

EDMUND JANICKI, BARBARA TWYRDY

WYPRAWA PIECA JAKO ŹRÓDŁO WODORU W STALI

Streszczenie: Podano ogólne wiadomości o wodorze w stali, jego ujemnym działaniu, źródła nawodorowania stali. Omówiono sposoby przeciwdziałania przenikania wodoru do stali, znaczenie jakości żużła redukcyjnego, sposoby usuwania wodoru ze stali ciekłej oraz przykłady prawidłowego i złego prowadzenia wytopów w elektrycznym piecu łukowym na wyprawie zasadowej. Podano wyniki oznaczenia wodoru w wytopach po głównym remoncie pieca martenowskiego i zmiany zawartości wodoru w stali dla próbek \varnothing 10 mm ostudzonych po skrzepnięciu na wolnym powietrzu do temperatury otoczenia w odstępach 24-godzinnych.

1. W S T Ę P

Wodór w stali, jak wykazały liczne badania, jest pierwiastkiem szkodliwym i niepożądanym. Skutki jego ujemnego działania ujawniają się w odlewie przede wszystkim podczas krzepnięcia w postaci porowatości gazowej i pewnej jej odmiany zwanej nakłuciami. W pewnych przypadkach, gdy ilość wodoru w stali nie powoduje jeszcze powstawanie pęcherzy gazowych może on być przyczyną różnego rodzaju pęknięć albo pewnego stanu naprężeń w odlewie. Ponadto wodór wpływa ujemnie na kształtowanie się struktury pierwotnej.

Wodór dostaje się do ciekłej stali w procesie wytapiania i odlewania w postaci atomowej w wyniku dysocjacji wodoru cząsteczkowego, w wyniku rozkładu pary wodnej, a również z rozkładu organicznych substancji węglowodorowych jak oleje, smary, spoiwa, farby, smoły itp.

Para wodna w ciekłej stali może pochodzić z:

- wyprawy pieca, rynnny, kadzi i masy formierskiej,
- ciekących chłodziw,
- paliwa,

- atmosfery,
- wsadu metalowego, składników żużlotwórczych i żelazostopów.

Źródło węgłowodorów mogą stanowić:

- złom i wióry zaoliwione lub pokryte ochronną farbą,
- w pewnych przypadkach wyprawa pieca wykonana ze smołą bezwodną jako spoiwem.

Z tych względów w zwykłych warunkach pracy można przeciwdziałać przenikaniu wodoru do staliwa przez:

- zastosowanie dobrze wysuszonej lub wypalanej wyprawy pieca, rymny spustowej i kadzi,
- usuwanie z pieca ciekących chłodziw,
- regulowanie ilości pary wodnej w paliwie,
- utrzymywanie w piecu lekkiego nadciśnienia i uszczelnianie pieca w okresie odtleniającym,
- dobór czystego wsadu metalowego, suszenie składników żużlotwórczych i wyżarzanie żelazostopów,
- utrzymywanie przez cały okres odtleniania (w piecu łukowym) żużła lekko pieniaącego się.

Ponadto mogą być zastosowane środki powodujące usunięcie wodoru z ciekłego metalu przez takie zabiegi, jak prawidłowe gotowanie (w piecach martenowskich i łukowych) oraz przedmuchiwanie ciekłego metalu gazami nieaktywnymi np. argonem, a w pewnych przypadkach azotem. Unieszkodliwienie ujemnego działania wodoru może być osiągnięte również przez zastosowanie silniejszych odtleniaczy, jak Ca-Si i Al.

Walka z wodorem jest obecnie jeszcze bardzo trudna i często bezskuteczna, ponieważ nie dysponujemy jeszcze dostatecznie krótkimi i prostymi metodami, które pozwoliłyby określić jego ilość w stali podczas procesu wytapiania. Sprawdzenie skuteczności wyżej wymienionych środków stara się doświadczony metalurg przeprowadzić przez obserwację zachowania się podczas krzepnięcia próbki ciekłej stali odlanej do podgrzanej kokilki szamotowej. Taka obserwacja ciekłej stali przed spustem jest bardzo niedokładna i subiektywna. Mimo to pozwala ona często uniknąć poważniejszych braków. Niespokojne krzepnięcie próbki jest wskaźnikiem bardzo dużej zawartości wodoru i wskaźnikiem wystąpienia pęcherzy w odlewie stalowym. Uzupełnieniem obserwacji krzepnięcia może być obserwacja przełomu próbki po skrzepnięciu. To też w praktyce warszatatowej stosować należy z największą starannością wszelkie środki przeciwdziałające przenikaniu wodoru do stali.

Niniejsze badania miały na celu stwierdzenie wpływu świeżej wyprawy zasadowej w piecu martenowskim po jego głównym remoncie na ilościową zawartość wodoru w stali oraz zmiany tej zawartości z biegiem czasu.

Ponadto celem badania było sprawdzenie wpływu sezonowania naturalnego (w temperaturze pokojowej) na zmiany ilościowe wodoru w stali.

2. OGÓLNE WIADOMOŚCI O WODORZE

2.1. Niektóre właściwości wodoru

W normalnych warunkach wodór występuje w postaci cząsteczkowej, przy czym cząsteczka wodoru jest dwuatomowa. Z wszystkich pierwiastków wodór jest najlżejszy. Atom jego składa się z jednego protonu i elektronu. W stanie niewzbudzonym elektron krąży dookoła protonu w odległości $0,53 \cdot 10^{-8}$ cm. Cząsteczka natomiast wodoru składa się z dwu protonów rozmieszczonych w odległości $0,75 \cdot 10^{-8}$ cm od siebie oraz z dwu elektronów krążących dookoła wspólnego środka ciężkości układu.

Średnica gazowej cząsteczki, ściśle średnica działania elementów wynosi $2,8 \cdot 10^{-8}$ cm. Jest ona więc 2,5 razy większa od atomu wodoru. Parametr sieci żelaza alfa wynosi $2,68 \cdot 10^{-8}$ cm zaś parametr sieci żelaza gama wynosi $3,6 \cdot 10^{-8}$ cm. Z powyższego wynika, że atomy wodoru mogą się zmieścić w przestrzeniach międzywęzłowych sieci, tworząc roztwory stałe międzywęzłowe. Według literatury zakres rozpuszczalności takich roztworów jest ograniczony, a ograniczenie dyktuje nie liczba wolnych miejsc w sieci, lecz oddziaływanie atomów pierwiastka rozpuszczonego na atomy metalu rozpuszczalnika.

Pod wpływem obcego atomu w przestrzeniach międzywęzłowych następuje powiększenie stałych sieciowych na ogół proporcjonalnie do zawartości rozpuszczonego pierwiastka.

W regularnej płasko centrycznej sieci żelaza gama przestrzenie międzywęzłowe są dostatecznie duże i istnieją korzystniejsze warunki rozmieszczenia atomów wodoru niż w żelazie alfa i delta. Wodór atomowy może więc swobodnie dyfundować w stałej stali podobnie jak w ciekłej. Dyfuzja drobinowego wodoru jest już niemożliwa.

2.2. Rozpuszczalność wodoru w żelazie i jego stopach

Pierwsze badania nad rozpuszczalnością wodoru w żelazie przeprowadził A. Siewert [2] w roku 1907-1911. W późniejszych badaniach wyniki potwierdzili szczegółowymi badaniami nad rozpuszczalnością wodoru w ciekłym żelazie M. Karnauchow i A. Morozow [3].

Wyniki badań zgodnie doprowadziły do stwierdzenia, że rozpuszczalność wodoru w żelazie stałym i ciekłym dla określonej temperatury jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z ciśnienia cząsteczkowego wodoru drobinowego w środowisku w którym żelazo się znajduje

$$[H] = K \sqrt{P_{H_2}}$$

gdzie oznaczają:

- [H] - ilość wodoru rozpuszczonego w żelazie,
 P_{H_2} - ciśnienie cząstkowe wodoru drobinowego w środowisku gazowym,
 K - współczynnik proporcjonalności.

Na rys.1 przedstawiony jest przebieg rozpuszczalności wodoru z temperaturą dla ciśnienia $P_{H_2} = 760$ mm sł. rtęci.

Rozpuszczalność wyrażona jest w cm^3 na 100 g żelaza (przy $0^\circ C$ i 760 mm sł. rtęci).

Rozpuszczalność wodoru w ciekłym żelazie (w $cm^3/100$ g) przy temperaturze $t^\circ C$ i ciśnieniu wodoru P_{H_2} w mm sł. rtęci

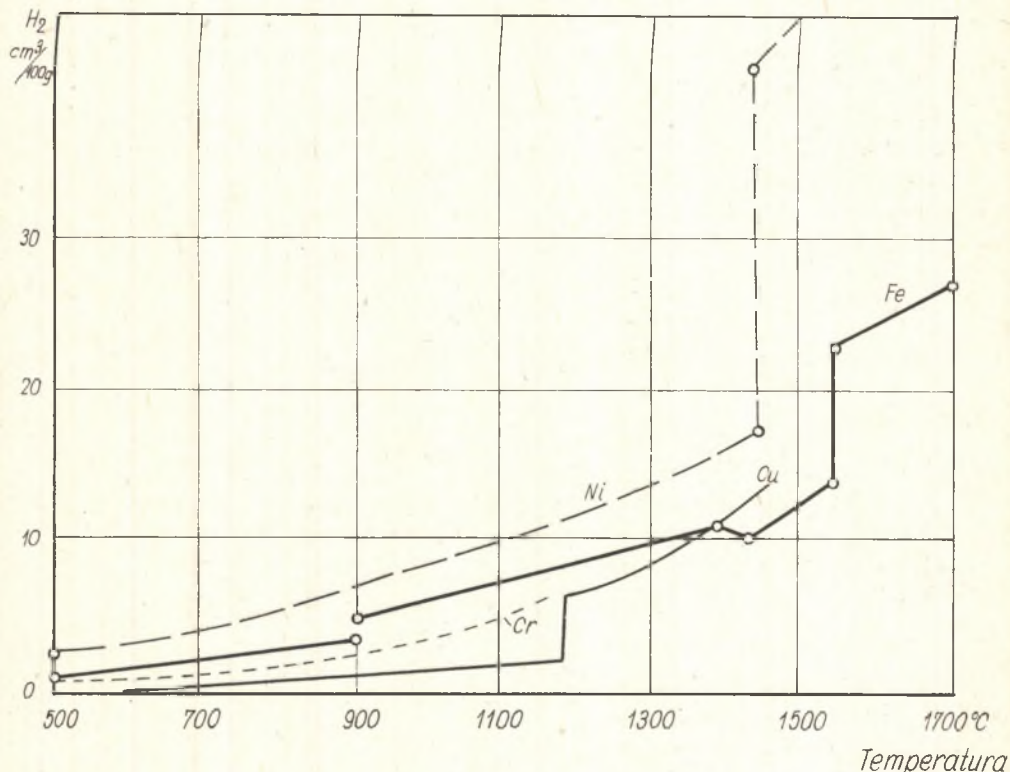
wg M. Karnauchowa i A. Morozowa może być obliczona z empirycznego wzoru $10 \text{ g } V = 0,5 \lg P_{H_2} - \frac{1745}{t^\circ} + 0,888$.

Z układu podwójnego żelazo-wodór, opracowanego przez Gollera i Suna [4] dla $P_{H_2} = 760$ mm sł, rtęci (rys.2) wynika,

że graniczna rozpuszczalność wodoru w żelazie delta wynosi $8 \text{ cm}^3/100$ g. Jeśli się weźmie pod uwagę, że stopy przemysłowe mogą skrzepnąć z pominięciem zakresu delta [5], wówczas z przedłużenia linii rozpuszczalności wodoru do temperatury $1500^\circ C$ wynika, że maksymalna rozpuszczalność wodoru w skrzepłym staliwie może wynosić $12 \text{ cm}^3/100$ g.

Morozow podaje, że żelazo w stanie stałym i temperaturze bliskiej topnienia może rozpuścić $14 \text{ cm}^3/100$ g czyli $0,00126\%$, a w stanie ciekłym $22,5 \text{ cm}^3/100$ g, czyli $0,002\%$.

Stal w stanie stałym rozpuszcza wodór gorzej niż czyste żelazo.

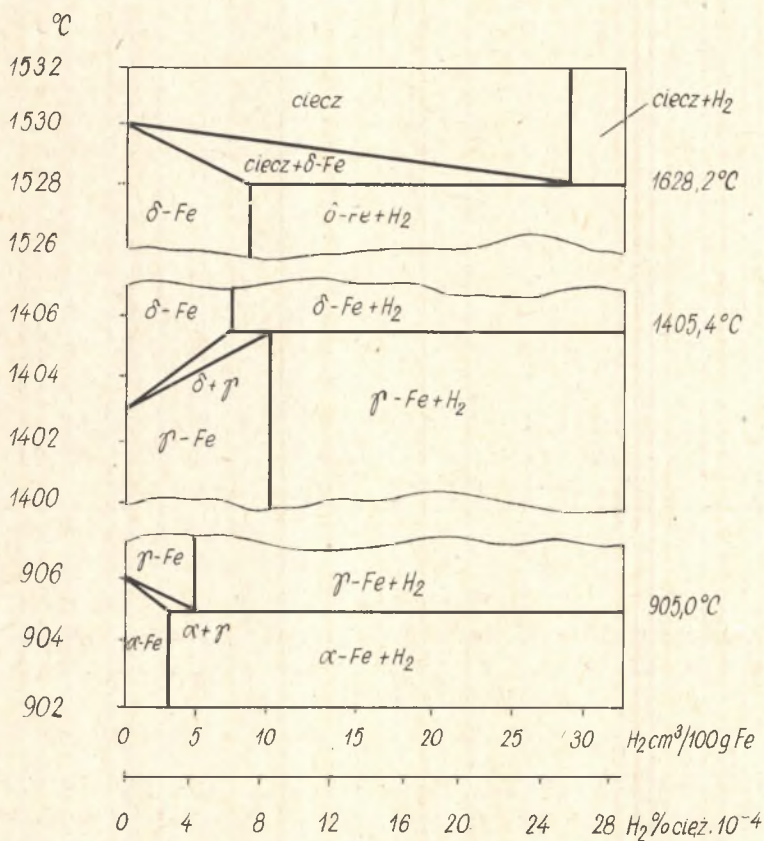


Rys.1. Rozpuszczalność wodoru w żelazie, niklu, miedzi i chromie w zależności od temperatury przy stałym ciśnieniu wodoru 760 mm sł.rtuści

Badania A. Morozowa [6] wykazały, że wzrost węgla w stali od 0,01% do 1,5% powoduje obniżenie rozpuszczalności wodoru z $4,12 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ do $3,28 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, przy ciśnieniu 22 mm sł.rtuści i temperaturze 1530°C . Również w tym przypadku stwierdził, że rozpuszczalność wodoru jest proporcjonalna (mniejsza) do pierwiastka kwadratowego z ciśnienia cząstkowego wodoru drobinowego.

Ogólnie im większa zawartość węgla, tym stal posiada większą skłonność do wodorowej porowatości i rośnięcia [8].

Wpływ składników stopowych na rozpuszczalność wodoru w stali w stanie ciekłym i stałym w stalach przemysłowych nie został jeszcze dostatecznie wyjaśniony.



Rys.2. Układ podwójny żelazo-wodór przy stałym ciśnieniu wodoru 760 mm sł. rtęci według Gollera i Suna

2.3. Dysocjacja wodoru cząsteczkowego

Zależność rozpuszczalności wodoru od pierwiastka kwadratowego z ciśnienia cząsteczkowego wodoru drobinowego $[H] = K \sqrt{P_{H_2}}$ może być wyjaśniona prawem działania mas

$$P_{H_2} = K \cdot P_H^2 \quad \text{reakcji} \quad H_2 = 2H$$

Znaczy to, że wodór może się rozpuszczać w metalu w postaci atomowej, czyli dopiero po zdysocjowaniu.

W temperaturze ciekłej stali np. 1627°C co odpowiada 1900°K pod normalnym ciśnieniem stała równowagi reakcji asocjacji $2H = H_2$ wynosi wg A. Krupkowskiego [7]:

$$K_p \ 1900^\circ\text{K} = 2,68 \cdot 10^7$$

Praktycznie więc w temperaturze 1627°C wodór atomowy dąży do połączenia się w cząsteczkę, jeśli tylko dojdzie do tego spotkania. (Przy zawartości $0,002\%$ H_2 wypada jeden atom na 900 atomów żelaza).

Wychodząc z równania reakcji dysocjacji wodoru cząsteczkowego $H_2 = 2H$ dochodzimy do tego samego wniosku.

Dysocjację termiczną ilustrują następujące dane:

Temperatura w $^\circ\text{K}$	2000	2500	3000	3500
Część zdysocjowana w %	0,088	1,31	8,34	29,6

Zasadniczym źródłem wodoru w stali jest para wodna. Rozkład jej następuje dużo łatwiej niż cząsteczki wodorowej. W temperaturze 1923°K (1650°C) para rozkłada się w ilości $0,25\%$.

Para wodna styka się z metalami średnio szlachetnymi (Fe) i nieszlachetnymi jak chrom i mangan utlenia je wyzwalając wodór w postaci atomowej [8]. Zawartość wodoru w stali jest tym większa im mniejsze jest stężenie MnO w żużlu i większa koncentracja Mn w metalicznej kąpieli.

2.4. Warunki, przy których następuje pochłanianie wodoru

W hutniczych piecach przemysłowych do topienia staliwa istnieją na ogół warunki, które sprzyjają pochłanianiu wodoru przez ciekłą stal.

Szczególnie sprzyjające warunki nawodorowania istnieją w okresie topienia, kiedy metal jest w bezpośrednim zetknięciu ze środowiskiem gazowym pieca. W pewnych przypadkach korzystne warunki mogą zaistnieć również wtedy, kiedy metal jest pod żużłem. Tlen z dysocjacji pary wodnej w bezpośrednim zetknięciu z metalem utlenia P, Si, Mn i Fe, wzbogacając środowisko gazowe w wodór. Ta część wodoru, która zetknęła się z kapielą metalową w postaci atomowej rozpuszcza się bezpośrednio, pozostała część po ponownym zdysecjowaniu. Podwyższanie temperatury środowiska, rozpuszczanie się wodoru atomowego w kąpieli, podwyższenie się ciśnienia cząstkowego wodoru drobinowego sprzyjają ciągłemu przenikaniu wodoru do stali. W okresie topienia stwierdza się też najintensywniejsze nawodorowanie, wobec którego stalownik jest prawie bezradny. Od momentu, gdy kapiel zostaje przykryta żużłem utleniającym kończą się korzystne warunki dla przenikania wodoru do kąpieli. Unoszące się nad kapielą mieszanka gazowa, powstała w wyniku wrzenia kąpieli stanowi doskonałą zaporę oddzielającą metal od środowiska wodorowego. Asocjowany wodór z pęcherzami CO zostaje z pieca usunięty.

Podobną zaporę oddzielającą metal od środowiska wodorowego stanowi mieszanka gazowa, którą wytwarza żużel karbidowy w okresie odtleniania w warunkach pieca łukowego.

Otto Heide [5] wykazał, że w specjalnych warunkach ilość wodoru (rys.3) wzrasta w okresie odtleniania z $1 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$

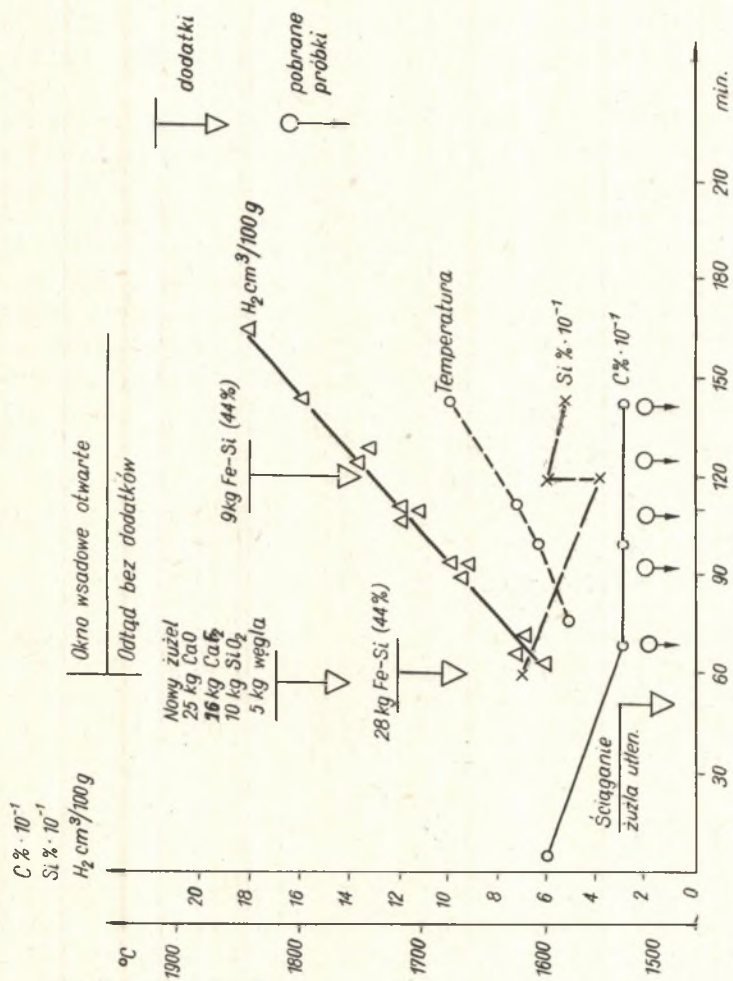
po wygotowaniu do $17 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ przed spustem.

Stal zawierająca te ilości wodoru nie nadaje się w ogóle do odlewania.

Warunki te zostały wytworzone przez:

- dodatek wilgotnej mieszanki żużlotwórczej,
- przedwczesny dodatek żelazokrzemu,
- otwarcie podczas tego okresu okna wsadowego,
- nie podtrzymywanie żużła karbidowego,
- długie przetrzymywanie kąpieli w piecu po jej całkowitym odtlenieniu.

Wynika z tego, że tak zwany "martwy żużel" nie stanowi żadnej przeszkody w przenikaniu wodoru do kąpieli. Przegrzewanie względnie dogrzewanie żużła w tym przypadku sprzyja dysocjacji wodoru i pary wodnej, a tym samym nowodorowaniu kąpieli.



Rys. 3

A.N. Morozow [6] podaje przykład prawidłowego prowadzenia wytopu (rys. 4). Zawartość wodoru wzrosła z $3,2 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ po okresie gotowania do $4,4 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ przed spustem. Wytop był zakończony żużłem karbidowym. Wszystkie dodatki były skrupulatnie suszone. Wytop charakteryzuje dodatek mielonego żelazokrzemu na żużel. Ilość FeO w żużlu przed spustem wynosiła $0,5\%$.

H. Epstein, I. H. Walsh i T. B. King [10] podają, że stal odlewana do wilgotnej formy pohiera z niej tylko nieznaczne ilości wodoru.

Otto Heide [5] potwierdził te wyniki. Jego próby odlewania stali węglowej o zawartości $\text{C} = 0,1$ do $0,5\%$ wytapianej w piecu łukowym, do wilgotnych form z masy bentonitowej wykazały, że nie istnieje żadna zależność stopnia pochłaniania wodoru podczas przepływu metalu w formie od zawartości wody tych mas. Wyraźnie natomiast wpływa temperatura zalewania. Z jej wzrostem wzrasta znacznie ilość pochłoniętego przez metale wodoru z wilgoci masy formierskiej. Temperatura odlewania 1720°C prowadzi zawsze do odlewów porowatych, nawet przy odtlenianiu przy pomocy $\text{Si} + \text{Al}$.

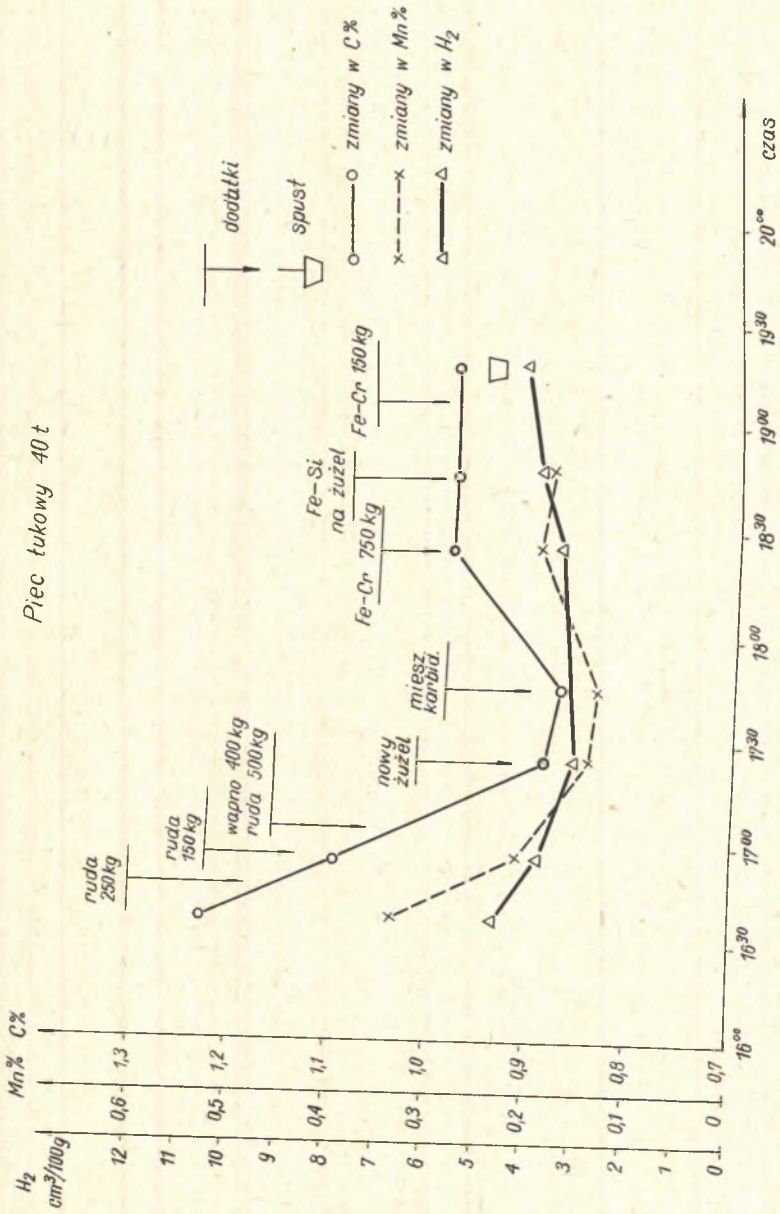
Heide podaje [5] następujące dane:

- przyrost wodoru w formie,
- przy temperaturze 1620°C wynosi $0,5 \text{ H}_2/100 \text{ g}$,
- przy temperaturze 1660°C wynosi $2,8 \text{ H}_2/100 \text{ g}$,
- przy temperaturze 1710°C wynosi $7,0 \text{ H}_2/100 \text{ g}$.

Wodór może przenikać również do staliwa w stanie stałym w pewnych sprzyjających warunkach, które mogą wytworzyć wodór gazowy i parę wodną. Nawodorowanie jest możliwe już od temperatury 500°C .

2.5. Usuwanie wodoru

Wodór może być usunięty z kąpieli metalowej przez przedmuchiwanie kąpieli gazem szlachetnym albo przez gotowanie. Pęcherze tlenu węgla w tym ostatnim przypadku stanowią dla wodoru próżnię, ponieważ ciśnienie cząstkowe wodoru drobinowego równe jest zeru. Wodór atomowy dyfunduje do pęcherzy, tam asocjuje i wyrzucony jest z nimi z kąpieli. Jeżeli przez gotowanie z metalu uchodzi większa ilość wodoru niż zostaje pochłonięta, wtedy ilość wodoru w kąpieli zmniejsza się. Ilość wytwarzających się pęcherzy czyli intensywność wrzenia może być regulowana ilością wypalanego węgla w jednostce czasu. Ponadto do usunięcia wodoru potrzebny jest pewien



Rys. 4

okres czasu wrzenia. Droga praktyki warsztatowej zostało ustalone, że w normalnych warunkach pracy przy przeciętnej szybkości wypalania 0,4% C/godz. okres jednej godziny jest zupełnie wystarczający do usunięcia wodoru do granicy nieszkodliwej z tym, że maksymalna szybkość wypalania nie powinna być większa niż 0,6 a minimalna 0,2% C/godz. Czas gotowania regulowany jest przeważnie termiczną sprawnością pieca. W czasie gotowania istnieją najlepsze warunki grzania kąpielii. Pod koniec gotowania temperatura kąpielii powinna być znacznie wyższa od temperatury kąpielii przed spustem.

Przeciętny czas gotowania sprowadza się do jednej godziny. Parametry gotowania, zależne są od wielu czynników, jak np. rodzaj wsadu, termiczna sprawność pieca, stan wyprawy pieca, jakość wytapianego staliwa, jakość żużla itp. Swieżenie tlenem technicznym stwarza również dobre warunki dla usuwania wodoru.

W piecach indukcyjnych, które mają bardzo elastyczną regulację doprowadzenia ciepła do kąpielii stosowane jest często, w celu uniknięcia wodoru, częściowe zamrażanie kąpielii zalecane przez Schenka [9]. Intensywne mieszanie kąpielii w czasie gotowania skraca drogę dyfuzji i przyspiesza usunięcie wodoru.

Wodór nie usunięty z kąpielii razem z wodorem, który został wchłonięty przez metal na drodze z pieca do wnęki formy, tak zwany całkowity wodór wydziela się z metalu w czasie krzepnięcia w formie. Nie znajduje się on wówczas w stanie równowagi z warunkami zewnętrznymi (ciśnieniem, temperaturą). Szybkość jego wydzielenia się zależy od stopnia nasycenia kąpielii, czyli od różnicy między rzeczywistym składem, a składem odpowiadającym równowadze w danych warunkach i od szybkości przenikania wodoru atomowego przez warstwę metalu do atmosfery, czyli od szybkości dyfuzji. Bardzo wolne studzenie odlewu po skrzepnięciu sprzyja dyfuzji wodoru. W pewnych przypadkach wodór razem z innymi gazami (CO, CO₂, H₂, H₂O itp.) wydzielić się może w postaci pęcherzy. Tworzą się one wtedy, gdy ciśnieniem wydzielającego się gazu w zarodkach przewyższa ciśnienie zewnętrzne. Składają się na nie suma ciśnienia atmosferycznego, ciśnienia ferostatycznego i wewnętrznego ciśnienia tarcia.

$$\sum P_{\text{zewn.}} = P_{\text{atm.}} + P(h, \rho) + \frac{2\sigma}{r}$$

gdzie:

P_{atm} - ciśnienie atmosferyczne,

$P(h, \gamma)$ - ciśnienie ferrostatyczne słupa metalu nad pęcherzem,

σ - napięcie powierzchniowe metalu,

r - promień pęcherzyka.

Intensywność wydzielania się pęcherzy wzrasta w miarę zwiększenia się różnicy ciśnień

$$\sum P_{\text{gaz}} - P_{\text{ciśn.zewn.}}$$

Przy pewnej koncentracji wodoru w stali mogą nie wytworzyć się widoczne pęcherze. Wydzielony wodór rozmieści się w przerwach ciągłości i wokół różnych wtrąceń niemetalicznych. Ta koncentracja wodoru w pewnych przypadkach może być również niebezpieczna.

Heide [5] stwierdził ilościowo współzależność występowania widocznej porowatości od stopnia odtlenienia czyli od ciśnienia cząstkowego wydzielającego się z kąpieli CO i koncentracji wodoru w kąpieli dla stałej zawartości N_2 w staliwie.

Wyróżnił on trzy stopnie zawartości wodoru całkowitego,

Przy ciśnieniu zewnętrznym 1,1 atm zawartość wodoru w staliwie węglowym w ilości powyżej $12,5 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ bez względu na stopień odtlenienia kąpieli (zawartość Si+Al) powoduje powstanie w odlewie pęcherzy gazowych. Przy zawartości wodoru całkowitego poniżej $12,5 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ a powyżej $10 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ przy odtlenieniu tylko krzemem powstają w odlewie nakłucia. W tych samych warunkach przy odtlenieniu stali Si+Al odlewy krzepną bez wad.

Zawartość wodoru poniżej $9 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ nie jest szkodliwą i nie powoduje żadnych widocznych pęcherzy nawet w przypadku odtlenienia kąpieli tylko krzemem. Dane te są ważne dla normalnych temperatur odlewania (poniżej 1720°C). Podane warunki nie powodują widocznych pęcherzy, mogą być jeszcze przyczyną pęknięć w odlewie albo niskich właściwości plastycznych nawet po wyżarzeniu odlewu. Ilości Si do odtleniania wynosiły 0,2% przy niskich zawartościach wodoru i 0,6% przy wyższych zawartościach. Ilości Al wynosiły powyżej 0,05%.

Dobrohotow [11] podaje następujący empiryczny wzór na dodatek Al w %.

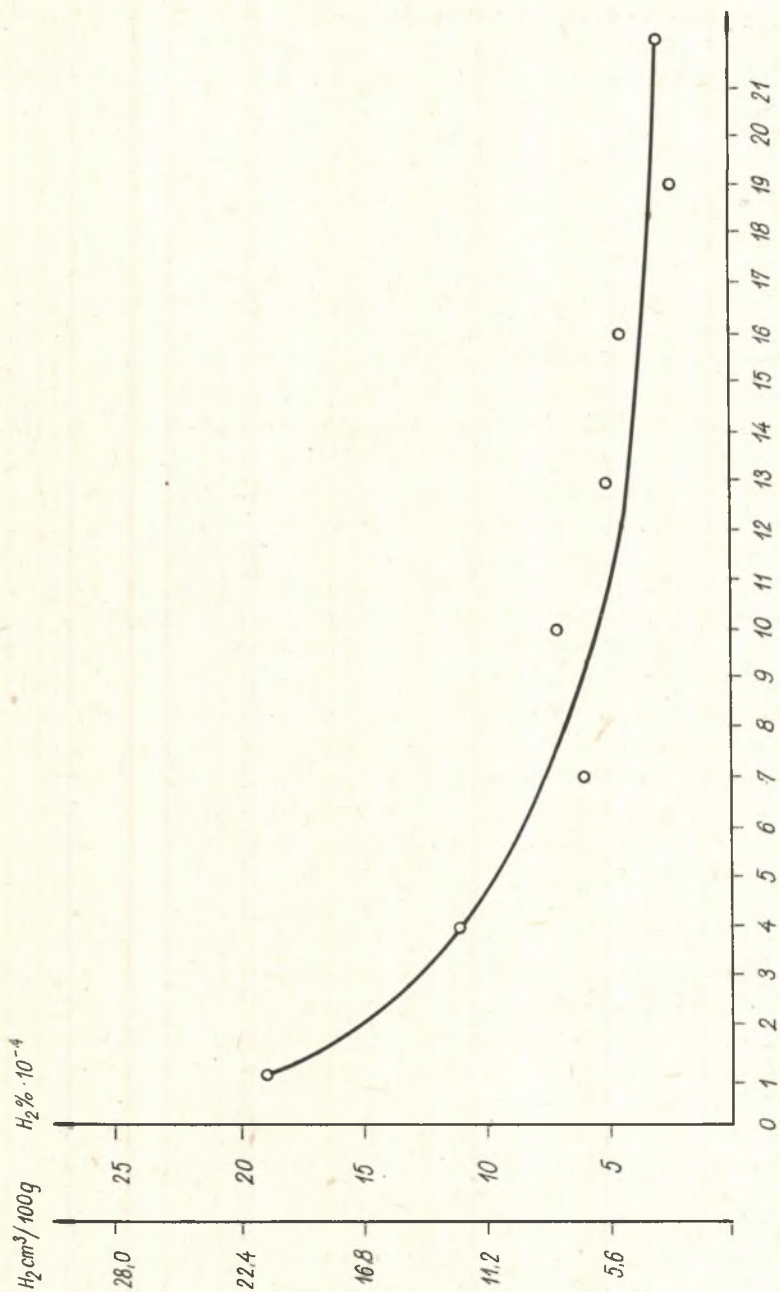
$$\text{Al \%} = \frac{0,01}{C \%} + 0,035$$

V. Bradec zaleca dla stopów stali wysoko-węglowej wytapianej w piecu łukowym dodawanie do kadzi 0,06% Al, dla niskowęglowych do 0,10% Al,

3. BADANIA WŁASNE

3.1. Opis badań

Wiadomo z praktyki, że nowe wyprawy ogniotrwałe pieców zawsze pociągają za sobą wystąpienie pewnej zwiększonej ilości braków, a przynajmniej pewnego niebezpieczeństwa powstania braków. Braki te spowodowane są pęcherzami gazowymi oraz nakłuciami i występują z większym lub mniejszym nasileniem we wszystkich rodzajach pieców do topienia staliwa. Poniższe badania przedstawiają wyniki pomiarów zawartości wodoru w staliwie II L 25, wytapianym w piecu martenskim o wyprawie zasadowej po głównym remoncie pieca. Badania były przeprowadzone na piecu o pojemności 10 ton w zwykłych warunkach przemysłowych. Podczas remontu wymienione były kraty i wykonany został cały piec z głowicami Siemens. Trzon ubijany był z kruszonego dolomitu szczakowskiego z dodatkiem około 8% ciężaru smoły bezwodnej na cegle magnezytovej. Cegły krzemionkowe były układane na mokrej zaprawie. Przed puszczeniem gazu piec był suszony gazem przez okna wsadowe. Z każdego trzeciego wytopu przez 10 dni pobierano próbki przed spustem stali do kadzi zwykłą łyżką do pobierania prób po jej ożużłowaniu. Odlewano je do specjalnie w tym celu wykonanych wlewniczek żeliwnych. Odlew próbki w postaci pręta \varnothing 10 i długości 100 mm dzielono na kawałki długości 10 mm. Pomiar zawartości wodoru w staliwie przeprowadzono metodą Browna, polegającą na ekstrakcji wodoru z próbki przez ogrzewanie w próżni do temperatury 600°C. Pierwszy pomiar zawartości wodoru przeprowadzono po upływie 3 godzin od chwili odlania. Próbkę odtłuszczano w alkoholu suszono i ważono. Aparat Browna został opisany i metoda sprawdzona przez M. Śmiałowskiego, E. Wrzesińską i W. Stokłosę [13]. Z danych otrzymanych obliczono zawartość wodoru procentowo i w $\text{cm}^3/100$ g metalu. Z pozostałych próbek otrzymanych z pociętego pręta określono zawartość wodoru w odstępach 24 godzinnych. Próbki te były przechowywane w laboratorium w temperaturze pokojowej. Wyniki badań z pierwszego oznaczenia po pobraniu próbki z wytopów kolejnych 1,3,7,10 itp. przedstawione są na rys.5.



Kolejne wytopy po głównym remoncie

Rys. 5

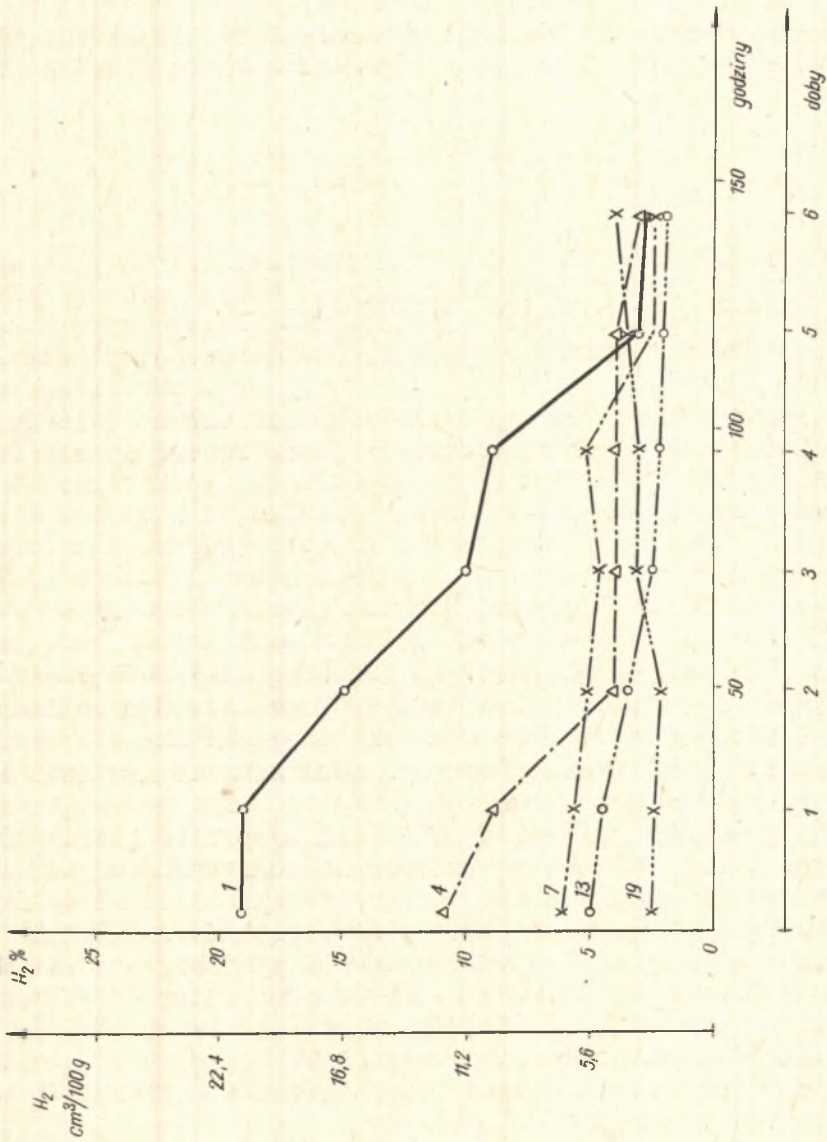
Wyniki natomiast z oznaczeń dalszych w odstępach czasu co 24 godziny przedstawiono na rys. 6.

Na rysunku 6 podano wyniki badań z wytopów 1, 4, 7, 13 i 19. Pozostałe wytopy nie wносиły nic szczególnego i dlatego ich nie podano.

3.2. Analiza wyników

Odlewnictwo zainteresowane jest najbardziej ilością wodoru jaką stal posiada na linii likwidusu, tj. na początku krzepnięcia. Krzepnięcie postępujące od powierzchni do środka odlewu powoduje uwięzienie wodoru cząsteczkowego wewnątrz odlewu i jego zabrakowanie na pęcherze. Ilość wodoru, którą nie powoduje powstania pęcherzy może być usunięta przez powolne studzenie odlewu po jego skrzepnięciu, przez naturalne sezonowanie lub wyżarzanie. Liczbowe oznaczenia wskaźnika zawartości wodoru mają wówczas tylko pewną wartość interpretacyjną, gdy określone są ściśle warunki pobierania próbki, warunki i metoda oznaczenia ilości wodoru. W zwykłych warunkach przemysłowych zawartość wodoru w stali określa się po skrzepnięciu próbki różnej wielkości żyzką bądź z pieca, bądź z kadzi lub formy. Już podczas odlewania istnieją możliwości powstawania strat i przyrostu pewnych ilości wodoru. Wielkości tych strat lub przyrostów mają szczególne znaczenie, gdy zawartość wodoru w stali mieści się w krytycznym zakresie, która może spowodować wystąpienie pęcherzy gazowych. Ilość krytyczna wynosi według badań O. Heidego [5] od 9 do 12,5 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ zależnie od stopnia odtleniania stali. Nasze badania przedstawione na rys. 5 wskazują, że krytyczną ilość wodoru posiadają próbki z wytopów od czwartego do szóstego. Wytopy od pierwszego do trzeciego posiadają wodór w ilości 0,0019% czyli 21 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ stali. Wytopy te krzepną z pęcherzami. Wytopy od siódmego wzwyż zawierają wodór w podanych warunkach badania w ilości poniżej 9 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$. Jednak, jeśli się uwzględni straty wodoru przyjęte z badań O. Heidego [5] średnio w ilości 5 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$, spowodowane dyfuzją w okresie od pobrania próbki do chwili umieszczenia próbki w aparacie do oznaczenia wodoru (w tym przypadku czas ten wynosił 3 godziny), wówczas ilość wytopów z krytyczną ilością wodoru przesunie się do dwunastego przy odtlenianiu stali dodatkiem krzemu i aluminium.

W tych przypadkach, gdy zastosowanie dodatku Al jako odtleniacza jest nie wskazane, otrzymuje się stal z bezpieczną zawartością wodoru to znaczy, z taką ilością wodoru przy której stal krzepnie bez pęcherzy dopiero po 15 wytopach.



Rys. 6

Z powyższych badań wynika, że wpływ oddziaływania świeżej wyprawy pieca rozciąga się na okres bardzo długi, w naszym przypadku na 15 wytopów po przeciętnie 6 godzin, to jest około 4 dni. Pewne odchylenia od krzywej wypośredkowanej mogą być wyjaśnione wpływem takich czynników jak zawartość wilgoci w gazie, w atmosferze, pewnymi błędami pobierania próbek itp. Krzywa przedstawiająca zależność zawartości wodoru w stali $[H_2]$ od czasu pracy pieca składa się z dwu członów:

$$[H_2] = a \cdot e^{-b(t-1)} + c$$

gdzie:

- $[H_2]$ - ilość wodoru w stali w $cm^3/100gFe$,
 e - podstawa logarytmu naturalnego,
 t - czas pracy pieca w ilości wytopów,
 a, b, c - stałe.

Ze wzrostem ilości wytopów t pierwszy człon równania dąży do zera czyli wpływ wyprawy pieca na zawartość wodoru w stali zanika.

Równanie przybiera wówczas postać:

$$[H_2] = c$$

Wartość "c" wskazuje, że ilość wodoru w stali w pewnych określonych warunkach wytapiania przybiera wartości zależne od czynników, na które stalownik nie ma praktycznie wpływu. Do tych czynników zaliczyć można między innymi: warunki atmosferyczne, rodzaj złomu itp.

W naszym przypadku ilość wodoru wynosi $3 cm^3/100 g Fe$. Dla pierwszego wytopu $t = 1$ zawartość wodoru wynosi $a + c = 20 cm^3/100 g Fe$.

Zmiany ilości wodoru, oznaczane w odstępach 24 godzinnych dla próbek walcowej o średnicy 10 mm, ostudzonej po skrzepnięciu na wolnym powietrzu do temperatury otoczenia przedstawiają krzywe 1,4,7,13 i 19 na rys.6. Liczby od 1 do 19 oznaczają kolejne wytopy po głównym remoncie pieca.

Najlepsze warunki do usunięcia wodoru ze stali wg literatury stwarza obróbka cieplna odlewu.

Otrzymane wyniki potwierdzają zjawisko znane w praktyce przemysłowej, że świeża wyprawa wysuszona przed zakładaniem pierwszego wytopu pozornie nawet w dostatecznym stopniu przedstawia duże niebezpieczeństwo dla odlewu.

Studzenie odlewów ze stali węglowej i stopowej w formie do temperatur bliskich otoczenia stwarza korzystniejsze warunki dla dyfuzyjnego usunięcia wodoru, szczególnie dla odlewów stopowych o dużych przekrojach. Jeżeli warunki miejscowe nie pozwalają na pozostawienie odlewów w formie, należy je po wyjęciu z formy studzić bardzo powoli, w dołach izolacyjnych np. z ziemią okrzemkową,

4. WNIOSKI

1. Świeża wyprawa pieca jest poważnym źródłem powodującym nawodórowanie ciekłej stali w piecu nawet przy prawidłowym suszeniu.

2. Oddziaływanie świeżej wyprawy pieca na ciekłą stal przez jej nawodórowywanie przeciąga się na okres stosunkowo długi (około 15 wytopów).

3. Początkowe wytopy nie mogą być użyte na wykonanie odpowiedzialnych odlewów.

4. Odpowiedzialne odlewy szczególnie ze stali stopowej korzystnie jest studzić w formie albo w dołach izolacyjnych.

LITERATURA

- [1] J. Kaczyński i S. Prowans - Podstawy teoretyczne metaloznawstwa, WGH Katowice 1961.
- [2] A. Sievert - Zeitschrift für physikalische Chemie 1911 str. 591.
- [3] M. Karnauchow i A. Morozow - Izwestia A.N. SSSR O, T, N, 1947 nr 12.
- [4] W. Geller, K. Bungard, P. Hammerschmidt - Archiv J. d. Eisenhüttenwesens 1956 str. 235.
- [5] O. Heide - Porosität in Stahlformguss, 26 Internationaler Giesserei - Kongress - C13, Madrid 1959.
- [6] A. N. Morozow - Wodorod i azot w stali, Metallurgizdat 1950.
- [7] A. Krupkowski - Zasady nowoczesnej metalurgii w zarysie, P.Z.W.S, Warszawa 1951.
- [8] M. Śmiałowski - Wodór w stali WNT 1961.
- [9] H. Schenk - Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse Bd2, V. J. Springer Berlin 1934.
- [10] Epstein, Walsh, King - Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. (74) 1952 str. 403/413 i Stahl u Eisen 76/1956 str. 918.
- [11] N. N. Dobrohotow - Lit. Proizvodstvo Nr 7/1952 str. 2.
- [12] V. Bradec - Giesereitechnik 12/1957 str. 270.
- [13] M. Śmiałowski, E. Wrzesińska i W. Stokłosa: Prace G.I.M.O. Nr 1 1949 str. 181.

ФУТЕРОВКА ПЕЧИ КАК ИСТОЧНИК ВОДОРОДА В СТАЛИ

С о д е р ж а н и е

Приведены общие сведения о водороде в стали, его отрицательном влиянии, о источниках водорода в стали. Рассмотрены способы противодействия проникновению водорода в материал, значение качества основного шлака, методы удаления водорода из жидкой стали и примеры правильного и неправильного ведения плавки в электродуговой печи с основной футеровкой.

Даются результаты определения содержания водорода в плавках после капитального ремонта мартеновской печи и изменения содержания водорода в стали в образцах ϕ 10 мм охлаждаемых после отвердевания на свободном воздухе до температуры окружающей среды в 24-часовых промежутках времени.

FURNACE LINING AS A SOURCE OF HYDROGEN IN STEEL

S u m m a r y

General characteristics of hydrogen in steel, its bad effect upon it and the sources of steel hydrogenation have been given. The means of counteraction of hydrogen penetration into steel, the meaning of reducing furnace slag quality, the ways of removing hydrogen from the liquid steel as well as examples of regular and bad melting procedures in an electric arch furnace with the basic lining have been discussed.

The results of hydrogen designation in meltings after a general overhaul of an open hearth furnace and changes of hydrogen contents in steel samples ϕ 10 mm, cooled after clotting in the open air to the temperature of environment in 24 hours have been given.