

УДК 62-977; 536.212

И. В. ПлетеневБелорусский национальный технический университет, пр-т Независимости, 65, 220013 Минск,
Республика Беларусь, +375 (017) 292 81 85, ipletenev@mail.ru**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛОУДАЛЕНИЯ
МЕДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ
С ДИФфуЗИОННЫМ ЗАЩИТНЫМ СЛОЕМ**

В работе отмечены перспективы использования термодиффузионного упрочнения для защиты от высоких температур медных элементов различного технологического оборудования. Исследованы структуры диффузионных слоев, полученных на технической меди марки М1 после обработки в насыщающей порошковой среде. Среда обеспечивает комплексное насыщение поверхности несколькими элементами, преимущественно алюминием. Для исследования теплофизических свойств медного пластинчатого элемента с диффузионным слоем разной толщины исследована скорость нагрева его газовым пламенем. По результатам эксперимента с учетом выбранной расчетной модели, построенной на основе теплового баланса, получены данные по коэффициенту теплопроводности диффузионного слоя, который выражается интегральным показателем. На основании скорости нагрева и разности температур в контрольных точках по длине элемента проведена оценка эффективности теплоудаления пластинчатого медного элемента с различной толщиной диффузионного слоя.

Ключевые слова: медь; теплопроводность; алитирование меди; жаростойкость; порошковые среды; диффузионный слой.

Рис. 5 Табл. 1. Библиогр.: 11 назв.

I. V. PletenevBelarusian National Technical University, 65 Nezavisimosti Ave., 220013 Minsk, the Republic of Belarus,
+375 (017) 292 81 85, ipletenev@mail.ru**ESTIMATION OF COPPER ELEMENTS HEAT REMOVAL EFFICIENCY
OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT WITH A DIFFUSION PROTECTIVE LAYER**

The paper notes the prospects for using thermal diffusion hardening to protect copper elements of various technological equipment from high temperatures. The structures of diffusion layers obtained on M1 grade technical copper after processing in a saturating powder medium have been investigated. The medium provides a complex saturation of the surface with several elements, mainly aluminium. For research the thermophysical properties of a copper plate element with a different thicknesses diffusion layer, the rate of its heating by a gas flame has been studied. According to the results of the experiment, taking into account the selected calculation model built based on the heat balance, data have been obtained on the thermal conductivity coefficient of the diffusion layer, which is expressed by an integral indicator. The heat removal efficiency of a lamellar copper element with different thicknesses of the diffusion layer has been evaluated. The evaluation has been carried out based on the heating rate and the temperature difference at the control points along the length of the element.

Key words: copper; thermal conductivity; copper aluminizing; heat resistance; powder media; diffusion layer.

Fig. 5. Table 1. Ref.: 11 titles.

Введение. Медь и ее сплавы традиционно используются при изготовлении теплоудалющих элементов технологического оборудования: кристаллизаторы и фурмы металлургического производства, различные охлаждающие устройства химической отрасли, например, подфиллерные холодильники стекольного производства и пр., которые эксплуатируются в условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред в виде паров и веществ, вызывающих активную коррозию поверхности изделий [1—3]. Обладая высокой теплопровод-

ностью, медь имеет низкие жаростойкость и коррозионную стойкость в некоторых средах, в частности, быстро разрушается под действием серы и ее соединений [4; 5].

Способов защиты меди и медных сплавов в настоящее время достаточно много, все они направлены на создание барьерного слоя на поверхности изделия. Одним из наиболее рациональных способов защиты от высокотемпературного окисления и коррозии меди является термодиффузионное насыщение элементами, образующими при окислении плотные устойчивые оксидные слои [6—8]. Такими элементами могут являться Al, Si, Ti. Однако неизученность вопроса применения такого вида упрочнения для работающих в конкретных производственных условиях изделий сдерживает промышленное применение, поскольку к основному воздействию температурного поля добавляется специфичное коррозионное воздействие агрессивной среды.

Данная работа посвящена исследованию влияния термодиффузионного упрочнения медных теплоотводящих холодильников стекольного производства на формирование защитных свойств покрытий и сохранение высоких показателей теплопроводности.

Условия работы теплоотводящих элементов стекольного производства, в частности ламельного холодильника, сложные, имеют циклический характер, температура в зоне отвода тепла достигает 1 500 °С (рисунок 1). Атмосферу вокруг холодильника, часто агрессивную, формируют компоненты шихты при стекловарении. Наибольшей летучестью обладает борная кислота, если выпускается модификация стекла с бором, ее соли, оксид свинца, оксид сурьмы и другие соединения, а также хлориды.

Очевидно, что получаемый защитный диффузионный слой, располагаясь на поверхности холодильника, будет являться тепловым сопротивлением, в результате действия которого замедлится теплопередача в каждом медном элементе от поверхности вглубь изделия. Для конкретных изделий замедление может являться критичным, что подчеркивает актуальность вопроса исследования теплопроводности и доказательства эффективного отвода тепла через термодиффузионный защитный слой.

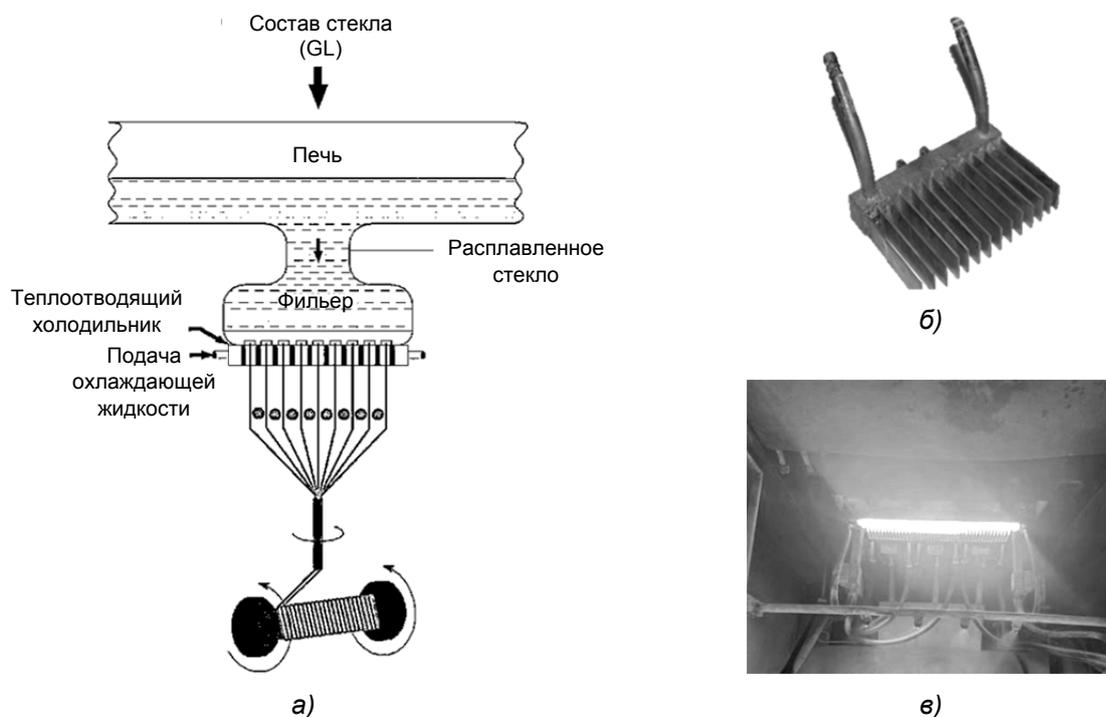
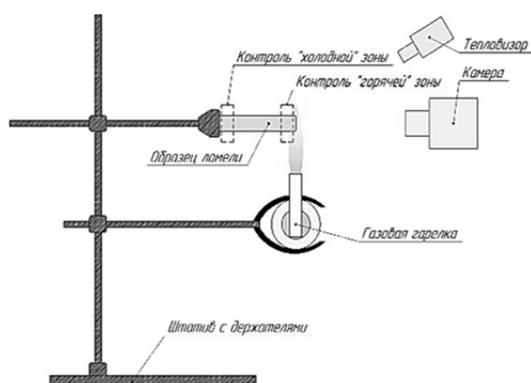


Рисунок 1. — Схема работы теплоотводящего холодильника стекольного производства (а), внешний вид холодильника ламельной конструкции (б) и его работа в составе установки (в)

По данным производителя, занимающегося защитными покрытиями, наносимыми на изделия металлургического производства, коэффициент теплопроводности слоя из гальванического никеля может составлять, в частности $80 \text{ Вт / м} \cdot \text{К}$ (сплав АМС — НWR, Германия), слоя, полученного плазменным напылением, — не более $30 \text{ Вт / м} \cdot \text{К}$ и т. д. [9]. Для термодиффузионных слоев таких данных не приводится по причине, во-первых, недостаточно частого использования рассматриваемого варианта, во-вторых, особенностей структуры: слоистости и выраженного градиента свойств по глубине слоя.

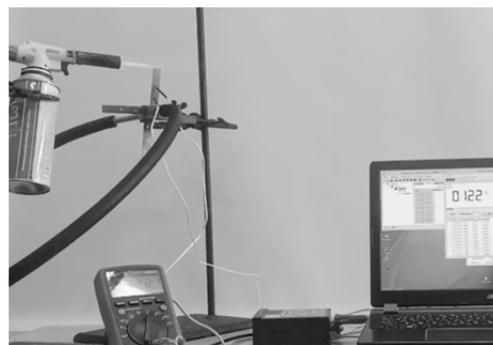
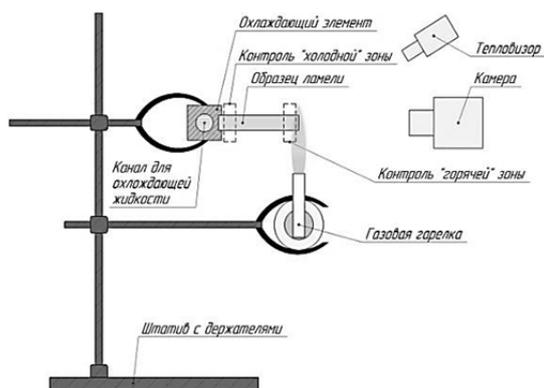
Материалы и методы исследования. Термодиффузионное насыщение проводили в порошковой среде при печном нагреве в герметичном контейнере с плавким затвором. Режим обработки: температура — $560 \text{ }^\circ\text{C}$, время — 2...6 ч. Для проведения процесса использована шахтная электрическая печь с селитовыми нагревателями. Насыщение меди марки М1 ГОСТ 1173 проводили в порошковой среде, приготовленной на основе алюминия марки ПА-2 по ГОСТ 5494 с добавкой инертного наполнителя (оксид алюминия — Al_2O_3 , ГОСТ 3136), активатора (аммоний хлористый — NH_4Cl , ГОСТ 2210) и продуктов реакции алюмотермического восстановления оксидов хрома и бора.

Исследование теплопроводности проводили, осуществляя нагрев медной пластины (ламели) размером $70 \times 15 \times 1,5 \text{ мм}$ со слоем и без диффузионного слоя газовым пламенем с разной интенсивностью и контролем температуры «холодной» и «горячей» части пластины (рисунок 2). Под «холодной» зоной подразумевается участок, дальний от места нагрева, в нашем случае находящийся на расстоянии 50 мм от нагреваемого торца, а под «горячей» — участок ближе к зоне нагрева, находящийся на расстоянии 30 мм от нагреваемого торца. Измерение температуры и регистрация ее распределения (в зоне высоких температур) выполнялись с использованием температурного оптического измерителя ИТ-3СМ (высокотемпературный трехзональный термовизор) на специально подготовленном стенде. Контроль температуры выполнялся термометром инфракрасным Mestek IR01D, регистрация температуры «холодной» части пластины — мультиметром UNI-T UT61C с термопарой (1-я точка контроля), «горячей» — измерителем-регулятором «Сосна-003М» с термопарой (2-я точка контроля), приборы передавали данные на компьютер для их последующего анализа. Нагрев производился в двух вариантах, обусловленных особенностями режима теплообмена. Стационарный режим теплообмена отличался от нестационарного наличием принудительного водяного охлаждения участка, противоположного нагреваемому торцу испытываемого ламельного элемента (рисунок 2).



а)

Рисунок 2. — Схема стенда и его внешний вид для исследования теплопроводности ламельных элементов из меди в случае нестационарного (а) и стационарного режимов (б)



б)

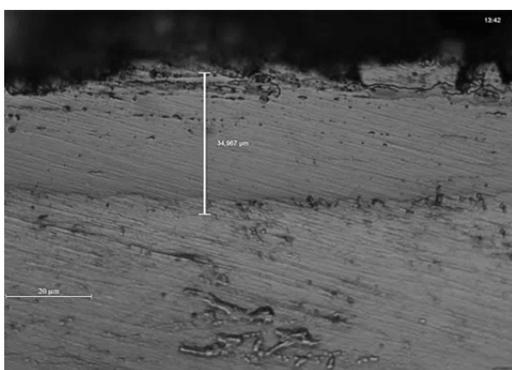
Окончание рисунка 2

Результаты исследования и их обсуждение. Исходя из полученных результатов металлографического и рентгеноструктурного исследований образцов после насыщения, можно отметить следующее: структура образующегося защитного слоя на меди — это, прежде всего, алюминиды меди и зона твердого раствора (рисунок 3). В структуре слоя рентгеноструктурным анализом определяются алюминиды Cu_3Al и Cu_9Al_4 и фаза Al_2O_3 (как результат взаимодействия диффузионного слоя с воздухом).

При насыщении длительностью 2 ч формируется термодиффузионный алюминидный слой толщиной порядка 30 мкм с плавным переходом к основному металлу (см. рисунок 3, а). Диффузионный слой при более высокой длительности насыщения (см. рисунок 3, б) имеет слоистую структуру с ярко выраженной зоной твердого раствора и комплекса алюминидных фаз, твердых растворов на основе соединений Cu_3Al и Cu_9Al_4 .

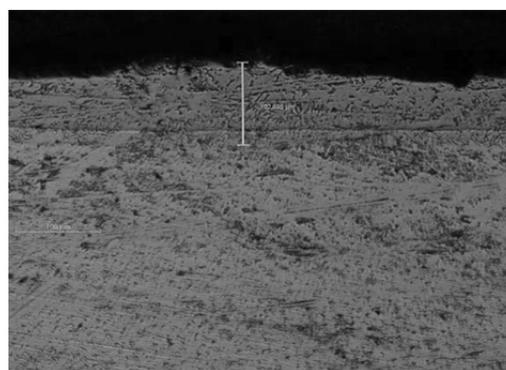
Необходимо отметить, что с точки зрения повышения стойкости достичь высоких защитных свойств для меди удастся при создании слоя толщиной более 50 мкм [10]. В этом случае термодиффузионный слой относительно эффективно защищает медь от окисления.

Как уже отмечалось ранее, образованный диффузионный слой будет являться тепловым сопротивлением, в результате присутствия которого замедлится теплопередача в медном элементе. Теплопроводность диффузионного слоя будет значительно ниже исходной теплопроводности меди, которая составляет $401 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$ при температуре 300 К [11]. Оценка негативного воздействия защитного слоя на теплопроводность представляет собой важную задачу для практического применения медного изделия в теплоотводящих элементах.



× 1 000

а)



× 200

б)

Рисунок 3. — Микроструктура диффузионного слоя на меди, полученного за 2 ч (а) и 6 ч (б) насыщения

На первом этапе исследований проводилась оценка результатов нагрева ламельного элемента в условиях, формирующих нестационарный режим теплообмена (рисунок 4, а). При наличии на поверхности диффузионного слоя скорость нагрева сердцевинки ламельного элемента характеризует эффективность теплопередачи в рассматриваемой системе. До температуры порядка 250...300 °С наблюдался практически линейный прирост температуры в зависимости от времени нагрева. В результате показано, что скорость нагрева для медного образца без диффузионного слоя в указанном интервале температур составляет порядка 6...7 °С / с, а для образцов с термодиффузионным слоем толщиной 50...75 мкм — порядка 2,5...3,0 °С / с, что заметно ниже исходного варианта, не имеющего защитного слоя, скорость нагрева падает практически в 2 раза.

В дальнейшем проводились исследования особенностей нагрева в условиях, формирующих стационарный режим теплообмена (см. рисунок 4, б). Отметим, что за счет принудительного охлаждения противоположного торца ламели на холодном торце достигается более низкая температура. Тепловой баланс устанавливался при температуре в 2...3 раза ниже, чем для варианта, который характеризуется отсутствием принудительного охлаждения. Описываемый вариант эксперимента, имея стационарный режим теплообмена, позволяет по расчетной схеме проводить теплотехнический расчет.

Из ранее проведенных работ [8; 10] отмечено, что коэффициент теплопроводности диффузионного слоя может быть определен в случае равенства тепловых потоков (q) для двух вариантов нагрева, ламели со слоем (q_2) и ламели без диффузионного слоя (q_1):

$$q_1 = q_2; \frac{\Delta t_1}{\frac{b_{\text{осн}}}{\lambda_{\text{осн}} S_{\text{осн}}}} = \frac{\Delta t_2}{\frac{b_{\text{дс}}}{\lambda_{\text{дс}} S_{\text{дс}}} + \frac{b_{\text{осн}}}{\lambda_{\text{осн}} S_{\text{осн}}}}, \quad (1)$$

где Δt_1 и Δt_2 — перепад температур по длине образца без слоя и со слоем соответственно, К;
 $b_{\text{осн}}$ и $b_{\text{дс}}$ — толщина (длина) основного металла (меди) и диффузионного слоя соответственно, м;
 $\lambda_{\text{осн}}$ и $\lambda_{\text{дс}}$ — коэффициент теплопроводности основного металла (меди) и диффузионного слоя соответственно, Вт / (м · К);
 $S_{\text{осн}}$ и $S_{\text{дс}}$ — площадь основного металла (меди) и поперечного сечения диффузионного слоя соответственно, м².

Для решения представленной задачи теплопереноса через ламельный (пластинчатый) элемент и проведения теплотехнического расчета в конкретных числовых значениях проведено упрощение расчетной схемы. Приняли, что направление теплового потока происходит только от торца ламельного элемента, где расположено газовое пламя. Кроме того, все теплопроводящие сечения, а именно сечения слоя и основы по торцу ламельного элемента, приняли равными ($S_{\text{дс}} = S_{\text{осн}}$). В результате контроля температуры с термовизора в месте контакта пламени от газовой горелки с поверхностью ламельного элемента температура в этой зоне составляет порядка 900 К. Такая температура принята в качестве расчетной для определения перепада температур по длине образца.

Необходимо отметить, что при повышении температуры вследствие усиления тепловых неоднородностей рассеивание электронов, коэффициентов теплопроводности металлов изменяется. Поэтому значение коэффициента теплопроводности меди использовалось для соответствующего диапазона температур, в частности для 400 К — 379 Вт / (м · К), для 900 К — 354 Вт / (м · К) [11].

В результате преобразования уравнения (1) и указанных выше допущений коэффициент теплопроводности диффузионного слоя определяется:

$$\lambda_{\text{дс}} = \lambda_{\text{осн}} \left(\frac{b_{\text{дс}}}{b_{\text{осн}}} \right) \left(\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2 - \Delta t_1} \right).$$

Используя данные нагрева медной ламели (пластины), а именно перепады температуры для устоявшегося режима и одинакового временного отрезка (> 80 с), ламелей с различной толщиной слоя, установлено, что интегральный коэффициент теплопроводности термодиффузионного слоя находится в диапазоне $38...54$ Вт / (м · К) (см. рисунок 4, б, таблица 1).

Согласно литературным данным, одним из наилучших вариантов у медных сплавов по теплопроводности является латунь Л96, которая при температуре, сопоставимой с исследуемой, имеет коэффициент теплопроводности, равный 110 Вт / (м · К). Полученные значения коэффициента теплопроводности хорошо коррелируют со значениями коэффициента теплопроводности бронз различного состава, в частности с теплопроводностью алюминиевых бронз, например, при комнатной температуре и концентрации алюминия 10 % масс. в меди коэффициент теплопроводности равен $60,8$ Вт / (м · К), а при 20 % масс. — уже $29,3$ Вт / (м · К) [11]. Однако следует отметить, что описываемый расчет является лишь приблизительным и не может отражать в полной мере процесс тепломассопереноса, моделируемого испытаниями. Кроме того, сам коэффициент теплопроводности в нашем случае определен для конкретного интервала температур.

Кроме полученных значений коэффициента теплопроводности, наглядно эффективность работы ламельного элемента по теплоотводу может характеризовать разница температур, определенная по контрольным точкам, которые в работе обозначены как «холодные» и «горячие» зоны контроля (рисунок 5). Тогда в количественном выражении можно отметить, что толщина слоя около 30 мкм снижает эффективность теплоотвода на 14 %, слой в 100 мкм — на 51 %, 120 мкм — на 65 %.

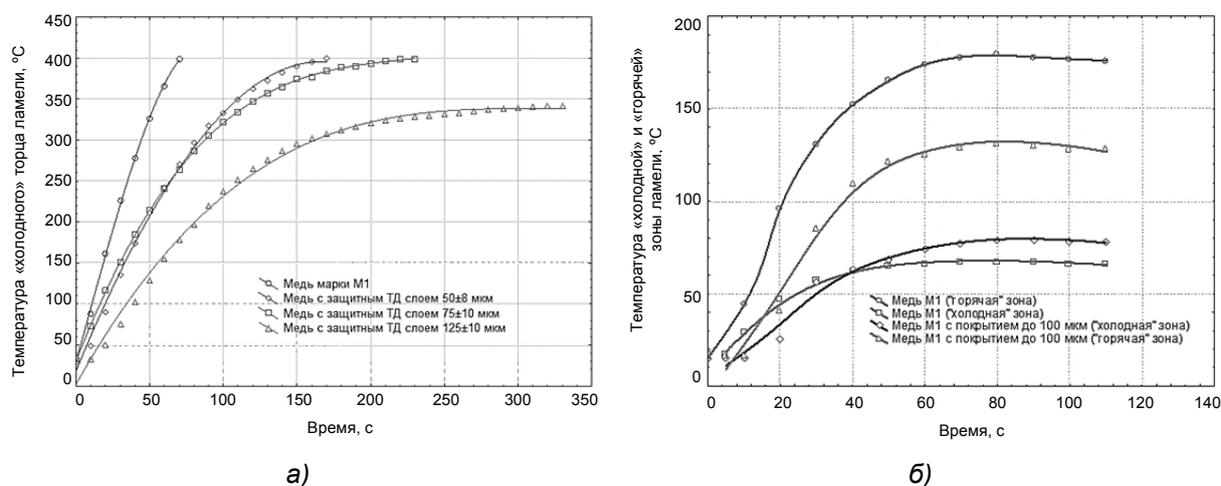


Рисунок 4. — Оценка скорости нагрева пластины (ламели) при нагреве газовым пламенем в нестационарных (а) и стационарных (б) условиях теплообмена

Т а б л и ц а 1. — Значение коэффициента теплопроводности диффузионного слоя в исследуемом интервале температур

Исходные данные			Коэффициент теплопроводности $\lambda_{дс}$, Вт / (м · К) при 900 К
Δt_1 , °К	Δt_2 , °К	$b_{дс}$, мкм	
533	533	0*	354
	528	30 ± 8	54
	521	100 ± 10	45
	516	120 ± 10	38

Примечание. * — для ламели без диффузионного слоя (только медь).

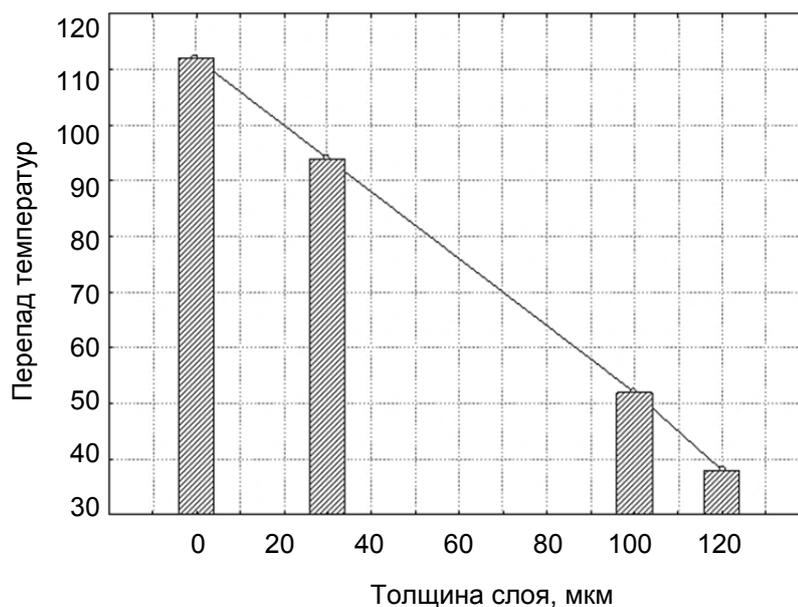


Рисунок 5. — Оценка эффективности теплоотвода в условиях стационарного теплообмена по разности температур в контрольных точках

Заключение. В результате выполненной работы исследованы особенности структур диффузионных слоев на меди марки М1, которые получены из порошковых смесей, обеспечивающих легирование преимущественно алюминием. Приведена структура и фазовый состав образующегося диффузионного слоя разной толщины, полученной после 2 и 6 ч обработки.

Проведен анализ теплофизических свойств термодиффузионных слоев по скорости нагрева в условиях нестационарного теплового поля медного элемента в виде ламели со слоем и без диффузионного слоя. Установлено, что за счет наличия диффузионного слоя происходит снижение скорости нагрева медного элемента, в частности при толщине слоя 50...75 мкм практически в 2 раза.

В результате расчета диффузионного слоя как элемента теплового сопротивления в условиях конвекционного нагрева получены данные по коэффициенту теплопроводности. При толщине диффузионного слоя 100 ± 10 мкм интегральный коэффициент теплопроводности диффузионного слоя составил $45 \text{ Вт} / (\text{м} \cdot \text{К})$.

Проведена оценка эффективности теплоотвода в условиях стационарного теплового поля ламельного элемента исходя из формирующейся разницы температур по длине элемента со слоем разной толщины и без него. Отмечено, что эффективность теплоотвода в исследуемом диапазоне толщин падает на 14...65 % от исходного варианта без защитного слоя, т. е. технической меди.

Список цитированных источников

1. Вдовин, К. Н. Медный сплав для стенок кристаллизаторов МНЛЗ / К. Н. Вдовин, А. А. Нефедьев // Лит. процессы. — 2011. — № 10. — С. 52—60.
2. Применение медных холодильников в системе испарительного охлаждения на российских доменных печах / К. Шауер [и др.] // Чер. металлы. — 2009. — № 4. — С. 26—30.
3. Преимущества медных теплообменников для отопительных котлов / IEK GROUP // Промышл. АСУ и контроллеры. — 2019. — № 8. — С. 61—63.

4. Клинов, И. Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы : учеб. пособие для механ. специальностей высш. учеб. заведений / И. Я. Клинов. — Изд. 4-е, перераб. и доп. — М. : Машиностроение, 1967. — 468 с.
5. Белоусов, В. В. Высокотемпературное окисление меди / В. В. Белоусов, А. А. Климашин // Успехи химии. — 2013. — Т. 82, № 3. — С. 273—288.
6. Коломыцев, П. Т. Жаростойкие диффузионные покрытия / П. Т. Коломыцев. — М. : Металлургия, 1979. — 272 с.
7. Украинцев, А. Е. Разработка составов и создание на меди диффузионных слоев электродуговой металлизацией с последующей термообработкой : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.06 / А. Е. Украинцев ; Ин-т металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. — М., 2010. — 22 с.
8. Константинов, В. М. Исследование особенностей структуры и свойств термодиффузионных жаростойких покрытий на меди / В. М. Константинов, В. Г. Дашкевич, И. В. Плетенев // Литье и металлургия. — 2021. — № 1. — С. 124—129.
9. KME group [Electronic resource]. — Mode of access: <https://www.kme.com/en/>. — Date of access: 14.02.2023.
10. Плетенев, И. В. Анализ теплофизических свойств жаростойких термодиффузионных слоев на меди / И. В. Плетенев, В. Г. Дашкевич // Металлургия : респ. межведомст. сб. науч. тр. / редкол.: И. А. Иванов (гл. ред) [и др.]. — Минск : БНТУ, 2021. — Вып. 42. — С. 249—257.
11. Лариков, Л. Н. Тепловые свойства металлов и сплавов : справочник / Л. Н. Лариков, Ю. Ф. Юрченко. — Киев : Наук. думка, 1985. — 439 с.

Поступила в редакцию 09.03.2023.