

# HUTNICTWO z. 7

ZYGMUNT KLISIEWICZ

P. 3353/75

## ASPEKTY TEORETYCZNE I PRAKTYCZNE ODWODOROWANIA CIEKŁEJ STALI W PRÓŻNI

P O L I T E C H N I K A Ś L A Ś K A  
ZESZYT NAUKOWY Nr 452 – GLIWICE 1975



**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**

im. W. PSTROWSKIEGO

**ZESZYTY NAUKOWE**

Nr 452

P. 3353/75

*Zygmunt Klisiewicz*

**ASPEKTY TEORETYCZNE I PRAKTYCZNE  
ODWODOROWANIA CIEKŁEJ STALI W PRÓŻNI**

---

GLIWICE 1975

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH  
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

*Iwo Pollo*

REDAKTOR DZIAŁU

*Maciej Michałowski*

SEKRETARZ REDAKCJI

*Anna Błażkiewicz*

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej  
Gliwice, ul. Kujawska 2

---

Nakł. 70+150    Ark. wyd. 4,36    Ark. druk. 4,25    Papier offset. kl. III, 70x100, 70 g  
Oddano do druku 23. 5. 1975    Podpis. do druku 12. 6. 1975    Druk ukończ. w lipcu 1975  
Zam 1029 75 T-23    Cena zł 7,—

---

Skład, fotokopie, druk i oprawę  
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

PJ-187/75

## SPIS TREŚCI

	Str.
1. Wstęp .....	5
2. Rozwój metod odgazowania stali w próżni .....	6
3. Rozpuszczalność wodoru w stali .....	11
3.1. Wpływ temperatury .....	11
3.2. Wpływ ciśnienia .....	12
3.3. Wpływ składu chemicznego .....	13
4. Rozpuszczalność tlenu w stali .....	15
4.1. Wpływ temperatury, ciśnienia i składu chemicznego .....	15
4.2. Reakcja węgla - tlen .....	16
5. Wydzielanie się wodoru podczas odgazowania ciekłej stali w próżni .....	18
5.1. Model mechanizmu odgazowania ciekłej stali w urządzeniach próżniowych .....	18
5.2. Kinetyka wydzielania się wodoru z ciekłej stali .....	24
6. Badania własne .....	27
6.1. Odgazowanie stali w kadzi .....	27
6.1.1. Metodyka badań .....	27
6.1.2. Wyniki badań .....	28
6.1.3. Wpływ przedmuchiwania gazem obojętnym na stopień odgazowania stali .....	32
6.2. Odgazowanie stali metodą strumieniową .....	34
6.2.1. Metodyka badań .....	34
6.2.2. Wyniki badań .....	40
6.3. Odgazowanie stali metodą porcjową .....	41
6.3.1. Metodyka badań .....	41
6.3.2. Wyniki badań .....	44
7. Zależność pomiędzy stopniem odwodorowania i odtleniania .....	52
8. Krytyczna ocena badanych metod odgazowania .....	56
9. Wnioski .....	61
10. Literatura .....	63



## 1. WSTĘP

Rosnące wymagania użytkowników stali narzucają konieczność stosowania zróżnicowanych metod technologicznych również w produkcji wielu gatunków stali, które do niedawna były produkowane według jednolitej zunifikowanej technologii. W celu sprostania tym zadaniom udoskonala się technologię wytwarzania stali w konwencjonalnych agregatach stalowniczych, jak też opracowuje się nowe technologie wytwarzania i uszlachetniania stali. Spośród nowych metod doskonalenia technologii wytwarzania stali należy wymienić jedną z nich, to jest odgazowanie ciekłej stali w urządzeniach próżniowych.

Zwykłe metody wytapiania i odlewania stali nie są w stanie zabezpieczyć ciekłego metalu przed rozpuszczeniem się w nim gazów. Zwiększone zawartości gazów w stali wpływają ujemnie na jakość produkowanych wyrobów, obniżając w znacznym stopniu ich własności użytkowe. Do gazów rozpuszczalnych w stali i obniżających ich jakość należy zaliczyć wodór, azot i tlen.

Wodór rozpuszczony w stali obniża jej własności użytkowe oraz jest głównym czynnikiem powstawania w stali "płatków śnieżnych", uwidocznionych na przełomach w postaci okrągłych lub owalnych plam o średnicy od 0,1 do 2,5 mm, mających często srebrzysty połysk i szorstką powierzchnię. Skłonności do tworzenia pęknięć płatkowych wykazują stale o znacznej zawartości wodoru.

Celem przeprowadzonych badań była ocena stopnia odwodorowania ciekłej stali w zależności od metody odgazowania. Szczególną uwagę w badaniach zwrócono na zagadnienie próżniowego odtleniania stali oraz określenie kinetycznej charakterystyki procesu usuwania gazów z ciekłej stali. Następnie scharakteryzowano przydatność i celowość poszczególnych metod odgazowania ciekłej stali w urządzeniach próżniowych, podając równocześnie ocenę wpływu odgazowania na poprawę jakości produkowanych wyrobów.

## 2. ROZWÓJ METOD ODGAZOWANIA CIEKŁEJ STALI W PRÓŻNI

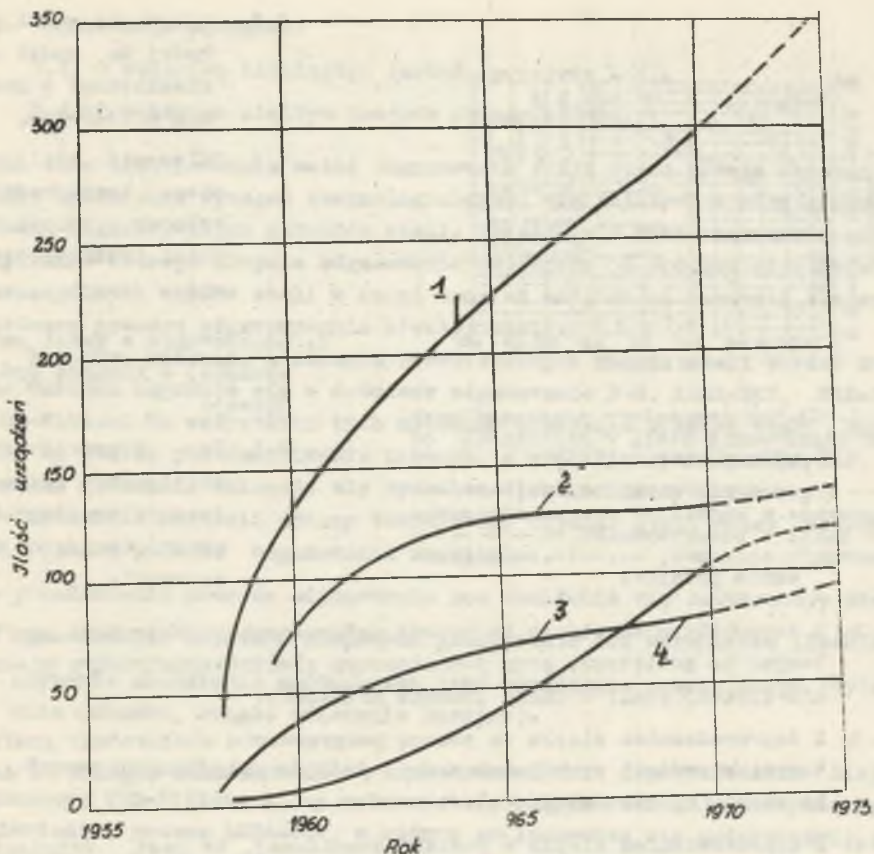
Pierwsze próby odgazowania ciekłej stali przeprowadzono około 25 lat temu. Wówczas najważniejszym zagadnieniem było wyeliminowanie pęknięć płatkowych w odkuwkach wałów turbinowych. Przez odgazowanie ciekłej stali w próżni zmniejszono zawartość wodoru do takich granic, przy których nie występowały w gotowych wyrobach pęknięcia płatkowe.

W następnym okresie odgazowanie ciekłej stali przeprowadzono w kierunku zmniejszenia zawartości tlenu, a przez to udoskonalenie sposobów odfosforowania stali, dalej odwęglania próżniowego i poprawy stopnia czystości stali. Obecnie budowane w niektórych hutach urządzenia do odgazowania ciekłej stali w próżni, oprócz zmniejszenia zawartości gazów, mają na celu zwiększenie wydajności pieców przez wykonywanie niektórych operacji metalurgicznych nie w piecach lecz w kadziach, względnie w zbiornikach próżniowych.

Rozwój metod odgazowania stali jest bardzo intensywny. W 1958 roku liczba urządzeń do odgazowania stali wynosiła około 50, a obecnie jest ich już od 350-400 [1, 2, 3, 4, 5]. Na rys. 1 przedstawiono wzrost ilości urządzeń do odgazowania ciekłej stali [1, 2]. Aktualnie rozwój metod odgazowania stali w świecie (1973) można przedstawić w następujący sposób 4:

- ilość urządzeń do próżniowego odgazowania: 350-400 sztuk,
- zainstalowana pojemność: 30 000 t,
- ilość odgazowanej stali: 30-40 mln. t,
- ilość instalowanych nowych urządzeń: 15-20 sztuk/rok,
- wzrost zainstalowanej pojemności: 1700 t/rok,
- udział stali odgazowanej w całkowitej produkcji stali: 5-7%.

Obok wzrostu liczby urządzeń wzrosła również bardzo znacznie pojemność kadzi, w których przeprowadza się odgazowanie. Na rys. 2 przedstawiono udział procentowy poszczególnych metod odgazowania w zależności od pojemności kadzi [6]. Z zależności powyższej wynika, że pojemność kadzi, w których przeprowadza się odgazowanie osiąga wielkość 400 t. W dużych stalowniach tlenowo-konwertorowych instaluje się obecnie coraz powszechniej urządzenia do odgazowania metodą porcjową i obiegową, podczas gdy urządzenia do odgazowania według pozostałych metod instaluje się do kadzi o mniejszej pojemności, to jest do pojemności nie przekraczającej 140 t.



Rys. 1. Dynamika wzrostu ilości urządzeń do próżniowego odgazowania ciekłej stali (1)

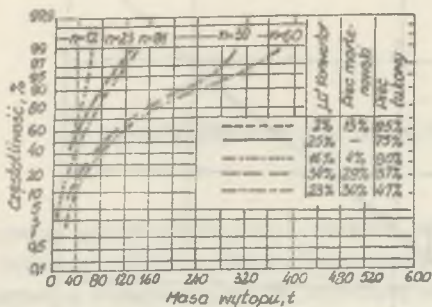
1 - całkowita ilość urządzeń, 2 - ilość urządzeń do odgazowania metodą strumieniową, 3 - ilość urządzeń do odgazowania stali w kadzi, 4 - ilość urządzeń do odgazowania metodą porcjową (D-H) i obiegową (R-H)

Obecnie istnieje wiele metod próżniowego odgazowania ciekłej stali. Każda z nich posiada specyficzne cechy technologiczne i operacyjne, którym odpowiadają określone korzyści metalurgiczne. W oparciu o niektóre wspólne cechy można je sklasyfikować w następujący sposób (rys. 3) [6, 7, 8, 9]:

#### 1. Odgazowanie strumieniowe z trzema wariantami:

1.1. Odlewanie stali z kadzi do wlewnicy umieszczonej w komorze próżniowej,





Rys. 2. Udział procentowy poszczególnych metod odgazowania stali w zależności od pojemności kadzi (6)

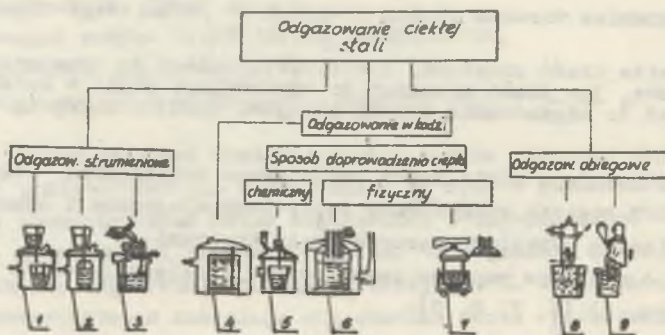
----- odgazowanie strumieniowe, ————— odgazowanie w kadzi, -.-.-.-.- odgazowanie w kadzi z podgrzewaniem, ———— odgazowanie obiegowe, ..... odgazowanie porcjowe

- 2.2. Z doprowadzaniem ciepła za pomocą podgrzewania elektrodami grafitowymi na powietrzu, przy jednoczesnym elektromagnetycznym mieszanii ciekłej stali w kadzi (metoda ASEA-SKF).
- 2.3. Z doprowadzaniem ciepła za pomocą podgrzewania elektrodami grafitowymi w próżni, przy jednoczesnym przedmuchiwaniami argonem od dołu kadzi (metoda VAD-Finkl).
- 2.4. Z doprowadzeniem ciepła w postaci chemicznej, to jest świeżenie tlenem w próżni (metoda VOD lub LD-Vac).

- 1.2. Odlewanie stali z kadzi do kadzi umieszczonej w komorze próżniowej,
- 1.3. Odlewanie stali z pieca bezpośrednio podczas spustu do kadzi próżnioszczelnej.

2. Odgazowanie w kadzi umieszczonej w komorze próżniowej:

2.1. Bez doprowadzania ciepła przy jednoczesnym przedmuchiwaniami argonem od dołu kadzi.



Rys. 3. Podział metod odgazowania stali

1 - kadź-kadź, 2 - kadź-wlewnica, 3 - podczas spustu, 4 - odgazowanie w kadzi, 5 - świeżenie w próżni (VOD), 6 - odgazowanie w kadzi z jednoczesnym podgrzewaniem (VAD-Finkl), 7 - metoda ASEA-SKF, 8 - metoda obiegowa ciągła (R-H), 9 - metoda porcjowa (D-H)

### 3. Odgazowanie obiegowe:

3.1. Z obiegiem nieciągłym (metoda porcjowa D-H).

3.2. Z obiegiem ciągłym (metoda obiegowa R-H).

Tak duże zróżnicowanie metod odgazowania stali miało przede wszystkim na celu spełnienie wymagań technologicznych, wynikających z określonych własności odgazowywanych gatunków stali. Szczególnie duże znaczenie miało uzyskanie dobrego stopnia odgazowania zależnego od sposobu mieszania poszczególnych warstw stali w kadzi oraz od możliwości kontroli temperatury podczas procesu odgazowywania ciekłej stali.

Z punktu widzenia mieszania poszczególnych warstw stali bardzo korzystne warunki uzyskuje się w metodach odgazowania R-H, ASEA-SKF, VAD-Finkl, VOD-Witten. We wszystkich tych metodach mieszanie ciekłej stali dokonuje się za pomocą przedmuchiwanie argonem, z wyjątkiem metody ASEA-SKF, gdzie proces mieszania dokonuje się sposobem elektromagnetycznym.

Możliwość kontroli zmiany temperatury ciekłej stali przez doprowadzenie ciepła podczas odgazowania umożliwia:

- przedłużenie procesu odgazowania bez obniżenia się temperatury stali;
- wprowadzenie dodatków stopowych praktycznie bez ograniczeń ilościowych,
- używanie urządzenia próżniowego jako urządzenia oczekującego (wytopy na duże odkuwki, ciągłe odlewanie seryjne).

Samowystarczalnymi ciepłnie lub z dodatkowym doprowadzeniem ciepła są procesy: VOD-Witten, który wykorzystuje ciepło reakcji egzotermicznych utleniania, proces ASEA-SKF, w którym przeprowadza się podgrzewanie za pomocą łuku elektrycznego na powietrzu przed lub po odgazowaniu, proces VAD-Finkl, w którym przeprowadza się podgrzewanie za pomocą łuku elektrycznego przy próżni około 100 Tr.

Każda metoda odgazowania posiada pewne określone możliwości technologiczne, które można w sposób ramowy scharakteryzować [8, 9, 10, 11]:

- odwodowanie ciekłej stali,
- odtlenienie próżniowe wyraźnie lepsze w metodzie ASEA-SKF i VAD-Finkl niż w pozostałych metodach,
- odwęglanie próżniowe bardzo intensywne w metodach: VOD-Witten, ASEA-SKF, VAD-Finkl i R-H,
- zmniejszenie ilości wtrąceń niemetalicznych bardzo dobre w metodach ASEA-SKF, VAD-Finkl i dość dobre w metodzie D-H i R-H,

- wzrost wydajności pieców duży w metodach VAD-Finkl, VOD-Witten, ASEA-SKF. Pozostałe metody, takie jak odgazowanie metodą D-H lub R-H i odgazowanie w czasie spustu też umożliwiają wzrost wydajności pieców przez wyeliminowanie okresu rafinacji stali pod białym żużłem w piecach łukowych,
- kontrola składu chemicznego wytopów dobra dla wszystkich metod przy równoczesnym zastosowaniu szybkich metod analitycznych.

### 3. ROZPUSZCZALNOŚĆ WODORU W STALI

#### 3.1. Wpływ temperatury

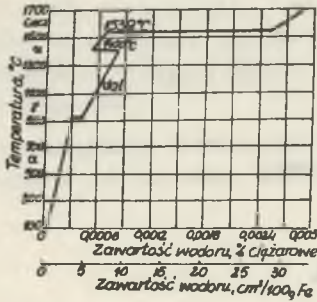
Wodór rozpuszcza się w stali zarówno w stanie ciekłym, jak i w stanie stałym. Ilość rozpuszczonego wodoru jest funkcją temperatury ciśnienia cząstkowego nad kąpielą i składu chemicznego. W tabelicy 1 podano zmianę rozpuszczalności wodoru w żelazie w zależności od temperatury przy ciśnieniu  $p_{H_2} = 101 \text{ KN/m}^2$  (1 at) [12]. Rozpuszczalność wodoru w żelazie jest procesem endotermicznym, zachodzącym z pochłanianiem ciepła. Na rys. 4 przedstawiono rozpuszczalność wodoru w stałym i ciekłym żelazie w zależności od temperatury przy [13]  $p_{H_2} = 101 \text{ KN/m}^2$ . Przy temperaturze  $293^\circ\text{K}$  i ciśnieniu  $101 \text{ KN/m}^2$  rozpuszczalność wodoru w żelazie wynosi  $7 \cdot 10^{-8}\%$ .

Tabela 1

Rozpuszczalność wodoru w żelazie w zależności od temperatury [12]

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	H, $\text{cm}^3/100\text{g}$	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	H, $\text{cm}^3/100\text{g}$
400	0,389	981	5,33
514	0,833	1033	5,85
620	1,31	1136	7,03
724	1,98	1250	8,64
775	2,23	1350	10,46
827	2,69	1450	12,01
852	2,93	1535	13,36
878	3,50	1535	26,7
899	4,33	1550	27,8
904	4,25	1650	31,1
930	4,78		

Wraz ze wzrostem temperatury rozpuszczalność wodoru wzrasta. W punkcie przemiany alotropowej  $\alpha - \text{Fe} \rightarrow \gamma - \text{Fe}$  następuje wzrost rozpuszczalności. W obszarze istnienia  $\gamma - \text{Fe}$  rozpuszczalność wodoru w dalszym ciągu wzrasta,



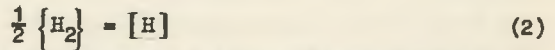
Rys. 4. Rozpuszczalność wodoru w żelazie w zależności od temperatury

natomiast w punkcie przemiany  $\delta - Fe - \gamma - Fe$  gwałtownie maleje, a potem znowu zwiększa się w miarę podwyższania temperatury aż do punktu topnienia. W ciekłym żelazie rozpuszczalność jest znacznie większa niż w stanie stałym i wzrasta wraz z podwyższeniem temperatury. Wpływ temperatury na rozpuszczalność wodoru w żelazie określa nam stała równowagi. Dla czystego ciekłego żelaza zależność stałej równowagi od temperatury określa według Chipmana równanie (1):

$$\lg K_H = - \frac{1670}{T} - 1,68 \quad (1)$$

### 3.2. Wpływ ciśnienia

Wodór w ciekłej stali rozpuszcza się w postaci atomowej zgodnie z reakcją:



przy czym stała równowagi tej reakcji wyraża się wzorem (3):

$$K_H = \frac{a_H}{\frac{1}{2} P_{H_2}} \quad (3)$$

gdzile:

$a_H$  - aktywność rozpuszczonego wodoru w ciekłym żelazie,

$P_{H_2}$  - ciśnienie cząstkowe wodoru nad metalem,

$K_H$  - stała równowagi.

Jeżeli chodzi o ciekłe żelazo, to jego roztwór z wodorem spełnia prawo Henry'ego, dla którego:

$$a_H = f_H \cdot [H] \quad (4)$$

Po przekształceniu wzoru (3) i uwzględnieniu zależności (4) otrzymuje się zależność zwaną prawem Sievertsa:

$$[\%H] = \frac{K_H}{f_H} \sqrt{P_{H_2}} \quad (5)$$

gdzie:

- $P_{H_2}$  - ciśnienie cząstkowe wodoru w fazie gazowej w równowadze z metalem, at,
- $f_H$  - współczynnik aktywności według Henry'ego,
- $[\%H]$  - ilość rozpuszczonego wodoru wyrażona w procentach wagowych.

### 3.3. Wpływ składu chemicznego

Wskaźnikiem wpływu dodatków stopowych na rozpuszczalność wodoru w żelazie jest współczynnik aktywności  $f_H$  według Henry'ego w równaniu (5). Wartość współczynnika aktywności oblicza się według równania [14]:

$$\lg f_H = \sum e_H^R [\% R], \quad (6)$$

gdzie:

- $e_H^R$  - parametr oddziaływania składnika R na rozpuszczalność wodoru w ciekłym żelazie,
- $[\% R]$  - procent wagowy składnika roztworu.

Wartość parametrów oddziaływania  $e_H^R$  dla układów trójskładnikowych Fe - H - R przy temperaturze 1873°K przedstawiono w tabelicy 2. Składniki w stopach żelaza posiadające wartość parametrów oddziaływania  $e_H^R > 0$  (B, C, O, Al, Si, P, S, Co, Mo, W) zmniejszają rozpuszczalność wodoru w ciekłym żelazie. Natomiast składniki (Mn, Ni, Cr, V, Ti, Nb), których wartość  $e_H^R < 0$  zwiększają rozpuszczalność wodoru w żelazie.

Tablica 2

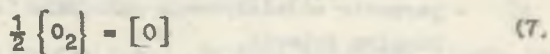
Wartość parametrów oddziaływania w układzie trójskładnikowym Fe - H - R przy temperaturze 1873°K [13]

R-pierwiastek	Symbol	$e_{RH}^R$	R-pierwiastek	Symbol	$e_{RH}^R$
Bor	B	0,050	Kobalt	Co	0,002
Węgiel	C	0,060	Nikiel	Ni	-0,002
Tlen	O	2,5	Chrom	Cr	-0,0023
Glin	Al	0,010	Molibden	Mo	0,003
Krzem	Si	0,025	Wolfram	W	0,01
Fosfor	P	0,011	Wanad	V	-0,008
Siarka	S	0,010	Tytan	Ti	-0,07
Mangan	Mn	-0,020	Niob	Nb	-0,0023

#### 4. ROZPUSZCZALNOŚĆ TLENU W STALI

##### 4.1. Wpływ temperatury, ciśnienia i składu chemicznego

Rozpuszczalność tlenu w ciekłym żelazie jest ograniczona. Rozpuszczalność tlenu w żelazie w zależności od temperatury można określić reakcją:



której stała równowagi wynosi:

$$K_O = \frac{f_O \cdot [\% O]}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (8)$$

Po przekształceniu zależności (8) otrzymuje się:

$$[\% O] = \frac{K_C}{f_O} \cdot \sqrt{P_{O_2}} \quad (9)$$

Wpływ temperatury na rozpuszczalność tlenu w ciekłym żelazie określa równanie [15, 16]:

$$\lg K_O = \frac{[\% O]}{\sqrt{P_{O_2}}} = \frac{5832}{T} + 0,356 \quad (10)$$

W temperaturze 1873°K rozpuszczalność maksymalna tlenu wynosi 0,23%.

W oparciu o równanie (10) obliczone cząstkowe ciśnienia tlenu w fazie gazowej nad ciekłym żelazem dla stężeń od 0,01-0,23%:

[% O]	$P_{O_2}$ , Tr
0,01	$8,7 \cdot 10^{-9}$
0,05	$2,2 \cdot 10^{-7}$
0,10	$8,7 \cdot 10^{-7}$
0,23	$4,6 \cdot 10^{-6}$



Z powyższego obliczenia widać, że dla usunięcia tlenu z ciekłego żelaza koniecznym jest osiągnięcie ciśnień rzędu od  $1 \cdot 10^{-9}$  do  $1 \cdot 10^{-6}$  Tr. Dla obecnie uzyskiwanych w próżni ciśnień rzędu  $10^{-2}$  do  $10^{-5}$  Tr ciśnienie cząstkowe tlenu w fazie gazowej nad ciekłym żelazem będzie zawsze większe od ciśnienia cząstkowego w równowadze z tlenem rozpuszczonym w kąpieli tak, że w tych warunkach nastąpi utlenianie ciekłego żelaza. Tak więc usuwanie tlenu na podstawie prawa Sievertsa nie jest możliwe.

Wskaźnikiem wpływu składu chemicznego na rozpuszczalność tlenu w ciekłym żelazie jest współczynnik aktywności według Henry'ego określony równaniem:

$$\lg f_0 = \sum e_0^R [\% R], \quad (11)$$

gdzie:

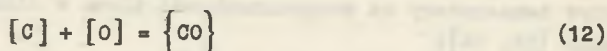
$e_0^R$  - parametr oddziaływania składnika R na rozpuszczalność tlenu w ciekłym żelazie,

$[\% R]$  - procent wagowy składnika roztworu.

Wykorzystując odpowiednie wartości parametrów oddziaływania można obliczyć dla danego gatunku stali, dla danej temperatury, zmianę rozpuszczalności tlenu w zależności od ilości składników ciekłej stali.

#### 4.2. Reakcja węgiel-tlen

Jeżeli ciekłe żelazo zawiera oprócz tlenu węgiel, to wtedy zachodzi reakcja [16]:

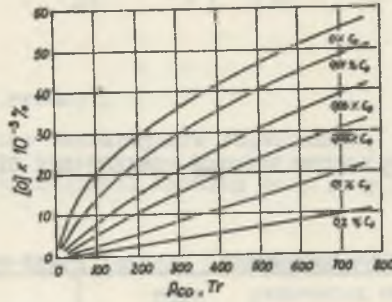


której stała równowagi wynosi:

$$K_{C,O} = \frac{P_{CO}}{a_O \cdot a_C} \quad (13)$$

Po przekształceniu zależności (13) otrzymujemy:

$$a_O = \frac{P_{CO}}{K_{C,O} \cdot a_C} \quad (14)$$



Rys. 5. Zależność zawartości tlenu od wielkości ciśnienia cząstkowego  $P_{CO_2}$  dla różnych zawartości węgla (15)

Z równania (14) wynika, że im niższe jest ciśnienie cząstkowe tlenku węgla, tym przy tej samej aktywności węgla w żelazie jest mniejsza aktywność tlenu. Na rys. 5 przedstawiono, przy temperaturze  $1873^{\circ}K$  i danej zawartości węgla, zależność stężenia tlenu od wielkości ciśnienia cząstkowego tlenku węgla. Z powyższych zależności wynika, że dla osiągnięcia jak najmniejszych zawartości tlenu w ciekłym żelazie należy tym więcej obniżyć ciśnienie cząstkowe tlenku węgla im niższa jest zawartość węgla.

## 5. WYDZIELANIE SIĘ WODORU PODCZAS ODGAZOWANIA CIEKŁEJ STALI W PRÓŻNI

### 5.1. Model mechanizmu odgazowania ciekłej stali w urządzeniach próżniowych

Teoria określająca wydzielanie się wodoru z ciekłej stali podczas jej odgazowania w urządzeniach próżniowych podaje, że termodynamiczny warunek usuwania wodoru z ciekłej stali przy stałej temperaturze wyraża nierówność:

$$p < p_{H_2} \quad (15)$$

gdzie:

$p$  - ciśnienie nad metalem,

$p_{H_2}$  - ciśnienie cząstkowe wodoru w równowadze z kąpielą metalową.

Im mniejsze jest ciśnienie nad metalem, tym mniejsza jest różnica  $p - p_{H_2} < 0$  i tym intensywniej może zachodzić odwodorowanie stali.

Natomiast brak jest charakterystyki kinetycznej procesu odwodorowania stali w urządzeniach próżniowych.

W tym celu dla każdego z trzech podstawowych typów urządzeń do odgazowania ciekłej stali w próżni przedstawiono poniżej jakościowy model procesu odgazowania.

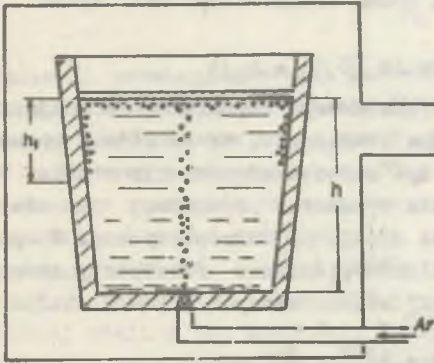
#### O d g a z o w a n i e c i e k ł e j s t a l i w k a d z i

Na rys. 6 przedstawiono schematycznie proces odgazowania ciekłej stali w kadzi umieszczonej w komorze próżniowej. Wydzielanie się wodoru podczas odgazowania stali w kadzi można określić jako funkcję następujących zmierznych:

$$\frac{d[H]}{dt} = f(F, \Delta\mu_G, \varphi(\alpha)), \quad (16)$$

gdzie:

- $F$  - powierzchnia reakcji,
- $\Delta\mu_G$  - termodynamiczny współczynnik odgazowania,
- $\varphi(\alpha)$  - dynamiczny współczynnik wymiany masy przy odgazowaniu.



Rys. 6. Schemat odgazowania ciekłej stali w kadzi umieszczonej w komorze próżniowej

- $p_f$  - ciśnienie ferrostatyczne ciekłej stali,
- $p_k$  - ciśnienie kapilarne stali.

Dynamiczny współczynnik wymiany masy przy odgazowaniu określić można ogólnie zależnością:

$$\varphi(\alpha) = (D, L_{kryt.}, T, \rho), \quad (18)$$

gdzie:

- $D$  - współczynnik dyfuzji gazu w metalu,
- $L_{kryt.}$  - liczby kryterialne  $Re, Sh, Sc$ , to jest liczby charakteryzujące dynamiczny stan układu w czasie odgazowania (ruch, intensywność mieszania, lepkość, sposób transportu reagentów),
- $T$  - temperatura stali,
- $\rho$  - gęstość stali.

Termodynamiczny współczynnik odgazowania określa wpływ ciśnienia nad metalem, ciśnienia ferrostatycznego i kapilarnego na proces odgazowania stali. Zależność (17) ujmuje wpływ tego współczynnika na proces odgazowania stali:

$$\Delta\mu_G = p_G > p + p_f + p_k, \quad (17)$$

gdzie:

- $p_G$  - ciśnienie odgazowania,
- $p$  - ciśnienie nad ciekłą stalą,

### Powierzchnia reakcji (P):

Wpływ powierzchni odgazowania można scharakteryzować następująco: im większa jest powierzchnia odgazowania, tym większy powinien być stopień odgazowania stali. Podczas odgazowania stali połączonego z intensywnym wydzielaniem się pęcherzyków gazowych zmienia się w decydujący sposób wielkość powierzchni: im intensywniej wydzielają się pęcherzyki gazowe, tym większą uzyskuje się powierzchnię odgazowania. Ilościowe określenie wielkości zmian powierzchni odgazowania jest bardzo trudne i dlatego w przedstawionym wyżej modelu odgazowania ciekłej stali w kadzi umieszczonej w komorze próżniowej wpływ tego parametru można scharakteryzować tylko w sposób jakościowy.

Termodynamiczny współczynnik odgazowania ( $\Delta \mu_G = P_G$ ):

Wielkość ciśnienia nad metalem jest podstawowym czynnikiem decydującym o efektywności odgazowania. Ogólnie można stwierdzić, że im niższe uzyskuje się ciśnienie, tym większy powinien być stopień odgazowania stali. Oprócz jednak niskiego końcowego ciśnienia w komorze próżniowej na efekt odgazowania ciekłej stali w kadzi wpływa ciśnienie ferostatyczne. W oparciu o zależność (19) można określić wielkość ciśnienia ferostatycznego, przy którym mogą się wydzielać pęcherzyki rozpuszczonych gazów w stali:

$$r_k = \frac{2,04 \cdot 10^{-6} \cdot G}{P_G - P - \frac{h}{142}}, \quad (19)$$

gdzie:

- $r_k$  - krytyczny promień zarodka gazowego, cm,
- $G$  - napięcie powierzchniowe stali, dyna  $\cdot$  cm<sup>-1</sup>,
- $P_G$  - ciśnienie gazu w pęcherzyku, at,
- $P$  - ciśnienie nad ciekłym metalem, at,
- $h$  - wysokość słupa ciekłego metalu, cm.

Warunkiem określającym powstawanie zarodka gazowego o promieniu krytycznym  $r_k$  jest:

$$P_G > P + \frac{h}{142} \quad (20)$$

Dla zawartości wodoru w stali wynoszącej 7 ppm wysokości  $h$  obliczona według zależności (20) wynosi zaledwie około 15 cm. Natomiast maksymalna głębokość, na której mogą się jeszcze wydzielić pęcherzyki tlenu węgla w kadzi wynosi dla ciśnienia 0,01 at około 170 cm [15]. Z powyższego przykładu można wnioskować, że w przypadku odgazowania ciekłej stali w kadzi umieszczonej w komorze do głębokości  $h_1$  (rys. 6) mogą wydzielać się na wyłożeniu ogniotrwałym kadzi pęcherzyki tlenu węgla, do których będą prze-

zgodzić inne gazy rozpuszczone w stali, takie jak wodór i azot. Tak więc proces odgazowania będzie w tym przypadku ograniczony wielkością zmian ciśnienia ferrostatycznego.

Wpływ ciśnienia kapilarnego na proces odgazowania stali w kadzi będzie zależał od wielkości napięcia powierzchniowego i promienia zarodka gazowego. Im mniejsza będzie zwilżalność wyłożenia ogniotrwałego kadzi, tym mniejsze uzyska się wartości ciśnienia kapilarnego. W przypadku odgazowania stali w kadzi można założyć, że wielkość ciśnienia kapilarnego  $p_k$  określonego zależnością (21) będzie od:

$$p_k = \frac{2\sigma}{r} \quad (21)$$

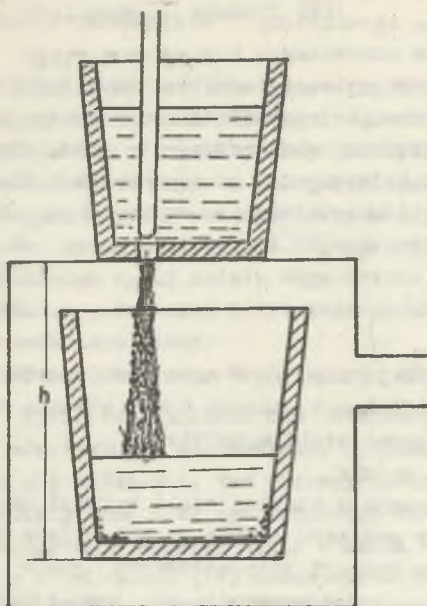
wielkości promienia zarodka gazowego. Wydaje się, że w warunkach przemysłowych wielkość ta będzie się wahać w granicach stałych i nie powinna raczej wpływać na ostateczny wynik odgazowania stali w kadzi.

Dynamiczny współczynnik wymiany masy  $\psi(\alpha)$ :

Procesy przenoszenia rozpuszczonych gazów w ciekłej stali w kadzi umieszczonej w komorze próżniowej do granicy podziału z fazą gazową zależą od takich parametrów, jak: od współczynnika dyfuzji rozpuszczonych gazów w stali, intensywności mieszania stali podczas odgazowania, od temperatury ciekłej stali i jej gęstości. Wydaje się, że proces odgazowania stali w kadzi nie jest kontrolowany przez intensywność zarodkowania pęcherzyków i szybkość ich desorpcji z powierzchni podziału faz, gdyż wiadomym jest, że podczas odgazowania stali w kadzi występuje strefa intensywnego gotowania ciekłego metalu oraz, że zachodzi szybkie odgazowanie z licznych pór wyłożenia ogniotrwałego kadzi. Dlatego można założyć, że dla tego przypadku odgazowanie stali w kadzi kontrolowane jest szybkością procesów dyfuzji rozpuszczonych gazów w stali do powierzchni podziału ciekły metal - faza gazowa oraz wielkością liczb kryterialnych określających dynamiczny stan układu w czasie odgazowania. Ponieważ wartość współczynnika dyfuzji rozpuszczonych gazów w stali jest bardzo mała, rzędu  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  oraz mała jest wielkość  $L_{\text{kryt.}}(\text{Re})$ , dlatego wielkość dynamicznego współczynnika wymiany mas podczas odgazowania stali w kadzi jest stosunkowo niewysoka, a przez to efekt odgazowania niski. W przypadku przedmuchiwania ciekłej stali w kadzi gazami obojętnymi zwiększa się wartość dynamicznego współczynnika wymiany mas, przez przyspieszenie procesów przenoszenia rozpuszczonych gazów z głębi metalu do powierzchni podziału faz, co w końcowym efekcie znacznie powinno podnieść efektywność odgazowania stali.

#### O d g a z o w a n i e s t r u m i e n i o w e s t a l i

Na rys. 7 przedstawiono schemat strumieniowego odgazowania przez przelewanie ciekłej stali z kadzi do kadzi umieszczonej w komorze próżniowej.



Rys. 7. Schemat odgazowania stali metodą strumieniową

Dla tego przypadku odgazowania wydzielanie się wodoru określa się też zależnością (16), której interpretację przedstawia się poniżej:

Powierzchnia odgazowania ( $F$ ):

W przedstawionym schemacie strumień stali dostający się do komory próżniowej ulega rozpyleniu na dużą ilość kropelek, których wielkość wpływać powinna na ostateczny wynik odgazowania. Im mniejsza bowiem jest ich średnica, tym większa będzie powierzchnia odgazowania i tym szybciej będzie następować wydzielanie się wodoru z fazy ciekłej do fazy gazowej. Czas odgazowania będzie odpowiadał czasowi opadania kropelek od wylotu do komory próżniowej do opadnięcia ich na dno kadzi.

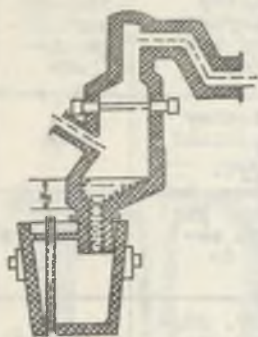
Termodynamiczny współczynnik odgazowania stali  $\Delta (\mu_G)$  i przenoszenia masy ( $\varphi(\alpha)$ ):

W odróżnieniu od omówionego powyżej modelu odgazowania stali w kadzi, gdzie głównym czynnikiem hamującym proces odgazowania był wpływ ciśnienia ferrostatycznego oraz niska wartość dynamicznego współczynnika wymiany masy, strumieniowe odgazowanie stali charakteryzuje się dużą wartością termodynamicznego współczynnika odgazowania ( $p_G$  zależy tylko od wartości ciśnienia w komorze próżniowej, gdyż wpływ ciśnienia ferrostatycznego jest zupełnie wyeliminowany, a kapilarnego mały) oraz znacznie większą wartością dynamicznego współczynnika wymiany masy, ponieważ procesy dyfuzji i przenoszenia rozpuszczonych gazów zachodzą w kroplach rozpylonego metalu a nie w masie ciekłej stali w kadzi. Dlatego dla tego przypadku odgazowania powinno uzyskać się znacznie większą efektywność odgazowania stali, niż w przypadku odgazowania ciekłej stali w kadzi.

#### O d g a z o w a n i e s t a l i m e t o d ą p o r c j o w ą

Na rys. 8 przedstawiono schemat odgazowania stali metodą porcjową. Ogólnie można scharakteryzować proces wydzielania się wodoru za pomocą zależności (16), której interpretację podaje się poniżej:

### Powierzchnia odgazowania (F):



Rys. 8. Schemat odgazowania ciekłej stali metodą porcjową

W porcjowej metodzie odgazowania ciekłej stali wielkość powierzchni odgazowania (F) jest znaczna dzięki stosunkowo dużej średnicy zbiornika próżniowego oraz dużej intensywności wydzielania się pęcherzyków tlenku węgla. Z przeprowadzonych badań i obliczeń można wnioskować, że w porcjowej metodzie całkowita powierzchnia odgazowania stali dla pojemności kadzi o masie 70t kształtuje się w początkowym okresie na poziomie około  $111 \text{ m}^2$  (powierzchnia zbiornika próżniowego  $3,2 \text{ m}^2$ ) [36]. Tak znaczny przyrost powierzchni odgazowania powinien przyczynić się do uzyskania dużego stopnia odwodorowania stali.

Termodynamiczny współczynnik odgazowania ( $\Delta\mu_G = p_G$ ):

Wpływ termodynamicznego współczynnika odgazowania określany jest tylko wielkością ciśnienia w komorze próżniowej, gdyż wpływ ciśnienia ferrostatycznego jest nieznaczny ze względu na małą wysokość słupa ciekłej stali w zbiorniku próżniowym, a wpływ ciśnienia kapilarnego jest znikomy.

Dynamiczny współczynnik przenoszenia mas ( $\varphi(\alpha)$ ):

Wartość współczynnika dynamicznego wymiany mas  $\varphi(\alpha)$  jest duża, gdyż procesy dyfuzji rozpuszczonych gazów w stali są stosunkowo szybkie ze względu na przechodzenie gazów do dużej ilości pęcherzyków tlenku węgla wydzielających się na wyłożeniu ogniotrwiałym zbiornika próżniowego oraz ze względu na znaczny stopień rozbitcia masy ciekłej stali w zbiorniku próżniowym.

Gęstość i temperatura ciekłej stali we wszystkich trzech metodach odgazowania nie ulega dużym zmianom, gdyż zakres temperatur odgazowywanej stali jest praktycznie jednakowy. Różnice temperatur dla tego samego gatunku stali wahają się w granicach około  $30^\circ\text{C}$ , skutkiem czego można pominąć ich wpływ na procesy odgazowania stali.

Na podstawie przeprowadzonej powyżej jakościowej oceny omawianych metod odgazowania ciekłej stali można otrzymane wyniki przedstawić w następujący sposób:



Metoda odgazowania	Powierzchnia odgazowania, F	Termodynamiczny współczynnik, $\Delta\mu_G$	Dynamiczny współczynnik wymiany mas, $\varphi(\alpha)$	Efektywność odgazowania
Odgazowanie w kadzi	mała	ograniczony wielkością $P_f$	ograniczony wielkościami D, $l_{kryt}$ .	mała
Strumieniowa	duża	duży $P_G = P_{próżni}$	większy, gdyż dyfuzja zachodzi do kropli	większa
Porcjowa	duża	duży $P_G = P_{próżni}$	większy, gdyż procesy dyfuzji zachodzą do pęcherzyków i kropeł	jeszcze większa

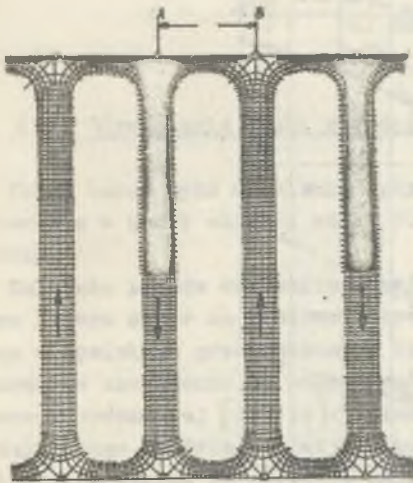
## 5.2. Kinetyka wydzielania się wodoru z ciekłej stali

Dla procesów odgazowania ciekłej stali w urządzeniach próżniowych jest szczególnie ważne określenie szybkości reakcji z równoczesnym podaniem wszystkich parametrów wpływających na ich przebieg. Usunięcie atomu wodoru lub azotu z fazy ciekłej do fazy gazowej jest możliwe wtedy, gdy zostanie on przemieszczony z objętości metalu na powierzchnię graniczną faz; faza ciekła—faza gazowa. Przenoszenie więc w objętości metalu dokonuje się albo za pomocą naturalnych prądów konwekcyjnych powstających dzięki różnicy temperatury w poszczególnych strefach warstw ciekłego metalu, albo za pomocą wymuszonych prądów wywoływanych za pomocą pewnych urządzeń podczas odgazowania ciekłej stali w urządzeniach próżniowych. Powstające więc prądy przenoszą rozpuszczone substancje w objętości metalu do powierzchni granicznej faz. W pobliżu podziału faz zmieniają one kierunek według schematu przedstawionego na rys. 9. W warstwie więc cieczy przylegającej do powierzchni podziału faz procesem limitującym przechodzenie danego atomu z fazy ciekłej do fazy gazowej, są procesy dyfuzji [17, 18]. Ponieważ czas przepływu danej ilości cieczy w warstwie przypowierzchniowej jest też ograniczony, więc możliwość przeniesienia danego atomu z fazy ciekłej do fazy gazowej jest tym mniejsza im dłuższy jest czas dyfuzji danego składnika w warstewce dyfuzyjnej cieczy. W chwili obecnej nie ma ilościowej charakterystyki procesu odgazowania stali z uwagi na zmienność powierzchni odgazowania (F) oraz nieznaną wartość współczynnika dynamicznego wymiany mas  $\varphi(\alpha)$ . Jednak istnieją pewne empiryczne zależności, które można podać w postaci równań (22) i (23) [15, 19, 20, 21]:

$$2,3 \lg \frac{[H]_r - [H]}{[H]_r - [H]_0} = - \frac{F}{V} \cdot k_H \cdot t, \quad (22)$$

gdzie:

- $[H]_r$  - stężenie równowagowe wodoru,
- $[H]_0$  - stężenie wodoru przed odgazowaniem,
- $[H]$  - stężenie wodoru po upływie czasu  $t$ ,
- $F$  - powierzchnia odgazowana,
- $V$  - objętość ciekłego metalu,
- $k_H$  - współczynnik szybkości wydzielania się wodoru,
- $t$  - czas odgazowania.



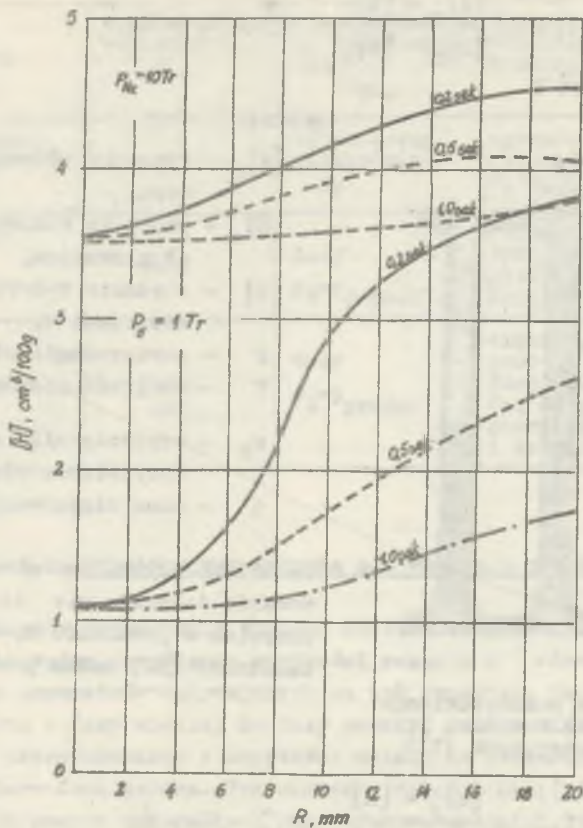
Rys. 9. Schematyczne przedstawienie procesów przenoszenia w wyniku działania prądów konwekcyjnych (17)

Jeżeli założymy, że proces odgazowania dokonuje się za pomocą kropelek o promieniu  $R$ , to wtedy zależność (22) można przedstawić:

$$2,3 \lg \frac{[H]_r - [H]}{[H]_r - [H]_0} = - 3 \cdot k_H \cdot \frac{t}{R} \quad (23)$$

Na rys. 10 przedstawiono zmianę stężenia wodoru w zależności od średnicy kropelek żelaza i ciśnienia dla zawartości początkowej wodoru  $[H]_0 = 5 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ . W przedstawionych równaniach przyjęto wartość współczynnika odgazowania  $k_H = \text{const}$ . W rzeczywistości jednak współczynnik  $k_H$  wydzielania się wodoru z ciekłej stali jest wielkością zmienną. Powyższe założenie jest pewnym uproszczeniem dzięki czemu możliwym było wyprowadzenie równań (22) i (23) dla określonych granic całkowania  $t = 0$   $[H] = [H]_0$ ,  $t = t$   $[H] = [H]$ .

Z przedstawionej zależności wynika, że dla kropek o średnicy około 10 mm zawartość wodoru po odgazowaniu osiąga już po upływie czasu 1 sek. wartości zbliżone do wartości równowagowych, przy czym decydujące znaczenie dla osiągnięcia minimalnej zawartości wodoru ma w tym przypadku wielkość ciśnienia cząstkowego wodoru nad ciekłą stalą.



Rys. 10. Zmiana zawartości wodoru w zależności od wielkości promienia kropelek żelaza i ciśnienia (stężenie wodoru początkowe  $5 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ )

Dla zakresu ciśnienia od 1,0 do 10 Tr obliczone według zależności (23) zawartości wodoru są bardzo zbliżone do wartości równowagowych. Z przebiegu zależności na rys. 10 widoczny jest wpływ wielkości promienia kropelek ciekłej stali na końcową zawartość wodoru, a mianowicie im mniejszy jest promień kropelek tym niższe osiąga się zawartości wodoru.

## 6. BADANIA WŁASNE

### 6.1. Odgazowanie stali w kadzi umieszczonej w komorze próżniowej

Celem badań było ustalenie optymalnych warunków procesu próżniowego odgazowania w kadzi ciekłej stali 50 G, przeznaczonej na butle wysokociśnieniowe.

Należało przede wszystkim określić stopień zmniejszenia zawartości wodoru i jego wpływ na możliwość wyeliminowania pęknięć pochodzenia płatkowego w kęsiskach przeznaczonych do wyrobu butli gazowych. Badania przeprowadzono w urządzeniu do odgazowania ciekłej stali w kadzi umieszczonej w komorze próżniowej [22, 25]. Składa się ono z komory o kształcie walczaka podzielonego na dwie części: korpus i pokrywę, które są uszczelnione pierścieniem gumowym. Na pokrywie umieszczone są dwa zbiorniki: jeden na żelazostopy, drugi na aluminium, służące do wprowadzania tych dodatków w czasie odgazowania stali w kadzi. Dolna część komory połączona jest ze smoczkami parowymi rurociągiem o średnicy 400 mm, który następnie rozgałęzia się na dwa rurociągi o średnicy 300 mm. Na rurociągach znajdują się zawory próżniowe, odcinające zbiornik od jednego względnie drugiego układu smoczków parowych, z których każdy posiada wydajność 100 kg/h przy próżni 6 Tr, względnie 30 kg/h przy próżni 1 Tr.

#### 6.1.1. Metodyka badań

Ogółem wykonano dwie serie wytopów badawczych. W pierwszej serii wytopów przeprowadzono badania nad wpływem odgazowania stali na poprawę uzysku stali 50 G używanej do wyrobu butli, w drugiej zaś serii badania zmierzające do zwiększenia stopnia odgazowania drogą przedmuchiwania stali konstrukcyjnych chromowych 40 H gazem obojętnym.

Z każdego wytopu pobierano próbki do oznaczenia zawartości wodoru w stali, jedną z pieca po dodaniu Fe-Mn, a dwie w czasie odlewania, po odlewni pierwszej i trzeciego zespołu. Każdy wytop odgazowywano w urządzeniu próżniowym przez 15 min. Potrzebne odtleniacze Fe-Si i Al dodawano w czasie spustu stali do kadzi. Całkowity czas od spustu do chwili odlewania wynosił 30 minut. Temperatura ciekłej stali 50 G, mierzona tuż przed spustem termoelementem Pt-PtRh, wynosiła 1610°C do 1630°C, a stali 40 H 1640°C do 1660°C. Stal odlewano syfonowo we wlewnicach kwadratowych zbież-

nych ku dołowi, o wymiarach poprzecznych 600/500 mm, z nadstawkami konwencjonalnymi względnie z nadstawkami izolacyjnymi typu AGH. Szybkość odlewania wynosiła, w zależności od temperatury: 210 do 270 mm/min. Stal odlewano pod zasypką pyłowo-grafitową, którą dodawano w ilości 3 kg/t, na początku odlewania na powierzchnię wznoszącej się stali we wlewnicy. Do zasypywania stali w nadstawkach stosowano zwykły lunkieryt hutniczy.

Po przewalcowaniu wlewków na zgniataczu i walczarce nawrotnej na kęsiska kw. 187 mm, pobierano z nich, na gorąco, próbki do badań makrostruktury metodą głębokiego trawienia.

W serii prób poświęconych zwiększeniu intensywności odgazowania przez przedmuchiwanie stali 40 H gazem obojętnym wprowadzono gaz do kadzi przez dwie kształtki porowate, umieszczone w dnie kadzi, w dwóch dodatkowych wylewach szamotowych. Czas przedmuchiwania stali wynosił około 10 minut, a ciśnienie gazu obojętnego od 3 do 5 at. Wytopy w ten sposób odgazowane odlewano analogicznie jak wytopy stali 50 G na butle.

### 6.1.2. Wyniki badań

Stal w gatunku 50 G należy do grupy stali konstrukcyjnych węglowych. Jej normalny skład chemiczny podano w tablicy 3.

Własności mechaniczne kęsisk badano na próbkach o średnicy 25 mm, wyciętych w odległości 1/6 przekątnej od krawędzi kęsiska i poddanych wyważaniu normalizującemu.

Oprócz składu chemicznego i własności mechanicznych badano również makrostrukturę odwalcowanych kęsisk metodą głębokiego trawienia. Odnosne warunki techniczne nie dopuszczają w ogóle płątków, a rzadzizny oraz wtrącenia niemetaliczne tylko w ramach uzgodnionych pomiędzy odbiorcą a hutą na podstawie ustalonych wzorców.

W okresie sześciu miesięcy przed podjęciem prób odgazowywania stali 50 G ujawniono, w czasie odbioru technicznego, pęknięcia o charakterze płątków w 20,5% kęsisk, niedopuszczalne rzadzizny w 15,3% kęsisk i wady w 6,2%. Z zestawienia tego wynika, że główny udział w wadach stwierdzonych w czasie odbioru technicznego mają płątki.

Pierwszą serię wytopów stali 50 G (tablica 4) przeprowadzono z dodaniem żelazo-krzemu tylko do kadzi w czasie spustu. Stwierdzono w tej serii, że:

- stopień odwodorowania ciekłej stali jest nierównomierny; największy okazał się w górnych warstwach stali w kadzi, tj. w warstwie gotowania stali, w warstwach dolnych natomiast bardzo słaby,
- czas odgazowywania powinien wynosić 15 minut,
- osiągnięte końcowe ciśnienie w komorze próżniowej waha się w granicach 4 - 10 Tr,
- całkowity czas od zakończenia spustu do początku odlewania wynosi 30 minut; wymaga to dodatkowego przegrzania stali w piecu o 30-40°C,

Tablica 3

## Składy chemiczne badanych gatunków stali

Gatunek stali	Skład chemiczny, %							
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu
50 G	0,48-0,56	0,70-1,00	0,17-0,37	do 0,04	do 0,04	do 0,25	do 0,30	do 0,30
30 H	0,27-0,35	0,50-0,80	0,17-0,37	do 0,035	do 0,035	0,8-1,10	do 0,30	-
40 H	0,36-0,44	0,50-0,80	0,17-0,37	do 0,035	do 0,035	0,8-1,10	do 0,30	-

Tablica 4

Zestawienie wytopów stali 50 G odgazowanych w urządzeniach próżniowych [22]

Zawartość wodoru, cm <sup>3</sup> /100 g		Stopień odwodorowania, %			Ciężnienie końcowe Tr	Czas od- gazowa- nia min.	Uzysk kpsiek %	Ilość wybraków, %			
Po dodaniu Fe-Mn	po I zespole	po III zespole	po I zespole	po III zespole				płatki	rzadziżny	szamót	inne
6,56	6,15	3,20	6,3	51,4	7	15	45,5	-	9,8	2,8	12,6
8,58	7,20	3,72	16,0	56,8	8	14	41,7	-	26,5	1,5	7,5
6,89	6,76	4,70	3,3	31,8	5	14	43,5	-	20,7	4,6	6,9
7,02	-	4,64	-	32,5	5,5	15	62,8	-	8,8	-	8,4
8,33	6,30	4,70	24,4	43,5	6	15	62,8	-	13,4	0,9	8,9
7,48	7,12	5,39	4,8	27,8	5	14	53,7	-	3,4	0,8	8,9
8,92	8,52	6,74	4,5	24,5	6,5	15	66,8	-	2,1	1,8	-
7,28	6,24	5,62	14,5	22,8	4,5	15	65,4	-	0,7	2,7	3,0
10,C	9,31	6,69	6,9	33,1	4	14	65,3	-	3,8	1,7	5,1
6,84	5,64	4,11	17,5	40,0	4,5	16	49,2	-	8,5	15,5	3,1
9,39	4,29	3,91	54,5	58,4	5	14	42,7	-	19,3	10,6	4,4
5,68	5,61	-	1,2	-	5	15	52,4	-	20,3	6,4	-
8,00	6,48	4,04	19,0	49,5	7	15	63,8	-	13,1	2,5	-
8,52	7,45	4,99	12,5	41,5	7	15	53,2	-	16,2	3,7	-
8,28	7,64	4,58	7,7	44,6	9	15	30,1	-	35,4	12,0	-
8,92	6,11	4,57	31,5	48,7	6	15	57,6	-	9,6	9,1	1,8
7,37	4,89	4,10	33,6	44,3	9	15	28,3	-	44,8	6,2	-
9,38	7,09	3,68	23,0	64,0	7	16	44,1	-	20,8	7,9	7,3
		średnio	16,5	39,0		średnio	52,1				

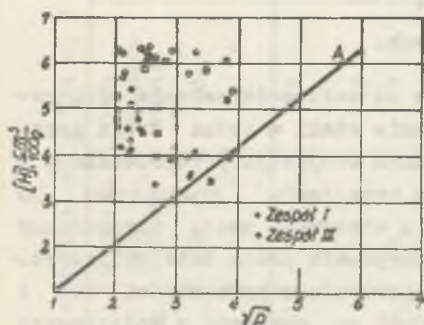
- mimo nierównomiernego i niskiego stopnia odwodorowania ciekłej stali nie wykryto pęknięć o charakterze pęknięć w odgazowanych wytopach,
- odgazowanie w kadzi, umieszczonej w urządzeniu próżniowym, nie wpływa w wyraźnym stopniu na ilość wybraków z powodu rzadzisz w odwalcowanych kęsiskach kw. 187 mm,
- dodatek żelazokrzemu w czasie odgazowywania nie wpływa w sposób wyraźny na stopień odwodorowania ciekłej stali,
- różnica w stopniu odwodorowania poszczególnych warstw ciekłej stali w kadzi jest duża, wynosi ona bowiem średnio: w dolnych warstwach kadzi 16,5% I zespół, w górnych zaś 39% III zespół,
- odgazowanie zwiększa uzysk kęsisk; średni uzysk kęsisk z wytopów odgazowanych wyniósł 52,1%, podczas gdy dla wytopów nieodgazowanych nie przekraczał 36,0%.

Na rys. 11 przedstawiono wpływ końcowego ciśnienia  $p$  na zawartość wodoru w stali 50 G po odgazowaniu  $[H]$ . Krzywa A na rysunku przedstawia rozpuszczalność wodoru w ciekłej stali, określoną na podstawie prawa Sievertsa:

$$[H] = K_H \cdot \sqrt{p}, \quad (24)$$

gdzie:

- $[H]$  - zawartość wodoru odpowiadająca stanowi równowagi,  $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ ,
- $p$  - ciśnienie, Tr,
- $K_H$  - stała równowagi.



Rys. 11. Wpływ końcowego ciśnienia  $p$  w komorze próżniowej na zawartość wodoru w wytopach stali 50G, 30H 40H. Równanie krzywej A:  $[H] = 1,05\sqrt{p}$  (przy  $1550^\circ\text{C}$ )

- ● wytopy odgazowane,
- ■ wytopy odgazowane z przedmuchiwaniem

Z zależności przedstawionej na rys. 11 wynika, że w zakresie ciśnień 4 - 16 Tr zawartość końcowa wodoru  $[H]$  w stali 50 G nie zależy od wielkości końcowego ciśnienia  $p$ . Przy ciśnieniach 4 lub 9 Tr (na wykresie  $\sqrt{4}$  lub  $\sqrt{9} = 2$  lub 3) zawartość wodoru  $[H]$  po odgazowaniu jest o wiele wyższa niż odpowiadająca stanowi równowagi (krzywa A), a przy tym wykazują znaczny rozrzut od 3,5 do 6,3  $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ . Nie można było również stwierdzić, aby stopień odwodorowania stali odgazowanej w kadzi zależał od zawartości wodoru w stali przed odgazowaniem  $[H]_0$ .

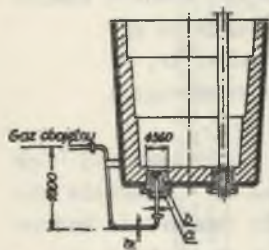


Wyniki prób odgazowania stali 50 G w kadzi, przeprowadzonych w warunkach przemysłowych, potwierdzają podane uprzednio teoretyczne przesłanki. Efektywność odgazowania stali w kadzi okazała się stosunkowo niedużą; przy odgazowywaniu w kadziach o dużej pojemności wahania ciśnienia końcowego w zakresie 4 - 16 Tr nie wpłynęły decydująco na stopień odwodorowania ciekłej stali. W tym przypadku bowiem decydującą rolę odgrywało ciśnienie ferostatyczne oraz napięcie powierzchniowe, określające wysokość warstwy stali, w której zachodziło wydzielanie się pęcherzyków gazowych [23, 24].

### 6.1.3. Wpływ przedmuchiwania stali gazem obojętnym na stopień odgazowania stali

Korzystny wpływ przemieszania stali gazem obojętnym w czasie jej odgazowywania polega na:

- rozcieńczeniu gazów ekstrahowanych z metalu i obniżeniu ich ciśnienia cząstkowego nad ciekłą stalą,
- usuwaniu wodoru z całej objętości stali znajdującej się w kadzi, dzięki temu, że dyfunduje on do pęcherzyków gazu obojętnego,
- przyspieszeniu procesów dyfuzji z dolnych warstw ciekłej stali do warstwy powierzchniowej,
- wyrównaniu różnic temperatury stali w kadzi,
- ujednorodnieniu składu chemicznego stali,
- zmniejszeniu ilości wtrąceń niemetalicznych.



Rys. 12. Urządzenie do przedmuchiwania ciekłej stali gazem obojętnym (26)

a - wylew szamotowy o porowatości 20%, b - cylinderek ceramiczny o porowatości 50%

Badania mające na celu podniesienie efektywności odgazowania stali w kadzi drogą przedmuchiwania gazem obojętnym przeprowadzono w wyżej opisanym urządzeniu próżniowym. Do przedmuchiwania stosowano azot, wprowadzany w czasie odgazowywania przez dwie cylindryczne kształtki porowate o porowatości 50% i wymiarach  $\phi 50 \times 80$  mm, osadzone w dodatkowych wylotach szamotowych.

Ogółem odgazowano 11 wytopów stali chromowych 30 H i 40 H, przy ciśnieniu końcowym 4 - 15 Tr.

Azot wprowadzano do kadzi pod ciśnieniem 3 do 5 at. Czas przedmuchiwania wynosił 7 do 15 minut, całkowity zaś czas odgazowywania odpowiednio 15 do 20 minut.

Na rys. 12 przedstawiono urządzenie do przedmuchiwania ciekłej stali gazami obojętymi.

Tablica 5

Zestawienie wytopów stali w gatunkach 30 H i 40 H odgazowanych z przedmuchiwaniami azotem [26]

Zawartość wodoru cm <sup>3</sup> /100 g			Ciśnienie końcowe Tr	Czas odgazowa- wania min.	Czas przedmu- chiwania min.	Ciśnienie azotu at	Ilość azotu Nm <sup>3</sup> /t	Stopień odwodo- rowania, %	
Przed odgazo- waniem	Po odgazowaniu							I zespół	II zespół
	I zespół	II zespół							
8,44	8,21	4,56	9	11	7	5	0,08	2,8	44,3
7,20	5,26	3,00	11	25	7	5	0,08	28,3	57,0
8,33	4,46	5,26	7	15	9	4	0,08	46,3	52,0
8,24	5,36	5,04	4	15	10	3,5	0,07	35,0	38,8
6,97	6,50	4,49	5,5	15	14	3	0,13	6,7	35,5
8,90	4,66	4,80	4	15	14	5	0,13	47,5	46,0
10,70	9,84	7,35	6	15	10	4	0,08	8,7	25,3
7,67	6,54	5,35	14	15	14	4,5	0,014	13,0	29,1
8,71	6,46	-	5	13	10	5	0,08	25,8	-
7,10	5,80	3,4	12	18	12	5	0,18	18,3	49,3
9,11	5,42	3,67	15	20	15	5	0,18	40,5	59,8
								20,3	40,0

W tablicy 3 przedstawiono normatywny skład chemiczny stali 30 H i 40 H, a w tablicy 5 wyniki przedmuchiwania ciekłej stali gazem obojętnym (azotem) podczas odgazowania.

Analizując całokształt wyników można wnioskować, że dla trzech wytopów badanej serii uzyskano poprawny stopień odwodorowania górnych i dolnych warstw ciekłej stali w kadzi. W pozostałych wytopach otrzymywano dość zróżnicowane wyniki, gdyż stopień odwodorowania dolnych warstw w kadzi wahał się w granicach 8,7 do 28,3%.

Na rys. 11 przedstawiono wpływ końcowego ciśnienia w komorze próżniowej na ostateczną zawartość wodoru w stalach 30 H i 40 H przedmuchiwanym azotem. Z rysunku wynika, że podobnie jak to było ze stalą 50 G - w zakresie ciśnień 4-16 Tr - zawartość wodoru jest wyższa od odpowiadających stanowi równowagi (krzywa A) [22].

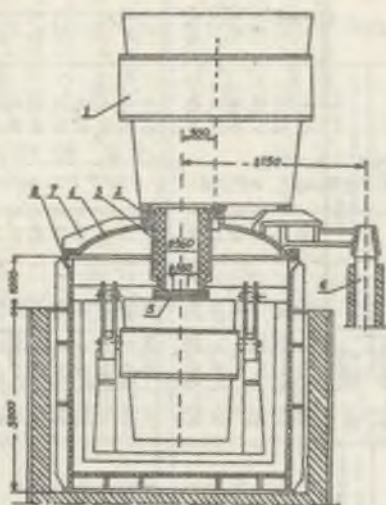
W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że przedmuchiwanie ciekłej stali azotem poprawiło stopień odwodorowania stali. Należy również podkreślić konieczność przeprowadzenia dalszych badań przedmuchiwania ciekłej stali gazami obojętnymi przy zastosowaniu właściwych kształtek ogniотrwałych.

## 6.2. Odgazowanie ciekłej stali metoda strumieniowa

### 6.2.1. Metodyka badań

Strumieniowa metoda odgazowania stali jest pierwszą metodą, która znalazła zastosowanie w skali przemysłowej. Jej cechą charakterystyczną jest stosunkowo duża efektywność odgazowania stali oraz możliwość odlewania podczas odgazowania dużych wlewków kuziennych.

Na rys. 13 przedstawiono urządzenie do odgazowania ciekłej stali metodą strumieniową. Składa się ono z trzech podzespołów, a to: zbiornika próżniowego 8, zbiornika przelewowego 4 i zestawu pomp próżniowych [30, 31]. Zbiornik próżniowy składa się z właściwego zbiornika 8 i ruchomej pokrywy 7 z mechanizmem 6 do podnoszenia i obracania. W pokrywie zbiornika znajduje się cylindryczny zbiornik przelewowy wyłożony od wewnątrz kształtkami ogniотrwałymi. W dolnej części zbiornika przelewowego znajduje się blacha aluminiowa 5 odcinająca komorę próżniową 8 od zbiornika przelewowego 3. Powyższe rozwiązanie posiada tę zaletę, że umożliwia ustawienie kadzi z ciekłą stalą bezpośrednio na pokrywie zbiornika próżniowego. Rozwiązanie tego typu w stosunku do klasycznego rozwiązania kadź - kadź pośrednia - kadź, umożliwia obniżenie temperatury spustu stali [27, 28, 29] i równocześnie znacznie ułatwia przeprowadzenie w warunkach ruchowych całości manipulacji związanych z technologią odgazowania stali.



Rys. 13. Urządzenie do odgazowania ciekłej stali metodą strumieniową kadź -kadź (30, 31)

1 - kadź z ciekłą stalą, 2 - uszczelka gumowa między kadzią a kołnierzem zbiornika przelewowego, 3 - wyłożenie ogniotrwałe zbiornika przelewowego, 4 - uszczelka gumowa pomiędzy zbiornikiem przelewowym a pokrywą zbiornika, 5 - blacha aluminiowa, 6 - mechanizm do podnoszenia i obracania pokrywy 7 zbiornika próżniowego 8

Badania przeprowadzono w warunkach przemysłowych w I serii na wytopach stali szynowej i obręczowej (tablica 6) oraz w II serii na wytopach stali na wały okrętowe oraz na szyny o podwyższonych własnościach wytrzymałościowych (tablica 7). Zestawienie wytopów I serii obejmuje wytopy na szyny oznaczone liczbą porządkową od 1 do 6, zaś na obręcze od 7 do 17 (tabl.6).

Z każdego wytopu serii I pobierano z pieca tuż przed spustem dwie próbki w celu oznaczenia wodoru i tlenu. Oznaczenia wodoru przeprowadzono metodą ekstrakcji na gorąco w aparacie Browna, zaś tlenu w aparacie Barfielda. Temperaturę ciekłej stali mierzono termoparą zanurzeniową Pt-PtRh.

Stal ciekłą odgazowywano w urządzeniu opisanym powyżej przez przelewanie stali z kadzi piecowej przez kadź pośrednią do kadzi umieszczonej w komorze próżniowej. Szybkość przelewania stali wynosiła 5 t/min., a ciśnienie końcowe 1 - 10 Tr, przy czym w kilku wytopach na skutek nieszczelności zanotowano wyższe ciśnienia.

Stale na obręcze odtleniano Fe-Si 75% w czasie od 4 do 5 minut od początku odgazowania. Stale na szyny odtleniano natomiast przed odgazowaniem Fe-Si 75%.

Tablica 6

Zestawienie I serii wytopów odgasowanych metodą strumieniową kadm-kadm z zastosowaniem kadzi pośredniej [27, 28, 29]

Lp. Stal	Skład chemiczny, %					Temperatura °C		Zawartość wodoru = /100 g		Zawartość tlenu ppm		Cięż- nie- nie Tr	Czas odga- zowa- nia min.	Ilość stali t	Stopień, %		$\frac{K_E}{K_O}$
	C	Mn	Si	P	S	Spust	Odlewa- nie	Przed od- gazowaniem	Po odga- zowaniu	Przed od- gazowaniem	Po od- gazow.				odtlenie- nia	odwodorc- wania	
1	0,60	1,52	0,27	0,055	0,038	1630	1560	8,88	5,37	320	103	50	10	45	69	81,5	1,5
2	0,54	1,52	0,30	0,027	0,027	1635	1570	6,80	4,91	276	39	58	9,25	45	86	97,0	1,7
3	0,66	0,90	0,18	0,030	0,040	1650	1560	6,92	3,84	178	36	20	10,35	43	79,5	81,0	1,4
4	0,64	0,97	0,29	0,040	0,030	-	-	7,05	2,88	263	148	2	9,0	42	43,8	68,0	2,0
5	0,72	0,94	0,26	0,035	0,027	1665	1550	7,25	3,96	184	53	30	8,8	44	71,0	92,0	2,0
6	0,78	1,10	0,30	0,034	0,037	1650	1560	7,74	3,45	130	91	1	10,30	46	30,0	60,0	4,0
7	0,65	0,81	0,35	0,029	0,029	1670	1550	7,10	3,06	355	76	10	9,60	46	70,0	82,0	1,5
8	0,56	0,69	0,33	0,028	0,022	-	1550	5,48	3,00	318	34	15	9,80	48	85,0	89,0	1,5
9	0,63	0,83	0,29	0,035	0,025	1660	1530	6,73	4,18	378	99	27	10,1	50	74,0	87,0	1,6
10	0,48	0,77	0,25	0,035	0,020	1630	1530	6,96	4,00	246	66	20	10,0	46	73,0	77,0	1,3
11	0,58	0,87	0,35	0,023	0,023	1650	1560	6,32	2,61	282	50	10	10,0	50	82,0	88,0	1,4
12	0,60	0,78	0,34	0,030	0,021	1660	1560	6,47	2,73	288	59	10	11,0	47	78,5	82,0	1,3
13	0,59	0,78	0,29	0,020	0,034	1670	1550	6,06	3,02	390	116	10	10,80	49	71,0	78,5	1,3
14	0,59	0,70	0,19	0,032	0,026	1650	1550	6,61	3,22	278	103	10	11,0	50	63,0	76,5	1,6
15	0,56	0,65	0,30	0,030	0,039	1760	1580	6,51	3,24	395	93	10	12,0	51	76,0	85,5	1,2
16	0,55	0,74	0,37	0,032	0,029	1670	1520	7,21	3,07	250	60	10	9,60	43	76,0	82,0	1,4
17	0,58	0,72	0,33	0,023	0,028	1660	1560	6,73	3,10	300	62	10	10,00	49	79,0	80,0	1,4

Tablica 7

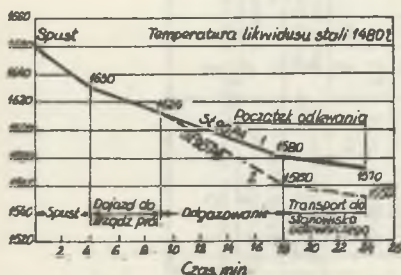
Zestawienie II serii wytopów odgazowanych metodą strumieniową kadź-kadź bez kadzi pośredniej [30, 31]

Lp.	Gatunek stali	Temperatura °C		Zawartość wodoru, cm <sup>3</sup> /100 g		Ciśnienie Tr	Czas odgazowania min.	Ilość stali t	Stopień odwodowania %	Stal	Skład chemiczny stali %
		Spust	Odlewanie	Przed odgazowaniem	Po odgazowaniu						
1	St90PA	1660	1570	6,6	2,8/3,1	15	9	45,5	58/53	stal na szyny o R <sub>m</sub> 90 kg/mm <sup>2</sup>	C=0,60-0,75
2	St90PA	1660	1570	5,8	3,0/3,5	30	8	45,5	48/40		Mn=0,80-1,30
3	St90PA	1660	1570	5,6	3,7	5	9	44,0	34		Si=max,0,50
4	St90PB	1680	1570	5,1	4,0/4,2	30	9	44,1	22/18		C=0,50-0,65
5	St90PB	1680	1570	6,3	2,4/2,8	10	9	45,5	62/56		Mn=1,30-1,70
6	St90PB	1680	1570	5,9	3,0/3,1	15	9	44,1	49/47		Si=max.0,50
7	30	1640	1580	4,8	3,05	7	9	45,1	36,4	stal na odkuwki wałów okrytych	C=0,25-0,32
8	30	1650	1590	5,2	2,41	5	9	44,8	53,7		Mn=0,70-0,90
9	30	1630	1570	4,85	2,45	2	8	44,7	50,0		Si=0,17-0,35
10	30	1640	1580	4,74	2,87	10	9	45,2	43,2		P=max.0,04
11	30	1650	1580	5,05	2,58	5	8	45,0	45,6		S=max.0,04
12	30	1630	1580	4,9	2,50	3	9	45,3	55,1		
13	30	1640	1570	3,1	2,42	2	9	46,4	52,6		
14	30	1640	1580	5,15	2,41	3	9	46,7	53,2		
15	30	1640	1570	4,96	2,45	4	9	45,5	50,6		

Po zakończeniu odgazowania wyjmowało się każdą z komory i następnie odlewało się wlewki o  $\phi$  600 o masie 5 t na szyny względnie wlewki okrągłe  $\phi$  330/360 o masie 1,6 t. Po odlaniu około połowy wytopu pobierano dwie próbki z każdego wytopu w celu określenia zawartości tlenu i wodoru w stali odgazowanej.

Wytopy badawcze II serii odgazowywano w urządzeniu próżniowym przez przelewanie stali z kadzi umieszczonej bezpośrednio na pokrywie zbiornika próżniowego do kadzi umieszczonej w komorze próżniowej. Wszystkie wytopy wytapiano w zasadowym piecu martenowskim o pojemności 50, opalonym olejem opałowym. We wszystkich wytopach wstępne odtlnienie przeprowadzono w piecu tylko za pomocą Fe-Mn, zaś odtlnienie końcowe dopiero w czasie odgazowania w komorze próżniowej.

Ze względu na brak w opisanym powyżej urządzeniu próżniowym zespołu dozującego, wszystkie żelazostopy dodawano przed właściwym procesem odgazowania do kadzi umieszczonej w komorze próżniowej. W ten sposób strumień ciekłej dostającej się do komory próżniowej, intensywnie odgazowywał się od wlotu aż do opadnięcia na dno kadzi, gdzie dopiero następowało rozpuszczenie uprzednio dodanych odtleniaczy.



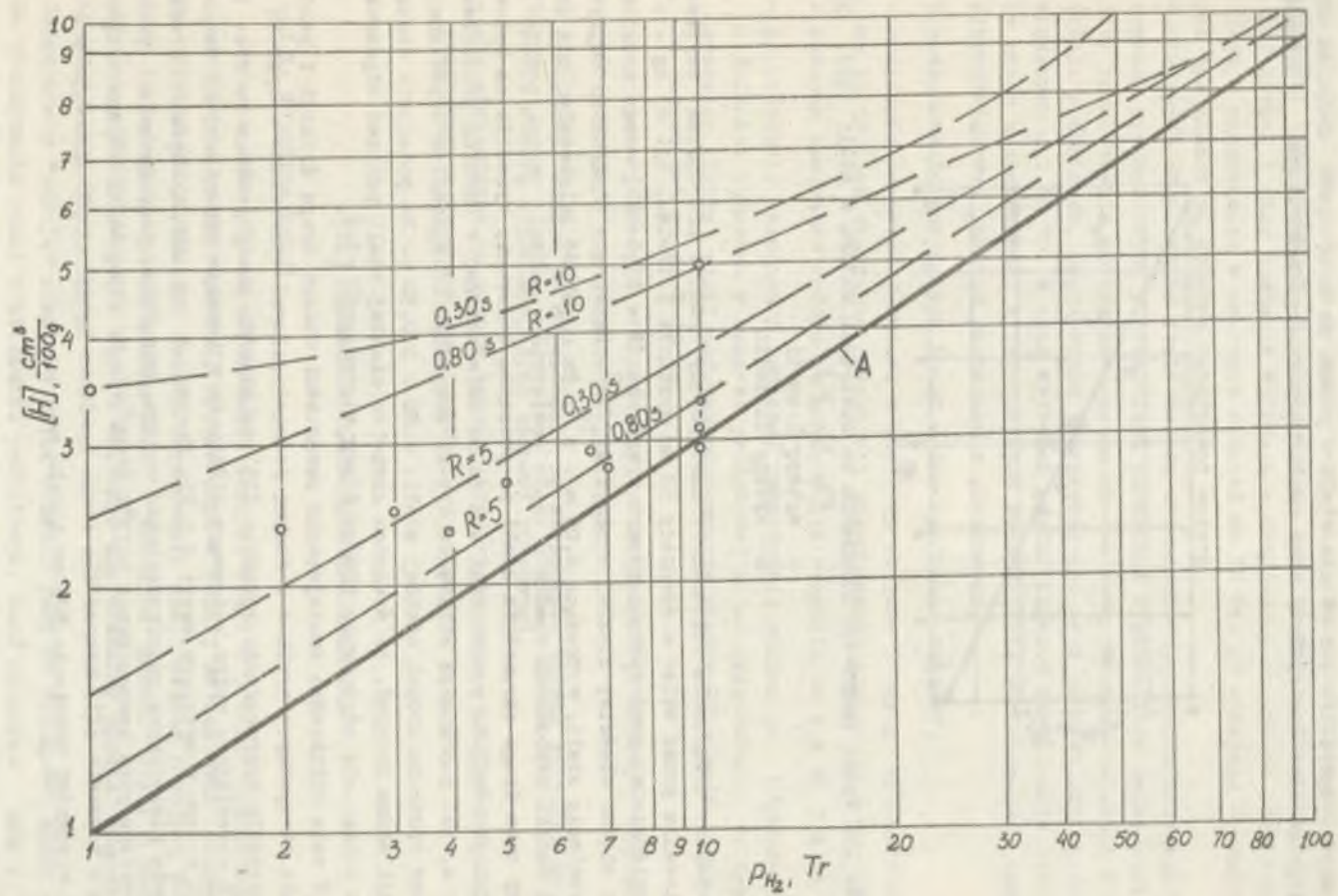
Rys. 14. Spadek temperatury ciekłej stali na szynie o  $R_m$  90kg/mm<sup>2</sup> podczas odgazowania jej metodą strumieniową każdą-kadź

1 - podczas odgazowania dodawano Fe-Mn w ilości 6 kg/t i Fe-Si i ilości 4,5 kg/t, 2 - podczas odgazowania dodawano Fe-Mn w ilości 13 kg/t i Fe-Si w ilości 4,5 kg/t

(31)

Po odgazowaniu wytopy na szyny o  $R_m \geq 90$  kg/mm<sup>2</sup> odlewano do wlewnic o przekroju kwadratowym o masie 5,5t. Zaś wytopy na odkuwki wałów do wlewnic kuziennych (masa wlewków 22 t i 27 t).

W czasie odlewania pobierano po odlaniu około połowy wytopu, próbki do oznaczania zawartości wodoru.

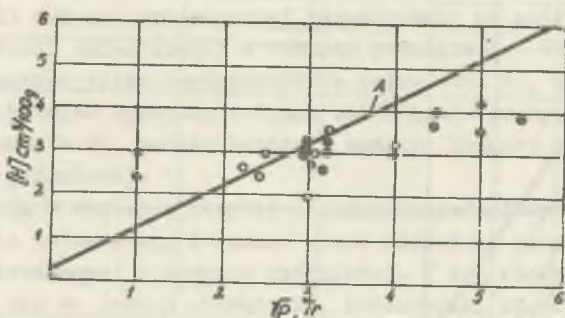


Rys. 15. Wpływ ciśnienia w komorze próżniowej na zawartość wodoru w temperaturze  $1600^\circ\text{C}$



### 6.2.2. Wyniki badań

Odgazowanie ciekłej stali metodą strumieniową charakteryzuje się intensywnym rozpryskiem strumienia stali w próżni na dużą ilość kropelek ciekłego metalu. Rzeczywisty czas opadania poszczególnych kropeł w opisanym



Rys. 16. Wpływ końcowego ciśnienia na zawartość wodoru w stali (27, 28, 29, 30, 31)

○ - wytopy I serii  
● - wytopy II serii

uprzednio urządzeniu obliczono w następujący sposób: przeciętna szybkość odlewania przez wylew o średnicy 50 mm wynosiła 5 t/min., tj. 83 kg · s<sup>-1</sup>. Uwzględniając powierzchnię otworu w wylewie ( $F = 19,6 \text{ cm}^2$ ) oraz przyjmując ciężar właściwy ciekłej stali 7,0 g/cm<sup>3</sup> obliczono szybkość wpływu strumienia stali, wynoszącą 6,05 m · s<sup>-1</sup>. Ta szybkość zwiększała się dalej dzięki swobodnemu opadaniu (opór powietrza w próżni można pominąć), przy czym droga strumienia stali na początku odlewania wynosiła od wylewu kadzi piecowej do powierzchni dna kadzi umieszczonej w komorze próżniowej 4,5 m, zaś pod koniec odlewania 2,5 m. Powyższym odległościom odpowiadają czasy opadania kropeł ciekłej stali: 0,80 s i 0,30 s. Na podstawie obserwacji można przyjąć, że średnica kropełek ciekłej stali podczas odgazowania wahała się od 5 mm do 20 mm ( $R = 2,5 - 10 \text{ mm}$ ) [32].

W celu obliczenia zmniejszenia zawartości wodoru drogą dyfuzji i porównania otrzymanych wyników z danymi doświadczalnymi wykreślono w oparciu o poprzednio wyprowadzone równanie (23) zależności przedstawione na rys. 15 i 16 określające wpływ końcowego ciśnienia w komorze próżniowej na zawartość wodoru w wytopach serii I i II. Krzywa A na obu wykresach przedstawia równowagową rozpuszczalność wodoru, określoną na podstawie prawa Sievertsa przy temperaturze 1873°K (1600°C). Na rys. 14 określono w oparciu o równanie (23) krzywe dla czasu opadania kropeł: 0,80 s i 0,30 s i dla wielkości promienia  $R=5 \text{ mm}$  i  $R=10 \text{ mm}$ .

Z przedstawionych zależności wynika, że odgazowanie ciekłej stali metodą strumieniową pozwala osiągnąć wartości stosunkowo bardzo zbliżone do wartości równowagowych. Z zależności na rys. 15 wynika, że wielkość średnicy kropeł i czas opadania wpływają w decydujący sposób na odwodorowanie stali a mianowicie: w zakresie ciśnień do 10 Tr: im mniejsza średnica kropeł tym niższe są końcowe zawartości wodoru.

Wyniki prób odgazowania stali metodą strumieniową, przeprowadzonych w warunkach przemysłowych potwierdzają uprzednio wyprowadzone zależności. Należy równocześnie podkreślić, że na skutek pewnych nieszczelności w urządzeniu próżniowym, odgazowanie przeprowadzono przy ciśnieniach końcowych większych niż 10 Tr. W tych wytopach wyniki końcowe odgazowania stali były nieco zróżnicowane. W odgazowanych wytopach nie stwierdzono badaniem ultradźwiękowym pęknięć pochodzenia płątkowego.

W podsumowaniu powyższych badań można wyciągnąć wnioski:

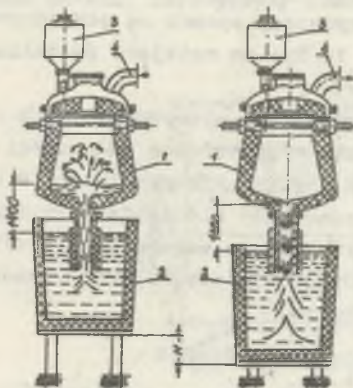
- obniżenie zawartości wodoru w stali na obręcze i szyny wynosiło od 27 do 59,5%, zaś obniżenie zawartości tlenu wahało się od 30,0 do 86%,
- końcowa zawartość wodoru po odgazowaniu wynosiła od 2,4 do 3,8  $\text{cm}^3/100\text{g}$ ,
- na podstawie zależności pomiędzy zawartością wodoru po odgazowaniu a ciśnieniem końcowym w komorze próżniowej można wnioskować, że średnica kropełek ciekłej stali podczas odgazowania w zbiorniku próżniowym wahała się od  $R=5$  mm do  $R=10$  mm,
- czas opadania kropeł ciekłej stali w urządzeniu próżniowym wynosił od 0,80 s do 0,30 s pod koniec odgazowania,
- zawartości wodoru po odgazowaniu są stosunkowo bardzo zbliżone do zawartości wodoru odpowiadających stanowi równowagi,
- nie stwierdzono za pomocą badań ultradźwiękowych pęknięć pochodzenia płątkowego w wyrobach wykonanych z odgazowanych wytopów.

### 6.3. Odgazowanie stali metoda porcjowa

#### 6.3.1. Metodyka badań

Badania nad wpływem odgazowania ciekłej stali w próżni przeprowadzono w urządzeniu próżniowym D-H, wybudowanym w jednej ze stalowni krajowych. Na rys. 17 przedstawiono zasadę odgazowania stali metodą porcjową D-H. Metoda ta polega na podniesieniu kadzi i zassaniu "porcji" stali z kadzi do zbiornika próżniowego, w którym dokonuje się właściwy proces odgazowania ciekłej stali (rys. 17a).

Jednorazowa "porcja" zassanej stali zależna jest od wielkości skoku kadzi. Po wytrzymaniu stali w zbiorniku próżniowym, kadź opuszcza się w dół, wskutek czego następuje wpływ odgazowanej stali do kadzi (rys. 17b).



Rys. 17. Zasada procesu odgazowania stali metodą porcjową D-H (33)

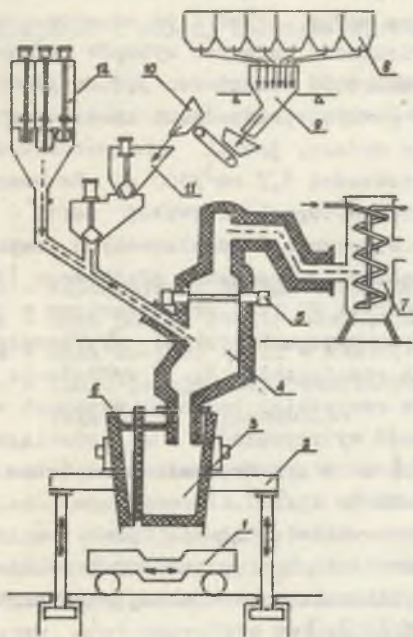
a - zassanie stali do zbiornika przez podniesienie kadzi do góry,  
b - wypływ stali ze zbiornika przez obniżenie kadzi w dowolne położenie

nym urządzeniem do podgrzewania wewnętrznej wymurówki zbiornika), urządzenia zasypowego 8-12 (wraz z automatyką dozowania podczas odgazowania potrzebnych żelazostopów i dodatków) oraz układów parowych pomp strumieniowych.

Ze względu na erozyjne działanie ciekłej stali i żużła, do wymurowania zbiornika próżniowego używa się specjalnych materiałów ogniotrwałych. Od strony stalowego pancerza zbiornik próżniowy wymurowany jest materiałami izolacyjnymi a od strony roboczej materiałami zasadowymi. Wyłożenie zasadowe bezpośrednio pracujące podczas procesu odgazowania oprócz erozyjnego działania stali, żużła i gazów narażone jest również na zmiany temperatury (szczególnie w króćcu zanurzeniowym).

Odgazowaniu poddawano ciekłą stal na szyny w gatunku St90PA. Ogółem wykonano 53 wytopy stali na szyny, które zostały wytopione w zasadowych piecach martenowskich o pojemności 140 t lub 70 t. Wszystkie wytopy odtleniano za pomocą żelazomanganu dodawanego do pieca w ilości około 18 kg/t. Odtlenianie końcowe 48 wytopów odbywało się za pomocą żelazokrzemu (75% Si) dodawanego do kadzi przed odgazowaniem w ilości 4,5 kg/t stali. Dwa wytopy odtleniano za pomocą żelazokrzemu (75% Si) dodanego przed odgazowaniem w ilości 2,0 kg/t; resztę żelazokrzemu dodano pod koniec procesu odgazowania. Ostatnie trzy wytopy wykonano w stanie nieuspokojonym, przy

Przez cały czas odgazowania różnicę ciśnień  $\Delta p$  - pomiędzy ciśnieniem atmosferycznym a ciśnieniem w zbiorniku próżniowym równoważy słup ciekłej stali o wysokości około 1,4 m. Podnoszenie i opuszczanie kadzi powtarza się około 30 razy, tak, że cała ilość stali w kadzi przepływa trzy razy przez zbiornik próżniowy. Jeden cykl podnoszenia i opuszczania kadzi trwa około 20 sek., przy czym wysokość skoku podnoszenia kadzi H wynosi około 0,5 m, zaś wysokość słupa ciekłej stali zassanej do komory próżniowej wynosi około 0,4 m. Przy trzykrotnym współczynniku obiegu stali (30 skoków) czas odgazowania wynosi około 10 minut. Urządzenie próżniowe zainstalowane w stalowni krajowej (rys. 18), składa się z czterech podzespołów: zbiornika próżniowego 4 (z układem rurociągów próżniowych i elektrycz-



Rys. 18. Schemat urządzenia próżniowego do odgazowania ciekłej stali metodą porcjową D-H (33)

1 - wóz do przewożenia kadzi, 2 - urządzenie hydrauliczne do podnoszenia kadzi, 3 - kadź z ciekłą stalą, 4 - zbiornik próżniowy, 5 - elektroda grafitowa, 6 - warstwa żużła, 7 - chłodnica gazów, 8 - zasobniki do wagowego dozowania żelazostopów, 9 - zasobnik wagowy, 10 - wyciąg kubełkowy, 11 - zamknięcie próżniowe, 12 - zasobniki do objętościowego dodawania żelazostopów

W drugiej serii badań wykonano sto wytopów stali na szyny w gatunku St90PA. Stal wytapiano w zasadowych piecach martenowskich o pojemności 140 ton, opalanych olejem opażowym. Wytopy odtleniano w piecu Fe-Mn (65%) w ilości około 17 kg/t stali i Fe-Si (75%) dodawanych w czasie spustu do kadzi w ilości 3,3 kg/t stali. Z każdego wytopu pobrano po dwie próbki do oznaczania wodoru: pierwszą przed odgazowaniem z pieca po dodaniu Fe-Mn, drugą po odlaniu I zespołu. Oznaczanie zawartości wodoru przeprowadzono metodą ekstrakcji gazów w próżni w temp. 800°C, w aparacie Browna [35].

Łączną ilość żelazokrzemu - w ilości 4,0 kg/t - dodano pod koniec procesu odgazowania.

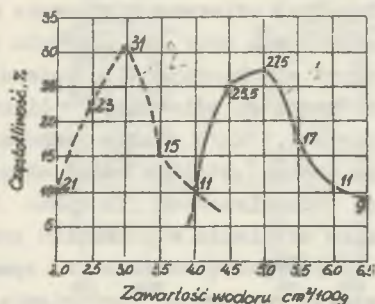
Podczas procesu odgazowania ciśnienie w zbiorniku próżniowym mieściło się w granicach 0,3-0,6 Tr. Stal odlewano do wlewnic nadstawkowych przy zastosowaniu zasypki samosmarującej, dodawanej na początku odlewania w ilości około 1,5 kg/t stali. Temperaturę ciekłej stali w kadzi mierzono termoelementem Pt-PtRh. Pomiar ciśnienia w zbiorniku próżniowym przeprowadzono w sposób ciągły za pomocą próżniomierza membranowego z automatyczną rejestracją.

Z każdego wytopu - pobierano dwie próbki do oznaczania zawartości wodoru - jedną po dodaniu żelazomanganu do pieca, drugą po odgazowaniu podczas odlewania stali. Do oznaczania zawartości tlenu pobierano próbki z kadzi dla 10 wytopów badawczych, a to: przed odgazowaniem, w czasie odgazowania, po 10 suwach, po 20 suwach i po zakończeniu odgazowania.

Oznaczanie wodoru przeprowadzono metodą ekstrakcji na gorąco w aparacie Browna, zaś oznaczanie tlenu w aparacie Barfjellada [35].

### 6.3.2. Wyniki badań

Na rys. 19 przedstawiono dla pierwszej serii badań rozkład zawartości wodoru rozpuszczonego w ciekłej stali na szyny, przed i po odgazowaniu. Z przedstawionej zależności wynika, że większość badanych wytopów osiągnęła zawartość wodoru do  $3,0 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ .



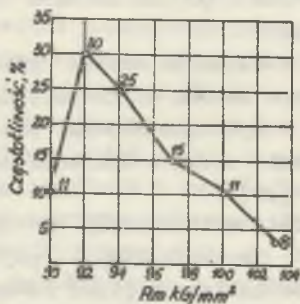
Rys. 19. Rozkład zawartości wodoru w ciekłej stali na szyny

$$o R_m \geq 90 \text{ kg/mm}^2 \quad (33)$$

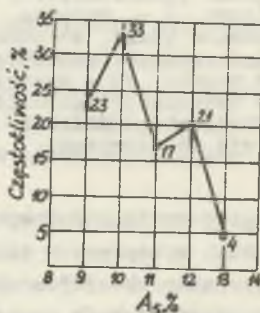
1 - zawartość wodoru w ciekłej stali nieodgazowanej, 2 - zawartość wodoru w ciekłej stali odgazowanej metodą porcjową D-H (n=47)

W pewnych przypadkach zawartości były wyższe, jednak nie przekraczały wielkości  $3,7 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ . We wszystkich wytopach pierwszej serii nie stwierdzono w odwalcowanych szynach pęknięć pochodzenia płatkowego [33]. Na rys. 20 i 21 przedstawiono w badanych wytopach rozkład wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  i wydłużenie  $A_5$ . We wszystkich badanych wytopach wartość wytrzymałości na rozciąganie znacznie przekraczała przepisana wartość  $90 \text{ kg/mm}^2$ . Szczególnie należy podkreślić osiągnięcie przy tak dużej wartości  $R_m$  przepisanych wartości wydłużenia, przekraczającego wartość 9% [33].

W drugiej serii wytopów (n=100) przeprowadzone badania miały na celu określenie optymalnych parametrów odgazowania ciekłej stali metodą porcjową. W szczególności należało określić:



Rys. 20. Wytrzymałość na rozciąganie szyn S-60 odwalcowanych ze stali odgazowanej metodą porcjową D-H (n=53) (33)



Rys. 21. Wydłużenie  $A_5$  szyn S-60 odwalcowanych ze stali odgazowanej metodą porcjową D-H (n=53) (33)

- wielkość współczynnika obiegu stali przez komorę próżniową,
- optymalny stopień odtlenienia stali przed odgazowaniem,
- kolejność i rodzaj dodatków wprowadzanych w końcowej fazie odgazowania.

Cechą charakterystyczną porcjowej metody odgazowania jest tzw. współczynnik obiegu stali, który określa się wzorem (25)

$$R = \frac{m}{M} \cdot n, \quad (25)$$

gdzie:

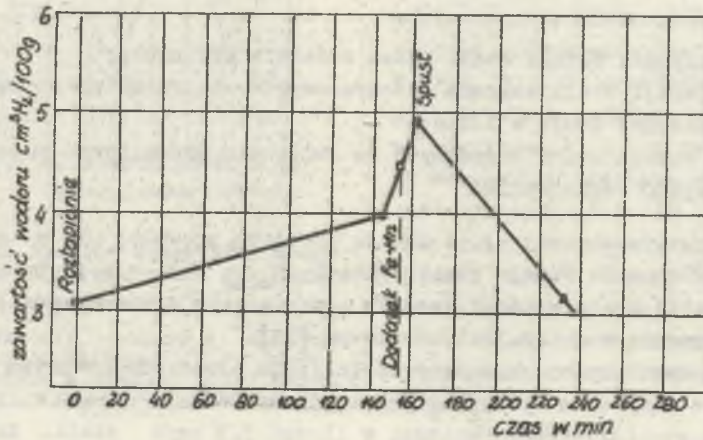
- R - współczynnik obiegu stali przez zbiornik próżniowy,
- m - masa porcji stali zassana jednorazowo do zbiornika próżniowego,
- M - masa ciekłej stali w kadzi,
- n - ilość porcji stali zasysanych do zbiornika próżniowego podczas całego cyklu odgazowania.

Proces odgazowania ciekłej stali metodą porcjową prowadzi się w ten sposób, aby współczynnik obiegu stali wynosił  $R_{min.} > 3$ , tzn., aby całkowita ilość ciekłej stali w kadzi została przeniesiona i równocześnie odgazowana trzykrotnie w zbiorniku próżniowym [34].

W badanej serii wytopów stopień odtlenienia przed odgazowaniem był jednakowy, gdyż wszystkie wytopy były odtleniane Fe-Mn w piecu w ilości około 17 kg/t stali i Fe-Si w kadzi w ilości 3,3 kg/t stali. Kolejność dodawania dodatków została ustalona w następujący sposób:

- dodawanie zmielonej elektrody po 2,5-tym współczynniku obiegu stali. Jednorazowa porcja mielonej elektrody wynosiła od 25-30 kg, przy czym po jej dodaniu wykonywano trzy zassania stali w celu dokładnego wymieszania,
- dodawanie Fe-Mn przeprowadzano po dodaniu elektrody węglowej, względnie w przypadku dodawania samego Fe-Mn, po osiągnięciu współczynnika obiegu  $R=2,5$ . Jednorazowa porcja rozdrobnionego Fe-Mn (do 30 mm) nie przekraczała 2% jednorazowo zassanej porcji stali. Po dodaniu ostatniej porcji Fe-Mn wykonywano trzy zassania stali w celu dokładnego wymieszania.

Na rys. 22 przedstawiono uśrednioną zmianę zawartości wodoru do roztopienia aż do zakończenia całego cyklu odgazowania stali [35]. Wpływ ciśnienia w komorze próżniowej oraz wpływ współczynnika obiegu stali R na zawartość końcową wodoru przedstawiono na rys. 23 i rys. 24 [35].

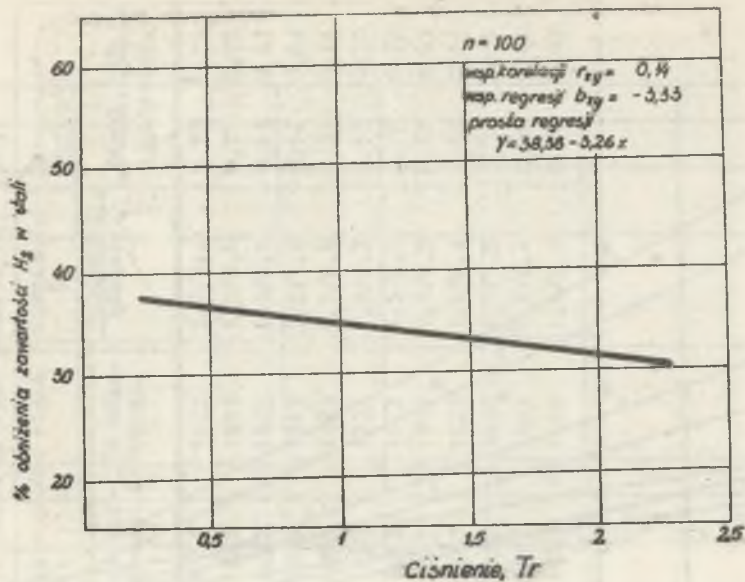


Rys. 22. Zmiana zawartości wodoru (35)

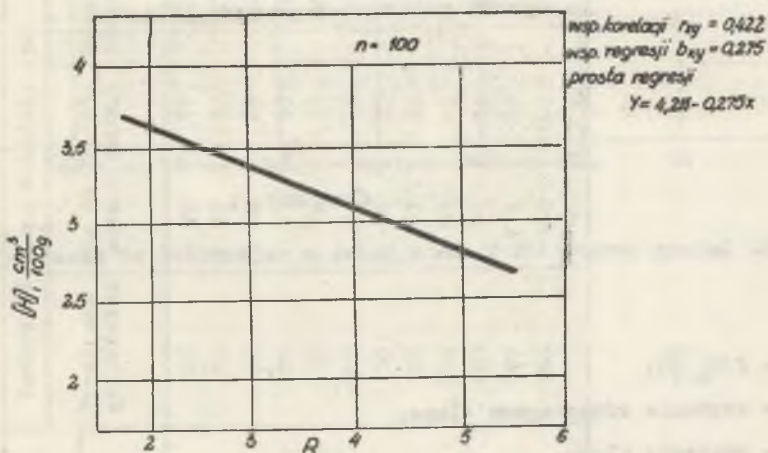
Z zależności tych wynika, że przy wartości ciśnienia końcowego w wysokości 0,5 do 1,0 Tr osiąga się optymalny stopień odwodorowania w granicach do około 60%, podczas gdy przy ciśnieniach wyższych (powyżej 1,0 Tr) stopień odwodorowania stali waha się w granicach około 30%.

Istotny wpływ na końcową zawartość wodoru w stali wywiera współczynnik obiegu stali  $R$ . W badanej serii wytopów średnia wartość współczynnika obiegu wahała się od 3 do 5. Uzyskane końcowe zawartości wodoru były w granicach od 2,0 do 3,5  $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ . Na rys. 25 przedstawiono w skali półlogarytmicznej zmianę zawartości tlenu w kadzi w zależności od czasu (pierwsza seria wytopów badawczych - tabl. 8). Proste powyższe wykreślono korzystając z metody najmniejszych kwadratów. Z charakteru tych krzywych można więc wnioskować, iż proces odtleniania określić można empiryczną zależnością (26):

$$\frac{d [O]}{dt} = -A ([O]_T - [O]), \quad (26)$$

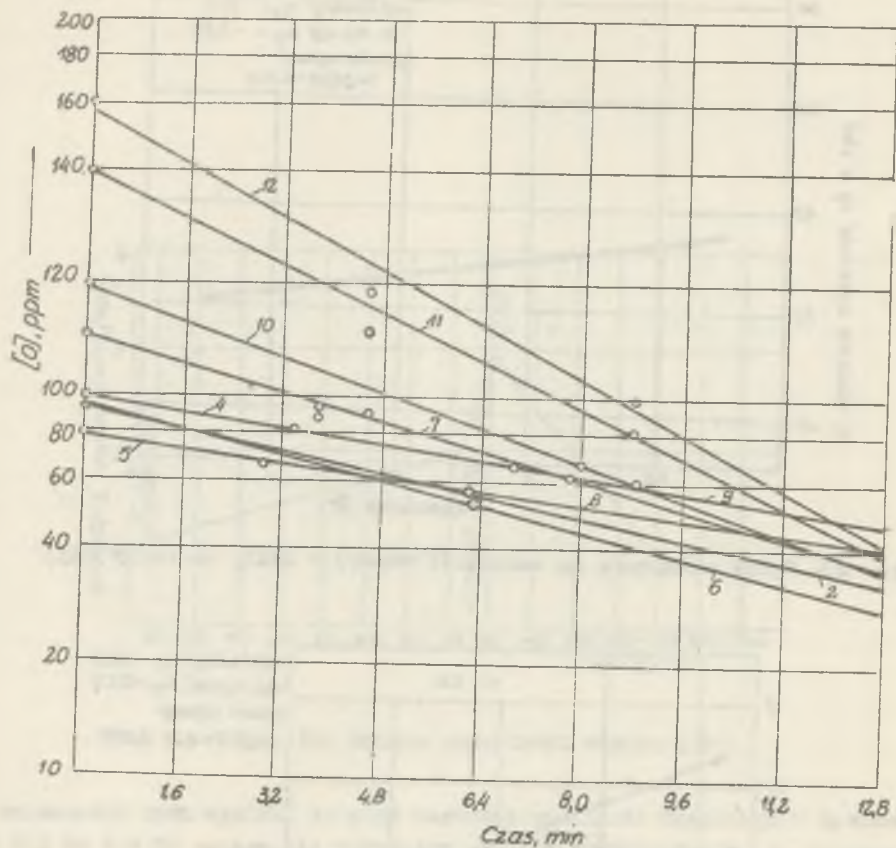


Rys. 23. Wpływ ciśnienia na zawartość wodoru w stali na szyny (35)



Rys. 24. Wpływ współczynnika obiegów R na zawartość wodoru w stali na szyny (35)





Rys. 25. Zmiana zawartości tlenu w kadzi w zależności od czasu (37)

gdzie:

$A$  -  $f(\alpha_0 \frac{S}{V})$ ,

$[O]_r$  - stężenie równowagowe tlenu,

$[O]$  - stężenie tlenu

$\alpha_0$  - współczynnik wymiany masy przy odtlenianiu,

$S$  - powierzchnia odgazowania,

$V$  - objętość kąpieli metalowej.

Zestawienie wyników odgazowania ciekłej stali metodą porcjową (I seria wytopów badawczych) [36]

Lp.	Porcja stali kg	Porcja stali	Zawartość tlenu w kadzi, ppm				Temperatura stali °K		Ciśnienie Tr		Zawartość węgla, %	
			Ilość stali w kadzi	Przed odgazowaniem	Po 10 suwach	Po 20 suwach	Po odgazowaniu	Przed odgazowaniem	Po odgazowaniu	początek koniec		Przed odgazowaniem
1	6300	0,097	120	90	72	42	1853	1823	1,2/0,5		0,77	0,76
2	7600	0,113	93	59	48	37	1863	1833	1,5/0,6		0,75	0,75
3	3600	0,055	78	68	65	62	1858	1823	4,0/0,9		0,64	0,64
4	4900	0,075	101	97	85	78	1843	1813	3,5/1,4		0,64	0,64
5	4900	0,075	82	70	58	40	1858	1823	1,5/0,8		0,74	0,74
6	4900	0,075	100	86	75	65	1868	1833	1,8/0,7		0,69	0,70
7	6300	0,097	110	88	73	52	1853	1823	4,5/0,6		0,71	0,72
8	4900	0,075	80	67	58	48	1873	1833	1,1/0,5		0,63	0,63
9	5600	0,086	100	85	73	51	1853	1823	1,6/0,4		0,63	0,63
10	7000	0,110	120	92	74	42	1863	1828	1,7/0,5		0,58	0,57
11	7800	0,110	140	114	92	61	1853	1823	1,3/0,6		0,61	0,60
12	7000	0,110	160	118	100	48	1848	1818	1,4/0,5		0,60	0,60

Zestawienie wartości współczynnika 1 [37]

Wytop	A	Zawartość tlenu przed odgazowaniem [O] <sub>0</sub> ppm
1	0,322	120
2	0,133	93
3	0,175	78
4	0,250	101
5	0,194	82
6	0,189	100
7	0,296	110
8	0,150	80
9	0,144	100
10	0,364	120
11	0,480	140
12	0,531	160

Dla warunków brzegowych  $t = 0$   $[O] = [O]_0$  oraz zakładając, że współczynnik  $A = \text{const.}$  zależność (26) po scałkowaniu przyjmuje postać:

$$2,3 \lg \frac{[O]_r - [O]}{[O]_r - [O]_0} = -A \cdot t \quad (27)$$

Tangens kąta nachylenia prostych na rys. 25 określa wielkość współczynnika  $A$ , którego wartości zestawiono w tablicy 9 [37, 38]. Wartości tego współczynnika dla warunków panujących w czasie badań wahają się od 0,133 do 0,531. Na tak znaczną zmianę wartości współczynnika  $A$  powinna wywierać wielkość jednostkowej powierzchni reakcji, na którą decydująco wpływa reakcja odtleniania za pomocą węgla. Ponieważ intensywność przebiegu tej reakcji zależy od aktywności tlenu kąpieli metalowej, oczywistym więc jest, że wyższe wartości współczynnika  $A$  odpowiadają wyższym wartościom stężenia tlenu w kąpieli metalowej. Mniejsze wartości współczynnika  $A$  dla wytopów 4 i 9 można wytłumaczyć wpływem mniejszej powierzchni reakcji (mniejsza porcja zassanej stali) oraz wpływem nieco niższej temperatury ciekłej stali do pozostałych wytopów.

Odgazowanie ciekłej stali metodą porcjową zmniejsza więc zawartość tlenu w granicach od 40 do 50%. Tak znaczne zmniejszenie ilości tlenu rozpuszczonego w stali powinno poprawić stopień czystości badanego gatunku stali na szyny o  $R_m \geq 90 \text{ kg/mm}^2$ .

Przeprowadzone badania wykazały, że w szynach odwalcowanych ze stali odgazowanej występuje mniejsza ilość wtrąceń niemetalicznych tlenkowych niż w szynach odwalcowanych ze stali nieodgazowanej [39]. Ponadto stwierdzono, że szyny ze stali odgazowanej charakteryzują się dużym rozdrobnieniem wtrąceń niemetalicznych. Na ograniczenie ilości wtrąceń niemetalicznych i zmniejszenie do minimum nasilenia wtrąceń większych rozmiarów wpływa dodawanie odtleniaczy (Fe-Si, Al) w ostatniej fazie odgazowania [39].

W podsumowaniu przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- stopień odwodorowania stali metodą porcjową zależy od współczynnika obiegu  $R$ ,
- dla wartości współczynnika  $R > 3$ , stopień odwodorowania stali osiąga wartość w granicach około 60%,
- w odwalcowanych szynach z wytopów odgazowanych nie stwierdzono pęknięć płatkowych,
- odgazowanie ciekłej stali na szyny o  $R_m > 90 \text{ kg/mm}^2$  umożliwia uzyskanie wysokich własności plastycznych ( $A_5 > 9\%$ ) przy wartościach  $R_m > 90 \text{ kg/mm}^2$ ,
- proces odgazowania stali metodą porcjową daje stosunkowo najmniejszy spadek temperatury stali ( $\Delta t = 25-30^\circ\text{C}$ ) ze względu na możliwość podgrzewania zbiornika próżniowego do temperatury  $1550^\circ\text{C}$  przed i podczas procesu odgazowania,
- odgazowanie ciekłej stali metodą porcjową pozwala na zmniejszenie zawartości tlenu od 40-50%.
- wartość współczynnika  $A$  dla warunków przeprowadzonych badań wahała się w granicach 0,531 dla  $[O]_0 = 160 \text{ ppm}$  oraz 0,150 dla  $[O]_0 = 80 \text{ ppm}$ ,
- odtlenianie próżniowe ciekłej stali w granicach 40-50% poprawia stopień czystości stali na szyny.

## 7. ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY STOPNIEM ODWODOROWANIA I ODTLENIANIA

W przypadku odgazowania połączonego z gotowaniem, wielkość powierzchni nie jest wielkością stałą, lecz ulegającą zmianie przez tworzenie się pęcherzyków gazowych. Tak więc powierzchnia odgazowania w tym przypadku nie jest wielkością niezmienną, lecz funkcją spadku stężenia, a więc także funkcją czasu  $t$ . Można przyjąć, że obydwa procesy dokonują się w tym samym miejscu, tj. na powierzchni podziału ciekły metal - faza gazowa. W ustalonym stanie ich przebiegu można założyć, że dynamiczny współczynnik wymiany mas dla obu tych procesów jest taki sam lub zmienia się w analogiczny sposób w czasie. Proces usunięcia wodoru i tlenu można więc opisać empirycznymi równaniami (27) i (28):

$$\frac{d[H]}{dt} = \alpha_H(t) \cdot \Delta[H], \quad (27)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = \alpha_O(t) \cdot \Delta[O], \quad (28)$$

gdzie:

$\alpha_H(t)$ ,  $\alpha_O(t)$  - sumaryczny współczynnik wymiany masy przy odwodorowaniu lub odtlenianiu,

$\Delta[H]$ ,  $\Delta[O]$  - różnica stężeń wodoru lub tlenu.

Sumaryczny współczynnik wymiany masy jest funkcją czasu, bowiem w każdym momencie czasu ulega zmianie powierzchnia reakcji. W ustalonym czasie szybkość wydzielenia wodoru musi być równa szybkości wydzielenia tlenu; zatem rozdzielając zmienne i całkując przy ustalonych warunkach brzegowych dla

$$t = 0 \quad [H] = [H]_0 \quad \text{i} \quad [O] = [O]_0$$

$$t = \tau \quad [H] = [H] \quad \text{i} \quad [O] = [O]$$

otrzymujemy równanie (29) i (30):

$$\ln \frac{[H]_r - [H]}{[H]_r - [H]_0} = \alpha'_H(t) \cdot t \quad (29)$$

$$\ln \frac{[O]_r - [O]}{[O]_r - [O]_0} = \alpha'_O(t) \cdot t \quad (30)$$

Całkowanie wykonano przy założeniu, że postać funkcji  $\alpha'_H(t)$  i  $\alpha'_O(t)$  jest taka sama, tzn. przyjęto, że zmiana powierzchni na której dokonują się obydwie procesy jest taka sama, tj.

$$F_H(t) = F_O(t) = F(t)$$

W rzeczywistości wartości funkcji określa się wzorami (31) i (32)

$$\alpha'_H = \int_0^t \alpha_H(t) dt \quad (31)$$

$$\alpha'_O = \int_0^t \alpha_O(t) dt \quad (32)$$

Oznaczając stopień odwodorowania i odtleniania przez:

$$\ln \frac{[H]_r - [H]}{[H]_r - [H]_0} = \eta_H \quad (33)$$

$$\ln \frac{[O]_r - [O]}{[O]_r - [O]_0} = \eta_O \quad (34)$$

otrzymujemy:

$$\frac{\eta_H}{\eta_O} = \frac{\alpha'_H(t)}{\alpha'_O(t)} \quad (35)$$

lub

$$\eta_H = \eta_O \frac{\alpha'_H(t)}{\alpha'_O(t)} \quad (36)$$

Oznaczając współczynnik odgazowania  $k_g = \frac{\alpha'_H(t)}{\alpha'_O(t)}$  mamy:

$$\eta_H = \eta_O \cdot k_g \quad (37)$$

Z równania (37) wynika, że:

- a) gdy  $k_g = 1$  to  $\eta_H = \eta_O$ , tj. stopień odwodorowania równa się stopniowi odtleniania,
- b) gdy  $k_g < 1$  to  $\eta_H < \eta_O$ , czyli stopień odwodorowania jest mniejszy od stopnia odtleniania. W tym przypadku dla uzyskania wyższych wartości  $\eta_H$  należałoby zwiększyć stopień odtleniania stali,
- c) gdy  $k_g > 1$  to  $\eta_H > \eta_O$ , czyli stopień odwodorowania jest większy od stopnia odtleniania.

Biorąc pod uwagę, że wartość sumarycznego współczynnika wymiany mas można w przybliżeniu określić zależnościami (38) i (39):

$$\alpha'_H(t) = F(t) \cdot \varphi(D_H) \quad (38)$$

$$\alpha'_O(t) = F(t) \cdot \varphi(D_O) \quad (39)$$

otrzymujemy dla ustalonych warunków odgazowania:

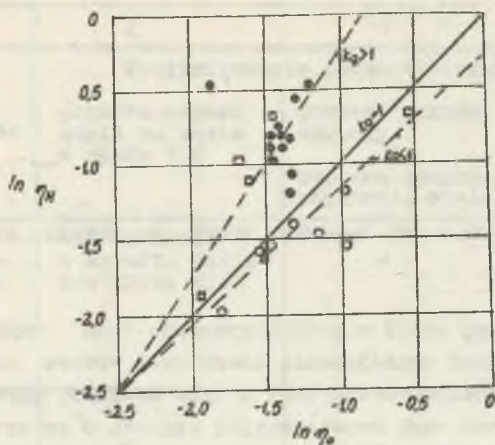
$$k_g = \frac{\alpha'_H(t)}{\alpha'_O(t)} = \frac{\varphi(D_H)}{\varphi(D_O)} \quad (40)$$

Z zależności (40) wynika, że współczynnik odgazowania  $k_g$  zależy od stosunku szybkości dyfuzji wodoru do szybkości dyfuzji tlenu podczas procesu odgazowania.

Dla wartości  $k_g < 1$   $\varphi(D_H) < \varphi(D_O)$ , tzn., że szybkość przenoszenia wodoru do powierzchni odgazowania jest mniejsza niż szybkość przenoszenia tlenu.

Dla  $k_g > 1$   $\varphi(D_H) > \varphi(D_O)$  odwodorowanie stali zachodzi szybciej niż odtlenianie, tj. szybkość przenoszenia wodoru do powierzchni reakcji jest większa niż szybkość przenoszenia tlenu.

Na rys. 26 przedstawiono otrzymane w badaniach wartości stopnia odwodorowania od stopnia odtleniania stali. Wyniki uzyskane dla wytopów odgazowanych wykazują, że w procesie odgazowania stali szybkość przenoszenia wodoru jest większa niż szybkość przenoszenia tlenu ( $k_g > 1$ ) dla porcjowej metody i odgazowania stali w kadzi. Nato-



Rys. 26. Zależność stopnia usunięcia wodoru od stopnia odtlenienia stali

- - strumieniowa metoda odgazowania,
- - porcjowa metoda odgazowania,
- - odgazowanie stali w kadzi

miast dane doświadczalne wykazują, że dla strumieniowej metody odgazowania współczynnik  $k_g < 1$ , co oznacza, że dla tego przypadku proces odtleniania stali zachodzi szybciej niż jej odwodorowanie. Można więc wnioskować, że w strumieniowej metodzie odgazowania stali charakteryzującej się odgazowaniem w kroplach szybkość przenoszenia tlenu do powierzchni reakcji jest większa niż szybkość przenoszenia wodoru, natomiast dla pozostałych dwóch badanych metod szybkość przenoszenia wodoru jest większa niż szybkość przenoszenia tlenu.

Na podstawie powyższego można stwierdzić, że opracowane zależności mogą być przydatne do orientacyjnej oceny przebiegu odwodorowania i odtleniania stali w próżni.

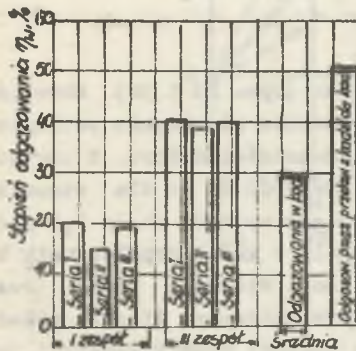


## 8. KRYTYCZNA OCENA BADANYCH METOD ODGAZOWANIA STALI

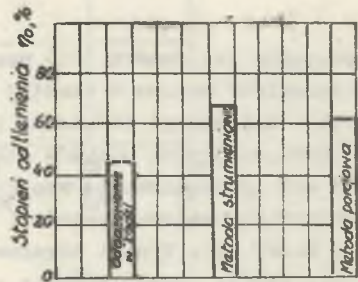
Odgazowanie ciekłej stali w próżni wykazuje dość zróżnicowane wyniki jeżeli chodzi o stopień zmniejszenia zawartości wodoru względnie tlenu. Porównanie trzech badanych metod jest o tyle możliwe, gdyż we wszystkich badaniach odgazowywano stal konstrukcyjną węglową o zawartości węgla od około 0,5 do około 0,65%. Do oceny efektywności poszczególnych metod odgazowania ciekłej stali przyjęto niżej podane kryteria:

	Odgazowanie ciekłej stali		
	w kadzi	przez przelewanie z kadzi do kadzi	metodą porcjową D-H
1	2	3	4
stopień odwodowania, %	Zróżnicowany, stal na butle: 16,5 - dolne warstwy w kadzi  39,0 - górne warstwy w kadzi	Jednolity, stal na obrę- cze:  40 - 60	Jednolity, stal na szyny:  35 - 59
zawartość wodoru po odgazowaniu, ppm	3,0 - 5,0	poniżej 3,5	poniżej 3,5
wpływ ciśnienia ferrostatycznego	znaczny	-	-
stopień od-tlenienia próżniowego, %	30 - 50	50 - 70	40 - 70
wielkość uzyskiwanych ciśnień Tr	4 - 16	1 - 50	0,5 - 1,5

1	2	3	4
	<b>Wyeliminowanie pęknięć płatkowych</b>		
wpływ odgazowania na jakość stali	poprawa uzysku stali na butle o około 10%	poprawa jakości obręczy poprawa stopnia czystości stali	poprawa uzysku wlewów - szyna o około 15% poprawa stopnia czystości stali
wyłożenie kadzi i zbiornika próżniowego	kadź i żerdź w strefie żużla kształtki Al60	-	żerdź w strefie żużla-kształtki Al60 zbiornik próżniowy kształtki Cr-Mg typu Radex BC i C
urządzenie dozujące dodatki podczas odgazowania	-	-	tak z automatycznym ważeniem i dozowaniem



Rys. 27. Stopień odwodorowania stali w zależności od metody odgazowania (40)



Rys. 28. Stopień odtlenienia stali w zależności od metody odgazowania

Porównanie wyników badanych metod odgazowania ciekłej stali wykazuje, że najwyższy stopień odwodorowania i odtlenienia próżniowego uzyskuje się odgazowując stal metodą porcjową i strumieniową (rys. 27 i 28).

Metoda odgazowania stali w kadzi daje najniższy, ponadto nierównomierny stopień usunięcia wodoru.

Wpływ ciśnienia ferrostatycznego na stopień odgazowania stali najwyraźniej uwydatnia się przy odgazowaniu ciekłej stali w kadzi, umieszczonej w komorze próżniowej, podczas gdy przy odgazowaniu strumieniowym i porcjowym ciśnienie ferrostatyczne praktycznie nie wpływa na końcowy efekt odgazowania. Z tych więc względów należy ocenić równorzędność metody stru-

mieniowej i porcjowej w zakresie uzyskiwanej efektywności metalurgicznej. Jeżeli jednak uwzględnia się znaczne obniżenie temperatury ciekłej stali, podczas odgazowywania stali metodą strumieniową oraz konieczność stosowania dodatkowego stopnia przegrzania ciekłej stali w piecach stalowniczych przed odgazowaniem, to wtedy należy uznać porcjową metodę, jako metodę najefektywniejszą z badanych metod odgazowania stali.

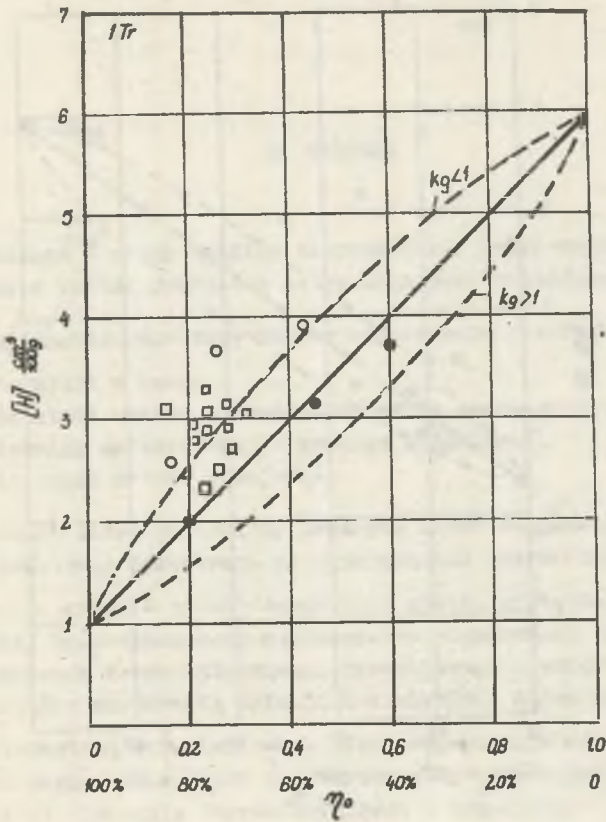
Stopień usunięcia wodoru zależy w dużym stopniu od szybkości odtleniania stali. Tworzenie się pęcherzyków tlenku węgla nie tylko zwiększa czynną powierzchnię odgazowania, ale również powoduje zmniejszenie zawartości rozpuszczonych w stali takich gazów, jak wodór i azot.

Na podstawie zależności (37) otrzymujemy (41) i (42):

$$\ln \frac{[H]_r - [H]}{[H]_r - [H]_o} = k_g \ln \frac{[O]_r - [O]}{[O]_r - [O]_o} \quad (41)$$

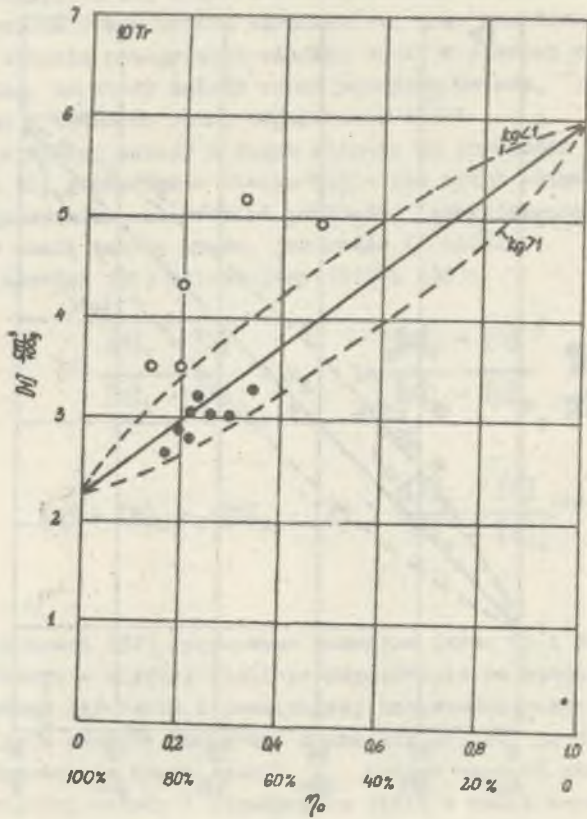
$$[H] = [H]_r - ([H]_r - [H]_o) \left( \frac{[O]_r - [O]}{[O]_r - [O]_o} \right)^{k_g} \quad (42)$$

Na podstawie zależności (42) opracowano nomogram (rys. 29 i 30) określający zawartość wodoru w ciekłej stali po odgazowaniu od stopnia odtleniania stali dla danego ciśnienia i początkowej zawartości wodoru. Z usytuowania poszczególnych punktów nomogramu można stwierdzić, że dla strumieniowej metody odgazowania współczynnik  $k_g$  osiąga wartość około 0,7 podczas gdy dla porcjowej metody i odgazowania stali w kadzi współczynnik  $k_g$  wynosi około 1,5. Wyniki odgazowania stali w kadzi wykazują pewien rozrzut wynikający prawdopodobnie z małego i nierównomiernego stopnia odwodorowania stali w kadzi. Na podstawie uprzednio podanej charakterystyki jakościowej modelu odgazowania stali można wnioskować, że w metodach odgazowania stali, dla których wpływ ciśnienia ferrostatycznego jest praktycznie wyeliminowany, uzyskuje się wyraźny wpływ sposobu odtleniania stali na stopień odwodorowania. Natomiast w metodzie odgazowania stali w kadzi zależność stopnia odwodorowania od stopnia odtleniania uzależniona od wpływu ciśnienia ferrostatycznego wykazuje, że dla tego przypadku uzyskiwane wartości są mniej współzależne niż dla metody porcjowej i strumieniowej metody odgazowania [46].



Rys. 29. Zależność zawartości wodoru po odgazowaniu od stopnia odtlenienia dla  $p_{H_2} = 1$  Tr i  $[H]_0 = \frac{6 \text{ cm}^3}{100 \text{ g}}$

- - porcjowa metoda odgazowania
- - odgazowanie stali w kadzi



Rys. 30. Zależność zawartości wodoru po odgazowaniu od stopnia odtlenienia stali dla  $P_{H_2} = 10 \text{ Tr}$  i  $[H]_0 = \frac{6 \text{ cm}^3}{100 \text{ g}}$

- - strumieniowa metoda odgazowania,
- - odgazowanie stali w kadzi

## 9. WNIOSKI

Przeprowadzona w pracy analiza teoretyczna i praktyczna odwodorowania ciekłej stali w próżni pozwoliła na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. W pracy analizowano trzy metody odgazowania ciekłej stali w próżni:

- odgazowanie stali w kadzi,
- odgazowanie stali metodą strumieniową przez przelewanie z kadzi do kadzi lub wlewnicy umieszczonej w komorze próżniowej,
- odgazowanie stali metodą porcjową.

2. Opracowano model jakościowy badanych metod odgazowania ciekłej stali. Na tej podstawie opracowano następującą ich charakterystykę:

- odgazowanie w kadzi - efekt odgazowania niski, gdyż: mała powierzchnia odgazowania, termodynamiczny współczynnik odgazowania limitowany wielkością ciśnienia ferrostatycznego, dynamiczny współczynnik wymiany mas ograniczony szybkością dyfuzji i wielkością liczb kryterialnych,
- odgazowanie metodą strumieniową - efekt odgazowania większy, gdyż powierzchnia odgazowania duża, termodynamiczny współczynnik odgazowania nie zależy od ciśnienia ferrostatycznego a dynamiczny współczynnik wymiany mas większy ze względu na procesy dyfuzji zachodzące w kroplach ciekłej stali,
- odgazowanie metodą porcjową - efekt odgazowania największy, gdyż powierzchnia odgazowania duża, termodynamiczny współczynnik odgazowania niezależny od ciśnienia ferrostatycznego, duży dynamiczny współczynnik wymiany mas, gdyż procesy dyfuzji zachodzą do pęcherzyków gazowych i kropel.

3. Stopień odwodorowania dla warunków przeprowadzonych badań zależy od metody odgazowania:

- dla odgazowania stali w kadzi wynosi średnio 28%,
- dla strumieniowej metody odgazowania wynosi średnio 50%,
- dla porcjowej metody odgazowania wynosi średnio 51%.

4. Stopień odwodorowania podczas odgazowania ciekłej stali w kadzi umieszczonej w komorze próżniowej jest nierównomierny, a to górne warstwy odgazowują się w większym stopniu niż warstwy dolne.

5. Badane metody odgazowania stali eliminują pęknięcia płatkowe w odwalcowanych wyrobach.

6. Określono współzależność pomiędzy stopniem odwodorowania a odtleniania stali w próżni.

Gdy współczynnik odgazowania  $k_g = 1$  to wtedy stopień odwodorowania równa się stopniowi odtleniania.

Gdy współczynnik odgazowania  $k_g < 1$ , to wtedy stopień odwodorowania jest mniejszy od stopnia odtlenienia.

Gdy współczynnik  $k_g > 1$ , to wtedy odwodorowanie zachodzi szybciej niż odtlenianie.

Przeprowadzone badania w warunkach przemysłowych wykazały, że dla strumieniowej metody odgazowania współczynnik  $k_g < 1$ , natomiast dla porcjowej i odgazowania stali w kadzi współczynnik  $k_g > 1$ .

7. Dla uzyskania wysokiego stopnia odgazowania celowym jest więc stosowanie porcjowej metody. Strumieniowa metoda odgazowania stali w kadzi daje mniej korzystne wyniki niż porcjowa metoda odgazowania stali, jednak przewyższające wyniki odgazowania stali w kadzi umieszczonej w komorze próżniowej.

## 10. LITERATURA

- [1] Klisiewicz Z., Żak H., Bulkowski L.: Ocena krajowych urządzeń do odgazowania stali w próżni i propozycje ich modernizacji. Sprawozdanie Nr D-62 Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice, 1970, s. 1-46.
- [2] Jakubowicz M.A.: Wniepiecznoje wakuumirowanje stali za rubieżom. Builletin CNJJCz.M., 1970, nr 12, s. 3-14.
- [3] Tochowicz S., Klisiewicz Z.: Znaczenie i rola procesów odgazowania w próżni przy produkcji stali. Wiadomości Hutnicze, 1970, nr 12. - s. 276-275.
- [4] Wahlster M.: Technische und wirtschaftliche Möglichkeiten der Vakuumbehandlung und des Umschmelzens von Stahl. Konferencja IMŻ, Gliwice, 1973.
- [5] Mazanek T.: Rozwój metod odgazowania ciekłej stali w próżni. Hutnik, 1972, nr 4, s. 189-192.
- [6] Kreutzer H.W.: Vakuumbehandlung von flüssigem Stahl. Stahl und Eisen, 1972, nr 15, s. 716-724.
- [7] Brazzoduro L., Violi G.: Considerazioni sull'impiego della metallurgia del vonto. Boll.Tech.Finsider, 1974, nr 324, s. 116-126.
- [8] Rossi G.: Stato delle ricerche e dell'esercizio industriale del degasaggio dell'acciaio in Italia. Boll.Tech.Finsider, 1973, nr 312, s. 99-112.
- [9] Gard M.: Engnete sur les procedes de degazage des aciers. Circ. Inf. Techn., 1973, nr 4, s. 1011-1016.
- [10] Klisiewicz Z.: Współczesne kierunki rozwoju procesów odgazowania ciekłej stali w urządzeniach próżniowych. Problemy Projektowe Hutnictwa i Przemysłu Maszynowego, 1969, nr 10, s. 293-301.
- [11] Klisiewicz Z.: Wpływ procesów odgazowania na jakość stali. Hutnik, 1968, nr 5, s. 252-258.
- [12] Śmiałowski M.: Wodór w stali, Warszawa, 1961.
- [13] Morozow A.N.: Wodorod i azot w stali. Metalurgija, Moskwa, 1968.
- [14] Chipman J.: Activities in liquid metallic solutions. London, 1961.
- [15] Knüppel H.: Desoxydation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen. 1970, Düsseldorf, s. 185.
- [16] Banyan S., Matoba S.: Activity of carbon and oxygen in liquid iron. Physikal chemistry of process metallurgie, New York, London, 1959.
- [17] Knüppel H., Oeters F.: Zur Kinetik der Entgasung von Stahlschmelzen unter vermindertem Druck. Archiv. für Eisenhüttenwesen, 1962, nr 11, s. 729-743.
- [18] Kraus Th.: Schweiz.Arch.ang.Wiess.Techn., 1962, nr 26, s. 462-471.
- [19] Machlin E.S.: Trans.Metal.Soc.AIME, 1960, s. 218-314.
- [20] Davies M.W.: J.Iron and Steel Instit., 1969, nr 11, s. 1462-1478.



- [21] Knüppel H., Drevermann A., Oeters F.: Die Entfernung des Sauerstoffs bei der Behandlung von Stahlschmelzen im Vakuum. Stahl und Eisen, 1959, nr 7, s. 414-419.
- [22] Klisiewicz Z., Jezierski K.: Badania nad odgazowaniem ciekłej stali w kadzi umieszczonej w próżni. Prace Instytutów Hutniczych, 1967, nr 2, s. 73-81.
- [23] Klisiewicz Z.: Usuwanie wodoru podczas odgazowania ciekłej stali w próżni. Prace Instytutów Hutniczych, 1967, nr 1, s. 49-55.
- [24] Klisiewicz Z.: Określenie współczynnika szybkości wydzielania się wodoru z ciekłego żelaza w próżni. Prace Instytutów Hutniczych, 1966, nr 6, s. 321-328.
- [25] Klisiewicz Z., Lipowczan K.: Wpływ odgazowania stali w próżni na jej jakość. Wiadomości Hutnicze, 1973, nr 9, s. 296-299.
- [26] Mazanek T., Klisiewicz Z.: Zastosowanie gazów obojętnych do przedmuchiwania ciekłej stali. Hutnik, 1972, nr 5, s. 212-215.
- [27] Klisiewicz Z.: Wpływ metody odgazowania na zawartość wodoru w stali. Hutnik, 1966, nr 9, s. 357-361.
- [28] Klisiewicz Z.: Badania procesu technologicznego wytapiania i odlewania stali obręczowych. Hutnik, 1968, nr 1, s. 1-5.
- [29] Klisiewicz Z., Mazanek T., Mamro K.: Badania kinetyki odgazowania ciekłej stali w przemysłowych urządzeniach próżniowych. Hutnik, 1967, nr 5, s. 204-209.
- [30] Mazanek T., Klisiewicz Z., Gudra P.: Badania nad poprawą jakości stali na odkuwki wałów okrętowych. Hutnik, 1973, nr 10, s. 450-455.
- [31] Mazanek T., Klisiewicz Z., Gudra P.: Odgazowanie ciekłej stali metodą strumieniową na szyny o wytrzymałości na rozciąganie  $R_m \geq 90$  kg/mm<sup>2</sup>. Hutnik, 1973, nr 1, s. 6-10.
- [32] Motloch Z.: Výzkum výroby speciálních ocelí s použitím vakua. VZKG Ostrava, 1963.
- [33] Mazanek T., Klisiewicz Z.: Wpływ odgazowania stali w próżni na jakość szyn o wytrzymałości na rozciąganie  $R_m \geq 90$  kg/mm<sup>2</sup>. Hutnik, 1970, nr 12, s. 559-564.
- [34] Białowąs W., Kunik H.: Wyniki eksploatacyjne urządzenia do próżniowego odgazowania stali metodą porcjową. Hutnik, 1974, nr 1, s. 11-14.
- [35] Klisiewicz Z., Kupka H., Sowa L.: Dobór optymalnych warunków wytapiania, odgazowania i odlewania stali szynowej St90PA. 1973, Katowice, Instytut Metalurgii Politechniki Śląskiej - Praca dyplomowa.
- [36] Klisiewicz Z.: Odtlenianie stali na szyny w próżni. Hutnik, 1973, nr 7, s. 309-313.
- [37] Tochowicz S., Klisiewicz Z., Lipiarz Z.: Odtlenianie stali w próżni metodą porcjową. Komitet Hutnictwa Polskiej Akademii Nauk, Krynica - kwiecień 1974.
- [38] Fabian K., Göbel K.: Entkohlende Behandlung von 210 → Sauerstoffaufblasschmelzen in einer Vakuumheberanlage. Stahl und Eisen, 1973, nr 14, s. 616-624.
- [39] Andrejew L., Struk S.: Wpływ próżniowego odgazowania na czystość stali szynowej. Konferencja PAN, 1972, Jaszowiec.
- [40] Klisiewicz Z.: Ocena efektywności stopnia odgazowania ciekłej stali w kadzi. Hutnik, 1968, nr 7/8, s. 322-329.

## STRESZCZENIE

W pracy przeprowadzono badania wpływu metody odgazowania ciekłej stali na jej stopień odwodorowania. Opracowano jakościowy model odgazowania stali w zależności od parametrów, tj. od powierzchni odgazowania, termodynamicznego współczynnika odgazowania i od dynamicznego współczynnika wymiany mas. Na tej podstawie ustalono wpływ powyżej podanych parametrów na efektywność odgazowania ciekłej stali dla badanych metod odgazowania a to odgazowania stali w kadzi, strumieniowej i porcjowej metody odgazowania stali.

Badania odgazowania stali przeprowadzone w warunkach przemysłowych dla gatunków konstrukcyjnych stali węglowych o zawartości węgla od 0,5-0,65% wykazały zgodność z jakościowym modelem odgazowania stali. Dla metody odgazowania w kadzi dla stali na butle gazowe uzyskano nierównomierny stopień odwodorowania, przy czym górne warstwy stali w kadzi posiadały średni stopień odwodorowania 39% a dolne warstwy 16,5%. Odgazowanie stali na obręcze i szyny metodą strumieniową umożliwiło osiągnięcie stopnia odwodorowania stali w wysokości 50%. Odgazowania stali na szyny o  $R_m \geq 90 \text{ kG/mm}^2$  metodą porcjową umożliwiło osiągnięcie stopnia odwodorowania stali w granicach około 51%.

Następnie wyprowadzono ogólne zależności pomiędzy stopniem odwodorowania a stopniem odtleniania wprowadzając do podstawowego równania współczynnik odgazowania stali  $k_g$ . Przeprowadzone badania odtleniania i odwodorowania stali w próżni wykazały, że dla strumieniowej metody odgazowania stali współczynnik  $k_g < 1$ , zaś dla porcjowej metody i odgazowania stali w kadzi współczynnik  $k_g > 1$ . Następnie przeprowadzono krytyczną ocenę badanych metod odgazowania stali w próżni z równoczesnym oznaczeniem uzyskiwanych parametrów odgazowania badanych gatunków stali.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УДАЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ЖИДКОЙ СТАЛИ В ВАКУУМЕ

### Резюме

В работе исследовано влияние способов вакуумирования жидкой стали на степень очищения стали от водорода. Построена качественная модель дегазации стали в зависимости от следующих параметров: поверхности дегазации, термодинамического коэффициента дегазации и динамического коэффициента массообмена. На этой основе определено влияние этих параметров на степень очистки жидкой стали от газов в исследуемых способах обработки в вакууме, а именно вакуумирования в ковше, при переливе из ковша в ковш и порционного вакуумирования.

Исследования были проведены в рабочих условиях для конструкционных углеродистых сталей, содержащих 0,5-0,65% углерода. Обнаружена совпадемость с качественной моделью дегазации стали. При вакуумировании в ковше для стали применяемой для изготовления резервуаров для хранения газов, получены разные величины степени очистки стали от водорода для верхних слоёв стали в ковше 39%, а для нижних - 16,5%. Дегазация рельсовой стали и стали для железнодорожных вагонов при переливе из ковша в ковш позволили удалить 50% водорода. Порционное вакуумирование рельсовой стали, имеющей высокий предел прочности, было очень эффективным, так как степень очистки стали от водорода достигала 51%.

Далее выведены общие соотношения между степенью удаления водорода и степенью раскисления, вводя в основное уравнение коэффициент дегазации стали  $k_r$ . Исследования раскисления и удаления водорода в вакууме показали, что при переливе из ковша в ковш коэффициент  $k_r < 1$ , а для порционного вакуумирования и вакуумирования в ковше - он больше единицы. Затем проведена критическая оценка исследуемых способов дегазации стали в вакууме, с одновременным обозначением полученных параметров дегазации исследуемых марок стали.

# THE THEORETICAL AND PRACTICAL ASPECTS OF HYDROGEN REMOVAL OF LIQUID STEEL BY DEGASSING IN VACUUM

## S u m m a r y

The work has been concerned with the effect of hydrogen removal method on degassing of liquid steel. The qualitative model of degassing of steel has been worked out according to such parameters as surface of degassing, thermodynamic coefficient of degassing and dynamic coefficient of mass transfer. On these basis the influence of the above parameters on effectiveness of the examined methods of degassing of steel was established, that is: degassing of steel in the ladle placed in vacuum chamber, stream degassing process and the vacuum - lift process.

The experiments made with carbon steels (the content of carbon was between 0,5-0,65%) on a commercial scale proved conformity with the qualitative model of degassing of steel. For ladle degassing method with 50G type steel used for high pressure gas cylinders the non - uniform removal of hydrogen was obtained that is: the upper layers of steel in the ladle have held the average degree of removal of hydrogen 39% and the bottom layers of steel have held the average degree of removal of hydrogen 16,5%. In the stream degassing method with steels used for rails and tyres the average degree of removal of hydrogen was 50%. In the vacuum - lift method with steels for rails of tensile strength  $TS \geq 90 \text{ kG/mm}^2$  the average degree of removal of hydrogen was 51%.

Further on the general interdependence between the degree of hydrogen removal and deoxidation were calculated introducing the coefficient  $k_g$  of degassing of steel into the basic equation. The investigations of the hydrogen removal and deoxidation of steel in vacuum proved, that for stream degassing method the coefficient  $k_g < 1$  and for ladle and the vacuum - lift method the coefficient  $k_g > 1$ . Finally the critical analysis of the investigated methods of degassing of steel were made and simultaneously obtained parameters of researched grades of steel in vacuum degassing were determined.

## ZEZSYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICCTWO
- H. HUTNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- JO. JĘZYKI OBCE
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE
- O. ORGANIZACJA

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty  
serii H:

- Hutnictwo z. 1, 1971 r., s. 94, zł 7,—
- Hutnictwo z. 2, 1972 r., s. 64, zł 5,—
- Hutnictwo z. 3, 1973 r., s. 176, zł 9,—
- Hutnictwo z. 4, 1974 r., s. 74, zł 5,—
- Hutnictwo z. 5, 1975 r., s. 248, zł 27,—

BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Śląskiej

P 3353/75/7