

Jerzy CYBO, Stanisław JURA

EFEKTY WDMUCHIWANIA MIESZANIN PROSZKOWYCH DO CIEKŁEJ STALI W ŚWIETLE BADAŃ WŁASNYCH I DANYCH BIBLIOGRAFICZNYCH

1. Wprowadzenie

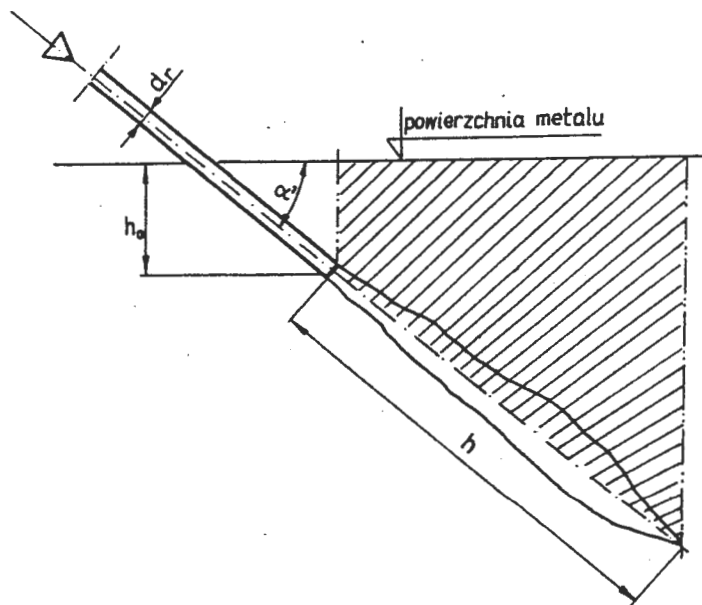
Konieczność stosowania tworzyw konstrukcyjnych o podwyższonych właściwościach wytrzymałościowych zmusza - ze względu na wrażliwość takiego materiału na działanie wszelkich inicjatorów kruchej pęknięcia - do wprowadzania specjalnych zabiegów poprawiających stopień czystości stopu. Celem tych zabiegów jest istotne obniżenie objętościowego udziału wtrąceń niemetalicznych (WN), przemieszczenie pozostałych WN do obszarów struktury, w których działanie fragilizujące tych cząstek jest jak najmniejsze, skuteczna zmiana morfologii, zmniejszenie wielkości i zapewnienie globularnej postaci WN pozostającym w stopie, a także jego efektywne odsiarczenie, odtlenienie i odgazowanie.

Spośród najczęściej podejmowanych w tym zakresie kroków należałoby wymienić między innymi: stosowanie odtleniania ekstrakcyjnego, przetapianie elektrożuźlowe, wprowadzanie złożonych odtleniaczy, modyfikowanie WN, porcjowane dozowanie środków odsiarczających oraz wprowadzanie wielu zabiegów pozapiecowych, np. obróbki próżniowej, argonowania lub wdmuchiwanie aktywnych mieszanin proszkowych [1-5]. Ze względu na efekty wynikające z zastosowania ostatniej z tych metod (istotne podniesienie jakości wytwarzanej stali, przeniesienie okresu rafinacji poza piec stalowniczy, skrócenie czasu wytopu, ograniczenie zużycia materiałów zużłotwórczych i ogniotrwałych, oszczędności energetyczne) zasługuje ona na szersze omówienie.

2. Efekty wdmuchiwania mieszanin proszkowych w świetle danych bibliograficznych

Na podstawie wielu danych literaturowych można stwierdzić, iż efektywność rafinacji metodą wdmuchiwania aktywnych proszków zależna jest od ilości i skła-

du zastosowanej mieszanki, granulacji użytego proszku, rodzaju gazu nośnego, temperatury, w której prowadzony jest proces, czasu trwania operacji, a także od aktywności tlenku kąpieli w chwili rozpoczęcia obróbki proszkowej [3, 4, 6-8]. Przy ustalonych parametrach technologii topienia i danych właściwościach fizykochemicznych stosowanych gazów oraz mieszanin proszkowych, efektywność procesu rafinacji jest funkcją objętości strefy aktywnego mieszania, to jest obszaru, w którym zachodzi bezpośredni kontakt cząstek z ciekłą stalą (rys. 1).



Rys. 1. Strefa aktywnego mieszania kąpieli przy wdmuchiwaniu proszków metodą zanurzonej lancy [3,4]

Zwiększenie tej strefy można uzyskać zarówno przez głębsze zanurzenie lancy przewodu transportowego h_0 , jak i przede wszystkim przez zapewnienie większej głębokości przenikania strumienia gazu z proszkiem h . Oddziaływanie tych czynników ujmuje relacja określająca wartość jednostkowej objętości strefy mieszania¹:

$$\dot{V}_{aj} = \frac{4}{\pi} \frac{hh_0 \cos \alpha' + 0,5h^2 \sin 2\alpha'}{\mu_m d_r w_c} \quad (1)$$

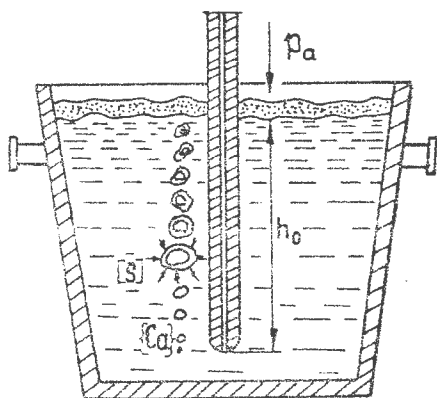
¹ Wykaz ważniejszych oznaczeń stosowanych w publikacji umieszczono w punkcie piątym pracy.

Głębokość przenikania strumienia gazu zawierającego cząstki desulfuratora można natomiast opisać zależnością [3,4,9]:

$$h = w_c \left(\frac{d_r \rho_m}{g \rho} \right)^{0,5} \quad (2)$$

Decydującym czynnikiem rzutuającym na wielkość strefy aktywnego mieszania, a tym samym na efektywność obróbki proszkowej, jest zatem prędkość w_c wypływu strumienia gazu z lancy przewodu transportowego.

Materiały proszkowe stosowane w procesie rafinacji kąpeli powinny dla zapewnienia maksymalnej efektywności procesu cechować się drobnoziarnistością, sferycznym kształtem, niskim ciężarem właściwym, zdolnością do unoszenia się w strumieniu gazu, niską temperaturą topnienia i dużą aktywnością. Najkorzystniejsze efekty gwarantują te proszki, które wykazują najniższą wartość standardowej entalpii tworzenia siarczków (CaS , MgS), a zatem są bardziej trwałe niż FeS , nierozpuszczalne w żelazie i cechują się dużą zdolnością wypływania do żuźla. Procesowi temu sprzyja zarówno ruch kąpeli pobudzonej gazem nośnym, jak i koagulacja wtrąceń dysponujących odpowiednim napięciem międzyfazowym z ciekłą stalą.



Rys. 2. Schemat odsiarczania za pomocą par wapnia [10]

Mieszaniny proszkowe (wapnio-krzem, magnez, wapno, karbid) wdmuchiwane są do ciekłego metalu za pomocą argonu. Zasada eliminacji i modyfikacji wtrąceń - głównie siarczkowych - polega w tym przypadku na wykorzystaniu przede wszystkim par wapnia, których ciśnienie w temperaturze ciekłej stali ocenia się na około 0,18-0,37 MPa. Autorzy kinetycznego modelu odsiarczania za pomocą par wapnia [10-12] przyjmują, iż powstające w dolnej warstwie kąpeli pęcherze Ca wypływając z ciekłej stali zwiększają swą objętość na skutek malejącego ciśnienia hydrostatycznego.

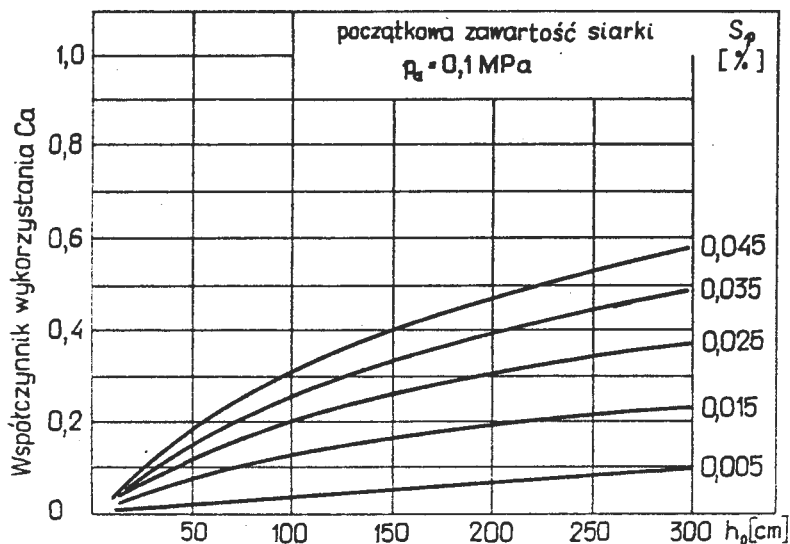
Eschodząca reakcja odsiarczania kąpeli powoduje jednocześnie zmniejszenie objętości pęcherzy (rys. 2). W przedstawionym dalej modelu próbę połączenia tych dwu przeciwstawnych procesów oparto na założeniu, iż szybkość reakcji odsiarczania jest uwarunkowana dyfuzją siarki rozpuszczonej w ciekłej stali do powierzchni pęcherzy wapnia. Transport masy odbywa się w tej sytuacji jed-

nokierunkowo i jest zależny od różnicy stężeń siarki, rozmiaru powierzchni pęcherzy oraz od dyfuzyjnej warstwy granicznej [11,12]:

$$\frac{N_{Ca}}{V_B} = \frac{-1}{\frac{kRT}{\gamma v} \ln \left(1 - \frac{\gamma v \tau}{\gamma h_0 + p_a} \right)} \times$$

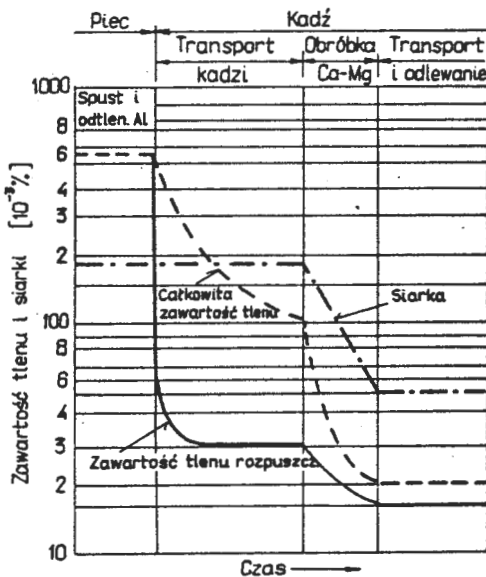
$$\times \left\{ \ln \left[\frac{\left(1 - \frac{\gamma v \tau}{\gamma h_0 + p_a} \right)^{\frac{kRT}{\gamma v} S_k}}{\left(1 - \frac{\gamma v \tau}{\gamma h_0 + p_a} \right)^{\frac{kRT}{\gamma v} S_p}} \right] + \ln \left[\frac{\left(1 - \frac{\gamma v \tau}{\gamma h_0 + p_a} \right)^{\frac{kRT}{\gamma v} S_p} - 1}{\left(1 - \frac{\gamma v \tau}{\gamma h_0 + p_a} \right)^{\frac{kRT}{\gamma v} S_k} - 1} \right] \right\} \quad (3)$$

Model (3) sugeruje, że proces ten jest mocno zdeterminowany prędkością wznoszenia pęcherzy Ca. W tej sytuacji najistotniejszym parametrem określającym efektywność procesu wdmuchiwania jest zatem wysokość unoszenia pęcherzy h_0 , czyli głębokość zanurzenia lancy bądź w systemie POLKO - głębokość penetracji kąpieli przez strugę wdmuchiwanej mieszanki. Potwierdza to współczynnik wykorzystania wapnia osiągający maksimum przy $h_0 = 2,5 - 3$ m (rys. 3) [11]. W cytowanych wcześniej pracach oraz publikacjach [7, 10, 13] wykazano:



Rys. 3. Zależność współczynnika wykorzystania wapnia od głębokości zanurzenia lancy [11] (kadz szamotowa, prędkość wznoszenia pęcherzy Ca: $v = 50$ cm/s)

- stopień odsiarczenia do 80% w kadziach dolomitowych i 50% w szamotowych,
- możliwość zmniejszenia stężenia siarki do wartości $\sim 0,002\%$,
- całkowite wyeliminowanie siarczków manganu, nawet przy pozostałości 0,008-0,01% S,
- zmniejszenie całkowitego stężenia tlenu do $20 \cdot 10^{-4}\%$, a rozpuszczonego do $10 \cdot 10^{-4}\%$,
- zawartość wodoru na niezmiennym poziomie,
- przeprowadzenie wtrąceń do postaci globularnej,
- rozdrobnienie pozostałych WN do $C_{\max} \ll 15 \cdot 10^{-3}$ mm i ich równomierne rozłożenie w strukturze,
- eliminacja skupisk pierzastych wtrąceń Al_2O_3 w stalach odtlenianych Al i zastąpienie ich glinianami wapnia nieodkształcalnymi przy przeróbce plastycznej.

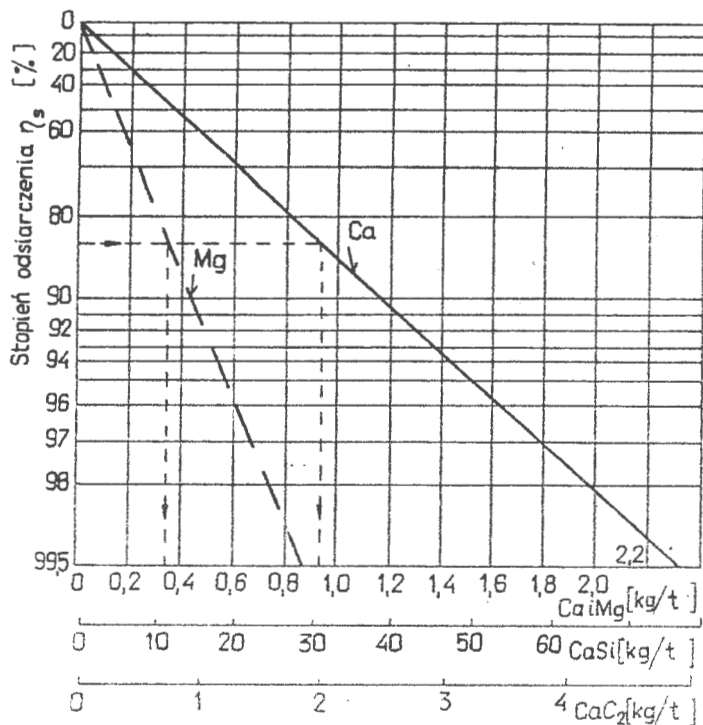


Rys. 4. Zmiana stężenia siarki i tlenu w różnych etapach wykańczania wytopu staliwa [7]

Ten ostatni aspekt zawdzięcza się temu, że wtrącenia tlenu glinu w ciekłej stali reagują z wapniem zawartym w pęcherzach Ca przemieszczających się w górne warstwy kąpieli. Powstające gliny wapnia mają niską temperaturę topnienia i dlatego pozostają w stanie ciekłym w kąpieli metalowej. Fakt ten sprzyja łatwej ich koalescencji i szybkiemu wypływowi dzięki znacznym rozmiarom powstałym tym sposobem agregatów. Ponadto niewielkie ilości rozpuszczonego w ciekłej stali wapnia są absorbowane w czasie krzepnięcia przez tlen i glin, również występujące w stanie rozpuszczonym. Powstające wtrącenia $CaO-Al_2O_3$ mogą z kolei rozpuścić znaczne ilości siarki, co zapo-

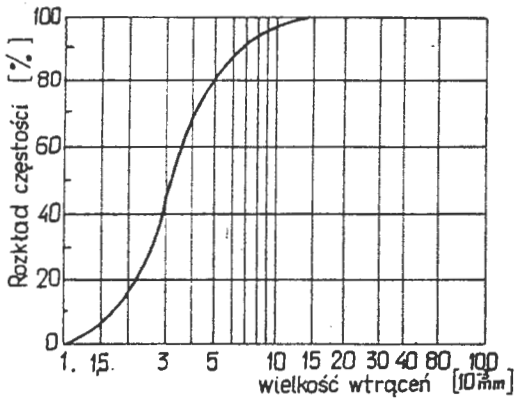
biega powstawaniu siarczków manganu [10, 13].

Zmianę zawartości siarki i tlenu w czasie obróbki kąpieli przez wdmuchiwanie proszków metali ziem alkalicznych, wpływ ilości tych ostatnich na efekt odsiarczenia oraz na rozkład wielkości wtrąceń pozostałych w stali przedstawiają rysunki 4-6. Wymienione rezultaty osiągnięto wdmuchując proszki przy użyciu



Rys. 5. Wzływ ilości wdmuchiwanych proszków aktywnych na stopień odsiarczenia kąpieli (kadź o wyłożeniu zasadowym) [7]

argonu do kadzi 120 t o wyłożeniu dolomitowym [7, 10, 11, 13]. Zastosowanie kadzi o wyprawie z nietrwałych termodynamicznie materiałów szamotowych powoduje, że przy niskiej zawartości tlenu w kąpieli częściowej redukcji ulega krzemionka wchodząca w skład materiałów szamotowych. Dostarczenie tlenu z tych reakcji do ciekłej stali utrudnia utrzymanie dostatecznie niskiego stężenia tlenu i małego zgaru glinu, a tym samym zmniejsza wykorzystanie wapnia w procesie odsiarczenia, zużywając Ca do związania tlenu (rys. 4) [10]. Na podkreślenie zasługuje fakt, że przy odsiarczaniu za pomocą wapnia istnieje krytyczna zawartość tlenu, po przekroczeniu której następuje hamowanie reakcji odsiarczenia. W badaniach autorów prac [10, 11, 13] metal przed obróbką proszkową był odtleniany aluminium (minimalna pozostałość Al = 0,02-0,03%) do poziomu $20 \cdot 10^{-4}\%$ tlenu wolnego. Jednocześnie stwierdzono, że powtarzalno wyniki odsiarczenia uzyskuje się tylko przy zawartościach tlenu mniejszych od tej ilości. Lustro kąpieli pokrywano przed zabiegiem wysokozasadowym żużlem złożonym z wadna i fluorytu. Głębokość zanurzenia pionowej lancy wynosiła 2,85 m (0,45 m



Rys. 6. Rozdrobnienie wtrąceń pozostających w staliwie do wielkości nie przekraczającej $15 \cdot 10^{-3}$ mm w wyniku wdmuchiwania proszków do ciekłej stali [7]

od dna kadzi). Konieczność tak dużej głębokości zanurzenia i związaną z nią efektywność odsiarczenia podkreślają także N. Woronowa, H. Sandberg, M. Klucznik [14-16]. Proszki CaC_2 i SaSi o granulacji 0,3-1 mm wdmuchiowano przy natężeniu przepływu około 0,3-0,7 kg/s w czasie 8-10 minut (ok. 0,2 kgCa/s), zużywając 1 m^3 argonu na minutę. Wprowadzono średnio 1,5-3,5 kg proszku na tonę stali, który zawierał 40-60% Ca, Mg.

W przypadku dwukrotnie większych kadzi surówkowych, N. Haastert zaleca jednak stosowanie znacznie większego obciążenia gazu nośnego proszkami (1,7-2 kg/s) [17], uznając jednocześnie za konieczne ograniczenie w każdej sytuacji natężenia przepływu gazu do ilości mniejszej od 2 m^3 na minutę [13,16,17].

3. Badania własne

3.1. Cel i przedmiot badań

Celem badań było stwierdzenie skuteczności metody rafinacji metodą wdmuchiwania mieszanin proszkowych w aspekcie odsiarczenia, zmian cech stereologicznych wtrąceń oraz poprawy właściwości plastycznych staliwa, przy jednoczesnym dążeniu do analitycznego ujęcia współzależności między tymi efektami zabiegu wykorzystując zaproponowany w [18-20] model.

Badaniom poddano dziesięć porcji staliwa L20G2 (po 6 t każda). Stanowiły one pary PR, ST, UV, WX, YZ, przy czym każda pochodziła z jednego wytopu 12 t. Skład chemiczny badanego staliwa przedstawia tabela 1.

Wszystkie wytopy podlegały w piecu łukowym dyfuzyjnej obróbce wykańczającej pod żużlem białym, przy czym porcje R, T, V, X, Z poddane były po tej operacji dodatkowemu zabiegowi rafinacji proszkowo-gazowej przez wdmuchiwanie mieszanin Ca-Mg metodą zanurzonej lancy. Wykorzystano w tym celu instalację POLKO projektu Instytutu Odlewnictwa Politechniki Śląskiej z nieosłoniętą lancą 1,5 cala. Gazem nośnym był argon transportowany z baterii butli przez kolektor i zbiornik wyrównawczy. Zestawienie parametrów operacji wdmuchiwania oraz skład zastosowanych mieszanin podano w tabeli 2. Dysponując jedynie

Tabela 1. Skład chemiczny badanych porcji staliwa L20G2 (gazy - ekshalograf Balzera EAO-EAN/220, pozostałe pierwiastki - spektrometr optyczny 3300/C)

Porcja		Wytop [% wag]							
		C	Mn	Si	P	S	Al	N·10 ⁴	O·10 ⁴
PR	P	0,19	1,34	0,41	0,044	0,021	0,093	82	47
	R	0,20	1,30	0,33	0,043	0,018	0,059	89	56
ST	S	0,20	1,69	0,32	0,033	0,022	0,096	79	120
	T	0,18	1,60	0,39	0,033	0,017	0,036	98	100
UV	U	0,19	1,49	0,38	0,024	0,013	0,072	121	112
	V	0,20	1,50	0,43	0,025	0,010	0,087	122	100
WX	W	0,24	1,42	0,43	0,035	0,025	0,045	112	130
	X	0,25	1,41	0,44	0,032	0,014	0,037	96	122
YZ	Y	0,23	1,63	0,37	0,026	0,009	0,103	84	58
	Z	0,22	1,60	0,34	0,021	0,004	0,066	86	74

otwartymi kadziami o wyłożeniu kwaśnym zabiegowi wdmuchiwania proszków poddano pozostałą w piecu (po spuście pierwszej części metalu 6 t) porcję ciekłej stali (6 t). Operację tę poprzedzało ostatecznie odtlenianie kąpieli (0,2% Al i 0,15% FeCaSi) oraz jej mieszanie².

Dla podniesienia skuteczności odsiarczenia stosowano w kolejnych eksperymentach mieszaniny proszków o zwiększonym stężeniu pierwiastków aktywnych (tab. 2). W celu związania tlenu absorbowanego przez strugę rafinowanego metalu przy spuście do kadzi dodawano 0,046% Al i 0,033% FeCaSi³. Czas wytrzymania w kadzi wszystkich porcji stali wynosił 25-30 minut.

Odlewy z badanych porcji staliwa L20G2 (w postaci C-pierścieni Philipsa o grubości 20 mm, wysokości 75 mm i średnicy 150 mm) poddane były wspólnej obróbce cieplnej: ujednorodnienie - 1320 K; 1,5 godziny; normalizacja - 1190 K; 0,5 godziny.

² W przypadku porcji stali z wytopów rafinowanych standardowo, odtlenianie końcowe prowadzono w kadzi za pomocą 0,1% Al, 0,14% FeSi oraz 0,08% FeSi.

³ Zastosowana w badaniach technologia nie stanowi w chwili obecnej optymalnego rozwiązania. Sytuacja ta jest wynikiem wstępnej fazy eksperymentów i wynikających stąd trudności technicznych. Dotyczy to przede wszystkim konieczności prowadzenia samego zabiegu w piecu, a nie w kadzi, małej masy obrabianej stali, nieoptymalizowanych parametrów operacji zarówno wdmuchiwania, jak i składu stosowanych mieszanin proszkowych. W tych warunkach nie tylko proces OLP, ale i częściowo dodatkowe odtlenienie rzutują na końcowy wynik w postaci uzyskanej charakterystyki wtrąceń.

Tabela 2. Zestawienie parametrów zabiegu wdmuchiwania proszków

Masa obrabianego metalu	6 t		
Temperatura przed i po zabiegu	1920/1930 i 1910/1930 K		
Całkowite stężenie tlenu przed zabiegiem	$(40-80) \cdot 10^{-4} \% O$		
Zawartość Al przed zabiegiem	0,02-0,10% Al		
Zanurzenie lancy pod lustro kąpielii	ok. 0,3 m		
Zużycie argonu	ok. 0,8 m ³ /s		
Prędkość strugi	ok. 50 m/s		
Przeliczeniowy czas obróbki 1 t staliwa	ok. 0,1 t/s		
Zatężenie przepływu proszków	ok. 0,5 kg/s		
Zastosowana mieszanka	M1	M2	M3
Skład mieszanki	40% CaSi	50% CaSi	-
	30% Mg	20% Mg	40% Mg
	10% CaF ₂	5% CaF ₂	20% CaF ₂
	20% CaO	25% CaO	40% CaO
Ilość wdmuchiwanych proszków ^a [kg/t]	3,75	5,0	5,0
Zawartość składników aktywnych ^b [kg/t]	1,55	1,75	2,0
Osiągnięty stopień odsiarczenia η_s [%]			
R	14,3	-	-
T	-	22,7	-
V	-	23,0	-
X	-	-	44,0
Z	-	-	55,5

^a Granulacja składników wdmuchiwanych mieszanek wynosiła: CaSi \leq 2 mm, Mg \leq 0,15 mm, CaF₂ \leq 0,3 mm, CaO \leq 0,01 mm.

^b Składnikami aktywnymi nazwano w pracy komponenty nie występujące pod postacią związków tlenkowych.

W celu określenia zmian właściwości wytrzymałościowych i plastycznych stopu przeprowadzono badania R_e , R_m , A_5 , Z_5 oraz pomiary udarności Mesnagera w temperaturze 373 K (KC (373 K)⁴). Dla umożliwienia statystycznie odtwarzalnego

⁴ Dodatkowe pomiary udarności KC(T) przeprowadzono dla stwierdzenia zgodności z analitycznie określoną krzywą przejścia staliwa w stan kruchy. Pomiary te uwzględniono na rysunkach 8b-10b.

Tabela 3. Procentowe zmiany właściwości mechanicznych staliwa L20G2 (pomierzone)

Wytop	Mieszanka	293 K				373 K
		ΔR_e	ΔR_m	ΔA_5	ΔZ_5	ΔKC
PR	M1	0,8	1,1	2,2	3,4	20,0
ST	M2	3,2	3,3	15,2	11,5	22,3
UV	M2	6,3	2,5	16,5	13,0	14,3
WX	M3	3,6	3,2	3,0	0,0	7,3
YZ	M3	4,0	4,3	-4,1	-3,4	2,6
średnia	- ^a	3,6	2,9	6,5	4,9	13,3

^a Znak "-" oznacza obniżenie właściwości rafinowanej dodatkowo porcji staliwa.

Tabela 4. Procentowe zmiany cech stereologicznych wtrąceń staliwa L20G2 (pomierzone QMT 720): N_A - liczba wtrąceń na powierzchni 1 mm^2 , V_V - udział objętościowy WN, L_A - obwód właściwy WN, L_V - odległość między WN, \bar{C} - średnia cięciwa zbioru WN

Wytop	Mieszanka	ΔN_A	ΔV_V	ΔL_A	ΔL_V	$\Delta \bar{C}$
PR	M1	22,1	52,1	35,2	53,6	9,1
ST	M2	24,6	50,0	37,2	59,6	9,1
UV	M2	35,2	31,5	30,5	43,6	-2,8
WX	M3	5,7	4,3	12,3	14,0	1,5
YZ	M3	-13,8	19,5	3,4	3,4	15,3
średnia	- ^a	14,7	31,5	23,7	34,8	6,4

^a Znak "-" oznacza wzrost wartości pomierzonej cechy w rafinowanej dodatkowo porcji staliwa.

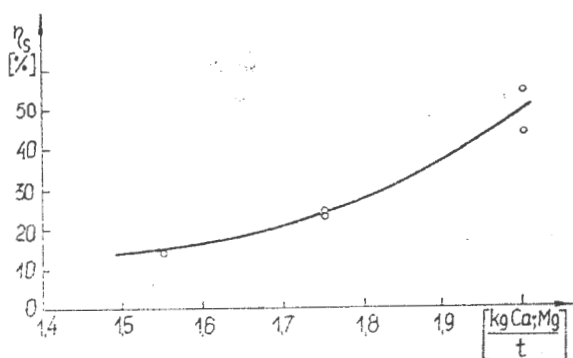
opisu zbioru wtrąceń staliwa przeprowadzone zostały jednocześnie za pomocą urządzenia Quantimet 720 pomiary cech stereologicznych WN i rozkładu wtrąceń w ośmiu klasach długości cięciwy⁵. Procentowe różnice zaistniałe w wyniku dodatkowego zabiegu rafinacji Ca-Mg - sporządzone na podstawie przeprowadzonych badań - przedstawiono w tabelach 3 i 4.

⁵ W związku ze zdolnością rozdzielczą QMT, analizą ilościową nie jest objęta (podobnie jak i w innych badaniach tego typu) grupa wtrąceń niemetalicznych o wielkości mniejszej niż $0,56 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$.

3.2. Ocena efektów rafinacji Ca-Mg

3.2.1. Zmiana stopnia odsiarczenia i cech stereologicznych wtrąceń niemetalicznych

Oceniając skuteczność wdmuchiwanych mieszanin Ca-Mg pamiętać należy, iż zabieg ten prowadzony był po wcześniejszym okresie dyfuzyjnej rafinacji staliwa, które w związku ze swym składem chemicznym wykazywało i tak już niską aktywność siarki. Mimo tego faktu, odnotować należy wzrost stopnia odsiarczenia (do $\eta_S = 55\%$) odpowiadający podniesieniu zawartości składników aktywnych dla mieszanki zawierającej 2 kg Ca-Mg/t (tab. 2, rys. 7).



Analizując procentowe różnice cech stereologicznych wtrąceń (tab. 4) można stwierdzić, że najwyraźniej odzwierciedlają skuteczność zabiegu dodatkowej rafinacji zmiany udziału objętościowego zanieczyszczeń V_V oraz odległości między nimi L_V . Efektywność tego zabiegu

jest jednak funkcją zastosowanej mieszaniny. O ile

wzrost stężenia pierwiastków aktywnych z 1,55 do 1,75 kg/t (M1, M2) przyczynił się zarówno do poprawy η_S , jak i stopnia czystości, o to zastosowanie proszków na podstawie magnezu i fluorytu (M3) okazuje się skuteczne przede wszystkim z punktu widzenia odsiarczenia. Poprawa cech stereologicznych WN jest jednak w tej sytuacji mniej evidentna (poza rozdrobnieniem WN (tab. 4). Spostrzeżenie to potwierdza także zmiana właściwości mechanicznych staliwa, która jest najkorzystniejsza dla mieszanki M2 (tab. 3). Można sądzić, iż sytuacja ta ma związek zarówno z usunięciem ze składu mieszanki M3 stosunkowo silnego odtleniacza, jakim jest FeCaSi, jak i z podwyższoną ilością fluorytu. W przypadku tym odnotowuje się znacznie niższy stopień eliminacji WN (a nawet wzrost ich ilości w porcji Z) przy jednocześnie stosunkowo silnym rozdrobnieniu wtrąceń oraz zmniejszeniu ich udziału. Sugeruje to, że w przypadku zastosowania mieszanki M3 następuje usunięcie wtrąceń dużych z równoczesnym zahamowaniem procesu wypływania drobnych WN (rys. 10a).

Z przedstawionych porównań (tab. 3, 4) oraz z krótkiej dyskusji wynika, iż na skutek wdmuchiwania proszków Ca-Mg wystąpiły niewielkie różnice właści-

wości wytrzymałościowych staliwa (ΔR_e , ΔR_m) przy jednocześnie zarysowujących się znacznie wyraźniej zmianach jego właściwości plastycznych (ΔA_5 , ΔZ_5 , ΔKC (373 K)). Uwzględniając, że badane porcje staliwa wykazywały w obrębie tego samego wytopu znikome różnice składu chemicznego (tab. 1) przy równocześnie dużych zmianach cech stereologicznych wtrąceń (tab. 4), można sądzić, iż poprawa właściwości plastycznych stopu (głównie udarności) jest właśnie rezultatem zróżnicowania populacji zanieczyszczeń w wyniku dodatkowego zabiegu rafinacji. Dla ilościowego powiązania tych zmian przyjęto model zaproponowany w pracach [18, 20].

3.2.2. Zmiana udarności staliwa w dowolnej temperaturze w funkcji ilościowej charakterystyki zbioru wtrąceń

W pracach [18-20] zdefiniowano krzywą przejścia staliwa ze stanu plastycznego w kruchy w ujęciu temperatury T oraz ilościowej charakterystyki zbioru wtrąceń za pomocą funkcji⁶:

$$KC(T) = \frac{D_1 E}{\{1 + \exp [Z(\ln C - D T)]\} \ln U} + D_0 \left[\frac{\text{daJ}}{\text{cm}^2} \right]. \quad (4)$$

Ocena udarności w dowolnej temperaturze za pomocą przedstawionej relacji wymaga (przy znanych stałych D_1 dla danego gatunku staliwa, które dla L20G2 wynoszą: $D = 0,004$, $D_1 = 6,1$, $D_0 = -2,4$) wyznaczenia czterech parametrów E , U , Z , $\ln C$. Trzy ostatnie stanowią ilościową charakterystykę zbioru wtrąceń, a parametr E reprezentuje maksymalną udarność stopu w zakresie plastycznym, określoną przez pomiar udarności w temperaturze 373 K⁷

$$E = KC(373 \text{ K}) + 0,5 \left[\frac{\text{daJ}}{\text{cm}^2} \right]. \quad (5)$$

Wspomnianą wyżej ilościową charakterystykę zbioru wtrąceń stanowią parametry (U , Z , $\ln C$) funkcji aproksymującej rozkład wielkości zanieczyszczeń [18-20]⁸

⁶ Opis krzywej przejścia oparty na (4) zapewnia testy statystyczne [18-20]: współczynnik korelacji $R = 0,925$, odchylenie standardowe $S(KC_{\text{gr}}) = 1,42 \text{ daJ/m}^2$, względny błąd oszacowania $KC_{\text{gr}} - \gamma_{\alpha=0,05} = 2,7\%$.

⁷ Statystyka relacji (5) wynosi: $R = 0,993$, $S(E_{\text{gr}}) = 0,33 \text{ daJ/cm}^2$, $\gamma_{0,05} = 1\%$.

⁸ Opis zbioru wtrąceń w staliwie L20G2 za pomocą (6) zapewnia statystykę: $R = 0,96-0,99$; $S[N(\ln C)] = 3-14 \text{ mm}^{-2}$, $\gamma_{0,05} = 3-8\%$.

$$N = U \frac{Z \exp[Z(\overline{\ln C} - \ln C)]}{\{1 + \exp[Z(\overline{\ln C} - \ln C)]\}^2} \quad [\text{mm}^{-2}], \quad (6)$$

gdzie:

U - wskaźnik sumarycznej liczby wtrąceń N_A ($=\sum N$) na powierzchni 1 mm^2 określony przez (7):

$$U = \int_{-\infty}^{+\infty} N \, d(\ln C) = \sum (N \Delta \ln C) = N_A \Delta \ln C \quad \left[\frac{\text{mm}}{\text{mm}^2} \right] \quad (7)$$

Z - zróżnicowanie wielkości wtrąceń zdefiniowane przez usytuowanie punktów przegięcia λ funkcji (6)

$$Z = \frac{\ln(2 + \sqrt{3})}{\lambda} \quad \left[\frac{1}{\text{mm}} \right], \quad (8)$$

gdzie w paśmie $\pm 1\lambda$ mieści się 58% wszystkich wtrąceń, a ich cięciwa zbliżona jest do średniej \overline{C} , podczas gdy liczbą $N(\overline{\ln C}) = UZ/4$ wynosi 33% N_A .

Zaznaczyć trzeba, że do scharakteryzowania zbioru wtrąceń przyjęto parametry (wyznaczone numerycznie dla zbadanego za pomocą QMT rozkładu WN), które - zgodnie z zasadami metalografii ilościowej - aproksymują jednocześnie wszystkie cechy stereologiczne WN [18,19], odzwierciedlając tym samym zmiany, jakich doznają te ostatnie w wyniku rafinacji. W tej sytuacji obniżenie wartości tych parametrów wskazuje na zachodzący efekt eliminacji zanieczyszczeń (zmniejszenie U), rozdrobnienie wtrąceń (zmniejszenie $\ln C$) i wzrost zróżnicowania ich wielkości, a zarazem zmniejszenie liczby $N(\ln C)$ (zmniejszenie Z).

Stosując zaproponowaną w [18-20] metodę wyznaczono - dla wcześniejszych pomiarów kwantometrycznych ilości WN - parametry U, Z, $\overline{\ln C}$ funkcji (6) (tab. 5). Graficzną interpretację zmian tej charakterystyki zbioru wtrąceń, a zarazem przedstawionych w tabeli 4 różnic cech stereologicznych WN, stanowią rysunki 8a-10a, potwierdzające występujące zróżnicowanie badanych populacji zanieczyszczeń w wyniku zastosowania dodatkowej rafinacji staliwa.

Wprowadzając wartości parametrów E, U, Z, $\overline{\ln C}$ do wzoru (4)⁹ obliczono udatność staliwa L20G2 z badanych porcji P-Z dla temperatur 193-373 K (rys. 8b-10b)¹⁰. Krzywe temperaturowych zmian udatności oraz zamieszczone w tablicy 6 jej różnice (obliczone według (4), odzwierciedlają wpływ zmian ilościowej charakterystyki zbioru wtrąceń (parametrów U, Z, $\overline{\ln C}$) spowodowany dodatkowym zabiegiem rafinacji.

⁹ Parametr E aproksymowano zgodnie z wzorem (5).

¹⁰ W pracy zamieszczono po jednym rysunku reprezentującym wytopy obrabione przez wdmuchiwanie mieszanek M1, M2, M3.

Tabela 5. Wartości parametrów funkcji (6) aproksymującej rozkład wielkości wtrąceń oraz testy statystyczne estymacji

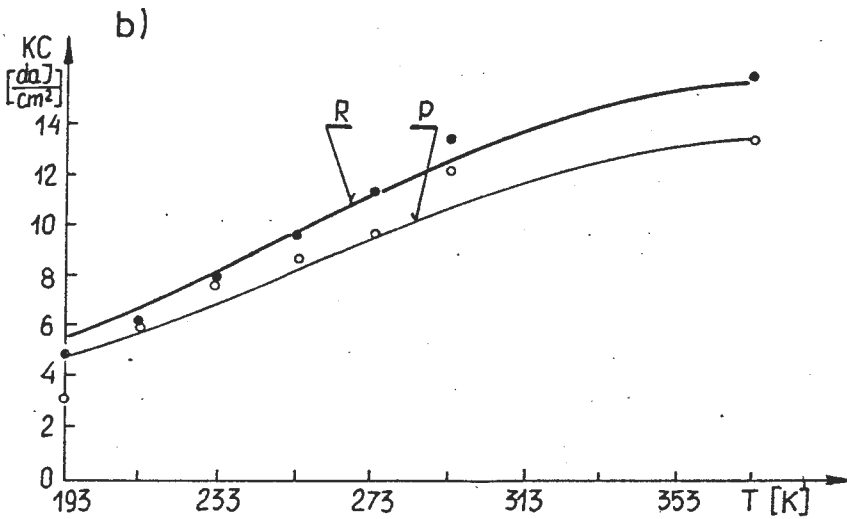
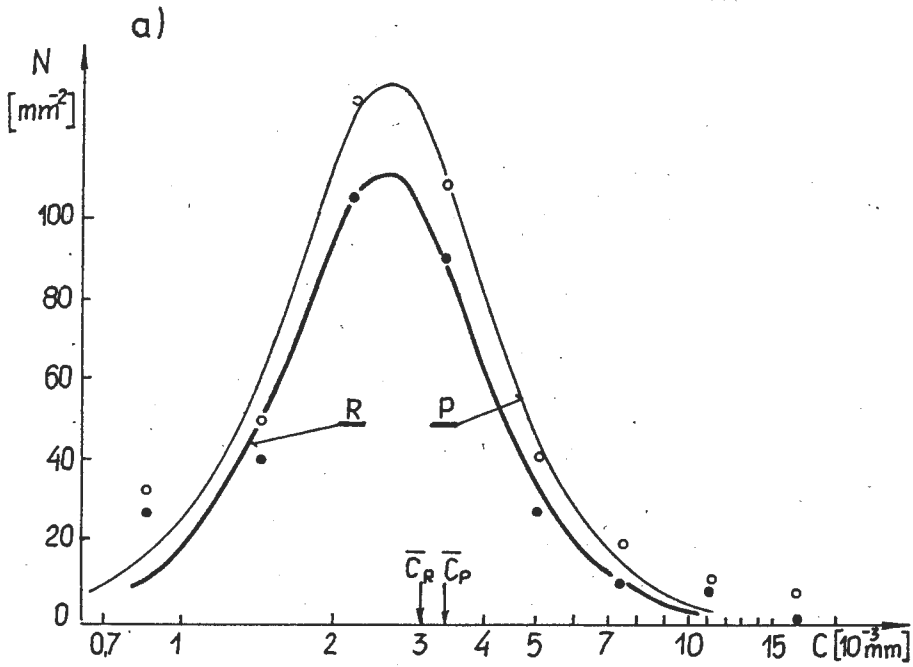
Porcja	U $\left[\frac{10^{-3} \text{ mm}}{\text{mm}^2} \right]$	Z $\left[\frac{1}{10^{-3} \text{ mm}} \right]$	$\ln C$ $[10^{-3} \text{ mm}]$	$S[N(\ln C)]^a$ $[\text{mm}^{-2}]$	R
P	161,65	3,291	0,909	9,5	0,983
R	127,87	3,476	0,900	7,4	0,983
S	121,64	3,286	0,893	6,5	0,983
T	93,99	3,723	0,955	3,6	0,994
U	158,94	3,309	0,875	9,9	0,981
V	105,98	3,181	0,932	6,8	0,975
W	126,74	3,307	0,898	8,2	0,981
X	121,55	3,859	0,884	4,6	0,996
Y	129,67	3,244	0,978	5,8	0,991
Z	150,48	3,472	0,886	12,1	0,967

^a Względny błąd oszacowania $N(\overline{\ln C})$ wynosi $\chi_{\alpha=0,05} = 3,8-6\%$

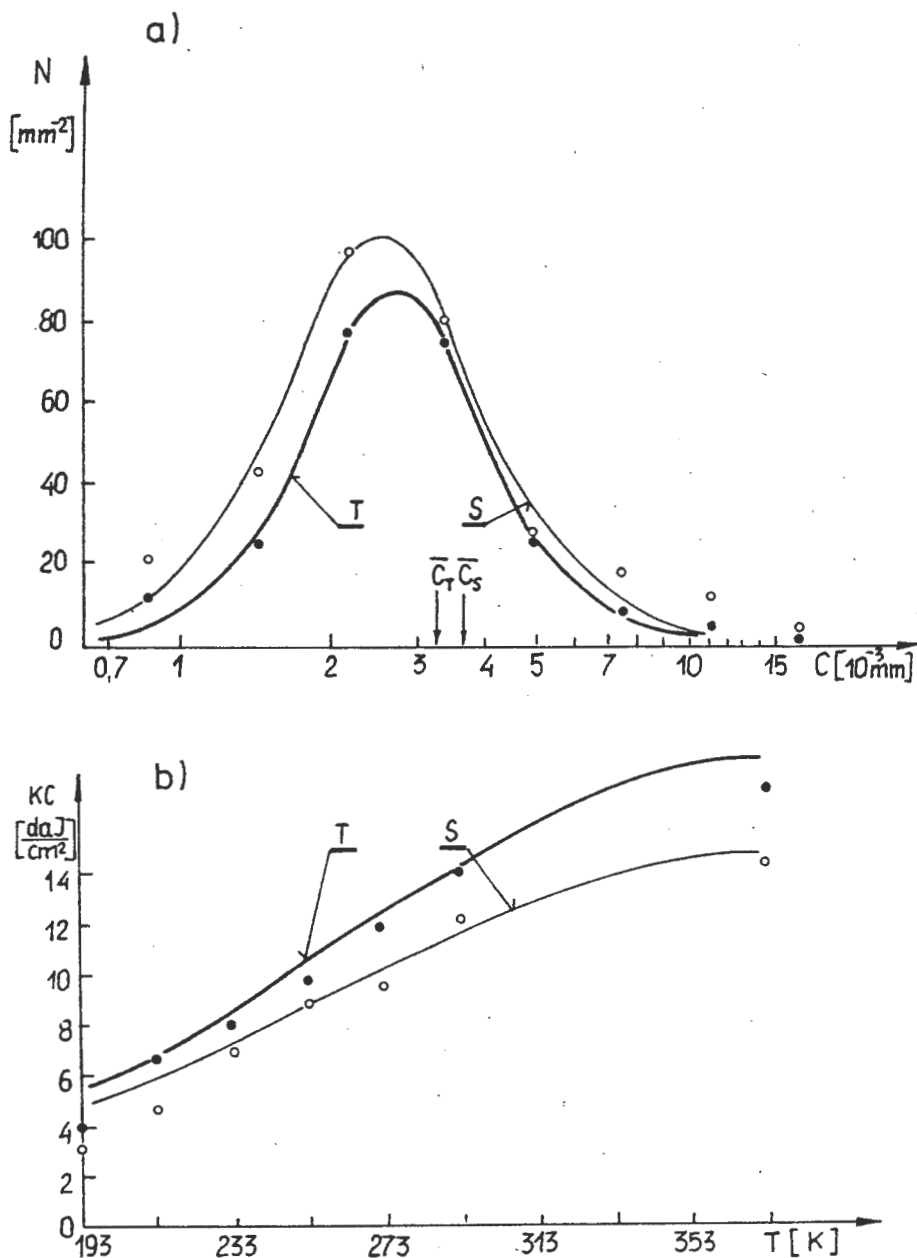
Tabela 6. Bezwzględna (w liczniku $\left[\frac{\text{daJ}}{\text{cm}^2} \right]$) i procentowa (w mianowniku) poprawa udarności staliwa (obliczona według (4)) w wyniku zmian parametrów zbioru wtrąceń po dodatkowym zabiegu rafinacji

Wytop	Mieszanka	$\Delta KC(T) / \delta KC(T)$						
		193 K	213 K	233 K	253 K	273 K	293 K	373 K
PR	M1	$\frac{1,0}{21,3}$	$\frac{1,1}{18,6}$	$\frac{1,3}{18,0}$	$\frac{1,6}{19,3}$	$\frac{1,8}{18,9}$	$\frac{1,8}{16,9}$	$\frac{2,1}{15,3}$
		$\frac{0,6}{10,5}$	$\frac{0,8}{12,1}$	$\frac{1,4}{17,9}$	$\frac{2,2}{24,4}$	$\frac{2,6}{25,2}$	$\frac{3,2}{28,3}$	$\frac{5,0}{34,7}$
UV	M2	$\frac{0,6}{1,3}$	$\frac{0,8}{12,3}$	$\frac{1,3}{16,0}$	$\frac{1,2}{13,6}$	$\frac{1,6}{16,1}$	$\frac{1,8}{16,3}$	$\frac{3,7}{28,4}$
		$\frac{0,3}{8,0}$	$\frac{0,5}{11,6}$	$\frac{0,8}{15,4}$	$\frac{1,0}{16,1}$	$\frac{1,2}{16,9}$	$\frac{1,2}{15,2}$	$\frac{1,9}{18,4}$
YZ	M3	$\frac{1,0}{34,5}$	$\frac{1,0}{25,6}$	$\frac{1,0}{20,4}$	$\frac{1,2}{20,3}$	$\frac{1,1}{15,9}$	$\frac{1,2}{15,4}$	$\frac{0,6}{5,5}$
		$\frac{0,64}{16,3}$	$\frac{0,84}{16,0}$	$\frac{1,16}{17,5}$	$\frac{1,44}{18,7}$	$\frac{1,66}{18,6}$	$\frac{1,84}{18,4}$	$\frac{2,66}{20,4}$
średnia	-							

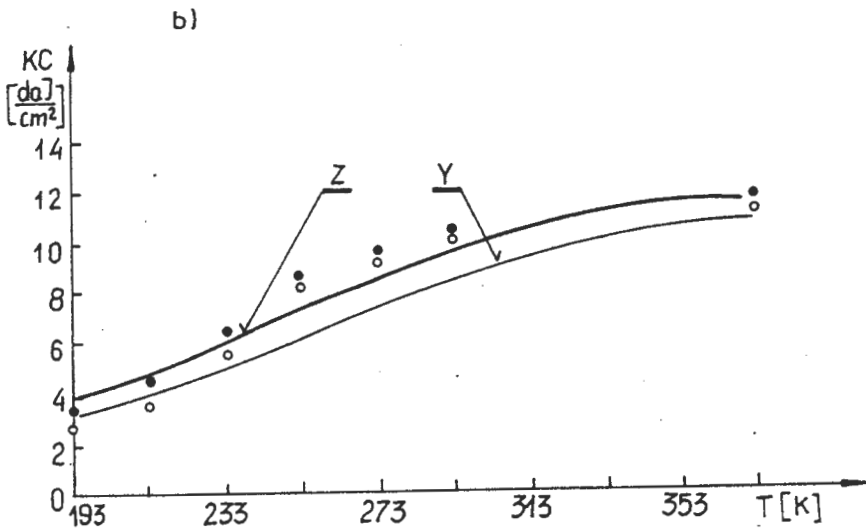
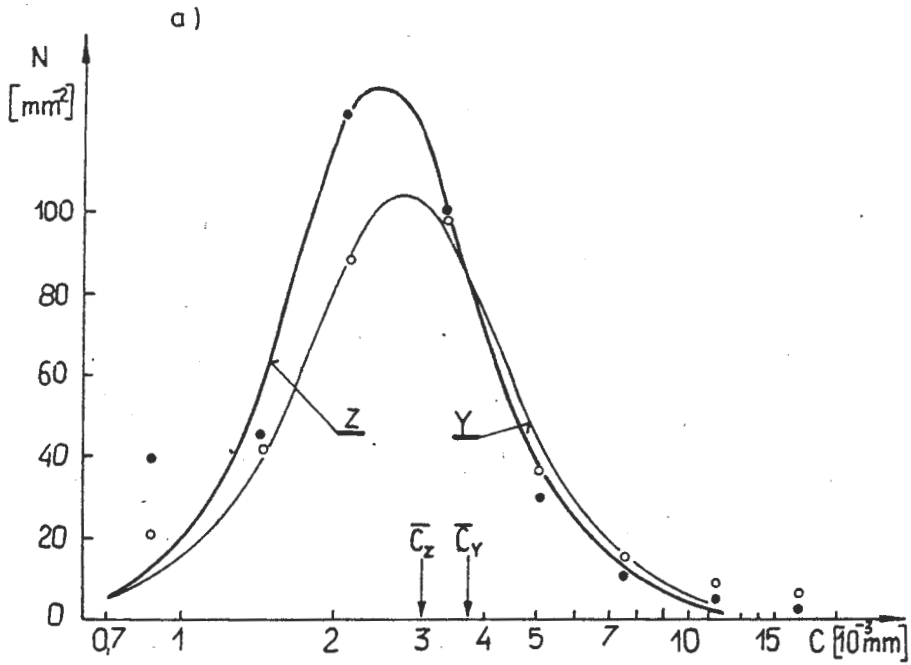
Krzywe przejścia (rys. 8a-10b) oraz tabela 6 potwierdzają wcześniejsze spostrzeżenia odnośnie do skuteczności stosowanych mieszanek. Najwyższa udarność i najkorzystniejsze jej zmiany występują dla par wytopów ST, UV, wykazu-



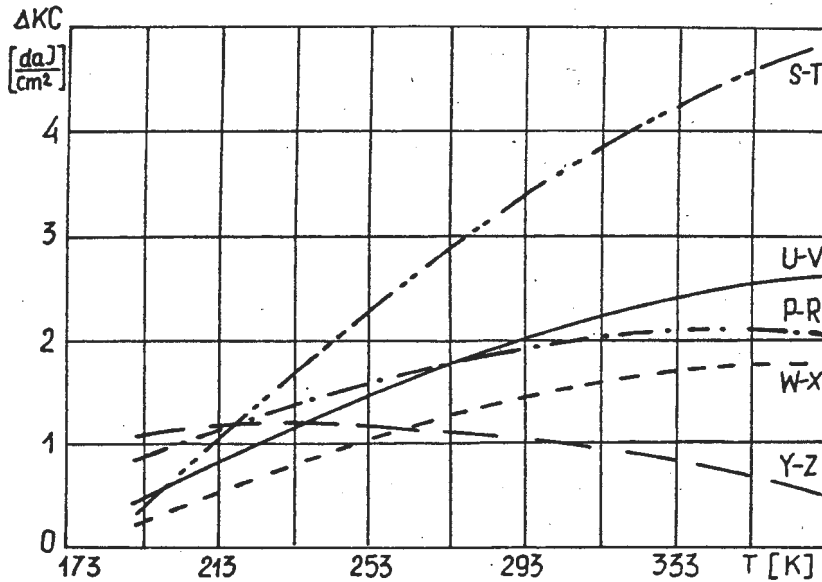
Rys. 8a. Zmiana rozkładu wielkości wtrąceń w porcjach P-R według równania (6).
 b. Wywołany przez nią przebieg krzywych temperaturowych zmian udarności w staliwie L20G2 według (4) (punkty - wartości pomierzone)



Rys. 9a. Zmiana rozkładu wielkości wtrąceń w porcjach S-T według równania (6).
 b. Wywołana przez nią zmiana krzywych przejścia, staliwa L20G2 w stan kruchy
 według równania (4) (punkty - wartości pomierzone)



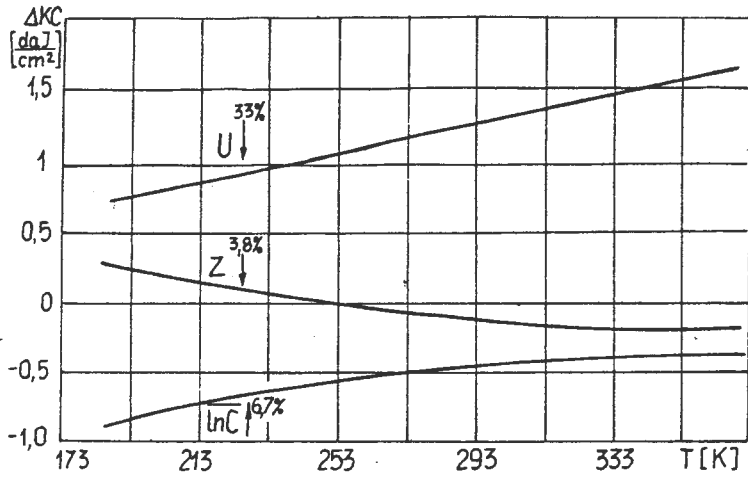
Rys. 10a. Zmiana rozkładu wielkości wtrąceń w porcjach Y-Z według równania (6).
 b. Wywołana przez nią zmiana krzywych przejścia staliwa L20G2 w stan kruchy według równania (4) (punkty - wartości pomierzone)



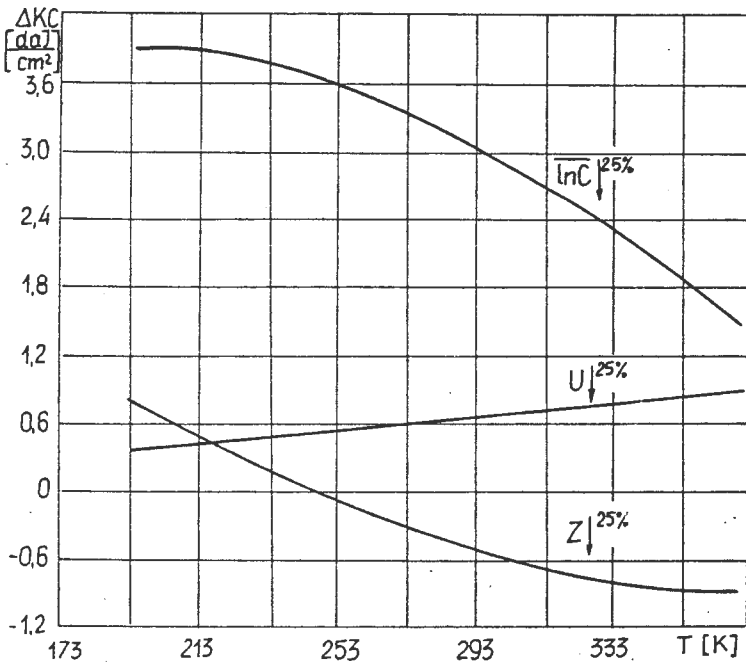
Rys. 11. Bezwzględne różnice udarności (w poszczególnych temperaturach) wywołane dodatkowym zabiegiem rafinacji jako wypadkowy efekt równoczesnych zmian wszystkich parametrów reprezentujących zbiór wtrąceń (U, Z, $\overline{\ln C}$).

jących zarazem po wdmuchiwaniu mieszanki M2 największe różnice stereologii zanieczyszczeń. Bezwzględne różnice udarności (w poszczególnych temperaturach) wywołane dodatkowym zabiegiem rafinacji przedstawia dla badanych par wytopów rysunek 11. Zarówno rysunek 11, jak i rysunki 8b-10b oddają jednak wypadkowe (łącznie) oddziaływanie wszystkich parametrów reprezentujących zbiór wtrąceń (U, Z, $\overline{\ln C}$). Przy indywidualnej ocenie roli każdego z nich celowe jest rozpatrzenie rysunku 12. Jest on wynikiem wprowadzenia (kolejno) do wzoru (4) wartości analizowanego parametru występującego przed i po dodatkowym zabiegu rafinacji (przy pozostałych parametrach na poziomie sprzed tego zabiegu). Rysunek 12a dotyczy przykładowej pary UV. Rysunek 12b jest natomiast uogólnieniem takiej interpretacji, w której założono, że w wyniku rafinacji ulegają zmniejszeniu o 25% wartości parametrów U, Z, $\overline{\ln C}$. Pozwala on na stwierdzenie, iż poprawa właściwości plastycznych staliwa może być zapewniona w całym zakresie temperatur dzięki rozdrobieniu wtrąceń oraz ograniczeniu ich liczby. Obniżenie wartości U (eliminacja WN) - reprezentującej sumaryczną liczbę zanieczyszczeń - wpływa na liniową poprawę udarności ze wzrostem T. Zmniejszenie ciężkości wtrąceń (rozdrobnienie WN) - reprezentowanej przez $\overline{\ln C}$ - powoduje wykładniczy wzrost KC, który jest szczególnie intensywny w temperaturach niskich (rys. 12b). W przypadku pracy elementu w temperaturach niższych od przej-

a



b



Rys. 12. Bezwzględne różnice udarności wywołane indywidualnie analizowanymi zmianami (będącymi wynikiem dodatkowej rafinacji) kolejnych parametrów zbioru wtrąceń: a - dla porcji UV w wyniku zmniejszenia parametru U o 33%, zmniejszenia Z o 3,8%, wzrostu $\ln C$ o 6,7%; b - dla ogólnego przypadku rafinacji, gdy zmniejszenie parametrów w jej wyniku wynosi 25%

ściowej korzystne jest również zachowanie małej wartości Z (czyli większego zróżnicowania wielkości wtrąceń, co jest równoznaczne z wystąpieniem mniejszej liczby wtrąceń średnich). Sytuacji tej odpowiada wolniejszy spadek udarności w całym zakresie temperatur oraz wzrost KC w temperaturach niskich (rys. 12). Zwiększenie Z (ujednoczenie wielkości WN) powoduje natomiast poprawę KC w temperaturach wysokich przy jednocześnie większej intensywności zmian udarności towarzyszących obniżeniu temperatury (rys. 9b, 12a).

4. Podsumowanie

Z przedstawionej w punkcie 3.2 analizy wynika, iż omawiana metoda rafinacji ciekłej stali - aczkolwiek nie stanowiąca w chwili obecnej optymalnego rozwiązania i odległa jeszcze od efektów (głównie η_s) cytowanych w literaturze - jest w stanie zapewnić istotną poprawę czystości stopu. Zaistniałe w wyniku tego zmiany cech stereologicznych wtrąceń powodują podwyższenie właściwości plastycznych staliwa, a przede wszystkim udarności. Ilościowy opis zmian KC(T) w funkcji wywołujących je przyczyn (parametrów reprezentujących zbiór zanieczyszczeń) możliwy jest do przeprowadzenia na podstawie funkcji (4). Zastosowany model (4) wykazuje przydatność do oceny wpływu zmian ilościowej charakterystyki zbioru wtrąceń na udarność staliwa w dowolnej temperaturze. Aplikacja taka dotyczyć powinna przede wszystkim oceny efektów rafinacji stopu, kiedy spełniony jest jednocześnie postulat nieznacznych różnic jego składu chemicznego. W analizowanej pracy potwierdził on w pełni skuteczność dodatkowego zabiegu rafinacji. Do chwili uzyskania pełniejszego materiału badawczego celowe wydaje się w obecnej sytuacji kontynuowanie eksperymentów (optymalizujących parametry operacji wdmuchiwanego proszku) opierając się na kompozycji proszków na podstawie wapniokrzemu (M2).

5. Wykaz ważniejszych oznaczeń stosowanych w pracy

- \dot{V}_{aj} - objętość strefy aktywnego mieszania
- h_0 - głębokość zanurzenia lancy
- h - głębokość przenikania strumienia gazu z proszkiem
- μ_m - koncentracja mieszanki gazowo-proszkowej
- d_r - średnica lancy u jej wylotu
- w_c - prędkość wylotowa wdmuchiwanego proszku
- g - przyspieszenie ziemskie
- ρ_m, ρ - gęstość mieszaniny gazowo-proszkowej i gęstość ciekłej stali
- γ - ciężar właściwy stali

- N_{Ca} - liczba moli wapnia wprowadzonego do ciekłej stali
 V_B - objętość kąpieli
 R - stała gazowa
 T - temperatura
 τ - czas
 v - prędkość wypływania pęcherzyków Ca
 k - współczynnik prędkości
 S_p, S_k - początkowe i końcowe stężenie siarki w kąpieli
 p_a - ciśnienie atmosferyczne
 $KC(T)$ - udarność Mesnagera (KCU 2/150) staliwa L20G2 w temperaturze T
 E - maksymalna udarność staliwa w zakresie plastycznym
 D_0, D_1 - parametry strukturalne modelu regresji liniowej
 D - przelicznik argumentów funkcji zbioru wtrąceń i temperaturowych zmian udarności
 U - wskaźnik sumy wtrąceń N_A na powierzchni 1 mm^2
 Z - zróżnicowanie wielkości wtrąceń
 $\overline{\ln C}$ - wartość średnia zmiennej $X - \ln C$
 N - liczba wtrąceń o ciężarze C na powierzchni 1 mm^2
 $\Delta \ln C$ - szerokość przedziałów (klas), w których badano rozkład wielkości wtrąceń.

Literatura

1. Dettle M. i in.: Giesserei, 18, 1977, 151.
2. Kokuszkin B. i in.: Lit. Proizw., 4, 1973, 15.
3. Sakwa W., Jura S.: Zesz. Nauk. PŚ. - Mechanika 66, 1978, 137.
4. Sakwa W., Jura S.: Nowoczesne technologie w odlewnictwie (praca zbiorowa), Mat.Konf. Wisła-Gliwice, STOP, 1977.
5. Samarin N.: Lit. Proizw., 4, 1973, 75.
6. Sakwa W.: Odlewy żeliwne o podwyższonych własnościach, Skrypty PŚ, 408, Gliwice 1973
7. Nürnberg K. i in.: Vortrag zur tagung des Iron a, Steel Inst. of Japan, Tokio, 15416/OL, 1976, 1.
8. Cybo J., Jura S.: Krzepnięcie metali i stopów, PAN-Katowice, Ossolineum, t. 3, 1980, 55.
9. Miedzibożskij K.: Primienienije szachtnogo wozducha w martinowskom proizwodstwie, Metalurgija, Moskwa 1965.
10. Förster E. i in.: Stahl u. Eisen 14, 1974, 3.
11. Knop K., Rommerswinkel H.: Arch. Eisenhüt., 8, 1974, 493.

12. Rommerswinkel H.: Untersuchung zum Ablauf der Desoxydation und Entschwefelung beim Einblasen Von Calciumkarbid in Stahlschmelzen, Praca dr Techn. Hochsch. Aachen 1973.
13. Wendorf J.: Technische Mitteilungen 2, 1977, 84.
14. Klucznik M.: Izw. Wys. Ucz. Zaw. Czorn. Miet., 10, 1975, 72.
15. Sandberg H.: Ironmaking and Steelmaking, 5, 1977, 152.
16. Woronowa N.: Mietałł. Gornorud. Prom., 2, 1977, 71.
17. Haastert N.: Thyssen Techn. Ber., 1, 1975, 121.
18. Cybo J.: Sprawozdania z prac NB, 1981-1985, IPT-US, Katowice.
19. Cybo J.: Ilościowy opis wpływu wtrąceń niemetalicznych na udarność staliwa L20G2, Prace US, 946, Katowice 1987.
20. Cybo J., Jura S.: Inżynieria Materiałowa, 1, 1986, 21.

Pracę złożono w grudniu 1988!