_0)^{11}$ от температуры для чугуна, полученная путем обработки экспериментальных данных термического анализа пробы расплава после его заливки в разовую песчано-смоляную форму (штрихпунктирной линией показана приближающая полиномиальная зависимость 6-го порядка)

Обозначив параметр $k/(T - T_0)^{11}$ через R(T), уравнение баланса тепловых потоков (3) для однофазных состояний чугуна можно записать в следующей форме:

$$\frac{dT}{dt} = -R(T)(T - T_{\rm o})^{12}.$$
 (8)

Результаты моделирования «базовых» функций, рассчитанных с использованием приближающей температурной зависимости для коэффициента Ньютона-Рихмана (полиномиальная зависимость 6-го порядка, рисунок 7) на основе уравнений (3)–(5) и полученной с использованием установленной зависимости для параметра

 $R(T) = k/(T - T_0)^{11}$ (полиномиальная зависимость 6-го порядка, рисунок 8) на основе уравнения (8), представлены на рисунке 9.



Рисунок 9 – Первая производная температуры по времени (1) для технологической пробы чугуна и графики зависимостей «базовых» функций, полученных с использованием: 2 – приближающей температурной зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана на основе уравнений (3)–(5); 3 – приближающей температурной зависимости для параметра $k/(T - T_0)^{11}$ на основе уравнения (8)

Как видно из рисунка 9, «базовые» функции (2) и (3) хорошо описывают участки жидкофазного и твердофазного состояний железоуглеродистого сплава, однако в интервале затвердевания график зависимости, полученной с использованием приближающей температурной зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана, расположен несколько выше по сравнению с графиком зависимости, рассчитанным с использованием приближающей температурной зависимости для параметра $k/(T - T_0)^{11}$.

Содержание твердой фазы в расплаве чугуна как функция от времени в случае использования приближающей температурной зависимости для коэффициента Ньютона-Рихмана рассчитывалось из уравнения:

$$f_{S}(t) = \frac{\int_{0}^{t} \left(\frac{dT}{dt} + k(T)(T - T_{o})\right) dt}{\int_{0}^{t_{S}} \left(\frac{dT}{dt} + k(T)(T - T_{o})\right) dt}.$$
(9)

Содержание твердой фазы в расплаве технологической пробы чугуна как функция от времени в случае использования приближающей температурной зависимости для параметра $R(T) = k/(T - T_0)^{11}$ может быть рассчитано следующим образом:

$$f_{S}(t) = \frac{\int_{0}^{t} \left(\frac{dT}{dt} + R(T)(T - T_{o})^{12}\right) dt}{\int_{0}^{t} \left(\frac{dT}{dt} + R(T)(T - T_{o})^{12}\right) dt}.$$
 (10)

На рисунке 10 представлены результаты моделирования зависимости объемной доли твердой фазы, выделившейся при затвердевании технологической пробы чугуна, от температуры, с использованием уравнений (9) и (10).



Рисунок 10 – Зависимости объемной доли твердой фазы, выделившейся в расплаве чугуна, от температуры, полученные: *I* – на основе уравнения (9) с использованием приближающей температурной зависимости для коэффициента Ньютона-Рихмана; *2* – на основе уравнения (10) с использованием приближающей температурной

зависимости для параметра $R(T) = k / (T - T_0)^{11}$

Установлено, что расчет на основе уравнения (9) с использованием приближающей температурной зависимости для коэффициента Ньютона-Рихмана приводит к заниженным (отрицательным) значениям объемной доли твердой фазы, выделившейся в начальный момент затвердевания, что позволяет сделать вывод о целесообразности моделирования кинетики затвердевания технологической пробы чугуна на основе уравнения (10) с использованием приближающей температурной зависимости для параметра $R(T) = k/(T - T_{0})^{11}$.

Заключение. Разработаны математические модели для оценки содержания в затвердевающих алюминиевых и железоуглеродистых расплавах при малых числах Био (Bi < 0,1) на основе данных однотермопарного термического анализа с использованием наливных технологических проб, полученных методом отбора и заливки в разовые формы (тигли).

Установлено, что зависимости коэффициента Ньютона-Рихмана от температуры технологических проб алюминиевых и железоуглеродистых расплавов при их охлаждении описываются сложными, нелинейными функциями.

Оценка содержания выделяющейся из расплава твердой фазы может быть получена на основе модели теплового баланса затвердевающей пробы расплава, в которой принимается, что изменение температуры от времени охлаждающейся пробы расплава пропорционально температурному напору в *n*-й степени. Значение показателя степени п определяется типом измерительной ячейки, используемой при проведении термического анализа.

Список литературы

1. Stefanescu, D.M. Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Castings / D.M. Stefanescu, G. Upadhya, D. Bandy-opadhyay // Metallurgical Transactions A. – 1990. – Vol. 21 A. – PP. 997–1005.

2. The mystery of molten metal / N. Sobczak [et al.] // China Found-ry. - 2010. - Vol.7, No 4 - PP. 425-437.

3. Рафальский, И.В. Ресурсосберегающий синтез сплавов на основе алюминия с использованием дисперсных неметаллических материалов и интеллектуальные методы контроля металлургических процессов их получения / И.В. Рафальский. – Минск: БНТУ, 2016. – 308 с.

4. Рафальский, И.В. Расчет содержания твердой фазы, выделяющейся при затвердевании расплава / И.В. Рафальский, П.Е. Лущик // «Металлургия: технологии, инновации, качество»: тр. XX Междунар. науч.-практ. конф., Ч. 2. 15–16 ноября 2017 г. / Под ред. Е.В. Протопопова; Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк, 2017. – С. 196–200.

5. Gibbs, J.W. Solid fraction measurement using equation-based cooling curve analysis / J.W. Gibbs, P.F. Mendez // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 58. – PP. 699–702.

6. Marchwica, P. Fraction solid evolution characteristics of AlSiCu alloys - dynamic baseline approach / P. Marchwica, J.H. Sokolowski, W.T. Kierkus // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2011. – Vol. 47, No 2. – PP. 115–136.

7. Djurdjevic, M.B. Characterization of the Solidification Path of AlSi5Cu (1–4 wt.%) Alloys Using Cooling Curve Analysis / M.B. Djurdjevic, Z. Odanovic, N. Talijan // the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. – 2011. – Vol. 63, No. 11. – 51–57.

8. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method / H. Cruz [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2006. – Vol. 178. – PP. 128–134.

УДК 669.18.046.546.2

С.В. КОРНЕЕВ, канд. техн. наук, И.А. ТРУСОВА, д-р техн. наук (БНТУ)

ПОДХОДЫ К ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Для оптимизации режимов внепечной обработки стали необходимо решить следующие задачи, а именно определить:

1) требования к содержанию вредных примесей;