

05.16.02 (043)
K337

На правах рукописи

Министерство высшего и среднего специального образования СССР

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

Кейс Александр Николаевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФфуЗИИ
РАСКИСЛИТЕЛЕЙ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ И
СТАЛИ

Специальность 05.16.02 —
"Металлургия черных металлов"

Автореферат диссертации на
соискание ученой степени канди-
дата технических наук

Челябинск,
1972

ЧПИ

669.046.552.5 (043)

Работа выполнена на кафедре металлургии стали Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

Научные руководители: проф., докт. техн. наук Д. Я. Поволоцкий; доц., канд. техн. наук В. Е. Родин.

Официальные оппоненты: проф., докт. техн. наук А. Н. Морозов; доц., канд. техн. наук А. А. Лыкасов.

Передовое предприятие - Украинский научно-исследовательский институт специальных сталей и ферросплавов.

Автореферат разослан " " 1972 г.

Защита диссертации состоится " " 1972 г.

в _____ часов в аудитории _____ на заседании Совета по присуждению ученых степеней Металлургического факультета Челябинского политехнического института.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Адрес Совета: 454044, г. Челябинск, 44, проспект имени Ленина, 76, телефон 39-39-64.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв / отзыв присылается в двух экземплярах, заверенных печатью Вашего учреждения/.

Ученый секретарь Совета

доцент, канд. техн. наук

В. Н. Гончар /В. Н. Гончар/



На правах рукописи

Министерство высшего и среднего специального образования СССР

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

Кейо Александр Николаевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ
РАСКИСЛИТЕЛЕЙ В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ И
СТАЛИ

Специальность 05.16.02 —
"Металлургия черных металлов"

Автореферат диссертации "а
соискание ученой степени канди-
дата технических наук

Челябинск,
1972

Работа выполнена на кафедре металлургии стали Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола.

Научные руководители: проф., докт. техн. наук Д.Я.Поволоцкий; доц., канд. техн. наук В.Е. Рошин.

Официальные оппоненты: проф., докт. техн. наук А.Н. Морозов; доц., канд. техн. наук А.А. Лыкасов.

Передовое предприятие - Украинский научно-исследовательский институт специальных сталей и ферросплавов.

Автореферат разослан " " _____ 1972 г.

Защита диссертации состоится " " _____ 1972 г.

в _____ часов в аудитории _____ на заседании Совета по присуждению ученых степеней Металлургического факультета Челябинского политехнического института.

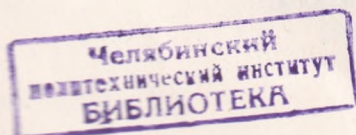
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Адрес Совета: 454044, г. Челябинск, 44, проспект имени Ленина, 76, телефон 39-39-64.

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Совета или прислать отзыв / отзыв присылается в двух экземплярах, заверенных печатью Вашего учреждения/.

Ученый секретарь Совета

доцент, канд. техн. наук *В.Н. Гончар* /В.Н. Гончар/



Перенос вещества в объеме жидкого металла осуществляется главным образом за счет конвективного перемешивания, вызываемого градиентом температур в объеме (свободная конвекция) или механическим, электромагнитным перемешиванием и движением газов в металле (вынужденная конвекция). Однако даже в условиях интенсивного перемешивания на границе раздела фаз имеется слой, через который перенос вещества осуществляется лишь молекулярной диффузией. В определенных условиях диффузионный перенос может оказаться лимитирующим звеном, например в процессе раскисления стали и образования неметаллических включений, и оказывать влияние на качество металла. Поэтому изучение параметров диффузии раскислителей в жидком железе представляет практический и научный интерес.

В последние годы исследованию процессов диффузии элементов в расплавах железа уделяется значительное внимание. Однако основная часть работ в этой области посвящена исследованию переноса в насыщенном углеродом железе, а процессам диффузии раскислителей в сплавах железа, близких по составу к реальным сталям, уделялось недостаточно внимания.

Полученные разными методами и в различных температурных и концентрационных условиях параметры диффузии раскислителей существенно отличаются. Расхождение экспериментальных результатов, полученных различными исследователями, обусловлено, по-видимому, методическими потребностями. Однако даже и в тех случаях, когда опыты проводились по одинаковым методикам, параметры диффузии отличались между собой. Видимо, при этом сказывалось влияние неизбежно присутствующих растворенных в железе примесей, в частности кислорода, образующего с диффундирующим раскислителем более прочные связи, чем железо. Между тем, систематическое исследование влияния растворенного кислорода на диффузию раскислителей до сих пор не проводилось.

В связи с этим в данной работе было признано целесообразным изучить следующие вопросы:

1. Выбрать и отработать надежную методику определения коэффициентов диффузии раскислителей в жидком железе.

2. Экспериментально определить параметры диффузии различных раскислителей в расплавах, близких по составу к реальным сталям.

3. Изучить влияние растворенного в железе кислорода на диффузию ряда раскислителей.

4. Вывести некоторые закономерности процессов диффузии раскислителей в жидком железе и стали.

Диссертация состоит из четырех глав. В главе I рассматриваются основные методы определения диффузионных характеристик; критически анализируются литературные данные о параметрах диффузии различных элементов в жидком железе и чугуна. Рассмотрены основные представления о механизмах диффузии в жидких металлах. Глава II посвящена описанию использованных в работе методов и материалов исследования. В главах III и IV излагаются результаты измерений и проводится их обсуждение.

Методика проведения эксперимента и материалы исследования

Для экспериментального определения коэффициентов диффузии в жидком железе обычно применяют методы вращающегося диска с равнодоступной поверхностью или метод капилляра. Поэтому в работе были опробованы оба варианта методики эксперимента.

По первому варианту в качестве диффузионной среды использовали расплав восстановленного водородом железа с известным содержанием кислорода и углерода. В нем растворяли таблетку или цилиндрик бедного сплава раскислителя с этим же железом. Результаты показали, что во всех случаях при проведении экспериментов по методу вращающегося диска определяющим является

ся не растворение образца, а его плавление. Это, по-видимому, обусловлено близостью температур плавления материала образца и расплава.

Неконтролируемые в ходе эксперимента процессы (плавление образца, прилипание капелек расплава на его торец в момент извлечения и др.) вносили существенную погрешность в определение истинного количества растворившегося вещества и скорости растворения. Полученные значения коэффициентов диффузии некоторых раскислителей оказались на 2-3 порядка выше теоретически рассчитанных.

Таким образом, серия опытов показала невозможность надежного определения коэффициентов диффузии раскислителей из их бедных сплавов с железом в жидком малоуглеродистом железе по методу вращающегося диска с равнодоступной поверхностью.

Поэтому был применен капиллярный метод с некоторыми усовершенствованиями, направленными, главным образом, на подавление конвекции в огнеупорных пробирках. Этому способствовало:

1. Использование в качестве источника тепла графитового нагревателя сопротивления с широкой зоной излучения вместо высокочастотных индукторов.

2. Расположение плавильного агрегата, питание к которому подводилось гибкими шинами, на специальной подставке, гасящей вибрацию установки.

3. Вертикальное расположение реакционных трубок и капилляров.

4. Использование минимальных концентраций диффундирующего вещества.

5. Помещение на дно капилляров компонента с более высокой теоретической плотностью.

6. Изотермическая выдержка капилляров с диффузионными образцами в большом объеме жидкого металла, обладающего высокой тепловой инерцией.

Опыты проводили в нейтральной атмосфере при небольшом избыточном давлении. Диффузия проходила одновременно в двух алуиновых капиллярах с внутренним диаметром 4,0-4,5 мм, погруженных в большой объем жидкого металла. После стабилизации температуры внутри и снаружи пробирок к поверхности расплава в капилляре на тонкой проволочке проводили сплав раскислителя. Момент обрыва проволоки и контакт сплава с железом точно фиксировался. После выдержки капилляры поднимали в холодную зону печи и быстро закаливали в токе аргона.

Суммарная относительная ошибка выбранного метода составила $\pm 10\%$.

В качестве диффузионной среды применяли:

1. Вакуумированное карбонильное железо класса В-3 (0,001-0,004% кислорода; 0,02% углерода).

2. Восстановленное водородом вакуумированное железо (0,003-0,010% кислорода; 0,2% углерода).

3. Техническое железо промышленной выплавки (0,010-0,020% кислорода; 0,025% углерода).

4. Восстановленное водородом железо (0,050% кислорода и более).

Источником диффузии служили бедные сплавы раскислителей с тем железом, диффузия в котором изучалась. Для приготовления сплава использовали электролитический марганец (99,85% *Mn*), монокристаллический кремний (99,999% *Si*), спектральночистый алюминий (99,90% *Al*), йодидные титан и цирконий (99,99% *Ti* и 99,99% *Zr*); кальцийтермические лантан марки "La-1" и церий марки "Ce-0".

Использование карбонильного железа высокой степени чистоты позволило свести к минимуму возможное взаимодействие раскислителей с растворенными в железе примесями и определить параметры их диффузии, близкие к значениям в чистом железе.

В следующей серии опытов определяли параметры диффузии наиболее распространенных в производстве стали раскислителей. Диффузионной средой служило железо, близкое по содержанию кислорода и углерода к низкоуглеродистым конструкционным сталям.

Использование железа, содержащего 0,010-0,020% и 0,050% кислорода, позволило оценить взаимодействие кислорода с раскислителями в нераскисленном низкоуглеродистом металле. В качестве диффундирующих примесей были использованы титан и цирконий. Выбор этих элементов был обусловлен их широким использованием в качественной электрометаллургии, а также отсутствием в литературе каких-либо сведений по параметрам их диффузии в малоуглеродистом железе.

В последней серии опытов была изучена совместная диффузия нескольких раскислителей в расплавах железа с различным содержанием кислорода (0,003-0,010% и 0,010-0,020%). Источником диффузии служили бедные сплавы алюминия, кремния и марганца с железом, содержащим такое же количество кислорода.

Во всех случаях эксперименты проводили при температурах 1550, 1600, 1650, 1700°C. Время диффузии составляло 5 и 10 минут.

Распределение элементов по длине диффузионного образца определяли методом локального спектрального анализа. Для повышения локальности анализа подбирали специальные условия, при которых диаметр пятна обескисливания не превышал 1,0-1,5 мм.

Расчет коэффициентов диффузии проводили по экспериментальным данным кривых распределения, построенных по результатам спектрального анализа. Использовали метод расчета предложенный С.Д.Герцрикемом и В.Г.Лозовиком.

Температурную зависимость коэффициентов диффузии находили в виде уравнения Аррениуса:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_d/RT) . \quad (1)$$

где D - коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{сек}$); E_a - энергия активации диффузии (кал/моль); D_0 - предэкспоненциальный множитель ($\text{см}^2/\text{сек}$); R - газовая постоянная (кал/моль.град); T - абсолютная температура.

Результаты экспериментов и расчетов

В данной работе были экспериментально определены и рассчитаны параметры диффузии раскислителей в жидком малоуглеродистом железе с фиксированным содержанием углерода и кислорода, причем для титана, циркония, лантана и церия, как нам известно, впервые. В табл. I приведены параметры диффузии этих раскислителей. Значения коэффициентов диффузии алюминия, кремния и марганца находятся в хорошем согласии с результатами, полученными в относительно близких температурных и концентрационных условиях (работы Г.Шенка и Е.Форстера).

Из табл. I видно, что увеличение содержания кислорода в железе приводит к заметному изменению параметров диффузии. Одновременно меняется и картина распределения раскислителей в диффузионных образцах. При содержании кислорода в железе до 0,010% наблюдается, в целом, хорошее соответствие экспериментальных и теоретических кривых. В случае применения железа с содержанием кислорода 0,010-0,020%, в плоскости контакта сплав-железо создаются благоприятные концентрационные условия для образования неметаллических включений, число которых увеличивается с увеличением содержания кислорода. Сравнение диффузионных кривых с картиной микрошлифа показывает, что в этом случае фронт диффузии совпадает со слоем неметаллических включений. Раскислитель, пошедший на образование включений, из процесса дальнейшей диффузии исключался. Глубина проникновения оставшейся его части уменьшается и кривая распределения резко падает до нуля, что приводит к уменьшению значений коэффициентов диффузии (табл. I).

Таблица I

Значения параметров диффузии раскислителей,
рассчитанные по экспериментальным данным в
интервале температур 1550-1700°С

Рас- кисли- тель	В железе % [0]	Экспериментальные данные			Расчет по уравнению Вагнера		
		$D_{1550} \cdot 10^4$ см ² /сек	$D_0 \cdot 10^4$ см ² /сек	E_d кал/моль	$D_{1550} \cdot 10^5$ см ² /сек	$D_0 \cdot 10^4$ см ² /сек	E_d кал/моль
Mn		9,88	263	20600			
Si	0,001+0,004	12,18	565	23000	8,45	846	17000
Al		10,83	5350	31200	10,18	266	20500
Mn		10,70	650	24100			
Si		12,30	3200	29600	7,22	43,2	14800
Al	0,003+0,010	9,30	17000	34700	7,97	710	23900
Ti		5,85	83300	50600			
Zr		30,80	58000	36100			
La		9,46	176000	45700			
Ce		4,40	295000	49500			
Ti		6,00	5,3	8000			
Zr	0,010+0,020	10,80	0,8	-2650			
Ti		0,44	-	-			
Zr	0,05	0,62	-	-			
Mn		10,50	19000	36400			
Si	0,003+0,010	12,30	53000	40000	8,54	409	23100
Al		10,40	160	19000	8,10	197	20200
Mn		10,40	40	13900			
Si	0,010+0,030	8,62	58	14800	5,25	17,4	12900
Al		6,50	0,38	-655	7,9	73,0	16800
Al	Чугун	4,05 ^{xxx)} x)	50	14900			

x) совместная диффузия из сплава;

xx) интервал температур 1200-1550°С;

xxx) при 1300°С.

Увеличение содержания кислорода привело к энергетическим затруднениям процесса диффузии. Это видно по увеличению энергии активации. Если процесс диффузии сопровождается образованием неметаллических включений, то влияние температуры на изменение коэффициентов диффузии перестает быть решающим. В этом случае расчеты коэффициентов диффузии по опытным данным становятся невозможными. Так, вследствие расхода алюминия циркония и титана на образование включений при содержании кислорода в железе 0,010-0,020% получены отрицательные или же заниженные значения кажущейся энергии активации.

О механизме диффузии раскислителей в
жидком железе

Найденные параметры диффузии раскислителей свидетельствуют о связи предэкспоненциального множителя с энергией активации диффузии. Большому значению D_0 соответствует и большая величина E_d .

Для нахождения количественной зависимости между ними воспользовались уравнением Бугакова, полученным для самодиффузии в кристаллических телах, находящихся вблизи температуры плавления:

$$D^0 = D_{пл}^0 \cdot \exp(E_d/RT_{пл}) \cdot \exp(-E_d/RT) \quad (2)$$

где $D_{пл}^0$ — коэффициент самодиффузии при температурах, близких к температуре плавления растворителя.

Сравнивая уравнения (2) и (1) получим:

$$D_0 = D_{пл}^0 \cdot \exp(E_d/RT_{пл}) \quad (3)$$

Это уравнение получено в предположении, что диффузия протекает по активационному механизму.

Экстраполируя полученные нами температурные зависимости коэффициентов диффузии до $T_{пл}$ чистого железа и полагая, что при температурах опыта сохранилась высокая степень ближнего порядка, сделали попытку применить уравнение (3) для жидкого малоуглеродистого железа.

Найденная зависимость D_0 от E_d , построенная в полулогарифмических координатах, для всех раскислителей хорошо описывается уравнением

$$\lg D_0 = -4,15 + 0,438 \frac{E_d}{RT_{пл}} \quad (4)$$

Из общей закономерности выпадают лишь параметры диффузии алюминия, титана и циркония в техническом железе (0,010 - 0,020% [O]). Видимо, имевшие место в этом случае посторонние эффекты (главным образом образование неметаллических включений) привели к нарушению диффузионного распределения вещества по активационному механизму.

В целом, соответствие между D_0 и E_d по уравнению (3) при отсутствии посторонних эффектов может свидетельствовать в пользу активационного механизма диффузии.

На основании экспериментальных значений коэффициентов диффузии по формулам Стокса-Эйнштейна и Эйринга находили размеры диффундирующих частиц (табл.2). Результаты расчета сравнивали с размерами атомов и ионов. Из табл. 2 видно, что наилучшее совпадение наблюдается между размерами частиц, рассчитанных по уравнению Стокса-Эйнштейна $D = kT/4\pi\eta r$ и размерами ионов. Это позволяет заключить, что наиболее вероятной является диффузия раскислителей в жидком железе в виде ионов.

Из полученных экспериментальных данных (табл. I) видно, что присутствие кислорода в железе оказывает сильное влияние на энергию активации диффузии раскислителей. Исходя из того, что кислород и раскислитель присутствуют в железе в ионной форме, был предложен следующий механизм диффузии.

Введение в металл элементов, обладающих большим, чем железо сродством к кислороду, сопровождается перераспределением старых связей $Fe - Fe$, $Fe - O$ и возникновением новых связей $O - R$ и $Fe - R$ (где R - раскислитель). Энергия связи $O - R$ больше энергии связи $Fe - R$ и эта связь тем прочнее, чем выше раскислительная способность эле -

Таблица 2

Размеры диффундирующих частиц

Диффундирующий элемент	Радиус частицы (Å°), вычисленный по формулам		$D = \frac{kT}{4\pi\eta r}$	$D = \frac{kT}{2\eta r}$	Теоретически рассчитанные размеры частиц		Радиус иона (Å°) по данным		
	$D = \frac{kT}{4\pi\eta r}$	$D = \frac{kT}{2\eta r}$			Радиус атоме (Å°) по данным	заряд иона	Мелвин-Хьюз	Паулинг	Мелвин-Хьюз
Fe	-	-	-	-	1.241	1.260	+3	0.67	0.60
Mn	0.470	0.314	2.95	2.95	1.366	1.306	+7	-	0.46
Si	0.431	0.287	2.71	2.71	1.176	1.316	+4	0.40	0.41
Ti	0.444	0.296	2.79	2.79	1.440	1.467	+4	0.60	0.68
Al	0.484	0.323	3.04	3.04	1.432	1.429	+3	0.55	0.50
Zr	0.179	0.119	1.13	1.13	1.590	1.600	+4	0.87	0.87
La	0.66	0.44	4.14	4.14	1.870	1.871	+3	1.14	1.15
Ce	1.32	0.88	8.30	8.30	1.820	1.818	+3	1.02	1.01

мента. Вследствие этого энергия активации диффузии, которую, как и для кристаллических тел, можно считать пропорциональной энергии связи, в карбонильном железе повышается в ряду $Mn - Si - Al$.

Увеличение концентрации кислорода до 0,01% сопровождается упрочнением связи $O - R$. Для разрыва этой связи требуется затратить большую энергию, и энергия активации диффузии возрастает для марганца с 20,6 до 24,1 ккал/моль, кремния с 23,0 до 29,0 ккал/моль, алюминия с 31,2 до 34,7 ккал/моль и далее увеличивается в ряду $Zr - La - Ce - Ti$.

Высокое значение энергии активации диффузии титана (50,6 ккал/моль), который по раскислительной способности должен находиться левее циркония, связано, по-видимому, с особенностью строения сплавов $Fe - Ti - C$. В.П.Елютин с сотрудниками высказали предположение, что возможно образование микрогруппировок $Fe - Ti - C$, которые прочно связывают титан. Найденная ими величина энергии активации вязкого течения оказалась равной 57 ккал/моль, что находится в удовлетворительном соответствии с найденной в нашей работе E_a .

При последующем увеличении концентрации кислорода до 0,02% влияние температуры на изменение коэффициентов диффузии перестает быть решающим из-за упрочнения связей $O - R$. Вокруг иона кислорода возникает некоторый ближний порядок, при котором число частиц раскислителя может оказаться несколько больше, чем их среднее число на единицу объема раствора. В результате такой локализации в плоскости контакта диффузионных образцов создадутся благоприятные концентрационные условия для образования большого числа окисных включений. Кажущаяся энергия активации уменьшится и может даже изменить знак (табл. I).

Отсутствие в этом случае четкой температурной зависимости свидетельствует о невозможности определения истинных значений параметров диффузии таких раскислителей, как Al , Ti и Zr .

в железе, содержание кислорода в котором 0,01 - 0,02% и более.

Влиянием растворенного кислорода объяснено отличие параметров диффузии раскислителей, полученных в данной работе, от результатов исследований диффузии в жидких чугунах.

С целью экспериментальной проверки этого предположения определены параметры диффузии алюминия в насыщенном углеродом железе. Результаты показывают (табл. I), что величины D^{Al} , D_o^{Al} , E_d^{Al} находятся в удовлетворительном соответствии с приводимыми в литературе параметрами диффузии в чугунах, но заметно отличаются от полученных в малоуглеродистом железе.

Зависимость параметров диффузии от содержания свободного кислорода в жидком железе

Для оценки влияния растворенного кислорода на величину кажущейся энергии активации использовали полуэмпирическую формулу Дэшена - Ленгмюра:

$$D = \frac{E_d d^2}{Nh} \cdot \exp(-E_d/RT) \quad (5)$$

где d - межатомное расстояние вещества, в котором диффузия изучается; N - число Авогадро; h - постоянная Планка.

Применив уравнение (5) к случаю диффузии в жидких металлах, находящихся вблизи температуры кристаллизации, для каждого значения D рассчитали соответствующую E_d . В каждом диффузионном образце на экскалографе "Бальцерс" определили содержание кислорода. По известным величинам E_d и $[O]$ строили искомую зависимость (рис. I). Отличие рассчитанных значений E_d по уравнению (5) от экспериментальных объясняется, по-видимому, допущениями, которые предполагает уравнение (5).

Как видно из рис. I, с повышением содержания кислорода E_d возрастает, а затем понижается.

Восходящая ветвь кривых относится к случаю, когда растворенный кислород увеличивает энергию связи раскислителей в

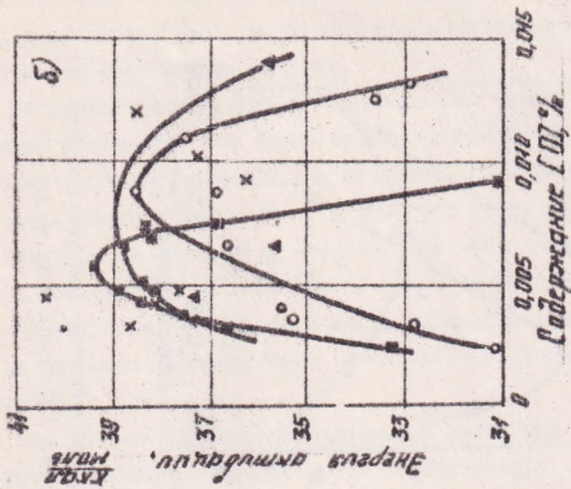
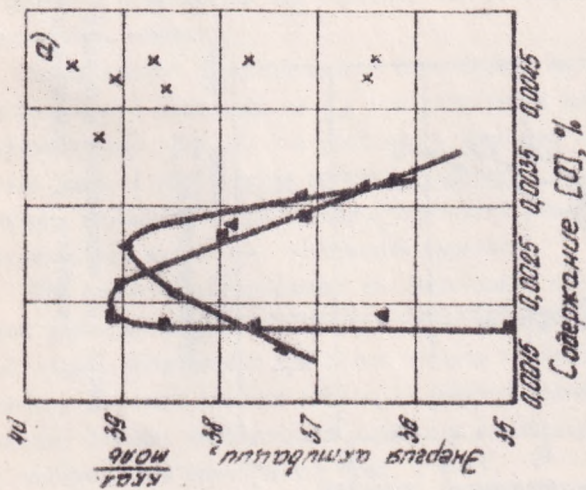


Рис.1 Влияние содержания кислорода в железе на энергию активации диффузии марганца /x/, хрома /x/, железа /x/, алюминия /▲/ и циркония /o/ в карбонильное, б/ восстановленное вакуумированное.

0196913

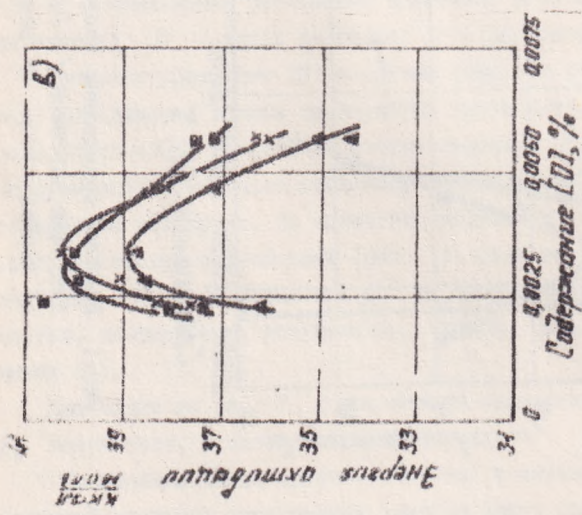
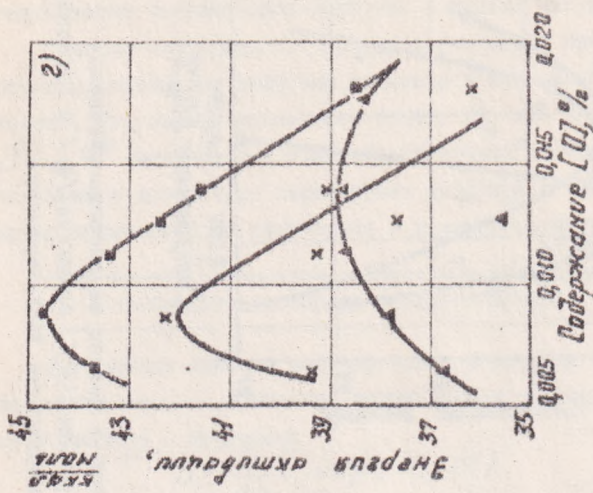


Рис. 1 в/ совместная диффузия в восстановленном вакуумированном железе, г/ совместная диффузия в техническом железе.

квазикристаллической решетке расплава. Для выведения ионов раскислителей из состояния равновесия, предшествующего переходу в вакантный узел, с увеличением количества кислорода требуется большая затрата энергии.

Исходящая ветвь кривых характеризует процесс образования окисных включений. Эта часть кривых не описывает энергию активации диффузии, а кажущаяся величина E_d и D раскислителей при этом уменьшается в связи с тем, что часть раскислителя расходуется на химическую реакцию. Так как повышение температуры, как следует из термодинамических условий образования включений, облегчает процесс их зарождения, влияние температуры на скорость распределения раскислителей становится менее заметным.

При достаточно высоком содержании кислорода кажущаяся энергия активации диффузии может уменьшиться и даже изменить знак (табл. I). Это влияние кислорода при одном и том же его содержании проявляется тем сильнее, чем выше раскислительная способность элемента.

Из-за низкой раскислительной способности марганца влияние растворенного кислорода на E_d при раздельной диффузии не обнаружено (рис. I а, б). Оно проявилось лишь при совместной диффузии (рис. I в, г), когда марганец участвует в образовании окисных включений и при металлографическом анализе образца обнаруживаются включения, содержащие марганец.

При одинаковом содержании раскислителя в образце с понижением раскислительной способности элемента образование включений должно происходить при более высоком содержании кислорода. Поэтому максимум энергии активации раскислителей смещается в сторону больших концентраций кислорода по мере уменьшения их раскислительной способности (рис. I а-г).

Перегиб кривой для диффузии циркония правее перегиба кривой для диффузии алюминия (рис. 1б) объясняется, по-видимому, более высоким содержанием алюминия в диффузионных образцах.

Так как параметры диффузии зависят от присутствия различных примесей (главным образом кислорода), то можно предположить, что учет их влияния позволит рассчитать значения D , D_0 и E_d более близкие к истинным, чем это определяется из опыта.

Влияние химического состава раствора на параметры диффузии обычно учитывают, используя уравнение Даркена:

$$D_i = D_i^0 \left(1 + C_i \frac{\partial \lg f_i}{\partial C_i} \right); D_i^0 = b_i k T, \quad (6)$$

где D_i^0 - коэффициент самодиффузии примеси; b_i - ее подвижность; f_i - коэффициент активности примеси в данном растворе; C_i - концентрация примеси в процентах.

Согласно Вагнеру $\partial \lg f_i / \partial C_i = \epsilon_i^i$ (ϵ_i^i - параметр взаимодействия данного вещества с растворителем), а произведение в скобках $-\lg f_i$.

В этом случае уравнение (5) принимает вид:

$$D_i = D_i^0 + D_i^0 \cdot \lg f_i. \quad (7)$$

При малых количествах компонента или при отсутствии сильного взаимодействия с растворителем $f_i = 1$ и $D_i = D_i^0$.

Так как в жидкой стали раскислитель взаимодействует не только с железом, но и с кислородом и другими примесями, то при определении коэффициента активности (f_i) нельзя учитывать влияние лишь концентрации данного элемента на коэффициент его активности, как это предложено Даркеном. Поэтому в наших расчетах по возможности учтено влияние всех компонентов раствора на коэффициент активности раскислителя. Влияние других примесей учитывали путем пересчета фактических концентраций раскислителя в диффузионных образцах на его активность, пользуясь методом Вагнера. Из-за ограниченности сведений по

параметрам взаимодействия, такие расчеты были проведены лишь для кремния и алюминия. По значениям активности раскислителей строили кривые диффузионного распределения, на основании которых рассчитывали параметры диффузии (табл. I). Однако полного выравнивания значений E_a , D_0 и D не наблюдается. Это, по-видимому, объясняется невозможностью учета влияния растворенных в жидком железе ряда примесей (водорода, азота и т.д.) из-за отсутствия в литературе соответствующих величин параметров взаимодействия. Так, при совместной диффузии раскислителей не учитывалось влияние марганца, который оказывает различное влияние на коэффициенты активности кремния и алюминия; в восстановленном железе не учитывалось влияние водорода, азота и т.д. Тем не менее рассчитанные нами параметры диффузии кремния и алюминия находятся в достаточно хорошем соответствии с параметрами самодиффузии железа определенными опытным путем Л.Янгом с сотрудниками: $D_a^{Fe} (40 \pm 100) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $E_a^{Fe} = (12,0 \pm 15,7) \text{ ккал/моль}$.

ВЫВОДЫ

1. Усовершенствована методика экспериментального определения коэффициентов диффузии раскислителей в жидком железе.
2. В интервале температур 1550-1700°C определены значения коэффициентов диффузии раскислителей; по этим значениям найдена их температурная зависимость.
3. По характеру связи D_0 и E_a высказано предположение, что при температурах, близких к температурам в сталеплавильной ванне, закономерности молекулярного массопереноса соответствуют закономерностям активационного механизма диффузии.
4. С использованием полученных экспериментальных данных по уравнению Стокса-Эйнштейна рассчитаны размеры диффундирующих частиц, которые достаточно близки к размерам ионов. Выс-

казано предположение, что наиболее вероятным является перенос вещества в жидком железе в виде ионов.

5. Установлено, что величина энергии активации диффузии при содержании кислорода в железе 0,001-0,010% находится в зависимости от раскислительной способности элемента и возрастает в ряду *Mn-Si-Al-Zr-La-Ce-Ti*.

6. Показана зависимость энергии активации диффузии от содержания кислорода в диффузионных образцах. Показано, что с повышением содержания кислорода энергия активации раскислителей возрастает. Образование продуктов раскисления нарушает развитие диффузии и вызывает понижение кажущейся энергии активации.

Материалы диссертации доложены на Всесоюзной научной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали (Челябинск, декабрь 1971 г) и опубликованы в статьях:

1. Д.Я.Поволоцкий, В.Е.Рошин, А.Н.Кейс. Диффузия титана и циркония в жидком железе. Известия АН СССР. Металлы, 1970, № 5, стр. 222.
2. В.Е.Рошин, А.Н.Кейс. Исследование диффузионного распределения элементов-раскислителей в жидкой стали. Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали. Челябинск, 1971.
3. Д.Я.Поволоцкий, В.Е.Рошин, А.Н.Кейс. Диффузия раскислителей в жидком железе. Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1972, № 4, стр. 5.
4. Д.Я.Поволоцкий, В.Е.Рошин, А.Н.Кейс. Диффузия церия и лантана в жидком железе. Известия АН СССР. Металлы, 1972, № 5, стр. 83.