ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

P. 3353/76

HUTNICTWO

Z. 10
GLIWICE
1976

SPIS TREŚCI

str.

1. WSTĘP 3
2. PODSTAWY TEORETYCZNE 5
2.1. Uwagi wstępne 5
2.2. Termodynamika układu Fe-C-Si 5
2.3. Analiza procesów przenoszenia masy 10
2.3.1. Dyfuzja w układzie półnieskończonym 10
2.3.2. Przenoszenie masy w warunkach naturalnej konwekcji . . 12
2.3.3. Przenoszenie masy w warunkach wymuszonej konwekcji . 13
2.3.4. Określenie współczynnika przenoszenia masy 15
2.3.5. Zależności dla przenoszenia masy 17
3. CEL I ZAKRES BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH 18
4. METODYKA PROWADZENIA EKSPERYMENTÓW 21
5. WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH 23
6. ANALIZA UZYSKANYCH WYNIKÓW BADAŃ 32
7. UWAGI KOŃCOWE 46
8. WNIOSKI 47
9. LITERATURA 48
10. STRESZCZENIE W JĘZYKU POLSKIM 55
11. STRESZCZENIE W JĘZYKU ROSYJSKIM 56
12. STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM 57
13. STOSOWANE OZNACZENIA 58

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 492

P. 3353/76

REMIGIUSZ SOSNOWSKI

BADANIA NAD KINETYKĄ ROZPUSZCZANIA C I Si W CIEKŁYM Fe LUB JEGO STOPACH W PROCESIE WYTWARZANIA SURÓWKI SYNTETYCZNEJ

GLIWICE 1976

REDAKTOR NACZELNY WYDAWNICTW UCZELNIANYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
Jan Bandrowski

REDAKTOR DZIAŁU
Maciej Michałowski

SEKRETARZ REDAKCJI
Jan Znamirowski

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Kujawska 2

Nakł. 80+125 Ark. wyd. 4,31 Ark. druk. 3,75 Papier offsetowy kl. III, 70x100, 80 g
Oddano do druku 26.4.1976 Podpis. do druku 23.8.1976 Druk ukończ. we wrześniu 1976
Zamówienie 871/76 N-25 Cena zł 11,—

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

PJ - 339/76

1. WSTĘP

Rozwój współczesnej techniki wymaga stosowania materiałów konstrukcyjnych o coraz lepszych własnościach. Coraz większego znaczenia nabiera więc poszukiwanie i stosowanie nowych stopów zapewniających wysokie parametry konstrukcyjne i eksploatacyjne. W krajach wysoko uprzemysłowionych osiągnięto w ostatnich latach poważny wzrost produkcji surówek specjalnych i żeliw, a szczególnie zaś żeliwa sferoidalnego. Systematycznie rozszerza się np. zakres stosowania żeliwa sferoidalnego o strukturze ferrytycznej, charakteryzującego się znaczną ciągliwością, dzięki możliwości stosowania go na odlewy pracujące w warunkach obciążeń dynamicznych, udarowych oraz złożonych stanach naprężeń.

Jednym z bardzo skutecznych sposobów uzyskiwania struktury ferrytycznej żeliwa wprost w formie odlewniczej jest wytwarzanie ciekłego metalu o z góry założonym składzie chemicznym [1]. Szczególne znaczenie ma tu mała zawartość manganu i pierwiastków stabilizujących perlit [2]. Rozpowszechnionym poglądem w literaturze, jak również często w praktyce, że dla uzyskania struktury ferrytycznej konieczne jest obniżenie do minimum zawartości manganu we wsadzie wyjściowym poprzez stosowanie specjalnych, czystych surówek posiadających dodatkowo bardzo niskie zawartości fosforu i siarki. Stosowane w Polsce surówki specjalne są przeważnie importowane z zagranicy co pociąga za sobą znaczne wydatki dewizowe. Radykalnym sposobem, pozwalającym rozszerzyć zakres aktualnie wytwarzanych i podjąć produkcję nowych, wysokojakościowych stopów Fe o z góry założonym składzie chemicznym jest opanowanie krajowych technologii otrzymywania różnego asortymentu surówek syntetycznych. Proces ich wytwarzania polega w ogólnym zarysie na wprowadzaniu do ciekłego żelaza (np. wyświeżonej surówki) lub jego stopu dodatków stopowych (głównie węgla i krzemu) w ściśle określonych końcowym składem chemicznym metalu proporcjach. Dodatkowym czynnikiem jest możliwość prowadzenia procesu w z góry założonej temperaturze, co pozwala otrzymać surówkę o założonym składzie chemicznym. Warunki wytopu w elektrycznych piecach indukcyjnych pozwalają otrzymać surówki syntetyczne o wysokiej jakości. W procesie tym możliwa jest bowiem regulacja temperatury ciekłego metalu oraz długotrwałe jego przegrzewanie w wysokich temperaturach. Reakcje chemiczne z wyłożeniem ogniotrwałym można regulować przez odpowiedni jego dobór, a wpływ atmosfery można ograniczyć do minimum przez naprowadzenie na powierzchnię kąpieli odpowiedniego żużla.

2. PODSTAWY TEORETYCZNE

2.1. Uwagi wstępne

Otrzymywanie surówek syntetycznych o specjalnych własnościach wymaga prowadzenia procesu nawęglania ciekłego żelaza lub jego stopów i uzupełniania zawartości krzemu poprzez dodatek żelazokrzemu. Uzyskanie np. struktury ferrytycznej żeliwa sferoidalnego poprzez regulację składu chemicznego metalu narzuca stosowanie wsadu metalowego o małej zawartości manganu i innych domieszek. Pozwala to na traktowanie otrzymanego stopu jako układu Fe-C-Si. Stąd fundamentalnym zagadnieniem przy otrzymaniu surówek syntetycznych jest proces rozpuszczania węgla w ciekłych stopach Fe-C-Si i Fe-C. Dla uzyskania pełnego obrazu zachodzących zjawisk przeanalizowano termodynamiczne aspekty procesu, jak również zjawiska przenoszenia masy w układach: ciało stałe - ciekły metal i ciekły metal - ciekły żelazokrzem.

2.2. Termodynamika układu Fe-C-Si

Węgiel, podobnie jak krzem jest podstawowym składnikiem roztworów żelaza i podstawowym składnikiem surówek syntetycznych. Badaniem własności termodynamicznych układu potrójnego Fe-C-Si poświęcono wiele prac badawczych [3-25]. Zarówno węgiel jak i krzem tworzą z żelazem roztwory o znacznych odchyleniach od prawa Raoulta, stąd niezbędna jest znajomość aktywności tych pierwiastków w roztworach żelaza oraz wzajemnego oddziaływania w roztworach trójskładnikowych. Szereg publikacji [3-25] poświęconych jest termodynamice omawianego układu. I tak np. R. Scimar [3] podaje krzywe izoaktywności węgla i krzemu w roztworze Fe-C-Si w temperaturze 1773 K, rysunek 1 i 2.

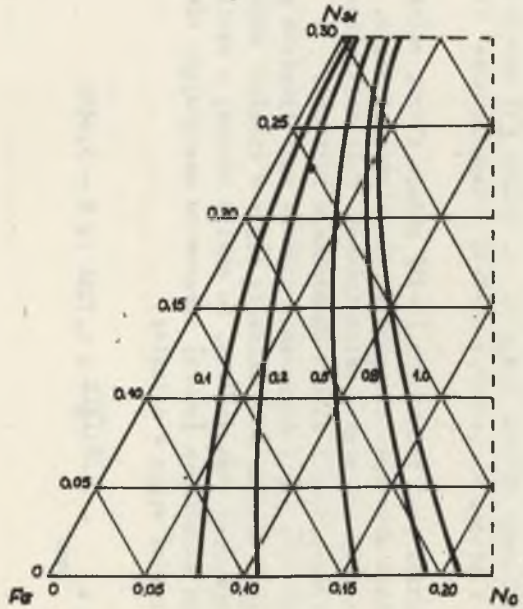
Publikowane wyniki prac badawczych [7-21] podają szereg zależności pozwalających określić aktywność i współczynnik aktywności węgla, krzemu i żelaza w układach trój lub więcej składnikowych. Uzależniają one wymienione wielkości od temperatury i składu chemicznego roztworu.

Podstawowe znaczenie dla otrzymywania surówek syntetycznych posiada znajomość termodynamiki procesu rozpuszczania węgla w ciekłym żelazie oraz wpływ krzemu na przebieg tego procesu. Do chwili obecnej w wyniku realizacji szeregu prac badawczych [26-29] opracowano następujące równania dla oceny rozpuszczalności węgla w żelazie:

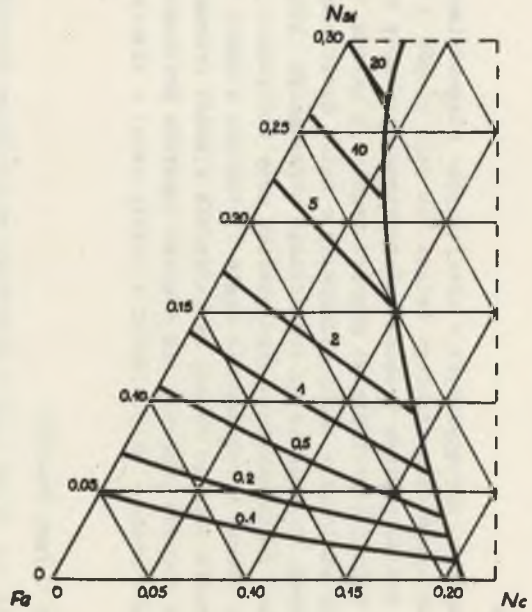
$$\lg N_{C_{max}} = -\frac{12,7276}{T} + 0,7266 \lg T - 3,0486 \qquad (1)$$

lub

$$[\% C]_{max} = 1,30 + 2,57 \cdot 10^{-3} \cdot t_1. \qquad (2)$$



Rys. 1. Krzywe izoaktywności węgla w roztworze Fe-C-Si w temperaturze 1773 K [3]



Rys. 2. Krzywe izoaktywności krzemu w roztworze Fe-C-Si w temperaturze 1773 K [3]

Równania te zostały w cytowanych pracach potwierdzone szeregiem pomiarów w zakresie temperatur 1425-2273 K.

P.W. Geld wraz ze współpracownikami [5], analizując układ Fe-C-Si stwierdził, iż:

$$N_C^2 - N_C N_{Fe} \cdot \eta_{Fe-C} = N_{Si}^2 - N_{Fe} N_{Si} \cdot \eta_{Fe-Si}, \tag{3}$$

gdzie dla roztworu Fe-Si-C i stężenia krzemu w granicach $0 < N_{Si} < 0,2$:

$$\eta_{Fe-C} = \frac{N_C}{1 - N_C} \quad \text{a} \quad \eta_{Fe-Si} = \frac{N_C + N_{Si}}{1 - N_{Si}}.$$

Dla określenia zawartości węgla w żelazie przy wyższych stężeniach krzemu można zastosować równanie, w którym wpływ krzemu na zawartość węgla rozpisano wg szeregu Taylora do następującej postaci:

$$N_C = N_C^{Si} + (N_{Si} - 1) \frac{\partial N_C}{\partial N_{Si}} + \frac{1}{2} (N_{Si} - 1)^2 \frac{\partial^2 N_C}{\partial N_{Si}^2} + \frac{1}{6} (N_{Si} - 1)^3 \frac{\partial^3 N_C}{\partial N_{Si}^3}. \tag{4}$$

Zakładając dalej, że rozpuszczalność węgla w ciekłych roztworach żelaza z krzemem przy wyższych stężeniach krzemu jest mała, a rozpuszczalność węgla w czystym ciekłym krzemie można zupełnie zaniedbać, równanie (4) przyjmie postać:

$$N_C = \frac{1}{2} (N_{Si} - 1)^2 \frac{\partial^2 N_C}{\partial N_{Si}^2} + \frac{1}{6} (N_{Si} - 1)^3 \frac{\partial^3 N_C}{\partial N_{Si}^3}. \tag{5}$$

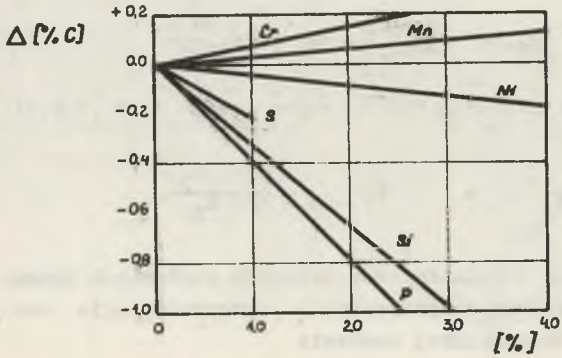
B.P. Burylew [30], badając rozpuszczalność węgla w roztworach Fe-x, wyprowadza ogólną zależność dla określenia rozpuszczalności węgla w roztworach wieloskładnikowych. Po podstawieniu znanych wielkości termodynamicznych otrzymano równanie dla procesu rozpuszczania węgla w roztworze Fe-Si w postaci:

$$N_{Si}^2 - 1,335(1 - N_C) N_{Si} + 0,585(1 - N_C)^2 - 1,144 \cdot 10^{-4} \cdot T \cdot \lg N_C - 0,5772 + 0,36 \cdot 10^{-4} \cdot T = 0. \tag{6}$$

Równanie (6) daje wyniki zgodne z danymi doświadczalnymi w roztworach zawierających do 10% Si.

S. Schenck i F. Neuman [6] podają, że zależność zmiany rozpuszczalności węgla w roztworach Fe-C-x od stężenia poszczególnych domieszek:

$$\Delta[\%\ C]_{max} = B_x \cdot [\%\ X]. \tag{7}$$



Rys. 3. Wpływ dodatków na rozpuszczalność węgla w żelazie [6]

Rys.3 ilustruje wpływ poszczególnych domieszek na rozpuszczalność węgla w żelazie. Równanie określające łączny wpływ zarówno temperatury, jak i zawartości poszczególnych pierwiastków na rozpuszczalność węgla w żelazie ma postać:

$$[\%\ C]_{max} = 1{,}30 + 2{,}57 \cdot 10^{-3} \cdot t_1 + B_x[\%\ X]. \tag{8}$$

Szerokie omówienie termodynamicznych aspektów procesu rozpuszczania węgla w żelazie i własności ciekłych roztworów żelazo-węgiel zawierają publikacje [31-54], które prezentują tablice danych termodynamicznych, układy równowagi oraz równania pozwalające na ilościową ocenę procesów zachodzących w układzie Fe-C.

Krzem nie tworzy w żelazie roztworu nasyconego. Nakrzemianie ciekłego stopu Fe-C o stężeniu węgla powyżej 3% stwarza jednak znaczne trudności. Wiemy także, że obecność krzemu w ciekłym roztworze żelaza ogranicza maksymalną rozpuszczalność węgla w danej temperaturze. Badania eksperymentalne i obliczenia [55, 56] wykazały, że ilość krzemu rozpuszczająca się w ciekłym roztworze Fe-C-Si jest równa stężeniu, przy którym węgiel w danej temperaturze jest w stanie nasycenia. W roztworze wieloskładnikowym przy stałym ciśnieniu rozpuszczalność węgla można przedstawić w postaci funkcji:

$$\ln N_{C_{max}} = f(T, N_{Si}, N_{Mn}, N_P, \ldots\ldots N_i). \tag{9}$$

Dla roztworu Fe-C-Si przy T = const. otrzymujemy funkcję jednej zmiennej

$$\ln N_{C_{max}} = f(N_{Si}). \tag{10}$$

Zależność (10) po rozwinięciu szeregu McLaurina przyjmuje postać:

$$\ln N_{C_{max}} = \ln N_C(0) + \frac{1}{1!}\,\frac{\partial \ln N_{C_{max}}}{\partial N_{Si}} \cdot N_{Si} + \frac{1}{2!}\,\frac{\partial^2 \ln N_{C_{max}}}{\partial N_{Si}^2} \cdot N_{Si}^2 + \ldots\ldots \tag{11}$$

Dla $N_{Si} \longrightarrow 0$ $\quad N_C(0) \longrightarrow N^o_{C_{max}}$ $\quad$ więc $\ln N_C(0) = \ln N^o_{C_{max}} = f(T)$.

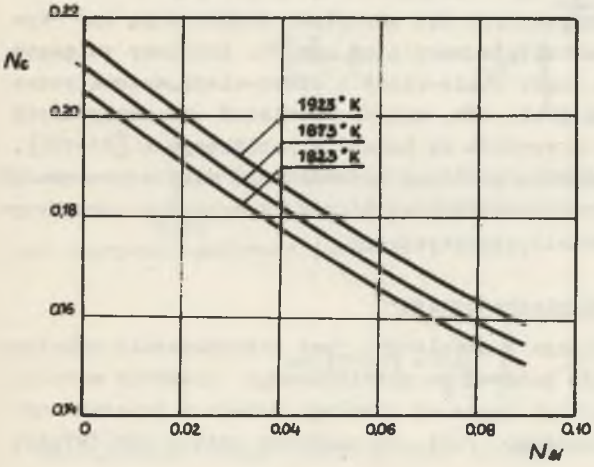
Pochodne cząstkowe w szeregu McLaurina równe są parametrom zmiany rozpuszczalności węgla w żelazie pod wpływem krzemu ze znakiem ujemnym [6]. Tak więc:

$$\left(\frac{\partial \ln N_{C_{max}}}{\partial N_{Si}}\right)_{a_C=1} = -\,\omega_C^{Si}, \text{ to parametr pierwszego rzędu,} \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial \ln N_{C_{max}}}{\partial N_{Si}^2}\right)_{a_C=1} = -\,\Omega_C^{Si}, \text{ to parametr drugiego rzędu.} \tag{13}$$

Rys. 4 ilustruje równowagę rozpuszczalności węgla i krzemu w ciekłych roztworach Fe-C-Si, wg [16].

Termodynamikę rozpuszczania krzemu w żelazie i jego stopach, własności termodynamiczne roztworów krzemu w żelazie oraz szereg danych obliczeniowych z tym związanych ujęto szczegółowo w publikachach [57-79].



Rys. 4. Rozpuszczalność węgla w ciekłych stopach żelaza z krzemem [13]

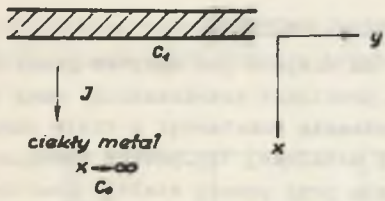
2.3. Analiza procesów przenoszenia masy

Wytwarzanie surówek syntetycznych wymaga uzyskania odpowiedniego składu chemicznego ciekłego stopu żelaza, będącego w ogólnym pojęciu stopem trójskładnikowym Fe-C-Si, poprzez wprowadzenie węgla i krzemu do roztworu. Wymaga to znajomości mechanizmu przenoszenia masy w układzie ciało stałe - ciekły metal (materiał nawęglający - ciekły stop Fe-C lub Fe-C-Si) lub w układzie dwóch ciekłych stopów metali (ciekły Fe-Si - ciekły stop Fe-C lub Fe-C-Si).

W układach powyższych opis zjawiska przenoszenia masy na drodze dyfuzji jest komplikowany wskutek ruchu masy ciekłego metalu. Rozpuszczanie się danego składnika (węgla lub krzemu) jest więc uwarunkowane obu zjawiskami: ruchem ciekłego metalu oraz procesem dyfuzji. Rozwiązanie przedstawionych problemów wymaga znajomości zarówno parametrów strumienia ciekłego metalu, jak i czynników powodujących przepływ. W przypadku, gdy przepływ wywołują czynniki wewnętrzne wynikające z różnic gęstości cieczy, to zjawisko to będzie nazywane konwekcją naturalną; może ono być spowodowane gradientem temperatury lub gradientem stężenia rozpuszczonego pierwiastka w ciekłym metalu. Jeśli natomiast ruch ciekłego metalu jest wywołany przez czynniki zewnętrzne wówczas przenoszenie masy jest skutkiem konwekcji wymuszonej, którą mogą wymuszać: przepływ w wyniku grawitacji, elektromagnetycznego mieszania lub transportu ciekłego metalu oraz mechanicznego pompowania.
W przypadku wyłącznie dyfuzyjnego przenoszenia masy, tj. rozpuszczanie pierwiastków w ciekłym metalu, rozwiązanie problemu wymaga wyjścia z podstawowego prawa dyfuzji (II prawo Ficka). W przypadku naturalnej lub wymuszonej konwekcji sformułowanie zagadnienia wymaga wyjścia z różniczkowego równania bilansu materiałowego. Dla rozwiązania rozpatrywanych równań, pożytecznym jest skorzystać z szeregu analogii pomiędzy przepływem ciepła i masy: rozwiązania równań różniczkowych dla przepływu ciepła mogą być wykorzystane dla zagadnień przenoszenia masy i na odwrót. Problemy związane z przepływem masy w układach ciało stałe-ciecz i ciecz-ciecz, matematyczne sformułowanie przedstawionych problemów, metody rozwiązań poszczególnych zagadnień i analizy uzyskanych wyników są podane w publikacjach [83-108], z których wynika, że skomplikowane problemy przenoszenia masy w procesach metalurgicznych mogą być sformułowane matematycznie, a ich rozwiązanie wymaga przyjęcia określonego modelu teoretycznego.

2.3.1. Dyfuzja w układzie "półnieskończonym"

Częstym przypadkiem spotykanym w metalurgii jest przechodzenie substancji z fazy stałej, ciekłej lub gazowej do niemieszanego ciekłego metalu. Przykładem może tu służyć dyfuzja węgla do ciekłego metalu w procesie nawęglania, dyfuzja krzemu z ciekłego FeSi do ciekłego metalu lub dyfuzja azotu z fazy gazowej.
Zasadniczym zagadnieniem jest przy tym możliwość określenia stężenia dyfundującej substancji w funkcji czasu i odległości od powierzchni między-



Rys. 5. Dyfuzja w układzie półnieskończonym

fazowej, jak również określenie wartości strumienia przepływającej w procesie dyfuzji substancji. Dla jego rozwiązania przyjęto model układu półnieskończonego, dobrze opisującego warunki przechodzenia węgla lub krzemu do ciekłego żelaza. Krótki czas związany z nawęglaniem czy nakrzemianiem, pozwala na przyjęcie tego modelu.

Aby otrzymać poszukiwane wielkości, tzn. określić wartość stężenia dyfundującej substancji po czasie t oraz wartość strumienia dyfuzji, należy znaleźć funkcję będącą rozwiązaniem równania wynikającego z drugiego prawa Ficka. Dla dyfuzji jednokierunkowej równanie to ma postać:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\,\frac{\partial c}{\partial x}\right). \tag{14}$$

Przy założeniu układu półnieskończonego i przy stałym współczynniku dyfuzji D oraz dla następujących warunków początkowych i brzegowych

$$c = c_0 \quad \text{dla} \quad t = 0 \quad \text{i} \quad 0 < x < \infty$$

$$c = c_1 \quad \text{dla} \quad x = 0 \quad \text{i} \quad 0 < t < \infty$$

rozwiązaniem równania (14) jest wyrażenie:

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{4Dt}}} e^{-\lambda^2}\, d\lambda\right). \tag{15}$$

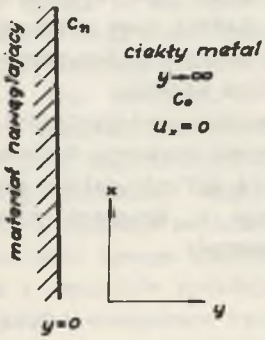
Należy zaznaczyć, że rzeczywistą zmienną prawej strony równania (15) jest wyrażenie $\frac{x}{\sqrt{4Dt}}$, a wyrażenie w nawiasie jest znane jako funkcja błędu i jest zazwyczaj podawane jako erf, gdzie:

$$\mathrm{erf}\left[f(y)\right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{f(y)} e^{-\lambda^2}\, d\lambda. \tag{16}$$

Rozwiązania równań różniczkowych dyfuzji w układzie półnieskończonym oraz tablice i wykresy funkcji erf podano w pracach [80, 81, [illegible], 109].

2.3.2. Przenoszenie masy w warunkach naturalnej konwekcji

Naturalna konwekcja w kąpieli metalowej ma miejsce pod wpływem gradientu stężenia i temperatury. Dla rozwiązania problemów przenoszenia masy w przypadku przechodzenia substancji z ciała zanurzonego w kąpieli metalowej (np. proces nawęglania ciekłego żelaza przy pomocy stałego karburyzatora), przyjęto schemat podany na rys. 6. W układzie dwuwymiarowym, zgodnie z przyjętymi oznaczeniami i przy założeniu D = const., można ułożyć układ równań różniczkowych, których rozwiązanie pozwala na ilościową ocenę analizowanego problemu. Równanie ciągłości strumienia dla ϱ = const. ma postać:



Rys. 6. Przenoszenie masy poprzez naturalną konwekcję w ciekłym metalu

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0. \tag{17}$$

Równanie przepływu:

$$u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} = \frac{\mu}{\varrho} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + g_x \left(\frac{c_n - c}{c}\right), \tag{18}$$

gdzie:

c - stężenie substancji dyfundującej,

g_x - składowa przyspieszenia ziemskiego w kierunku x.

Równanie przenoszenia masy:

$$u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \tag{19}$$

Po uwzględnieniu następujących warunków brzegowych

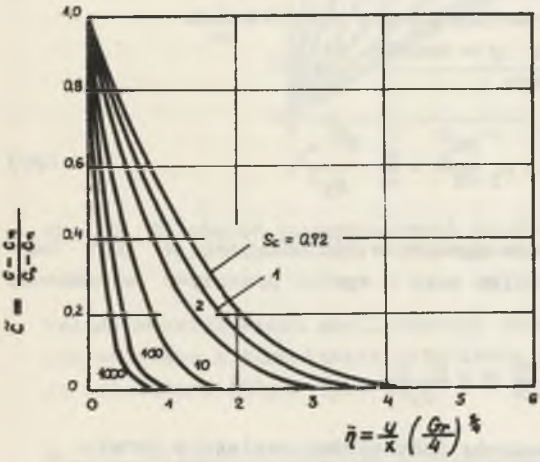
$u_x = u_y = 0$ dla $y = 0$

$u_x = 0$ dla $y = \infty$

$c = c_n$ dla $y = 0$

$c = c_o$ dla $y = \infty$

rozwiązanie problemu można uzyskać w postaci wykresu (rys. 7), gdzie profil stężenia jest funkcją bezwymiarowego współczynnika. Wielkości Gr i Sc na tym wykresie reprezentują tzw. liczby Grashoffa i Schmidta.

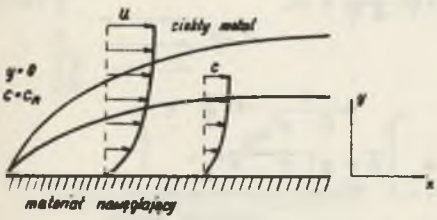


Rys. 7. Zależność bezwymiarowych współczynników $\bar{c}$ i $\bar{\eta}$ dla nawęglania ciekłego żelaza w warunkach naturalnej konwekcji [80]

Analizowany układ równań (17), (18) i (19) pozwala również na określenie profilu prędkości ciekłego metalu wzdłuż zanurzonego materiału. Porównanie profilów prędkości i stężenia wskazuje wyraźnie na to, że graniczna warstwa dyfuzji dla cieczy jest dużo mniejsza niż odpowiadająca jej graniczna warstwa prędkości. Ważnym rezultatem oddziaływania tego zjawiska jest fakt, że lekki konwekcyjny ruch opływowy cieczy powoduje duży wzrost wartości przenoszenia masy z ciała w niej rozpuszczonego.

2.3.3. Przenoszenie masy w warunkach wymuszonej konwekcji

W praktyce nawęglania lub nakrzemiania ciekłego żelaza i jego stopów, przenoszenie masy w warunkach wymuszonej konwekcji jest przypadkiem powszechnie spotykanym. Strumień ciekłego metalu przepływając wzdłuż stałej powierzchni dyfundującej substancji (np. podczas nawęglania stopu w elektrycznym piecu indukcyjnym) powoduje, iż substancja dyfundująca (np. karburyzator) przechodzi do stopu nie tylko w wyniku dyfuzji, ale i konwekcji, przy czym mieszanie kąpieli metalowej jest zazwyczaj wystarczające by otrzymać równomierne stężenie dyfundującej substancji w całej objętości stopu. Gradient stężenia istnieje tylko w warstwie granicznej pomiędzy stałą substancją dyfundującą a ciekłym metalem.



Rys. 8. Profile prędkości i stężenia w laminarnej warstwie ciekłego metalu płynącego wzdłuż stałej powierzchni

Dla opisania zachodzących, przy jednoczesnej dyfuzji i konwekcji, zjawisk przyjęto schemat podany na rys. 8, gdzie ciekły metal przepły-

wa ponad powierzchnią dyfundującej substancji. Przy założeniu dwuwymiarowego strumienia ciekłego metalu i D = const., przenoszenie masy do ciekłego metalu, traktowanego jako ciecz nieściśliwa, odbywa się poprzez cienką laminarną warstwę graniczną w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni stałej. Zgodnie z przyjętymi założeniami możemy ułożyć układ równań.
Równanie ciągłości strumienia dla ϱ = const. (17).
Równanie przepływu przyjmie postać:

$$u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} = \frac{\mu}{\varrho} \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}. \tag{20}$$

Ponieważ przenoszenie masy w drodze dyfuzji w kierunku osi x jest bardzo małe w porównaniu z przenoszeniem masy w wyniku przepływu strumienia ciekłego metalu, to

$$u_x \frac{\partial c}{\partial x} \gg D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

stąd różniczkowe równanie przenoszenia masy możemy napisać w formie:

$$u_x \frac{\partial c}{\partial x} + u_y \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \tag{21}$$

Dla przedstawionego układu równań (17), (20), (21) warunki brzegowe zgodnie z przyjętym modelem i założeniami mają postać:

$$\begin{aligned} u_x &= u_y = 0 && \text{dla} \quad y = 0 \\ u_x &= u_m && \text{dla} \quad y = \infty \\ c &= c_n && \text{dla} \quad y = 0 \\ c &= c_o && \text{dla} \quad y = \infty \\ c &= c_o && \text{dla} \quad x = 0. \end{aligned}$$

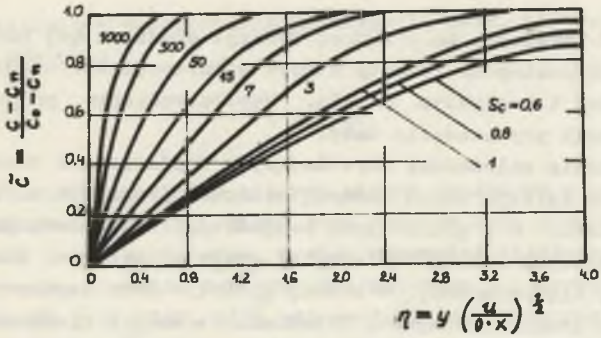
Po wprowadzeniu dwóch bezwymiarowych współczynników $\tilde{c}$ i $\tilde{\eta}$ otrzymano zależność:

$$\frac{d^2 \tilde{c}}{d \tilde{\eta}^2} + \frac{1}{2} Sc \cdot f(\tilde{\eta}) \frac{d \tilde{c}}{d \tilde{\eta}} = 0, \tag{22}$$

gdzie:

$$\tilde{c} = \frac{c - c_n}{c_o - c_n} \quad \text{a} \quad \tilde{\eta} = y \left(\frac{u_m}{\nu \cdot x} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Graficzną zależność $\tilde{c}$ od $\tilde{\eta}$ podano na rys. 9.
W przypadku ciekłych metali liczba Schmidta Sc posiada wysokie wartości i stąd też możliwość przenoszenia masy poprzez ruch cieczy jest znacznie większa niż poprzez dyfuzję.



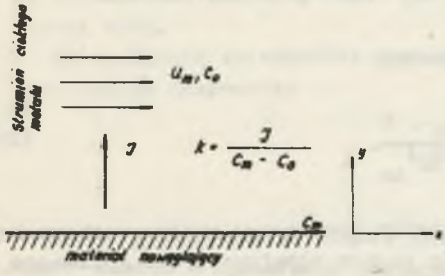
Rys. 9. Zależność bezwymiarowych współczynników $\tilde{c}$ i $\tilde{\eta}$ dla nawęglania ciekłego żelaza w warunkach wymuszonej konwekcji

Metody rozwiązywania analizowanego układu równań różniczkowych, zagadnienia związane z turbulencją strumienia cieczy oraz wykresy i tablice podaje literatura [80, 110].

2.3.4. Określenie współczynnika przenoszenia masy

W większości procesów metalurgicznych nasze główne zainteresowanie nie dotyczy szczegółowego określenia profilu stężenia dyfundującej substancji w ciekłym metalu, a ogranicza się do znajomości przepływu masy pomiędzy dyfundującą substancją a ciekłym metalem. Odnosi się to zarówno do dyfuzji pomiędzy dwoma fazami ciekłymi, jak i dyfuzji z powierzchni stałej do ciekłego metalu. Jest to szczególnie ważne w przypadku, kiedy ciekły metal znajduje się w ruchu (np. elektromagnetyczne mieszanie w piecu indukcyjnym) i dokładne określenie profilu stężenia oraz profilu prędkości strumienia metalu w sąsiedztwie powierzchni stałej jest bardzo trudne lub niemożliwe. W tych przypadkach koniecznym jest empiryczne określenie poszukiwanej wielkości przenoszenia masy.

Aby wprowadzić racjonalną podstawę dla określenia danych empirycznych procesów przenoszenia masy, zdefiniowano współczynnik przenoszenia masy. Na rys. 10 podano schemat układu, gdzie strumień ciekłego metalu przepływa nad stałą powierzchnią substancji dyfundującej. Strumień dyfuzji substancji dyfundującej pomiędzy powierzchnią stałą a ciekłym metalem:



Rys. 10. Oznaczenie współczynnika przenoszenia masy z powierzchni stałej do ciekłego metalu

$$I = k(c_n - c_o). \qquad (23)$$

Zależność (23) wskazuje, że strumień dyfuzji opuszczający powierzchnię stałą jest proporcjonalny do różnicy stężeń substancji dyfundującej na powierzchni stałej i w ciekłym metalu. Współczynnikiem proporcjonalności jest współczynnik przenoszenia masy.

Dla znalezienia zależności określających współczynnik przenoszenia masy założono, że dyfuzja rozpuszczanej substancji ogranicza się do pewnej warstwy o grubości δ, graniczącej bezpośrednio z powierzchnią stałą. Jeżeli metal przepływa wzdłuż powierzchni stałej, istnieje cienka warstwa na powierzchni międzyfazowej, w której przepływ jest laminarny lub metal znajduje się w stanie spoczynku. Przenoszenie masy z ciała stałego do ciekłego metalu przez tę cienką warstwę odbywa się w drodze dyfuzji.

Po przyjęciu powyższego modelu, zagadnienie upraszcza się do przypadku ustalonego stanu dyfuzji przez stałą cienką warstwę o grubości δ, dyfuzji wywołanej przez różnicę stężeń $c_n - c_o$. Po uwzględnieniu warunków brzegowych

$c = c_n$ gdy $y = 0$

$c = c_o$ gdy $y = \delta$

możemy otrzymać strumień dyfuzji z powierzchni stałej do ciekłego metalu poprzez cienką warstwę graniczną

$$I = \frac{c_m \cdot D}{\delta (c_m)_{lm}} (c_n - c_o), \tag{24}$$

gdzie:

$c_{m(lm)}$ - logarytmiczna średnia stężenia substancji.

$$(c_m)_{lm} = \frac{c_{m_2} - c_{m_1}}{\ln \frac{c_{m_2}}{c_{m_1}}}. \tag{25}$$

Porównując wyrażenia (24) i (25) otrzymamy:

$$k = \frac{c_m \cdot D}{(c_m)_{lm}}. \tag{26}$$

W procesach nawęglania i nakrzemiania stopów żelaza celem otrzymania surówki syntetycznej, stężenie dyfundujących substancji w metalu (węgla i krzemu) osiąga wartość kilku procent, stąd możemy je traktować jako małe w porównaniu ze stężeniem żelaza. W takim przypadku $c \cong (c_m)_{lm}$, a równa-

nie (26) określające współczynnik przenikania masy, sprowadza się do bardzo prostej postaci:

$$k = \frac{D}{\delta}. \tag{27}$$

Proste w formie równanie (27) stwarza szereg trudności w określeniu grubości warstwy granicznej δ, która jest funkcją tych samych parametrów co i współczynnik przenikania masy, a więc własności ciekłego metalu, prędkości strumienia, stężenia dyfundującej substancji i geometrii układu. Autorzy publikacji [111, 112, 113] wyprowadzają matematyczne zależności dla określenia wartości δ w przypadku przepływu laminarnego i turbulentnego, wiążąc parametry układu i własności cieczy, co pozwala obliczyć grubość warstwy granicznej δ dla poszczególnych układów w zależności od rodzaju substancji, geometrii układu oraz parametrów hydrodynamicznych cieczy. Główną zaletą przyjętego modelu przenoszenia masy w przypadku nawęglania i nakrzemiania ciekłego żelaza jest wprowadzenie prostego przedstawienia oporu przy konwekcyjnym przenoszeniu masy, co może być wykorzystane do określenia współczynnika przenoszenia masy.

2.3.5. Zależności dla przenoszenia masy

W większości przypadków spotykanych w praktyce metalurgicznej mamy do czynienia z przenoszeniem masy w obecności konwekcyjnego ruchu ciekłego metalu lub z obecnością strumienia ciekłego metalu w wyniku elektromagnetycznego lub mechanicznego mieszania. W wielu przypadkach te trudne dla dokładnego obliczenia układy można łatwo analizować i znaleźć wartości przenoszenia masy przy pomocy bezwymiarowych równań uzyskanych na drodze analizy wymiarowej badanych eksperymentalnie układów. Dwa układy o podobnej geometrii, gdzie strumień ciekłego metalu przepływa wzdłuż powierzchni stałej powodując zjawisko dyfuzji substancji stałej do roztworu mogą być opisane przez wartość funkcji $\frac{\varrho \cdot u \cdot L}{\mu}$, będącą liczbą Re. Wymiar L jest długością charakterystyczną i musi być każdorazowo dobrany dla danego układu. Układy mające te same wartości bezwymiarowych współczynników są dynamicznie podobne, nawet jeśli czynniki ϱ, u, L i μ różnią się pomiędzy sobą.

Bezwymiarową zależnością reprezentującą współczynnik przenoszenia masy jest liczba Sherwooda:

$$Sh = \frac{k \cdot L}{D}. \tag{28}$$

W drodze analizy wymiarowej wykazano [80, 98], że w warunkach naturalnej konwekcji lub strumienia cieczy powstającego w wyniku gradientu gęstości

$$Sh = f(Gr\ m, Sc), \tag{29}$$

gdzie:

$$Gr\ m = \frac{g \cdot L^3 \cdot \Delta\varrho}{\varrho \cdot \nu^2} \tag{30}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\varrho \cdot D} = \frac{\nu}{D}. \tag{31}$$

W warunkach wymuszonej konwekcji

$$Sh = f(Re,\ Sc), \tag{32}$$

gdzie:

$$Re = \frac{\varrho \cdot u \cdot L}{\mu}. \tag{33}$$

Dane literaturowe [90, 114, 115, 116, 117, 118] podają szereg równań, będących rozwinięciem zależności (29) i (32) dla układów z dziedziny inżynierii chemicznej i metalurgii.

3. CEL I ZAKRES BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Temat niniejszej pracy dotyczy otrzymywania surówek syntetycznych drogą wprowadzania węgla i krzemu do ciekłego żelaza i jego stopów. Są to nowe technologie, które opracowuje się w celu uzyskania tworzywa w pełni zdolnego zastąpić drogie importowane surówki specjalne, jak również w celu zastąpienia tradycyjnej i bardzo kosztownej metody otrzymywania odlewniczych surówek wysokokrzemowych w wielkim piecu.

Obecny okres cechuje tendencja do budowy dużych jednostek wielkopiecowych o objętości użytecznej powyżej 3000 m^3. Pozwalają one osiągnąć wysokie wyniki produkcyjne przy jednoczesnym niskim zużyciu koksu. Wytwarzanie w wielkich piecach o dużych objętościach surówek odlewniczych o zawartości powyżej 2% Si stwarza jednak poważne trudności technologiczne przy znacznym pogorszeniu podstawowych wskaźników (spadek produkcji, wzrost jednostkowego zużycia koksu). Eksperymenty nad opracowaniem technologii produkcji surówek odlewniczych o wysokiej zawartości Si, poza wielkim piecem, prowadzono od roku 1972. Wyniki badań i prób przemysłowych publikowano sukcesywnie [129, 130, 131, 132]. Rezultatem prac było opracowanie technologii wytwarzania surówek odlewniczych poza wielkim piecem drogą wdmuchiwania do strumienia surówki przeróbczej o zawartości 1,0-1,5% Si, żelaznokrzemu o uziernieniu poniżej 3 mm, w strumieniu powietrza lub gazu obojętnego. Techniczne oraz ekonomiczne aspekty metody przedstawiono w publikacji [132].

Celem przedstawionej pracy jest zbadanie kinetyki rozpuszczania węgla i krzemu w ciekłym żelazie i jego stopach oraz opracowanie w oparciu o te badania optymalnej metody otrzymywania surówki syntetycznej, przeznaczo-

nej na odlewy z żeliwa sferoidalnego o strukturze ferrytycznej oraz na inne cele.

Zakres prowadzonych badań obejmuje dwa zasadnicze etapy:

1. Badania laboratoryjne nad kinetyką rozpuszczania się węgla i krzemu w ciekłym żelazie i jego stopach.
2. Nawęglanie i nakrzemianie ciekłego żelaza i jego stopów w piecu indukcyjnym, w celu opracowania optymalnej technologii otrzymywania surówek syntetycznych o założonym składzie chemicznym i oczekiwanych parametrach.

Badania i prace wyszczególnione w obydwóch punktach stanowią zwartą całość. Uzyskane w pierwszym etapie wyniki i zależności teoretyczne stanowiły podstawę do dalszych prób i badań przy użyciu indukcyjnego pieca elektrycznego. Wykorzystanie do wytapiania surówek syntetycznych pieca indukcyjnego pozwala na regulację temperatury ciekłego metalu w szerokim zakresie oraz jego rafinację i uszlachetnianie; pozwala otrzymać metal o dowolnym, z góry określonym składzie chemicznym, otrzymany metal spuszczać małymi porcjami, mechanizować i automatyzować proces.

Do badań użyto dwa gatunki stali o bardzo zróżnicowanym pod względem zawartości krzemu składzie chemicznym - stal "Armco" i stal transformatorową. Ponadto do badań nad nakrzemianiem metalu wykorzystano jako materiał wsadowy nawęgloną uprzednio do zawartości 3,40% C stal "Armco". Skład chemiczny stosowanych do prób stali podaje tabl. 1.

TABLICA 1

Skład chemiczny stopów żelaza stosowanych do badań proceców nawęglania i nakrzemiania

MATERIAŁ	SKŁAD CHEMICZNY, % CIĘŻAROWE							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
ARMCO	0,06	0,03	0,14	0,006	0,008	ślady	0,03	0,02
Stal transformatorowa	0,05	3,00	0,15	0,015	0,008	0,05	0,15	0,10
Nawęglona stal "Armco"	3,40	0,03	0,13	0,008	0,015	ślady	0,03	0,02

Badania laboratoryjne i próby technologiczne nawęglania metalu uzyskanego z przetopu odpadów stali transformatorowej i średnio węglowej mają na celu wykorzystanie tych materiałów jako nośników dodatków stopowych (Si i C). Stosowanie tych materiałów w procesie obniży znacznie konieczny dodatek żelazokrzemu, a jednocześnie stanowi podstawę do zagospodarowania

znacznych ilości złomu technologicznego tych stali.

Skład chemiczny i wybrane własności fizykochemiczne stosowanych tworzyw nawęglających podano w tabl. 2, a składy chemiczne trzech użytych do nakrzemiania gatunków żelazokrzemu podano w tabl. 3.

TABLICA 2

Wybrane własności fizykochemiczne stosowanych materiałów nawęglających

Rodzaj materiału nawęglającego	Zawartość węgla %	Popiół %	Skład popiołu, %					Ciężar nasypowy kg/m^3
			SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	
Antracyt	97	2,70	28,3	36,5	19,3	8,3	3,0	1037
Grafit elektrodowy	98	0,20	18,2	17,0	19,3	28,8	4,9	1500
Koks naftowy	93	0,31	17,0	28,1	20,0	16,8	5,2	822
Koks pakowy	93	0,40	37,6	25,0	24,2	7,6	3,8	680

TABLICA 3

Skład chemiczny żelazckrzemu stosowanego do badania procesów nakrzemiania

MATERIAŁ	SKŁAD CHEMICZNY, % CIĘŻAR							
	Si	C	Mn	P	S	Cr	Ca	Al
FeSi 90	94,85	0,04	0,26	0,022	ślady	0,01	0,24	0,67
FeSi 75	76,59	0,02	0,30	0,024	0,002	0,02	ślady	1,73
FeSi 45	44,50	0,15	0,50	0,030	0,008	0,02	ślady	1,50

Dla oceny kinetyki rozpuszczania węgla i krzemu w żelazie i jego stopach, badania te prowadzono w warunkach konwekcji naturalnej,konwekcji wymuszonej (obracany w ciekłym metalu materiał nawęglający) i w elektrycznym piecu indukcyjnym o pojemności 10 kg. Całość badań eksperymentalnych prowadzono w temperaturze 1873 K (1600°C), zmieniając w szerokim zakresie czasy pomiarów. W warunkach laboratoryjnych próby nawęglania i nakrzemiania ciekłego metalu w piecu Tammana przy zachowaniu naturalnej konwekcji, prowadzono odpowiednio w czasach 2, 5, 10, 15, 20, 30 i 40 min. W bada-

niach nad rozpuszczaniem zanurzonego w ciekłym metalu obracanego materiału nawęglającego stosowano czasy 2,5 i 7 min. Próby dla oceny nawęglania ciekłego żelaza zawierającego około 3% Si w elektrycznym piecu indukcyjnym pobierano w odstępach równych 2 min. w ciągu 20 min.

4. METODYKA PROWADZENIA EKSPERYMENTÓW

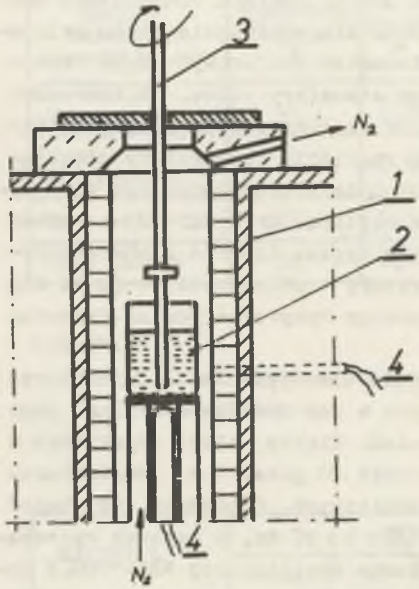
Badania kinetyki rozpuszczania węgla i krzemu w ciekłym żelazie i jego stopach przeprowadzono korzystając z pieca Tammana o mocy 18 kVA, zasilanego z sieci prądu przemiennego o napięciu 380 V. Pomiaru temperatury dokonywano dwoma termoparami, metodą bezprądową dla uniknięcia błędu związanego z tzw. "starzeniem" się termopary. Elementem pomiarowym były termopary W-MoAl, zabezpieczone przed działaniem atmosfery pieca. Każdorazowo termopary W-MoAl i mierniki temperatury były skalowane przy pomocy potencjometru. Uzyskano w ten sposób dokładność regulacji temperatury sięgającą ± 10 deg. Jedna z termopar zainstalowana była bezpośrednio pod dnem tygla pomiarowego, a zabezpieczono ją płytką węglową grubości 2 m przed ewentualnym zniszczeniem w wypadku pęknięcia tygla. Zgodnie z charakterystyką pieca, gwarantującą jednakową temperaturę w odległości 30 mm od dna tygla, przyjęty układ nie miał żadnego ujemnego wpływu na pomiar temperatury.

Przed przystąpieniem do doświadczeń wygrzewano piec w temperaturze 1873 K (1600°C), w czasie 3 godz. Zapewniono w ten sposób stabilną jego pracę i większą dokładność prowadzonych badań. Ciekły metal uzyskiwano w tyglach Al_2O_3, uprzednio wygrzewanych w czasie 10 godz. w temperaturze 1273 K (1000°C) dla uniknięcia naprężeń termicznych. Stosowany do badań wsad stalowy cięto na kawałki o wymiarach 35 x 5 x 15 mm, a naważkę wynoszącą 150 g ważono z dokładnością 0,01 g na wadze analitycznej WDA-1000. Z dokładnością do 0,01 g ważono również karburyzatory i stosowane gatunki żelazokrzemu. Masa naważki materiału nawęglającego i żelazokrzemu liczona była na 4% węgla i krzemu w ciekłym metalu, z uwzględnieniem różnych zawartości tych pierwiastków w materiałach nawęglających i w stosowanych gatunkach żelazokrzemu.

Dozowanie materiałów nawęglających i żelazokrzemu, których frakcja mieściła się w wąskich granicach ziarnowych 2-3 mm ustalonych w próbach wstępnych doświadczalnie jako optymalne dla warunków pieca Tammana, przeprowadzono za pomocą urządzenia dozującego, umożliwiającego doprowadzenie całej masy dodatku na powierzchnię metalu. Dozowanie przeprowadzono po upływie 15 min. od momentu osiągnięcia przez próbkę temperatury 1873 K (1600°C). Postępowanie takie miało za zadanie stworzenie warunków do odpowiedniego przegrzania metalu i do ujednorodnienia jego składu chemicznego i temperatury.

Kolejną grupę pomiarów wykonano badając nawęglanie żelaza lub jego sto-

pu z krzemem poprzez zanurzoną w ciekłym metalu elektrodę grafitową. Swobodny koniec tej elektrody po wstępnym nagrzaniu nad tyglem z metalem, zanurzano osiowo aż do dna tygla. Drugi koniec elektrody sprzężony był mechanicznie poprzez przekładnię zębatą z wałkiem obrotowym silnika elektrycznego, którego obroty regulowano opornicą suwakową. W zależności od rodzaju próby, mechanizm obrotowy był wyłączony lub załączony. Ilość obrotów, jakie wykonywała zanurzona w metalu elektroda grafitowa, wynosiła 30 na minutę.



Rys. 11. Schemat układu przyjęto w badaniach własnych do pomiarów kinetyki nawęglania stopów żelaza, gdzie: 1 - piec Tammana, 2 - tygiel z ciekłym metalem, 3 - pręt grafitowy, 4 - termopary

W trakcie prowadzenia wszystkich prób, przestrzeń robocza pieca wypełniona była argonem lub oczyszczonym azotem, podawanym z butli przez zespół reduktorów i płuczek. Schemat stanowiska badawczego podano na rysunku 11.

Po z góry założonym czasie nawęglania lub nakrzemiania, określonym w pomiarach wstępnych jako optymalny dla danej grupy pomiarów, tygielek z ciekłym metalem wyjmowano z pieca, chłodzono i ważono, aby uchwycić przyrost wagi i jednocześnie kontrolować przebieg procesu. Próbki metalu poddano analizie chemicznej, określając zawartość węgla, krzemu i siarki. Analizę węgla i siarki wykonano przy pomocy analizatora CS-44 f-my LECO; analizę krzemu - metodą tradycyjną. Celem określenia rozkładu dyfundującego do metalu składnika, szereg tygli po zakrzepnięciu metalu przecięto i pobrano z nich próby w każdej strefie, poczynając od powierzchni podziału metal-materiał wprowadzany. Zawartość węgla określono z dokładności do 0,001%, siarki do 0,001%, a krzemu do 0,01%. Drugą bliźniaczą część próbki, po odpowiednim przygotowaniu metalograficznym, poddawano analizie na mikroanalizatorze firmy JEOL JXA-50A. Dotyczyła ona wyglądu struktury oraz rozkładu węgla i krzemu w mikroobszarach próbki.

W końcowej fazie badań wykonano 25 wytopów w elektrycznym piecu indukcyjnym. Wykorzystano przy tym wnioski wypływające z badań laboratoryjnych. Wsad zestawiono głównie z odpadów stali transformatorowej z dodatkami stali armco. Po roztopieniu ciekły metal posiadał zbliżoną do finalnej zawartość krzemu, wprowadzoną poprzez stal (odpady) transformatorową. Nawęgla-

nie prowadzono zanurzając do kąpieli obracaną elektrodę grafitową. W trakcie tych półtechnicznych eksperymentów pobierano próbki do analizy chemicznej oraz do badań metalograficznych. Próby nawęglania żelaza w zbliżonych warunkach, tj. przy zastosowaniu pieca elektrycznego indukcyjnego, prowadzone były wcześniej przez R. Krzeszowskiego [126], gdzie wykazano teoretycznie i doświadczalnie zależność szybkości nawęglania od stężenia węgla w roztworze.

5. WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

Dane eksperymentalne i wielkości obliczone podano w postaci tablic i wykresów. Z uwagi na stosowanie do badań trzech stopów żelaza, szeregu materiałów nawęglających i kilku gatunków żelazokrzemu wyniki badań eksperymetalnych przedstawiono w kilku tablicach i na kilku wykresach, dla uzyskania lepszej czytelności. Jednocześnie wprowadzono do tablic szereg wielkości obliczonych, wynikających z rezultatów eksperymentów i danych fizykochemicznych uzyskanych ze źródeł literaturowych. Dla obliczenia współczynnika przenoszenia masy wykorzystano poniższą zależność, określającą ogólnie zmianę składu chemicznego kąpieli metalowej w procesie nawęglania lub nakrzemiania [114, 119, 126]:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot \frac{S}{V} \cdot (c_n - c). \tag{34}$$

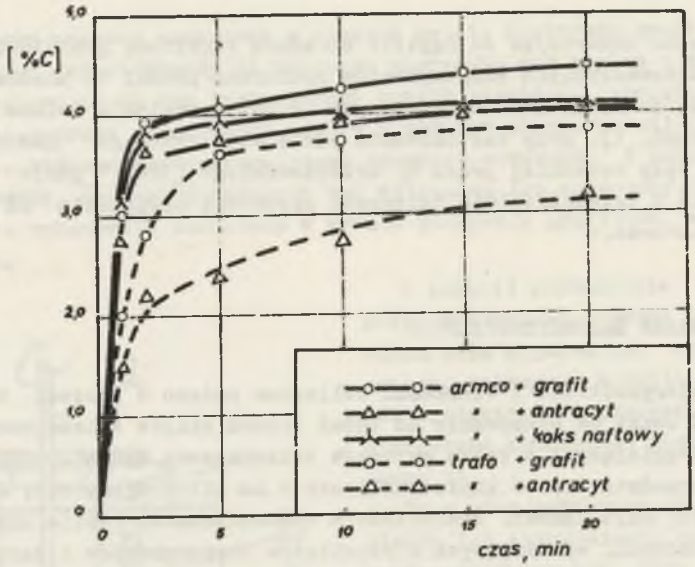
Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu:

$$\ln \frac{c_n - c_o}{c_n - c} = k \cdot \frac{S}{V} \cdot t, \quad \text{skąd:} \tag{35}$$

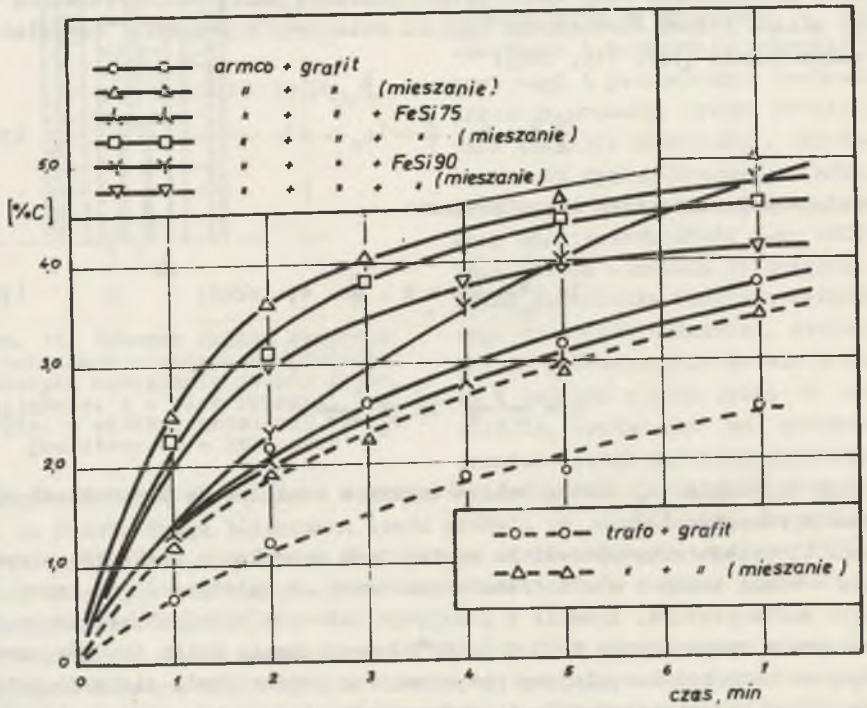
$$k = \frac{V}{S \cdot t} \ln \frac{c_n - c_o}{c_n - c}. \tag{36}$$

Stężenie nasycenia c_n stopu żelaza węglem w analizowanych warunkach obliczono z równania (8).

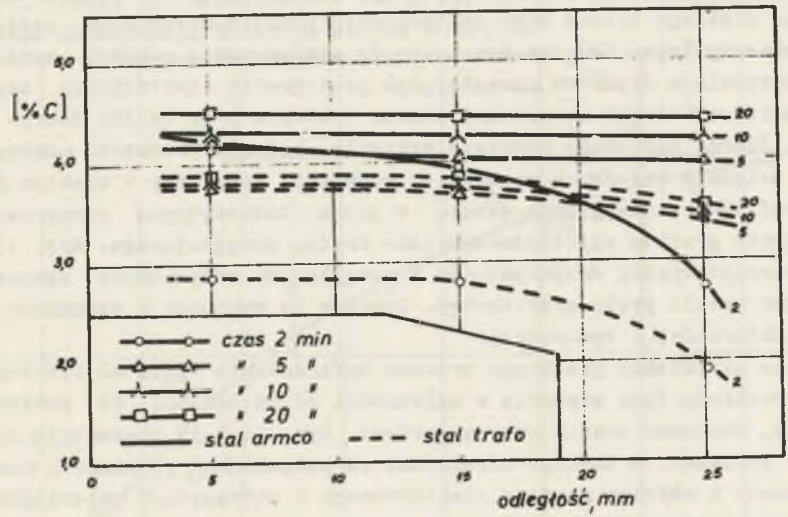
Rys. 12 przedstawia wykreślnie wyniki prób nawęglania ciekłych stopów żelaza - stali armco i stali transformatorowej, w zależności od czasu i rodzaju karburyzatora. Zgodnie z przyjętym zakresem badań eksperymenty te prowadzono w temperaturze 1873 K (1600°C) przy użyciu kilku środków nawęglających. Materiał nawęglający zasypywano na powierzchnię ciekłego metalu, a proces nawęglania metalu i wyrównywania stężenia w całej masie próbki następował w warunkach konwekcji swobodnej. Stosowane czasy pomiaru oraz uzyskane wyniki podano na wykresie.



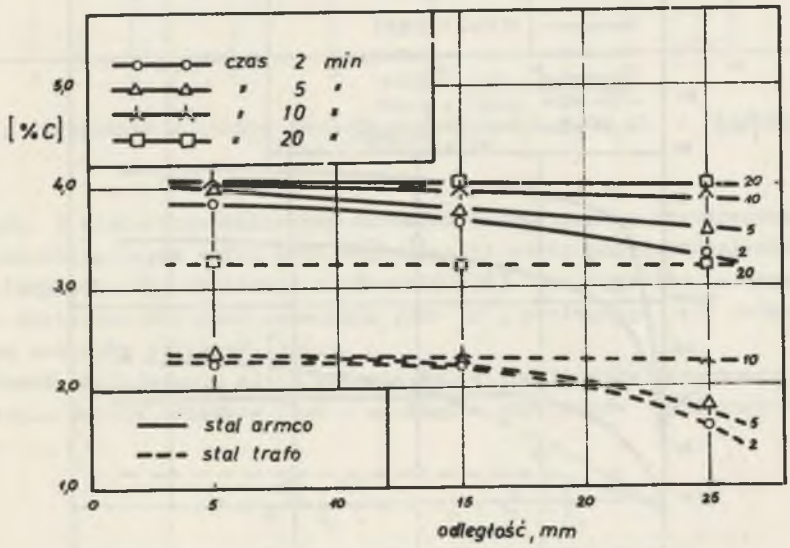
Rys. 12. Wyniki pomiarów nawęglania ciekłych stopów żelaza



Rys. 13. Wyniki pomiarów nawęglania stopów żelaza poprzez zanurzony w kąpieli walec grafitowy



Rys. 14. Zależność stężenia węgla od odległości od powierzchni kontaktu z nawęglaczem i czasu nawęglania

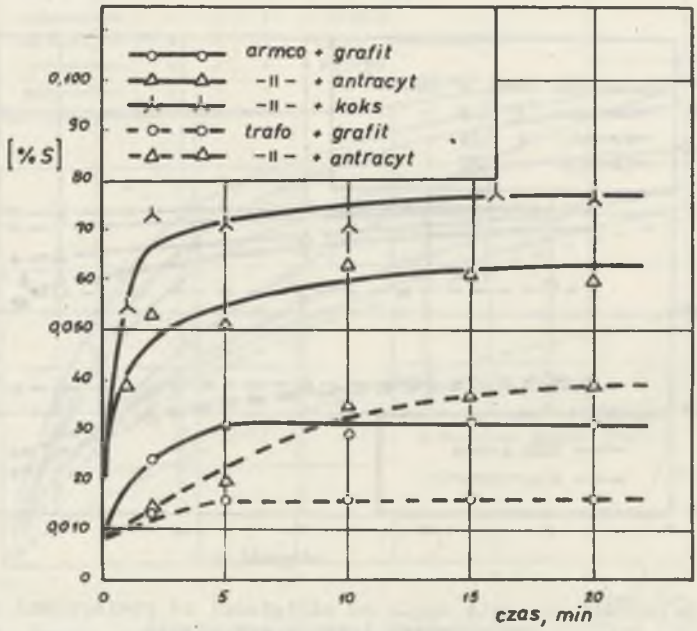


Rys. 15. Zależność stężenia węgla od odległości od powierzchni kontaktu z nawęglaczem i czasu nawęglania

Rys. 13 podaje wyniki pomiarów nawęglania dwóch stopów żelaza (armco i trafo) poprzez zanurzanie w ciekłym metalu prętu grafitowego. Badania nawęglania ciekłego żelaza przy zastosowaniu różnych materiałów nawęglających wykazały (rys. 12), że dla procesów otrzymywania surówek syntetycznych, optymalnym środkiem nawęglającym jest grafit elektrodowy; zapewnia on najmniejszy wzrost zawartości siarki w stopie przy bardzo dobrym nawęglaniu. Biorąc pod uwagę powyższe kryteria, badania procesów nawęglania stopów żelaza w warunkach wymuszonej konwekcji (obracany w ciekłym metalu pręt grafitowy i nawęglanie metalu w piecu indukcyjnym) przeprowadzono przy użyciu grafitu elektrodowego jako środka nawęglającego. Rys. 13 podaje zbiorczo wyniki eksperymentów z nawęglaniem przy pomocy zanurzonego w ciekłym metalu prętu grafitowego. Pomiary te wykonano w warunkach konwekcji naturalnej i wymuszonej.

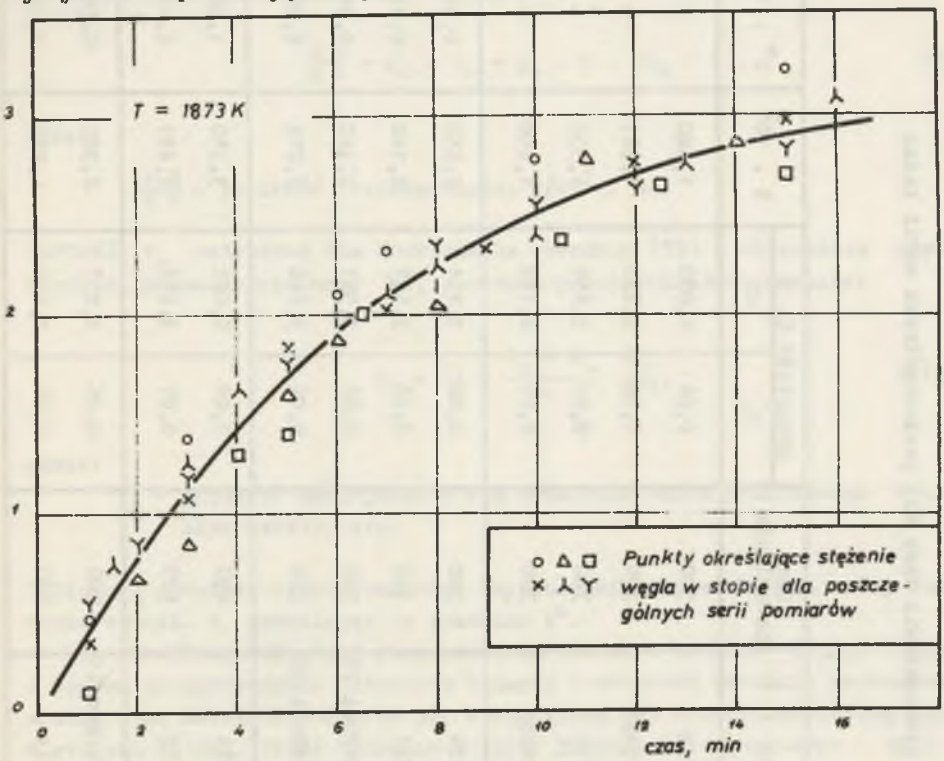
W celu określenia przebiegu procesu dyfundowania węgla do ciekłego metalu i rozkładu jego stężenia w zależności od odległości od powierzchni podziału, dokonano analiz szeregu próbek. Rys. 14 i 15 prezentują rozkład węgla w próbkach, w funkcji odległości od powierzchni podziału i czasu. Próby wykonano z użyciem grafitu elektrodowego i antracytu, materiałów będących efektywnymi karburyzatorami.

Rys. 16 ujmuje wyniki wzrostu zawartości siarki w nawęglonym metalu w zależności od stosowanego karburyzatora i od czasu nawęglania. Natomiast wyniki pomiarów nawęglania stopu żelaza z krzemem (3,0% Si) o niewielkiej



Rys. 16. Wzrost zawartości siarki w procesie nawęglania stopów żelaza

zawartości węgla (0,05% C) w indukcyjnym piecu elektrycznym podano na rysunku 17. Proces ten prowadzono w temperaturze 1873 K, a poszczególne punkty wykresu odpowiadają kolejnym seriom pomiarów.



Rys. 17. Nawęglanie roztworu Fe-C-Si o zawartości 3,0% Si w indukcyjnym piecu elektrycznym

W tabl. 4 zestawiono obliczone wartości współczynnika przenoszenia masy dla poszczególnych serii prób (wykonano 11 serii prób). Wielkość tego współczynnika k obliczono z równania (36). Dla sprawdzenia uzyskanych wyników obliczono wielkość oznaczoną jako k^*, posługując się całkowicie odmienną metodyką obliczeń [34].

Prędkość zmniejszania się promienia walca grafitowego zanurzonego w ciekłym stopie żelaza związana jest z szeregiem parametrów wyjściowych równaniem:

$$Y = \frac{d_o \cdot \Delta G}{4 \cdot G_o \cdot t} = v_r - v_r^2 \cdot \frac{t}{d_o}. \qquad (37)$$

Wartość v_r w granicznym przypadku gdy $t \rightarrow 0$ określa równanie

$$\lim_{t \rightarrow 0} Y = v_r. \qquad (38)$$

TABLICA 4

Obliczone wartości współczynnika przenoszenia masy dla poszczególnych serii badań

Lp.	Warunki nawęglania	Materiały	Czas nawęglania s	Zawartość C, %		$k \cdot 10^2$	$k^* \cdot 10^2$
				C_o	C_1		
1	Nawęglanie poprzez dodatek materiału nawęglającego na powierzchnię ciekłego stopu	Armco + grafit	300	0,06	4,078	1,480	-
		Armco + antracyt	300	0,06	3,753	1,381	-
		Trafo + grafit	300	0,05	3,616	1,330	-
		Trafo + antracyt	300	0,05	2,112	1,250	-
2	Nawęglanie poprzez zanurzoną elektrodę w ciekłym metalu	Armco + grafit	300	0,06	3,151	2,652	0,268
		Trafo + grafit	300	0,05	3,527	2,140	0,753
		Armco+grafit+FeSi 75	300	0,06	3,587	2,340	0,586
		Armco+grafit+FeSi 95	300	0,06	3,656	2,074	0,667
3	Nawęglanie poprzez wirującą elektrodę zanurzoną w metalu	Armco + grafit	420	0,06	5,002	3,350	1,504
		Trafo + grafit	420	0,05	3,612	2,491	0,767
4	Nawęglanie w piecu indukcyjnym przez zanurzony walec grafitowy	Armco+FeSi 75+grafit	900	0,06	3,237	2,305	0,502
		Trafo + grafit	900	0,05	2,840	1,927	0,355

Jeżeli ciałem stałym rozpuszczonym w ciekłym metalu jest materiał o stosunkowo małej rozpuszczalności, to z bilansu materiałowego możemy określić prędkość rozpuszczania

$$\frac{dW}{dt} = \varrho_s \cdot v_r = \varrho_c \cdot k \cdot (c_n - c), \qquad (39)$$

gdzie:

$\frac{dW}{dt}$ - prędkość rozpuszczania, $g/cm^2 \cdot s$.

Wartość v_r potrzebną dla rozwiązania równania (39) i obliczenia współczynnika przenoszenia masy k^*, w sposób prosty określa równanie:

$$v_r = \left(1 - \frac{G_o - G}{G_o}\right) \frac{d_o}{2t}, \qquad (40)$$

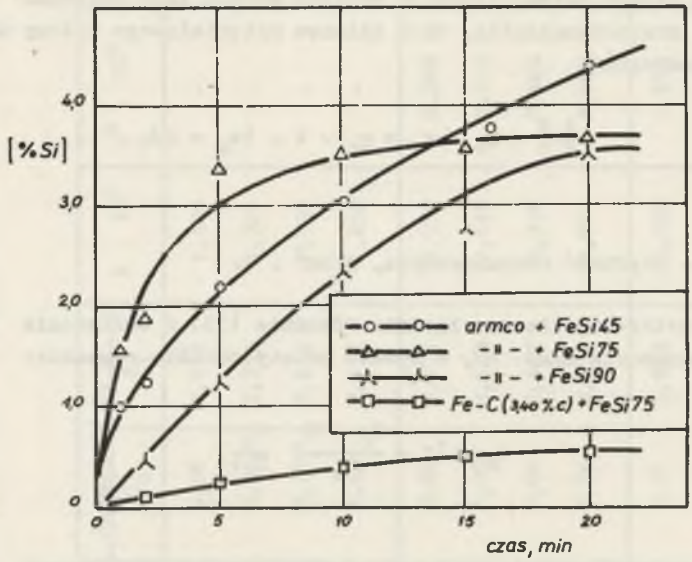
gdzie:

v_r - prędkość zmniejszania się promienia walca grafitowego w ciekłym metalu, m/s.

Obliczone powyższą metodą wartości współczynnika przenoszenia masy zestawiono w tabl. 4, oznaczając je symbolem k^*.

Dla określenia kinetyki rozpuszczania krzemu w żelazie i jego stopach z węglem przeprowadzono dodatkowe badania w czterech seriach. Zastosowano analogiczną metodykę pomiarów jak w badaniach nad rozpuszczalnością węgla w stopach żelaza. Próbę wykonano w piecu Tommana w temperaturze 1873 K (1600°C), gdzie żelazo o masie 150 g roztapiano w tyglu alundowym w atmosferze ochronnej azotu. Po roztopieniu, stosunek górnej powierzchni metalu do jego objętości wynosił 0,40. Do prób tych użyto żelazokrzem o uziarnieniu od 3 do 4 mm. W trzech pierwszych seriach prób nakrzemiano ciekłą stal armco przy pomocy żelazokrzemu zawierającego odpowiednio 45,75 i 95% Si. W każdej serii wykonano po 6 prób. W serii czwartej badano kinetykę rozpuszczania krzemu w ciekłym roztworze Fe-C o zawartości 3,40% C. Nakrzemianie w tej serii prowadzono przy użyciu FeSi75. Wyniki badań nad wprowadzaniem krzemu do ciekłych roztworów żelaza podano na rys. 18.

Dodatkowe badania zjawisk nakrzemiania wykonano w indukcyjnym piecu elektrycznym o pojemności 15 i 50 kg, wprowadzając krzem na powierzchnię ciekłego metalu. Pomiary wstępne potrzebne dla ustalenia zakresu i metodyki badań wykazały jednoznacznie, że optymalną technologią dla otrzymania surówki syntetycznej w piecu indukcyjnym jest wprowadzenie krzemu do ciekłego stopu żelaza przed jego nawęglaniem. Kolejność ta pozwala na odtlenienie metalu przez wprowadzone FeSi i uzupełnienie stężenia krzemu w stopie do wymaganego poziomu; sprzyja to również późniejszemu nawęglaniu



Rys. 18. Wyniki badań wprowadzania krzemu do ciekłych roztworów żelaza

stopu, które przebiega bez zakłóceń wywołanych utlenianiem węgla. Silne elektromagnetyczne mieszanie kąpieli w piecu indukcyjnym (rozpuszczanie w warunkach konwekcji wymuszonej) powoduje, że dodatek żelazokrzemu zostaje całkowicie przyswojony przez kąpiel metalową w czasie 2 min. Stopień wykorzystania dodawanego krzemu wahał się w granicach 80-90%.

W tabl. 5 podano wyliczony współczynnik przenoszenia masy dla krzemu w procesie nakrzemiania stopów żelaza przez dodatek żelazokrzemu na powierzchnię ciekłego stopu w warunkach konwekcji naturalnej.

TABLICA 5

Współczynnik przenoszenia masy dla krzemu w procesie nakrzemiania stopów żelaza

Warunki nakrzemiania	Czas nakrzemiania s	Współczynnik przenoszenia masy k, mm/s
Armco + FeSi 45	600	$2,267 \cdot 10^{-4}$
Armco + FeSi 75	300	$3,100 \cdot 10^{-4}$
Armco + FeSi 95	300	$1,463 \cdot 10^{-4}$
Roztwór Fe-C (3,40% C) + FeSi 75	600	$2,542 \cdot 10^{-5}$

W trakcie prowadzonych eksperymentów nawęglania i nakrzemiania stopów żelaza każdy pomiar powtarzano pięciokrotnie. Unikano w ten sposób błędów przypadkowych stwierdzając równocześnie dużą odtwarzalność uzyskiwanych wyników. W tabl. 6 podano zależność współczynnika k w procesie nawęglania od czasu. Współczynnik ten w całym zakresie pomiarowym wykazuje stałość i nie zależy od czasu. Zależy on natomiast w znacznym stopniu od warunków procesu nawęglania oraz od rodzaju nawęglanego stopu. Wartość k rośnie wraz ze wzrostem intensywności mieszania kąpieli metalowej, jest ona również większa dla stopu o niskiej zawartości Si.

TABLICA 6

Zależność współczynnika przenoszenia masy k od czasu, w procesie nawęglania stopów żelaza

Warunki nawęglania		Współczynnik przenoszenia masy k . 10^2, cm/s						
		czas, sek						
		60	120	180	240	300	360	420
armco+grafit	nawęglanie na powierzchni	1,58	1,25	1,44	-	1,65	-	1,50
	nawęglanie z zanurzeniem	-	2,67	2,72	2,60	2,60	-	-
	nawęglanie z mieszaniem	3,25	3,33	3,47	3,39	3,28	-	-
trafo+grafit	nawęglanie na powierzchni	1,25	-	1,27	1,40	1,37	-	1,33
	nawęglanie z zanurzeniem	2,08	1,67	2,33	2,10	2,18	-	-
	nawęglanie z mieszaniem	2,50	2,92	-	2,39	2,45	-	-

Określono również błąd popełniony w warunkach eksperymentu. W odczycie temperatury różnica wynosiła 10 deg co stanowiło 0,63% wartości odczytu i 1% zakresu pomiarowego. Stosowany do badań materiał (stal armco i trafo) zawierały szereg domieszek zmieniających graniczną rozpuszczalność węgla w roztworze. Posługując się zależnością F. Neumana i H. Schencka 19 określono poprawkę. W warunkach eksperymentu określona poprawka wyniosła około $\Delta[\% C] = -0,02\%$ i ze względu na znikomą wartość pominięta w dalszych obliczeniach. Błąd czasu pobierania prób do analizy chemicznej nie przekraczał $\pm$ 3 sek a błędy analizy omówiono w rozdziale 4 w trakcie omawiania metodyki pomiarów. Wartości współczynnika przenoszenia masy k obarczone są błędem nie przekraczającym 15% wykazując jednocześnie dużą powtarzalność dla kolejnych serii prowadzonych eksperymentów.

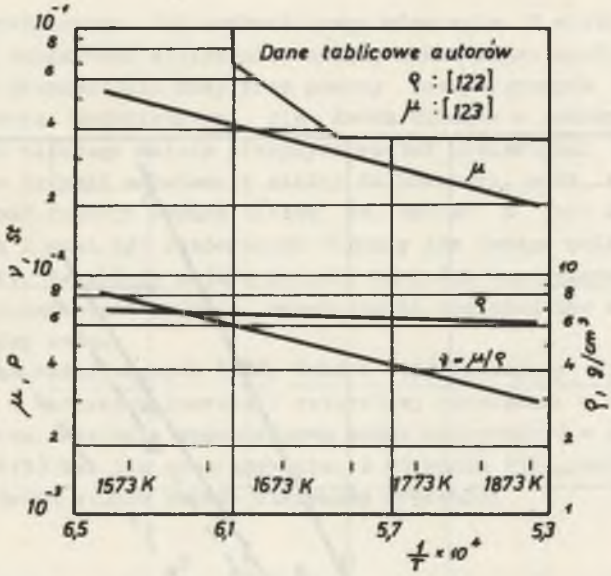
6. ANALIZA UZYSKANYCH WYNIKÓW BADAŃ

Prowadzone pomiary wstępne, badania laboratoryjne oraz wytopy doświadczalne w elektrycznym piecu indukcyjnym dały obszerny materiał dla opracowania optymalnej technologii, doboru wsadu, stosowania środków nawęglających oraz doboru gatunku żelazokrzemu. Wykazano, że najlepszym środkiem nawęglającym dla analizowanego procesu jest grafit elektrodowy. Stosowany w próbach w warunkach konwekcji wymuszonej jak i naturalnej pozwalał na osiągnięcie najwyższych prędkości nawęglania (rys.12) niezależnie od składu chemicznego walców grafitowych (elektrody) oraz regulacji porowatości są momentami podkreślającymi celowość ich wyboru i stosowania.

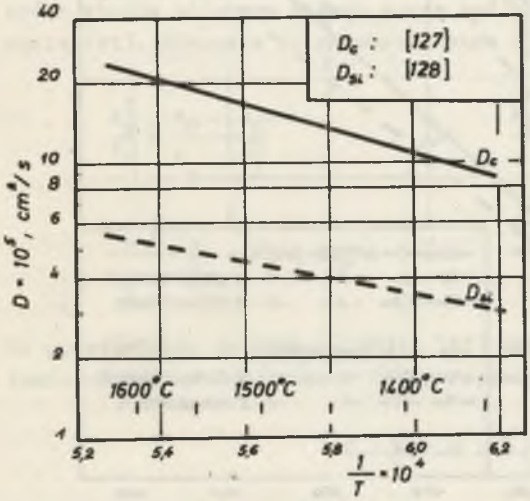
Szczególnie ważnym zagadnieniem jest możliwość uniknięcia wprowadzania w procesie nawęglania ciekłego żelaza domieszek szkodliwych, pochodzących z tworzywa nawęglającego. W pracy przebadano wzrost zawartości siarki w stopie w wyniku jego nawęglania. Znaczne ilości siarki wprowadzane przez koks naftowy lub pakowy uniemożliwiają stosowanie tych tworzyw dla procesu nawęglania. Analizując wyniki przedstawione na rys. 16 stwierdzono, że wzrost zawartości siarki w ciekłym metalu jest 2,5 razy mniejszy przy nawęglaniu żelaza armco grafitem elektrodowym w porównaniu z nawęglaniem koksem. Dla procesu nawęglania stopu Fe-C-Si i stężeniu Si wynoszącym około 3,0% proporcje są podobne. Zadowalające wyniki osiągnięto również,stosując w procesie nawęglania antracyt.

Dla otrzymania surówki syntetycznej koniecznym jest skorygowanie stężenia krzemu w kąpieli metalowej dla osiągnięcia zadowalającego składu chemicznego metalu. Stosowanie do wsadu wyjściowego odpadów stali transformatorowej zapewnia uzyskanie, po roztopieniu, stopu żelaza z krzemem a dodatek żelazokrzemu do kąpieli traktowano jako czynność uzupełniającą. Już badania wstępne wykazały, że najlepsze wyniki daje wprowadzenie krzemu przed procesem nawęglania. Dodawany FeSi odtlenia bowiem metal, co jest szczególnie ważne przy stosowaniu silnie utlenionego wsadu niskowęglowego. Optymalne wyniki uzyskano stosując żelazokrzem FeSi75, co potwierdza wyniki wcześniejszych badań prowadzonych uprzednio przez autora i publikowanymi w sprawozdaniu [133]. Przy stosowaniu FeSi75 uzyskano najwyższą prędkość nakrzemiania, a otrzymany dla podanych warunków współczynnik przenoszenia masy wynosił $k = 3,10 \cdot 10^{-4}$ cm/s.

Dla uzyskania pełnego obrazu zjawisk zachodzących w trakcie nawęglania i nakrzemiania ciekłych stopów żelaza opracowano szereg zależności liczbowych i graficznych na podstawie uzyskanych w trakcie eksperymentów wyników. Uzyskane wyniki porównano z danymi literaturowymi, np. [116,117,118, 119, 120]. Na rys. 19 podano podstawowe dane fizykochemiczne stopu Fe-C-Si o zawartości 3,0% Si wykorzystane w pracy. Ponieważ pomiędzy ciekłym metalem a materiałem nawęglającym znajduje się warstwa stopu nasyconego węglem, te dane fizykochemiczne dotyczą stanu nasycenia. Na rys. 20 podano zależność współczynnika dyfuzji węgla i krzemu od odwrotności temperatury



Rys. 19. Dane fizykochemiczne stopów żelaza Fe-C-Si, w których węgiel znajduje się w stanie nasycenia w obecności 3,0% Si

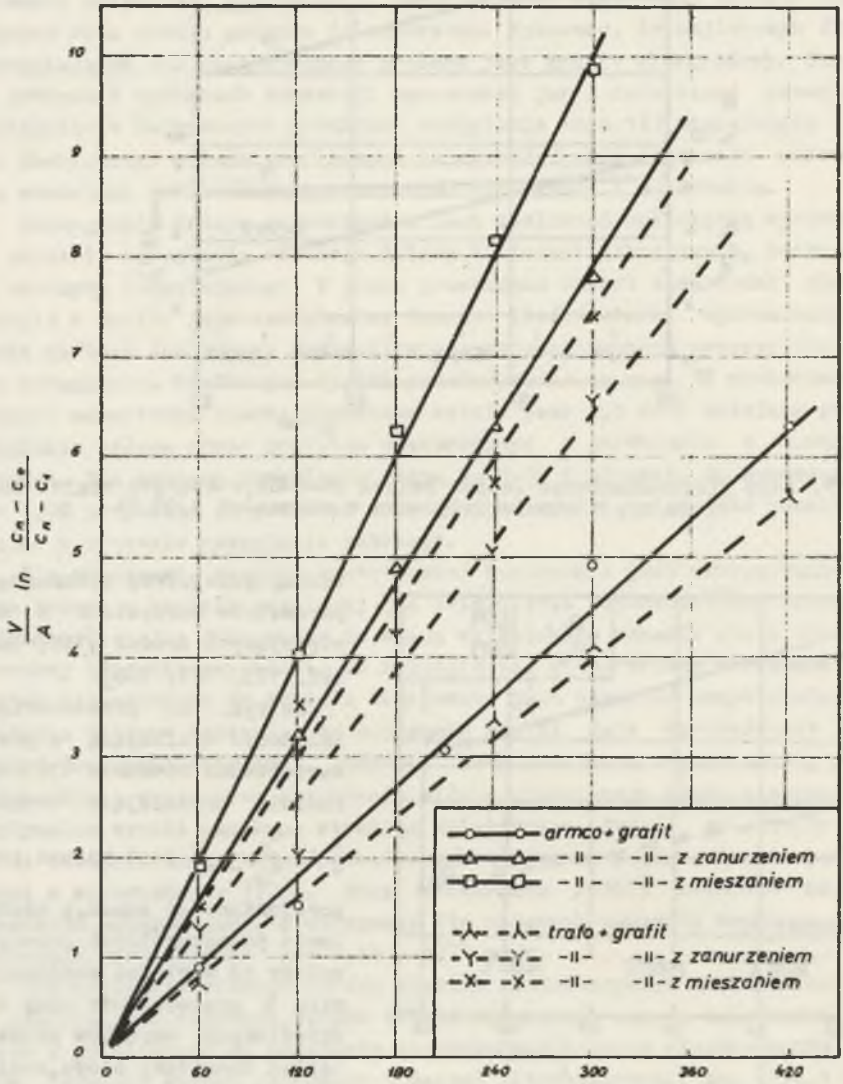


Rys.20. Współczynnik dyfuzji węgla w rozrworze Fe-C-Si (3,0% Si) i krzemu w roztworze nasyconym węglem

bezwzględnej. Przy doborze tych parametrów korzystano z następujących źródeł [119, 120, 122, 123, 127, 128].

Na rys. 21 przedstawiono zależność wynikającą z przekształcenia równania (35). Wyrażenie określające rzędną $\frac{V}{S} \ln \frac{c_n - c_o}{c_n - c_1}$ jest wprost proporcjonalne do czasu, a nachylenie poszczególnych prostych zależy od wartości współczynnika k przenoszenia masy dla określonych warunków procesu (skład chemiczny stopu, rodzaj materiału nawęglającego, sposób nawęglania).

W większości przypadków spotykanych w praktyce metalurgicznej mamy do czynienia z przenikaniem masy w obecności konwekcyjnego ruchu ciekłego metalu lub z obecnością strumienia ciekłego metalu w wyni-



Rys. 21. Graficzny obraz równania $\frac{V}{A} \ln \frac{c_n - c_o}{c_n - c_1} = kt$ dla różnych warunków procesu nawęglania

ku elektromagnetycznego lub mechanicznego mieszania. W wielu przypadkach te trudne dla dokładnego obliczenia układy można łatwo analizować i znaleźć wartości przenoszenia masy przy pomocy bezwymiarowych zależności w oparciu o teorię podobieństwa. Dla dwóch układów o podobnej geometrii, gdzie strumień ciekłego metalu przepływa wzdłuż powierzchni stałej powodując zjawisko dyfuzji substancji stałej do roztworu, może on być opisany przez wartość funkcji będącą liczbą Re. Wymiar L jest długością charakterystyczną i musi być każdorazowo dobrany dla danego układu. Doświadczenia wykazały, że układy mające te same wartości bezwymiarowych współczynników są dynamicznie podobne, nawet jeżeli poszczególne czynniki różnią się pomiędzy sobą.

Układ równań różniczkowych (17), (18) i (19) opisujący zjawisko przenoszenia masy w warunkach konwekcji naturalnej rozwiązano w oparciu o teorię podobieństwa. Kryteria podobieństwa można wyprowadzić w oparciu o równania (18) i (19) bez ich rozwiązywania. Z równania (18),porównując współczynniki dla dwóch stanów układu otrzymamy równanie:

$$\frac{k_u^2}{k_l} = \frac{k_\mu \cdot k_u}{k_\varrho \cdot k_l^2} = k_g \cdot k_{\Delta c}. \tag{41}$$

Równanie to wskazuje, że skale poszczególnych parametrów fizycznych dla dwóch stanów badanego układu muszą być tak dobrane aby spełnione było równanie (41). Równanie to przekształcono do postaci:

$$\frac{k_u^2}{k_l} = \frac{k_\mu \cdot k_u}{k_\varrho \cdot k_l^2} \quad \text{lub} \quad \frac{k_u \cdot k_\varrho \cdot k_l}{k_\mu} = 1, \tag{42}$$

$$\frac{k_\mu \cdot k_u}{k_\varrho \cdot k_l^2} = k_g \cdot k_{\Delta c} \quad \text{lub} \quad \frac{k_g \cdot k_{\Delta c} \cdot k_\varrho \cdot k_l^2}{k_\mu \cdot k_u} = 1. \tag{43}$$

Po podstawieniu do równań (42) i (43) wartości rzeczywistych oraz pomnożeniu równania (43) przez Re otrzymamy:

$$\frac{u \cdot \varrho \cdot L}{\mu} = \frac{u' \cdot \varrho' \cdot L'}{\mu'} = Re, \tag{44}$$

$$\frac{g \cdot \varrho^2 \cdot L^3 \cdot \Delta\varrho}{2} = \frac{g' \cdot \varrho'^2 \cdot L'^3 \cdot \Delta\varrho'}{\mu'^2} = Gr. m. \tag{45}$$

Z równania (19) otrzymujemy równość skal poszczególnych parametrów fizycznych:

$$\frac{k_u \cdot k_c}{k_1} = k_D \frac{k_c}{k_1^2}, \tag{46}$$

Stąd:

$$\frac{k_u \cdot k_1}{k_D} = 1. \tag{47}$$

Po podstawieniu wartości rzeczywistych otrzymamy:

$$\frac{k \cdot L}{D} = \frac{k' \cdot L'}{D'} = Sh. \tag{48}$$

Wynika stąd, że omawiane zjawisko, a zatem i badana funkcyjna zależność opisana układem równań różniczkowych (19), (20) i (21) da się przedstawić w postaci zależności pomiędzy trzema kryteriami podobieństwa. Dla wyeliminowania parametru u wprowadzono liczbę $S_c = \frac{Sh}{Re}$.

Uzyskaną zależność w postaci uwikłanej przedstawia równanie:

$$F(Sh, Gr \cdot m, Sc) = 0. \tag{49}$$

Założenia i warunki brzegowe dla badanego układu podano w trakcie omawiania równań (17), (18) i (19) w części teoretycznej.

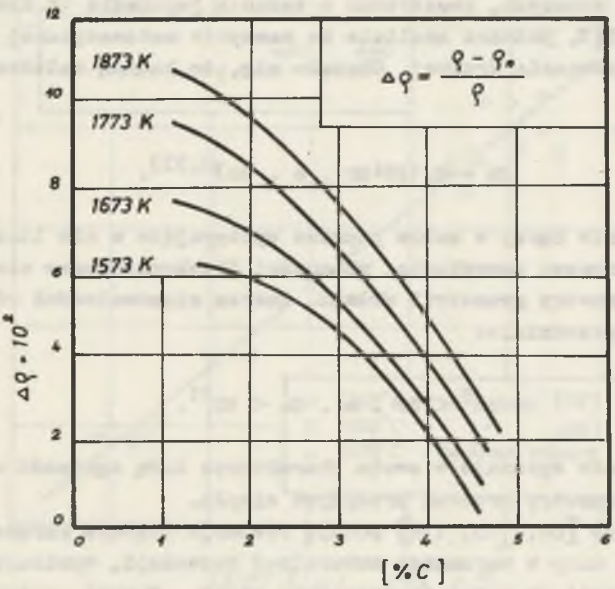
Funkcję wyrażoną równaniem (49) można przedstawić równaniem:

$$Sh = const.(Gr \cdot m \cdot Sc)^a. \tag{50}$$

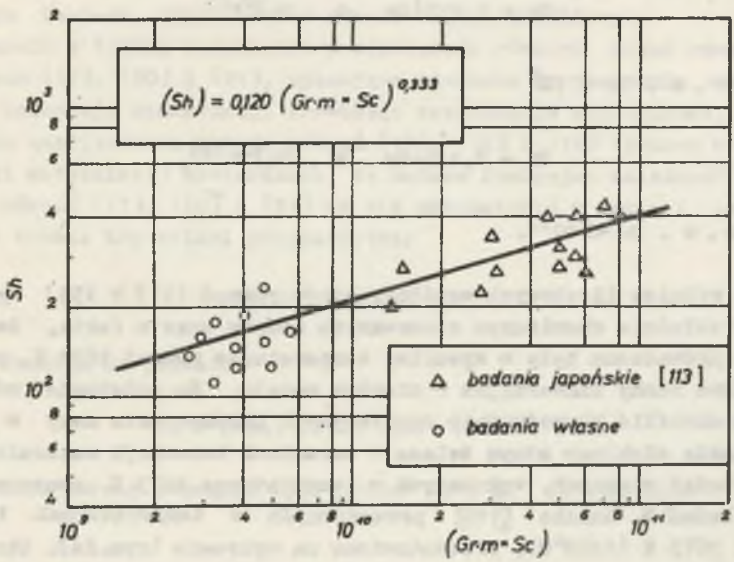
Stałą const i wartość a wyznaczono w oparciu o przeprowadzone doświadczenia.

Do obliczenia liczby Grashoffa istotnej dla opisu procesów przenoszenia masy sporządzono wykres zależności $\Delta\varrho$ od procentowej zawartości węgla w stopie żelaza, zawierającym 3,0% Si - rys. 22. Wielkość $\Delta\varrho$ oznacza zmianę gęstości ciekłego metalu w procesie nawęglania, a dla prowadzonych obliczeń wyliczono ją w zależności $\Delta\varrho = (\varrho - \varrho_n)/\varrho$. Poszczególne krzywe na tym rysunku określają zmianę parametru $\Delta\varrho$ w zakresie temperatur od 1573 K do 1873 K (1300-1600°C), przy zmianie stężenia węgla w ciekłym metalu.

Po wyliczeniu bezwymiarowych liczb Sherwooda, Grashoffa oraz Schmidta dla procesów nawęglania ciekłych stopów żelaza w warunkach naturalnej konwekcji (nawęglanie poprzez powierzchnię podziału oraz walcem grafitowym zanurzonym w ciekłym stopie) sporządzono wykres, rys. 23, na którym w skali logarytmicznej przedstawiono zależność liczby Sherwooda od iloczynu Gr . m . Sc.



Rys. 22. Zależność pomiędzy $\Delta\varrho$ a stężeniem węgla w stopach żelaza



Rys. 23. Bezwymiarowa zależność dla procesu rozpuszczania walca grafitowego w roztworze Fe-C-Si w warunkach konwekcji naturalnej

Wyniki badań własnych, poszerzono o badania japońskie (K.Kosaka, M.Minowa - [113, 119]), poddano analizie na maszynie matematycznej dla uzyskania parametrów równania krzywej. Okazało się, że badaną zależność wyraża równanie:

$$Sh = 0,120(Gr \cdot m \cdot Sc)^{0,333}. \qquad (51)$$

Otrzymane równanie łączy w sobie poprzez występujące w nim liczby Sh, Gr m i Sc, warunki procesu nawęglania, własności fizykochemiczne ciekłego stopu żelaza i parametry geometrii układu. Zakres stosowalności równania (51) zawarty jest w przedziale:

$$10^9 < Gr \cdot m \cdot Sc < 10^{11}.$$

Otrzymane równanie wykazuje w swoim charakterze dużą zgodność z równaniami wiążącymi parametry procesu przepływu ciepła.

Szereg autorów [80, 113, 118] podaje równanie wiążące parametry procesu przenoszenia masy w warunkach naturalnej konwekcji, wynikające z bezpośrednich analogii do procesów przepływu ciepła. W myśl podobnych założeń można uzyskać równania pozwalające znaleźć wartość Sh w funkcji Gr. m i Sc. Proponowane równania odnoszą się do dwóch zakresów iloczynu Gr.m.Sc, tj.

$$Sh = 0,555(Gr \cdot m \cdot Sc)^{0,25}, \qquad (52)$$

dla $10^4 < Gr \cdot m \cdot Sc < 10^8$

i

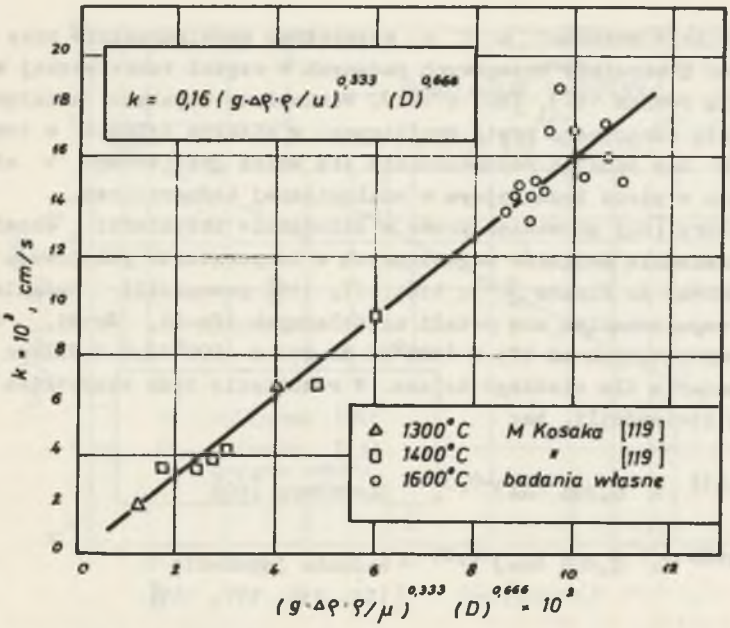
$$Sh = 0,129(Gr \cdot m \cdot Sc)^{0,333}, \qquad (53)$$

dla $10^8 < Gr \cdot m \cdot Sc < 10^{12}$.

Niewielkie różnice liczbowych współczynników równań (51) i (53) wynikają z różnic w składzie chemicznym stosowanych stopów oraz z faktu, że badania własne prowadzone były w wysokiej temperaturze równej 1873 K, powodującej znaczne ruchy konwekcyjne w ciekłym metalu. Na podstawie równania (51) można określić bezpośrednio współczynnik przenoszenia masy w procesie nawęglania ciekłego stopu żelaza w warunkach konwekcji naturalnej.

Wyniki badań własnych, wykonanych w temperaturze 1873 K poszerzono o rezultaty badań M. Kosaka [119] prowadzonych w temperaturach 1573 K (1300°C) i 1673 K (1400°C), przedstawiono na wykresie (rys.24). Otrzymano krzywą o równaniu:

$$k = 0,16(g \cdot \Delta\varrho \cdot \varrho / \mu)^{0,333} \cdot D^{0,666}, \qquad (54)$$



Rys. 24. Wyniki badań dla procesu rozpuszczania walca grafitowego w roztworach Fe-C-Si, prowadzonych w warunkach konwekcji naturalnej

które pozwala określić współczynnik przenoszenia masy dla procesu nawęglania stopu Fe-C-Si, zanurzonym w metalu walcem grafitowym.

W oparciu o teorię podobieństwa rozwiązano również układ równań różniczkowych (17), (20) i (21), opisujący zjawiska przenoszenia masy w warunkach konwekcji wymuszonej. Prowadząc rozumowanie analogiczne, jak w przypadku analizowania układu równań (17), (18) i (19) (proces w warunkach konwekcji naturalnej) stwierdzono, że badana funkcyjna zależność opisana układem równań (17), (20) i (21) da się przedstawić w postaci zależności pomiędzy trzema kryteriami podobieństwa:

$$F(Sh, Sc, Re) = 0. \tag{55}$$

Szukana funkcja ma postać:

$$Sh = f(Sc, Re) = const \cdot Sc^{a} \cdot Re^{b}. \tag{56}$$

Dzieląc obie strony równania (56) przez Sc . Re otrzymujemy:

$$\frac{Sh}{Sc \cdot Re} = St = const \cdot Sc^{a-1} \cdot Re^{b-1} = const \cdot Sc^{m} \cdot Re^{n}. \tag{57}$$

Stałą const. oraz wartości m i n wyznaczono doświadczalnie przy zachowaniu założeń i warunków brzegowych podanych w części teoretycznej w trakcie omawiania równań (17), (20) i (21). Warunki te uzyskano badając rozpuszczanie się obracanego pręta grafitowego w ciekłym żelazie w temperaturze 1873 K lub badając rozpuszczanie się walca grafitowego w ciekłym stopie żelaza w piecu indukcyjnym w analogicznej temperaturze.

M. Eisenberg [80] prowadząc prace w dziedzinie inżynierii chemicznej badał rozpuszczanie związków organicznych w temperaturze pokojowej. M.Kosaka, S. Minowa, A. Hirata [113, 116, 117, 119] prowadzili badania nad wzajemnym rozpuszczaniem się metali nieżelaznych (Cu-Bi, Zn-Bi, Cu-Pb, Ni-Pb) w temperaturach od 573 K (300°C) do 873 K (600°C),R.G.Ollson [114] prowadził badania dla ciekłego żelaza. W rezultacie tych wszystkich badań, ich autorzy stwierdzili, że:

$$(St)\,(Sc)^{0,644} = 0,791\,(Re)^{-0,3}, \quad \text{Eisenberg [80]} \tag{58}$$

$$(St)\,(Sc)^{0,666} = 0,065\,(Re)^{-0,25} \quad \text{badania japońskie [113, 116, 117, 119]} \tag{59}$$

Wyniki badań własnych przedstawiono na rys. 25, gdzie w skali lagorytmicznej podano zależność iloczynu $(St)\,(Sc)^{0,666}$ od liczby Reynoldsa (Re). Po opracowaniu danych eksperymentalnych uzyskano równanie:

$$\left(\frac{k}{u}\right)\left(\frac{\mu}{\varrho \cdot D}\right)^{0,666} = 0,110(Re)^{-0,3}, \tag{60}$$

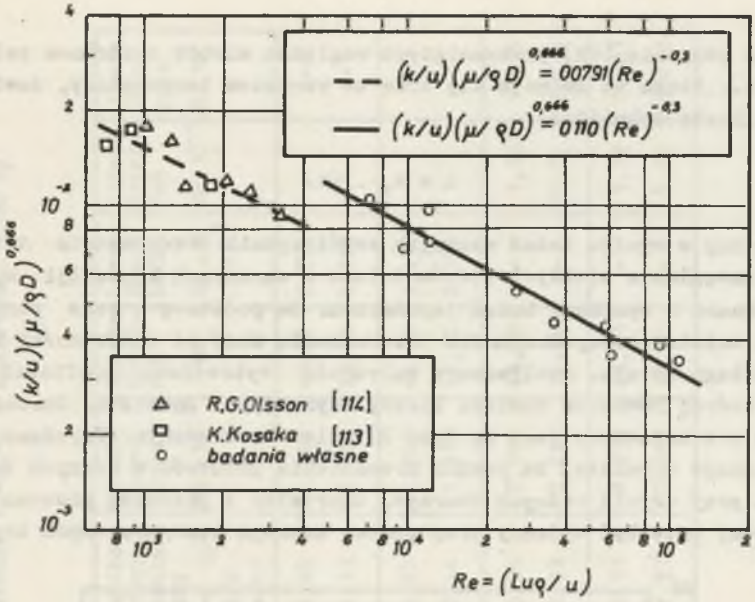
którego graficznym obrazem jest krzywa podana na wykresie.
Dla porównania wyników badań własnych z danymi literaturowymi na rys. 25 naniesiono dane R.G. Ollsona [114] oraz K. Kosaki [113]. Różnice wyliczonych parametrów równań wynikają z odmiennych warunków procesu.
Zakładając T = const (zgodnie z warunkami badań eksperymentalnych prowadzonych w T = const = 1873 K), a tym samym - stałość liczby Schmidta,uzyskane równanie (60) przyjmie postać zapisaną ogólnie formę:

$$St = \frac{k}{u} = A(Re)^{-a}, \tag{61}$$

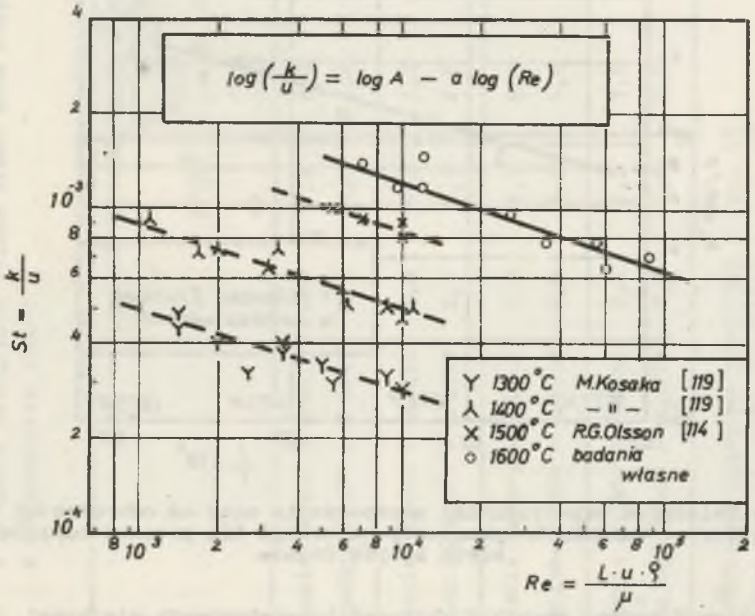
po zlogarytmowaniu otrzymamy

$$\lg\left(\frac{k}{u}\right) = \lg A - a \lg(Re). \tag{62}$$

Rys. 26 podaje zależność liczby Stantona (St) od liczby Reynoldsa (Re) dla badań własnych oraz rezultatów badań R.G. Ollsona i M. Kosaki.We współrzędnych logarytmicznych uzyskujemy szereg prostych, sprawdzających ogól-



Rys. 25. Zależność bezwymiarowych współczynników dla procesu rozpuszczania walca grafitowego w roztworze Fe-C-Si w warunkach konwekcji wymuszonej

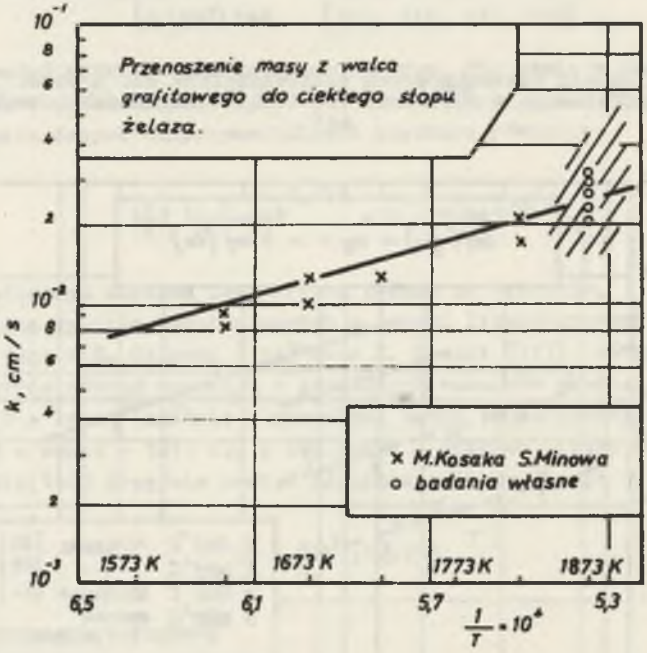


Rys. 26. Zależność liczb St i Re dla procesu rozpuszczania walca grafitowego w roztworach Fe-C-Si w warunkach konwekcji wymuszonej

ną postać równania (62) przesuniętych względem siebie o odcinek zależny od stałej A. Stała ta zmienia się wraz ze wzrostem temperatury, zawierając w sobie liczbę Schmidta:

$$A = A_1 \cdot Sc. \qquad (63)$$

Wyliczony w wyniku badań własnych współczynnik przenoszenia masy dla procesu nawęglania ciekłych stopów żelaza w warunkach konwekcji wymuszonej porównano z wynikami badań japońskich. Za podstawę tego porównania przyjęto zależność współczynnika przenoszenia masy od odwrotności temperatury ciekłego metalu. Analizowana zależność wykreślona graficznie jest krzywą, której równanie zawiera liczby Reynoldsa i Schmidta. Obszar badań własnych przedstawiony jest na rys. 27 polem kreskowanym. Uzyskana zależność wskazuje wyraźnie, że pomimo prowadzenia procesów w różnych temperaturach i przy użyciu różnych tworzyw, charakter i przebieg procesu przenoszenia masy może być opisany przy pomocy szeregu bezwymiarowych kryteriów.



Rys. 27. Zależność współczynnika przenoszenia masy od odwrotności temperatury roztworu w warunkach wymuszonej konwekcji dla procesu nawęglania ciekłych stopów żelaza

W tablicy 7 podano przykład obliczeń bezwymiarowych wielkości wynikających z warunków przebiegu eksperymentów oraz uzyskanych wyników. Uwzględniono tu zarówno próby prowadzone w warunkach konwekcji naturalnej jak i wymuszonej. Jednocześnie przedstawiono wartości dla dwóch badanych stopów

TABLICA 7

Przykłady obliczeń bezwymiarowych wielkości uzyskanych dla poszczególnych serii badań w procesie nawęglania żelaza armco oraz nawęglania roztworu Fe-Si-C o zawartości 3,0% Si w temperaturze 1600°C

		Lepkość $\cdot 10^3$ P +	Gęstość g/cm^3 ++	Zmiana gęstości roztworu $\cdot 10^2$ +++	Współcz. dyfuzji $D \cdot 10^5$ cm^2/s ++++	Współcz. przenoszenia masy $k \cdot 10^2$ cm/s +++++	Liczba Sherwooda $Sh \cdot 10^{-2}$	Liczba Schmidta Sc	Liczba Grashoffa $Gr \cdot m \cdot 10^{-8}$	Liczba Reynoldsa $Re \cdot 10^{-4}$	Liczba Stantona $St \cdot 10^4$
Nawęglanie na powierzchni	armco + grafit	2,0	6,2	4,6	7,2	1,48	1,321	44,80	2,775	-	-
	trafo + grafit	2,5	6,0	6,4	22,4	1,33	1,187	18,60	2,314	-	-
Nawęglanie z zanurzeniem	armco + grafit	2,0	6,2	5,7	7,2	2,65	2,368	44,80	3,438	-	-
	trafo + grafit	2,5	6,0	6,6	22,4	2,14	1,910	18,60	2,368	-	-
Nawęglanie z mieszaniem	armco + grafit	2,0	6,2	2,0	7,2	3,35	2,991	44,80	-	1,24	16,75
	trafo + grafit	2,5	6,0	6,0	22,4	2,49	2,224	18,60	-	96,0	12,45
Nawęglanie w piecu indukcyjnym	armco + grafit	2,0	6,2	7,0	7,2	2,30	8,232	44,80	-	5,76	7,683
	trafo + grafit	2,5	6,0	8,0	22,4	1,93	7,097	18,60	-	5,94	6,423

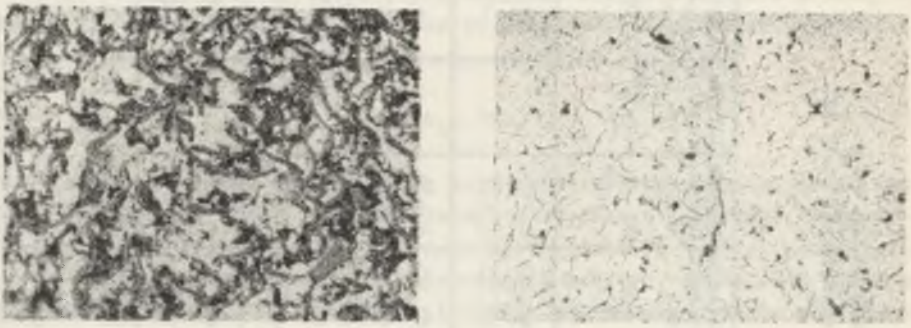
\+ Wartości liczbowe określono z rys. 19

++ Wartości liczbowe określono z rys. 19

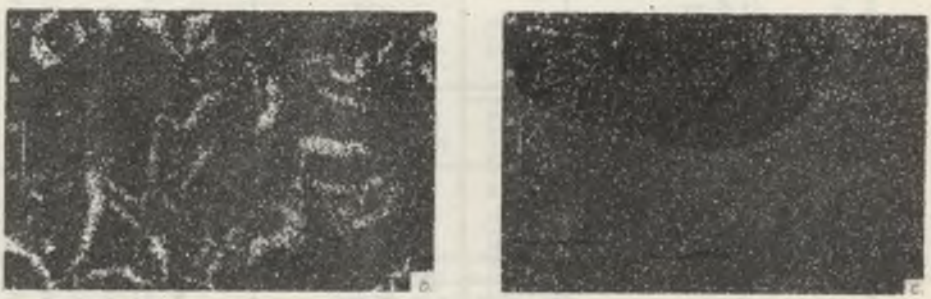
+++ Zmianę gęstości stopu określono posługując się skonstruowanym wykresem, rys. 22

++++ Współczynnik dyfuzji w roztworze Fe-C-Si określono z wykresu, rys. 20, natomiast dla roztworu Fe-C z 6

+++++ Współczynnik k obliczono z danych eksperymentalnych.



Rys. 28. Struktura surówki syntetycznej otrzymanej przez nawęglenie i nakrzemienie ciekłego żelaza w indukcyjnym piecu elektrycznym

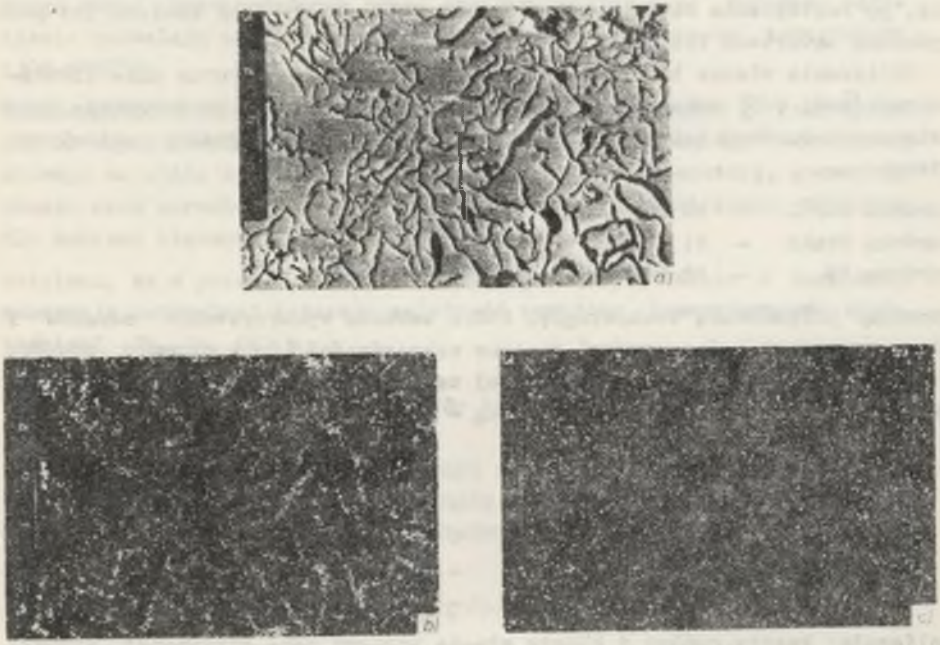


Rys. 29. Struktura oraz rozmieszczenie węgla i krzemu przy powierzchni próbki. Roztwór żelaza z krzemem (3,0% Si) nawęglano w temperaturze 1600°C przez dodatek materiału nawęglającego na powierzchnię ciekłego metalu

a - COMPO 1000x, b - Rtg C 1000x, c - Rtg Si 1000x

żelaza (stali armco i trafo). Dane fizykochemiczne dla obliczeń przyjęto z literatury, podając indeks autorów.

Dla uzyskania obrazu struktury otrzymanego stopu oraz rozkładu węgla i krzemu wykonano szereg analiz, posługując się mikroskopem świetlnym i mikroanalizatorem f-my JEOL JXA-50A. Rys. 28 podaje obraz struktury surówki syntetycznej ujawnionej w mikroskopie świetlnym typu Me2 Reichert. Stop otrzymano drogą nawęglania i nakrzemiania ciekłego żelaza w elektrycznym piecu indukcyjnym. Widoczne są wydzielenia grafitu płatkowego w osnowie ferrytycznej. Dla uzyskania struktury ferrytycznej stosowano wsad metalowy o niskiej zawartości manganu. Rys. 29 podaje obraz struktury oraz rozmieszczenie węgla i krzemu w surówce syntetycznej otrzymanej poprzez nawęglanie roztworu żelaza z krzemem (o zawartości 3,0% Si) dodatkiem materiału nawęglającego na powierzchnię ciekłego metalu. Próbkę tak uzyskanego stopu pobrano w sąsiedztwie powierzchni nawęglania. Rys.30 przedstawia strukturę oraz rozmieszczenie węgla i krzemu w surówce syntetycznej otrzymanej w indukcyjnym piecu elektrycznym poprzez nakrzemianie i nawęglanie ciekłego żelaza w temperaturze 1873 K (1600°C). Widoczna jest zadowalająca równomierność struktury i rozmieszczenie poszczególnych składników roztworu. Węgiel występuje w formie grafitu drobnopłatkowego,a krzem rozmieszczony jest równomiernie w osnowie stopu.



Rys. 30. Struktura oraz rozmieszczenie węgla i krzemu w surówce syntetycznej otrzymanej w indukcyjnym piecu elektrycznym

a - COMPO 1000x, b - Rtg C 1000x, c - Rtg Si 1000x

7. UWAGI KOŃCOWE

Na podstawie przeprowadzonych badań i dokonanych obliczeń i w oparciu o nie, możliwa jest jakościowa i ilościowa ocena zjawisk przenoszenia masy w układach ciekły metal-materiał nawęglający i ciekły metal-żelazokrzem. Ilościowe określenie zachodzących procesów pozwala na opracowanie optymalnej technologii produkowania syntetycznych surówek żelaza.

Warunki wytapiania surówek syntetycznych charakterystyczne dla elektrycznego pieca indukcyjnego pozwalają otrzymać metal o wysokiej jakości, a możliwość regulacji temperatury kąpieli metalowej pozwala na jego przegrzewanie i przetrzymywanie w z góry założonej temperaturze.

Badania laboratoryjne oraz próbne wytopy w elektrycznym piecu indukcyjnym wykazały, że drogą nakrzemiania oraz nawęglania ciekłego stopu żelaza możliwym jest otrzymanie stopów o założonym składzie chemicznym i wymaganych własnościach eksploatacyjnych. Dla otrzymania stopów o strukturze ferrytycznej celowym jest zestawić wsad dla procesu ze złomu lub ze specjalnie dla tego celu przygotowanej niskowęglowej stali konwertorowej zawierającej poniżej 0,20% manganu. Podwójnie korzystny efekt otrzymujemy stosując jako wsad, złom stali transformatorowej: z jednej strony zagospodarujemy odpady o wysokiej (około 3,0% Si) zawartości krzemu, a jednocześnie, po roztopieniu wsadu w piecu indukcyjnym ciekły stop zawiera już podwyższoną zawartość krzemu.

Obliczenia własne bazujące na aktualnym układzie cen oraz dane literaturowe [144, 145] wskazują wyraźnie na dużą opłacalność produkowania syntetycznych surówek żelaza. Ceny surówek syntetycznych, według aktualnego stanu:

surówka Sorel	-	10 035 zł/t	(185 $/t
surówka Ovako	-	11 775 zł/t	(210 $/t)
surówka OB	-	12 225 zł/t	(1370 koron Norw./t).

Stosując proponowaną technologię, która zakłada wykorzystanie odpadów i złomu stalowego można uzyskać znaczne oszczędności. Ceny złomu i odpadów stali kształtują się w chwili obecnej na poziomie: złom niskostopowy, niskowęglowy (K 3) w kawałkach do 35 kg - 2180 zł/t stal transformatorowa w gatunkach BS

na stalowni huty im. Lenina	- 3026 zł/t
we wlewkach według cennika	- 4820 zł/t
złom według cennika	- 2130 zł/t
wlewki nieodlane	- 1451 zł/t
skrzepy	- 942 zł/t.

Doliczając koszty ogólne i koszty własne procesu cena otrzymanej surówki syntetycznej nie przekroczy połowy ceny importowej (należy zaznaczyć, że import pokrywany jest w dewizach). W warunkach krajowych możliwe jest uzyskanie surówki syntetycznej o wysokich parametrach jakościowych i przy

niskim koszcie wytwarzania, stosując jako wsad świeżoną w konwertorze tlenowym surówkę przeróbczą, odpady stali transformatorowej i niskowęglowej.

Procesy otrzymywania surówek syntetycznych można prowadzić zarówno w piecach o wyłożeniu kwaśnym jak i zasadowym. W przypadku konieczności produkowania stopu o niskiej zawartości siarki i fosforu, stosowanie pieca o wyłożeniu zasadowym pozwala na rafinację metalu pod żużlem zasadowym dla obniżenia zawartości siarki i fosforu.

W ostatnich latach gospodarka narodowa charakteryzuje się rosnącym zapotrzebowaniem na surówki specjalne. Trend ten będzie utrzymywał się nadal. Roczne zapotrzebowanie rośnie od około 20 tys. ton w roku 1976 do około 50 tys. ton w roku 1978 i około 70 tys. ton w roku 1980. Związane z dotychczasowym importem surówek specjalnych rosnące wydatki dewizowe stanowią znaczne obciążenie dla gospodarki narodowej i wywołują potrzeby zastosowania nowej technologii otrzymywania syntetycznych surówek żelaza.

8. WNIOSKI

1. Stwierdzono, że szybkość procesu nawęglania i nakrzemiania stopów żelaza rośnie wraz ze wzrostem temperatury i intensywności mieszania ciekłego stopu. Przeprowadzone prace eksperymentalne oraz wykonane obliczenia pozwalają na ilościową ocenę procesu w zakresie temperatury 1300-1600°C.
2. Współczynnik przenoszenia masy k w procesie nawęglania i nakrzemiania ciekłych stopów żelaza nie zależy od czasu. Dla danego roztworu zachowuje on stałą wartość przy zachowaniu stałej temperatury, geometrii układu oraz warunków przebiegu procesu. Badania i obliczenia wykonano dla zakresu stężenia węgla w żelazie od 0 do 4,0%.
3. Ustalono, że w procesie nawęglania ciekłych stopów żelaza w warunkach konwekcji naturalnej istnieje zależność pomiędzy bezwymiarowymi wielkościami Sh, Sc, Gr . m

$$Sh = 0{,}120(Gr\ m\ .\ Sc)^{0{,}333}.$$

4. Dla procesu nawęglania ciekłego stopu żelaza w warunkach konwekcji swobodnej, współczynnik przenoszenia masy pomiędzy materiałem nawęglającym a roztworem żelaza może być wyrażony równaniem:

$$k = 0{,}160(g\ .\ \Delta\varrho\ .\ \varrho/\mu)^{0{,}333}\ .\ (D)^{0{,}666}.$$

5. Stwierdzono, że w procesie nawęglania ciekłych stopów żelaza w warunkach konwekcji wymuszonej istnieje równość:

$$\left(\frac{k}{u}\right)\left(\frac{\mu}{\varrho\ .\ D}\right)^{0{,}666} = 0{,}110\ (Re)^{-0{,}3}.$$

6. W procesach nawęglania stopów żelaza w warunkach konwekcji wymuszonej uzyskano ogólną zależność:

$$\lg\left(\frac{k}{u}\right) = \lg A - a \lg(Re),$$

pozwalającą wyliczyć współczynnik przenoszenia masy dla zakresu temperatur od 1573 do 1873 K (1300-1600°C).

7. Uzyskane wyniki badań i wykonane obliczenia wykazały celowość i wysoką opłacalność produkowania syntetycznych surówek żelaza w elektrycznych piecach indukcyjnych. Powyższa technologia pozwala na produkcję szeregu gatunków specjalnych, między innymi o małej zawartości manganu.

9. LITERATURA

[1] Gierek A., Krzemień E. - Tendencje rozwojowe współczesnej technologii odlewniczej; Konferencja Naukowa, Częstochowa 1972.

[2] Neumann W., Pietschmann L. - Giessereitechnik, t. 22, 1970, s. 109.

[3] Scimar R. - C.N.R.M. nr 3, 1965, s. 29.

[4] Krupkowski A. - Podstawowe zagadnienia teorii procesów metalurgicznych. Wydawnictwo PWN, Warszawa 1974.

[5] Geld P.W., Baum B.A., Pietruszewski - Raspławy fierrospławnogo proizwodstwa. "Mietałłurgija", Moskwa 1973.

[6] Mazanek T., Mamro K. - Podstawy teoretyczne metalurgii żelaza."Śląsk", Katowice, 1966.

[7] Ohtani M., Gokcen N.A. - Trans. Met. Soc. AIME, nr 6, 1960, s.533.

[8] Schürmann E., Kunze H. - Giesserei, nr 18, 1966, s. 108.

[9] Turkdogan E.T. - J. Iron Steel Inst. nr 1, 1966.

[10] Malinoczka J.N., Dolinskaja W.Z., Lew J.E. - Izw.Akademii Nauk SSSR, Mietałły nr 2, 1967, s. 189.

[11] Chipman J., Brush E.F. - Trans. Met. Soc. AIME nr 242, 1968, s. 35.

[12] Żukow A.A., Snieżnoj R.Ł. - Izw. Akademii Nauk SSSR, Mietałły, nr 2, 1967, s. 195.

[13] Schenck H., Steinmetz E. - Arch. Eisenhuttenwesen, t. 39, 1968,s.803.

[14] Wooley F., Elliott J.F. - Trans. Metal. Soc. AIME, t. 239, 1967, s. 1872.

[15] Schenck H., Steinmetz E., Gohlke R. - Arch. Eisenhuttenwesen t. 39, 1968, s. 109.

[16] Schenck H., Steinmetz E., Gohlke R. - Arch. Eisenhüttenwesen t. 37, 1966, s. 919.

[17] Schenck H., Frohberg M.G., Steinmetz E. - Arch.Eisenhüttenwesen t.31, 1960, s. 471.

[18] Frohberg M.G. - Arch. Eisenhüttenwesen t. 34, 1963, s. 43.

[19] Neuman F., Schenck H., Patterson W. - Gieserei nr 47, 1960, s. 25.

[20] Schenck H. i inni - Arch. Eisenhüttenwesen t. 33, 1962, s. 223.

[21] Nyguist O., Lange K., Chipman J. - Trans. Met. Soc. AIME. t.224,1962, s. 714.

[22] Kieffer R., Beresowsky F. - Hartstoffe, Springer-Verlag, Wien 1963.

[23] Brochin J.S., Funke V.F. - Hard Metals Production Pergamon Press,London 1964.

[24] Smith G., Taylor J. - J. Iron Steel Inst. t. 202, 1964, s. 577.

[25] Dealy J.M., Pehlke R.D. - Trans. Met. Soc. AIME t. 227, 1963,s.788.

[26] Schenck H. - Rev. Metallurgie t. 57, 1960, s. 3.

[27] Sanbongi K., Ohtani M. - Tetsu-to-Hagane Overseas t. 2,1962, s.63.

[28] Cahill J.A. i inni - Trans. Amer. Soc. Metals t. 57, 1964, s. 417.

[29] Schürmann E., Kramer D. - Giessereiforschung nr 21, 1969, s. 29.

[30] Burylew B.P. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Miet. nr 3, 1964, s. 7.

[31] Wiertmann A.A., Samarin A.M. - Swojstwa raspławow żelieza; Nauka,Moskwa, 1969.

[32] Burylew B.P. - Żurnał Fiz. Chimii t. 43, 1969, s. 1365.

[33] Wiertman A.A. i inni - Izw. AN CCCP Mietałły nr 2, 1967, s. 22.

[34] Władimirow Ł.P. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 1,1970, s. 18.

[35] Chipman J. - Met. Trans. AIME t. 1, 1970, s. 2163.

[36] Mori T. i inni - Mem. Fac. Engng. Kyoto University t. 30, 1968, s. 327.

[37] Jawojskij W.I. i inni - Izw. AN CCCP, Mietałły nr 2, 1971, s. 33.

[38] Yagi T., Ono Y. - J. Iron Steel Inst. Japan t. 47, 1961, s. 290.

[39] Ono Y. - Mem. Fac. Engug. Kyushu University t. 25, 1966, s. 175.

[40] Grigorian W.A., Żuchowickij A.A. - Izw. AN CCCP, Mietałły nr 5,1969, s. 61.

[41] Burylew B.P. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 10, 1964, s. 5.

[42] Burylew B.P. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 4, 1966, s. 5.

[43] Feldmann U. - Arch. Eisenhüttenwesen t. 34, 1963, s. 51.

[44] Kulikow J.S. - Trudy Inst. im. A.A. Bajkowa nr 10, 1962, s. 1.

[45] Banya S., Matoba S. - "Physical Chemistry of Process Metallurgy",cz. 1. Interescience Publ., New York 1961.

[46] Łaptiew D.M. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw.Cziern. Mietał. nr 6, 1966, s. 25.

[47] Łaptiew D.M. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw.Cziern. Mietał. nr 8, 1965, s.1.

[48] Kzniecow J.S. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 6, 1966, s. 12.

[49] Kożenrow W.A. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw.Cziern. Mietał. nr 2, 1965, s. 18.

[50] Benz M.G., Elliot J.F. - Trans. Met. Soc. AIME nr 2, 1961, s. 323.

[51] Łaptiew D.M. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw.Cziern. Mietał. nr 6, 1966, s. 25.

[52] Swisher J.H., Turkaogan E.T. - Trans. Met. Soc. AIME nr 5, 1967,s. 602.

[53] Chipman J. - Metal. Trans. nr 7, 1970, s. 2163.

[54] Tuma H. - Kavove Materialy nr 2, 1971, s. 99.

[55] Latusek J. - Praca dyplomowa. Inst. Metal. Pol. Śląskiej, Katowice 1975.

[56] Durrer, Volkert G. - "Metallurgie der Ferrolegierungen" Berlin,1972.

[57] Geld P.W., Sidorenko F.A. - Silicidy pieriechodnych mietałłow czetwiertogo pierioda, Mietałłurgija, Moskwa, 1971.

[58] Tripolitow A.J. i inni - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 11, 1968, s. 53.

[59] Feldman U. - Arch. Eisenhüttenwesen nr 34, 1963, s. 109.

[60] Czerkasow P.A. i inni - Żurnał Fiz. Chemii, t. 42, 1969, s. 767.

[61] Fruehan R.J. - Met. Trans. AIME nr 1, 1970, s. 865.

[62] Cubo A., Sakoi X. - J. Iron Steel Inst. Japan t. 54, 1968, s. 314.

[63] Murakamy S. i inni - J. Iron Steel Inst. Japan t. 56, 1970, s. 536.

[64] Schwerolftfeger K., Engel H.J. - Arch. Eisenhüttenwesen t.35, 1964, s. 533.

[65] Ramstad H.F. i inni - Trans. Met Soc. AIME t. 221, 1961, s. 1020.

[66] Chipman J., Baschwitz R. - Trans. ..et. Soc. AIME t. 227, 1963, s.473.

[67] Rein R.H., Chipman J. - J. Phys. Chem. t. 67, 1963, s. 839.

[68] Turkdogan E.T. i inni - Trans. Met. Soc. AIME t. 227, 1963, s.1258.

[69] Bowles P.J. i inni - J. Iron Steel Inst. t. 202, 1964, s. 113.

[70] Smith G., Taylor J. - J. Iron Steel Inst. t. 202, 1964, s. 577.

[71] Srywalin J.T., Jesin O.A. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 5, 1963, s. 5.

[72] Srywalin J.T., Jesin O.A. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 10, 1967, s. 72.

[73] Chitrik S.J. i inni - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 6, 1970, s. 55.

[74] Chitrik S.J. i inni - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 8, 1970, s. [illegible].

[75] Burylew B.P. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 4, 1963, s. 5.

[76] Pietruszewskij M.S., Gold P.W. - Żurnał Fiz. Chimii t. 42, 1968, s. 741.

[77] Pietruszewskij M.S., Geld P.W. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern.Metał. nr 6, 1969, s. 31.

[78] Srywalin J.T. i inni - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Metał.nr 12, 1969, s. 5.

[79] Pietruszewskij M.S., Geld P.W. - Żurnał Fiz. Chimii t. 45, 1971, s. 243.

[80] Szekely J., Themelis N.J. - Rate Phenomena in Process Metallurgy,Wiley, New York, 1971, rozdz. 12.

[81] Richardson F.D. - Physical Chemistry of Melts in Metallurgy Academic Press, London-New York, t. 2, 1974, rozdz. 11.

[82] Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. - Transport Phenomena Wiley, New York, 1960, rozdz. 19.

[83] Daries J.T., Khan W. - Chem. Eng. Sci. t. 20, 1962, s. 713.

[84] Mayers G.R.A. - Chem. Eng. Sci. t. 16, 1962, s. 69.

[85] Szekely J. - Chem. Eng. Sci. t. 19, 1964, s. 51.

[86] Szekely J. - Intern. J. Heat Mass Transfer t. 6, 1963, s. 417.

[87] Austin L.J.- Sawistowski H. - Inst. Chem. Eng. Symp. London, 1967, Ser. nr 26, s. 3.

[88] Griffith R.M. - Chem. Eng. Sci. - t. 12, 1960, s. 198.

[89] Baird M.H.I., Dawidson J.E. - Chem. Eng. Sci. t. 17, 1962, s. 87.

[90] Szekely J. - Chem. Eng. Sci. t. 20, 1965, s. 1654.

[91] Rawling J.R., Toguri J.M. - Can J. Chem. t. 44, 1966, s. 451.

[92] Schlichting H. - Boundary Layer Theory, McGraw-Hill, New York, 1968.

[93] Szekely J. - Trans. Faraday Soc. t. 61, 1965, s. 2679.

[94] Szekely J., Todd M., Martins G.P. - Chem. Eng. Sci. t. 22,1967, s.81.

[95] Szekely J., Martins G.P. - Trans. AIME t. 245, 1969, s. 629.

[96] Szekely J., Martins G.P. - Chem. Eng. Sci. t. 26, 1971, s. 147.

[97] Kays W.M. - Convective Heat and Mass Transffer McGraw-Hill,New York 1966.

[98] Rahsenhow W.M., Choi H. - Heat, Mass and Momentum Transffer Prentice-Hall Engl wood Cliffs, New York, 1961.

[99] Turkdogan .T. - Trans. AIME t. 230, 1964, s. 740.

[100] Turkdogan E.T., Mills K.C. - Trans. AIME t. 230, 1964, s. 750.

[101] Roesner E.D. - Inter J. Heat Mass Transfer t. 10, 1967, s. 1267.

[102] Hills A.W.D., Szekely J. - Chem. Eng. Sci. t. 17, 1964, s. 79.

[103] Brody H.D., Flemings M.C. - Trans. AIME t. 236, 1966, s. 615.

[104] Koump I.V., Tien R.H., Kim W.J. - Trans. AIME t. 239, 1967, s.1305.

[105] Hills A.W.D., Szekely J. - Intern. J. Heat Mass Transfer t. 12,1969, s. 111.

[106] Elliott J.F., Geiser M., Ramakrishna V. - Thermochemistry for Steel-Making, Addison-Wesley, London, 1963.

[107] Kawai Y., Tsuji M., Watomabe S. - Yotetsu Yasai - Bukai Symposium Iron Steel Inst. Japan, Tokyo, 1966, s. 65.

[108] Kato M., Kosaka M. - Rep. Gor. Ind. Res. Inst. Nagoya t. 15, 1966, s. 301.

[109] Lewich V.G. - Physicochemical Hydrodynamies, Prentice-Hall,New York, 1962.

[110] Dabies J.T. - Turbulence Phenomena, Academic Press, London, 1972.

[111] Szekely J. - Proc.8th Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, Australia. T. 6, 1965, s. 1237.

[112] Vetter K.J. - Electrochemical Kinetics New York-London, 1967.

[113] Kasaka M., Minowa S. - Tetsu-to-Hagané, t. 53, 1967, s. 983.

[114] Olsson R.G., Koump V., Perzak T.F. - Trans. AIME t. 233,1965,s.1654.

[115] Fanad M.G., Ibl N. - Electrochim. Acta, t. 3, 1960, s. 233.

[116] Kosaka M., Minowa S. - Tetsu-to-Hagané, t. 52, 1966, s. 1748.

[117] Hirata A. - Kagaku-Kogaku, t. 28, 1964, s. 528.

[118] Kagaku-Kogaku Binran, Soc. Chem. Eng. Japan. Maruzen, Tokyo, 1965, s. 186.

[119] Kosaka M., Minowa S. - Trans. ISIJ t. 8, 1968, s. 392.

[120] Adachi A., Morita Z. - Technology Reports of the Osaka University. t. 20, 1970, s. 67.

[121] Szurygin P.M., Kryk V.I. - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. t. 6, 1963, s. 14.

[122] Watolin N.W., Wostriakow A.A., Jesin O.A. - Fiz. Mietał.Mietałografia, t. 15, 1963, s. 673.

[123] Wastriakow A.A., Watolin N.W., Jesin O.A. - Fiz. Mietał. Mietałowiedienije. t. 16, 1963, s. 673.

[124] Morgan D.W., Kitchner J.A. - Trans. Faraday Soc. t. 50 A,1964,s.51.

[125] Kosaka M., Minowa S. - Tetsu-to-Hagane. t. 52, 1966, s. 1429.

[126] Krzeszowski R. - Rozprawa Doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, nr 658, 1963 r.

[127] Ono Y., Ishitobi S. - Trans. ISIJ t. 15, nr 5, 1975, s. 262.

[128] Lepinskich B.M., Kajbicziew A.W., Sawieliew J.A. - Diffuzija eliemientow w żidkich mietałłach gruppy żelieza. Izdatielstwo Nauka, Moskwa 1974.

[129] L. Król, R. Sosnowski, W. Żymła - Sesja Naukowa Dnia Hutnika,Wydział Metalurgiczny Politechniki Śląskiej, Katowice 1972, s. 3-11.

[130] L. Król, R. Sosnowski i inni - Zeszyty Naukow Politechniki Śląskiej Hutnictwo, Gliwice 1973, z. 3, s. 3-14.

[131] L. Król, R. Sosnowski i inni - Trzecia Konferencja Naukowa Metalurgii Żelaza i Stali, Katowice, luty 1974, s. 25-28.

[132] L. Król, R. Sosnowski, W. Żymła - Hutnik, t. 42, nr 8-9,1975,s.329-335.

[133] Król L., Sosnowski R. i inni - Praca naukowo-badawcza nr NB-403/307 Instytut Metalurgii Politechniki Śląskiej Katowice, 1974.

[134] Pantke H.D., Queens C. - Internationaler Eisenhüttentechnischer Kongres, Düsseldorf 1974.

[135] Iwanow D.P. i inni - Litiejnoje Proizwodstwo nr 1, 1968, s. 42.

[136] Milman B.S. i inni - Litiejnoje Proizwodstwo nr 6, 1968, s. 24.

[137] Babilnis W.W., Mockajtis J.I., Zelnis M.W. - Litiejnoje Proizwodstwo nr 7, 1968, s. 26.

[138] Winogradow J.G. i inni - Litiejnoje Proizwodstwo nr 7, 1968, s. 28.

[139] Kogan Ł.B., Gajdukow A.A. - Litiejnoje Proizwodstwo nr 9,1968,s.4.

[140] Kogan Ł.B. i inni - Litiejnoje Proizwodstwo nr 12, 1968, s. 29.

[141] Kogan Ł.B., Ostrowierchow A.W. - Litiejnoje Proizwodstwo nr 1,1969, s. 26.

[142] Puzan P.P., Szumichin W.S. - Litiejnoje Proizwodstwo nr 5, 1969, s. 30.

[143] Ostrowierchow A.W., Kantienik S.K. - Litiejnoje Proizwodstwo nr 10, 1969, s. 29.

[144] Nowik F.S., Kogan Ł.B., Winogradow J.G. - Litiejnoje Proizwodstwo nr 11, 1969, s. 23.

[145] Iwanow D.P., Kogan Ł.B., Gorbulskij G.F. - Litiejnoje Proizwodstwo nr 4, 1970, s. 36.

[146] Lewitan M.M., Kruiczkow O.N. - Litiejnoje Proizwodstwo nr 5, 1970, s. 3.

[147] Zilbersztajn M.B. i inni - Izw. Wyssz. Uczieb. Zaw. Cziern. Mietał. nr 16, 1970, s. 32.

[148] Goldsmith J., Baker D.E. - British Foundryman t. 65, nr 9, 1972, s. 329.

[149] Hallot M.L. - Journal Du Four Elektrique nr 6, 1968, s. 168.

STRESZCZENIE

Radykalnym sposobem, pozwalającym na podjęcie produkcji nowych,wysokojakościowych stopów Fe o z góry założonym składzie chemicznym jest opanowanie technologii wytwarzania różnego asortymentu surówek syntetycznych. W pracy przebadano kinetykę rozpuszczania węgla i krzemu w ciekłym żelazie i jego stopach. W oparciu o uzyskane wyniki opracowano optymalną metodę wytwarzania surówek syntetycznych, przeznaczonych na odlewy z żeliwa sferoidalnego o strukturze ferrytycznej oraz na inne cele.Badania prowadzono w dwóch etapach. Laboratoryjnie określono kinetykę rozpuszczania węgla i krzemu w żelazie i jego stopach. Na podstawie uzyskanych wyników nawęglanie i nakrzemianie prowadzono w elektrycznych piecach indukcyjnych, otrzymując metal o założonym składzie chemicznym.

Dla oceny kinetyki rozpuszczania węgla i krzemu w żelazie i jego stopach, badania prowadzono w warunkach konwekcji naturalnej i konwekcji wymuszonej. Całość badań eksperymentalnych prowadzono w temperaturze 1873 K (1600°C), zmieniając w szerokim zakresie czasy pomiarów.Metodą analizy równań różniczkowych opisujących zachodzące zjawiska w oparciu o teorię podobieństwa mechanicznego ustalono zależności opisujące ilościowo zjawiska przenoszenia masy w procesach nawęglania i nakrzemiania ciekłych stopów żelaza. Opracowano równania dla konwekcji naturalnej i wymuszonej.Parametry występujące w równaniach wyznaczono w oparciu o rezultaty eksperymentów. Wykazano równocześnie w oparciu o przeprowadzone analizy celowość i opłacalność produkowania syntetycznych surówek żelaza w elektrycznych piecach indukcyjnych. Proponowana technologia pozwala na produkowanie szeregu specjalnych gatunków surówek syntetycznych.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РАСТВОРИМОСТИ C И Si В ЖИДКОМ Fe И ЕГО СПЛАВАХ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ЧУГУКА

Р е з ю м е

Радикальным способом, позволяющим на продукцию новых, высококачественных сплавов железа, планированного химического состава, есть овладение технологией производства различного состава синтетического чугуна.В работе анализируется кинетика растворимости углерода и кремния в жидком железе и его расплавах. На основании полученных результатов разработан оптимальный метод производства синтетического чугуна, предназначенного для отливки из модифицированного чугуна ферритной структуры. Эксперименты проводились в двух этапах. Путём исследований определено кинетику растворения углерода и кремния в железе и его расплавах.

Затем на основании полученных результатов велось в электрических индукционных печах науглераживание и некремнение, получая сплавы железа.

Для оценки кинетики растворения углерода и кремния и его сплавов,исследования проводились в условиях свободной и вынужденной конвекции.Исследования велись в температуре 1873 К (1600°С), изменяя в широком диапазоне время опытов.

Опираясь на теорию механического подобия, проведён анализ дифференциальных уравнений, описывающих явления вследствие чего получены уравнения,определяющие процессы перемещения массы.

Определены уравнения для свободной и вынужденной конвекции. Коэффициенты уравнений определены на основании экспериментов.

Предлагаемая технология позволяет производить синтетический чугун специальных сортов.

INVESTIGATIONS OF C AND Si SOLUTION IN LIQUID IRON AND FERROUS ALLOYS IN MANUFACTURING PROCESS OF SYNTETIC FOUNDRY PIG IRON

S u m m a r y

One of the ways of production of high quality ferrous alloys is the knowledge of manufacturing technology of various syntetic foundry pig iron. The kinetics of carbon nad silicon salution in liquid iron and ferrous alloys has been tested. On the basis of the obtained results the optimum method of syntetic foundry pig iron manufacturing assigned for castings made of ductile cast iron with ferritic structure has been worked out. The investigations have been carried out in two stages. The kinetics of carbon and silicon solution in liquid iron and ferrous alloys has been determined by means of the laboratory tests. On the basis of the obtained results of the laboratory tests the melts in electric induction furnaces have been got.

The investigations have been carried out in the conditions of natural and forced convection. The investigations have been performed in temperature of 1873 K (1600°C) with various time lengths. Using the method of analysis of differential equations based on mechanical similary the dependencies describing the phenomena of mass transfer have been established. The equations for natural and forced convection have been worked out. Coefficients which appeared in the equations have been determined on the basis of experimental results. On the basis of the carried out analysis the usefulness and worthwhileness of syntetic foundry pig iron production in electric induction furnaces have been shown. The proposed technology allows to produce special kinds of syntetic foundry pig iron.

STOSOWANE OZNACZENIA

A, A_1 - stała,

a - wykładnik potęgi,

B_x - współczynnik zmiany rozpuszczalności węgla w żelazie pod wpływem składnika X,

b - wykładnik potęgi,

C - stała,

c - stężenie, g/100 g roztworu,

c_n - stężenie nasycenia, g/100 g roztworu,

c_o - stężenie początkowe, g/100 g roztworu,

c_1 - stężenie po czasie t, g/100 g roztworu,

D - współczynnik dyfuzji, cm^2/s,

d - średnica próbki, m,

d_o - średnica początkowa próbki, m,

G - ciężar próbki, kG,

G_o - ciężar początkowy próbki, kG,

g - przyspieszenie siły ciężkości, m/s^2,

I - strumień dyfuzji, $g/cm^2 \cdot s$,

$[i]$ - stężenie składnika i w ciekłym metalu, % ciężar.,

$[i]_{max}$ - stężenie nasycenia składnika i w ciekłym metalu, % ciężar.,

k, k^* - współczynnik przenoszenia masy, cm/s,

$k_c, k_D, k_g, k_l, k_u, k_{\Delta c}, k_\mu, k_\varrho$ - skala odpowiednich wielkości fizycznych dla równań określających podobieństwo dwóch stanów układu,

L - długość, m,

m - wykładnik potęgi,

N_i - stężenie, ułamek atomowy,

$N_{i_{max}}$ - stężenie nasycenia, ułamek atomowy,

N_i^j - rozpuszczalność składnika j w i, ułamek atomowy,

n - wykładnik potęgi,

S - powierzchnia przekroju, m^2,

T - temperatura, K,

t - czas, s,

t_1 - temperatura, ^oC,

u - prędkość, m/s,

V - objętość, m^3,

v_r - prędkość rozpuszczania próbki w metalu, m/s,

x, y - odległość, cm,

δ - graniczna warstwa dyfuzyjna, cm,

$\eta, \tilde{\eta}$ - współczynnik,

μ - lepkość dynamiczna, P,

ν - lepkość kinematyczna, St,

ϱ - gęstość, kg/m^3,

ϱ_c - gęstość ciekłego metalu, kg/m^3,

ϱ_n - gęstość roztworu w stanie nasycenia, kg/m^3,

ϱ_s - gęstość materiału stałego, kg/m^3,

ω_i^j - parametr zmiany rozpuszczalności składnika j w i,

Ω_i^j - parametr drugiego rzędu zmian rozpuszczalności składnika j w i,

Gr.m - liczba Grashoffa przenoszenia masy

$$Gr.m = \frac{g \cdot \varrho^2 \cdot L^3 \cdot \beta \cdot \Delta\varrho}{\mu^2}$$

gdzie $\beta = -\frac{1}{\varrho}\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\right)_T$

Re - liczba Reynoldsa, $Re = \frac{\varrho \cdot u \cdot L}{\mu}$

Sc - liczba Schmidta, $Sc = \frac{\mu}{\varrho \cdot D}$

Sh - liczba Sherwooda, $Sh = \frac{k \cdot L}{D}$

St - liczba Stantona, $St = \frac{k}{u}$.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
3353/76/10