

## ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТА ТЕОРІЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

УДК 669.132.6

© Харлашина О.А.<sup>1</sup>, Бендич А.В.<sup>2</sup>

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФФУЗИИ МЫШЬЯКА В РАСПЛАВЕ ЖЕЛЕЗА

Рассмотрена одна из проблем эффективности сталеплавильного процесса – чёткое представление о термодинамической природе растворов мышьяка в жидком железе. На основе разработанного метода и установки дано описание распределения концентрации диффузанта вдоль направления диффузии. Экспериментально и расчётным путём определён коэффициент диффузии мышьяка в расплаве-растворителе, причём, было затрачено примерно в 10 раз меньше расчётного времени, за счёт контакта исследуемого вещества с расплавом. Проведенное сравнение данных, полученных экспериментально и расчётным путём, показало, что они достаточно близки между собой, что подтверждает достоверность разработанной методики.

**Ключевые слова:** мышьяк, жидкое железо, диффузия, концентрация, стержень, капилляры, корундовый тигель.

**Харлашина О.А., Бендич А.В. Визначення дифузії миш'яку у розплаві заліза.** Розглянуто одну із проблем ефективності сталеплавильного процесу – чітке уявлення про термодинамічну природу розчинів миш'яку у рідкому залізі. На основі розробленого методу та установки дано опис розподілу концентрації дифузанта уздовж напрямку дифузії. Експериментально і розрахунковим шляхом визначено коефіцієнт дифузії миш'яку у розплаві-розчиннику, причому, було витрачено приблизно у 10 разів менше розрахункового часу, за рахунок контакту досліджуваної речовини з розплавом. Проведене порівняння даних, отриманих експериментально і розрахунковим шляхом, показало, що вони досить близькі між собою, що підтверджує достовірність розробленої методики.

**Ключові слова:** миш'як, рідке залізо, дифузія, концентрація, стержень, капіляри, корундовий тигель.

**O.A. Kharlashina, A.V. Bendich. Determination of arsenic diffusion in molten iron.** Discussed was one of the problems steelmaking process efficiency – a clear idea of the nature of the thermodynamic solutions of arsenic in liquid iron. On the basis of this method and set the description of the concentration distribution of the diffusant in the direction of diffusion. Experimentally and theoretically determined was the diffusion coefficient of arsenic in the melt-solvent, and, spent about 10 times smaller than the calculated time, due to the contact of the substance with the melt. The comparison of data obtained experimentally and theoretically showed that they were quite close to each other, this confirms the accuracy of the developed method.

**Keywords:** arsenic, liquid iron, diffusion, concentration, rod, capillaries, corundum crucible.

**Постановка проблемы.** Наибольший интерес для металлургов представляет характер взаимодействия мышьяка с железом. В этом плане особый интерес представляет рассмотрение термодинамических характеристик мышьяка в расплавах Fe – As, в частности процесса диффу-

<sup>1</sup> преподаватель высшей категории, Мариупольский колледж ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

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

зии мышьяка в жидком железе.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Существующие ранее методы выявления характера распределения диффундирующего вещества в расплаве-растворителе связаны с трудоёмкостью, длительностью и заниженной точностью результатов. Повысить точность определения диффузионных характеристик расплавов, одновременно сократив время проведения серии измерений, позволила в данной работе разработка нового метода и устройства. Данный метод, за счёт обеспечения соотношения высот стержней и капилляров, позволяет с достаточной точностью определить и начальную точку измерения концентрации диффузанта, и фиксацию окончания зоны диффузии. Полностью исключаются ошибки, связанные с концевым эффектом. Вопросам влияния мышьяка на физико-химические свойства расплавов железа и закономерностям его поведения в процессах выплавки стали способствовали работы учёных М.Л. Самсонова, Л.А. Шварцмана, П.П. Арсентьева, С.И. Филиппова, М.Я. Меджибожского, Г.Д. Молонова, П.С. Харлашина.

**Цель статьи** – обобщение имеющегося в литературе материала и большого объёма экспериментальных данных, полученных разработанным методом на новой установке, изучение диффузии мышьяка в жидком железе при различных температурах.

**Изложение основного материала.** При производстве качественной стали в современных сталеплавильных агрегатах немаловажное значение имеет интерес к изучению свойств ферромышьяковистых расплавов и выявлению влияния мышьяка на ход сталеплавильного процесса.

В процессе последовательного изучения физико-химических свойств расплавов, содержащих мышьяк, особое внимание уделено выявлению характера распределения диффундирующего вещества в расплаве-растворителе.

Термодинамические свойства мышьяка в значительной мере определяют его поведение при проведении металлургических процессов, поэтому их значение позволяет прогнозировать эти процессы на строго научной основе.

Существующие ранее методы определения диффундирующих характеристик расплавов либо связаны с применением радиоактивных изотопов, либо с использованием способа, основанного на приведении в контакт в резервуаре с расплавом-растворителем нижнего конца стержня, изготовленного из исследуемого материала и помещённого в капилляр практически без зазора. Стержень расплавляется, и диффундирующий элемент сквозь жидкую фазу поступает в расплав-растворитель [1, 2].

Диффузионные свойства определялись по зависимости глубины проникновения расплава в капилляр от времени контакта, оценённой по длине стержня, извлекаемого и измеряемого через определённые промежутки времени [2].

Первый требует специальных средств защиты для обеспечения безопасности экспериментаторов, второй – не обеспечивает достаточной точности определения коэффициента диффузии, т.к. не учитывает градиент температур и конвекцию в расплаве, и быстроты измерений, потому что при перемещении расплава в резервуар диффузанта захватывается из устья капилляра и переносится вглубь резервуара, т.е. нарушается распределение его концентрации вдоль направления диффузии. Также этот способ не позволяет изучить диффузионные свойства нескольких веществ в процессе одного опыта [2].

В данной работе для изучения диффузии мышьяка в жидком железе при различных температурах разработан метод и устройство, позволяющие устранить недостатки предыдущих способов и повысить точность определения диффузионных характеристик расплавов, одновременно сократив время проведения серии измерений. Были экспериментально определены основные термодинамические характеристики расплавов системы Fe – As, которые могут оказать влияние на условия удаления мышьяка из металла [3].

Метод, применяемый в данном исследовании, предусматривает локализацию каждой пары контактирующих веществ в объёмах серии погружённых в расплав-растворитель капилляров с обеспечением для них идентичности условий диффузии. Для его осуществления разработана лабораторная установка, схема которой приведена на рисунке [1, 3].

Установка содержит цилиндрический огнеупорный тигель 3, плотно установленный в кожух 4 с полыми стенками. Внутри тигля 3 по его центру размещён с возможностью перемещения по вертикальной оси полый огнеупорный шток 1. В верхней части штока 1 закреплена выполненная в виде фланца кольцевая обойма 2, в отверстия которой установлены одинаковые

огнеупорные капилляры 5, равномерно размещённые в объёме, заключённом между стенками тигля 3 и штока 1. Положение капилляров контролируется соотношением  $\frac{r_r - r_{ш}}{d} = 10 \dots 15$ , где  $r_r$  – внутренний радиус тигля 3,  $r_{ш}$  – наружный радиус штока 1,  $d$  – внутренний диаметр капилляров 5.

Если  $\frac{r_r - r_{ш}}{d} < 10$ , влияние радиального теплопереноса от расплава к пустотелому штоку не устранивается, что снижает точность определения распределения концентрации диффузанта.

При  $\frac{r_r - r_{ш}}{d} > 15$  дальнейшее повышение стабильности температуры по сечению не происходит, поэтому увеличение объёма расплава, окружающего капилляры, не целесообразно, поскольку оно влечёт необходимость увеличения размеров вставок.

Устройство снабжено комплектом сменных вставок, одна из которых 6 выполнена из тугоплавкого материала и соответствует по форме полости в стенках кожуха 4. Эту вставку используют во время нагрева и изотермической выдержки расплава (рисунок, а).

Две другие вставки 13 и 14 показаны на рисунке, б, на котором изображён поперечный разрез устройства в момент закаливания расплава. Они выполнены из легкоплавкого материала, плавящегося с поглощением теплоты. Вставка 13 аналогична по форме вставке 6, а вставка 14 – полости штока 1.

Метод осуществляется следующим образом. В верхнюю часть капилляров 5 на одном уровне практически без зазоров размещают изготовленные из материала диффузанта стержни 12 высотой  $h$ , равной  $0,1-0,2$  высоты  $H$  капилляров 5, и помещают капилляры в кольцевую обойму 2. Капилляры используют из чистого оксида алюминия диаметром  $0,8$  мм. К одному из стержней 12 присоединяют незамкнутую электрическую цепь, содержащую проводники 11, гальванический элемент 10, сигнальную лампу 9 и электрический контакт 8, который закрепляют на стенке тигля 3 на уровне, соответствующем нижнему уровню стержней 12 в капиллярах 5 (рисунок, а).

В корундовый тигель 3 помещают металл-растворитель 7, полость стенки графитового кожуха 4 заполняют тугоплавкой молибденовой вставкой 6 и при крайнем верхнем положении штока 1 помещают устройство в печь с разрежением  $6,7 \cdot 10^{-3}$  Па.

После расплавления металла-растворителя погружают в него шток 1 с капиллярами 5 со скоростью, обеспечивающей их равномерный прогрев и постепенное вытеснение расплава по всем радиальным направлениям. Подъём расплава 7 за счёт выдавливания его в капилляры 5 будет, таким образом, одновременным, что при размещении стержней-диффузанта 12 на одном уровне обеспечивает одновременность контакта всех пар исследуемых веществ и даёт возможность по загоранию сигнальной лампы 9 зафиксировать момент контакта, который, учитывая длительность диффузионных процессов, принимают за время начала диффузии расплавляющихся веществ стержней 12 в расплав растворителя 7.

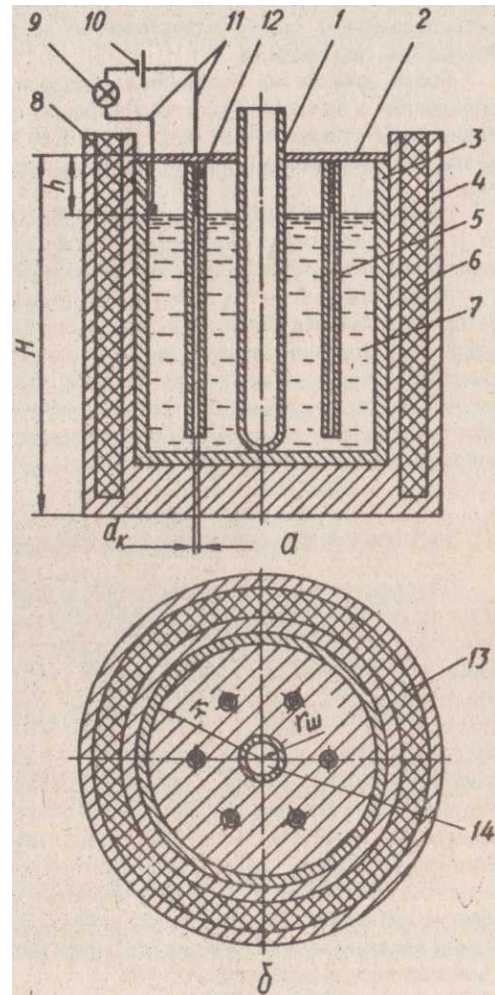


Рисунок – Схема установки для определения диффузионных характеристик веществ в расплавах: а – продольный разрез в период нагрева и изотермической выдержки; б – поперечный разрез в момент закаливания расплава

Закрепление капилляров 5 в отверстиях обоймы 2 обеспечивает их строгую перпендикулярность по отношению к расплаву-растворителю, предотвращает перекосы, нарушающие процесс диффузии.

Оптимальность количества исследуемых веществ, необходимых для определения параметров массопереноса, обеспечена соотношением высот стержней и капилляров ( $h/H = 0,1...0,2$ ), при котором можно с достаточной точностью определить и начальную точку изменения концентрации диффузанта, и фиксацию окончания зоны диффузии, не допуская выхода этой зоны за пределы капилляров. Ошибки, связанные с концевым эффектом, при этом полностью исключаются.

Наличие полости штока 1 способствует быстрому прогреву при погружении его в расплав, тугоплавкая вставка 6 обеспечивает изотермическую зону по всей высоте капилляров 5, а оптимальная ширина объёма расплава 7, окружающего капилляры 5, обеспечивая соотношением радиусов тигля 3, штока 1 и диаметра капилляров 5, устраняет влияние радиального теплопереноса от расплава к пустотелому штоку 1 и снижает неравномерность температурного поля в изотермической зоне по её сечению. Таким образом, максимально снижена конвекция в капиллярах, вызываемая в известных способах градиентом температур и снижающая точность определения диффузионных параметров.

После изотермической выдержки в течение определённого времени  $\tau$  одновременно закаливают расплавы, отключив обогрев печи и заменив тугоплавкую вставку 6 из молибдена на блок вставок 13 и 14, выполненных из алюминия.

Равномерное размещение серии одинаковых капилляров 5 с диффузантами в совокупности с цилиндрической формой тигля 3, кожуха 4, штока 1 и их коаксиальной установкой гарантирует обеспечение одинаковых условий эксперимента для каждого диффузанта как в период диффузии, так и при закаливании полученных расплавов, что позволяет не только повысить точность, но и значительно ускорить проведение серии экспериментов за счёт одновременного исследования нескольких пар веществ.

После закалки из полученных образцов изготавливали продольные шлифы, определяли в каждом из них концентрацию с диффундирующего вещества в расплаве через определённые расстояния  $x$  от границы раздела по высоте образца вдоль направления диффузии локальным рентгеноспектральным анализом.

Достоверность измерений обеспечена использованием пяти проб в каждом эксперименте, повторенном три раза для каждой заданной температуры. Изотермическая выдержка при каждой из заданных температур составляла 60, 90 и 120 мин. для первого, второго и третьего опытов. Результаты опытов представлены в таблице [1].

Таблица

Определение коэффициента диффузии мышьяка в чистом железе

Номер		$D_{As} \cdot 10^{-9}, \text{ м}^2/\text{с},$ при температурах		Отклонение от $D_{As}$ среднего, %, при температурах	
опыта	пробы	1550°C	1600°C	1550°C	1600°C
1	1.1	5,6	6,2	1,8	1,6
	1.2	5,7	6,5	–	3,0
	1.3	5,6	6,3	3,5	–
	1.4	5,8	6,1	1,8	3,0
	1.5	5,9	6,4	3,5	1,6
2	2.1	5,9	6,4	3,5	1,6
	2.2	5,7	6,3	–	–
	2.3	5,6	6,5	1,8	3,0
	2.4	5,5	6,2	3,5	1,6
	2.5	5,8	6,1	1,8	3,0
3	3.1	5,9	6,4	3,5	1,6
	3.2	5,8	6,5	1,8	3,0
	3.3	5,5	6,1	3,5	3,0
	3.4	5,7	6,3	–	–
	3.5	5,6	6,2	1,8	1,6
Среднее		5,7	6,3	3,5	3,0

Представив полученные данные графически в виде зависимости

$$\left. \frac{\partial c_{(x,\tau)}}{\partial x} \right|_{x=0} \text{ от } \frac{1}{\sqrt{\tau}},$$

определили коэффициент диффузии мышьяка по тангенсу угла наклона полученных прямых к оси абсцисс.

В основу расчётов использованного метода по определению концентрации мышьяка в железе входит распределение компонентов сплава математическим выражением, справедливым при одномерной диффузии одного компонента из расплавов другого компонента полубесконечной протяжённости [4]:

$$c_{(x,\tau)} = \frac{c_0}{2} \left( 1 - \exp \frac{x}{2\sqrt{D_\tau}} \right), \quad (1)$$

где  $c_0$  – начальная концентрация диффузанта;  $c_{(x,\tau)}$  – его концентрация на расстоянии  $x$  от исходной границы контакта через промежуток времени  $\tau$ ;  $D_\tau$  – коэффициент диффузии.

Из уравнения (1) следует равенство, определяющее значение градиента концентрации растворённого компонента на исходной границе контакта сплавов, т.е. при  $x = 0$ :

$$\left. \frac{\partial c_{(x,\tau)}}{\partial x} \right|_{x=0} = - \frac{0,282c_0}{\sqrt{D_\tau}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\tau}}. \quad (2)$$

На основании экспериментальных данных из графика прямолинейной зависимости  $\left. \frac{\partial c_{(x,\tau)}}{\partial x} \right|_{x=0}$  от  $\frac{1}{\sqrt{\tau}}$  по тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс определён коэффициент диффузии из соотношения:

$$D_\tau = 0,0795 \left( \frac{c_0}{K} \right)^2. \quad (3)$$

В процессе экспериментов наглядно проявилось преимущество разработанного метода в сокращении времени и трудоёмкости его осуществления, поскольку с использованием одного расплава-растворителя одновременно выполняют несколько опытов. На определение коэффициента диффузии мышьяка затрачено примерно в десять раз меньше расчётного времени, необходимого для выполнения этих экспериментов известным способом, заключающимся в приведении в контакт расплава жидкого железа с проволокой, содержащей определённое количество исследуемого материала [1], и который был также применён при изучении диффузионных характеристик системы Fe – As.

По полученным данным методом наименьших квадратов рассчитаны угловые коэффициенты зависимости  $\left. \frac{\partial c_{(x,\tau)}}{\partial x} \right|_{x=0}$  от  $\frac{1}{\sqrt{\tau}}$  [5] и определены на ЭВМ коэффициенты диффузии  $D_{As}$ , приведенные в таблице. Точность определения составила 3,0-3,5%, что в 5-10 раз превышает точность известных вариантов капиллярного метода определения коэффициентов диффузии, составляющую 15-30% [1].

По методу наименьших квадратов с доверительным интервалом, определённым с надёжностью 0,95, рассчитаны также коэффициенты диффузии мышьяка для различных температур расплава:

T, °C	1550	1590	1630	1670
$D_{As} \cdot 10^{-9}$ , м <sup>2</sup> /с	5,7±0,2	6,3±0,2	6,7±0,2	6,9±0,2

Температурная зависимость коэффициента диффузии мышьяка в жидком железе в исследованном температурном интервале может быть описана выражением [6]:

$$D_{As} = (6,25 \pm 0,35) \cdot 10^{-8} \exp \left( - \frac{4300 \pm 50}{T} \right). \quad (4)$$

**Выводы**

1. Разработанный метод определения диффузионных свойств расплавов и лабораторная установка для его осуществления позволяют быстро и с достаточной точностью проводить эксперименты в широких границах – при изучении, например, концентрационной зависимости диффузии, при определении коэффициентов диффузии в одном расплаве-растворителе различных веществ, имеющих температуру плавления одного порядка, или одного вещества, но с использованием серии его навесок для повышения достоверности измерений.
2. За счёт обеспечения соотношения высот стержней и капилляров данный метод позволяет с достаточной точностью определить и начальную точку измерения концентраций диффузатов, и фиксацию окончания зоны диффузии. Полностью исключаются ошибки, связанные с концевым эффектом.
3. Сочетание в установке полых стенок кожуха с полостью в штоке и сменными вставками позволяет при установке в полость стенки кожуха вставки из тугоплавкого материала устранить неравномерность температурного поля по высоте в зоне контакта исследуемых веществ и тем самым снизить конвекцию в капиллярах, снижающую точность определения диффузионных параметров.

**Список использованных источников:**

1. Харлашин П.С. Мышьяк и его роль в металлургических процессах / П.С. Харлашин // К. : Вища школа, 1993. – 304 с.
2. Арсентьев П.П. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенинников [и др.] // М. : Металлургия, 1988. – 511 с.
3. Харлашин П.С. Влияние мышьяка на свойства металлических систем и качество стали / П.С. Харлашин, М.А. Шумилов, Е.И. Якушечкин // К. : Вища школа, 1991. – 344 с.
4. Вигдорович В.Н. Диффузия сурьмы в жидком висмуте / В.Н. Вигдорович, Г.А. Ухлинов, Н.Ю. Долинская [и др.] // Изв. АН СССР. Металлы. – 1976. – № 5. – С. 95-97.
5. Винарский М.С. Математическая статистика в чёрной металлургии / М.С. Винарский, В.Т. Жадан, Ю.Е. Кулак // К. : Техніка, 1973 – 220 с.
6. Харлашин П.С. О некоторых кинетических особенностях испарения мышьяка из Fe – C – As расплавов при вакуумировании / П.С. Харлашин, Г.Д. Молонов // Тепло- и массообменные процессы в ваннах сталеплавильных агрегатов. – М., 1980. – С. 118-120.

**Bibliography:**

1. Kharlashin P.S. Arsenic and its role in metallurgical processes / P.S. Kharlashin // K. : High School, 1993. – 304 p. (Rus.)
2. Arsenyev P.P. Physical-chemical research methods of metallurgical processes / P.P. Arsenyev, V.V. Yakovlev, M.G. Krasheninnikov [etc.] // M. : Metallurgy, 1988. – 511 p. (Rus.)
3. Kharlashin P.S. The influence of arsenic on the properties of metallic systems and the quality of steel // P.S. Kharlashin, M.A. Shumilov, E.I. Yakushechkin // K. : High School, 1991. – 344 p. (Rus.)
4. Vigdorovich V.N. The diffusion of antimony in liquid bismuth / V.N. Vigdorovich, G.A. Ukhlinov, N.Y. Dolinskaya [etc.] // News of AS of the USSR. Metals. – 1976. – N 5. – P. 95-97. (Rus.)
5. Vinarsky M.S. Mathematical statistics in the steel industry / M.S. Vinarsky, V.T. Zhadan, Y.E. Kulak / K. : Technique. 1973. – 220 p. (Rus.)
6. Kharlashin P.S. About some of the kinetic characteristics of the evaporation of arsenic from Fe – C – As melts under vacuum / P.S. Kharlashin, G.D. Molonov // Heat and mass transfer processes in the steel bath units. – M., 1980. – P. 118-120. (Rus.)

Рецензент: В.А. Маслов  
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 07.11.2012