

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

ZDZISŁAW LIPIARZ

**ZACHOWANIE SIĘ AZOTU W STALI
PODDAWANEJ ELEKTROŻUŻLOWEJ
RAFINACJI**

HUTNICTWO

**Z. 46
GLIWICE
1993**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1218

ZDZISŁAW LIPIARZ

**ZACHOWANIE SIĘ AZOTU W STALI
PODDAWANEJ ELEKTROŻUŻŁOWEJ
RAFINACJI**

OPINIODAWCY

Prof. zw. dr hab. inż. Leszek Król

Prof. zw. dr hab. inż. Marian Kruciński

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski

REDAKTOR DZIAŁU – Doc. dr hab. inż. Stanisław Serkowski

SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta Leško

REDAKCJA

Mgr Kazimiera Rymarz

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja Nowacka

Wydano za zgodą

Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej

ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakład 150+83 egz., Ark. wyd. 6,5. Ark. druk. 6.25. Papier offset. kl. III 70x100, 80g
Oddano do druku 9.11.1993 r. Druk ukończono w grudniu 1993 r.
Zam. 81/93 Cena zł 23.000,-

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP sc, Gliwice, Pszczyńska 44

SPIS TREŚCI

	str.
WYKAZ OZNACZEŃ NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANYCH	7
1. STAN ZAGADNIENIA W ŚWIETLE LITERATURY	11
2. CEL I ZAKRES PRACY	15
3. STRUMIENIE SUBSTANCJI W PROCESIE EŻR	18
4. WSPÓŁCZYNNIKI TRANSPORTU REAGENTÓW	24
5. "STAŁA" Ω REAKCJI WYMIANY SUBSTANCJI PRZEZ POWIERZCHNIE PODZIAŁU FAZ	27
6. POWIERZCHNIE ODDZIAŁYWANIA METALU I ŻUŻŁA W WARUNKACH EŻR	31
6.1. Stożek stapiania elektrody	32
6.2. Powierzchnia kropeł metalu	36
6.3. Kąpiel metalowa	38
7. AZOT W ŻUŻŁACH	41
8. ODDZIAŁYWANIE ATMOSFERY GAZOWEJ NA ŻUŻEL	44
9. STRUKTURA PROGRAMU OBLICZEŃ ZMIAN ZAWARTOŚCI AZOTU W STALI PODDAWANEJ EŻR I JEGO DZIAŁANIE ..	50
10. WYNIKI ZASTOSOWANIA PROGRAMU DO ANALIZY WPLYWU PROCESU EŻR NA KIERUNEK I WIELKOŚĆ ZMIAN ZAWAR- TOŚCI AZOTU W STALI ORAZ W ŻUŻŁU	53
11. WŁASNE BADANIA LABORATORYJNE I PRZEMYSŁOWE - WERYFIKACJA OPISU PROCESU WYMIANY AZOTU	66
12. STATYSTYCZNA OCENA WYNIKÓW BADAŃ PRZEMYSŁOWYCH I ODPOWIADAJĄCYCH IM WYNIKÓW UZYSKANYCH PRZY UŻYCIU MATEMATYCZNEGO OPISU PROCESU (PROGRAMU)	78
13. OCENA MOŻLIWOŚCI ODDZIAŁYWANIA NA ZMIANY ZAWAR- TOŚCI AZOTU W RAFINOWANEJ STALI	82
14. WNIOSKI	85
LITERATURA	89
STRESZCZENIA	96
SKRÓCONY ALGORYTM PROGRAMU	99

CONTENTS

LIST OF SYMBOLS	7
1. CURRENT STATE OF PROBLEM FOLLOWING LITERATURE ...	11
2. PURPOSE AND RANGE OF WORK	15
3. THE FLUXES OF MATTER IN ESR PROCESS	18
4. THE COEFFICIENTS OF REAGENTS TRANSPORT	24
5. "CONSTANT" Ω OF EXCHANGE REACTION TROUGH PHASE INTERFACES	27
6. SURFACE OF INTERACTION OF METAL WITH SLAG IN ESR CONDITIONS	31
6.1. Cone of electrode melting	32
6.2. Surface of metals drops	36
6.3. Metal bath	38
7. NITROGEN IN SLAGS	41
8. INTERACTIONS OF GAS ATMOSPHERE WITH SLAG	44
9. THE STRUCTURE OF PROGRAMME CALCULATING THE NITRO- GEN CONCENTRATION CHANGES IN STEEL EXPOSED TO ESR AND ITS OPERATION	50
10. RESULTS OF PROGRAMME APPLICATIONS TO ANALYSIS OF INFLUENCE OF ESR PROCESS ON DIRECTION AND SCALE OF CHANGES OF NITROGEN CONCENTRATION IN STEEL AND IN SLAG	53
11. STUDIES PERFORMED IN LABORATORY AND INDUSTRIAL CONDITIONS - VERIFICATION OF DESCRIPTION OF NI- TROGEN EXCHANGE PROCESS	66
12. STATISTICAL EVALUATION OF INDUSTRIAL STUDIES RESULTS AND CORRESPONDING RESULTS OBTAINED BY MATHEMATICAL PROCESS DESCRIPTION (PROGRAMME)	78
13. THE EVALUATION OF POSSIBILITIES OF CHANGING OF NITROGEN CONCENTRATION IN STEEL REFINING	82
14. CONCLUSION	85
REFERENCES	89
ABSTRACTS	96
CONDENSED PROGRAM ALGORITHM	99

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СИМВОЛОВ.....	7
1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА В ЛИТЕРАТУРЕ	11
2. ЦЕЛЬ И ОБЪЕМ РАБОТЫ	15
3. ПОТОКИ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ ЭШП	18
4. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА РЕАГЕНТОВ	24
5. "ПОСТОЯННАЯ" Ω РЕАКЦИИ ОБМЕНА ВЕЩЕСТВ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ	27
6. ПОВЕРХНОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА И ШЛАКА В УСЛОВИЯХ ЭШП	31
6.1. Пленки металла на торце расходуемого электрода	32
6.2. Поверхность капель электродного металла	36
6.3. Металлическая ванна	38
7. АЗОТ В ШЛАКАХ	41
8. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ И ШЛАКА	44
9. СТРУКТУРА ПРОГРАММЫ РАСЧЕТОВ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В СТАЛИ ВО ВРЕМЯ ЭШП И РАБОТА ЭТОЙ ПРОГРАММЫ	50
10. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА ЭШП НА НАПРАВЛЕНИЕ И ВЕЛИЧИНУ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В СТАЛИ И В ШЛАКЕ	53
11. СОБСТВЕННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ - ПРОВЕРКА МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА ОБМЕНА АЗОТА	66
12. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОМЫШЛЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТОВ ПОЛУЕННЫХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА ОБМЕНА АЗОТА	78
13. ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ВЛИЯНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В РАФИНИРОВАННОЙ СТАЛИ	82
14. ВЫВОДЫ	85
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	89
РЕЗЮМЕ	96
СОКРАЩЕННЫЙ АЛГОРИТМ ПРОГРАММЫ	99

WYKAZ OZNACZEŃ NAJCZĘŚCIEJ STOSOWANYCH

- $a_{\{i\}}$ - aktywność składnika "i" w roztworze (wg Roulta)
 a_1, a_2, a_3 - współczynniki równań regresji
 A_{blon}, A_{km}, A_{kr} - powierzchnia względna ciekłego metalu na stożku stapiania elektrody, kąpieli metalowej oraz kropli metalu, $[cm^2 cm^{-3}]$
 c_p - masowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, $[J kg^{-1} K^{-1}]$
 Δc - różnica stężeń substancji, $[mol cm^{-3}]$
 $D_{\{i\}}, D_{(i)}$ - współczynnik dyfuzji substancji "i" w metalu lub w żużlu, $[cm^2 s^{-1}]$
 d_{ele} - średnica elektrody, $[cm]$
 d_{kry} - średnica krystalizatora, $[cm]$
 $f_{\{i\}}$ - współczynnik aktywności składnika "i" stali
 g - przyspieszenie, $[cm s^{-2}]$
 g_{blon} - grubość warstwy ciekłego metalu na stożku stapiania elektrody, $[cm]$
 g_{kz} - grubość koszulki żużlowej na wlewk, $[cm]$
 h - odcinek tworzącej stożek (stapiania elektrody), $[cm]$
 h_{km} - głębokość kąpieli metalowej, $[cm]$
 h_{kz} - głębokość kąpieli żużlowej, $[cm]$
 h_{sto} - wysokość stożka stapiania elektrody, $[cm]$
 $\{i\}_m, (i)_z, \{i_2\}_a$ - stężenie substancji "i" w metalu, w żużlu i w fazie gazowej, $[mol cm^{-3}]$
 $\{i\}_{z-m}, (i)_{z-m}, \{i_2\}_{a-z}$ - stężenie substancji "i" przy powierzchni podziału faz: w metalu, w żużlu i w atmosferze gazowej, $[mol cm^{-3}]$
 $\{i\}_r, (i)_r, \{i_2\}_r$ - stężenie równowagowe substancji "i" przy powierzchni podziału faz: w metalu, w żużlu i w atmosferze gazowej, $[mol cm^{-3}]$

- $[\%i]$ - zawartość składnika "i" w stali, $[\%]_{\text{wag.}}$
 $[\%i]$ - zawartość składnika "i" w żużlu, $[\%]_{\text{wag.}}$
 $[\%i]_r$ - równowagowa zawartość składnika "i" w stali, $[\%]_{\text{wag.}}$
 $J_{(i)}$, $J_{(i)}$, $J_{(i_2)}$ - strumień masy substancji "i" w metalu,
w żużlu i w fazie gazowej, $[\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}]$
 $K_{(i)}$ - stała równowagi reakcji (i)
 M_i - masa atomowa składnika "i"
 n_i - stężenie składnika "i" w danej fazie, $[\text{mol cm}^{-3}]$
 $n_{(i)}$ - ilość moli anionu "i" w żużlu, $[\text{mol cm}^{-3}]$
 $\Sigma n(-)$ - suma moli anionów w żużlu, $[\text{mol cm}^{-3}]$
 $\Sigma n(-) = n_{(\text{O}^{2-})} + n_{(\text{S}^{2-})} + n_{(\text{SiO}_4^{4-})} + \dots + n_{(\text{F}^-)}$
 $[\%N]_{\text{ele}}$ - zawartość azotu w metalu elektrody (początko-
wa), $[\%]_{\text{wag.}}$
 $[\%N]_{\text{wle}}$ - zawartość azotu w metalu wlewka (końcowa), $[\%]_{\text{wag.}}$
 $\Delta[\%N]$ - zmiana zawartości azotu w metalu, $[\%]_{\text{wag.}}$
 $\Delta(\%N)$ - zmiana zawartości azotu w żużlu, $[\%]_{\text{wag.}}$
 $\Delta[\%N]_w$ - względna zmiana zawartości azotu w metalu, $[\%]$
 $\Delta(\%N)_w$ - względna zmiana zawartości azotu w żużlu, $[\%]$
 $P_{(i_2)}$ - ciśnienie cząstkowe składnika "i" fazy gazowej, $[\text{Pa}]$
 P - ciśnienie fazy gazowej, $[\text{Pa}]$
 q_{kr} - masa kropli metalu, $[\text{g}]$
 $q_{kr, \text{min}}$, $q_{kr, \text{max}}$ - minimalna i maksymalna masa kropli, $[\text{g}]$
 Q_f - masa fazy układu, $[\text{g}]$
 r_{ele} - promień stapianej elektrody, $[\text{cm}]$
 r_{kry} - promień krystalizatora, $[\text{cm}]$
 R - stała gazowa, $R = 8.314 \cdot 10^6 \text{ [cm}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
 S - powierzchnia podziału faz metal - żużel, $[\text{cm}^2]$
 S_{blon} , S_{km} , S_{kr} - powierzchnia ciekłego metalu na stożku
stapianej elektrody, kąpieli metalowej oraz kropli
metal, $[\text{cm}^2]$
 S_{ele} - powierzchnia przekroju stapianej elektrody, $[\text{cm}^2]$
 S_2 - powierzchnia podziału faz żużel - atmosfera
gazowa, $[\text{cm}^2]$
 t - czas, $[\text{s}]$
 t_0 - czas odnowienia elementu powierzchni, $[\text{s}]$
 t_{sto} - tworząca stożka (stapiania elektrody), $[\text{cm}]$
 T , T_1 , T_2 - temperatura, $[\text{K}]$

- T_{proc} - temperatura procesu EZR , [K]
 T_{pz} - temperatura powierzchniowej warstwy żuźła, [K]
 T_{top} - temperatura topnienia stali, [K]
 ΔT - różnica pomiędzy rzeczywistą temperatura metalu (elektrody) a temperatura jego topnienia , [K]
 w_i - współczynnik określający wpływ składnika "i" stali na temperaturę jej topnienia, [$^{\circ}C^{-1}$]
 $x_{(i)}$ - ułamek jonowy anionów składnika "i" w żuźlu (wg Tiemkina)
 v_{top} - szybkość stapiania metalu elektrody, [$kg\ h^{-1}$]
 V_i - zawartość składnika "i" w fazie gazowej, [%]_{wag.}
 V_r - objętość fazy, [cm^3]
 V_m - objętość metalu, [cm^3]
 V_z - objętość żuźła, [cm^3]
 V_{blon}, V_{km}, V_{kr} - objętość ciekłego metalu na stożku stapiania elektrody, kapieli metalowej oraz kropli metalu, [cm^3]
 2α - kąt wierzchołkowy stożka stapiania elektrody , [$^{\circ}$]
 $\beta_{(i)}, \beta_{(i_1)}, \beta_{(i_2)}$ - współczynnik transportu substancji "i" w metalu, w żuźlu i w fazie gazowej, [$cm\ s^{-1}$]
 δ - grubość warstwy dyfuzyjnej , [cm]
 λ - współczynnik przewodnictwa cieplnego ciekłej stali, [$J\ cm^{-1}\ K^{-1}$]
 ρ_r - gęstość fazy układu, [$g\ cm^{-3}$]
 ρ_m - gęstość metalu, [$g\ cm^{-3}$]
 ρ_z - gęstość żuźła, [$g\ cm^{-3}$]
 μ_d - lepkość dynamiczna metalu, [$g\ cm^{-1}\ s^{-1}$]
 μ_k - lepkość kinematyczna metalu , [$cm^2\ s^{-1}$]
 η - ilość ciepła niezbędna do nagrzania, roztopienia i przegrzania metalu (od temp. 1200 $^{\circ}C$ do $T_{top} + \Delta T$), [$J\ g^{-1}$]

1. STAN ZAGADNIENIA W ŚWIETLE LITERATURY

Elektrożużłowa rafinacja (EZR), ze względu na bardzo dobre własności uzyskiwanego metalu i stosunkowo małe koszty instalacji i eksploatacji urządzeń w porównaniu do metod konkurencyjnych (piece próżniowe łukowe lub elektronowe), ma powszechnie uznanie i znaczne zastosowanie. Wyrazem tego jest między innymi duża liczba eksploatowanych urządzeń oraz szeroki zakres ich zastosowania do wytwarzania stali o szczególnie dużych wymaganiach dotyczących ich własności użytkowych przy równoczesnym zróżnicowaniu masy i kształtu produkowanych wyrobów [1 - 5].

Z uwagi na dodatkowe koszty związane z EZR i przeznaczenie rafinowanych stali zabieg ten stosuje się w zasadzie wyłącznie do rafinacji stali stopowych. Znajomość wpływu warunków przebiegu procesu rafinacji na kierunek i wielkość zmian składu chemicznego stali, w połączeniu z założonym celem rafinacji, stanowi jedną z podstaw ustalenia właściwej technologii procesu rafinacji poszczególnych gatunków stali i gwarancji uzyskania ich wymaganych własności.

W odniesieniu do niemal wszystkich składników stopowych i domieszek stali poddawanych elektrożużłowej rafinacji wpływ warunków prowadzenia procesu jest znany. Świadczą o tym między innymi publikowane wyniki badań [1 - 29], w tym również badań własnych [7 - 21]. Na ich podstawie można stwierdzić, że odpowiedni dobór parametrów technologicznych procesu umożliwia celowe oddziaływanie na zmiany zawartości składników rafinowanej stali.

Jednym ze stałych składników stali jest azot. W odniesieniu do tego składnika wpływ elektrożużłowej rafinacji nie został dotychczas w pełni wyjaśniony, a sam skutek rafinacji, zarówno

co do kierunku, jak i wielkości zmian zawartości azotu, jest w zasadzie całkowicie przypadkowy. Ze względu na udział azotu w kształtowaniu własności stali zarówno wówczas, gdy stanowi on składnik stopowy bądź domieszkę, niekontrolowane kształtowanie się jego zawartości w stalach poddawanych EZR można uznać za niedopuszczalne. Dotyczy to zwłaszcza stali o szczególnie dużych wymaganiach jakościowych, a więc stali, które są najczęściej poddawane elektrożuźlowj rafinacji.

Przykładem aktualnego stanu tego zagadnienia, poza wynikami produkcyjnymi, są również publikacje [29 - 35]. Ogólnie można stwierdzić, że żadne dostępne opracowanie nie zawiera wnikliwej oceny tego zjawiska. Zawarte w nich ewentualne wyniki, dotyczące zmian zawartości azotu w stali na skutek jej elektrożuźlowej rafinacji, stanowią z reguły drugorzędny wynik badań zasadniczych. Ocena tych wyników sprowadza się w zasadzie wyłącznie do stwierdzeń, że jednym ze skutków rafinacji elektrożuźlowj danego gatunku stali była zmiana zawartości azotu w określonym kierunku i zakresie. Analiza tych zmian jest natomiast najczęściej całkowicie pomijana lub co najwyżej wskazuje się na związek tych zmian ze składem chemicznym stali lub z zawartością azotu w stosowanych żuźlach [29, 32, 34].

Ten w zasadzie całkowity brak rozpoznania zjawiska [32] wiąże się niewątpliwie między innymi z tym, że mimo pozorów, wynikających z prostoty zasad konstrukcji i obsługi urządzeń do elektrożuźlowej rafinacji, jest to proces wyjątkowo złożony pod względem metalurgicznym. Złożoność ta jest przede wszystkim wynikiem sumowania się w rozważanym układzie skutków równoczesnego przebiegu procesów cząstkowych, w tym w szczególności dotyczących stapienia metalu, wzajemnego oddziaływania atmosfery, żuźla i metalu, krzepnięcia metalu i innych towarzyszących temu zjawisk i procesów przy równoczesnym znacznym zróżnicowaniu warunków ich przebiegu. Zróżnicowanie to wiąże się zarówno z różnym składem chemicznym, a więc własnościami fizykochemicznymi rafinowanych metali i stosowanych żuźli, jak i z różną konstrukcją urządzeń, przy czym dotyczy to zarówno kształtu i wymiarów krystalizatorów oraz elektrod, jak i sposobów zasilania energią elektryczną (prąd zmienny lub /i/ stały w różnych układach połączeń).

Kolejnym i równie istotnym czynnikiem utrudniającym ocenę zachowania się azotu w metalu w warunkach jego elektrożużlowej rafinacji jest brak wyczerpujących ustaleń dotyczących rozpuszczalności azotu w żużlach w ogóle, a w odniesieniu do żużli stosowanych w procesie elektrożużlowej rafinacji przede wszystkim.

Równowagowa zawartość azotu w stali w zadanych warunkach jej wytapiania lub rafinacji (T , $p_{(N_2)}$, $f_{[N]}$) określana jest wg zależności:

$$1/2 \{N_2\} = [N] \quad (1)$$

$$[\%N]_r = K_{(1)} p_{(N_2)}^{1/2} f_{[N]}^{-1}$$

przy czym wartość stałej równowagi ww. reakcji $K_{(1)} = f(T)$ ustalana jest najczęściej na podstawie równania:

$$\lg K_{(1)} = A + B / T, \quad (2)$$

gdzie A i B są współczynnikami o różnej wartości w zależności od wyników badań [35,39], w tym między innymi [39]: $A = -188$; $B = -1.246$.

Określenie wartości $[\%N]_r$ umożliwia prognozowanie kierunku i wielkości zmian zawartości azotu w stali w zadanych warunkach procesu na podstawie zależności:

$$d[\%N] / dt = \beta_{[N]} S v_m^{-1} ([\%N]_r - [\%N]), \quad (3)$$

przy czym współczynnik transportu azotu $\beta_{[N]}$, w przypadku gdy procesem limitującym jest dyfuzja, przyjmuje wartość:

$$\beta_{[N]} = D_{[N]} \delta^{-1}$$

Zależności te w wielu przypadkach można uznać za zadowalające. Dotyczy to w szczególności procesów wytapiania i rafinacji stali prowadzonych w warunkach obniżonego ciśnienia (piece próżniowe, urządzenia DH i RH oraz komory próżniowe) i bez udziału żużła.

W przypadku EZR stali podejmowane próby ustalenia związków pomiędzy warunkami procesu a kierunkiem i wielkością zmian zawartości azotu w rafinowanej stali, w tym między innymi przy wykorzystaniu ww. zależności, okazały się dotychczas niemal całkowicie nieskuteczne. Za możliwe przyczyny tych niepowodzeń uznaje się między innymi zróżnicowaną trwałość azotków

występujących w stali, różną ich gęstość, wielkość i własności powierzchniowe oraz znaczne zróżnicowanie warunków procesu rafinacji pod względem parametrów fizycznych i chemicznych [32, 35].

W zasadzie jedynymi współzależnościami dotyczącymi azotu ustalonymi w warunkach procesu EZR jest stwierdzenie [36], że im mniejsza jest zawartość azotu w stosowanych żuźlach, tym mniejsza jest jego zawartość w uzyskanej stali oraz przypuszczenie, że istotny wpływ na kształtowanie się zawartości azotu w stali może mieć szybkość stapiania elektrody oraz wartość współczynnika aktywności azotu w stali.

Do ustaleń uzyskanych w warunkach EZR zaliczyć można również wyniki badań wpływu zmian składu chemicznego atmosfery gazowej, typu stosowanego żuźla i gatunku rafinowanej stali na zawartość w niej azotu. W ich rezultacie wykazano, że zmiany te (dla żuźla i stali w zakresie wynikającym z ich typów i gatunków) nie wpływają wyraźnie na kierunek i wielkość zmian zawartości azotu w stali w czasie jej EZR. W ocenie tych wyników nie uwzględniono możliwego wpływu szeregu innych czynników, jak np. zawartości azotu w stosowanych żuźlach i wartości współczynnika aktywności azotu w stali.

W pozostałych przypadkach publikowane wyniki badań dotyczące EZR i azotu ograniczają się wyłącznie do określenia jego zawartości w stali przed i po jej EZR. Ich ocena świadczy o tym, że kierunek i wielkość zmian zawartości azotu w stali mogą być różne mimo podobnych warunków rafinacji.

O aktualnym stanie omawianego zagadnienia i braku rozpoznania możliwości celowego oddziaływania na zawartość azotu w stali w czasie jej EZR świadczy również, w przypadku limitowanej zawartości w niej azotu, konieczność selektywnego pod tym względem doboru elektrod do rafinacji lub poddania stali przeznaczonej na elektrody uprzedniemu odgazowaniu w warunkach obniżonego ciśnienia.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Mając na uwadze dotychczasowe niepowodzenia badań zmierzających do ustalenia czynników decydujących o kierunku i wielkości zmian zawartości azotu w stali w czasie jej EŻR przyjęto założenie, że ten negatywny skutek poszukiwań współzależności pomiędzy zmianami zawartości azotu w stali a parametrami procesu jest wynikiem złożoności warunków procesu i nadmiernych uproszczeń w ocenach zmian zawartości azotu w stali na skutek ograniczenia liczby uwzględnianych parametrów procesu. Zakładając powyższe, za podstawowy cel pracy przyjęto określenie czynników decydujących o przebiegu procesu i na tej podstawie opracowanie matematycznego opisu procesu wymiany azotu między żużlem i metalem, dającego możliwość oceny zmian zawartości azotu w rafinowanej stali z uwzględnieniem szeregu czynników, a tym samym i określenia ich wpływu co najmniej na kierunek tych zmian. Dla uzyskania takich możliwości w opracowanym opisie procesu wymiany masy między żużlem i metalem uwzględniono między innymi wpływ składu chemicznego żużla i stali, wartości współczynników aktywności składników stali, temperaturę procesu i topnienia metalu, wielkość powierzchni podziału faz w kolejnych etapach procesu, czas ich oddziaływania, fizyczne wielkości układu, szybkość stapiania elektrody i szereg innych wielkości.

Ze względu na skalę związanych z tym obliczeń, wynikających z zakresu zmian wartości wymienionych parametrów procesu, liczby uwzględnionych czynników i wzajemnej ich współzależności, za cel pracy przyjęto również opracowanie programu komputerowego realizującego obliczenia wynikające z matematycznego opisu procesu i w dużej mierze decydującego o jego użyteczności.

Zakres prac związanych z realizacją tego celu obejmował między innymi testowanie programu w zakresie poprawności obliczeń oraz przede wszystkim jego weryfikację pod względem zgodności wyników uzyskanych przy jego użyciu z rezultatami laboratoryjnych i przemysłowych badań zmian zawartości azotu w stali o różnym składzie chemicznym, rafinowanych przy zastosowaniu różnych parametrów technologicznych. Zróżnicowanie to, poza składem chemicznym rafinowanych stali, dotyczyło w szczególności przekroju poprzecznego elektrod i krystalizatorów, parametrów prądowych procesu, szybkości stapiania metalu oraz składu chemicznego stosowanych żużli, a tym samym i większości wielkości uwzględnionych w opisie procesu.

Pozytywny wynik tej weryfikacji, stanowiący podstawę do uznania programu za poprawny, stwarza podstawę do jego zastosowania dla oceny wyników kolejnych badań dotyczących zmian zawartości azotu w rafinowanej stali oraz przede wszystkim do prognozowania zmian zawartości azotu w stali po EZR i planowania metodyki badań dotyczących azotu wg założonych ustaleń technologicznych procesu, dających możliwość określenia różnych współzależności. W odniesieniu do azotu planowana przy użyciu programu metodyka badań dotyczyć może np. kształtowania się zawartości azotu w stali po EZR lub zmian jego zawartości (względnych, bezwzględnych), w zależności przede wszystkim od zawartości poszczególnych składników stali [%], (w tym od azotu), od zawartości poszczególnych składników żużla (%), od szybkości stapiania elektrody v_{top} , wielkości średnicy elektrody d_{ele} i kąta stożka jej stapiania 2α oraz w zależności od średnicy krystalizatora d_{kry} w różnych kombinacjach liczby tych zmiennych ale również i w zależności od związanych z tymi wielkościami zmian temperatury procesu i topnienia stali, wartości współczynników dyfuzji substancji, wielkości powierzchni podziału faz, zasadowości żużla i innych wielkości.

Ponieważ kształtowanie się zawartości azotu w stali jest jednym z wielu elementów technologii jej rafinacji, przyjęto założenie, że konstrukcja programu i niektóre wyniki uzyskiwane przy jego użyciu powinny być przydatne do oceny wpływu ww. parametrów na warunki przebiegu innych reakcji. Dotyczyć to

może np. procesu odsiarczania stali i decydujących o jego przebiegu wielkościach powierzchni oddziaływania żużla i metalu w kolejnych etapach procesu jak też ustalania lub modyfikacji technologii procesu EŻR stali wg nowych założeń, czego podstawa jest dotychczas ocena wyników złożonego cyklu badań.

3. STRUMIENIE SUBSTANCJI W PROCESIE EŻR

W celu określenia czynników decydujących o kierunku i wielkości zmian zawartości azotu w metalu podczas jego rafinacji elektrożuźlowej przyjęto, że wymiana azotu pomiędzy reagującymi fazami układu jest wynikiem oddziaływania fazy gazowej z żużłem wg reakcji:



będące sumą reakcji cząstkowych:

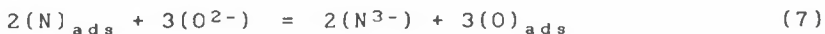
- adsorbcji azotu na powierzchni żużła:



- desorbcji tlenu z powierzchni żużła:



- reakcji wymiany na powierzchni podziału faz
atmosfera - żużel:



oraz wynikiem reakcji z udziałem żużła i metalu (wg K.T.Turkdogana [59]):



którym towarzyszą procesy cząstkowe, w tym zwłaszcza procesy związane z transportem substancji w reagujących fazach układu.

Sumą reakcji (4) i (8) jest:



Przy przenikaniu azotu z atmosfery do układu przebieg reakcji pośrednich (4) i (8) oraz reakcji sumarycznej (9) przedstawić można schematycznie w postaci strumieni substancji biorących udział w tych reakcjach - rys.1.

W ogólnym przypadku każda reakcja pośrednia (etap procesu) może być limitująca dla całości przebiegu procesu. Ponieważ w toku badań dotyczących rafinacji elektrożuźlowej M.E. Fraser i A. Mitchell wykazali, że procesy na granicy podziału faz

atmosfera - żużel nie są limitujące w procesach wymiany masy między fazami układu [34], dlatego też ocenę dotyczącą zmian zawartości azotu w rafinowanym metalu przeprowadzono przede wszystkim dla procesu wymiany masy substancji przez granice podziału faz żużel - metal wg reakcji (8).

Dla reakcji tej, uwzględniając założony kierunek transportu substancji i związany z tym profil zmian ich stężeń w warstwach granicznych (rys.1), strumienie masy substancji ku powierzchni podziału faz żużel - metal można opisać zależnościami:

tlenu w stali:

$$- J_{[O]} = \beta_{[O]} \left[[O]_m - [O]_{z-m} \right] \quad [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}] \quad (10)$$

jonów azotu w żużlu:

$$+ J_{(N^{3-})} = \beta_{(N^{3-})} \left[(N^{3-})_z - (N^{3-})_{z-m} \right] \quad [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}] \quad (11)$$

azotu w stali:

$$+ J_{[N]} = \beta_{[N]} \left[[N]_{z-m} - [N]_m \right] \quad [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}] \quad (12)$$

jonów tlenu w żużlu:

$$- J_{(O^{2-})} = \beta_{(O^{2-})} \left[(O^{2-})_{z-m} - (O^{2-})_z \right] \quad [\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}] \quad (13)$$

W ustalonych warunkach przebiegu procesu można przyjąć, że stężenia substancji na powierzchni międzyfazowej żużel - metal są stałe i zbliżone do stężeń równowagowych. Wówczas dla reakcji (8) spełniona jest zależność:

$$\Omega = \frac{[N]_{z-m}^2 (O^{2-})_{z-m}^3}{(N^{3-})_{z-m}^2 [O]_{z-m}^3}, \quad (14)$$

wyrażająca stosunek rzeczywistych stężeń substancji na powierzchni podziału faz, liczony analogicznie jak stała równowagi reakcji (8).

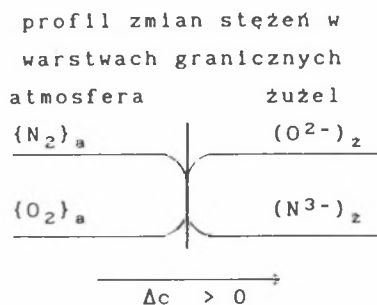
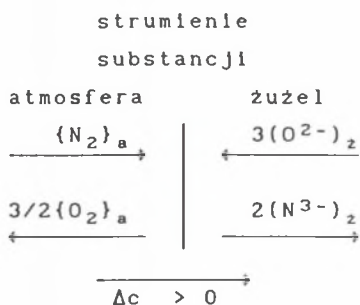
Z bilansu masy substancji biorących udział w reakcji (8) wynika ponadto, że strumienie substancji ku powierzchni międzyfazowej spełniają zależności:

$$2 J_{[N]} = 2 J_{(N^{3-})} = - 3 J_{[O]} = - 3 J_{(O^{2-})}, \quad (15)$$

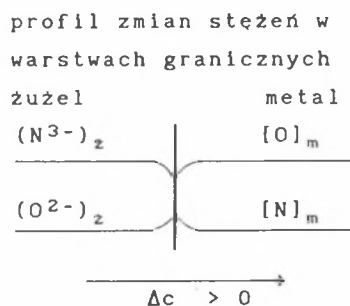
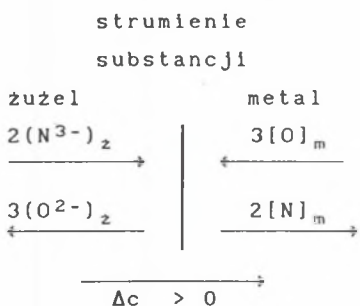
w związku z czym, zgodnie z zależnościami (10) do (13):

$$2 \beta_{[N]} \left[[N]_{z-m} - [N]_m \right] = 2 \beta_{(N^{3-})} \left[(N^{3-})_z - (N^{3-})_{z-m} \right] = \\ 3 \beta_{[O]} \left[[O]_m - [O]_{z-m} \right] = 3 \beta_{(O^{2-})} \left[(O^{2-})_{z-m} - (O^{2-})_z \right] \quad (16)$$

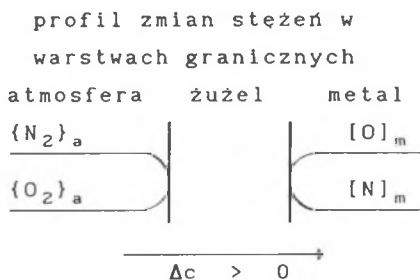
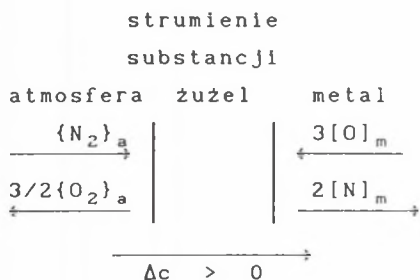
Reakcja (4)



Reakcja (8)



Reakcja (9)



Rys.1, Strumienie substancji biorących udział w reakcjach (4), (8) i (9) oraz profil zmian ich stężeń w warstwach granicznych

Fig.1. Fluxes of substances that take part in reactions (4), (8) , (9) and profile of changes of the concentrations in borders layers

Profil zmian stężeń w warstwie granicznej substancji biorących udział w reakcji (8), przy założonym kierunku przenikania azotu, obrazuje rys.1. Stężenia ich na granicy podziału faz nie są jednak znane. Ponieważ równocześnie zależności (14) i (16) stanowią układ równań (o nieznanych wartościach $[N]_{z-m}$, $(N^{3-})_{z-m}$, $(O^{2-})_{z-m}$ i $[O]_{z-m}$), zatem istnieje możliwość jego rozwiązania, a tym samym i określenia stężeń wszystkich tych substancji na powierzchni międzyfazowej. W wyniku rozwiązania tego układu równań uzyskuje się wielomian w postaci:

$$f(x) = A x^5 + B x^4 + C x^3 + D x^2 + E x + F = 0, \quad (17)$$

przy czym (dla $f(x) = 0$) "x" odpowiada równowagowemu stężeniu azotu na granicy podziału faz ($x = [N]_{z-m} = [N]_r$). Wartości współczynników wielomianu (17) określają zależności:

$$A = - \frac{8}{27} \left[\Omega \frac{\beta_{[N]}^5}{\beta_{(N^{3-})}^2 \beta_{[O]}^3} + \frac{\beta_{[N]}^3}{\beta_{(O^{2-})}^3} \right]$$

$$B = \frac{4}{3} \left\{ \Omega \frac{\beta_{[N]}^2}{\beta_{[O]}^2} \left[\frac{4 \beta_{[N]}^2}{9 \beta_{[O]} \beta_{(N^{3-})}} a + \frac{\beta_{[N]}^2}{\beta_{(N^{3-})}} b \right] - \frac{\beta_{[N]}^2}{\beta_{(O^{2-})}} c \right\}$$

$$C = - 2 \left\{ \Omega \frac{\beta_{[N]}}{\beta_{[O]}} \left[\frac{4 \beta_{[N]}^2}{27 \beta_{[O]}^2} a^2 + \frac{4 \beta_{[N]}^2}{3 \beta_{[O]} \beta_{(N^{3-})}} a b + \frac{\beta_{[N]}^2}{\beta_{(N^{3-})}} b^2 \right] + \frac{\beta_{[N]}}{\beta_{(O^{2-})}} c^2 \right\}$$

$$D = \Omega b \left[\frac{4 \beta_{[N]}^2}{\beta_{[O]} \beta_{(N^{3-})}} a b + \frac{4 \beta_{[N]}^2}{3 \beta_{[O]}^2} a^2 + \frac{\beta_{[N]}^2}{\beta_{(N^{3-})}} b^2 \right] - c^3$$

$$E = - 2 \Omega a b^2 \left[\frac{\beta_{[N]}}{\beta_{[O]}} a + \frac{\beta_{[N]}}{\beta_{(N^{3-})}} b \right]$$

$$F = \Omega a^2 b^3,$$

gdzie:

$$a = (N^{3-})_z \left[1 + \frac{\beta_{[N]} [N]_m}{\beta_{(N^{3-})} (N^{3-})_z} \right]$$

$$b = [O]_m \left[1 + \frac{2 \beta_{[N]} [N]_m}{3 \beta_{[O]} [O]_m} \right]$$

$$c = (O^{2-})_z \left[1 - \frac{2 \beta_{[N]} [N]_m}{3 \beta_{(O^{2-})} (O^{2-})_z} \right]$$

Ponieważ nie ma wzorów na określenie pierwiastków równań stopnia $n > 4$, dlatego też określenie pierwiastków wielomianu (17), o wartościach jego współczynników wynikających z warunków EZR, można uzyskać jedynie w sposób przybliżony z założoną dokładnością.

Wszystkie wielkości określające wartość współczynników wielomianu ($\beta_{[i]}$, $\beta_{(i)}$, $[i]_k$, $(i)_k$, Ω) są dodatnie. Z oceny wzorów wyrażających wartość tych współczynników (oraz wartości a , b i c) wynika więc między innymi, że znaki wartości współczynników A , C , E i F są niezmiennie, bez względu na kształtowanie się wartości współczynników transportu substancji i ich stężeń. Pozwala to na stwierdzenie, że wielomian (17), o współczynnikach określonych ww. zależnościami, ma zawsze co najmniej jeden dodatni pierwiastek rzeczywisty. Ponieważ analiza wpływu wielkości decydujących o wartości współczynników wielomianu (17) jak i wstępne obliczenia wykonane dla różnych możliwych wartości parametrów procesu EZR wykazuje, że moduł wartości A lub wartości B jest najczęściej większy od wartości bezwzględnej pozostałych współczynników, a równocześnie wartość współczynnika E jest zawsze ujemna, dlatego też pierwiastki wielomianu (17), zgodnie z dostosowanymi do do ww. wielomianu wzorami Maclaurina:

$$x < 1 + (A/A)^1 \quad \text{lub} \quad x < 1 + (B/A)^1 \quad (18)$$

i Vieta:

$$x < -B/A \quad (19)$$

gdzie: $x = x_i = [N]_{z-m} = [N]_r$ pierwiastki rzeczywiste wielomianu (17), zawierają się w przedziale: $0 < x_i = [N]_{z-m} = [N]_r < 2.0$ (lub maks. ok. 2.5). Ustalenie to upraszcza

wykorzystanie różnych metod numerycznych do określenia wartości pierwiastka ($x_i = [N]_{z-m} = [N]_r$) wielomianu (17), a tym samym i określenia kierunku zmian zawartości azotu w stali w zadanych warunkach jej rafinacji elektrożuźlowej oraz (wg zależności (16)) stężeń pozostałych substancji na powierzchni międzyfazowej żużel - metal.

Znajomość stężeń wszystkich substancji biorących udział w reakcji (8) na powierzchni podziału faz żużel - metal umożliwia z kolei określenie zmian zawartości tych składników w reagujących fazach. Wielkość tych zmian opisują zależności:

- dla azotu w ciekłym metalu:

$$+ d[N]_m/dt = S V_m^{-1} \beta_{[N]} \left[[N]_{z-m} - [N]_m \right], \quad (20)$$

- dla tlenu w ciekłym metalu:

$$- d[O]_m/dt = S V_m^{-1} \beta_{[O]} \left[[O]_m - [O]_{z-m} \right], \quad (21)$$

- dla jonów azotu w ciekłym żużlu:

$$- d(N^{3-})_z/dt = S V_z^{-1} \beta_{(N^{3-})} \left[(N^{3-})_z - (N^{3-})_{z-m} \right], \quad (22)$$

- dla jonów tlenu w ciekłym żużlu:

$$+ d(O^{2-})_z/dt = S V_z^{-1} \beta_{(O^{2-})} \left[(O^{2-})_{z-m} - (O^{2-})_z \right]. \quad (23)$$

Uwzględniając w powyższych równaniach zależności (16) można określić wzajemne jakościowe i ilościowe związki pomiędzy wielkością zmian zawartości składników w fazach układu. Współzależności te określone są równaniami:

$$d[N]_m = - 3/2 d[O]_m = - V_z/V_m d(N^{3-})_z = 3/2 V_z/V_m d(O^{2-})_z \quad (24)$$

4. WSPÓŁCZYNNIKI TRANSPORTU REAGENTÓW

Dla określenia wg zależności (17) i (16) równowagowych zawartości substancji na powierzchni podziału żużla i metalu niezbędna jest znajomość wartości współczynników transportu (w żużlu i w metalu) reagentów biorących udział w reakcji (8). Wartości te ustalić można przyjmując określone modele wymiany masy (zakładające istnienie przy powierzchni podziału faz warstw laminarnych, wg modelu penetracyjnego lub wg teorii modeli pośrednich [37]). Dla większości tych modeli, a tym samym i dla wyznaczenia wartości współczynników transportu (wnikania) substancji "i", niezbędna jest znajomość wartości współczynników dyfuzji substancji D_i (odpowiednio w żużlu lub w metalu) oraz grubości przypowierzchniowej warstwy dyfuzyjnej lub czasu odnowienia ("czasu życia") elementu powierzchni podziału faz. W omawianym przypadku określenie tych wartości jest utrudnione między innymi ze względu na brak ustaleń wartości współczynników dyfuzji substancji w żużlach stosowanych w procesie EZR (o dużej zawartości CaF_2), zróżnicowanie składu chemicznego tych żużli i związane z tym znaczne zróżnicowanie warunków procesu EZR pod względem temperatur, szybkości stapiania metalu, kierunków i szybkości strumieni żużla i metalu oraz innych parametrów. Z tych też względów wartość współczynników transportu substancji biorących udział w reakcji (8) określono wg zależności [37]:

$\beta_i \sim D_i^\nu$ [cm s^{-1}], gdzie $0.5 < \nu < 1$, (25)
przy czym $\nu \rightarrow 0.5$ dla wzrastającej burzliwości cieczy.

Mając na względzie wzajemne przemieszczanie się żużla i metalu w warunkach EZR (w tym również w przeciwnych kierunkach), tworzenie się i oscylację kropeł metalu, ich wnikanie do kąpieli metalowej i związane z tym falowanie

powierzchni podziału faz do obliczeń wartości współczynników β_i przyjęto: $\nu = 0.5$.

Z kolei z uwagi na wspomniany brak ustaleń wartości współczynników dyfuzji substancji w żużlach na bazie CaF_2 do obliczeń przyjęto (uwzględniając małą lepkość żużli stosowanych w EZR i pomijając wpływ temperatury) następujące współczynniki dyfuzji:

- dla jonów tlenu i azotu w żużlu wartości ustalone dla żużli typu $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ [36]:

$$D_{(\text{O}^{2-})} = 6.6 \cdot 10^{-6} \quad [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$$

$$D_{(\text{N}^{3-})} = 6.0 \cdot 10^{-6} \quad [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}],$$

natomiast dla składników dyfundujących w metalu przyjęto [38]:

$$D_{[\text{O}]} = 55.9 \cdot 10^{-4} \exp[-19.50 \cdot 10^3 / (1.98 T_{\text{proc}})] \quad [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$$

$$D_{[\text{N}]} = 183.0 \cdot 10^{-4} \exp[-23.12 \cdot 10^3 / (1.98 T_{\text{proc}})] \quad [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$$

Dla tak określonych wartości współczynników dyfuzji, zgodnie z zależnością (25), współczynniki transportu posiadają wartość:

$$\beta_{(\text{O}^{2-})} \sim D_{(\text{O}^{2-})}^{1/2}$$

$$\beta_{(\text{N}^{3-})} \sim D_{(\text{N}^{3-})}^{1/2}$$

$$\beta_{[\text{O}]} \sim D_{[\text{O}]}^{1/2}$$

$$\beta_{[\text{N}]} \sim D_{[\text{N}]}^{1/2}$$

Przyjęcie powyższych współczynników dyfuzji i założeń dla określenia wartości współczynników transportu β_i można uznać za dopuszczalne, ponieważ:

1. Wartości współczynników transportu nie decydują o nierozpoznanym kierunku zmian zawartości azotu w czasie EZR, lecz jedynie o kinetyce tych zmian.
2. Zmiana wielkości współczynników transportu nawet o około 50% ich wartości nie wpływa istotnie na ustaloną wg zależności (17) i (16) wartość różnicy ($[\text{N}]_m - [\text{N}]_r$), której znak określa kierunek zmian zawartości azotu w stali czasie jej EZR.
3. Wymienione wartości, w tym określone wg zależności (25), są niemal równe wartościom uzyskiwanym wg zależności [37]:

$$\beta_i = 2 (D_i / \pi t_0)^{1/2} \quad (26)$$

dla czasu odnowienia elementu powierzchni fazy $t_0 = 1.27$ [s], który można uznać za wartość średnią dla zróżnicowa-

ných warunków EŻR z zastrzeżeniem, że w określonych warunkach procesu wartości t_0 są z reguły różne dla elementów powierzchni współreagujących faz. Zróżnicowanie to wynika między innymi z różnych lepkości faz i prędkości ich strumieni, a więc wiąże się to również ze składem chemicznym faz, ich temperatura oraz warunkami zasilania i chłodzenia układu.

5. " STAŁA " Ω REAKCJI WYMIANY SUBSTANCJI PRZEZ POWIERZCHNIĘ PODZIAŁU FAZ

Dla uzyskania możliwości określenia stężeń substancji na granicy podziału faz wg zależności (17) i (16), wartość Ω (wg (14)), dotycząca reakcji (8), która określa związki pomiędzy tymi stężeniami jak dla stałej równowagi, wyrażono przez stężenia substancji w [molach cm^{-3}]. Tak określona stała nie uwzględnia między innymi wpływu temperatury na kształtowanie się jej wartości. Zależność uwzględniającą wpływ temperatury i innych czynników na wartość Ω uzyskać można z wyrażenia określającego wartość stałej równowagi reakcji (8). Jej wielkość (wg teorii Tiemkina) określa równanie:

$$K_{(8)} = \frac{a_{(N)}^2 \cdot x_{(O_2^-)}^3}{a_{(O)}^3 \cdot x_{(N_2^3^-)}^2} \quad (27)$$

Zależność tę, uwzględniając że:

$$a_{(i)} = f_{(i)} [\%]$$

$$n_i = \frac{Q_f [\%]}{100 V_f M_i}$$

$$x_i = \frac{n_{(i^-)}}{\sum n_{(-)}}$$

$$\rho_f = Q_f / V_f$$

przekształcić można do postaci:

$$K_{(8)} = \frac{n_{(N)}^2 \cdot n_{(O_2^-)}^3 \cdot f_{(N)}^2 \cdot M_N^2 \cdot \rho_m}{n_{(O)}^3 \cdot n_{(N_2^3^-)}^2 \cdot f_{(O)}^3 \cdot M_O^3 \cdot 100 \sum n_{(-)}} \quad (28)$$

Stosunek stężeń substancji w zależności (28) odpowiada wartości Ω wg zależności (14), w związku z czym:

$$K_{(8)} = \Omega \cdot \frac{f_{(N)}^2 \cdot M_N^2 \cdot \rho_m}{f_{(O)}^3 \cdot M_O^3 \cdot 100 \sum n_{(-)}} \quad (28a)$$

z czego wynika że:

$$\Omega = K_{(B)} \frac{f_{[O]}^3 M_O^3}{f_{[N]}^2 M_N^2} \frac{100 \sum n(-)}{\rho_m} \quad (29)$$

Wyrażenie to, jakkolwiek nie jest znana zależność $K_{(B)} = f(T)$, umożliwia jakościową ocenę wpływu składu chemicznego stali i żużła na wartość Ω , a tym samym i na kierunek zmian stężeń substancji na granicy podziału faz określony wg zależności (17) i (16), czyli na kształtowanie się wartości $([N]_m - [N]_r)$, decydującej o kierunku (i wielkości) zmian zawartości azotu w stali w czasie jej EZR.

Dla oceny tej szczególne znaczenie ma przypadek, możliwy do uzyskania przez odpowiedni dobór składu chemicznego żużła i stali, gdy wielkość "c", występująca w zależnościach określających wartość współczynników wielomianu (17), spełnia warunek:

$$c = (O^{2-})_z \left[1 - \frac{2 \beta_{[N]} [N]_m}{3 \beta_{(O^{2-})} (O^{2-})_z} \right] = 0 \quad (30)$$

W tym przypadku zależności wyrażające wartości współczynników wielomianu (17) są uproszczone, a po odpowiednich przekształceniach można wykazać, że wartości "B" do "F" są niezależne od wartości Ω , natomiast wartość współczynnika "A" określona jest wzorem:

$$A = - \frac{8}{27} \left[\frac{\beta_{[N]}^5}{\beta_{(N^{3-})} \beta_{[O]}^3} + \frac{\beta_{[N]}^3}{\beta_{(O^{2-})} \Omega} \right] \quad (31)$$

Na podstawie zależności (14) i (29) można stwierdzić, że w ogólnym przypadku wartość Ω może się zmieniać w bardzo szerokim zakresie (wg (14): od $\Omega \approx 0$ dla żużli kwaśnych, dla których $n_{(O^{2-})} \approx 0$, do wartości bardzo dużych (np. 10^8), co wynika głównie ze skrajnie możliwych stężeń substancji w żużlu i w metalu - wg (14), lub skrajnie możliwych wartości współczynników aktywności tlenu i azotu w stali - wg (29)).

Z zależności (31) wynika, że w zakresie dużych wartości Ω wartość współczynnika "A" wielomianu (17), a tym samym i wartość jego pierwiastka $x = [N]_{z-m} = [N]_r$, praktycznie nie zależy od wartości Ω . Wykazać można również, że i przy "c" różnym od zera zmiana Ω w zakresie dużych wartości wpływa jedynie na wartość współczynników "A" do "F" wielomianu

(17), lecz nie wywiera istotnego wpływu na wartość jego pierwiastków.

W wyniku przyjęcia założenia, że $\Omega = 0$, uzyskuje się z zależności (17) równanie drugiego stopnia, które nie posiada rozwiązania w zakresie liczb rzeczywistych. Taki wynik powyższego założenia implikuje, że wartość Ω (wg (14) i (29)) jest zawsze większa od zera, z czego z kolei wynika, że i dla żużli kwaśnych stężenie jonów tlenu w żużlu $n_{(O2-)}$ (i pozostałych substancji) jest prawdopodobnie również zawsze większe od zera, co jest zgodne z założeniem teorii Tiemkina.

Wartość $K_{(8)} = f(T)$ występująca w zależności (29) w ogólnym przypadku ma postać:

$$\lg K_{(8)} = A + B / T \quad (32)$$

Zakładając, że kierunek zmian wartości $K_{(8)} = f(T)$ jest taki sam jak dla reakcji (1), dla której [39]:

$$\lg K_{(1)} = -1.246 - 188.1 / T \quad (33)$$

tzn. że zakres zmian wartości $\lg K_{(i)} = f(T)$ określa wartość B/T , natomiast poziom zmian wartości A , czyli przyjmując że:

$$\lg K_{(8)} = A - 188.1 / T \quad (34)$$

wówczas zależność (29) wyrazić można w postaci:

$$\Omega = 10^{(A - 188.1 / T_{\text{proc}})} \frac{f_{(O)}^2 M_O^3 100 \Sigma n(-)}{f_{(N)}^2 M_N^2 \rho_m} \quad (35)$$

Ponieważ proces EŻR prowadzi się najczęściej z zastosowaniem żużli zasadowych i dla stali stopowych o małej zawartości tlenu, zatem na podstawie (14) można przyjąć założenie, że wartość Ω kształtuje się z reguły w zakresie dużych wartości.

Dla takich warunków wartość Ω , jak wyżej wykazano, jest w zasadzie jedynie współczynnikiem określającym rząd wartości współczynników wielomianu i nie decyduje o wartości jego pierwiastka. Na podstawie testów, mając na względzie rząd wartości współczynników wielomianu (17), do obliczeń wartości Ω wg (35) przyjęto: $A = 8.5$.

Ocena tej zależności, bez względu na założenia dotyczące wartości $K_{(8)} = f(T)$, pozwala między innymi na stwierdzenie, że wartość Ω w bardzo dużym stopniu zależy od składu chemicznego stali. Wynika to także z faktu, że w większości przypadków

skutki zmian składu chemicznego stali w odniesieniu do wartości $f_{[O]}$ i $f_{[N]}$ są przeciwne (jeżeli wartość $f_{[N]}$ wzrasta, to maleje $f_{[O]}$ lub odwrotnie).

Kolejnym wnioskiem wynikającym z oceny tej zależności jest również fakt, że tylko stosunkowo duży zakres zmian wartości Ω prowadzić może do istotnych zmian w zachowaniu się azotu w czasie EZR.

Taki charakter zmian $\Delta[\%N] = f(\Omega)$ i równocześnie bardzo znaczny wpływ składu chemicznego stali na wartość Ω w znacznym stopniu łagodzi skutki przybliżonego oszacowania wartości "A", dotyczącej zależności (35).

6. POWIERZCHNIE ODDZIAŁYWANIA METALU I ŻUŻŁA W WARUNKACH EŻR

W celu określenia wielkości zmian zawartości azotu w stali poddawanej EŻR, po określeniu wg (17) i (16) wartości $[N]_{z-m} = [N]_r$, a następnie znaku i wartości $([N]_m - [N]_r)$, konieczne jest określenie wielkości powierzchni międzyfazowych, które, podobnie jak i współczynniki transportu β_i , decydują wyłącznie o kinetyce wymiany masy (azotu) między żużłem i metalem.

Ocenę wielkości zmian zawartości azotu w stali rafinowanej elektrożużlowo przeprowadzono przyjmując założenia:

- 1) urządzenie do rafinacji stali zasilane jest prądem zmiennym jednofazowym,
- 2) elektroda stalowa, będąca wsadem do procesu rafinacji, oraz krystalizator mają kołowe przekroje poprzeczne,
- 3) ocena dotyczy ustalonych warunków przebiegu procesu (nie dotyczy inicjowania procesu i jego zakończenia).

Założenia te obejmują więc urządzenia najczęściej stosowane i przeznaczone do produkcji wlewków o masie do kilkunastu ton i odnoszą się do użytecznej części wlewków.

Bez względu na rozwiązania konstrukcyjne typowych (stapiana elektroda) urządzeń w procesie EŻR wyróżnić można kilka powierzchni podziału faz, przez które następuje wymiana substancji biorących udział w reakcjach międzyfazowych.

Ponieważ kinetyka międzyfazowej wymiany azotu uzależniona jest, jak wspomniano, od procesów wymiany substancji między ciekłym żużłem i metalem, zatem wyróżnić należy powierzchnie:

- 1) końca elektrody stapianego w żużlu o wysokiej temperaturze,
- 2) kropeł metalu opadających przez warstwę ciekłego żużła,
- 3) kąpieli metalowej pod warstwą ciekłego żużła.

Wyróżnienie tych powierzchni związane jest ze znacznym zróżnicowaniem warunków oddziaływania żużla i metalu na tych powierzchniach między innymi pod względem: wielkości jednostkowej tych powierzchni (S_m / V_m), temperatury, prędkości przemieszczania się (czasu oddziaływania) kolejnych porcji ciekłego metalu i żużla oraz początkowego i końcowego stężenia azotu w metalu reagującym z żużlem przez te powierzchnie.

6.1. Stożek stapiania elektrody

W okresie przebiegu procesu przy ustalonych warunkach część elektrody, ponad powierzchnią kąpieli żużlowej, jest nagrzana w wyniku przepływu przez nią prądu, przewodzenia ciepła z kąpieli żużlowej i promieniowania kąpieli żużlowej. Badania rozkładu temperatur wzdłuż elektrody wykazały, że część elektrody, bezpośrednio nad kapielą żużlową, ma temperaturę rzędu ok. 1200°C [1,29]. Przyrost temperatury metalu elektrody w kapieli żużlowej do temperatury topnienia, a następnie przegrzania metalu, wynosi więc, w zależności od temperatury topnienia metalu, ok. 250 do 350 °C.

Elektroda w głąb kąpieli żużlowej wprowadzana może być^Z różną prędkością liniową. Zbyt małe prędkości jej podawania (w stosunku do mocy prądu zasilania) prowadzą do stapiania elektrody w łuku tworzącym się okresowo pomiędzy stapianą końcówką elektrody a powierzchnią kąpieli żużlowej. W tym przypadku powierzchnia stapiania metalu elektrody jest niemal równoległa do powierzchni kąpieli żużlowej. Z kolei przy stałej nadmiernej prędkości podawania elektrody w stosunku do szybkości jej stapiania zwiększa się głębokość zanurzenia elektrody w żużlu, co prowadzi do zwarcia i przerwania procesu. W tym przypadku powierzchnia stapiania elektrody ma kształt stożka, którego kąt wierzchołkowy zależy między innymi od głębokości kąpieli żużlowej oraz od średnicy elektrody. Wprowadzanie elektrody do kąpieli żużlowej ze zbyt małą lub zbyt dużą prędkością liniową jest z wielu względów niedopuszczalne, a tym samym nie jest

stosowane. Optymalna prędkość wprowadzania elektrody do kąpieli żuźlowej jest ściśle związana z prędkością jej stapienia. Przy takiej prędkości wprowadzania powierzchnia stapienia elektrody ma kształt stożka o kącie wierzchołkowym zawartym najczęściej (w zależności między innymi od średnicy elektrody i głębokości jej zanurzenia) w przedziale od 90° do 170° [40].

Stopiony metal elektrody ścieka wzdłuż tworzącej stożek z następnym utworzeniem kropli, która, po oderwaniu się od stożka opada przez warstwę żuźła do kąpieli metalowej. Ze względu na rolę wielkości powierzchni podziału fazy żuźlowej z ciekłym metalem były one przedmiotem licznych badań i ocen [1,29,32,40]. W ich wyniku ustalono między innymi różne zależności określające grubość warstwy ciekłego metalu na stożku stapienia elektrody. Wyniki badań oraz obliczeń z zastosowaniem tych zależności wykazały, że grubość warstwy ciekłego metalu (błonki) na stożku stapienia elektrody zawiera się w przedziale do $520 \mu\text{m}$ wg [1] lub do ok. $1000 \mu\text{m}$ wg [32,40].

W celu oszacowania wielkości zmian zawartości azotu w stali poddawanej EZR konieczne jest określenie wielkości powierzchni względnej warstwy ciekłego metalu na stożku stapienia elektrody. Niezbędna do tych obliczeń grubość błonki metalu, pomijając jej zmiany w czasie, określano wg zależności [32]:

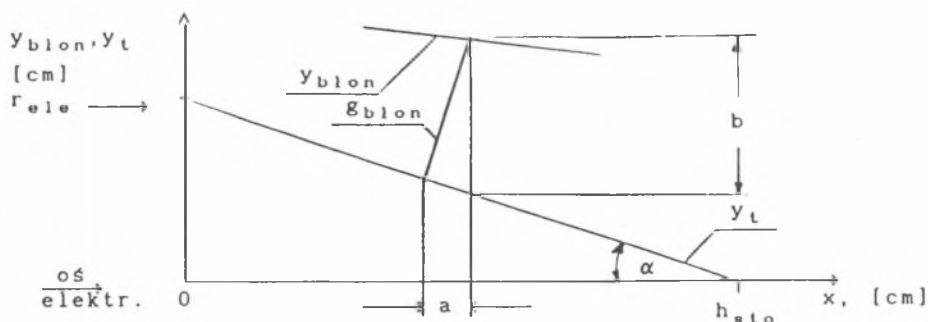
$$g_{\text{blon}} = \frac{3}{4} \left[\frac{4 \mu_k \lambda \Delta T h}{(\rho_m - \rho_2) g \eta \cos(\alpha)} \right]^{1/4} \quad [\text{cm}] \quad (36)$$

Pomijając również możliwość deformacji stożka stapienia elektrody na skutek jej nierównomiernego nagrzewania w żuźlu [1], odcinek prostej tworzącej stożek w układzie współrzędnych $x - y$ można opisać równaniem (rys.2):

$$t_{\text{sto}} = x / \cos(\alpha) \quad [\text{cm}] \quad \text{dla} \quad 0 \leq x \leq h_{\text{sto}} \quad (37)$$

przy czym wysokość stożka stapienia:

$$h_{\text{sto}} = r_{\text{ele}} / \text{tg}(\alpha) \quad [\text{cm}] \quad (38)$$



Rys.2. Stożek stapienia elektrody

Fig.2. Melting cone of an electrode

Po przystosowaniu zależności (36) do stosowanego geometrycznego opisu fizycznych wielkości układu równanie opisujące w układzie współrzędnych $x - y$ krzywą tworzącą powierzchnię warstwy ciekłego metalu na stożku stapienia elektrody, z uwzględnieniem zależności (37), będzie miało postać:

$$y_{blon} = [h_{sto} - x - a] \operatorname{tg}(\alpha) + b \quad [\text{cm}] \quad (39)$$

$$\text{dla } 0 \leq x \leq h_{sto}$$

gdzie:

$$a = g_{blon} \sin(\alpha) \quad ; \quad b = g_{blon} / \cos(\alpha) \quad , \quad (40)$$

które po przekształceniu można ostatecznie zapisać:

$$y_{blon} = [h_{sto} - x] \operatorname{tg}(\alpha) + p [x \cos^3(\alpha)]^{1/4} \quad , \quad (41)$$

$$\text{dla: } 0 \leq x \leq h_{sto}$$

gdzie:

$$p = \frac{3}{4} \left[\frac{4 \mu_k \lambda \Delta T}{(\rho_m - \rho_z) g \cos(\alpha) \eta} \right]^{1/4} \quad (42)$$

Pierwszy człon prawej strony równania (41) jest równaniem opisującym tworzącą stożek, natomiast drugi - krzywą tworzącą powierzchnię warstwy ciekłego metalu nad tworzącą stożka.

Przykładowym obrazem charakteru zmian tej krzywej jest rys.3.



Rys.3. Kształt powierzchni ciekłej fazy metalu na tworzącej stożek stapiania elektrody

Fig.3. Shape of surface of liquid metallic phase on the electrode melting cone

Przedstawienie krzywej tworzącej powierzchnię warstwy ciekłego metalu na stożku stapiania elektrody w postaci wyprowadzonego równania (41) umożliwi dla każdego przypadku określenie, dotychczas szacowanych: objętości tej warstwy wg:

$$V_{blon} = \Pi \int_{x_d}^{x_2=h_{sto}} \left[[h_{sto} - x] \operatorname{tg}(\alpha) + p [x \cos^3(\alpha)]^{1/4} \right]^2 dx - \Pi r_{ele}^3 / [3 \operatorname{tg}(\alpha)] \quad [\text{cm}^3] \quad (43)$$

jej powierzchni:

$$S_{blon} = 2 \Pi \int_{x_d}^{x_2=h_{sto}} \left[[h_{sto} - x] \operatorname{tg}(\alpha) + p [x \cos^3(\alpha)]^{1/4} \right] \cdot \left\{ 1 + \left[-\operatorname{tg}(\alpha) + 1/4 p [\cos(\alpha) / x]^{3/4} \right]^2 \right\}^{1/2} dx \quad [\text{cm}^2] \quad (44)$$

oraz jej powierzchni względnej:

$$A_{blon} = S_{blon} / V_{blon} \quad [\text{cm}^2 \text{ cm}^{-3}] \quad (45)$$

Dla określenia wymienionych wielkości w zadanych warunkach rafinacji (r_{ele} , 2α) niezbędne jest określenie wartości "p" wyrażonej wzorem (42). Do obliczeń tych przyjęto:

$$\begin{aligned} \rho_m &= 7.30 & [\text{g cm}^{-3}] \\ \rho_z &= 2.75 & [\text{g cm}^{-3}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\lambda &= 29.0 \cdot 10^{-2} \quad [\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}], \quad [41] \\
\mu_d &= 5.5 \cdot 10^{-3} \quad [\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}], \text{ wg zależności [63]:} \\
&\mu_d = a_s \exp(E_{a\mu} / (R T_{\text{proc}})) \quad (46) \\
\mu_k &= \mu_d / \rho_m \quad [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}] \\
x_d &= 0.5 \cdot 10^{-6} \quad [\text{cm}], \text{ dolny zakres całkownia} \\
&\text{przyjęty do obliczeń numerycznych} \\
\Delta T &= 10 \text{ do } 15 \quad [\text{K}], \quad [1,32,40] \\
\eta &- \text{określano dla zakresu temperatur:} \\
&T_{\text{ele}} = 1473 \quad [\text{K}], \text{ temperatura odcinka} \\
&\text{elektrody zanurzanego w żużlu} \\
&\text{do } T = T_{\text{top}} + \Delta T \quad [\text{K}] \\
&\text{z zależności [39]:} \\
\eta = \Delta H &= \int_{T=1473}^{T=T_{\text{top}}+\Delta T} c_p dT, \quad (47)
\end{aligned}$$

przy czym temperaturę topnienia rafinowanej stali określano wg zależności [42]:

$$T_{\text{top}} = 1539 + 273 - \Sigma(w_i [\%]) \quad [\text{K}] \quad (48)$$

przyjmując [42]:

$$\begin{aligned}
w_N &= 90, w_O = 80, w_C = 65, w_P = 30, w_S = 25, w_{Si} = 12, \\
w_{Mn} &= 5, w_{Cu} = 5, w_{Ni} = 4, w_{Mo} = 2, w_V = 2, w_{Cr} = 1.5, \\
w_W &= 1, w_{Al} = 0.
\end{aligned}$$

6.2. Powierzchnia kropeł metalu

Stopiony metal elektrody, sciekając wzdłuż tworzącej stożek, gromadzi się na jego końcu. Po osiągnięciu określonej masy część metalu odrywa się od końca stożka tworząc krople. Odrywanie się kropeł metalu następuje z chwilą, gdy siła ciężenia ciekłego metalu, zbierającego się na końcu stożka, jest większa od wypadkowej pozostałych sił działających na metal, w tym między innymi od sił elektrodynamicznych i sił napięcia powierzchniowego.

Proces tworzenia i odrywania się kropeł metalu również był przedmiotem licznych ocen i badań z zastosowaniem różnych metod (metody rentgenowskie, oscyloskopowe, zamrażanie żużła, modele fizyczne i matematyczne [1,32,40,43,44]). W wyniku tych badań

ustalono, że masa kropli odrywającej się od elektrody zależy między innymi od składu chemicznego rafinowanej stali i stosowanego żużla, temperatury przebiegu procesu, rodzaju stosowanego prądu i jego parametrów, głębokości kąpieli żużlowej, fazy procesu, stopnia odtlenienia stali, przekroju poprzecznego elektrody, szybkości stapiania i od ewentualnych dodatkowych zabiegów (wibracje, ultradźwięki, wdmuchiwanie gazów obojętnych).

Wykazano również, że oderwanie się kropli może być związane z jej rozpadem i oscylacją oraz przede wszystkim, że zakres wielkości masy tworzących się kropeł zawiera się w przedziale od 1.8 do 17.8 g, przy skrajnie zróżnicowanych warunkach procesu [32,43,44].

Dla oceny wielkości zmian zawartości azotu w stali poddawanej rafinacji istotne są również stwierdzenia, że wpływ większości wymienionych czynników (z wyjątkiem zabiegów dodatkowych) na masę tworzących się kropeł jest stosunkowo bardzo mały. Przykładem tego jest:

- niemal stała masa kropeł (ok. 5.5 g) przy zróżnicowaniu natężenia prądu zasilania od 1100 do 1700 A, napięcia prądu od 30 do 44 V [32] i wyniki badań modelowych [45] oraz zmniejszanie się masy kropeł o ok. 1.0 g przy zmianie natężenia prądu od 1100 do 2000 A [29],
- zmniejszanie się masy kropeł o około 0.2 g w miarę zwiększania głębokości kąpieli żużlowej od 28 do 60 mm [29],
- zmiana masy kropeł o ok. 1.5 g przy zróżnicowaniu składu chemicznego stali [43],
- zmniejszanie się masy kropeł o ok. 0.4 g przy zmianie mocy prądu zasilania od 42 do 65 kW [43].

W warunkach produkcyjnych zakres zmian parametrów procesu jest na ogół stosunkowo mały, co wynika z konstrukcji posiadanych urządzeń, mocy transformatorów zasilających, dostępności żużli, ograniczonego asortymentu stali poddawanych rafinacji i ustalonych technologii, a zabiegi dodatkowe nie są powszechnie stosowane.

Z uwagi na powyższe i wspomniany stosunkowo mały wpływ większości parametrów procesu na masę tworzących się kropeł za

dopuszczalne uznano uwzględnienie w ocenach zmian zawartości azotu wyłącznie wpływu wielkości średnicy (przekroju) stopianej elektrody jako czynnika dominującego pod względem oddziaływania w tym zakresie [1,29,32,40,43].

Zakres zmian masy kropeł metalu w zależności od zmian powierzchni przekroju poprzecznego stopianej elektrody ustalono przyjmując $q_{kr.min} = 3.0$ g oraz $q_{kr.max} = 15.0$ g, czyli wielkości zbliżone do skrajnych mas kropeł ustalonych w wyniku wspomnianych badań oraz założono, że zależność $q_{kr} = f(S_{ele})$ jest prostoliniowa w całym zakresie zmian przekroju poprzecznego elektrod. Podstawą tych założeń jest między innymi taki właśnie charakter zmian tej zależności dla elektrod od 60 do 200 cm [32], prostoliniowa zależność średnicy kropeł od średnicy elektrod [43] oraz istnienie zakresu wielkości masy tworzących się kropeł.

Dla oceny zmian zawartości azotu w stali poddawanej EZR, określając parametry (masę) kropeł, stosowano opartą na tych założeniach i ustaloną na podstawie wyników badań [32] $q_{kr} = f(S_{ele})$ zależność:

$$q_{kr} = 0.0536 S_{ele} \quad [g] \quad (49)$$

przy ograniczeniach:

$$\text{dla } q_{kr} = f(S_{ele}) < 3.0 \quad ; \quad q_{kr} = 3.0 \quad [g]$$

$$\text{dla } q_{kr} = f(S_{ele}) > 15.0 \quad ; \quad q_{kr} = 15.0 \quad [g]$$

odzwierciedlająca w przybliżeniu złożony charakter zmian masy kropeł metalu tworzących się przy EZR stali i umożliwiająca określenie przybliżonej wielkości $A_{kr} = S_{kr} / V_{kr}$ dla kropeł metalu opadających przez żużel.

6.3. Kąpiel metalowa

Krople stopianej elektrody po opadnięciu przez warstwę ciekłego żużla tworzą pod nią kąpiel metalowa. Uwzględniając grubość tworzącej się na wlewku warstwy zakrzepniętego żużla, (tzw. "koszulki żużlowej" ; $g_{kz} = 1.0$ do ok. 3.0 mm [44]), a pomijając możliwy różny kształt menisku kąpieli metalowej [1], powierzchnię jej oddziaływania z ciekłym żużlem można

określić ze wzoru:

$$S_{km} = \Pi (r_{kry} - g_{kz})^2 \quad [cm^2] \quad (50)$$

Kaplel ta, w wyniku ciągłego odprowadzania z niej ciepła, stopniowo krzepnie tworząc narastający ku górze wlew. W ustalonych warunkach przebiegu procesu, i w stosunkowo długich okresach czasu objętościowa szybkość stapiania elektrody i krzepnięcia kapleli metalowej są sobie równe, w związku z czym objętość kapleli metalowej jest stała.

Dla określenia powierzchni względnej oddziaływania kapleli metalowej i żużla niezbędna jest znajomość jej objętości. Dokładne określenie objętości kapleli jest złożonym problemem, gdyż w ogólnym przypadku zarówno objętość, jak i kształt kapleli są różne w zależności od szeregu parametrów konstrukcyjnych urządzeń i technologicznych procesu. Ponieważ kształt frontu krzepnięcia metalu (kapleli) w zasadniczy sposób decyduje o strukturze wlewa, a tym samym i o jakości uzyskanej stali, zagadnieniu temu poświęcono szczególnie dużo uwagi [1,32,40,44, 47,48,49,50 i in.]. Wynikiem tych badań są liczne ustalenia dotyczące wzajemnych współzależności pomiędzy ww. parametrami a wielkościami opisującymi kaplel metalową oraz modele matematyczne uwzględniające wpływ różnych czynników. Dotyczy to między innymi wpływu wymiarów krystalizatorów i elektrod, warunków przekazywania ciepła, ilości i rodzaju stosowanych żużli, parametrów prądowych, fazy procesu, własności stali poddawanej rafinacji i szeregu innych wielkości.

Ponieważ przyjęto założenie, że ocena zmian zawartości azotu w rafinowanej stali dotyczy okresu procesu o ustalonych warunkach, zatem dla oszacowania wielkości powierzchni względnej kapleli, mimo złożoności problemu, dostateczne będą następujące wyniki badań:

1. Wymagane (dla rafinacji) przegrzanie metalu ponad temperaturę jego topnienia uzyskuje się przy głębokości kapleli metalowej określonej zależnością [32]:

$$h_{km} = 0.4 d_{kry} \text{ do } 1.2 d_{kry} \quad [cm] \quad (51)$$

2. Ze względu na korzystne (dla struktury wlewka) niemal pionowe ukierunkowanie dendrytów front krzepnięcia kąpieli metalowej powinien być możliwe płaski [1].

Dla urządzeń z jedną stopioną elektrodą pozwala to przyjąć założenie, że kapiel metalowa ma kształt czaszy, w związku z czym jej objętość z dużym przybliżeniem można określić ze wzoru:

$$V_{km} = 1/8 \Pi \left[d_{kry} - 2 g_{kz} \right]^2 h_{km} + 1/6 \Pi h_{km}^3 \quad [cm^3], \quad (52)$$

natomiast powierzchnię względną kąpieli:

$$A_{km} = S_{km} / V_{km} \quad [cm^2 cm^{-3}], \quad (53)$$

przy czym do obliczeń przyjęto:

$$h_{km} = 0.45 d_{kry} \quad [cm]$$

W podsumowaniu ocen wielkości powierzchni oddziaływania żuźla i ciekłego metalu na stożku stopiania elektrody, kropeł i kąpieli metalowej (które z dużym przybliżeniem można uznać za wielkości zbliżone do średnich i za stałe w zadanych warunkach procesu), należy stwierdzić, że wyniki obliczeń wg wyprowadzonych zależności będą w każdym przypadku nieznacznie zaniżone. Powodem tego jest pominięcie w tych ocenach między innymi takich zjawisk, jak: zmiany w czasie grubości warstwy ciekłego metalu na stożku stopiania elektrody, tworzenia się pierścienia ciekłego metalu wokół górnej krawędzi stożka stopiania [1], falowania powierzchni ciekłego metalu na stożku stopiania elektrody po oderwaniu się kropli, oscylacji kropeł po oderwaniu się ich od końca stożka i falowania powierzchni kąpieli metalowej po opadnięciu (wniknięciu) każdej kolejnej kropli do kąpieli. W odniesieniu do powierzchni oddziaływania żuźla i metalu kropeł oraz kąpieli metalowej wpływ tych zjawisk i rzeczywistych odchyżeń od założeń przyjętych dla określenia wielkości tych powierzchni na wynik oceny zmian zawartości azotu w rafinowanej elektrożuźlowo stali można uznać za drugorzędny, gdyż udział tych powierzchni w procesie wymiany masy jest stosunkowo bardzo mały [1,43] głównie ze względu na małą wielkość tych powierzchni (A_{kr} , A_{km}) w porównaniu do A_{blon} .

7. AZOT W ŻUŻLACH

Rozpuszczalność azotu w żużlach nie jest dotychczas całkowicie rozpoznana i stanowi przedmiot licznych badań. Badania te dotyczą w głównej mierze kształtowania się zawartości azotu w żużlach w zależności od ich składu chemicznego, składu i ciśnień atmosfer, temperatury układu, powierzchni i czasu oddziaływania faz, sposobów i warunków wprowadzania gazu do żużli oraz wpływu składu chemicznego tygli bądź też metalu reagującego z żużlem. W wyniku tego rodzaju badań stwierdzono między innymi, że kierunek i wielkość zmian zawartości azotu z żużlach syntetycznych ($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, tygiel grafitowy, $T = 1773 \text{ K}$, gaz $\{\text{N}_2 + \text{CO}_2\}$ wprowadzany przez kapilarę) zależy przede wszystkim od jego ciśnienia cząstkowego oraz od składu chemicznego żużla [36]. W badaniach tych minimalną rozpuszczalność azotu stwierdzono dla żużli o wartości stosunku $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = \text{ok. } 1.0$ oraz zwiększanie się zawartości azotu w żużlach w miarę zwiększania w nich zawartości CaC_2 .

W badaniach dotyczących żużli syntetycznych $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ wykazano, że ze wzrostem zawartości tlenków żelaza w żużlu rozpuszczalność w nich azotu ulega znacznemu zmniejszeniu [51] oraz że o zawartości azotu w żużlu decyduje czas oddziaływania atmosfery gazowej ($\text{N}_2 + \text{CO}_2$), przy czym szybkość jego pochłaniania zwiększa się w wyniku mieszania żużla, natomiast maleje w miarę upływu czasu oddziaływania atmosfery gazowej [51]. Kolejną zależnością wykazaną w tych badaniach jest wzrost zawartości azotu w żużlach wraz ze wzrostem zasadowości żużli i zawartości w nich siarki.

W odniesieniu do żużli $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{SiO}_2$ oraz dla żużli zbliżonych składem chemicznym do stosowanych w procesie EŻR, typu $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, stwierdzono, że żużle $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ cha-

rakteryzują się szczególnie dużą rozpuszczalnością azotu (tygiel grafitowy, układ metal - żużel, $N_2 + CO$, $T = 1873 \text{ K}$). Skutkiem zwiększenia w wymienionych żużlach zawartości Al_2O_3 , a zwłaszcza SiO_2 , jest zmniejszanie się w nich zawartości zarówno CaC_2 , jak i azotu [51].

Ponadto dla tych żużli wykazano zwiększanie się w nich zawartości azotu w miarę zwiększania zawartości CaC_2 w żużlu i stopnia odtlenienia żużla oraz reagującego z nim metalu.

Liczne inne badania potwierdzają ww. współzależności w zakresie wpływu:

- składu chemicznego żużla [36,52,53,54,55,56],
 - składu chemicznego atmosfery [36,53,54,55,56,57],
 - składu chemicznego metalu reagującego z żużlem [36,52,53,56]
- na zawartość i rozpuszczalność azotu w żużlach.

W kolejnych badaniach stwierdzono ponadto, że czynnikiem rzucającym na zawartość azotu w żużlach jest również temperatura [57, 58]. Istnieje jednak również pogląd [53], że czynnikiem dominującym w tym przypadku nie jest bezpośredni wpływ temperatury, lecz związana z tym zmiana warunków oddziaływania żużla na grafit tygla, co wpływa na wielkość ciśnienia cząstkowego tlenu, a więc i na potencjał jonów tlenu w żużlu. Ten ostatni czynnik w wielu opracowaniach uznany został za wielkość dominująca w kształtowaniu zawartości azotu w żużlach [53, 56].

Na podstawie oceny wyników tego rodzaju badań można stwierdzić, że w zakresie wspomnianych współzależności są one zgodne. Zasadnicze różnice w tych badaniach dotyczą interpretacji wyników, mechanizmu procesu, sposobów ich opisu jak również i postaci występowania azotu w żużlach. W tym ostatnim przypadku dopuszcza się np. możliwość występowania azotu w żużlach w postaci anionów N^{3-} , CN_2^- , CN^- lub SCN^- .

Stwierdzona w tych badaniach wielkość zmian zawartości azotu w żużlach zawiera się w przedziałach:

- żużle syntetyczne $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$:
($T = 1773 \text{ K}$, $p_{(N_2)} = 9.73 \cdot 10^4 \text{ Pa}$): od 0.153 do 1.460 %
- żużle stalownicze zasadowe (piec łukowy): 0.017 do 0.258 %

- zużycie procesu EŻR, w zależności od technologii ich wytwarzania: od 0.02 do 0.14 %

Kolejnym zagadnieniem, jeszcze mniej rozpoznanym, jest kinetyka procesu wymiany azotu między fazą gazową i żużłem oraz dyfuzja azotu w żużlach. W odniesieniu do kinetyki procesu rozpuszczania się azotu w żużlu stwierdzono, że decyduje o niej między innymi skład chemiczny żużla, stopień jego utlenienia, ciśnienie cząstkowe azotu oraz temperatura układu [54]. Ustalono na przykład, że rozpuszczanie się azotu w żużlu nie zachodzi w warunkach utleniających i neutralnych, natomiast rozpuszczaniu sprzyja wzrost zawartości CaO w żużlu oraz w mniejszym stopniu Al_2O_3 , w przeciwieństwie do SiO_2 - hamującego proces wnikania azotu do żużla. Ustalone w toku tego typu badań szybkości pochłaniania azotu wynosiły:

- dla żużli kwaśnych: około 0.02 [% h⁻¹],

- dla żużli zasadowych (60% CaO, 30% Al_2O_3 , 10 % SiO_2):
około 0.5 [% h⁻¹].

W odniesieniu do dyfuzji azotu w żużlach ustalono, że nawet stosunkowo niewielkie zmiany ich składu chemicznego mogą wywierać znaczny wpływ na przebieg tego procesu [36,52]. Wyrazem tego wpływu jest zróżnicowanie wartości współczynnika dyfuzji azotu w żużlu w zakresie od $0.5 \cdot 10^{-6}$ do $8.8 \cdot 10^{-6}$ [cm² s⁻¹] dla temperatury T = 1873 K, przy zmianie wartości stosunku CaO / SiO_2 w zakresie od 0.18 do 2.62 i zawartości innych tlenków w żużlu [52].

8. ODDZIAŁYWANIE ATMOSFERY GAZOWEJ NA ŻUŻEL

Jak już wspomniano, w wyniku badań [34] stwierdzono, że oddziaływanie atmosfery na żużel nie limituje przebiegu całości procesu wymiany masy pomiędzy reagującymi fazami rozpatrywanego układu. Nie oznacza to jednak, że udział fazy gazowej w całości procesu wymiany azotu w czasie EZR stali jest nieistotny.

Z tych też względów analizowano również wymianę mas pomiędzy atmosferą gazową i żużlem wg reakcji (4). Na wymianę mas między atmosferą i ciekłym żużlem składa się szereg procesów cząstkowych. W szczególności do procesów tych należy dysocjacja gazów i ich adsorpcja na powierzchni żużla oraz procesy o przeciwnym kierunku. W pierwszym przybliżeniu proces wymiany masy między atmosferą i żużlem można rozpatrywać jako jednoetapowy. Przy tym założeniu dla ustalonych warunków procesu przyjęto, że stężenia substancji na powierzchni podziału faz żużel - atmosfera są stałe i bliskie stężeniom równowagowym, w związku z czym, jak dla stałej równowagi reakcji, spełniona jest zależność:

$$\Psi = \frac{(N^{3-})_{a-z}^2 \{O_2\}_{a-z}^{3/2}}{(O^{2-})_{a-z}^3 \{N_2\}_{a-z}} \quad [\text{mol cm}^{-3}]^{-1/2} \quad (54)$$

Strumienie mas, przy wstępnie założonym kierunku transportu substancji (rys.1), określają zależności:

$$J_{(N_2)} = \beta_{(N_2)} \left[\{N_2\}_a - \{N_2\}_{a-z} \right] \quad (55)$$

$$J_{(N^{3-})} = \beta_{(N^{3-})} \left[(N^{3-})_{a-z} - (N^{3-})_z \right] \quad (56)$$

$$- J_{(O_2)} = \beta_{(O_2)} \left[\{O_2\}_{a-z} - \{O_2\}_a \right] \quad (57)$$

$$- J_{(O^{2-})} = \beta_{(O^{2-})} \left[(O^{2-})_z - (O^{2-})_{a-z} \right] \quad (58)$$

Z bilansu mas wynika ponadto, że spełnione są również zależności:

$$J_{(N_2)} = 2 J_{(N^{3-})} = -3/2 J_{(O_2)} = -3 J_{(O^{2-})} \quad (59)$$

w związku z czym:

$$(N^{3-})_{a-z} = \frac{\beta_{(N_2)}}{2 \beta_{(N^{3-})}} \left[\{N_2\}_a - \{N_2\}_{a-z} \right] + (N^{3-})_z \quad (60)$$

$$\{O_2\}_{a-z} = \frac{2 \beta_{(N_2)}}{3 \beta_{(O_2)}} \left[\{N_2\}_a - \{N_2\}_{a-z} \right] + \{O_2\}_a \quad (61)$$

$$(O^{2-})_{a-z} = - \frac{\beta_{(N_2)}}{3 \beta_{(O^{2-})}} \left[\{N_2\}_a - \{N_2\}_{a-z} \right] + (O^{2-})_z \quad (62)$$

Po podstawieniu tych zależności do wyrażenia (54), w wyniku zawikłych przekształceń, uzyskuje się wielomian:

$$f(x) = G x^8 + H x^7 + I x^6 + J x^5 + K x^4 + L x^3 + M x^2 + N x + O = 0, \quad (63)$$

którego rozwiązaniem jest:

$x = \{N_2\}_{a-z} = \{N_2\}_r$ - równowagowe stężenie azotu [mol cm⁻³],
będące rzeczywistym pierwiastkiem równania (63).

Stosując podstawienia (wielkości bezwymiarowe):

$$k_1 = - \frac{\beta_{(N_2)}}{3 \beta_{(O^{2-})}},$$

$$k_2 = \frac{\beta_{(N_2)}}{2 \beta_{(N^{3-})}},$$

$$k_3 = \frac{2 \beta_{(N_2)}}{3 \beta_{(O_2)}}$$

wartości współczynników wielomianu (63) zapisać można w postaci zależności:

$$G = \Psi^2 k_1^6$$

$$H = - 6 \Psi^2 \left[k_1 \{N_2\}_a + (O^{2-})_z \right] k_1^5 + k_2^4 k_3^3$$

$$I = - 3 \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right] k_2^4 k_3^2$$

$$- 4 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right] k_2^3 k_3^3$$

$$+ 15 \Psi^2 \left[k_1 \{N_2\}_a + (O_2^-)_z \right]^2 k_1^4$$

$$\begin{aligned}
 J = & \quad 3 \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right]^2 k_2^4 k_3 \\
 & 12 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right] \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right] k_2^3 k_3^2 \\
 & + 6 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^2 k_2^2 k_3^3 \\
 & - 20 \Psi^2 \left[k_1 \{N_2\}_a + (O_2^-)_z \right]^3 k_1^3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K = & - \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right]^3 k_2^4 \\
 & - 12 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right] \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right]^2 k_2^3 k_3 \\
 & - 18 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^2 \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right] k_2^2 k_3^2 \\
 & - 4 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^3 k_2 k_3^3 \\
 & + 15 \Psi^2 \left[k_1 \{N_2\}_a + (O_2^-)_z \right]^4 k_1^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 L = & 4 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right] \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right]^3 k_2^3 \\
 & + 18 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^2 \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right]^2 k_2^2 k_3 \\
 & + 12 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^3 \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right] k_2 k_3^2 \\
 & + \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^4 k_3^3 \\
 & - 6 \Psi^2 \left[k_1 \{N_2\}_a + (O_2^-)_z \right]^5 k_1
 \end{aligned}$$

$$M = - 6 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^2 \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right]^3 k_2^2$$

$$\begin{aligned}
& - 12 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^3 \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right]^2 k_2 k_3 \\
& - 3 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^4 \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right] k_3^2 \\
& + \Psi^2 \left[k_1 \{N_2\}_a + (O^{2-})_z \right]^6
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N = & \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right]^2 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^3 \cdot \\
& \left\{ 4 \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right] k_2 + 3 \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right] k_3 \right\}
\end{aligned}$$

$$0 = - \left[k_2 \{N_2\}_a + (N^{3-})_z \right]^4 \left[k_3 \{N_2\}_a + \{O_2\}_a \right]^3$$

Określenie (metodami iteracyjnymi) przybliżonej wartości rzeczywistego pierwiastka $x = \{N_2\}_{a-z} = \{N_2\}_r$ równania (63), o wartości współczynników "G" do "O" wynikających z warunków procesu i określonych ww. równaniami, umożliwi obliczenie wartości stężeń pozostałych substancji na powierzchni podziału faz wg zależności (59) do (62).

W obliczeniach ilościowych zmian zawartości azotu w żużlu, będących skutkiem oddziaływania atmosfery gazowej, wartość wielkości występujących w przedstawionych zależnościach i dotyczących żużla określano analogicznie jak dla układu metal - żużel. Wielkości dotyczące atmosfery gazowej określano:

- stężenie azotu i tlenu w atmosferze gazowej wg zależności;

$$\{i_2\}_a = V_i P / (100 R T_{pz}) \quad [\text{mol cm}^{-3}] \quad (64)$$

uwzględniając procentową zawartość tlenu i azotu (V_i) w powietrzu oraz inne lotne związki (np. AlF_3), wydzielające się z żużla w ilości uzależnionej od temperatury procesu EZR,

- temperaturę powierzchniowej warstwy żużla (z uwzględnieniem rozkładu temperatury w kąpieli żużlowej [1]) wg założenia:

$$T_{pz} = T_{proc} - 100 \quad [K]$$

- współczynniki transportu tlenu i azotu w fazie gazowej $\beta_{\{O_2\}}$ i $\beta_{\{N_2\}}$ wg zależności (25), przyjmując $\nu = 0.5$, przy czym wartość współczynników dyfuzji tych gazów w powietrzu ustalano wg [62]:

$$D_{T_2, (i_2)} = D_{T_1, (i_2)} \left[T_2 / T_1 \right]^{3/2} \quad (65)$$

przyjmując [62]:

$$D_{25^\circ\text{C}, (\text{O}_2)} = 0.206 \text{ [cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{]}$$

$$D_{25^\circ\text{C}, (\text{N}_2)} = 0.200 \text{ [cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{]}$$

- wartość "stałej równowagi" wg zależności:

$$\Psi = K_{(4)} (R T_{p_z})^{-1/2} \Sigma n(-)^{-1} \quad (66)$$

uzyskanej z przekształcenia stałej równowagi reakcji (4) wyrażonej równaniem:

$$K_{(4)} = P_{(\text{O}_2)}^{3/2} \times (N_{\text{N}^{3-}})^2 \times P_{(\text{N}_2)}^{-1} \times (O_{\text{O}^{2-}})^{-3} \quad (67)$$

Na podstawie przedstawionych zależności można z całą pewnością stwierdzić, że przy zastosowaniu żużli zasadowych i w warunkach oddziaływania atmosfery powietrza, w tym także przy wydzielaniu się lotnych związków z żużla, wartość $K_{(4)}$, a tym bardziej i wartości Ψ (wg (66)), kształtuje się w zakresie bardzo małych wielkości. Pośrednio świadczą o tym również wyniki badań dotyczące pojemności azotkowej $C_{(\text{N}^{3-})}$ różnych żużli (w warunkach oddziaływania metalu o różnym składzie chemicznym) w których $C_{(\text{N}^{3-})} \sim K_{(4)}$ określone zależnościami:

$$C_{(\text{N}^{3-})} = K_{(4)} a_{(\text{O}^{2-})}^{3/2} f_{(\text{N}^{3-})}$$

przyjmuje wartości od $1.8 \cdot 10^{-13}$ do $23 \cdot 10^{-13}$ [% bar^{1/4}], ($1,8 \cdot 10^{-12}$ do $23 \cdot 10^{-12}$ [% Pa^{1/4}]), [64,65]. Ponieważ, jak dalej wykazano, nawet bardzo znaczna zmiana wartości Ψ nie wpływa istotnie na wielkość zmian zawartości azotu w żużlu na skutek oddziaływania atmosfery, dlatego też do obliczeń wartości Ψ wg (66) wartość $K_{(4)}$, ze względu na brak danych literaturowych, określano wg założonego równania:

$$\lg K_{(4)} = -188 - 1.246 / T_{p_z} \quad (68)$$

dotyczącego stałej równowagi reakcji: $1/2 \{N_2\} = [N]$, w którego (dla $T_{p_z} = 2000 \text{ K}$), $K_{(4)} = 0.0469$.

Oceniając wg ww. zależności wpływ warunków oddziaływania atmosfery gazowej na kierunek i wielkość zmian zawartości azotu w żużlu stwierdzono dalej (tablica 4), że zmiana wartości Ψ , w tym na skutek zróżnicowania wartości "B" w zakresie od -3.246 do 6.246 (wartości $K_{(4)}$ o ok. 10 rzędów wielkości) nie wpływa istotnie na wielkość zmian zawartości azotu w żużlu oraz że

zmiany te niemal w każdych warunkach są stosunkowo bardzo małe. Na tej podstawie można przyjąć założenie, że warunki wymiany azotu między żużlem i metalem poddawany EŻR są (w odniesieniu do zawartości azotu w żużlu) ustalone w stosunkowo długich okresach czasu.

- powierzchnię kąpieli żużlowej określano wg wzoru:

$$S_{kz} = \Pi / 4 \left[d_{kry} - d_{ele} \right]^2 \quad [\text{cm}^2] \quad (69)$$

- wysokość kąpieli żużlowej (uwzględniając mały zakres zmian odległości elektroda - wlewki i nieznaczny ich wpływ na wielkość powierzchni względnej kąpieli żużlowej) przy założeniu, że odległość między stożkiem stapiania elektrody i kąpieli metalową jest stała i równa 3 cm, w związku z czym:

$$h_{kz} = h_{sto} + 3 \quad [\text{cm}] \quad (70)$$

9. STRUKTURA PROGRAMU OBLICZEŃ ZMIAN ZAWARTOŚCI AZOTU W STALI PODDAWANEJ EŻR I JEGO DZIAŁANIE

Z określeniem kierunku i wielkości zmian zawartości azotu w stali w zadanych warunkach jej EŻR wg uprzednio podanych i wyprowadzonych zależności wiąże się konieczność przeprowadzenia (dla każdego wariantu technologiczno-konstrukcyjnego) bardzo dużej liczby obliczeń. Z tych też względów zastosowanie ETO było nieodzowne. Program realizujący te obliczenia został napisany w Turbo Pascalu 6.0 (TP) dla komputera IBM. Ze względu na wielkość programu obliczenia prowadzone przy jego użyciu w TP wymagają komputera o pamięci 1 MB RAM. Po przeprowadzeniu kompilacji programu (zbiór *.exe) obliczenia mogą być prowadzone przy użyciu komputera IBM - XT, 520 kB RAM, 1 x FDD, z tym że czas obliczeń jest stosunkowo bardzo duży.

Na całość programu składa się szereg modułów realizujących określone zadania. Modułowa budowa programu, poza zwiększoną jego czytelnością, umożliwia (w edycyjnym trybie pracy komputera) jego rozbudowę między innymi o kolejne zależności (dot. np. gęstości stosowanych, żużli i przetapianych stali w zależności od ich składu chemicznego i temperatury) i aktualizację (np. wartości współczynników dyfuzji).

Uruchomienie programu, zarówno w TP jak i po jego skompilowaniu, umożliwia oszacowanie zmian zawartości azotu w stali w wyniku jej EŻR w szerokim zakresie zmian parametrów procesu. Dotyczy to w szczególności zmian składu chemicznego rafinowanej stali i stosowanych żużli, średnicy elektrody i krystalizatora oraz szybkości stapiania elektrody i wielkości kąta wierzchołkowego stożka jej stapiania. Taki zakres zmian wielkości fizycznych układu umożliwia również, niezależnie od oceny zmian zawartości azotu, określenie warunków przebiegu i

innych reakcji, w tym zwłaszcza w zakresie wielkości powierzchni podziału faz metal - żużel stożka, kropel i kapelek metalowej. Uruchomienie programu bez zbiorów dodatkowych wymaga (przed oszacowaniem zmian zawartości azotu w stali na skutek jej EŻR) uprzedniego wprowadzenia składu chemicznego żużla i stali oraz parametrów oddziaływania dot. azotu i tlenu. Wielkości te oraz niektóre obliczone na ich podstawie (stężenia molowe, ułamki jonowe...) występują w programie w postaci elementów macierzy jednowymiarowych (typu aa[1..n]). Wprowadzenie ww. danych do programu powoduje utworzenie na dysku zbiorów dodatkowych. Każde kolejne uruchomienie programu umożliwia sprawdzenie tych danych, ich aktualizację bądź przeprowadzenie obliczeń. Obliczenia prowadzone mogą być dla różnych wartości wielkości fizycznych, przy czym program sugeruje ich wielkość. W każdym kolejnym cyklu obliczeń istnieje możliwość zmiany wszystkich danych wyjściowych. Ze względu na konieczność podania właściwych wielkości korzystanie z opcji "Zapis" w odniesieniu do parametrów oddziaływania dotyczących azotu i tlenu należy ograniczyć tylko do tych przypadków, gdy mają być zmienione. Uruchomienie tej opcji, również w odniesieniu do składu chemicznego żużla i stali, zmienia zawartość niemal wszystkich zbiorów tworzonych na dysku w toku obliczeń realizowanych przez zbiór podstawowy. Ograniczenia dotyczące programu obejmują między innymi wielkość średnic stapianych elektrod (od 2 do 100 cm), zakres zmian szybkości stapiania elektrod (w zależności od ich średnicy) i wielkość kąta stożka stapiania.

W ogólnym przypadku wielomian (17) posiadać może 1, 3 lub 5 pierwiastków: $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < x_5$. Przy występowaniu kilku pierwiastków wielomianu praktyczne znaczenie posiada, jak wykazała weryfikacja programu, pierwiastek $x_1 = [N]_{z-m} = [N]_r$. Dla określenia jego wartości wykorzystano metodę stycznych (Newtona) przyjmując, na podstawie wartości współczynnika "F" wielomianu, $x_0 = 0$.

W skład programu wchodzi również moduł umożliwiający określenie kierunku i wielkości zmian zawartości azotu w żużlu na skutek oddziaływania atmosfery gazowej. Moduł ten w oblicze-

niach korzysta z części wielkości określonych dla układu metal - żużel. Dotyczy to między innymi składu chemicznego żużla, współczynników transportu jonów w żużlu i niektórych wielkości fizycznych układu. Wynik obliczeń tego modułu programu dotyczy więc zmian zawartości azotu w żużlu w warunkach określonych przez skład chemiczny stali i wstępnie założone parametry jej EŻR. Program umożliwia także uzyskanie wykresów $y = f(x)$ dla układu żużel - metal (wg (17)) oraz dla układu atmosfera - żużel (wg (63)). W przypadku wykresu dotyczącego zależności (63), ze względu na bardzo małe wartości $y = f(x)$ (rzędu 10^{-23} i poniżej), dla uwypuklenia charakteru zmian tej wartości, wykres obrazowany jest w postaci odcinków krzywej różniących się rzędem wartości.

Wzajemne powiązania podstawowych procedur programu i jego obiektów przedstawiono w załączniku.

10. WYNIKI ZASTOSOWANIA PROGRAMU DO ANALIZY WPŁYWU PROCESU EŻR NA KIERUNEK I WIELKOŚĆ ZMIAN ZAWARTOŚCI AZOTU W STALI ORAZ W ŻUŻLU

Program realizujący obliczenia dotyczące zmian zawartości azotu w stali w warunkach jej EŻR umożliwi, jak już wspomniano, ocenę wpływu parametrów procesu na kierunek i wielkość zmian zawartości azotu w stali poddawanej rafinacji. Jednym z bardzo wielu możliwych przykładów tego rodzaju ocen są wyniki zawarte w tabelicy 3. Podstawowy skład chemiczny stali i żużła, przyjęty dla tych ocen, podano w tabelicy 1 i 2.

Z danych tabelicy 3 i rysunków 4 do 16, wykonanych na ich podstawie, wynika, że opracowany matematyczny opis zmian zawartości azotu w stali dobrze odzwierciedla złożone warunki procesu i umożliwia wnioskowanie o kierunku i wielkości zmian zawartości azotu w stali w czasie jej rafinacji elektrożużlowej. Przyjęte w nim uproszczenia odnoszą się w zasadzie wyłącznie do wielkości zmian zawartości azotu, natomiast nie dotyczą kierunku tych zmian, co jest w tym przypadku, ze względu na całkowity brak rozpoznania, zagadnieniem podstawowym. Poza już wspomnianymi uproszczeniami dotyczą one również:

- czasu oddziaływania żużła i metalu na kolejnych powierzchniach podziału tych faz (przyjęto, że czasy oddziaływania są takie same),
- stężeń azotu w metalu kropel i kapieli (pominięto zmiany zawartości azotu w metalu w poprzedzających etapach jego rafinacji).

Tablica 1

Skład chemiczny stali, [%]_{wag.}

C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.35	0.50	0.25	0.025	0.012	0.20	1.00	0.20	0.10

Al	O	N
0.025	0.030	0.052

Tablica 2

Skład chemiczny żużla, [%]_{wag.}

CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	AlN	FeO	SiO ₂
73.00	24.40	2.00	0.09	0.10	0.41

Uproszczenia te można uznać za dopuszczalne, ponieważ ich skutki są przeciwne (np. czas oddziaływania żużla i metalu kąpieli metalowej jest większy niż błonki metalu na stożku stapiania elektrody, natomiast różnica stężeń azotu ($[N]_{z-m} - [N]_m$) - mniejsza). Ponadto wielkość zmian zawartości azotu na skutek oddziaływania tych powierzchni, w porównaniu do zmian dotyczących powierzchni błonki metalu na stożku stapiania, jest nieznaczna. Wynika to w głównej mierze ze stosunkowo małej powierzchni względnej podziału żużla i metalu w tych fazach procesu jego rafinacji.

W odniesieniu do przykładowo podanych wyników ocen (tablica 3) można stwierdzić, że uzyskane zależności pomiędzy wielkością zmian zawartości azotu a parametrami procesu są w pełni zgodne z danymi literaturowymi [60, 61 i in.]. Dotyczy to między innymi wpływu takich parametrów, jak: czas oddziaływania faz, zawartość azotu w stosowanych żużlach, wielkość powierzchni podziału faz, zawartość CaF₂ w żużlu, szybkość stapiania elektrody i wpływu innych czynników. Charakter zmian zależności przedstawionych na rys. 4 i 9 jest wynikiem równoczesnego zróżnicowania szybkości stapiania elektrod (nie tylko ich średnic).

Tablica 3

Zmiana zawartości azotu i warunków oddziaływania metalu z żużlem w zależności od: średnicy elektrody, [%C], [%N], [%O], (%CaF₂), kąta stożka stapiania i szybkości stapiania elektrody (d_{ele.} = 10 cm)

Wielkość zmienna	Λ_{blon} [cm ² cm ⁻³]	Maks.gr. błonki [μm]	$\Delta[\%N]_w^{*})$	t _o [s]
(2α=120°); d _{ele} =				
5.0	385.76	93	2.98	0.85
7.5	615.46	103	2.56	0.45
10.0	568.99	112	2.61	0.57
12.5	534.70	119	2.61	0.68
15.0	507.72	125	2.58	0.79
2 α =				
90	319.37	108	1.91	0.43
105	411.13	109	2.25	0.48
120	568.99	112	2.61	0.57
135	885.09	117	2.81	0.73
150	1703.55	128	2.86	1.06
160	3356.79	140	2.93	1.57
[%C] =				
0.22	570.51	111	2.93	0.57
0.30	569.58	111	2.73	0.57
0.35	568.99	112	2.61	0.57
0.45	567.82	112	2.34	0.57
[%N] =				
0.030	569.34	111	6.98	0.57
0.040	569.18	111	4.38	0.57
0.052	568.99	112	2.61	0.57
0.060	568.87	112	1.83	0.57
[%O] =				
0.010	569.28	111	-5.44	0.57
0.020	569.13	111	0.04	0.57
0.025	569.06	112	1.56	0.57
0.030	568.99	112	2.61	0.57
0.060	568.57	112	5.04	0.57
**) (%CaF ₂) =				
53	568.99	112	-2.87	0.57
63	568.99	112	-0.09	0.57
73	568.99	112	2.61	0.57
83	568.99	112	5.00	0.57
92	568.99	112	6.23	0.57

*) ([%N]_{wle} - [%N]_{ele}) 100 [%N]_{ele}⁻¹

**) (CaF₂ + CaO) = 97.4 [%]

	A_{blon} [cm ² cm ⁻³]	Maks. grub blonki [μm]	$\Delta[\%N]_w^{*})$	t_0 [s]
v_{top} [kg h ⁻¹]				
60	568.99	112	2.80	0.89
90	568.99	112	2.70	0.68
120	568.99	112	2.60	0.56
150	568.99	112	2.50	0.48
160	568.99	112	2.47	0.46
(%AlN);***)				
0.04	568.99	112	-0.60	0.57
0.09	568.99	112	2.61	0.57
0.12	568.99	112	4.51	0.57
0.16	568.99	112	7.02	0.57
0.20	568.99	112	9.49	0.57

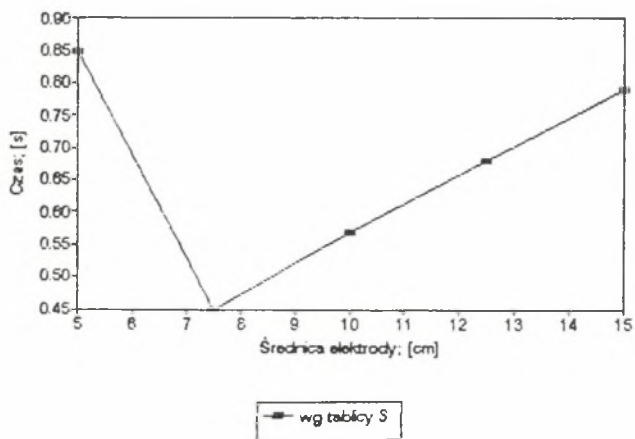
***) (CaF₂ + AlN) = 73.09 [%]

Nierozpoznanym dotychczas zjawiskiem związanym z zachowaniem się azotu w stali poddawanej rafinacji elektrożuźlowej był przypadkowy kierunek zmian jego zawartości. Przy użyciu opracowanego matematycznego opisu procesu (programu), przez równoczesne uwzględnienie w nim między innymi wielkości związanych ze składem chemicznym żużla i stali, w zasadzie każdy wynik dotyczący zmian zawartości azotu podany w literaturze może być wyjaśniony. Pełna weryfikacja programu na podstawie danych literaturowych dotyczących zmian zawartości azotu jest jednak niemożliwa, gdyż, jak już wspomniano, są to wyniki fragmentaryczne i nie zawierają wszystkich niezbędnych do oceny danych. Dotyczy to przede wszystkim takich wielkości, jak: skład chemiczny stosowanych żużli i rafinowanych stali ze szczególnym uwzględnieniem zawartości w nich azotu i tlenu.

Weryfikację programu w części dotyczącej zmian zawartości azotu w żużlu na skutek oddziaływania atmosfery gazowej przeprowadzono dla wielkości wyjściowych o znacznie zróżnicowanych wartościach. Dotyczy to przede wszystkim założonej zależności i przyjętej wartości stałej równowagi reakcji (4). Z uzyskanych w toku weryfikacji wielkości wynika przede wszystkim (tablica 4), że wielkość zmian zawartości azotu

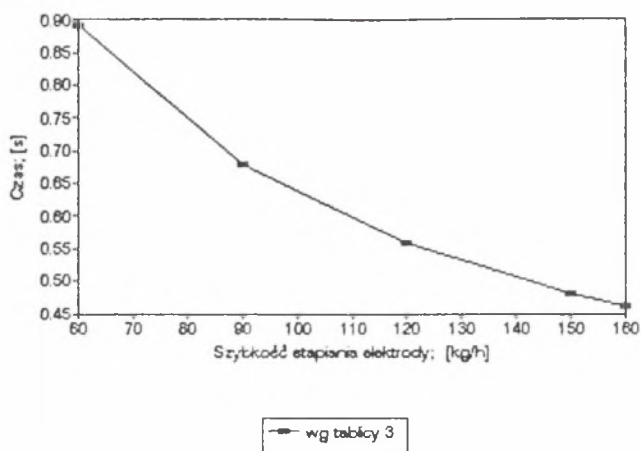
w żużlu na skutek oddziaływania atmosfery gazowej jest w każdym przypadku (m.in. bez względu na wartość stałej równowagi) stosunkowo bardzo mała. Umożliwia to, jak już wspomniano, założenie ustalonych warunków wymiany azotu między metalem i żużlem w stosunkowo długim okresie czasu przebiegu procesu. Na podstawie oceny tych danych można również stwierdzić, że opracowany matematyczny opis procesu wymiany azotu między atmosferą i żużlem i dotyczący go program dobrze odzwierciedla wpływ warunków procesu EZR stali na kierunek i wielkość zmian zawartości azotu w żużlu.

Wynikiem zastosowania programu do analizy zjawiska może być np. stwierdzenie, że jakkolwiek wzrost temperatury procesu sprzyja wnikaniu azotu do żużla, co wynika z charakteru zmian $K_{(4)} = f(T)$, to jednak ostateczny skutek wzrostu temperatury może być przeciwny w wyniku nasilonego wydzielania się lotnych związków z żużla i związanych z tym zmian stężeń reagentów w fazie gazowej.



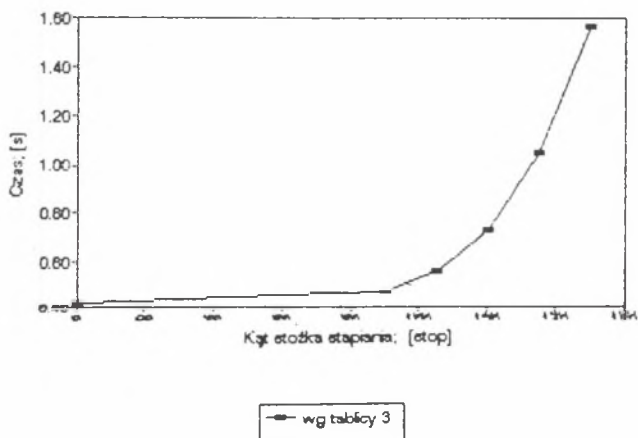
Rys.4. Czas oddziaływania metalu błonki z żużlem dla różnych średnic elektrod

Fig.4. Time of interaction of metal film with slag for various diameter of electrodes



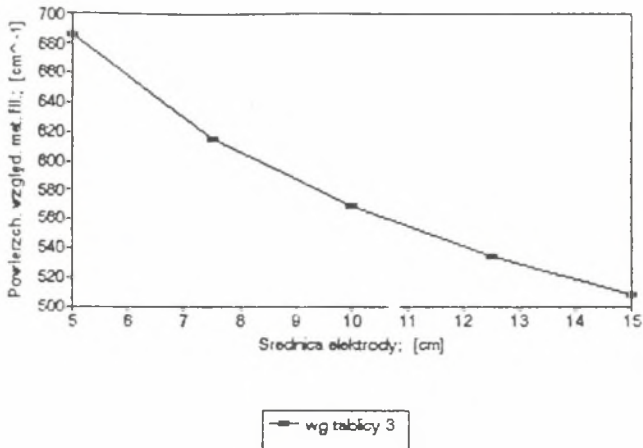
Rys.5. Czas oddziaływania metalu błonki z żużlem dla różnych szybkości stapiania elektrody

Fig.5. Time of interaction of metal film with slag for various electrode melting velocities



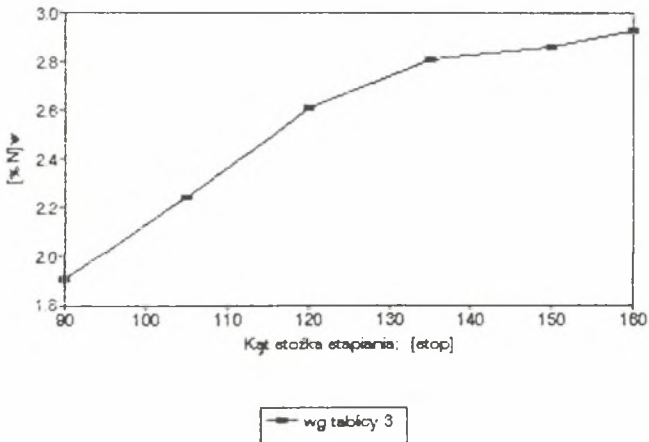
Rys.6. Czas oddziaływania metalu błonki z żużlem dla różnych kątów stożka stapiania elektrody

Fig.6. Time of interaction of metal film with slag for various angles of electrode melting cone



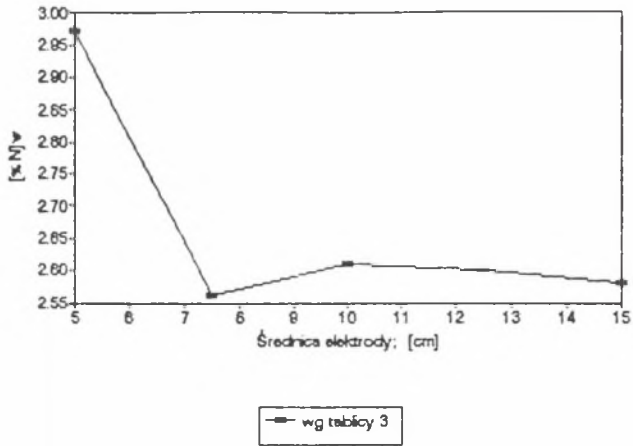
Rys.7. Powierzchnia względna metalu błonki z żużlem dla różnych średnic elektrod

Fig.7. Relative area of film metals for various diameters of electrode



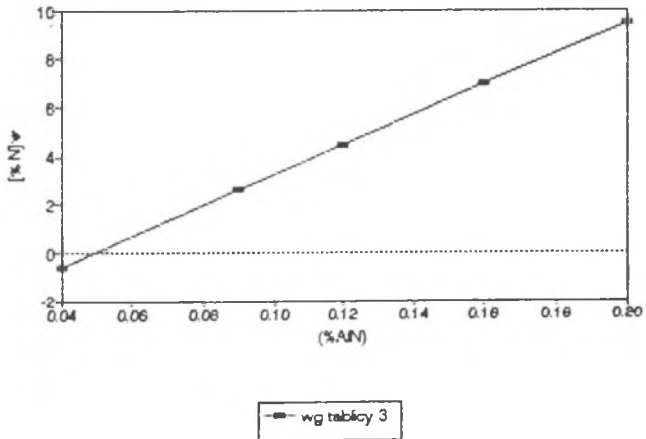
Rys.8. Względna zmiana zawartości azotu w stali dla różnych kątów stożka stapiania elektrody

Fig.8. Relative change of concentration of nitrogen in steel for various cone angles of electrode



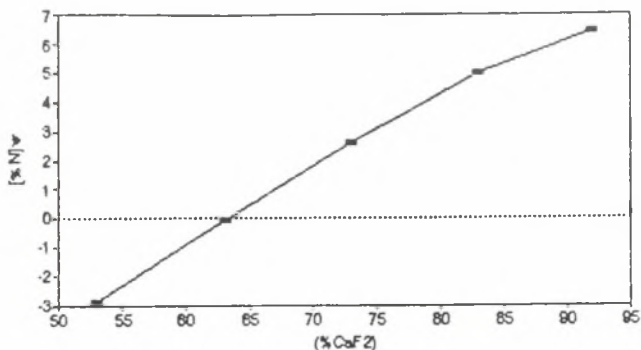
Rys.9. Względna zmiana zawartości azotu w stali dla różnych średnic elektrod

Fig.9. Relative change of concentration of nitrogen in steel for various diameters of electrode



Rys.10. Względna zmiana zawartości azotu w stali dla różnych zawartości (%AlN)

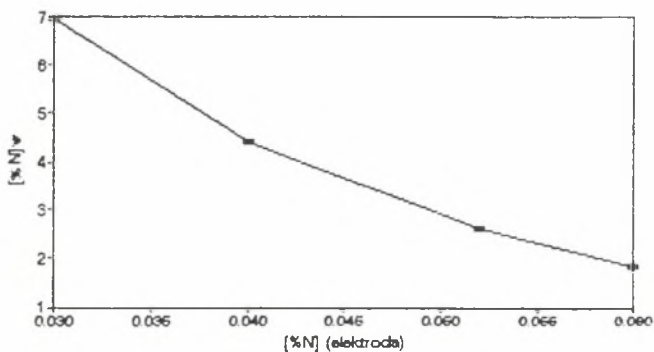
Fig.10. Relative change of concentration of nitrogen in steel for various concentrations of (%AlN)



—■— wg tablicy 3

Rys.11. Względna zmiana zawartości azotu w stali dla różnych zawartości (%CaF₂)

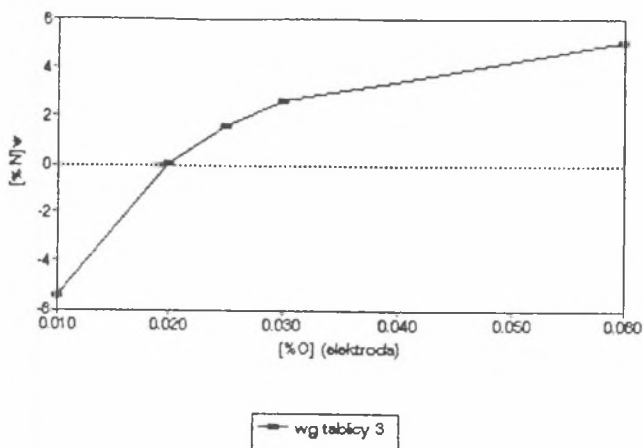
Fig.11. Relative change of concentration of nitrogen in steel for various concentrations of (%CaF₂)



—■— wg tablicy 3

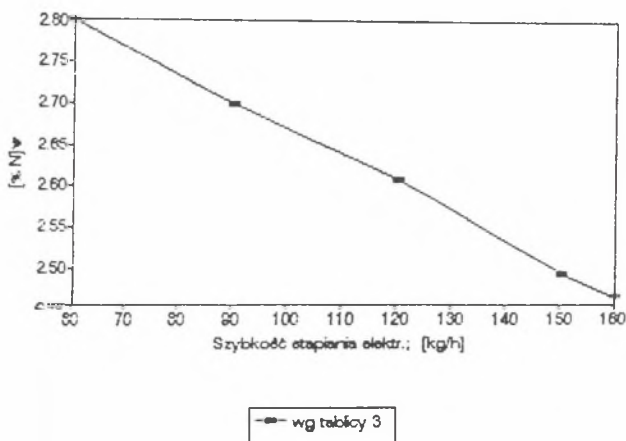
Rys.12. Względna zmiana zawartości azotu w stali dla różnych zawartości [%N]_{pocz.}

Fig.12. Relative change of concentration of nitrogen in steel for various concentrations of [%N]_{init.}



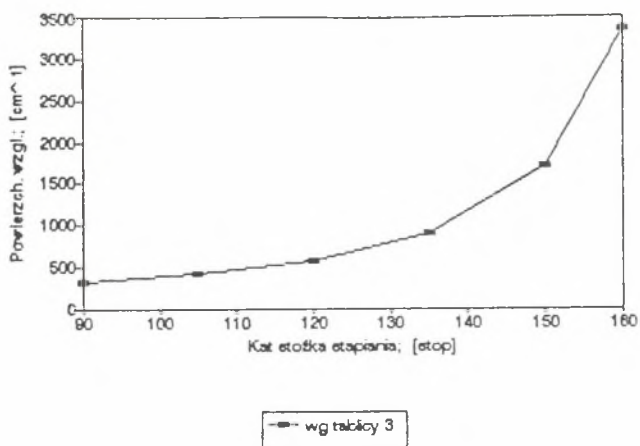
Rys.13. Względna zmiana zawartości azotu w stali dla różnych zawartości [%O]

Fig.13. Relative change of concentration of nitrogen in steel for various concentrations of [%O]



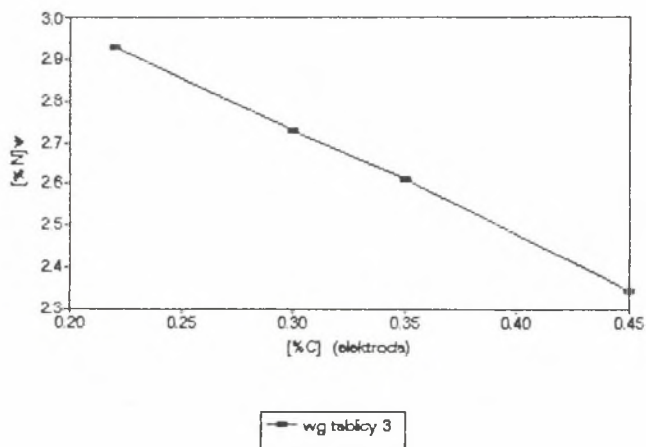
Rys.14. Względna zmiana zawartości azotu w stali dla różnych szybkości stapiania elektrody

Fig.14. Relative change of concentration of nitrogen in steel for various velocities of electrode melting



Rys.15, Powierzchnia względna metalu błonki dla różnych kątów stożka stopienia elektrody

Fig.15, Relative area of films metal for various angles of electrode melting cone



Rys.16, Względna zmiana zawartości azotu w stali dla różnych zawartości [%C]

Fig.16, Relative change of concentration of nitrogen in steel for various concentrations of [%C]

Tablica 4

Wyniki oceny kierunku i wielkości zmian zawartości azotu w żużlu na skutek oddziaływania atmosfery gazowej w zmiennych warunkach fizykochemicznych: (wg programu:

$$d_{ele} = 5.0 \text{ [cm]}, d_{kry} = 8.33 \text{ [cm]}, v_{top} = 11.4 \text{ [kg h}^{-1}\text{]}$$

$$\beta_{(O_2)} = 1.838, \quad \beta_{(N_2)} = 1.811, \quad \beta_{(O^{2-})} = 0.026,$$

$$\beta_{(N^{3-})} = 0.024 \text{ [cm s}^{-1}\text{]}$$

Lp.	Stężenie składników, [mol cm ⁻³]					żużel
	atmosfera		żużel			1)
	{O ₂ } _a	{N ₂ } _a	(O ²⁻) _z	(N ³⁻) _z	Σn(-)	
1	1.27 10 ⁻⁶	4.72 10 ⁻⁶	0.01332	0.000027	0.0636	1
2	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	1
3	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	1
4	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	1
5	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	1
6	j.w	j.w	0.01259	0.000268	0.0633	2
7	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	2
8	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	2
9	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	2
10	j.w	j.w	1.0 10 ⁻⁹	0.000027	0.0629	3
11	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	3
12	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	3
13	j.w	j.w	j.w	0.000268	0.0633	4
14	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	4
15	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	4
16	j.w	j.w	j.w	j.w	j.w	4
17	1.27 10 ⁻⁶	4.72 10 ⁻⁶	0.01332	0.000027	0.0636	1
18	1.21 10 ⁻⁶	4.49 10 ⁻⁶	j.w	j.w	j.w	1

1) Skład chemiczny żużli, [%]_{wag.}

żużel	1	2	3	4
CaF ₂	71.00	71.00	66.00	66.00
CaO	28.00	28.00	3.00	3.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	30.00	30.00
AlN	0.04	0.04	0.04	0.04
FeO	0.10	0.10	0.10	0.10
SiO ₂	0.40	0.40	0.40	0.40

cd. tablicy 4

Lp.	"B", dot. (68)	"Stała" Ψ" wg (66)	T _{pz} [K]	Zmiana zawartości azotu w zużyciu Δ(%N), ³⁾	Δ(%N) _w , ⁴⁾
1	-3.246	1.85 10 ⁻⁵	1923	5.4 10 ⁻⁵	0.394
2	-1.246	1.80 10 ⁻³	J.w	2.3 10 ⁻⁴	1.716
3	-0.246	1.85 10 ⁻²	J.w	3.4 10 ⁻⁴	2.477
4	3.246	5.73 10 ⁺¹	J.w	3.8 10 ⁻⁴	2.786
5	6.246	5.73 10 ⁺⁴	J.w	3.8 10 ⁻⁴	2.786
6	-3.246	1.85 10 ⁻⁵	J.w	1.2 10 ⁻⁵	0.008
7	-0.246	1.85 10 ⁻²	J.w	3.2 10 ⁻⁴	0.234
8	3.246	5.75 10 ⁺¹	J.w	3.8 10 ⁻⁴	0.278
9	6.246	5.75 10 ⁺⁴	J.w	3.8 10 ⁻⁴	0.278
10	-3.246	1.86 10 ⁻⁵	J.w	-5.9 10 ⁻⁶	-0.043
11	-0.246	1.86 10 ⁻²	J.w	-5.9 10 ⁻⁶	-0.043
12	3.246	5.79 10 ⁺¹	J.w	3.5 10 ⁻⁴	2.589
13	-3.246	1.85 10 ⁻⁵	J.w	-5.9 10 ⁻⁵	-0.043
14	-0.246	1.85 10 ⁻²	J.w	-5.9 10 ⁻⁵	-0.043
15	3.246	5.74 10 ⁺¹	J.w	3.4 10 ⁻⁴	0.251
16	6.246	5.74 10 ⁺⁴	J.w	3.8 10 ⁻⁴	0.270
17	-1.246	1.80 10 ⁻³	J.w	2.3 10 ⁻⁴	1.658
18	-1.246	1.80 10 ⁻³	2023, ²⁾ min. = max. =	2.3 10 ⁻⁴ -0.000059 0.000380	1.716 -0.043 2.716

2) - wielkość zakładana

3) - $\Delta(\%N) = (\%N)_{kon.wg\ progr.} - (\%N)_{pocz.}$

4) - $\Delta(\%N)_w = \Delta(\%N) \cdot 100 \cdot (\%N)_{pocz.}^{-1}$

11. WŁASNE BADANIA LABORATORYJNE I PRZEMYSŁOWE - WERYFIKACJA OPISU PROCESU WYMIANY AZOTU

Weryfikację opracowanego matematycznego opisu przebiegu procesu wymiany azotu między żużlem i metalem (programu) w zakresie jego przydatności do oceny kierunku i wielkości zmian zawartości azotu w stali poddawanej EZR przeprowadzono również na podstawie wyników uzyskanych w toku własnych badań laboratoryjnych i przemysłowych (Huta Baildon).

Badania laboratoryjne przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia wyposażonego w krystalizator o średnicy 100 mm i z zastosowaniem żużla w ilości 1600 g. Proces rafinacji prowadzono przy parametrach prądowych: napięcie 38 do 42 V; natężenie ok. 1150 +/- 50A. Zróżnicowanie składu chemicznego stosowanych żużli uzyskano przez wprowadzanie wapna (czda) do żużla typu S 20-22. Skład chemiczny żużla wyjściowego i obliczone składy chemiczne żużli uzyskanych przez wprowadzenie CaO podano w tabelicy 5, natomiast skład chemiczny stali poddawanych rafinacji w tabelicy 6. Wyniki analiz dotyczące zawartości azotu w stali po EZR są wartościami średnimi analiz próbek pobranych z przekroju wzdłużnego wlewków (min. 24 próbek). Zestawienie wyników zmian zawartości azotu w stali wg analiz składu chemicznego i wg wyników opracowywanego programu zawarto w tabelicy 7.

Tabela 5

Skład chemiczny żużli , (%)_{wag.}

żużel	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	AlN	FeO	SiO ₂
z0	68.40	22.50	4.50	1.50	0.08	0.25	0.50
z1	60.80	31.11	4.00	1.33	0.07	0.22	0.44
z2	54.72	38.00	3.60	1.20	0.06	0.20	0.40
z3	52.11	40.95	3.43	1.14	0.06	0.19	0.38

Tablica 6

Skład chemiczny rafinowanych stali, [%]_{wag.}

Gat.	C	Mn	Si	P	S	Al	Cr
St3S	0.19	0.57	0.27	0.029	0.032	0.023	-
18G2A	0.18	1.12	0.35	0.031	0.027	0.026	-
2H13	0.23	0.52	0.42	0.019	0.018	0.029	12.50
40HNMA	0.41	0.62	0.28	0.017	0.012	0.021	0.71

c. d.	Ni	Mo	Cu	O	N
St3S	0.15	-	0.12	0.051	0.061
18G2A	0.17	-	0.15	0.042	0.057
2H13	0.45	-	0.12	0.031	0.053
40HNMA	1.32	0.21	0.12	0.038	0.047

Z porównania tych wartości, przedstawionych również na rys. 17 - 20, wynika, że istnieje między nimi wyraźna współzależność. W ocenie tej należy zwrócić uwagę na fakt, że dotyczy to stali o zróżnicowanym składzie chemicznym, również w odniesieniu do zawartości azotu, i zróżnicowanych warunków ich rafinacji pod względem składu chemicznego żużla, średnic stapianych elektrod i parametrów prądowych procesu (w wyżej podanym zakresie). Różnice w zawartości azotu w stali wg analiz i wg programu można w tych warunkach uznać za znikome, zwłaszcza że pewna niejednorodność składu chemicznego stali jest jej naturalną cechą.

Kolejną weryfikację opracowanego opisu procesu (programu) przeprowadzono na podstawie wyników badań własnych wykonanych w warunkach przemysłowych. Ze względu na cel, wymagane własności i przeznaczenie stali (stałe na implantaty) badania te przeprowadzono ze szczególną dokładnością i w odniesieniu do stosunkowo znacznej liczby wlewków. Skład chemiczny stali poddawanych w toku tych badań EZR podano w tablicy 8, natomiast dane istotne dla weryfikacji opisu procesu i programu w tablicach 9 i 10.

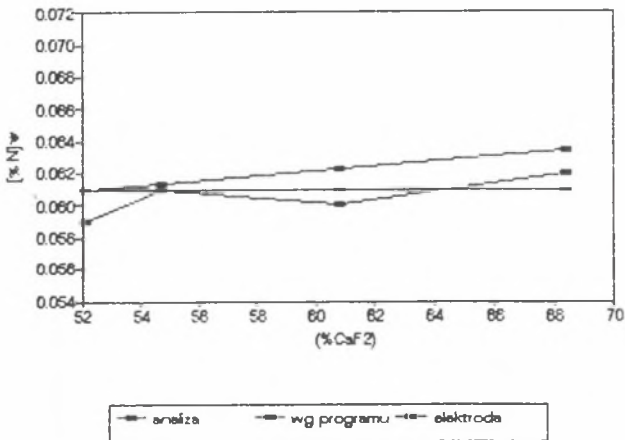
Zmiana zawartości azotu w stali w procesie EZR
(wg analiz i wg obliczeń, $d_{kry.} = 10$ [cm])

Zu- zel	(%CaF ₂) [%] wag.	Gat. stali	d_{ele} [cm]	wg analiz, *)		wg obliczeń *)	
				[%N] _{wle}	Δ[%N] _w	[%N] _{wle}	Δ[%N] _w
z0	68.40	St3S	3.5	0.062	1.64	0.0634	4.01
z1	60.80	St3S	3.5	0.060	-1.64	0.0623	2.22
z2	54.70	St3S	3.5	0.061	0.00	0.0613	0.58
z3	52.11	St3S	3.5	0.059	-3.28	0.0610	0.12
z0	68.40	18G2A	4.8	0.060	5.26	0.0589	3.51
z1	60.80	18G2A	4.8	0.056	-1.75	0.0577	1.35
z3	52.11	18G2A	4.8	0.057	0.00	0.0563	-1.17
z0	68.40	2H13	4.0	0.053	0.00	0.0538	1.67
z1	60.80	2H13	4.0	0.054	1.89	0.0518	-2.18
z3	52.11	2H13	4.0	0.049	-7.55	0.0496	-6.39
z0	68.40	40HNMA	5.2	0.051	8.51	0.0489	4.17
z1	60.80	40HNMA	5.2	0.048	2.13	0.0477	1.60
z3	52.11	40HNMA	5.2	0.048	2.13	0.0463	-1.36

$$*) \Delta[\%N]_w = ([\%N]_{wle} - [\%N]_{ele}) 100 [\%N]_{ele}^{-1}$$

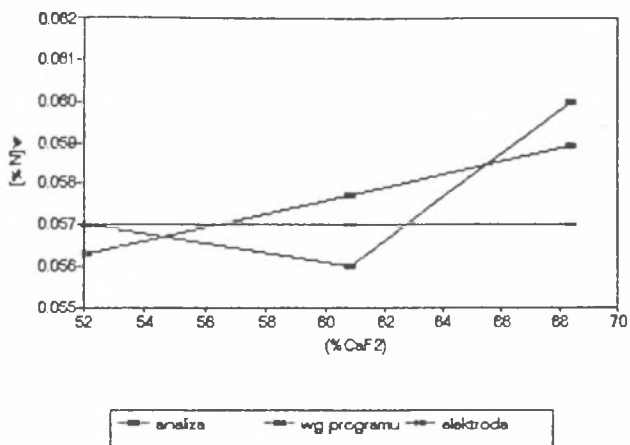
Współczynniki korelacji R pomiędzy zawartościami azotu w stali wg analiz i wg obliczeń dla:

- St3S : R = 0.737 ; - 2H13 : R = 0.796
- 18G2A : R = 0.689 ; - 40HNMA: R = 0.843



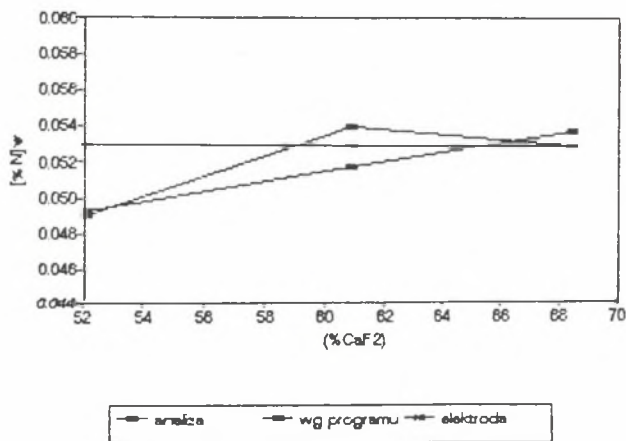
Rys.17. Zawartość azotu w stali gat. St3S po EZR wg analiz i wg programu

Fig.17. Concentration of nitrogen in steel St3S after ESR, obtained by analysis and by the programme



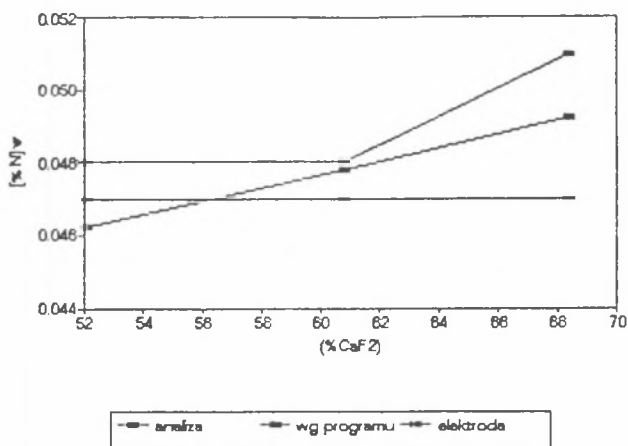
Rys.18. Zawartość azotu w stali gat. 18G2A po EZR wg analiz i wg programu

Fig.18. Concentration of nitrogen in steel 18G2A after ESR, obtained by analysis and by the programme



Rys.19. Zawartość azotu w stali gat. 2H13 po EZR wg analiz i wg programu

Fig.19. Concentration of nitrogen in steel 2H13 after ESR, obtained by analysis and by the programme



Rys.20. Zawartość azotu w stali gat. 40HNMA po EZR wg analiz i wg programu

Fig.20. Concentration of nitrogen in steel 40HNMA after ESR, obtained by analysis and by the programme

Tablica 8

Skład chemiczny stali rafinowanych w warunkach przemysłowych, [%]_{wag.}

Lp.	Nr wyt.	Gat.stali	C	Mn	Si	P
1	120390	00H17N14M2A	0.021	1.96	0.21	0.025
2	122339	00H17N14M2A	0.024	2.00	0.24	0.025
3	122463	00H17N14M2A	0.020	1.40	0.26	0.025
4	122468	00H17N14M2A	0.028	1.87	0.35	0.024
5	122570	00H17N14M2A	0.012	1.68	0.20	0.025
6	129811	00H17N14M2A	0.028	1.96	0.19	0.024
7	123399	00H17N14M2A	0.024	2.00	0.24	0.025
8	600544	40HNMA	0.40	0.68	0.28	0.016
9	111658	40HNMA	0.39	0.61	0.26	0.026
10	111736	40HNMA	0.43	0.60	0.24	0.024
11	130297	40HNMA	0.40	0.58	0.37	0.025
12	149698	40HNMA	0.44	0.68	0.35	0.017

cd. tablicy 8

Lp.	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	W
1	0.009	17.05	14.70	2.76	0.05	0.005	0.08
2	0.014	16.88	14.80	2.86	0.03	0.006	0.08
3	0.012	16.55	14.74	2.75	0.07	0.017	0.04
4	0.011	16.90	14.90	2.78	0.03	0.011	0.07
5	0.013	17.00	14.80	2.81	0.05	0.003	0.08
6	0.005	17.05	14.92	2.75	0.07	0.004	0.06
7	0.014	16.88	14.80	2.86	0.03	0.006	0.08
8	0.014	0.77	1.35	0.23	-	0.039	-
9	0.003	0.73	1.35	0.19	-	0.040	-
10	0.002	0.81	1.30	0.18	-	0.004	-
11	0.017	0.72	1.45	0.20	-	0.039	-
12	0.024	0.83	1.46	0.20	-	0.026	-

cd. tablicy 8

Lp.	V	Co	Cu	O	N
1	0.01	-	0.09	0.0080	0.0530
2	-	0.04	0.06	0.0060	0.0556
3	0.02	0.03	0.06	0.0063	0.0610
4	0.01	0.05	0.08	0.0070	0.0560
5	0.02	0.04	0.08	0.0068	0.0650
6	0.03	0.01	0.07	0.0088	0.0230
7	-	0.04	0.06	0.0060	0.0556
8	-	-	0.13	0.0558	0.0910
9	-	-	0.19	0.0150	0.0770
10	-	-	0.16	0.0360	0.0470
11	-	-	0.12	0.0390	0.0810
12	-	-	0.13	0.0240	0.1440

Tablica 9
Skład chemiczny żużli dla EŻP stali
w warunkach przemysłowych, [%]_{wag.}

Żużel	CaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	AlN
S20-15	32.50	27.00	4.00	32.00	2.50	0.20	0.04
ANF- 6	63.00	4.50	-	30.00	1.50	0.20	0.04

Ze względu na bariery możliwości (aparatury, metodyki) również i w tym przypadku nie określano zawartości azotu w żużlu, co utrudnia pełną weryfikację programu w zakresie wpływu warunków procesu EŻR (zawartości azotu w żużlu) na kierunek zmian zawartości azotu w rafinowanej stali. Dla potrzeb weryfikacji

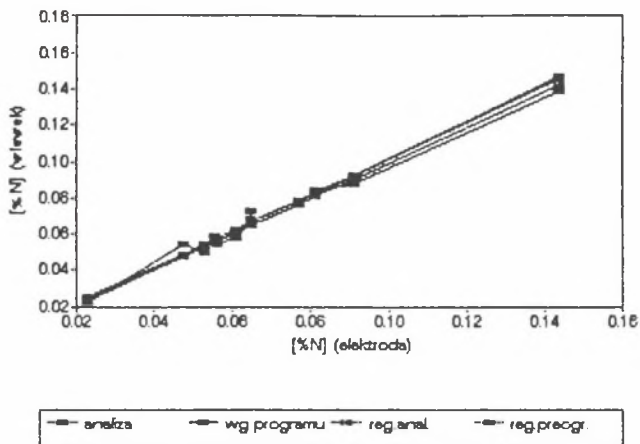
opisu procesu i programu przyjęto, że zawartość azotu w żużlu w postaci AlN jest stała i równa 0.04%, co odpowiada dolnemu zakresowi zawartości azotu w żużlach stosowanych w EŻR [52].

Przyjęcie takiej zawartości związków azotu w żużlu wiąże się z tym, że podstawowym ich tworzywem były technicznie czyste materiały wyjściowe. Skład chemiczny żużli stosowanych w tych badaniach podano w tabelicy 9. Wyniki zmian zawartości azotu w stali wg analiz i wg programu oraz parametry procesu ich rafinacji zawarto w tabelicy 10.

Ich ocena, zarówno w odniesieniu do wyników opartych na analizie chemicznej jak i do wyników uzyskanych wg opracowanego programu, potwierdza znana [32] współzależność pomiędzy zawartością azotu w stali przed i po procesie rafinacji - rys. 21 oraz przede wszystkim potwierdza przydatność programu do wnioskowania o zachowaniu się azotu w stali warunkach jej EŻR. Stwierdzenie to oparte jest na znikomych różnicach w zawartości azotu w stali wg analiz i wg programu (współczynnik korelacji dla tych wartości wynosi: $R \cong 0.99$) mimo bardzo znacznie zróżnicowanych warunków rafinacji.

Dotyczy to w szczególności:

- 1) bardzo znacznego zróżnicowania składu chemicznego stali poddawanych rafinacji,
- 2) składu chemicznego stosowanych żużli,
- 3) wymiarów elektrod i stosowanych krystalizatorów,
- 4) szybkości stapiania elektrod.



Rys.21. Zawartości azotu w stali po EŻR wg analiz i wg opracowanego opisu procesu (programu) przedstawione w postaci zależności:
 $[\%N]_{wle} = f([\%N]_{ele})$

Fig.21. Concentration of nitrogen in steel after ESR obtained by analysis and by mathematical process description (programme) in a formula:
 $[\%N]_{wle} = f([\%N]_{ele})$

Uwaga:

Zawartość azotu w stali po EŻR (wg programu) określano z uwzględnieniem składu chemicznego stali i stosowanych żużli oraz fizycznych warunków procesu (d_{ele} , d_{kry} , v_{top} ...). Zakres zmian zawartości niektórych składników stali poddanych EŻR (wg tablicy 7):

[%C]	: 0.021 - 0.44	;	[%Mn]	: 0.56 - 2.00
[%Cr]	: 0.72 - 17.05	;	[%Ti]	: 0.00 - 0.07
[%Al]	: 0.003 - 0.04	;	[%O]	: 0.0063 - 0.055
[%N]	: wg wykresu			

Zmiana zawartości azotu w stali poddawanej
EZR w warunkach przemysłowych
(wg analiz i wg programu)

Wsad wg tabl. 7	Nr procesu EZR	Liczba ba- danych wle- wków EZR	Zużel	d _{ele} [cm], ¹⁾	d _{kry} [cm]	[%N] _{ele} [%] _{wag.}
1	169995 - 999	5	S20-15	31.59	47.38	0.0530
2	151595 - 600	6	S20-15	22.57	36.11	0.0556
	162304 - 314 162373 - 377	16	S20-15	31.59	47.38	0.0556
3	150695/ 696/703	3	S20-15	22.57	36.11	0.0610
	150694/ 697/702 704-713	13	ANF-6	22.57	36.11	0.0610
4	163226- 228/304 -319	18	S20-15	31.59	47.38	0.0560
5	150826 - 830	5	S20-15	22.57	36.11	0.0650
	150831 - 835	5	ANF-6	22.57	36.11	0.0650
	161491 - 495	5	S20-15	31.59	47.38	0.0650
	161496 - 500	5	ANF-6	31.59	47.38	0.0650
6	169475 - 486	12	S20-15	31.39	47.38	0.0230

cd. tablicy 10

Wsad wg tabl. 7	Nr procesu EZR	Liczba ba- danych wlew- ków EZR	Zużel	d_{ele} [cm], 1)	d_{kry} [cm]	$[\%N]_{ele}$ $[\%]_{wag.}$
7	151595 - 600	6	S20-15	22.57	36.11	0.0556
	162304 - 314 373/377	16	S20-15	31.39	47.38	0.0556
8	330218/ 238/241	5	S20-15	23.70	39.50	0.0910
9	150480 150481	2	S20-15	22.57	36.11	0.0770
10	161351 161352	2	S20-15	31.39	47.38	0.0475
11	330019	1	S20-15	23.70	39.50	0.0810
12	330020	1	S20-15	23.70	39.50	0.1440

1) - Do EZR stosowano elektrody o przekroju kwadratowym.
Srednice obliczono z przekroju ww. elektrod.

cd. tablicy 10

$[\%N]_{wle}$ 2) wg analiz	$\frac{100 \Delta[\%N]}{[\%N]_{ele}}$ wg analiz	$[\%N]_{wle}$ wg programu	$\frac{100 \Delta[\%N]}{[\%N]_{ele}}$ wg programu
0.0491	-7.36	0.0542	2.40
0.0585	5.22	0.0569	2.48
0.0567	1.98	0.0568	2.28
0.0580	-4.92	0.0623	2.25
0.0569	-6.72	0.0623	2.26
0.0547	-2.32	0.0572	2.28
0.0660	1.54	0.0663	2.13
0.0650	0.00	0.0663	2.13
0.0676	4.00	0.0662	1.96
0.0660	1.54	0.0662	1.96
0.0215	-6.52	0.0242	5.45

2) - Wartość średnia z badanych wlewków
(2 lub 3 próbki z wlewka)

Średni rozrzut wartości $[\%N]$ dla wlewka: $0.008 [\%]_{wag.}$

cd. tablicy 10

$[\%N]_{wle}$ 2) wg analiz	$\frac{100 \Delta[\%N]}{[\%N]_{ele}}$ wg analiz	$[\%N]_{wle}$ wg programu	$\frac{100 \Delta[\%N]}{[\%N]_{ele}}$ wg programu
0.0586	5.40	0.0569	2.48
0.0566	1.80	0.0568	2.30
0.0874	-3.96	0.0923	1.52
0.0760	-1.30	0.0783	1.81
0.0535	12.63	0.0482	2.71
0.0840	3.70	0.0823	1.70
0.1380	-4.17	0.1453	0.98

12. STATYSTYCZNA OCENA WYNIKÓW BADAŃ PRZEMYSŁOWYCH I ODPOWIADAJĄCYCH IM WYNIKÓW UZYSKANYCH PRZY UŻYCIU MATEMATYCZNEGO OPISU PROCESU (PROGRAMU)

Statystycznej ocenie poddano wyniki dotyczące badań przemysłowych. Wyniki te, ze względu na liczbę wlewków oraz przede wszystkim z uwagi na znaczne zróżnicowanie składu chemicznego rafinowanych stali (w tym również azotu) oraz stosowanych żużli i parametrów procesu (tabl. 7,8,9) stanowiły dobrą podstawę do weryfikacji opracowanego matematycznego opisu procesu międzyfazowej wymiany azotu i programu komputerowego. Istotny w wyborze danych dla ocen statystycznych był również szczególnie szeroki zakres przeprowadzonych badań i ich dokumentacja, co wynikało z przeznaczenia rafinowanych stali dla potrzeb medycyny.

Statystycznej ocenie poddano wyniki tworzące trzy grupy danych:

- 1) wyniki analiz zawartości azotu w stali przeznaczonej do EZR;
- 2) wyniki analiz zawartości azotu w stali po rafinacji;
- 3) zawartości azotu w stali po EZR uzyskane przy zastosowaniu pracowanego opisu (programu), określone z uwzględnieniem składu chemicznego stali i stosowanych żużli, temperatury procesu i topnienia stali, wielkości powierzchni podziału faz, szybkości stapiania metalu.....).

W wyniku oceny statystycznej, uwzględniając rozkład wartości (rys. 21) oraz znaną zależność pomiędzy zawartością azotu w stali przed i po EZR [32], określono równania regresji liniowej typu $y = ax$:

1. $y_{wle-an} = a_1 x_{ele-an}$
2. $y_{wle-pr} = a_2 x_{ele-an}$
3. $y_{wle-an} = a_3 y_{wle-pr}$

gdzie:

x_{ele-an} - zawartość azotu w stali do EZR (w metalu elektrody) wg analiz , [%]_{wag.}

y_{wle-an} - zawartość azotu w stali po EZR (w metalu wlewka) wg analiz , [%]_{wag.}

y_{wle-pr} - zawartość azotu w stali po EZR (w metalu wlewka) wg programu , [%]_{wag.}

i odpowiadające im współczynniki korelacji R.

W podanych dalej wynikach tej oceny zwraca uwagę duża i zbliżona wartość współczynników korelacji dotyczących ww. równań regresji. Z uwagi na taką samą liczebność ocenianego zbioru danych w każdej z tych ocen, taką samą liczbę stopni swobody i bardzo zbliżone wartości współczynników korelacji dostateczne jest w tym przypadku przeprowadzenie testu istotności dla współczynnika korelacji jednego z uzyskanych równań regresji. Przeprowadzony test wartości "t" Studenta dla poziomu istotności 0.001 wykazał, że pomiędzy ocenianymi zbiorami wyników, w tym zwłaszcza pomiędzy zawartościami azotu w stali po EZR określonymi analitycznie i wg opracowanego opisu (programu) istnieje bardzo duża współzależność. Z oceny tej wynika również, że standardowy błąd zawartości azotu w stali po EZR wg równań regresji dla danych uzyskanych analitycznie i z zastosowaniem opracowanego programu jest zbliżony do dokładności oznaczeń zawartości azotu w stali przy użyciu stosowanego w badaniach analizatora gazów firmy Leco (ok. +/- 0.002 %).

Wartości wg danych z tablicy 9

	[%N] _{ele} wg analiz	[%N] _{wle} wg analiz	[%N] _{wle} wg progr
min.	0.0230	0.0215	0.0243
max.	0.1440	0.1380	0.1453
śred.	0.0654	0.0652	0.0670
odch. stand.	0.0236	0.0224	0.0236
wariancja	0.0006	0.0005	0.0006

Regresja liniowa: $y = a_1 x$,

gdzie:

y - $[\%N]_{wle}$, wg analiz

x - $[\%N]_{ele}$, wg analiz

a_1 - współczynnik regresji

Standardowy błąd wartości y = 0.00308

R^2 = 0.98208

R = 0.99100

Liczba obserwacji = 18

Liczba stopni swobody = 17

a_1 = 0.99144

Standardowy błąd wartości x = 0.01046

Regresja liniowa: $y = a_2 x$,

gdzie:

y - $[\%N]_{wle}$, wg programu

x - $[\%N]_{ele}$, wg analiz

Standardowy błąd wartości y = 0.00159

R^2 = 0.99569

R = 0.99784

Liczba obserwacji = 18

Liczba stopni swobody = 17

a_2 = 1.02165

Standardowy błąd wartości x = 0.00541

Regresja liniowa: $y = a_3 x$,

gdzie:

y - $[\%N]_{wle}$, wg analiz

x - $[\%N]_{wle}$, wg programu

a_3 - współczynnik regresji

Standardowy błąd wartości y = 0.00319

R^2 = 0.98084

R = 0.99037

Liczba obserwacji = 18

Liczba stopni swobody = 17

a_3 = 0.97013

Standardowy błąd wartości x = 0.01059

Test "t" Studenta dla współczynnika korelacji pomiędzy:

$[\%N]_{wle}$ (wg analiz) = $f([\%N]_{wle}$ (wg programu))

Sprawdzenie hipotezy, że istnieje korelacja w populacji generalnej, której próba są oceniane wyniki.

Hipoteza zerowa: $H_0 : r_0 = 0$

(hipoteza, że w populacji generalnej nie ma korelacji)

$$t = R / (1 - R^2)^{1/2} (n-2)^{1/2} ,$$

gdzie: n - liczebność próby

$$t = 28.625$$

Według tablic rozkładu t Studenta dla założonego poziomu istotności α i dla $(n-2)$ stopni swobody:

$$\alpha = 0.001$$

$$n = 18$$

wartość $t_{0.001} = 4.015$

Ponieważ: $t_{0.001} = 4.015 < t = 28.625$

hipotezę zerową należy odrzucić, co oznacza, że na przyjętym poziomie prawdopodobieństwa 0.001 istnieje współzależność pomiędzy zawartościami azotu w stali po EZR określonymi na podstawie wyników analiz chemicznych i wg opracowanego opisu procesu (programu).

13. OCENA MOŻLIWOŚCI ODDZIAŁYWANIA NA ZMIANY ZAWARTOŚCI AZOTU W RAFINOWANEJ STALI

Dla celowego oddziaływania na kierunek i wielkość zmian zawartości azotu w stali w czasie jej EŻR istotna jest nie tylko możliwość oszacowania tych zmian przy użyciu opracowanego programu, lecz również możliwość określenia metod oddziaływania. Możliwości takie stwarza przede wszystkim analiza zależności (17), z tym że jej przeprowadzenie jest utrudnione głównie ze względu na brak możliwości wyrażenia wartości pierwiastka ww. wielomianu: $x_1 = [N]_{z-m} = [N]_r$ w postaci wzoru obrazującego jego wartość w zależności od wartości współczynników tego wielomianu. Dodatkowym utrudnieniem takiej oceny jest również to, że wartość tych współczynników jest zmienna (również co do znaku) w zależności od warunków procesu, w tym zwłaszcza w zależności od składu chemicznego stosowanego żużla i przetapianej stali.

Utrudnia to więc badanie przebiegu zmienności funkcji $y = f(x)$, gdyż i wartość dy/dx , decydująca o zakresie występowania wartości $x_1 = [N]_{z-m} = [N]_r$, jest w tych warunkach zmienna. Ta złożoność analizy zjawiska jest w pewnym stopniu wyjaśnieniem dotychczasowych trudności związanych z określeniem związków pomiędzy zmianami w zawartości azotu w stali a parametrami jej rafinacji.

Mimo złożoności zjawiska pewne uogólnienia na podstawie analizy zależności (17) są jednak możliwe. Zaliczyć do nich można, wspomniany uprzednio, znikomy wpływ zmian wartości Ω w zakresie dużych wartości (zmian wartości $f_{[N]}$ w zakresie bardzo małych wartości) na wartość współczynników wielomianu, a tym samym na wartość $x_1 = [N]_{z-m} = [N]_r$ i wielkość zmian zawartości azotu w rafinowanej stali. Taki charakter zmian

$x_1 = [N]_r = f(\Omega)$ stanowić może wyjaśnienie stwierdzanych w praktyce przypadków znikomego wpływu zmian składu chemicznego żużla na kształtowanie się zawartości azotu w stali.

Kolejnym wnioskiem, wynikający z oceny zależności (17), jest stwierdzenie (oczywiste dla: $y(x) / \Omega$), że dla $\Omega \rightarrow 0$, np. na skutek $f_{[O]} \rightarrow 0$ wartość współczynnika $A \rightarrow -\infty$, z czego wynika, że $x_1 = [N]_{z-m} = [N]_r \rightarrow 0$, z czym się wiąże odazotowanie stali, gdyż $([N]_m - [N]_r) > 0$. Wynika to również (w odniesieniu do wpływu zawartości tlenu w stali na zmiany w niej zawartości azotu) z oceny przebiegu reakcji (8) możliwości oddziaływania na wartość Ω , zwłaszcza przez kształtowanie wartości współczynników aktywności tlenu i azotu w stali, obrazuje zależność (29).

Kluczowe znaczenie dla celowego kształtowania zmian zawartości azotu w stali w omawianych warunkach przypisać można również wartościom "a", "b" i "c", zależnym w głównej mierze od składu chemicznego żużla i stali oraz określających wartość współczynników (17). Dla przypadku, gdy $[N]_m = \text{const.}$ oraz:

$a \approx (N^{3-})_z \rightarrow 0$; $b \approx [O]_m \rightarrow 0$; $c \approx (O^{2-})_z > 0$
 współczynniki A do E mają wartości ujemne, natomiast $F \rightarrow 0$, co oznacza, że $x_1 = [N]_r \rightarrow 0$, gdyż $dy / dx \ll 0$, co jest równoznaczne, podobnie jak dla $\Omega \rightarrow 0$, z odazotowaniem stali. Powyższy wpływ zmniejszania zawartości azotu w żużlu i tlenu w stali na zmiany w niej zawartości azotu wynika również z oceny przebiegu reakcji (8).

Jeżeli natomiast:

$a \approx (N^{3-})_z \rightarrow 0$; $b \approx [O]_m > 0$; $c \approx (O^{2-})_z > 0$
 lub:

$a \approx (N^{3-})_z > 0$; $b \approx [O]_m \rightarrow 0$; $c \approx (O^{2-})_z > 0$,
 wówczas $x_1 = [N]_{z-m} = [N]_r$ kształtuje się w zakresie większych wartości, a tym samym i (dla danego $[N]_m$) wartość $([N]_m - [N]_r)$ maleje, z czego wynika, podobnie jak z oceny przebiegu reakcji (8), że zmniejszanie tylko zawartości azotu w żużlu (lub tylko zawartości tlenu w stali) nie zapewnia w pełni dogodnych warunków dla odazotowania stali.

Do szczególnie charakterystycznych przypadków, które mogą być wyjaśnieniem stwierdzanych w praktyce nieznaczących (np.

$\Delta[\%N]_{\omega} = 0\%$) lub stosunkowo bardzo dużych (np. $\Delta[\%N]_{\omega} = 60\%$) zmian zawartości azotu w stali w wyniku jej EŻR (przy zbliżonym składzie chemicznym stali i żużla [52]), należy kształtowanie się wartości pierwiastka $x_1 = [N]_{z-m} = [N]_r$ wielomianu (17) w zależności od wartości jego współczynnika "B". Dla określonej jego wartości, wynikającej między innymi ze składu chemicznego żużla i stali, funkcja $y = f(x)$ posiadać może co najmniej dwa ekstrema (i trzy pierwiastki rzeczywiste) występujące w zakresie ($y < 0$) oraz w zakresie ($y > 0$). W miarę zwiększania wartości współczynnika "B", np. na skutek zwiększania zawartości tlenu i (lub) azotu w stali lub też stężenia jonów azotu w żużlu ekstrema funkcji ($dy/dx = 0$) przemieszczają się w zakres coraz większych wartości, przy czym pierwsze z nich osiąga kolejno wartość:

$$y = f(x) < 0, \quad y = f(x) = 0, \quad \text{a następnie } y = f(x) > 0.$$

Przy takim przebiegu zmian wartości "B" wartość $x_1 = [N]_{z-m} = [N]_r$ zmienia się skokowo z chwilą przejścia pierwszego ekstremum od wartości $y = 0$ do wartości $y > 0$, co jest powodem takich samych zmian (skokowych) wartości $x_1 = [N]_{z-m} = [N]_r$, a więc i $([N]_m - [N]_r)$. Z powyższego wynika, że na kierunek i wielkość zmian zawartości azotu w stali podczas jej EŻR można oddziaływać przez kształtowanie wartości wielkości "a", "b" oraz przede wszystkim wartości "c", (między innymi ze względu na możliwość zmiany znaku tej wartości), czyli przez dobór składu chemicznego żużla z uwzględnieniem składu chemicznego stali.

14. WNIOSKI

W pracy po raz pierwszy przeprowadzono analizę procesu wymiany azotu między żużlem i metalem w warunkach EŻR stali z uwzględnieniem wpływu licznych wielkości decydujących o przebiegu tego procesu i ich zmienności (w zależności od ustalanych warunków technicznych, zakładanego składu chemicznego stali i celu jej rafinacji). W szczególności w analizie tej uwzględniono wpływ stężeń i wartości współczynników transportu reagentów w oddziaływających fazach układu, wielkości powierzchni i czasu oddziaływania faz w kolejnych etapach procesu rafinacji, temperatury procesu i topnienia stali oraz wartości współczynników aktywności tlenu i azotu w stali, przy czym wartość wszystkich tych wielkości kształtowana jest przez zmienne (zadawane) warunki EŻR: skład chemiczny stosowanego żużla i rafinowanej stali, średnicę stapianej elektrody i zastosowanego krystalizatora, szybkość stapiania metalu elektrody i wielkość wierzchołkowego kąta stożka jej stapiania.

W ramach pracy wykonano też badania zmian zawartości azotu w stalach o znacznie zróżnicowanym składzie chemicznym ($[C] = 0.02$ do 0.44% , $[Cr] = 0$ do 17.05% , , $[N] = 0.023$ do 0.144%) na skutek ich EŻR w zróżnicowanych warunkach pod względem składu chemicznego żużla, średnic stapianych elektrod (35 do 315 mm) i stosowanych krystalizatorów (100 do 470 mm), szybkości stapiania metalu elektrod i wielkości ww. kąta ich stapiania.

W rezultacie tych prac i oceny uzyskanych wyników:

1. Ustalono i potwierdzono doświadczalnie, że o zachowaniu się azotu w stali poddawanej EŻR decydują w głównej mierze stężenia reagentów ($[O]_m$, $[N]_m$, $(N^{3-})_z$, $(O^{2-})_z$)

oraz parametry procesu rafinacji, rzutujące na warunki wzajemnego oddziaływania faz, w tym zwłaszcza na wielkość powierzchni ich podziału.

2. Opracowano pierwszy matematyczny opis procesu wymiany azotu między żużlem i metalem, umożliwiający określenie ilościowych związków pomiędzy parametrami procesu EZR, a zmianami zawartości azotu w rafinowanej stali.
3. Opracowano komputerowy program realizujący obliczenia ww. opisu dla szerokiego zakresu wartości parametrów fizycznych procesu (średnic stosowanych elektrod i krystalizatorów, szybkości stapiania metalu elektrod i kątów wierzchołkowych stożka ich stapiania) i dowolnie założonego składu chemicznego stosowanego żużla (zasadowego) i rafinowanej stali.
4. Stwierdzono, że opracowany matematyczny opis procesu wymiany azotu między żużlem i metalem (program) potwierdza uprzednio podane dane literaturowe dotyczące wpływu zawartości azotu w żużlu, szybkości stapiania metalu elektrody i wartości współczynnika azotu w stali na zmiany zawartości azotu w stali w czasie jej EZR.

Weryfikacja przedstawionego opisu i programu, przeprowadzona przez jego zastosowanie do oceny laboratoryjnych i przemysłowych wyników badań zmian zawartości azotu w ww. stalach wykazała, że:

5. Wyniki oceny zmian zawartości azotu w stalach poddawanych EZR, określone na podstawie analiz składu chemicznego stali i opracowanego matematycznego opisu (programu), są takie same lub są zawarte w zakresie wynikającym z dokładności analiz zawartości azotu stali i niejednorodności składu chemicznego wlewków. Opracowany matematyczny opis procesu wymiany azotu między żużlem i metalem stanowi więc pierwsze jakościowe i ilościowe opisanie związków pomiędzy zmianami zawartości azotu w stali a parametrami jej EZR.
6. Można celowo oddziaływać na kierunek zmian zawartości azotu w stali w czasie jej EZR przede wszystkim przez równoczesne kształtowanie stężeń tlenu w stali oraz

jonów tlenu i azotu w żużlu oraz w mniejszym stopniu, ze względu na wymagania dotyczące składu chemicznego stali, przez kształtowanie wartości współczynników aktywności tlenu i azotu w stali. Zmniejszeniu zawartości azotu w stali sprzyja odpowiednio mała zawartość azotu w żużlu i tlenu w stali oraz duża zawartość jonów tlenu w żużlu.

7. Kinetyka zmian zawartości azotu w stali w czasie jej EŻR w bardzo dużym stopniu zależy od warunków oddziaływania metalu i żużla. Kinetykę zmian zawartości azotu stali zwiększa między innymi mała szybkość stapiania elektrody, duży kąt wierzchołkowy stożka jej stapiania (i związane z tym zwiększenie powierzchni względnej oddziaływania faz), zwiększenie czasu oddziaływania żużla i metalu (w zależności od parametrów procesu), wzrost temperatury procesu oraz wartości stosunku współczynników aktywności tlenu i azotu w stali (w zależności od jej składu chemicznego).

Mając na uwadze znaczne zróżnicowanie składu chemicznego badanych stali, parametrów ich rafinacji i składu chemicznego stosowanych żużli oraz zadowalającą zgodność wyników ocen zmian zawartości azotu w stali wg analiz i wg programu można uznać, że:

8. Opracowany matematyczny opis procesu wymiany azotu między żużlem i metalem (program) jest przydatny do prognozowania, dotychczas nierozpoznanego, wpływu warunków EŻR na zmiany zawartości azotu w rafinowanych stalach. Dotyczy to w szczególności możliwości określenia zmian zawartości azotu w stali w zależności od składu chemicznego stosowanych żużli i rafinowanych stali, średnic krystalizatorów i elektrod oraz od szybkości stapiania metalu w powiązaniu z ich wpływem między innymi na temperaturę procesu i topnienia stali, wartość współczynników dyfuzji reagujących substancji, wielkość powierzchni podziału faz i czas ich oddziaływania.

9. Wyniki obliczeń wg opracowanego opisu procesu (programu), odnoszące się do wielkości decydujących o wymianie masy między fazami układu mogą być użyteczne przy ustalaniu lub modyfikacji parametrów EZR stali wg nowych założeń technologicznych, dotychczas określanych na podstawie złożonego cyklu badań. Odnosi się to w szczególności do możliwości określenia wielkości powierzchni podziału faz żużel - metal (stożek stapiania, krople, kapiel żużlowa) i czasu ich oddziaływania w zależności od wymiarów stosowanych krystalizatorów i elektrod oraz od składu chemicznego stali i szybkości jej stapiania.

LITERATURA

- [1] Paton B.E., Miedowar B.I.: Metalurgia Elektroszlakowego Piereplawa. Naukowa Dumka, Kijew 1986.
- [2] Paton B.E., Miedowar B.I.: Elektroszlakowyj Metalł. Naukowa Dumka, Kijew 1981.
- [3] Holzgruber W.: Nowyje naprawlenija tiechnologii ESzP dla proizwodstwa wysokokaczestwiennoj produkciji. Elektroszlakowyj Piereplaw, Materiały VII międzynarodnoj konfierencji po wakuumnoj metalurgij, specjalnym widam pławki i metalurgiczeskim pokrytjam, Naukowa Dumka, Kijew 1984.
- [4] Watkins E.J.: Production of a 304 stainless steel nuclear reactor forging from a very large electroslag ingot, Steel Forgings, Proc. Symp., Williamsburg, 1984, s. 439 - 449.
- [5] Fleischer H.J.: Stand und Metallurgie des ESU - Verfahrens Stahl u. Eisen, t. 104, 1984, nr 15, s. 727 - 735.
- [6] Wei Chi Ho, Mitchell A.: Izmenienie sostawa metala i szłaka w processie ESzP na pieremiennom tokie. Elektroszlakowyj Piereplaw, Materiały VII międzynarodnoj konfierencji po wakuumnoj metalurgij, specjalnym widam pławki i metalurgiczeskim pokrytjam. Naukowa Dumka, Kijew 1984.
- [7] Tochowicz St., Lipiarz Z.: Wpływ elektrożużlowego przetapiania na korozję tlenową stopów oporowych chromowo-glinowych. Hutnik, 1972, nr 6, s.288 - 293.
- [8] Tochowicz St., Lipiarz Z., Klisiewicz Z.: Możliwość zmiany charakteru wtrąceń niemetalicznych stali transformatorowej poprzez elektrożużłowe przetapianie. Materiały VII Zebrania Komitetu Hutnictw PAN, t.2, Krynica, 1974, s.35 - 39.

- [9] Szwej H., Sułkowski J., Lipiarz Z.: Wpływ elektrożuźlowego przetapiania na własności stali konstrukcyjnych stopowych do ulepszania cieplnego. Hutnik, 1977, nr 7-8, s.307 - 310
- [10] Tochowicz St., Lipiarz Z., Mysiek Z.: Zmiana zawartości krzemu oraz składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych stali transformatorowej przetapianej elektrożuźlowo z zastosowaniem żużli $\text{Ca}_2\text{F} - \text{SiO}_2$. Hutnik, 1974, nr 5, s. 247 - 251.
- [11] Klisiewicz Z., Nguen duc Khien, Lipiarz Z., Mencil A: Wpływ mikrododatków tytanu i niobu na żaroodporność stopów oporowych Fe-Cr-Al. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Hutnictwo z.14, Gliwice 1978, s. 53 - 63.
- [12] Tochowicz St., Lipiarz Z., Mencil A., Nguen duc Khien: Wpływ niobu wprowadzanego w procesie elektrożuźlowego przetapiania na własności żaroodpornych stali. Hutnik, 1977, nr 4, s.166 - 170.
- [13] Lipiarz Z., Tochowicz St.: Wpływ stanu powierzchni elektrod na wielkość uzysku aluminium w procesie elektrożuźlowego przetapiania stopów Fe-Cr-Al. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Hutnictwo, z. 3, Gliwice 1973, s.59-65.
- [14] Tochowicz St., Lipiarz Z.: Redukcja tlenku wapnia przy przetapianiu elektrożuźlowym stopów oporowych. Hutnik, 1973, nr 12, s.564 - 567.
- [15] Klisiewicz Z., Nguyen duc Khien, Lipiarz Z.: Wpływ mikrododatków tytanu na żaroodporność stopów oporowych Fe - Cr - Al. Hutnik, 1977, nr 3, s. 143 - 146.
- [16] Lipiarz Z., Tochowicz St.: Wpływ parametrów procesu EŻP na wielkość zgaru składników stopowych przetapianych metali. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Hutnictwo, z. 18, t. 1, Gliwice 1979, s. 153 - 159.
- [17] Lipiarz Z., Tochowicz St.: Utlenianie składników stopowych w procesie elektrożuźlowego przetapiania. Hutnik, 1979, nr 7, s. 287 - 290.
- [18] Tochowicz St., Lipiarz Z., Plechocki F.: Regulacja składu chemicznego stali w procesie elektrożuźlowego przetapiania. Wiadomości Hutnicze, 1980, nr 1, s. 8 - 13.

- [19] Lipiarz Z., Piechocki F.: Wpływ parametrów prądowych procesu EŻP na jakość i rozmieszczenie wtrąceń niemetalicznych we wlewkę. Wiadomości Hutnicze, 1983, nr 4, s. 95-98.
- [20] Majewski Z., Lipiarz Z., Piechocki F.: Elektrożużlowa rafinacja stali przy użyciu żużli o zwiększonej zawartości SiO_2 . Wiadomości Hutnicze, 1989, nr 2, s. 43 - 46.
- [21] Lipiarz Z.: Wpływ elektrożużlowego przetapiania na zawartość siarki w stali H25J5. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Hutnictwo, z. 1, Gliwice 1971, s.87 - 93.
- [22] Tochowicz St., Lipiarz Z.: Einfluss einiger Parameter des Elektro - Schlacke - Umschmelzverfahrens auf die Oxidation von Legierungselementen. Stahl u. Eisen, 1977, nr 4, s. 21 - 23.
- [23] Lipiarz Z., Nguyen duc Khien: Wytapianie żużli dla procesu elektrożużlowego przetapiania. Hutnik, 1975, nr 8 - 9, s. 358 - 360.
- [24] Kruciński M.: Zmiana składu chemicznego stali H25T w procesie jej elektrożużlowej rafinacji. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Hutnictwo, z.18, t. 1, Gliwice 1979, s. 83 - 96.
- [25] Szwej H., Miśta St.: Opyt priedprijatija "Huta Baildon" w oblasti ESzP stalej. Elektroszłakowaja tiechnologija, 1988, s. 157 - 163.
- [26] Kruciński M., Nowak A.: Razwitje ESzP na zawodzie " Huta Batory" w 1960 - 1985 g. Elektroszłakowaja tiechnologija, 1988, s. 152 - 157.
- [27] Wcisło Z., Kruciński M.: Wpływ dodatkowego zasilania prądem stałym na proces odsiarczania w elektrożużlowej rafinacji stali. Hutnik, 1985, nr 9, s. 276 - 281.
- [28] Fedko J., Kruciński M.: Thermodynamic analysis of boron concentration changes in steel during electroslag remelting. Ironmaking a. Steelmaking, 1989, nr 2, s. 116 - 122.
- [29] Łatasz Ju., Miedowar B. I.: Elektroszłakowij piereplaw. Mietalłurgija, Moskwa 1970.

- [30] Puzrii L.G., Blesonow A.S.: Wlijanije rafinirujuszczich pierieplawow na swariwajemost pri swarke bez rasplawlenija zaroprocznogo chromonikieljewogo splawa XH62BMKJu. Problemy Elektroszlakowoj Tiechnologii. Naukowa Dumka, Kijew 1978, s. 127 - 133.
- [31] Roszczin W.Je., Powołockij D.Ja.: Powledienije azota i nitridnych wkluczenij pri elektroszlakowym pierieplawie titanosoderżajuszczich stali. Izw. Wysz. Uczeb. Zawied., Czorn. Mietalł. 1980, nr 2, s.53 - 57.
- [32] Klujew M.M., Wołkow S.J.: Elektroszlakowij plereplaw. Mietalłurgija. Moskwa 1984.
- [33] Rudnienko T.B., Ponomarienko A.G.: Tiermodynamiczeskaja ocenka raspriedelenija elementow w procesie ESzP. Problemy spec. elektromietalłurgii. 1987, nr 4, s. 15 -21.
- [34] Fraser M.E., Mitchell A.: Mass transfer in the electro-slag process. Ironmaking and Steelmaking, 1976, nr 5, s. 279 - 287 (part 1), s. 288 - 301 (part 2).
- [35] Awierin W.: Azot w mietalłach. Mietalłurgija, Moskwa 1976.
- [36] Nowochatskij I.J.: Gazy w okisłych rasplawach. Mietalłurgija, Moskwa 1975.
- [37] Pohorecki R., Wroński S.: Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1977.
- [38] Lepinskij B.M.: Dyfuzja elementow w żidklich mietalłach grupy żeljeza. Nauka, Moskwa, 1974.
- [39] Mazanek T., Mamro K.: Podstawy teoretyczne metalurgii żelaza. Śląsk, Katowice 1969.
- [40] Miedowar B.I.: Tieplowyje procesy pri elektroszlakowym pierieplawie. Naukowa Dumka, Kijew 1978.
- [41] Senkara T.: Obliczenia cieplne pieców grzewczych w hutnictwie. Śląsk, Katowice 1981.
- [42] Jawoj ski W.I., Ojks H.N.: Mietalłurgija stali. Mietalłurgija, Moskwa 1973.
- [43] Klujew M.M., Kabłukowski j A.F.: Mietalłurgija elektroszlakowogo pierieplawa. Mietalłurgija, Moskwa 1969.

- [44] Szekely J., Dilaveri A.H.: The mathematical modelling of slag and metal flows in the ESR process. Proceedings of the fifth international conference on vacuum metallurgy and electroslag remelting processes, München 1976.
- [45] Gammal T., Hagen I.: Wlijanije elektriczeskogo toka na kapleobrazowanije pri ESzP. Elektroszłakowyj Piereplaw, Materiały IV międzynarodowego simpozjuma po tiechnologii Elektroszłakowego Piereplawa. Naukowa Dumka, Kijew 1975.
- [46] Schuman R.: Mietallurgiczeskije i tiechnologiczeskije problemy swlazannyje s elektroszłakowej wyplawkoj slitkow diametrom bolje 1 m i dlinnoj bolje 4 m na odnoelektrodnoj pieczi. Elektroszłakowyj Piereplaw, Materiały V międzynarodowego simpozjuma po tiechnologii Elektroszłakowego Piereplawa. Naukowa Dumka, Kijew 1977.
- [47] Szekely J., Choudhary M.: Matematическое i fizическое моделирование промышленных печей ESzP. Elektroszłakowyj Piereplaw, Materiały VII międzynarodowej konferencji po wakuumnoj mietallurgij, specjalnym widam plawki i mietallurgiczeskim pokrytjam. Naukowa Dumka, Kijew 1984.
- [48] Iy K., Sattom W.: Tieplofiziczeskije charakteristiki pieczi promyslennoj mietallurgii. Elektroszłakowyj Piereplaw, Materiały VII międzynarodowej konf. po wakuumnoj mietallurgij, specjalnym widam plawki i mietallurgiczeskim pokrytjam. Naukowa Dumka, Kijew 1984.
- [49] Elliot J.F.: Modelirowanije ESzP. Elektroszłakowyj Piereplaw, Materiały IV międzynarodowego simpozjuma po tiechnologii Elektroszłakowego Piereplawa. Naukowa Dumka, Kijew 1975.
- [50] Sakaguchi O., Jamaguchi K.: Wlijanije razlicznych parametrow piereplawa na kaczestwo slitkow ESzP. Elektroszłakowyj Piereplaw. Materiały IV międzynarodowego simpozjuma po tiechnologii Elektroszłakowego Piereplawa. Naukowa Dumka, Kijew 1975.
- [51] Oelsen W., Keller H.: Der Stickstoff der Gasphasen bei den Reaktionen zwischen Eisenschmelzen und Silikatschlacken im Graphittiegel. Arch. Eisenhüttenwesen, 1969, nr 11, s. 911 - 923, Kohlenstoff und Stickstoffaufnahme durch

- hoch kalkbasiische Schlacken bei Gegenwart von Eisen-
schmelzen in Graphittiegel, s. 939 - 958.
- [52] Jerszow G.S., Czerniakow W. A.: Wzaimodiejstwije faz pri
wypławkie legirowannyh stalej. Metalurgija, Moskwa
1973.
- [53] Ponomarienko A.G.: K waprosu o rastworimosti azota
w szlakach. Izw. A. N. Metalły, 1974, nr 3, s.64 - 68.
- [54] Majdic A., Schenk H.: Aufstickung von Schlacken des System
CaO - SiO₂ - Al₂O₃. Arch. Eisenhüttenwesen, 1970, nr 1,
s. 11 - 17.
- [55] Kozono T., Suito H.: Thermodynamicis of nitrogen in BaO
- Al₂O₃ and BaO - SiO₂- Al₂O₃ melts. Ironmaking and Steel-
making, 1992, nr 2, s. 145 - 151.
- [56] Ozturk B., Fruehan J.: Reaction of nitrogen between cal-
cium aluminate slags and Fe - Al alloys. Ironmaking and
Steelmaking, 1988, nr 6, s. 305 - 310.
- [57] Katsumoto Tomioka, Hideaki Suito: Nitride capacities
in CaO - SiO₂ and CaO - SiO₂ - Al₂O₃ melts.
Steel Research, 1992, nr 1, s. 1 - 6.
- [58] Shimoo T.: Solubity of nitrogen in molten ternary slags of
CaO - SiO₂ - Al₂O₃ in graphite crucibles. J. Japan Inst.
Metals, 1971, nr 12.
- [59] Turkdogan E.T., Ladle deoxidation, desulphurication and
inclusions in steel - Part 2: Obserwations in prctice.
Arch. Eisenhüttenwesen, 1983, nr 2, s. 45 - 52.
- [60] Stiepanow W.W.: Analiz wlijanija sostawa szlaka na sodier-
zanie siery i gazow pri ESzP. Problemy spiec. elektromie-
tallurgii. Naukowa Dumka, Kijew 1977, nr 6, s.12 - 15.
- [61] Matsui A.: Matematyczeskaja model powledienija wodoroda
pri ESzP. Elektroszlakowyj Piereplaw, Materiały V miezdu-
narodnogo simpozjuma po tiechnologii Elektroszlakowego
Piereplawa. Naukowa Dumka, Kijew 1977.
- [62] Serwiński M.: Zasady inzynierii chemicznej, WNT, Warszawa
1982.
- [63] Benesch R., Janowski J., Mamro K.: Metalurgia zelaza.
Slask, Katowice 1979.

- [64] Tomioka K., Suito H.: Nitride capacities in CaO-SiO_2 and $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts. Steel Research, 1993, nr 1, s. 1 - 6.
- [65] Wenz H., Janke D.: Chemical behaviour of nitrogen in metallurgical slags. Steel Research, 1993, nr 3, s. 105 - 111.

ZMIANA ZAWARTOŚCI AZOTU W STALI PODDAWANEJ ELEKTROŻUŻŁOWEJ RAFINACJI

S t r e s z c z e n i e

Praca jest pierwszą próbą określenia współzależności pomiędzy kierunkiem i wielkością zmian zawartości azotu w stali a warunkami jej elektrożużłowej rafinacji. W ocenach tych współzależności uwzględniono między innymi wpływ składu chemicznego stosowanych żużli i rafinowanych stali oraz wielkość powierzchni oddziaływania reagujących faz - w zależności od fizycznych parametrów rafinacji. Matematyczny opis dynamiki procesu wymiany masy (azotu) między żużlem i metalem oraz opracowany program komputerowy realizujący obliczenia tego opisu poddano weryfikacji w zastosowaniu do wyników zmian zawartości azotu w stali o znacznie zróżnicowanym składzie chemicznym, rafinowanych w zróżnicowanych warunkach między innymi pod względem składu chemicznego stosowanych żużli i fizycznych parametrów procesu. W wyniku tych prac wykazano, że opracowany matematyczny opis dynamiki procesu wymiany azotu między żużlem i metalem (program) może być przydatny do prognozowania zmian zawartości azotu w stali w czasie jej EŻR w założonych warunkach oraz że możliwe jest oddziaływanie na kierunek i wielkość zmian zawartości azotu w stali poprzez ustalanie warunków procesu jej rafinacji (składu chemicznego żużla, zawartości tlenu w stali, szybkości stapiania metalu elektrody i in. wielkości).

THE CHANGES OF NITROGEN CONCENTRATION IN THE PROCESS OF ELECTROSLAG REFINING

S u m m a r y

This work is a first attempt to define the relationships between the changes of nitrogen in the steel and electroslag refining parameters. These relationships were evaluated taking into account the influence of slags and refined steels chemical compositions, steel melting point, the reactivity interface etc. as a function of physical parameters of refining process.

A mathematical description of dynamics of the mass exchange process (nitrogen) and computer program testing this model were compared with experimental results concerning the changes of nitrogen concentration in the steels with various compositions, refined in different conditions (chemical composition of slags and process physical parameters were changed as well).

These tests have proved the utility of proposed mathematical model and computer program to estimate the nitrogen concentration changes in steel during its electrorefining. The nitrogen concentration in steel can also be changed in the function of its refining conditions (slag chemical composition, oxygen concentration in steel, velocity of melting of electrode metal and other parameters).

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТА В СТАЛИ ВО ВРЕМЯ ЕЕ ЭЛЕКТРОШАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

Р е з ю м е

В работе представлена первая попытка определения зависимости между направлением и величиной изменения содержания азота в стали и условиями ее электрошлаковой рафинации. В оценках этих зависимостей принято во внимание между прочим влияние химического состава использованных шлаков и рафинированных сталей, температуру плавления сталей, а также и величину поверхностей взаимодействия реагирующих фаз - в зависимости от параметров процесса рафинирования. Математическое описание динамики процесса обмена массы (азота) между шлаком и металлом, а также компьютерная программа реализующая расчеты этого описания, подданы проверке по отношению к результатам изменения содержания азота в стали с большим разбросом химического состава, рафинированных в широком диапазоне рабочих режимов (диаметра электрода и кристаллизатора, химического состава использованных шлаков, скорости плавления и др.). В результате этого показано, что разработанное математическое описание динамики процесса обмена азота между шлаком и металлом (программа) может быть использовано для прогнозирования изменения содержания азота в стали во время ее ЭШП в заданных условиях, а также что возможно влиять на направление и величину изменения содержания азота в стали, путем подбора условий процесса ее рафинации (химического состава шлака, содержания кислорода в стали, скорости плавления электродного металла и др.).

Algorytm programu określającego kierunek i zakres zmian zawartości azotu w stali podczas jej elektrożuźlowej rafinacji - procedury podstawowe

Działanie

Procedury/obiekty

Zbiory dyskowe

az6.pas

Zmiana danych wyjściowych: ZAPIS

Zapis param. oddziaływania - tlen

- T -> paramO
wykaz_parametrow_zapis

par_O ->

Zapis param. oddziaływania - azot

- T -> paramN
wykaz_parametrow_zapis

par_N ->

Zapis skł. chem. stali

- T -> zmskch
par_N (odczyt)
par_O (odczyt)
lgfN_prim

st_proc
st_mol_c ->

Zapis skł. chem. żużła

- T -> zmskchz
paramN

zu_proc
zu_mol_10
zu_mol_c
zu_ul_jo ->

Kontrola danych: ODCZYT

Kont.skład. chem. stali [%]

- T -> kontrsk

st_proc ->

