

**А. М. Скребцов, В. В. Терзи, Д. Н. Проценко,
А. О. Секачев, А.С. Качиков**

Приазовский государственный технический университет, Мариуполь

ТЕРМОДИФФУЗИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТАЛЛАХ. ОБОБЩЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ТЕПЛОВЫМ ЭФФЕКТАМ ПРОЦЕССА

Термодиффузия элементов в черной металлургии наблюдается достаточно часто во многих производственных устройствах и агрегатах. Обобщены научные сведения об этом процессе и его теплоте. Определена теплота термодиффузии элементов для жидкого чугуна в яме горна доменной печи. Показано, что с увеличением температуры для жидких и твердых металлов увеличивается теплота термодиффузии и самотермодиффузии.

Ключевые слова: металл, градиенты температур и концентраций элементов, теплота термодиффузии и самотермодиффузии.

Термодифузія елементів в чорній металургії спостерігається досить часто у багатьох виробничих пристроях і агрегатах. Узагальнено наукові відомості про цей процес і його теплоту. Визначено теплоту термодифузії елементів для рідкого чавуну в ямі горна доменної печі. Показано, що зі збільшенням температури для рідких і твердих металів збільшується теплота термодифузії і самотермодифузії.

Ключові слова: метал, градієнти температур і концентрацій елементів, теплота термодифузії і самотермодифузії.

The thermodiffusion of elements in ferrous metallurgy is observed often enough in many productive devices and aggregates. Scientific information is generalized about this process and his warmth. Certain warmth of thermodiffusion of elements for liquid cast-iron in pit of furnace of high furnace. It is shown, that with the increase of temperature for liquid and hard metals increase warmth of thermodiffusion and self-thermal diffusion.

Keywords: metal, gradients of temperatures and concentrations of elements, warmth of thermodiffusion and self-thermal diffusion.

Известно, что атомы в твердом и жидком металле могут перемещаться под действием разных причин [1, 2]: разности концентраций (молекулярная или атомная диффузия), разности температур (термодиффузия), разности давлений (бародиффузия) и т. д. Еще в XIX в. был обнаружен эффект Сорэ (термодиффузия), который заключается в том, что при наличии градиента температур в жидкости, состоящей из нескольких компонентов, возникает градиент их концентраций.

В черной металлургии явление термодиффузии элементов в металле встречается очень часто. Например, чугунные холодильники доменных, электродуговых, мартеновских и других печей, составной (чугун-медь) кристаллизатор установки непрерывной разливки стали и тому подобные контактируют с одной стороны с горячей средой (температура до 1000 °С и больше), а с другой – охлаждаются проточной водой; прокатные валки практически постоянно находятся в контакте с твердой сталью с температурой более 1000 °С и интенсивно поливаются водой и т. д. В литейном производстве разработан и применяется процесс поверхностного легирования отливок – на поверхность литейных форм или стержней наносится паста с легирующими элементами стали или чугуна (хром, марганец, молибден, никель, кремний и др.), которые проникают в поверхность отливки при ее формировании [3, 4].

В литературе очень мало публикаций, в которых используются величины термодиффузии для совершенствования производственных процессов. Можно отметить работу [5], в которой приведены рекомендации по выбору смазок для изложниц при разливке стали в слитки.

Цель настоящей работы – выяснение закономерностей влияния температуры на величину характеристик и теплоту термодиффузии Q^* .

В неоднородном температурном и концентрационном поле потоки частиц (атомов или молекул разных видов) осуществляются в противоположных направлениях, – диффузия стремится выровнять состав вещества, термодиффузия, наоборот, стремится установить градиент концентрации того же вещества. После определенного времени процесса достигается стационарное состояние распределения вещества (поток равен нулю). В этом случае [2]:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\left(\frac{c \cdot Q^*}{R \cdot T^2}\right) \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1)$$

где $\partial c / \partial x$ и $\partial T / \partial x$ – градиенты концентраций и температуры соответственно; c – концентрация диффундирующего вещества, атомных долей; Q^* – теплота переноса для процесса термодиффузии, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

В уравнении (1) можно обозначить коэффициент пропорциональности между градиентами концентраций и температуры через k , то есть $k = c \cdot Q^* / R \cdot T^2$. В таком виде величину k можно считать теоретическим значением, то есть k_T . Вычисление ее является неоднозначной задачей, так как даже при известных значениях c неизвестно каким ее значением пользоваться при вычислениях k_T . В явлениях термодиффузии элементов максимальное c может отличаться от минимального значения в несколько раз. Однако по известным значениям из опыта градиентов температур и концентраций элементов можно вычислить экспериментальное значение k , то есть k_s .

Уравнение (1) можно преобразовать так [2]:

$$\frac{Q^*}{R} - \frac{\partial \ln c}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \approx \Delta \left(\frac{1}{T}\right), \quad (2)$$

Для определения значения Q^* строят график величины $\ln c$ от значения $1/T$. Тангенс угла наклона прямой, как видно из уравнения (2), равен отношению Q^*/R . Из [1,2] известно, что при $Q^* > 0$ вещество движется в более холодную часть металлургической системы, а при $Q^* < 0$ в более горячую.

Литературные данные по теплотам термодиффузии элементов в металлах очень скудные. В российской литературе они собраны в таблице 58 монографии [1] и в таблицах 4.1-4.3 монографии [2].

Оригинальный эксперимент по термодиффузии элементов в жидком чугуне [6]

В работах [1, 2] описаны установки для определения теплоты термодиффузии Q^* в лабораторных условиях. Главное в таких установках – обеспечить распространение тепла или конвекцию расплава только в одном направлении и устранить полностью такое явление в других направлениях. При определении величины Q^* для атомов элементов в своих же атомах применяли радиоактивные изотопы [2], например, для кобальта-изотоп Co-60, для циркония – изотоп Zr-95, для золота – изотоп Au-195 и т. д. По изменению измеренной радиоактивности образцов находят параметры самотермодиффузии.

В работе [6] авторы привели результаты эксперимента в нижней части доменной печи, которые можно использовать как уникальные данные при изучении термодиффузии элементов в жидком чугуне. Как известно, при плавке чугуна в доменной печи

жидкий металл скапливается в нижней части, то есть горне, из которого он через чугунную летку выпускается из агрегата. В процессе работы печи расплав металла также вымывает огнеупоры лещади (дна) печи. Поэтому в огнеупорах лещади печи из-за их износа постепенно образуется яма в форме конуса, заполненная жидким чугуном. Чем большее время печь выплавляет чугун, тем большее количество накапливается жидкого металла в огнеупорной яме. Впоследствии его выпускают из печи при ее капитальном ремонте.

На Магнитогорском металлургическом комбинате одна из доменных печей без больших ремонтов работала в период 1945-1958 гг., то есть около 13 лет [6]. После этого при капитальном ремонте из ямы выпустили 800 т жидкого чугуна и 30 т шлака. Глубина жидкого расплава по измерениям авторов статьи [6] составила 3,55 м. Авторам работы [6] удалось отобрать пробы металла на 20 одинаково отстоящих уровнях (расстояние между двумя уровнями 0,18 м) и выполнить химических анализ на содержание следующих элементов: кремния, марганца, углерода, серы, фосфора. Кроме этого, для 17-ти верхних уровней отборы проб металла авторы [6] привели данные по их температуре.

Можно ожидать с большой вероятностью, что на протяжении 13 лет во всем объеме жидкого чугуна установилось стационарное равновесное распределение концентраций элементов и температур из-за явлений их диффузии и термодиффузии. Тепловая изоляция была идеальной, она обеспечивалась толстым слоем огнеупоров. «Довольно строгая закономерность изменения состава чугуна по высоте лещади указывает на отсутствие конвекции» [6].

Температура в верхнем слое чугуна перед ремонтом печи составила 1360 °С, а в нижнем слое на расстоянии 2,85 м от она была 1160 °С. Следовательно, градиент температуры расплава был $(1360-1160\text{ °С}) : 2,85\text{ м} = 70\text{ °С/м}$. Для сравнения, по данным работы [7], в кипящей 60-ти тонной мартеновской печи градиенты температур по высоте ванны изменялись в пределах от 10-15 до 45 °С/ м, то есть значительно меньше.

Для вычисления теплоты термодиффузии элементов в жидком чугуне Q^* , в соответствии с уравнением (2) построили зависимости между $\ln c$ и обратной температурой $1/T$, К. Предварительно концентрации всех элементов в массовых процентах пересчитали в атомные доли. Кроме этого, по известному градиенту температур в чугуне и градиентам концентраций для всех изучавшихся элементов вычислили эмпирические коэффициенты пропорциональности между ними k_3 , ат. доли / °С.

Результаты всех расчетов приведены в таблице 1.

Как видно из приведенной таблицы, теплота термодиффузии элементов в жидком чугуне значительно больше по абсолютной величине для твердых веществ, опубликованных в работе [1] (4х16 КДж/моль). Порядок вычисленных нами величин Q^* совпадает с аналогичными величинами работы [2]. Нужно также отметить, что в соответствии с уравнением (1) теоретический коэффициент пропорциональности между градиентами концентраций и температур k_T должен

Таблица 1. Результаты вычислений по данным работы [6] для элементов жидкого чугуна теплоты термодиффузии Q^* и эмпирических коэффициентов пропорциональности k_3 между градиентами температур и концентраций элементов

Элементы	Si	Mn	C	S	P
Q^* , $\frac{\text{КДж}}{\text{моль}}$	- 64,6	-53,5	-6,2	+74,2	-7,9
k_3 , $\frac{\text{ат. доли}}{\text{°С}}$	$2,62 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$5,91 \cdot 10^{-5}$	$0,84 \cdot 10^{-5}$	$0,09 \cdot 10^{-5}$

увеличиваться с увеличением Q^* . На самом деле, эмпирический коэффициент k_3 уменьшается с увеличением Q^* (см. рис. 1). Последнее можно объяснить либо малым количеством опытных данных, либо какими-то фактами, которые не учтены в теории термодиффузии. В работе [1] отмечается, что в некоторых случаях величина Q^* не зависит от температуры, в других случаях она пропорциональна температуре.

Термодиффузия элементов в чугунных изложницах при отливке слитков

В работе [8] приведены результаты химических анализов проб от стенок чугунных изложниц для разливки стали после их эксплуатации. Известно, что есть взаимозависимость свойств твердого и жидкого состояний одного и того же металла, особенно вблизи его

температуры ликвидус [9]. Это относится к таким свойствам, как теплопроводность, электропроводность, расположение атомов друг по отношению к другу по данным рентгеноструктурного анализа и т. д. Как уже было отмечено ранее, при анализе результатов работы [6], в жидком чугуне теплота термодиффузии серы положительна, она диффундирует в сторону холодной части системы. Другие элементы, кремний, марганец, углерод и фосфор, обладают отрицательной теплотой термодиффузии, то есть они перемещаются в сторону горячей части системы.

В работе [8] чугун изложниц с внутренней стороны контактировал с жидкой сталью, то есть горячей частью системы, а с наружной – охлаждался воздушной средой.

В работе [8] рис. 56 (листовая изложница для слитка массой 3 т) и таблица 26 (квадратная изложница для слитков массой около 2 т) показывают, что термодиффузия элементов в твердом чугуне протекает по тем же закономерностям, что и в жидком. Углерод, кремний, марганец и фосфор перемещаются (термодиффундируют) к горячей внутренней стенке изложницы, где они частично окисляются. Сера, наоборот, перемещается к наружной (холодной) стороне изложницы.

В процессе термодиффузии в металле возникают неоднородности на кривых концентрации элементов.

Для характеристики этого явления (неоднородностей состава металла) поступили следующим образом: выбрали из таблиц 23 и 26 одно максимальное значение на кривой каждого элемента – Q_{\max} ; для всех остальных значений Q_i нашли разности $C_{\max} - C_i$; суммировали разности и нашли их среднее значение $\Sigma(C_{\max} - C_i)/n$; нашли среднее отклонение точек кривой ρ по формуле:

$$\Delta\rho = \frac{\Sigma(C_{\max} - C_i)}{n} \frac{1}{C_{\max}} 100\%, \quad (3)$$

На рис. 2 для жидкого чугуна представлены коэффициент пропорциональности k_3 , (ат. доли/°С) между градиентами концентраций элементов и температур [6], в зависимости от отклонений концентраций элементов ρ (%), от их максимального значения для твердого чугуна в стенках изложниц [8]. Из рисунка видно, что несмотря на разные типы изложниц и разное количество проб, отобранных по толщине их стенок, наблюдается зависимость одного вида – чем больше ρ , тем больше величина k_3 .

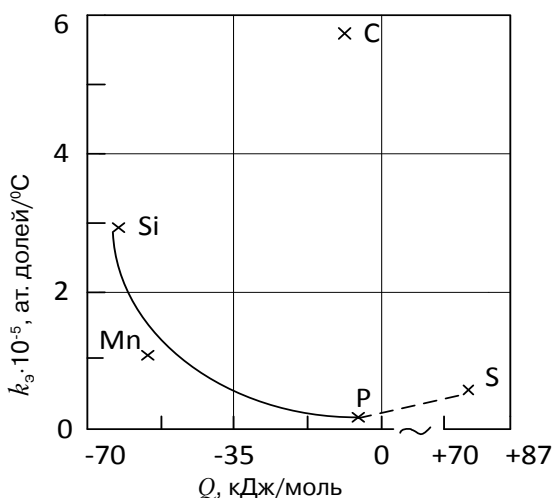


Рис. 1. Экспериментальный коэффициент пропорциональности k_3 , ат. долей / °С, в зависимости от теплоты термодиффузии Q , кДж / моль (расчет по данным работы [6] для жидкого чугуна)

Температура опыта и ее влияние на теплоту термодиффузии элементов

Обработали опытные данные таблиц 4.1-4.3 из работы [2] по абсолютному значению теплоты термодиффузии $|Q^*|$ в зависимости от температуры опыта $T_{оп}$ и температуры ликвидус основного металла $T_{л.о.м.}$, К (табл. 2). На рис. 3 представлена

Таблица 2. Результаты вычислений p по данным таблицы 23 и 26 [2]

Элемент	Mn	Si	C	S	P
p , %, табл. 23, 4 точки, [8]	6,70	17,10	24,80	14,95	0,30
p , %, табл. 26, 10 точек, [8]	0,84	0,97	9,56	25,00	–

величина $|Q^*|$ в зависимости от отношения $T_{оп}/T_{л.о.м.}$. Для одного металла в случае нескольких опытов нашли среднее значение величины $|Q^*|$. Как видно из рис. 3, при увеличении перегрева $T_{оп}/T_{л.о.м.}$ от $\sim 0,85$ до $\sim 1,45$ величина $|Q^*|$ увеличивается от ~ 20 до 75 кДж/моль, то есть в $\sim 3,5$ раза.

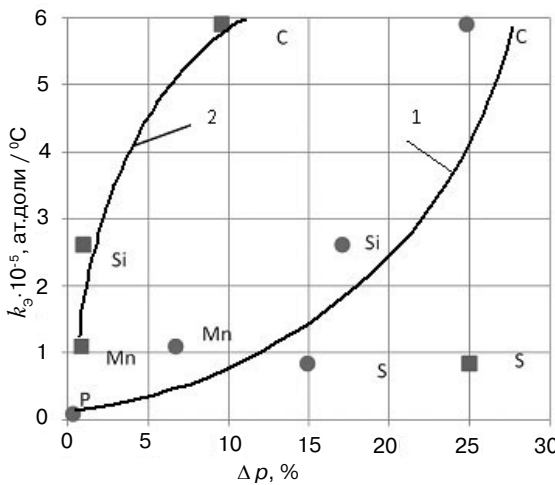


Рис. 2. Экспериментальный коэффициент пропорциональности k_p , ат. доля / $^{\circ}$ С для жидкого чугуна [6] в зависимости от p (%) неоднородности состава твердого чугуна в стенках изложниц [8]: кривая 1 – ●, табл. 23 [8] (4 пробы); кривая 2 – ■, табл. 26 [8] (10 проб)

Надо подчеркнуть, что линия зависимости не изменяет своего характера при переходе от твердого (сплавы серебра, меди, свинца) к жидкому состоянию (расплавленные чугун, литий). Это является еще одним доказательством близости жидкого и твердого состояния [9].

В твердом металле изучают диффузию атомов какого-либо вещества среди таких же атомов, и называют это явление самодиффузией. Аналогично в литературе имеются данные по самодиффузии элементов. При наличии градиента температур это явление правильнее было бы назвать самотермодиффузией. По данным табл. 4.1 и 4.2 [2] на рис. 4 представлено значение теплоты Q^* в зависимости от отношения температуры опыта $T_{оп}$, К к температуре ликвидус металла $T_{л.}$, К, то есть $T_{оп}/T_{л.}$. Как видно из рис. 4 с увеличением перегрева расплава от 0,6 до 0,95 $T_{оп}/T_{л.}$ значение Q^* увеличивается примерно в 5 раз от 30 до 150 кДж/моль, то есть заметно больше по сравнению с обычной термодиффузией в сплавах металлов (рис. 3).

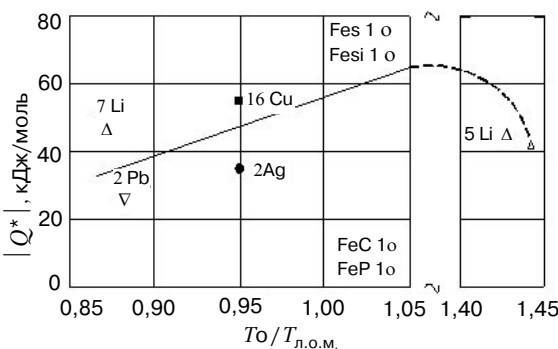


Рис. 3. Абсолютное значение теплоты термодиффузии $|Q^*|$ в зависимости от отношения температуры ликвидус опыта ($T_{оп}$, К) к температуре ликвидус основного металла ($T_{л.о.м.}$, К), то есть $T_{оп}/T_{л.о.м.}$ по данным работы [2, 6]; цифры у значков – количество опытов; состояние сплава: затемнен символ – твердое; светлый – жидкое

Выводы

- Явление термодиффузии проявляется в черной металлургии (доменные печи, сталеплавильные агрегаты, прокатные станы и т. п.) довольно часто. Применительно к производству металлов оно практически не изучалось и не используется.

- Для ямы горна доменной печи, в котором в течение 13 лет накопилось 800 т жидкого металла, вычислили теплоты термодиффузии его элемен-

тов Q^* . Оказалось, что для углерода, кремния, марганца, фосфора значения $Q^* < 0$, то есть эти элементы в расплаве перемещаются в сторону горячей части системы к поверхности чугуна. Наоборот, для серы Q^* больше по абсолютной величине, чем у других элементов, и оно положительно. Следовательно, впервые обнаружено, что сера в жидком чугуне перемещается в его нижнюю более холодную часть.

• По экспериментальным литературным данным установили, что в стенках чугунных изложниц для разливки стали распределение концентраций элементов из-за их термодиффузии происходит по закономерностям жидкого состояния.

• Для сплавов металлов при увеличении температуры опыта $T_{оп}$, по сравнению с температурой ликвидус основного металла $T_{л.о.м.}$ или величины $T_{оп} / T_{л.о.м.}$ от 0,85 до 1,45 абсолютное значение $|Q^*|$ увеличивается в ~ 3,5 раза от 20 до 75 кДж/ моль.

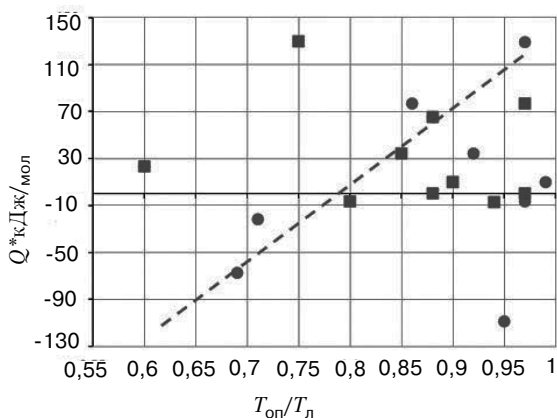


Рис. 4. Значение теплоты самотермодиффузии (Q^*) в зависимости от отношения температуры опыта ($T_{оп}$, К) к температуре ликвидус металла ($T_{л}$, К), то есть $T_{оп} / T_{л}$; обозначения: — опыты из табл. 4.1 [2] (Li, Zr, Au, Al, Ni, Pt, W, Pb, Ti) • — опыты из табл. 4.2 [2] (Li, Na, Cu, Ag, Au, Al, Pb, W, Pt, Ni)



Список литературы

• Для самотермодиффузии металлов с увеличением перегрева $T_{оп} / T_{л}$ с 0,6 до 0,95 значение Q^* увеличивается от -130 до +120 кДж/моль.

1. Белашенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. — М.: Атомиздат, 1970. — 398 с.
2. Кузьменко П. П. Электроперенос, термодиффузия и диффузия в металлах. — Киев: Высш. школа, 1983. — 152 с.
3. Ниловский И. А. Изготовление литых стальных лемехов с легированной режущей кромкой // Литейн. пр.-во. — 1955. — № 8. — С. 13-14.
4. Горшков А. А., Рабинович Е. И. Поверхностное легирование стальных отливок. — М.: Свердловск: Машгиз, 1950. — 60 с.
5. Скребцов А. М., Дан Л. А., Вылегжанина Т. В. Изменение свойств серого чугуна после термоциклирования с градиентом температуры. Теория и практика металлургических процессов. — Киев: УМК. — 1990. — С. 94-102.
6. Лепихин Л. А., Манаенко И. П. Состояние лещади после выдувки одной из доменных печей // Магнитогорского металлургического комбината. — Сталь. — М.: Металлургиздат, 1961. — С. 41-48.
7. Кочо В. С. Температура металла и содержание углерода по глубине ванны мартеновской печи // Сталь. — 1947. — № 8. — С. 699-701.
8. Стародубов К. Ф., Свечников В. Н. Изложницы. — Харьков, Днепропетровск: Сталь, 1932. — 188 с.
9. Жидкая сталь / Б. А. Баум и др. — М.: Металлургия, 1984. — 208 с.

Поступила 30.01.2015