## ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

**Teresa LIS** 

ODSIARCZANIE STALI WAPNIEM I MAGNEZEM Z UDZIAŁEM TLENKOWEJ FAZY DYSPERSYJNEJ



50 -- LECIE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

P. 3353195

# HUTNICTWO z. 49

## GLIWICE 1995

## POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE Nr 1300 P. 3353/95

Teresa LIS

## ODSIARCZANIE STALI WAPNIEM I MAGNEZEM Z UDZIAŁEM TLENKOWEJ FAZY DYSPERSYJNEJ

1. 1 × 1	

## SPIS TREŚCI

akiad 110+83 egz. Ark. wyd. 6. Ark. druk. 6 odpisano i oddano do druku 10.11.1995 r. am. 69/95	5,25. Papier offset. kl. III 70x100, 80g Druk ukończono w listopadzie 1995 r. Cena zł 30.000,-	
ul. Kujawska 3, 44-	100 Gliwice	
Wydawnictwo Polited	chniki Śląskiej	1
PL ISSN 032	24-802X	
Rektora Politechn	iki Śląskiej	
Wydano za :	zgodą	
Alicja Now	vacka	
<b>REDAKCJA TEC</b>	CHNICZNA	
Mgr Kazimiera	Rymarz	
REDAKC	CJA	
SEKRETARZ REDAKCЛ –	Mgr Elżbieta Lesko	
REDAKTOR DZIAŁU –	Dr hab. inż. Stanisław Serkowski Prof. Politechniki Śląskiej	
REDAKTOR NACZELNY -	Prof. dr hab. inż. Jan Bandrowski	
KOLEGIUM REI	DAKCYJNE	Y
Prof. zw. dr hab. inż. Rez	migiusz Sosnowski	1
Prof. dr hab. inż. Kaz	zimierz Mamro	

August ( weaklastering beingen beingen gehann beine being A.S. )	ctr
Wykaz stosowanych oznaczeń	5u. 7
1 Wnrowadzenie	11
2 Rozwój metod odsjarczania	13
3 Rafinacia ciektei stali wanniem	20
3.1. Odtlenjanje za pomoca wapnja oraz glinu i wapnja	20
3.2. Odsjarszanie i modyfikacja wtraceń stonami wapnia w stali	20
odtlenionei glinem	24
Wtragenia piemetaligzne i joh odkortaleolność	24
4. wirącema memetanczne i ich odksztarcamość	20
5. Ceri teza rozprawy	20
6. Program badan	33
6.1. Dobor materiaru do badan i technologii wytopow badawczych	34
6.2. Metodyka i wyniki badan	51
7. Analiza wyników badań	56
7.1. Odsiarczanie stali wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej	56
7.2. Wpływ rafinacji stopami wapnia i magnezu na czystość metalurgiczną stali	59
7.3. Wpływ odsiarczania stali stopami wapnia i magnezu na zmianę	
składu chemicznego i kształtu wtrąceń niemetalicznych	62
7.4. Model matematyczny odsiarczania stali wapniem z udziałem	
tlenkowej fazy dyspersyjnej	63
7.5. Porównanie wyników badawczych z opracowanym modelem	
matematycznym	73
7.5.1. Objętość kąpieli metalowej oraz dyspresyjnej fazy tlenkowej	
(cząstek mikrożużla)	73
7.5.2. Powierzchnia reakcji odsiarczania	74
7.5.3. Szybkość transportu siarki z kąpieli metalowej do powierzchni	
międzyfazowej i w głąb cząstek mikrożużla oraz szybkość	
reakcji heterogenicznej	77

Λ
4

	7.5.4. Podział siarki między dyspersyjne cząstki niemetaliczne i kąpiel	
	metalową 7	9
	7.5.5. Wypływanie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków,	
	z kąpieli metalowej 8	0
	7.5.6. Odsiarczanie stali wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersynej	
	- czasy poszczególnych etapów procesu 8	2
8. P	odsumowanie wyników badań i wnioski 8	5
Lite	ratura 8	9
Stre	szczenie 9	4
	and the second se	

		page
L	ist of the symbols used	7
ι.	Introduction	11
2.	. Evolution of desulphurization methods	13
3.	Refining of liquid steel with calcium	20
	3.1. Deoxidation with calcium and with calcium and aluminium	20
	3.2. Desulphurization and modification of inclusions with calcium-alloy	
	in aluminium-deoxidized steel	24
<b>1</b> .	Non-metallic inclusions and them deformability	28
5.	. Works target and thesis	30
5.	. Research programme	33
	6.1. Material and process engineering selection for research	34
	6.2. Methods and results	37
7.	. Research analysis	56
	7.1. Desulphurization of steel with calcium accompanied by oxide dispersion	
	phase	56
	7.2. Influence refining of steel with calcium- and magnesium-alloy on them	
	cleanness	59
	7.3. Influence desulphurization of steel with calcium- and magnesium-alloy	
	on chemical analysis and shape of non-metallic inclusions	62
	7.4. Mathematical model of desulphurization of steel with calcium accompanie	d
	by oxide dispersion phase	63
	7.5. Comparison of research and (with) formulate the mathematical model	73
	7.5.1. Metal bath and oxide dispersion phase volume	73
	7.5.2. Desulphurization reaction surface	74
	7.5.3. Sulphur transport rate from metal bath to interfacial surface	
	and in direction middle of microslags particles	77

## CONTENTS

7.5.4. Sulphur section between metal bath and oxide dispersion parti	cles 79
7.5.5. The decantation of desulphurization products from mrtal bath	80
7.5.6. Desulphurization of steel with calcium accompanied by oxide	
dispersion phase - times of succesive process stages	82
B. Summary and conclusions	85
literature	89
Abstract	94

a	- krótsza oś wtrącenia niemetalicznego, mm;
A	- analizowane pole powierzchni lub pole powierzchni przekrojów
	analizowanej fazy (składnika), mm²;
AA	- udział powierzchniowy wtrąceń niemetalicznych;
b	- dłuższa oś wtrącenia niemetalicznego, mm;
C1,C2	- stałe;
$\overline{D}$	- średnia średnica kulistej cząstki wtrącenia niemetalicznego, mm;
D	- współczynnik dyfuzji składnika "i", cm²-s <sup>-1</sup> ;
F	- powierzchnia podziału kąpiel metalowa - dyspersyjne cząstki
	mikrożużla, cm <sup>2</sup> ;
Fo	- przekrój materiału przed walcowaniem, mm <sup>2</sup> ;
F <sub>1</sub>	- przekrój materiału po walcowaniu, mm <sup>2</sup> ;
$\Delta F_{ht}$	- praca zarodkowania heterogenicznego, kJ mol <sup>-1</sup> ;
F <sub>x</sub> , F <sub>y</sub>	- średnice Fereta wtrąceń niemetalicznych, μm;
K	- stała równowagi reakcji;
k	- stała szybkości procesu odsiarczania, cm s <sup>-1</sup> ;
k,	- stała szybkości reakcji tworzenia siarczku wapnia, cm s <sup>-1</sup> ;
k <sub>o</sub>	- stała szybkości reakcji rozkładu siarczku wapnia, cm-s <sup>-1</sup> ;
1	- obwód wtrącenia niemetalicznego, mm;
L	- długość elementu liniowego struktury lub długość siecznych "rzuconych" na
	analizowaną powierzchnię (zgład), mm;
LA	na powierzchni jednostkowej, mm <sup>-1</sup> ;
N	- liczba cząstek wtrąceń niemetalicznych;
NA	- liczba przekrojów cząstek wtrąceń niemetalicznych na płaszczyźnie
	jednostkowej, mm <sup>-2</sup> ;
Nv	<ul> <li>liczba cząstek w objętości jednostkowej, mm<sup>-3</sup>;</li> </ul>
P	<ul> <li>strumień objętości cząstek mikrożużla wypływających z kąpieli metalowej, cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>;</li> </ul>
Pi	- prężność par składnika "i", Pa;
r	- promień cząstki mikrożużla, mm;

WYKAZ STOSOWANYCH OZNACZEŃ

S <sub>m</sub>	- stężenie molowe siarki w kąpieli metalowej, mol-cm <sup>-3</sup> ;		
Smp	<ul> <li>stężenie molowe siarki na powierzchni międzyfazowej metal - mikrożużel, mol-cm<sup>-3</sup>;</li> </ul>		LIST OF THE SYMBOLS USED
Sv	- powierzchnia względna, pole powierzchni rozdziału faz w objętości	а	- short axis of non-metallic inclusions, mm;
	jednostkowej, mm <sup>-1</sup> ;	A	- planer area of intercepted features or test area, mm <sup>2</sup> ;
Szp	- stężenie molowe siarki na powierzchni międzyfazowej mikrożużel - metal,	A	- area fraction, area of intercepted features per unit test area, mm <sup>2</sup> ·mm <sup>-2</sup> ;
s	- steżenie molowe siarki w obietości cząstek mikrożużla, mol-cm <sup>-3</sup> :	b	- long axis of non-metallic inclusions, mm;
	- CAS S.	C1,C2	- constans;
v	- obietość kanieli metalowej cm <sup>3</sup> .		- mean diameter of a spherical non-metallic inclusuin particle, mm;
v	- objętość cząstek tlenkowych wtraceń niemetalicznych mikrożużla cm <sup>3</sup> .	D	- difussion coefficient of component "i", cm <sup>2</sup> -s <sup>-1</sup> ;
V	- objętość względna wtraceń niemetalicznych:	F	- micro-slag (dispersive non-metallic phase) particle surface area, cm <sup>2</sup> ;
w	- praca zarodkowania homogenicznego, kl mol <sup>-1</sup> :	Fo	- cross-section of the material before rolling, mm <sup>2</sup> ;
X(52-), X(02-)	- ułamek jonowy siarki, tlenu w żużlu;	F <sub>1</sub>	- cross-section of the rolling material, mm <sup>2</sup> ;
X.	- ułamek jonowy elektrostatycznie równoważny kationów składnika "i";	ΔF <sub>M</sub>	- work of heterogeneous nucleation, kJ mol <sup>-1</sup> ;
Z <sub>1,2</sub>	- pierwiastki równania;	F. , F.	- Feret's diameters of non-metallic inclusions, mm;
β,	- stała szybkości przenoszenia składnika "i", $\beta_i = D_i / \delta_i$ ;	K	- chemical reaction equilibrium constant;
β <sub>m</sub>	- stała szybkości przenoszenia siarki w warstwie dyfuzyjnej kąpieli metalowej,	k	- rate of desulphurizing process, cm-s <sup>-1</sup> ;
	cm·s <sup>-1</sup> ;	k.	- rate of calcium sulphide formation reaction, cm-s <sup>-1</sup> ;
β <sub>z</sub>	- stała szybkości przenoszenia siarki w warstwie dyfuzyjnej mikrożużla,	k	- rate of calcium sulphide decomposition reaction, cm s <sup>-1</sup> ;
8	cmrs ,	1	- perimeter of non-metallic inclucion. mm:
5	- rzeczywiste (logarytmiczne) wydłużenie wtracenia w kieninku płyniecja	L	- lenght of lineal elements, or test line, mm;
4	metalu;	L	- lenght of lineal elements per unit test area mm·mm <sup>-2</sup> :
ε <sub>m</sub>	- rzeczywiste (logarytmiczne) wydłużenie materiału w kierunku przeróbki	N	- number of features non-metallic inclusions:
	plastycznej (płynięcia materiału);	N	- number of features intersected per unit test area mm <sup>-2</sup>
$\eta_{\text{S}}$	- stopień odsiarczania stali, η = (S)/[S];	N	- number of features per unit test volume mm <sup>-3</sup> .
θ	<ul> <li>kąt zwilżania, graniczny kąt styku zarodka z istniejącym ośrodkiem</li> </ul>	P	$\sim$ number of relatives per unit test volume, num ,
E	zarodkowania;	P	- volume now of the micro-stag particles emerging nom me men, cm 's
5	- wspołczynnik kształtu cząstki memetancznej,	Pi	- vapour pressure of component 1, Pa;
0	- Iaza memetahozna,	r	- radius of micro-siag particle, mm;
0	- kąpiel metalowa	Sm	- molar concentration of sulhpur in the metallic melt, mole cm <sup>-</sup> ;
		Smp	- motar concentration of sumpur at the metal/micro-stag interface, mole-cr

- molar concentration of sulhpur in the meallic melt, mole cm <sup>-3</sup> ;
- molar concentration of sulhpur at the metal/micro-slag interface, mole-cm <sup>-3</sup> ;
- surface area per unit test volume, mm <sup>2</sup> -mm <sup>-3</sup> ;
- molar concentration of sulhpur per area unit of micro-slag particles,
mole cm <sup>-3</sup> ;

 $S_v$ Sip

 molar concentration of sulhpur in the volume of micro-slag (dispersive non-metallic phase) parcicles, mole cm<sup>-3</sup>;

- time, s;

S,

V

V.

V.

W.

X,

Z1.2

Bm.

β,

δ

E

ε,

ηs

θ

()

[]

- metallic melt volume, cm<sup>3</sup>;

- volume of micro-slag (dispersive non-metallic phase) particles, cm<sup>3</sup>;
- volume fraction, volume of features (non-metallic inclusions) per unit test
   volume, cm<sup>3</sup>·cm<sup>-3</sup>;
- work of homogeneous nucleation, kJ mol<sup>-1</sup>;
- $X_{(S^{2}-)}, X_{(O^{2}-)}$  ionic fraction
- ionic fraction of sulphur, oxygen in slag;
  - ionic fraction of electrostatically equivalent of cations, anions of "i" component;

- roots of an equation;

- rate constant transfer of component "i",  $\beta_i = D_i / \delta$ ;
- rate of sulphur transition in the melt, cm s<sup>-1</sup>;
- rate of sulphur transition in the dispersive non-mrtallic phase, cm s<sup>-1</sup>;
- thickness of the diffusion layer, cm;
- true (logarithmic) elongation of non-metallic inclusion in direction of material flow;
- true (logarithmic) elongation of material in plastic flow;
- degree of desulphurizing,  $\eta = (S)/[S]$ ;
- angle of contact of nucleus with nucleation medium;
- shape factor of non-metallic particle;
  - non-metallic phase;
  - metallic melt

#### 1. WPROWADZENIE

Dążeniem wytwórców stali jest poszerzenie zakresu zastosowań ich wyrobów nie tylko przez opracowanie nowych gatunków stali, lecz również przez poprawę własności gatunków już produkowanych. Główną rolę w kształtowaniu własności stali odgrywa jej czystość. Wszelkie działania zmierzające do poprawy czystości stali należy uznać za celowe. Stopień czystości stali jest pojęciem bardzo szerokim, obejmującym wiele zagadnień. O stopniu czystości stali decydują [1]:

- zawartość szkodliwych składników (domieszek) w stali,

- niejednorodność (segregacja) chemiczna i fazowa metalu,

- zawartość, postać, rozmieszczenie, wielkość i rodzaj wtrąceń niemetalicznych.

Odsiarczanie stali jest zatem jednym z procesów zmierzających do podniesienia ogólnej czystości stali przez zmniejszenie zawartości siarki, tlenu i wtrąceń niemetalicznych oraz ograniczenie segregacji siarki w metalu. Usunięcie siarki ze stali jest możliwe przez wprowadzenie do kapieli metalowej pierwiastka, którego siarczki sa trwalsze niż siarczki żelaza. Do takich pierwiastków należy zaliczyć metale ziem alkalicznych. Powinowactwo metali ziem alkalicznych do pierwiastków niemetalicznych rozpuszczonych w ciekłej stali preferuje je do zastosowania jako odtleniacze i środki odsiarczające. Uzyskiwanie mało zadowalających efektów odtleniania i odsiarczania stali wapniem jest zaskakujące [2]. Na podstawie badań eksperymentalnych stwierdzono, że wprowadzanie wapnia do stali wstępnie odtlenionej glinem daje znacznie lepsze efekty rafinacji stali - i ta metoda jest obecnie wdrażana w praktyce. Brakuje natomiast wyjaśnień teoretycznych, co powoduje, że efekt rafinacji wapniem stali wstępnie odtlenionej i nieodtlenionej glinem jest różny. Obecnie za przyczyny odchyleń wyników stalowniczych wymienia się niedostatecznie poznany mechanizm odsiarczania, odtleniania oraz przekształceń wtrąceń tlenkowych i siarczkowych z udziałem rozpuszczonego wapnia. Przeprowadzono wiele badań dotyczących termodynamiki obróbki wapniem [3 - 8], ale obserwowane w praktyce wtrącenia często różnia sie od oczekiwanych [9 - 11]. Dlatego konieczne są dalsze badania dotyczące kinetyki obróbki wapniem z uwzględnieniem zmian stężeń w stali oraz przekształceń wtrąceń niemetalicznych.

-----

W stali wstępnie odtlenionej glinem produktami odtleniania są cząstki tlenku glinu i spineli, które w znacznym stopniu pozostają w stali. Ten zbiór cząstek stanowi fazę dyspersyjną, która najprawdopodobniej bierze aktywny udział w procesie odsiarczania stali metalami ziem alkalicznych. Źródłem fazy dyspersyjnej w ciekłej stali mogą być:

• produkty reakcji odtleniania i odsiarczania,

• wzajemne rozpuszczanie się produktów reakcji,

• wtrącenia niemetaliczne,

• wprowadzane cząstki, np. wdmuchiwany sproszkowany reagent.

Faza dyspersyjna może tworzyć skupiska, cząstki o różnej wielkości: od dużych, widocznych gołym okiem lub bardzo małych, rejestrowanych jedynie za pomocą specjalnych mikroskopów. Układ dyspersyjny [12] jest układem powstałym z faz o ograniczonej rozpuszczalności wzajemnej, w którym jedna z faz występuje w stanie rozproszonym. Zapewnia to nadzwyczaj dużą powierzchnię graniczną pomiędzy fazami przy niewielkiej objętości składnika tworzącego fazę rozproszoną. Prawie wszystkie procesy metalurgiczne przebiegają z udziałem faz dyspersyjnych. Reakcje wywołane iniekcją stopów metali ziem alkalicznych do kąpieli metalowej należy również zaliczyć do tych procesów.

Celem pracy jest wyjaśnienie, jakie reakcje i procesy przebiegają w stali odtlenionej glinem po iniekcji do niej metali ziem alkalicznych. Czy i w jakim stopniu dyspersyjna faza tlenkowa wchodzi w reakcje z tymi metalami i jakie są produkty tych reakcji? Czy zachodzące procesy prowadzą do modyfikacji wtrąceń niemetalicznych? Zagadnienie modyfikacji wtrąceń jest szczególnie istotne dla stali konstrukcyjnych. Mogą one być wykorzystywane do wytwarzania, przez obróbkę skrawaniem, typowych części maszyn, jak np. sworznie, wały itp. Znaczącą rolę gra tutaj zanieczyszczenie wtrąceniami obrabianego przedmiotu. Dlatego inżynieria wtrąceń odgrywa rolę w projektowaniu stali konstrukcyjnych. W tym celu należy ustalić, jakie są produkty reakcji metali ziem alkalicznych i tlenkowej fazy dyspersyjnej oraz jaki jest ich wpływ na modyfikację wtrąceń niemetalicznych.

the provide second state of the second state o

#### 2. ROZWÓJ METOD ODSIARCZANIA

Począwszy od lat 30. zostały określone dla różnych grup stali maksymalne zawartości siarki i są one różne dla stali zwykłych, jakościowych i stali stopowych. Siarka zaliczana jest do grupy pierwiastków, które w ciekłym żelazie mają nieomal nieograniczoną rozpuszczalność [13]. W procesie krzepnięcia siarka selektywnie wydziela się na granicach ziarn, będąc przyczyną charakterystycznych wad stali. Siarka wydzielająca się na granicach ziarn, w zależności od składu chemicznego stali, występuje w postaci różnych siarczków lub ich roztworów. Otrzymywanie niskiej zawartości siarki oraz sposoby zmniejszania jej szkodliwych wpływów stanowią dwa zagadnienia, wokół których koncentruje się większość wysiłków metalurgów w ostatnich latach.

Opracowano szereg różnych metod odsiarczania, w poważnej mierze opartych na metalurgii pozapiecowej i na metalurgii próżniowej. Celem ich jest doprowadzenie do obniżenia zawartości siarki albo poprzez związanie jej w nierozpuszczalne związki wydzielające się ze stali, albo przez przeniesienie siarki do wysokoreakcyjnego żużla. W obu tych przypadkach warunkiem koniecznym jest głębokie odtlenienie kąpieli metalowej, ponieważ:

- pierwiastki wprowadzane do ciekłej stali w celu związania siarki mają większe powinowactwo chemiczne do tlenu niż do siarki (np. wapń, cer, lantan, krzem),
- przechodzenie siarki z kąpieli metalowej do żużla przebiega według reakcji:

 $(O^{2^{-}}) + [S] \Leftrightarrow (S^{2^{-}}) + [O] ; \qquad (1)$ 

wymagana więc jest m.inn. mała zawartość tlenu w kąpieli metalowej.

Pierwszym etapem dobrego odsiarczenia kąpieli metalowej jest obniżenie w niej, możliwie maksymalne, aktywności tlenu. Odtlenianie jest jednym z najważniejszych procesów rafinacji stali, lecz równocześnie jednym z najtrudniejszych do prawidłowego przeprowadzenia w praktyce. Odtlenianie wstępne i końcowe stali prowadzi się za pomocą odtleniaczy prostych lub kompleksowych. Glin, jako odtleniacz, zrobił karierę w stalownictwie i nic nie wskazuje na to, aby miał być zastąpiony innym pierwiastkiem. Jego niewątpliwe walory zostają nieco przyćmione faktem powstawania w ciekłej stali, w wyniku reakcji odtleniania, wtrąceń tlenku glinu, które nie wszystkie wypływają z kąpieli metalowej, a po zakrzepnięciu tworzą skupiska znacznie pogarszające własności użytkowe stali.

Grupowanie się cząstek stałych, w szczególności cząstek tlenku glinu, badali teoretycznie H.Knüppel, M.Olette i inni [14,15]. Badania mikroskopowe wskazują [16], że małe wtrącenia tlenku glinu tworzą skupiska; w obrębie skupisk każde wtrącenie styka się przynajmniej z jednym ze swoich sąsiadów, a cząstki utrzymywane są w postaci skupisk za pomocą sił międzyfazowych [14,17,18]. W stałach wytwarzanych tradycyjnie, oprócz wspomnianych wyżej wtrąceń tlenku glinu, występują jeszcze wtrącenia siarczku manganu, które powodują pogorszenie oraz anizotropię własności mechanicznych stali. Stąd też badania i eksperymenty stalowników poszły w kierunku takiego doboru środków odtleniających i odsiarczających, które w konsekwencji pozwoliłyby uniknąć zarówno wtrąceń tlenku glinu, jak i wtrąceń siarczku manganu na rzecz wtrąceń, które lepiej będą wypływały z kąpieli metalowej.

W ostatnich latach coraz wyraźniej zaznacza się tendencja do wytwarzania stali nie tyle o najwyższym stopniu czystości, ile o określonym stopniu czystości - dotyczy to przede wszystkim zawartych w stali wtrąceń niemetalicznych. Coraz częściej stawiany jest wymóg optymalnego wykorzystania wtrąceń do sterowania niektórymi własnościami [19]. Tendencje te spowodowały rozwój nowych i ulepszonych procesów odsiarczania oraz środków odsiarczajcych.

Dla osiągnięcia określonej jakości produktów współczesna metalurgia stawia do dyspozycji szereg różnych metod odsiarczania surówki i stali [20 – 34]. Schematycznie przedstawiono je na rys.1.

Coraz częściej procesy odsiarczania, i to zarówno surówki, jak i stali, przeprowadzone są poza agregatem do wytapiania, a mianowicie w mieszalniku lub w kadzi. W procesie wytwarzania stali metalurgia kadziowa, "secondary metallurgie", zyskuje coraz większe znaczenie i obejmuje coraz większy obszar. Na rys.2 przedstawiono porównanie procesów metalurgii pozapiecowej w ciągu ostatnich 12 lat w jednej ze stalowni [35].

Pytanie o to, gdzie rozpoczyna się i na czym kończy obszar metalurgii pozapiecowej, jest jedną z najczęściej dyskutowanych kwestii z dziedziny metalurgii. Większość metalurgów zgodna jest co do tego, iż "secondary metallurgie" rozpoczyna się z chwilą spustu z konwertora lub pieca elektrycznego. Natomiast co do granicy końcowej zdania są podzielone. Osobiście jestem za ustawieniem tej granicy za kadzią pośrednią i krystalizatorem w instalacji do ciągłego odlewania. Spośród stanowisk, na których są realizowane zadania metalurgii pozapiecowej, wymienić należy przede wszystkim kadź stalowniczą, pełniącą funkcję zasadniczego reaktora. Na rys.3 przedstawiono elementy procesów i urządzeń metalurgii pozapiecowej [36,37].

kadź mieszal konwer urządzenie kadź nośrednia tor nik i/lub piec elekstalow w COS OBOP. kadź OBM. i/lub odlewni tryczny - nicza sposób wprowadzania OAD wlewnica główne środki odsiarczające ~ c7a żniżel koks impregno-0 wany Mg x dzwon 11 brykiety z koksiku i Mg stopniowe zanurzanie żużci •zanurzanie w kapieli koksiku i Mg urzadzenie zamontowane metalowy pojemx na precie nik na stopy i 0 pierwiastki metaliczne lanca •Mg, CaC,, stopy, zanurzeniowa Na,CO,, żużle źużel syntetyczne х x \_ x wstrzykiwa- mieszaniny nie materia-•tylko gaz łów granuloobojętny wanych przy zużel użyciu gazu nośnego 0 x dysza przesuw-•jak w przypadku 0 na na dnie lub zanurzonej lancy (kadź) w pobliżu dna vprowadza-0 x х nie drutów •pierwiastki i (kadź) rdzeniowych stopy wstrzeliwa-x x 0 •pierwiastki i nie naboi stopy mieszanie owierzchmechaniczne  $\Delta$ (KR i inne) nia kapieli •stopy, CaC, normalne •ziemie rzadkie x х lub zmniej X •tlenki+halogenki szone DH, RH, •żużle syntetyczne ciśnienie) ASEA, LF i inne

x - metoda stosowana w skali przemysłowej

o - metoda w stadium badań

Rys. 1. Schemat różnych metod odsiarczania [20 - 34]Fig. 1. The scheme of desulphurization methods [20 - 34]



Rys.2. Porównanie procesów stalowniczych (metalurgii kadziowej) 1982/1994 [35] Fig.2. Comparative statement in the secondary metallurgy processes 1982/1994 [35]





Odsiarczanie stali stanowi obecnie jedno z podstawowych zadań metalurgii pozapiecowej, jako takiej.

Dobór substancji odsiarczającej jest uzależniony w pierwszym rzędzie od jej kosztów oraz kosztów towarzyszących związanych z jej zastosowaniem. Istotnym kryterium doboru substancji odsiarczającej jest także zakładany stopień odsiarczenia metalu, charakterystyka posiadanych urządzeń i instalacji. Substancje odsiarczające stosuje się zwykle w postaci:

brykietów,

• materiałów sproszkowanych (granulowanych).

Materiały w postaci brykietów są wprowadzane do ciekłego metalu poprzez stopniowe zanurzanie, natomiast środki granulowane poprzez:

• wdmuchiwanie z udziałem gazu nośnego,

• wprowadzanie drutów rdzeniowych,

• wstrzeliwanie naboi,

wprowadzanie przy obniżonym ciśnieniu podczas odgazowania.

Odsiarczanie surówki jest, z termodynamicznego punktu widzenia, łatwiejsze niż odsiarczanie stali [38], dlatego do odsiarczania surówki często są stosowane odmienne technologie i środki niż do odsiarczania stali, a efektywności tych procesów nie są porównywalne.

Do odsiarczania surówki stosuje się następujące środki [32]:

• koks impregnowany magnezem,

• brykiety z koksiku i magnezu,

• CaO oraz CaO + Mg,

• CaO - CaF<sub>2</sub>,

•  $CaC_2$  oraz  $CaC_2 + Mg$ ,

• stopy Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,

• CaO - CaCO<sub>3</sub> - CaF<sub>2</sub>,

a do odsiarczania stali [32,39]:

• żużle syntetyczne,

• metale ziem rzadkich,

• CaC<sub>2</sub> - CaO oraz CaCN<sub>2</sub> - CaO,

• CaO - CaF<sub>2</sub>, CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaF<sub>2</sub>,

• Mg - CaO - CaF,

• stopy lub mieszaniny metali ziem alkalicznych, np. CaSi.

Z przeprowadzonej analizy ekonomicznej odsiarczania surówki przy użyciu poszczególnych substancji wynika, że dla uzyskania tego samego efektu odsiarczającego najtańsze są mieszanki z magnezem, np. karbid-magnez, wapno-magnez [40]. Wapno stosuje się już w zasadzie tylko do odsiarczania w wielkim piecu. Przy wyborze substancji do odsiarczania poza wielkim piecem należy uwzględnić aktualne ceny na rynku światowym, uwarunkowania regionalne oraz inne ważne czynniki, np. względy natury ekologicznej.

18

Aspekt ekologiczny zyskuje, z racji globalnej skali problemu, coraz większy wpływ na podejmowane w omawianej sferze decyzje. I tak na przykład względy ekologiczne zadecydowały o tym, że soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), będąca niezwykle korzystnym pod względem kosztów środkiem odsiarczającym, w Europie Zachodniej nie jest już praktycznie stosowana. Podobnie przedstawia się sytuacja odnośnie do stosowania fluorytu (CaF<sub>2</sub>). Problemy stwarza również stosowanie karbidu, gdyż pociąga za sobą konieczność zapewnienia wysokiego stopnia bezpieczeństwa, a odpady w postaci żużla są trudne do zagospodarowania z ekologicznego punktu widzenia. Inny środek, magnez, w postaci pyłu, wykazuje silne skłonności do samozapłonu. W związku z tym obecnie stosuje się proszek magnezowy o granulacji ziarna powyżej 0,2 mm, co pozwala na wyeliminowanie wspomnianego zagrożenia.

Jak wynika z tego krótkiego przeglądu, wybór środka odsiarczającego jest trudny i skomplikowany.

W odsiarczaniu surówki wykorzystuje slę obecnie na całym świecie w głównej mierze kombinacje takich substancji, jak: wapno, karbid oraz magnez.

Odsiarczanie surówki należy traktować jako odsiarczanie zasadnicze, które jest oddzielnym etapem poprzedzającym obróbkę w konwertorze. Poddawana jest temu procesowi surówka pomiędzy wielkim piecem a konwertorem, najczęściej w kadzi. Proces mający na celu osteteczne, dokładne odsiarczenie przeprowadzany jest w kadzi stalowniczej.

Odsiarczanie stali przeprowadzane jest z reguły bezpośrednio po spuście, przy czym stal musi być uspokojona. Należy zagwarantować spust bezżużlowy, a w czasie spustu rozpocząć dodawanie żużla absorbującego. W przypadku niezbyt wysokich wymogów dotyczących końcowej zawartości siarki w stali (rzędu 30 ppm) przy zapewnieniu bezżużlowego spustu, odpowiedniej ilości żużla absorbującego, właściwych warunków odtleniania i intensywności mieszania (płukania) powinno się osiągnąć pożądane wartości końcowe siarki. W celu osiągnięcia niższych od 30 ppm końcowych zawartości siarki należy poprawić stopień dyfuzji masy poprzez przejściowy kontakt fazowy. Dodatkowo wdmuchuje się za pomocą lanc zanurzeniowych drobnoziarniste substancje odsiarczające na bazie CaSi,  $CaC_2$  bądź mieszanek żużlowych na bazie CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>. Pierwszymi technologiami z tej dziedziny były metoda TN i pochodne. Wprowadzanie drutów rdzeniowych, wstrzeliwanie naboi itp. do odsiarczania stali uznać można za metody stosowane wyłącznie w sytuacjach awaryjnych. Powodem są wysokie koszty wytwarzania obudowy substancji odsiarczających. Podobnie przedstawia się sytuacja w dziedzinie stosowania metali ziem rzadkich.

Na podstawie powyższej analizy należy stwierdzić, że proces odsiarczania powinien być prowadzony w całym ciągu technologicznym, czyli:

• w wielkim piecu, najczęściej przy użyciu wapna,

w kadzi transportującej oraz/lub kadzi wsadowej, przy użyciu wapna/karbidu/magnezu,
w konwertorze przy użyciu wapna,

• w kadzi stalowniczej przy użyciu CaSi, CaC2, bądź mieszanek żużlowych.

Wybór metod oraz środków odsiarczających, szczególnie w metalurgii kadziowej, jest ogromny. Nie istnieje uniwersalna recepta, według której można byłoby określić skład substancji odsiarczającej oraz najlepszą technologię. O tym, jakie rozwiązanie zostanie uznane za optymalne dla danego zakładu, decydować będzie zespół czynników, które zaakcentowano w tym rozdziale.

#### **3. RAFINACJA CIEKŁEJ STALI WAPNIEM**

Wapń, tak jak wszystkie metale ziem alkalicznych, posiada bardzo duże powinowactwo do pierwiastków niemetalicznych, rozpuszczonych w ciekłej stali. Pierwiastki te charakteryzują się również dużą prężnością par w temperaturze ciekłej stali oraz małą rozpuszczalnością w żelazie [41]. Najczęściej stosowanymi metalami ziem alkalicznych są: wapń i magnez. Prężność par wapnia w temp.1873K wynosi  $P_{ca}= 0,18$  MPa, a rozpuszczalność w ciekłym żelazie, wg różnych autorów, wynosi 0,0103÷0,024% [42,43]. Stwierdzono ponadto, że węgiel, krzem, glin i nikiel podwyższają rozpuszczalność wapnia [4]. Prężność par magnezu w temp.1873K wynosi  $P_{Mg} = 1,9$  MPa, natomiast jego rozpuszczalność określana jest na poziomie tysiącznych procenta [44]. Należy zauważyć, że wszystkie metale ziem alkalicznych mają większe powinowactwo do tlenu niż do siarki, i że wszystkie tlenki metali ziem alkalicznych są bardziej stabilne niż siarczki [45]. Aby otrzymać zadowalający efekt odsiarczenia kąpieli metalowej za pomocą metali ziem alkalicznych, musi być ona uprzednio głęboko odtleniona. Wapń najczęściej jest dodawany w postaci różnych stopów, takich jak np.: CaSi, CaSiMn, CaSiAl, CaBaSi, CaSrSi.

W otwartych urządzeniach stalowniczych stosuje się następujące metody wprowadzania stopów metali ziem alkalicznych, najczęściej stopów wapnia [46,47]: • wdmuchiwanie sproszkowanego stopu za pomocą gazu obojętnego,

wstrzeliwanie stopu,

• wprowadzanie stopu za pomocą tzw. drutu rdzeniowego.

#### 3.1. Odtlenianie za pomocą wapnia oraz glinu i wapnia

Odtlenianie ciekłej stali wapnio-krzemem nie daje - wbrew oczekiwaniom zadowalających wyników. Zmniejszenie całkowitej zawartości tlenu w stali jest niewielkie [2]. Przypuszcza się, że dodanie stopów wapnia do nieodtlenionej wcześniej stali powoduje powstawanie dużej liczby małych wtrąceń tlenkowych, z których tylko niewielka część zostaje usunięta z kąpieli metalowej [48,49]. W stali odtlenionej stopem CaSiMn uzyskano wysoką sumaryczną zawartość tlenu, wynoszącą 68 ppm i stosunkowo małą zawartość wtrąceń tlenkowych (132 ppm). Były to CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z otoczką MnS i CaS, spinele MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z otoczką CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub MnS i CaS oraz wtrącenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z otoczką MnS i CaS [50]. Rafinacja wapniem stali wcześniej odtlenionej glinem zyskała w produkcji duże znaczenie, przede wszystkim ze względu na modyfikację wtrąceń niemetalicznych. W stali stwierdzono występowanie wtrąceń glinianów wapnia CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, glinianów wapnia i manganu (Ca,Mn)O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, krzemianów 2CaO·SiO<sub>2</sub> oraz glinokrzemianów wapnia o złożonym składzie chemicznym. Występujące wtrącenia są niewielkich rozmiarów i wykazują tendencję do tworzenia skupisk [50]. W miejsce wtrąceń niemetalicznych, takich jak: SiO<sub>2</sub>, FeO-MnO czy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FeO-MnO pojawiają się wtrącenia glinianów wapnia [51].

Przeprowadzone badania własne odtleniania stopem CaSiAl staliwa L30H wstępnie odtlenionego glinem wskazują, że zabieg ten wpływa korzystnie na czystość metalu nie tylko poprzez dalsze odtlenienie metalu [52] ale także przez zmniejszenie liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych [53]. Przeprowadzono badania własne składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych w stali odtlenionej glinem, a następnie wapniem. W otwartym piecu indukcyjnym odlteniano żelazo-armco glinem. Ze względu na wysoką zawartość tlenu w żelazie-armco, wynoszącą 400 ppm, ilość wprowadzanego glinu była znacznie większa niż zwykle i wynosiła 5 kg/Mg stali. Następnie do ciekłej stali (temp. 1873  $\pm$  10K) wprowadzano wapń w postaci stopu wapnio-krzemu (17,7% Ca; 50,0% Si). Zastosowanie stopu wapnia z krzemem miało na celu podwyższenie rozpuszczalności wapnia w ciekłej stali w obecności krzemu [4,54] oraz obniżenia prężności par wapnia [44]. Przy wprowadzaniu stopu CaSi można się spodziewać powstawania tlenków typu gliniany wapnia  $mCaO-nAl_2O_3$  oraz typu gelenitu 2CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> -rys.4 [45].

O skuteczności modyfikacji wtrąceń glinowych decyduje w dużym stopniu stosunek zawartości wapnia do glinu w stali. W wyniku badań [55] wykazano, że przy wartości stosunku Ca/Al > 0,14 możliwa jest pełna modyfikacja wtrąceń Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W przypadku prowadzonych wytopów laboratoryjnych, w których stop wapnia wprowadzano w zamkniętej kapsule poprzez zanurzenie do kąpieli metalowej, przyjęto uzysk wapnia 25%. Stop CaSi wprowadzano w ilości 15,8 kg/Mg stali, co odpowiada 0,7 kg Ca na Mg stali. W celu uzyskania możliwości oceny zmiany składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych, tlenkowej fazy dyspersyjnej, po wprowadzeniu wapnia, wykonano również wytop bez udziału wapnia.

Badania własne obejmowały analizę składu chemicznego występujących w żelaziearmco wtrąceń za pomocą mikroskopu skanningowego Jeol JXA 50A [56].



Rys. 4. Wykres zależności fazowych i temperatury topnienia układu CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; liczby bez miana oznaczają temperaturę topnienia  $T_{top}$ , K [45] Fig. 4. Phase and melting temperature diagramme of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system; numbers without units refer to the melting point  $T_{a}$  [K], [45]

Z przeprowadzonych badań wynika, że w żelazie-armco odtlenionym glinem występowały przede wszystkim wtrącenia tlenku glinu o nieregularnym kształcie (rys.5). Dodatek wapnio - krzemu do odtlenionego glinem żelaza-armco spowodował powstanie globularnych wtrąceń. Badania rozmieszczenia powierzchniowego pierwiastków w tych wtrąceniach wskazują na obecność w nich glinu, wapnia i na obrzeżach wtrąceń niewielkich ilości krzemu (rys.6). Nie stwierdzono występowania wtrąceń tlenku wapnia.

Z przeprowadzonych rozważań termodynamicznych [57] wynika, że w stali odtlenionej glinem powstają tlenki glinu lub hercenit - zarodkowanie homogeniczne. Po wprowadzeniu wapnia zachodzą reakcje heterogeniczne - na powierzchni dyspersyjnych cząstek tlenku glinu lub hercenitu - powstawania glinianów wapnia. W zależności od ciśnienia nad kąpielą metalową należy uwzględnić reakcje z udziałem par wapnia. Zachodzenie bezpośredniej reakcji rozpuszczonego wapnia z tlenem oraz powstawanie homogenicznych zarodków tlenku wapnia jest mało prawdopodobne. Na podstawie badań własnych składu chemicznego otrzymanej dyspersyjnej fazy niemetalicznej oraz wartości



Rys.5. Rozmieszczenie powierzchniowe pierwiastków we wtrąceniach niemetalicznych obecnych w żelazo-armco odtlenianym glinem (pow. 1500x)

Fig.5. Surface distribution of elements in non-metallic inclusions in aluminium-deoxidized Armco-iron (Magn. 1500x)





Rys.6. Rozmieszczenie powierzchniowe pierwiastków we wtrąceniach niemetalicznych obecnych w żelazo-armco odtlenianym glinem i wapnio-krzemem (pow. 1500x) Fig.6. Surface distribution of elements in non-metallic inclusions in aluminium- and

Fig.6. Surface distribution of elements in non-instance instances in the analysis calcium-silicon-deoxidized Armco-iron (Magn. 1500x)

stałych równowagi reakcji chemicznych [57] stwierdza się, że wprowadzony do ciekłej, odtlenionej glinem, stali wapń reaguje z cząstkami tlenku glinu. Produktami są dwuskładnikowe cząstki glinianów wapnia  $mCaO nAl_2O_3$  oraz niewielkiej ilości gelenitu. Jeżeli zawartość tlenku wapnia w tych wtrąceniach przewyższa 30%, to są one ciekłe w temperaturze 1873K, co sprzyja ich globularyzacji [58]. Spośród eutektyk podwójnych najniższe temperatury topnienia mają:  $12CaO \cdot 7Al_2O_3 - CaO \cdot Al_2O_3 (1673K)$  oraz  $3CaO \cdot Al_2O_3$ 

- 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1663K) [59]. Nadto rozróżnia się eutektyki potrójne o składzie wyrażonym w procentach masowych [60]:

- 62% SiO<sub>2</sub>; 23,25% CaO i 14,75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (temp.topnienia = 1438K),
- 42% SiO<sub>2</sub>; 38% CaO i 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (temp.topnienia = 1538K),
- 40% SiO<sub>2</sub>; 49% CaO i 11% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (temp.topnienia = 1583K).

Powstałe w ten sposób cząstki są ciekłe w temp.1873K i mają wysoką zasadowość.

## 3.2. Odsiarczanie i modyfikacja wtrąceń stopami wapnia w stali odtlenionej glinem

Zasadniczymi źródłami siarki w kapieli metalowej jest wsad metaliczny, materiały żużlotwórcze oraz, w przypadku pieców martenowskich, wysokosiarkowe paliwo stosowane do opalania pieców [41]. Na rys.7 przedstawiono zależność równowagową między rozpuszczonymi w żelazie siarką i tlenem a metalami, z którymi może tworzyć siarczki lub tlenki - w temperaturze 1873K [45].

Jak wynika z przedstawionych wykresów, takie metale, jak cyrkon, mangan (rys.7a), także glin i tytan [61] nie mogą wiązać siarki w temp. 1873K. To nie znaczy, że w temperaturze krzepnięcia stali metale te nie odgrywają żadnej roli. Natomiast takie metale, jak: wapń, magnez, cer wiążą rozpuszczoną w żelazie siarkę do relatywnie małych aktywności równowagowych. Należy jednocześnie pamiętać, że ww. metale mają większe powinowactwo chemiczne do tlenu (rys.7b) niż do siarki i dlatego podstawowym warunkiem dobrego odsiarczania kąpieli metalowej jest jej wcześniejsze odtlenienie.

Rozpuszczone w ciekłym żelazie tlen i siarka mogą w określonych warunkach reagować ze składnikami ciekłej stali (odtleniaczami lub środkami odsiarczającymi). W wyniku tych reakcji powstają stałe lub ciekłe tlenki i siarczki jako obca faza praktycznie nierozpuszczalna w ciekłym żelazie. Reakcje powstawania tlenków i siarczków w ciekłym żelazie przebiegają przez stadium zarodkowania. Zarodkowanie nowej fazy może odbywać sie dwoma sposobami:

homogenicznie,

• heterogenicznie.



Rys.7. Zależność równowagowa między rozpuszczonymi w żelazie siarką (a) i tlenem(b), a niektórymi metalami w temp. 1873K [45]

Fig.7. The dependence in equilibrium between sulphur (a) and oxygen (b) dissolved in iron and some metals in temp. 1873 [K], [45]

Praca potrzebna na utworzenie zarodka o promieniu krytycznym w sposób heterogeniczny jest znacznie mniejsza niż przy zarodkowaniu homogenicznym [1]. Reakcja odtleniania i/lub odsiarczania może przebiegać:

• na powierzchni homogenicznie utworzonych stabilnych zarodków,

- na powierzchniach istniejących w ciekłym metalu wtrąceń niemetalicznych, mogących stanowić ośrodki zarodkowania w sposób heterogeniczny produktów odtleniania i/lub odsiarczania,
- na powierzchniach wyłożenia ogniotrwałego pieca, rynny spustowej i kadzi, wylewu itp.,
- na powierzchni podziału metal-żużel,

• na powierzchni frontu krzepnięcia stali we wlewnicy.

Przeprowadzone [1] wyliczenia wskazują, że powierzchnia kontaktu ciekły metal produkty odtleniania jest o jeden do dwóch rzędów wielkości większa od powierzchni styku

metal - wyłożenie ogniotrwałe kadzi. Ponadto na tej ostatniej powierzchni proces kontrolowany jest przez dyfuzję tlenu i odtleniacza z głębi metalu. Należy przyjąć, że w procesie odtleniania i odsiarczania największe znaczenie ma powierzchnia produktów odtleniania, czyli dyspersyjnej fazy tlenkowej w objętości ciekłego metalu.

W ciekłej stali odtlenionej glinem i zawierającej siarkę występujące wtrącenia niemetaliczne są przede wszystkim tlenkami glinu i wtrąceniami siarczkowymi. Po wprowadzeniu wapnia następuje zmiana charakteru i budowy wtrąceń niemetalicznych według schematu przedstawionego na rys.8 [62].



- Rys.8. Modyfikacja charakteru i budowy wtrąceń niemetalicznych przez obróbkę ciekłej stali wapniem [62]
- Fig.8. The influence of the steel treatment with calcium on character and morphology of non-metallic inclusions [62]

wapniem przedstawił H.Abratis [63]. Stwierdził, że tlenek wapnia, tworzący się w kapieli w wyniku redukcji tlenku glinu, osadza się na jego szczatkach i w miarę rozwoju reakcji, w wyniku tworzenia fazy ciekłej, wtrącenie przyjmuje kształt kulisty. Obecne w stali wtrącenia moga również osadzać się na wdmuchiwanych czasteczkach substancji modyfikujących, a następnie rozpuszczać się w nich, by w postaci kulistej wypływać na powierzchnie metalu. Możliwy jest również inny wariant globularyzacji wtrąceń, polegający na wypływaniu ich razem z kroplami żużla. Ma to miejsce w przypadku, gdy żużel (wapniowo-fluorytowy) dostanie się do objętości stali. W tych warunkach wtracenie przy zetknięciu się z kroplą żużla zanurza się w nim, a następnie rozpuszcza i jako globularna, złożona czasteczka wypływa na powierzchnie kapieli.

Dodatek do ciekłej stali wapnia lub stopu wapnia, najcześciej w strudze gazu nośnego, pozwala na lepsze wymieszanie kąpieli i żużla, zwiększenie powierzchni kontaktu metal żużel i wpłyniecie w ten sposób na lepsze odsiarczenie kapieli. W procesach prowadzonych z zastosowaniem ciśnienia atmosferycznego istnieje duże prawdopodobieństwo odparowania wapnia i wykorzystania jego par przede wszystkim jako środka mieszającego.

Na podstawie analizy termodynamicznej [57] stwierdza się, że wprowadzenie wapnia do stali zawierającej siarkę powoduje, po utworzeniu dyspersyjnych cząstek glinianów wapnia, zachodzenie heterogenicznej reakcji siarki z glinianami wapnia:

$3(CaO \cdot Al_2O_3) + 2[Al] + 3[S] \Leftrightarrow 3CaS_{(s)} + 4Al_2O_{3_{(s)}}$	(2)
$(12CaO \cdot 7Al_2O_3) + 2[Al] + 3[S] \Leftrightarrow 12CaS_{(s)} + 11Al_2O_{3_{(s)}}$	(3)
$(3CaO \cdot Al_2O_3) + 2[Al] + 3[S] \Leftrightarrow 3CaS_{(s)} + 2Al_2O_{3(s)}$	(4)

Produktami tych reakcji są: siarczek wapnia oraz tlenek glinu. Zachodzenie bezpośredniej reakcji rozpuszczonego wapnia z siarką oraz powstawanie homogenicznych zarodków siarczku wapnia jest mało prawdopodobne [57]. Możliwe jest natomiast wzajemne rozpuszczanie się układów tlenkowych.

#### 4. WTRĄCENIA NIEMETALICZNE I ICH ODKSZTAŁCALNOŚĆ

Mimo znacznego postępu we współczesnej metalurgii badania metalograficzne ujawniają nadal obecność wtrąceń niemetalicznych. Pojęciem wtrąceń niemetalicznych określa się zawarte w metalu ciała obce o charakterze niemetalicznym [64]. Wtrącenia niemetaliczne w metalach stanowią ich przyrodzoną domieszkę, tzn. są fazą obcą, zawsze występującą w stałym i ciekłym metalu. Wtrącenia występują w postaci cząstek rozmaitego kształtu i różnych rozmiarów (od kilku do kilkuset µm średnicy). Rozmieszczone są w osnowie zasadniczego metalu w sposób losowy, tworząc rozproszoną fazę w fazie ciągłej, jaką stanowi faza metaliczna.

Wtrącenia niemetaliczne w znaczący sposób mogą wpływać na własności użytkowe metali, a szczególnie tak powszechnie stosowanego tworzywa konstrukcyjnego, jakim jest stal. Wtrącenia w stali, a przede wszystkim tlenki i siarczki, są przyczyną wielu wad materiałowych i dla większości stali i stopów ich ilość jest minimalizowana. W wielu badaniach podkreśla się [51,65], że wzrost zawartości wtrąceń zwiększa niejednorodność stali, natomiast wzrost czystości powoduje poprawę własności użytkowych oraz zmniejszenie wskaźnika wybraku [66]. Coraz wyższe wymagania użytkowników wymuszają kontynuowanie prac nad poprawą czystości stali [67]. Badania ostatnich lat wskazują, że wpływ wtrąceń na własności mechaniczne stali, w tym na obrabialność skrawaniem, zależy nie tylko od zawartości wtrąceń, ale także od ich budowy, kształtu, wielkości, rozmieszczenia oraz odkształcalności [68]. Modyfikacja twardych cząstek do mniej twardych związków kompleksowych oraz zmniejszenie plastyczności innych wtrąceń, zwłaszcza siarczków jest jednym z ważniejszych kierunków inżynierii wtrąceń w nowoczesnych stalach o podwyższonej obrabialności skrawaniem.

Zmiany zachodzące w geometrii wtrąceń podczas przeróbki plastycznej stali są efektem złożonego układu wtrącenie - metal w warunkach zachodzącego procesu odkształcania. Rozwiązywanie tego problemu na drodze teoretycznej napotyka ciągle na znaczne trudności. Związane jest to głównie z różnorodnością cech morfologicznych wtrąceń, a także złożonością zjawisk towarzyszących odkształceniu plastycznemu w makro-, a zwłaszcza w mikroskali. Z tego też względu korzysta się najczęściej w tym zakresie z badań doświadczalnych. Badania o charakterze ilościowym stały się możliwe po wprowadzeniu do

opisu zjawiska odkształcalności wtrąceń niemetalicznych mierzalnych kryteriów ujmujących przebieg zmian kształtu cząstek w trakcie plastycznego płynięcia metalowej osnowy, tzw. wskaźników odkształcalności. Najbardziej znany w literaturze jest wskaźnik odkształcalności zastosowany po raz pierwszy przez St.Rudnika [69]. Wskaźnik ten zdefiniowany jest jako stosunek rzeczywistego wydłużenia wtrąceń do wydłużenia stali w kierunku przeróbki plastycznej:

$$v = \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_m} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\ln(b/a)}{\ln(F_0/F_1)}$$
(5)

Powyższy wzór jest słuszny jedynie w przypadku takich rodzajów przeróbki plastycznej, w których płynięcie materiału, a zatem też odkształcenie wtrąceń niemetalicznych ma charakter jednokierunkowy. Przedstawiony wskaźnik okazał się prostym i skutecznym parametrem charakteryzującym zmiany kształtu wtrąceń względem osnowy. Jest on stosowany do chwili obecnej z pewnymi modyfikacjami [70 – 74].

#### 5. CEL I TEZA ROZPRAWY

W ciągu ostatnich trzydziestu lat opracowano wiele nowych technologii, które prawie całkowicie zmieniły procesy wytapiania stali. Głównym celem opracowywania nowych metod i technologii jest otrzymywanie stali o coraz wyższej czystości i jednorodności. Cele te można osiągnąć poprzez wprowadzanie odpowiednich reagentów do kąpieli metalowej, mieszanie, przedmuchiwanie gazami, obróbkę próżniową ciekłej stali oraz obróbkę iniekcyjną. Zabiegi te prowadzone są najczęściej w kadzi, przy czym ich skuteczność jest w dużym stopniu uzależniona od stosowanej technologii odtleniania i odsiarczania stali. Ostatnio coraz częściej stosuje się przy obróbce pozapiecowej stali iniekcję reagentów zawierających wapń. Zastosowanie wapnia jako jedynego środka odtleniającego kąpiel metalową, pomimo jego dużego powinowactwa chemicznego do pierwiastków niemetalicznych, nie daje spodziewanych efektów [2,48,49]. Znacznie lepsze wyniki uzyskuje się wprowadzając wapń do stali uprzednio odtlenionej glinem, a więc zawierającej dyspersyjną fazę tlenkową [52,53,56]. Powstają złożone cząstki glinianów wapnia mCaO nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Należy przypuszczać, że różnica w efektywności wprowadzanego wapnia - do stali uprzednio odtlenianej i nie odtlenianej glinem - tkwi w sposobie zarodkowania produktów odtleniania. Dla utworzenia zarodka krytycznego w sposób heterogeniczny (tzn. na istniejącej już powierzchni podziału fazowego) konieczna do tego celu zmiana energii swobodnej wynosi:

 $\Delta F_{ht} = W_k \cdot \varphi(\Theta)$ 

(6)

W rzeczywistych warunkach tworzenia produktów odtleniania w sposób heterogeniczny kąt zwilżania przyjmuje pośrednie wartości  $0 \le \Theta \le 180^\circ$  i wtedy praca na zarodkowanie heterogeniczne jest mniej pracochłonna niż zarodkowanie homogeniczne. Dlatego wprowadzenie wapnia do stali zawierającej dyspersyjną fazę tlenkową powoduje zachodzenie heterogenicznych reakcji, których efektem są cząstki glinianów wapnia oraz typu gelenitu. Taki przebieg reakcji potwierdzają: analiza literaturowa [2,9,75,76], rozważania termodynamiczne [57,77] oraz badania własne [56,57]. W przeprowadzonych badaniach własnych analizy składu chemicznego wtąceń niemetalicznych w stali nie zawierającej siarki stwierdzono występowanie cząstek glinianów wapnia a nie tlenku wapnia. Na podstawie uzyskanych wyników można przypuszczać, że wprowadzenie wapnia do stali odtlenionej glinem i zawierającej siarkę spowoduje powstawanie złożonych cząstek tlenko-siarczków i kompleksowych wapnio-glinowych tlenków. Modyfikacja twardych cząstek tlenku glinu do mniej twardych związków kompleksowych oraz plastycznych siarczków do mniej plastycznych tlenko-siarczków jest jednym z ważniejszych kierunków inżynierii wtrąceń w stalach o podwyższonej obrabialności, m.inn. nisko- i średniowęglowych stali konstrukcyjnych. Badania prowadzone w świecie oraz badania własne [51,52,76,78–82] wskazują, że wprowadzanie wapnia i innych metali ziem alkalicznych do ciekłej, odtlenionej glinem stali powoduje modyfikację wtrąceń niemetalicznych.

Biorąc za podstawę aktualny stan wiedzy o odsiarczaniu stali metalami ziem alkalicznych, a szczególnie wapniem, w tym liczne dane literaturowe dotyczące wpływu różnych metod odsiarczania związkami i stopami wapnia na czystość stali oraz wyniki prowadzonych badań własnych sformułowano następującą tezę rozprawy:

Wprowadzany wapń do ciekłej, odtlenionej glinem, stali powoduje zachodzenie heterogenicznych reakcji tworzenia glinianów wapnia, które następnie reagują z siarką. Odsiarczanie kąpieli metalowej przebiega z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej, a jej efektem są złożone cząstki tlenko-siarczków.

Iniekcja wapnia lub magnezu do stali konstrukcyjnej powoduje korzystną modyfikację składu chemicznego, kształtu i odkształcalności wtrąceń niemetalicznych.

Prowadzone badania zmierzały do wykazania, że iniekcja wapnia do stali odtlenionej glinem nie powoduje powstawania oddzielnej fazy siarczku wapnia, tylko złożonych tlenko-siarczków. Nie zachodzi bezpośrednia reakcja rozpuszczonego wapnia z siarką w kapieli metalowej, ale reakcje odsiarczania przebiegają z udziałem dyspersyjnej fazy tlenkowej, glinianów wapnia.

Szczególny nacisk położono na ocenę stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi oraz ocenę parametrów stereologicznych tych wtrąceń. Wykazanie przydatności iniekcji stopów wapnia i innych metali ziem alkalicznych do modyfikacji wtrąceń niemetalicznych powinno przyczynić się do możliwości produkcji stali o określonym stopniu czystości oraz rozwoju kierunku, zwanego "inclusion engineering". W obecnie

produkowanych stalach, ze względu na ich własności mechaniczne, często preferowane są podwyższone zawartości siarki, co wiąże się z dużą anizotropią materiału, np. w stalach dla przemysłu samochodowego w celu osiągnięcia wysokiej wydajności linii produkcyjnych [83] lub podniesienia skrawalności stali konstrukcyjnych [84].

#### 6. PROGRAM BADAŃ

W celu zweryfikowania założeń ujętych w tezie rozprawy przyjęto program badań przedstawiony schematycznie na rys.9. Ponieważ założono, że odsiarczanie stali dodatkiem wapnia zachodzi z udziałem dysperyjnej fazy glinianów wapnia postanowiono wytopy badawcze prowadzić w dwóch wariantach: z udziałem dyspersyjnej fazy niemetalicznej oraz z udziałem fazy dyspersyjnej i żużla absorbującego. Taki podział wytopów badawczych zapewni możliwość analizy wpływu dyspersyjnej fazy tlenkowej oraz żużla absorbującego na odsiarczanie i czystość stali rafinowanej metalami ziem alkalicznych. Program badań obejmuje analizę składu chemicznego wytapianej stali i pozostałych w stali wtrąceń niemetalicznych, ocenę stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi, w tym badania wielkości i kształtu wtrąceń z zastosowaniem metod metalografii ilościowej.



Rys.9. Schematyczny program pracy Fig.9. The scheme of work

### 6.1. Dobór materiału do badań i technologii wytopów badawczych

Dotychczasowe doświadczenia wskazują, że stale konstrukcyjne są, między innymi, stalami bardzo wrażliwymi na wtrącenia niemetaliczne [66,85]. Obecnie czyni się próby stosowania tej stali do wytwarzania elementów charakteryzujących się jednoosiową symetrią, np. sworzni, wałów. Ważnym problemem staje się obróbka skrawaniem, a przede wszystkim zużycie narzędzia oraz mechanizm kształtowania się wióra [84,86]. Poszukuje się nowych rozwiązań technologicznych, których głównym celem jest zmiana składu chemicznego, odkształcalności wtrąceń niemetalicznych oraz korzystniejsze ich rozmieszczenie w stali. Do badań wybrano stal konstrukcyjną gatunku 45 o następującym składzie chemicznym: 0,46% C; 0,65% Mn; 0,25% Si; 0,030% P; 0,032% S; 0,016% Al; 0,0063% O; 0,0001% Ca; 0,07% Cr; 0,10% Ni; 0,10% Cu; 0,02% Nb.

Do rafinacji stali metalami ziem alkalicznych należy stosować takie technologie, które zapobiegają wyparowywaniu dodawanych materiałów w temperaturze ciekłej stali. Spełnieniu tego żądania sprzyjają m.inn.:

• zastosowanie stopów metali ziem alkalicznych, zamiast czystych pierwiastków,

zastosowanie nadciśnienia nad kąpielą metalową, najlepiej nadciśnienia gazu obojętnego.

W opracowanej technologii wytopów badawczych uwzględniono obydwa te warunki. Do rafinacji stali wybrano stopy wapnia i magnezu. Wybór taki został podyktowany stosunkowo łatwą produkcją stopów ww. pierwiastków, co daje możliwość stosowania ich w przemyśle. Wapń wprowadzano w postaci stopów CaSiAl oraz CaSiMn, a magnez stopem NiMg o następującym składzie chemicznym:

CaSiAl: 20% Ca; 50% Si; 5,7% Al; CaSiMn: 11,8% Ca; 17% Si; 70,5% Mn; NiMg: 14% Mg.

Wybrano stopy potrójne wapnia z krzemem i glinem lub manganem, ponieważ wzrost zawartości krzemu i glinu w stopie obniża prężność par wapnia (a tym samym podnosi temperaturę wrzenia wapnia). Ponadto obecność tych pierwiastków w stopie zmniejsza ujemne odchylenie aktywności wapnia w stosunku do roztworu idealnego [4]. Obecność manganu w stopie z wapniem zwiększa jego masę właściwą, co powinno wpłynąć na głębsze zanurzenie dodawanego stopu do kapieli metalowej, a tym samym lepsze wykorzystanie wprowadzanego wapnia [50,87].

Przy wprowadzaniu stopu wapnia z glinem można się spodziewać modyfikacji cząstek tlenku glinu do cząstek glinianów wapnia, a w obecności krzemu również do anortytu CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> lub gelenitu 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>. Może powstawać również szereg układów podwójnych, takich jak [60]:

• pseudowolastonit - CaO SiO<sub>2</sub> (T<sub>top</sub> = 1617K);

- rankinit  $3CaO \cdot 2SiO_2$  ( $T_{top} = 1537K$ );
- larnit 2CaO SiO<sub>2</sub> ( $T_{top} = 2303K$ );
- alit  $3CaO SiO_2$  (T<sub>top</sub> = 2295K);
- mulit  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (T<sub>top</sub> = 2123K).

Przy dodawaniu stopu CaSiMn do stali odtlenionej glinem mogą powstawać cząstki układu CaO-MnO-SiO<sub>2</sub>, m.inn.: krystobalit, trydymit, pseudowolastonit, wolastonit, rankinit, tefroit, randonit. Eutektyki tego układu mają temperatury topnienia od 1477K do 1529K [88]. Cząstki glinianów wapnia o zawartości powyżej 30% CaO oraz eutektyki układów CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> i CaO-MnO-SiO<sub>2</sub> są ciekłe w temperaturze ciekłej stali, co sprzyja procesowi odsiarczania.

Obliczając wielkość dodatku stopu CaSiAl oraz CaSiMn wzięto pod uwagę działanie wapnia, jako:

• modyfikatora wtrąceń tlenku glinu,

środka odsiarczającego.

Pełna modyfikacja wtrąceń tlenku glinu jest możliwa, gdy wartość stosunku Ca/Al>0,14 [55]. W stali 45 zawartość glinu wynosi 0,016%. Do pełnej modyfikacji wtrąceń  $Al_2O_3$  dodatek wapnia powinien być większy od 0,0224 kg/Mg stali. Na podstawie badań własnych [56] stwierdzono, że wprowadzenie wapnia do stali odtlenionej glinem powoduje powstawanie cząstek glinianów wapnia. Utworzone cząstki, przy zawartości tlenku wapnia powyżej 30%, są ciekłe w temperaturze ciekłej stali i proponuje się je traktować jako dyspersyjne cząstki wysokoreakcyjnego żużla. Przyjęto, że te cząstki mikrożużla reagują z rozpuszczoną w kąpieli metalowej siarką. Reakcje przebiegają na powierzchni cząstek mikrożużla oraz z ich udziałem, a w wyniku powstaje siarczek wapnia jako jedna z faz cząstki tlenko-siarczku. Dla całkowitego związania siarki potrzebna jest taka sama ilość moli wapnia, jak moli siarki znajdujących się w kąpieli metalowej, co daje Ca/S = 40/32 = 1,25.

Dla wybranej stali gat.45, zawierającej 0,032% S, dodatek wapnia powinien wynosić 0,4 kg/Mg stali.

Obliczając wielkość dodatku magnezu założono, że w wyniku reakcji odsiarczania stali powstanie siarczek magnezu. Dla całkowitego związania siarki rozpuszczonej w kąpieli metalowej potrzeba takiej samej ilości moli magnezu, jak moli siarki znajdującej się w odsiarczanej stali, co daje Mg/S = 24/32 = 0.75. Dla wybranej stali, zawierającej 0.032% S, dodatek magnezu powinien wynosić 0.24 kg/Mg stali.

W wytopach laboratoryjnych planowano zastosowanie nadciśnienia argonu nad kąpielą metalową - 0,15MPa. W związku z tym przyjęto uzysk wapnia na poziomie 25% (podobnie jak przy wprowadzaniu wapnia za pomocą drutu rdzeniowego). Uzysk magnezu przyjęto na niższym poziomie, równym 15%, ponieważ prężność par magnezu w temperaturze 1873K jest wyższa niż prężność par wapnia. W warunkach prowadzonych wytopów laboratoryjnych odsiarczania stali dodatek wapnia i magnezu powinien wynosić 1,6 kg/Mg stali, co odpo- wiada 8,0 kg stopu CaSiAl/Mg stali; 13,6 kg stopu CaSiMn/Mg stali oraz 11,4 kg stopu NiMg/Mg stali.

Wytopy badawcze prowadzono w zamkniętym piecu indukcyjnym VSG-02 firmy Balzers, wyposażonym w tygiel korundowy o pojemności 1 kg. Wsad roztapiano w atmosferze argonu pod ciśnieniem 667 hPa. Po roztopieniu i uzyskaniu temperatury 1863 ±10K dodawano stop. Stop wapnia lub magnezu wprowadzano w atmosferze argonu w zamkniętych kapsułach, pod powierzchnię kąpieli metalowej. Ze względów konstrukcyjnych pieca ciśnienie argonu w komorze roboczej pieca zwiększano do 1520 hPa dopiero po wprowadzeniu do kąpieli metalowej stopu wapnia lub magnezu. Fakt ten niewątpliwie wpłynął na zmniejszenie uzysku dodawanego pierwiastka metali ziem alkalicznych. Po 5 minutach spuszczano stal do wlewnicy grafitowej. Czas krzepnięcia wlewka został skrócony do minimum, wlewek był praktycznie zamrożony. Dawało to możliwość otrzymania we wlewku takich wtrąceń niemetalicznych, jak w ciekłej stali. Wpływ czasu krzepnięcia na wydzielanie wtrąceń niemetalicznych został maksymalnie wyeliminowany.

Wytopy badawcze wykonano w dwóch wariantach. Wariant A wykonano bez żużla, a do wytopów wariantu B wprowadzano mieszankę żużlotwórczą, składającą się z 71,4% CaF<sub>2</sub> i 28,6% CaO. Mieszankę w ilości 14 kg/Mg stali dodawano wraz ze wsadem na dno tygla. Skład mieszanki żużlotwórczej, ilość oraz sposób dodawania opracowano empirycznie [89]. Wykonano 1 przetop stali 45 oraz:

- 6 wytopów badawczych bez żużla wariant A1 z dodatkiem stopu CaSiAl w ilości 8,0 kg/Mg stali,
- 3 wytopy badawcze bez żużla wariant A2 z dodatkiem stopu CaSiMn w ilości 13,6 kg/Mg stali,
- 2 wytopy badawcze z żużlem wariant B1 z dodatkiem stopu CaSiAl w ilości 8,0 kg/Mg stali,
- 2 wytopy badawcze z żużlem wariant B2 z dodatkiem stopu CaSiMn w ilości 13,6 kg/Mg stali,
- 3 wytopy badawcze z żużlem wariant B3 z dodatkiem stopu NiMg w ilości
- 11,4 kg/Mg stali.

Otrzymane wlewki przekuto na pręty \$ 20mm i pobrano próbki do badań:

składu chemicznego stali,

składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych.

Ponadto wykonano dodatkowy wytop według wariantu A1. Po upływie 1,2,3 i 4 minut od wprowadzenia stopu do kąpieli metalowej pobrano próbli metalu - w celu oznaczenia składu chemicznego występujących wtrąceń niemetalicznych.

#### 6.2. Metodyka i wyniki badań

Analiza składu chemicznego stali

Badania składu chemicznego stali wykonano na próbkach pobranych ze stali gatunku 45 oraz z wytopów badawczych rafinowanych stopami wapnia i magnezu. Skład chemiczny stali 45 oraz stali wytopów badawczych ujmuje tabl.1.

Analiza składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych

Badania składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych wykonano metodą izolacji elektrolitycznej. Elektrolitycznemu rozpuszczaniu poddano próbli stali z wytopów badawczych. Uzyskany, po rozpuszczeniu osnowy metalicznej próbek, osad poddano analizie chemicznej. Umożliwiła ona oznaczenie sumarycznej zawartości tlenków i pierwiastków wchodzących w ich skład oraz pierwiastków związanych we wtrąceniach z siarką. Otrzymane wyniki zestawiono w tabl.2 i 3.

Przeprowadzono również badania składu chemicznego występujących w stali wtrąceń niemetalicznych oraz rozmieszczenia powierzchniowego i liniowego pierwiastków we

wtrąceniach za pomocą mikroskopu skanningowego Jeol 35 i Jeol JX50A [56,57,79,90] oraz elektronowego mikroskopu skanningowego S-4200, wyposażonego w system Voyager. Widma składu chemicznego, SEI oraz udziały atomowe pierwiastków dla typowych wtrąceń niemetalicznych w stali 45 przed i po wprowadzeniu do niej stopów wapnia i magnezu przedstawiono na rys.10 – 19. Udziały atomowe pierwiastków we wtrąceniach innych niż siarczki manganu, obserwowanych w próbkach metalu pobranych w 1,2,3 i 4 min. po wprowadzeniu do kąpieli metalowej stopu wapnia, przedstawiono w tabl.4.

Ocena stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi oraz ilościowa analiza wtrąceń niemetalicznych

Ocenę stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi oraz badania wtrąceń z zastosowaniem metod metalografii ilościowej wykonano na próbkach stali wytopów badawczych pobranych z połowy długości prętów, wzdłuż ich osi, po przekuciu wlewków na pręty  $\phi$  20 mm.

Ocenę wykonano metodą ilościową i jakościową za pomocą mikroskopu świetlnego Neophot 32, sprzężonego z automatycznym analizatorem obrazu Morphopericolor.

W ocenie ilościowej najczęściej stosowane są metody porównawcze, oparte na skalach wzorców naturalnych. Typowym przykładem jest polska norma PN-64/H-04510 "Oznaczanie stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi", a także normy zagraniczne, takie jak: międzynarodowa norma ISO 4967 "Steel - Determination of Content of Nonmetallic Inclusions - Micrographic Method Using Standard Diagrams", norma niemiecka DIN 50602 "Mikroskopische Prüfung von Efelstählen auf nichtmetallische Einschlüsse mit Bildreihen", norma amerykańska ASTM E 45-87 "Standard Practice for Determining the Inclusion Content od Steel" oraz ASTM E 1122-86. We wszystkich wymienionych normach charakter wzorców, stanowiących integralną część poszczególnych norm, jest podobny. We wszystkich wyszczególnione są cztery podstawowe rodzaje wtrąceń: siarczki, tlenki typu gliniany, tlenki typu krzemianów i tlenki globularne. Stosowane w tych normach nazwy poszczególnych typów wtrąceń mają dzisiaj właściwie już tylko historyczne znaczenie. Szczegółowe badania przy użyciu mikroanalizatorów rentgenowskich ujawniły, że składy chemiczne i fazowe występujących w stalach wtrąceń są znacznie bardziej złożone, niż to kiedyś przyjmowano. W normie polskiej wtrącenia podzielone są na 8 typów (TŁ, TP, KK, KP, KN, S, AT, AA), z których każdy dzieli się na dwa lub trzy podtypy. Dla każdego

podtypu podano 5 wzorców (1-5). Jeżeli wtrącenia nie mogą być przyporządkowane jednemu z dwóch sąsiednich wzorców, dopuszcza się stosowanie zapisów połówkowych. Wtrącenia oglądane są pod mikroskopem, zasadniczo przy powiększeniu 100x, na polerowanych szlifach wzdłużnych. Pole widzenia ma określoną średnicę 0,8 mm, a tylko polska norma określa średnicę pola widzenia na 1,1 do 1,3 mm. Nie ma to znaczenia dla wynikow oceny. Liczba próbek powinna być wystarczająca, aby reprezentować przeciętny stopień zanieczyszczenia całej partii badanych wyrobów.

Wartości średnie stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi ocenione metodą porównawczą wg normy PN-64/H-04510 (na każdym zgładzie oceniono 10 pól widzenia) zestawiono w tabl.5.

Ocenę ilościową przeprowadzono przy użyciu analizatora obrazu Morphopericolor i dokonano oceny wtrąceń na 45 polach widzenia na każdym zgładzie. Analizowana powierzchnia wynosiła 2,349mm<sup>2</sup>. Wtrącenia scharakteryzowano za pomocą następujących parametrów stereologicznych i ich rozkładów:

- udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych (A<sub>A</sub>), rys.20;
- liczby wtrąceń niemetalicznych na 1 mm<sup>2</sup> zgładu (N<sub>A</sub>), rys.21;
- rozkładu liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych względem ich powierzchni, rys.22;
- rozkładu liczby wtrąceń niemetalicznych względem ich średnicy Fereta F<sub>x</sub> i F<sub>y</sub>, rys.23;
- rozkładu liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych względem stopnia wydłużenia, rys.24;
- rozkładu liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych w poszczególnych klasach wielkości współczynnika kształtu ζ, rys.25,
- wartości wskaźnika odkształcalności v plastycznych i nieplastycznych wtrąceń niemetalicznych, tabl.6.

Współczynnik kształtu obliczano według następującego wzoru:

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{l^2} \tag{7}$$

Występujące w badanych stalach wtrącenia niemetaliczne podzielono na dwie grupy. Zgodnie z wynikami uzyskanymi w badaniach mikroskopowych (mikrosonda) ustalono, że wtrącenia tlenkowe i tlenko-siarczki osiągają maksymalną wartość stopnia wydłużenia (wartość

Tablica 1

Skład chemiczny stali 45 przed i po rafinacji stopami wapnia i magnezu, przy zastosowaniu nadciśnienia nad kapielą metalową

			<b>11</b> (1 (	_		-		7	awarto	ść pierwi	astkó	w, %					NA	AA
Wariant	Numer	Dodawany	ka/Ma	-	Ma	C;	P	S	Al	0	Cr	Ni	Cu	Mo	Ca	Mg		
wytopu	wytopu	stop	10,110	0	IVIII	0.05	0.020	0.022	0.016	0.0063	0.07	0.10	0,10	0,02	0,0001	-	871	0,437
stal 45	0		-	0,46	0,65	0,25	0,030	0,032	0,010	0.0028	0.08	0.09	0.10	0.02	0,0011	-	687	0,317
A1	1	CaSiAl	8,0	0,50	0,65	0,65	0,022	0,029	0,055	0,0020	0.00	0.06	0.10	0.02	0.0012	-	713	0,238
	2			0,48	0,70	0,67	0,026	0,030	0,050	0,0030	0,09	0,00	0,10	0.02	0.0009	-	692	0,247
1.1	3	1	1.	0,49	0,65	0,63	0,024	0,022	0,058	0,0045	0,09	0,07	0,10	0,02	0,0008	-	735	0.331
	4 5 6		0,49	0,60	0,61	0,020	0,020	0,052	0,0027	0,08	0,07	0,10	0,01	0,0000		656	0.267	
			0,48	0,65	0,61	0,026	0,028	0,054	0,0040	0,08	0,06	0,10	0,05	0,0010		507	0.310	
			0,48	0,70	0,65	0,024	0,025	0,054	0,0038	0,08	0,07	0,10	0,02	0,0010		950	0.248	
A2	7	CaSiMn	13,6	0,42	0,72	0,83	0,020	0,025	0,013	0,0024	0,08	0,06	0,10	0,02	0,0008	-	0.39	0,275
	8			0,46	0,77	0,86	0,026	0,025	0,014	0,0035	0,08	0,06	0,10	0,03	0,0008	-	8/4	0,255
	0	-		0,44	0,75	0,85	0,022	0,022	0,014	0,0045	0,08	0,07	0,10	0,02	0,0010	-	804	0,204
DI	10	CaSiAl	8.0	0.53	0,58	0,65	0,023	0,012	0,044	0,0025	0,07	0,06	0,10	0,01	0,0004	-	685	0,201
ы	10	- Cabira	0,0	0.52	0.65	0.63	0,022	0,011	0,046	0,0030	0,08	0,07	0,10	0,02	2 0,0004	-	659	0,172
	11	0.034-	13.6	0.42	0.73	0.84	0.028	0.010	0,014	0,0031	0,08	0,06	0,10	0,03	3 0,0007	-	1045	0,235
B2	12	Casivin	15,0	0.24	0,70	10.80	0.029	0.010	0.013	0,0024	0,08	3 0,06	5 0,10	0,03	3 0,0006	-	1072	0,239
-	13			0,34	0,1	0,0.2	0.025	0.012	0.069	0.0020	0,08	3 1,00	0,10	0,0,0	3 0,0001	<0,0005	760	0,205
B3	14	NiMg	11,4	0,33	0,0	10,20	0,020	2 0.01	0.07	0.0021	0.0	8 1.00	0,0,1	0,0	3 0,0001	<0,0005	833	0,248
	15		1.1	0,57	0,6	0,2	0,020	0,012	0,01	0,002	5 0.0	8 1.0	2 0,1	0 0.0	3 0,0001	<0,0005	750	0,224
	16			0,32	2 0,60	0 0,2.	5 0,02	0,01	6 0,08	0,002.	0,01						-	

Tablica 2

Tablica 3

Skład chemiczny fazy tlenkowej wtrąceń niemetalicznych

Wariant	Numer	Dodawany	Suma			Za	wartoś	ć, %		_
wytopu	wytopu	stop	tlenków	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	Cr,0,	CaO	MgO
stal 45	0	-	0,010	50,0	43,7	śl	śl	6,2	śl	śl
	1		0,010	51,2	47,1	śl	śł	10,0	1,5	ś1
	2		0,012	54,1	35,6	śl	śI	8,9	1,3	śl
Al	3	CaSiAl	0,011	51,7	37,1	ś1	śl	9,8	1,3	śI
2.5	4	61211	0,010	51,2	36,9	śI	śl	10,6	1,2	śl
	5		0,012	53,8	36,1	śl	śl	8,8	1,2	śl
	6		0,011	51,8	38,0	śl	śł	8,0	1,3	śl
	7		0,010	60,7	32,9	śl	śi	4,0	2,1	śl
A2	8	CaSiMn	0,012	64,4	31,3	śl	śl	2,3	1,9	śl
	9		0,011	63,6	32,6	śl	śI	2,0	1,7	śl
B1	10	CaSiAl	0,010	63,4	33,0	śl	śl	2,7	<1,0	śl
	11		0,011	59,8	33,6	śl	śl	5,7	<1,0	śl
B2	12	CaSiMn	0,009	53,1	38,1	śł	ś1	7,9	<1,0	śl
	13		0,009	55,1	35,9	śl	śl	8,1	<1,0	śl
	14	51515	0,008	52,1	32,1	ś1	śl	14,5	śl	<1.0
83	15	NiMg	0,010	53,4	29,5	śl	śl	15,8	śl	<1.0
	16		0,009	52,9	29,9	śl	śl	15,9	śl	<1.0

Skład chemiczny fazy siarczkowej wtrąceń niemetalicznych

Washand			Zawartość, %								
wytopu	wytopu	Dodawany	pierwiastków zw	siarczków							
		stop	Mn	Ca	MnS	CaS					
stal 45	0		0,020	śl	0,032	śl					
8151	1		0,035	0,0004	0,055	0,0007					
A1	2		0,030	0,0006	0,047	0,0011					
	3	CaSiAl	0,020	0,0005	0,030	0,0009					
	4		0,018	0,0004	0,028	0,0007					
	5		0,030	0,0006	0,047	0,0011					
	6		0,029	0,0006	0,046	0,0011					
	7		0,017	0,0004	0,027	0,0007					
A2	8	CaSiMn	0,018	0,0006	0,028	0,0011					
	9		0,016	0,0006	0,025	0,0011					
BI	10	CaSiAl	0,016	0,0003	0,025	0,0005					
	11		0,015	0,0003	0,023	0,0005					
B2	12	CaSiMn	0,015	0,0005	0,023	0,0009					
_	13		0,015	0,0004	0,023	0,0007					
	14		0,017	<0,0001	0,027	<0,00018					
B3	15	NiMg	0,018	<0,0001	0,028	<0,00018					
	16		0,019	<0,0001	0,030	< 0.00018					

#### Tablica 4

Udziały atomowe pierwiastków we wtrąceniach niemetalicznych obserwowanych w próbkach metalu w 1,2,3 i 4 min po wprowadzeniu stopu wapnia do kąpieli metalowej

Czas		% udział atomowy pierwiastków											
pobrania próbki	0	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe						
po 1 min	33,20÷47,10	8,24÷40,09	0÷13,29	0÷ 2,78	2,40÷12,20	0÷ 7,54	0÷16,13						
po 2 min	21,88÷40,08	9,17÷35,12	0÷ 2,98	0÷12,11	1,55÷10,56	2,12÷ 9,25	0÷15,15						
po 3 min	33,13÷38,10	7,15÷20,88	-	10,11÷21,64	1,26÷16,13	8,12÷ 9,03	0÷ 7,93						
po 4 min	15,20÷24,75	2,58÷12,08	-	31,06÷46,54	8,32÷27,97	19,82÷25,26	0÷ 2,68						

Tablica 5

Stopień zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi wg normy PN-64/H-04510

Wariant	Dodawany	Rodzaj wtrącenia										
wytopu stop		TŁ	KK	KP	Najwyższy wskaźnik spośród TŁ, KK, KP	TP	KN	S				
wsad	-	1,8	0	0,4	1,8	3,0	0,9	3,7				
A1	CaSiAl	0,6	0,2	0	0,6	1,5	1,8	1,7				
A2	CaSiMn	0,8	0	0	0,8	1,2	0,7	1,4				
B1	CaSiAl	0	0	0,2	0,2	1,0	0,2	0,7				
B2	CaSiMn	0,2	0	0	0,2	1,0	0,8	0,5				
B3	NiMg	0,1	0	0,1	0,1	0,9	0,2	0,5				

9	ka	
ica	Ξ.	M
pl	-	alc
F	Slc	net
	à	a I
	X	iel
	2	Kat
	SC:	p
	DO L	ns
	cal	nia
	tal	nie
	S	ciś
	odl	lad
	CB	un
	III.	ani
	ka3	M
	M	osc
	đ	ast
	cui	2
	1	5
	<u>y</u>	f
	N.	ezi
	nia	5
	op	ma
	3	a.
	ц	.u.
	с¥.	val
	Sta .	b.
	ē	Dan
	CH	10
	Ę	:5
	Ĕ	lac
	. <u>.</u>	afir
	tos	10
	Var	ip
	Z	ed
	ora	Z
	Å.	G.
	DXC	- E
	S	kc
	tal	E
	ä	SUC
	nie	ik
	ŝń 1	tal
	acc	WS
	M	i
	33	Itu
	czt	zta
	Ē	ks

				6								F						Ē
rynnik u, ζ	plast	0,25	0,45	0.35	0,40	0,38	0,41	0,40	0,36	0,38	0,45	0,41	0,35	0,35	0,34	0,43	0,35	0
Współc: kształt	nieplast.	0,94	06'0	0,93	0,91	06'0	0,92	06'0	0,92	06'0	0,94	9,92	16'0	0,94	0,94	0,95	0,94	100
mik Iności, v	plast.	1,22	0,46	0,57	0,48	0,52	0,53	0,57	0,58	0,62	0,61	0,59	0,57	0,56	0,50	0,80	0,90	0.0
Wskaź odkształca	nieplast.	0,18	0,19	0,18	0,18	0,18	0,18	0,21	0,15	0,13	0,13	0,16	0,14	0,14	0,13	0,15	0,15	510
ednic , /F *	plast.	10,62	4,03	4,93	4,23	4,53	4,60	4,94	5,05	5,41	5 34	4,93	4,96	4,89	4,35	6,94	7,84	CC 4
Iloraz śre Fereta F	nieplast.	1,56	1,68	1,58	1,59	1,61	1,56	1,85	1,17	1,16	1,14	1,38	1,26	1,19	1,11	1,29	1,29	1 2 1
Fereta m	plast.	35,49	17,40	19,27	17,54	18,18	17,85	18,19	15,20	16,12	15,92	15,54	15,94	13,84	11,19	21,32	23,12	12.02
Średnica F, μ	nieplast.	3.67	4,28	3,63	3,86	3,94	3,91	4,21	3,33	3,47	3,48	3,36	3,30	2,97	3,11	3,77	3,87	0 0
ereta F <sub>*</sub>	plast.	3,34	4,32	3,91	4,15	4,01	3,88	3,68	3,01	2,98	2,98	3,15	3,21	2,83	2,57	3,07	2,95	0000
Srednica F µm	nieplast.	2,35	2,54	2,29	2,43	2,44	2,50	2,28	2,84	3,00	3,04	2,43	2,61	2,50	2,79	2,92	3,00	0000
trąceń :znych	plast.	225	68	42	45	52	45	43	59	78	62	38	42	76	43	50	78	0
Liczba w niemetalic	nieplast.	646	619	671	647	683	611	554	820	794	190	647	617	696	1,029	710	755	077
Dodawany stop		-	CaSiAl						CaSiMn			CaSiAl		CaSiMn		NiMg		
Numer wytopu		0	1	2	3	4	5	9	7	80	6	10	11	12	13	14	15	
Wariant wytopu		wsad	AI						A2			B1		B2		B3		







pierwiastek	% atom.
Sĸ	49,46
Mn <sub>K</sub>	50,54

- Rys.10. SEI, widmo składu chemicznego oraz udział atomowy pierwiastków we wtrąceniu siarczkowym w stali 45
- Fig.10. SEI, chemical spectrum and atom fraction of elements in a sulphide inclusion of 45 steel



- Rys.11. SEI, widmo składu chemicznego oraz udział atom. pierwiastków we wtrąceniu tlenku glinu w stali 45
- we will decine fictule given w stali 45 Fig.11. SEI, chemical spectrum and atom fraction of elements in an aluminium oxide inclusion of 45 steel







pierwiastek	% atom
Al <sub>k</sub>	12,42
O <sub>K</sub>	41,74
Si <sub>k</sub>	11,60
Fe <sub>k</sub>	34,24

- Rys.12. SEI, widmo składu chemicznego oraz udział atomowy pierwiastków we wtrąceniu glinokrzemianu w stali 45
- Fig. 12. SEI, chemical spectrum and atom fraction of elements in an aluminosilicate inclusion in 45 steel



pierwiastek	% atom
S <sub>K</sub>	49,46
Mn <sub>K</sub>	50,54

- Rys.13. SEI, widmo składu chemicznego oraz udział atomowy pierwiastków we wtrąceniu siarczkowym w stali 45 odsiarczanej stopem CaSiAl Fig.13. SEI, chemical spectrum and atom
  - fraction of elements in a sulphide inclusion in 45 steel after addition CaSiAl alloy







pierwiastek	% atom.						
S <sub>K</sub>	29,46						
Ca <sub>k</sub>	22,93						
Mn <sub>K</sub>	7,26						
O <sub>K</sub>	24,27						
ALK	16,08						



pierwiastek	% atom.
S <sub>K</sub>	34,64
Ca <sub>K</sub>	3,97
Mn <sub>K</sub>	30,66
O <sub>K</sub>	18,65
ALK	12,08

Rys. 14. SEI, widmo składu chemicznego oraz udział atomowy pierwiastkow we wtrąceniu tlenko-siarczku w stali 45 odsiarczanej stopem CaSiAl

Fig. 14. SEI, chemical spectrum and atom fraction of elements in a sulpho-oxide inclusion of 45 steel after addition of CaSiAl alloy







pierwiastek	% atom
Al <sub>k</sub>	1,57
Οκ	2,11
Ca <sub>K</sub>	28,57
Mn <sub>K</sub>	20,61
Sĸ	47,14

- Rys.15. SEI, widmo składu chemicznego oraz udział atomowy pierwiastków we wtrąceniu tlenko-siarczku w stali 45 odsiarczanej stopem CaSiMn
- Fig.15. SEI, chemical spectrum and atom fraction of elements in a sulphooxide inclusion of 45 steel after addition CaSiMn alloy



pierwiastek	% atom.
Mn <sub>K</sub>	40,39
S <sub>K</sub>	38,87
Fe <sub>k</sub>	20,73

- Rys. 16. SEI, widmo składu chemicznego oraz udział atomowy pierwiastków we wtrąceniu siarczkowym w stali 45 odsiarczanej stopem CaSiMn
- Fig. 16. SEI, chemical spectrum and atom fraction of elements in a sulphide inclusion of 45 steel after addition CaSiMn alloy







pierwiastek	% atom.
Al <sub>K</sub>	20,28
O <sub>K</sub>	48,36
Mg <sub>K</sub>	10,56
Mn <sub>K</sub>	10,03
S <sub>K</sub>	10,76



pierwiastek	% atom.
Al <sub>K</sub>	8,87
O <sub>K</sub>	21,88
Mg <sub>K</sub>	11,44
Mn <sub>K</sub>	10,24
S <sub>K</sub>	15,36
FeL	32,21

- Rys. 17. SEI, widmo składu chemicznego oraz udział atomowy pierwiastków we wtrąceniu tlenko-siarczku w stali 45 odsiarczanej stopem NiMg
- Fig. 17. SEI, chemical spectrum and atom fraction of elements in a sulpho-oxide inclusion of 45 steel after addition NiMg alloy





pierwiastek	% atom.
Mg <sub>K</sub>	2,41
Mn <sub>K</sub>	48,48
S <sub>K</sub>	49,10

- Rys. 18. SEI, widmo składu chemicznego oraz udział atomowy pierwiastków we wtrąceniu siarczkowym w stali 45 odsiarczanej stopem NiMg
- Fig. 18. SEI, chemical spectrum and atom fraction of elements in a sulphide inclusion of 45 steel after addition NiMg alloy



pierwiastek	% atom
Al <sub>k</sub>	24,86
Mg <sub>K</sub>	11,02
Οκ	64,12

- Rys. 19. SEI, widmo składu chemicznego oraz udział atomowy pierwiastków we wtrąceniu tlenkowym w stali 45 odsiarczanej stopem NiMg
- Fig. 19. SEI, chemical spectrum and atom fraction of elements in an oxide inclusion of 45 steel after addition NiMg alloy







per unit area

addition inciusions

> 45 steel befor 0

> > 2

Fig.21. Number

alloy

per

etallic

- Rys. 20. Udział powierzchniowy wtrąceń niemetalicznych (A <sub>A</sub>) w stali 45 oraz po odsiarczaniu stopem wapnia lub magnezu
  - lub magnezu Fig. 20. Non-metallic inclusion area fraction per unit area in 45 steel before and after addition of Ca- and Mg-alloy

51

8



Rys.22. Dystrybuanta liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych względem ich powierzchni w stali 45 przed i po odsiarczaniu stopem wapnia lub magnezu

Fig.22. Distribution of the inclusion number and area fraction versus their plane section area in 45 steel before and after addition calciumand magnesium-alloy



Rys.23. Dystrybuanta liczby wtrąceń niemetalicznych względem ich średnic Fereta F, i F, w stali 45 przed i po odsiarczaniu stopem wapnia lub magnezu

Fig.23. Distribution of the inclusion numberper unit surface versus their Feret's diameters F and F, in 45 steel before and after addition calcium- and magnesium-alloy



- Rys.24. Dystrybuanta liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych względem ich stopnia wydłużenia Fy/Fz w stali 45 przed i po odsiarczaniu stopem wapnia lub magnezu
- Fig.24. Distribution of the inclusion number and area fraction versus their elongate factor  $F_y/F_x$  in 45 steel before and after addition calciumand magnesium-alloy



- Rys.25. Dystrybuanta liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych w poszczególnych klasach wielkości współczynnika kształtu w stali 45 przed i po odsicrczaniu stopem wapnia lub magnezu
- Fig.25. Distribution of the inclusion number and area fraction versus theirshape factor in 45 steel before and after addition calcium- and magnesium-alloy

#### 7. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

### 7.1. Odsiarczanie stali wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej

Efektywność odsiarczania stali jest uzależniona od zawartości w niej tlenu, a więc jest ściśle związana z odtlenianiem stali. Najczęściej stosowanym pierwiastkiem do odtleniania wstępnego jest glin. Do badań własnych wybrano stal odtlenianą glinem - stal 45. Produktami odtleniania są cząstki tlenku glinu, które nie wszystkie wypływają z ciekłej stali. Produktom odtleniania glinem poświęcono wiele badań [14-18]. Na podstawie badań własnych składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych - rys.6 - analizy termodynamicznej [57,77] oraz analizy literaturowej [2,45,62,75,91,92] stwierdzono, że wprowadzanie wapnia do stali odtlenionej glinem, czyli zawierającej cząstki tlenku glinu, wywołuje zachodzenie heterogenicznych reakcji tworzenia glinianów wapnia mCaO-nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a w obecności krzemu również gelenitu i anortytu. Reakcje te przebiegają pomiędzy wapniem a cząstkami tlenku glinu, na powierzchni dyspersyjnych cząstek. Utworzone cząstki glinianów wapnia przy zawartości tlenku wapnia powyżej 30% są ciekłe w temperaturze ciekłej stali.

Jeżeli do stali odtlenionej glinem i zawierającej siarkę wprowadzimy wapń, to przy odpowiednim nadciśnieniu nad kąpielą metalową możliwe jest zachodzenie następujących reakcji, których stałe równowagi przy 1873K wynoszą [57]:

• powstawania siarczku wapnia:

$\begin{bmatrix} Ca \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} S \end{bmatrix} = CaS_{(s)}$ $\Delta G_{T_8}^0 = -382526 + 113T \qquad \text{J·mol}^{-1} \begin{bmatrix} 93 \end{bmatrix}$	(8)
$\log K_8 = 5.85 \cdot 10^4$	
$CaO_{(s)} + [S] = CaS_{(s)} + [O]$	(9)
$\Delta G_{T_9}^0 = 105700 - 28.7$ J·mol <sup>-1</sup> [94]	(-)
$\log K_9 = 3.6 \cdot 10^{-2}$	

odsiarczania z udziałem glinianów wapnia:

$$3(CaO \cdot Al_2O_3) + 2[Al] + 3[S] = 3CaS_{(s)} + 4Al_2O_{3_{(s)}}$$
(10)  

$$\Delta G^0_{T_{10}} = -733447 + 307.1 \cdot T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
  

$$\log K_{10} = 2.6 \cdot 10^4$$
  

$$12CaO \cdot 7Al_2O_3 + 2[Al] + 3[S] = 12CaS_{(s)} + 11Al_2O_{3_{(s)}}$$
(11)  

$$\Delta G^0_{T_{11}} = -3103909 + 1228.6 \cdot T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
  

$$\log K_{11} = 2.44 \cdot 10^{22}$$

 $3CaO \cdot Al_2O_3 + 2[AI] + 3[S] = 3CaS_{(s)} + 2Al_2O_{3_{(s)}}$   $\Delta G^0_{T_{12}} = -818968 + 307.1 \cdot T \qquad \text{J·mol}^{-1}$  $\log K_{12} = 6.28 \cdot 10^6$ 

(12)

Z entalpii swobodnych Gibbsa oraz wartości stałych rownowagi ww. reakcji wynika, że w stali odtlenionej glinem odsiarczanie przebiega z udziałem glinianu wapnia 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reakcja (11)). Glinian ten wchodzi w skład eutektyk ciekłych w temperaturze 1873K, co znacznie poprawia możliwości odsiarczające. Kolejnymi glinianami wapnia, które biorą udział w reakcji odsiarczania, są: 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Gliniany te również wchodza w skład eutektyk o temperaturze topnienia niższej od 1873K.

Na skutek reakcji odsiarczających pomiędzy cząstkami glinianów wapnia i siarką powstają złożone cząstki tlenko-siarczków, zawierających glin, wapń, siarkę, tlen oraz ewentualnie mangan i żelazo. Badania składu chemicznego wtrąceń w stali 45 z dodatkiem wapnia potwierdziły, że najliczniejszymi wtrąceniami są małe cząstki takich tlenko-siarczków (rys.14,15). Z atomowych udziałów procentowych pierwiastków wchodzących w skład tych wtrąceń można wnioskować, z jakich związków chemicznych się składają. Badane wtrącenia tlenko-siarczków składają się najczęściej z tlenku glinu Al,O, oraz siarczku wapnia i manganu (rys.14a i b, rys.15). W tabl.4 przedstawiono procentowe udziały atomowe pierwiastków wchodzących w skład wtrąceń obserwowanych w próbkach stali pobranych w 1,2,3 i 4 min po wprowadzeniu stopu wapnia do kapieli metalowej. Z przedstawionych danych wynika, że skład wtrąceń ulegał zmianie. W pierwszych dwóch minutach po wprowadzeniu stopu wapnia w skład wtrąceń wchodzi przede wszystkim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CaO. Ponadto występują niewielkie ilości SiO2, FeO oraz tlenku i siarczku manganu. Po upływie kolejnych minut zwiększa się we wtrąceniach udział siarczku wapnia i manganu, zmniejsza zawartość krzemu i żelaza i zmniejsza udział części tlenkowej na rzecz siarczkowej. Reakcje odsiarczania stali (nasiarczania cząstek tlenkowej fazy dyspersyjnej) są reakcjami typu "redox", którą w ogólnej formie można przedstawić następująco:  $S + 2e \Leftrightarrow S^{2-}$ . Dla jej przebiegu konieczny jest nośnik elektronów. Z danych przedstawionych w tabl.4 wynika, że nośnikiem takim może być żelazo, mangan lub krzem. W próbkach stali wytopów badawczych nie stwierdzono występowania czystego siarczku wapnia lub tlenku wapnia.

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych [76,78,79,90] (tabl. 2, 3 i 4, rys.10 – 16), danych termodynamicznych oraz

przeprowadzonych obliczeń [57,77] stwierdza się, że odsiarczanie wapniem stali odtlenionej glinem prowadzi do powstania dyspersyjnych cząstek tlenko-siarczków. Reakcje przebiegają w sposób heterogeniczny z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej - tlenku glinu oraz glinianów wapnia. Reakcyjność cząstek glinianów wapnia zależy od zawartości w nich tlenku wapnia. Cząstki te mogą być ciekłe w temperaturze 1873K. W skład powstałych cząstek tlenko-siarczków wchodzi siarczek wapnia oraz tlenek glinu. Na rzecz heterogenicznego, a nie homogenicznego, przebiegu tych reakcji przemawiają:

powstawanie na skutek reakcji złożonych cząstek tlenko-siarczków,

 mniejsza praca potrzebna na zarodkowanie heterogeniczne w porównaniu z homogenicznym.

Na rys.26 przedstawiono schematycznie reakcje, jakie przebiegają między kąpielą metalową, a tlenkową cząstką fazy dyspersyjnej.



 $\begin{array}{c} (Al_2O_3) + 3[Ca] \Leftrightarrow 3(CaO) + 2[AI] \\ 2(Al_2O_3) + 3[Ca] \Leftrightarrow (3CaO \cdot Al_2O_3) + 2[AI] \\ 4(Al_2O_3) + 3[Ca] \Leftrightarrow 3(CaO \cdot Al_2O_3) + 2[AI] \\ 11(Al_2O_3) + 12[Ca] \Leftrightarrow (12CaO \cdot 7Al_2O_3) + 8[AI] \\ reakcje odsiarczania (9) ÷ (12) \end{array}$ 

Rys.26. Schemat przedstawiający wzajemne oddziaływanie metal - cząstka tlenkowej fazy dyspersyjnej Fig.26. The scheme of interaction melt - particle oxide phase

Siarka, która nie została pochłonięta przez gliniany wapnia, wydziela się podczas krzepnięcia stali w postaci siarczków manganu, które występują łącznie z tlenko-siarczkami (rys.14, 15,17) lub osobno (rys.13,16,18).

W prowadzonych wytopach badawczych zastosowano ciśnienie nad kąpielą metalową 1520 hPa, co zwiększa równowagowe ciśnienie par wapnia. Zgodnie z równaniem [95]:  $\frac{\%Ca}{p_{Ca}} = 0.018$  (p<sub>Ca</sub> w atm.)

przy ciśnieniu 1520 hPa rozpuszczalność wapnia wynosi 0,027 % Ca. Uwzględniając podwyższenie rozpuszczalności wapnia w obecności węgla (0,8 %C zwiększa rozpuszczalność wapnia o 72%), krzemu (1 %Si zwiększa rozpuszczalność wapnia o 25%) oraz glinu (1 % Al zwiększa rozpuszczalność wapnia o 20%) przyjęto, że obliczona dla wytopów badawczych ilość rozpuszczonego wapnia jest możliwa do osiągnięcia. Procesy odsiarczania zachodzą przede wszystkim z udziałem rozpuszczonego, a nie gazowego wapnia.

Na podstawie przeprowadzonych rozważań oraz badań własnych stwierdzono, że po wprowadzeniu wapnia do ciekłej stali odtlenionej glinem zachodzą kolejno, a po rozpoczęciu się reakcji także równocześnie, następujące procesy:

1. rozpuszczanie (i parowanie) wprowadzonego wapnia do ciekłej stali,

2. transport wapnia do powierzchni podziału metal - cząstki tlenku glinu,

3. reakcja chemiczna powstawania glinianów wapnia na powierzchni cząstek tlenku glinu,

4. transport siarki do powierzchni podziału metal - cząstki glinianów wapnia,

5. reakcja chemiczna tworzenia siarczku wapnia na powierzchni cząstek glinianów wapnia,

polegająca na wymianie anionów tlenu i siarki z żelazem, manganem lub krzemem,

6. wypływanie produktów odtleniania i odsiarczania, połączone z ich koagulacją i dalszym przebiegiem reakcji chemicznych,

7. wydzielanie się produktów odtleniania i odsiarczania z kąpieli metalowej.

7.2. Wpływ rafinacji stopami wapnia i magnezu na czystość metalurgiczną stali

Wyniki analizy składu chemicznego, w tym również zawartość siarki w stali gatunku 45 przed i po jej rafinacji stopami wapnia i magnezu podano w tabl.1.

Analiza zestawionych danych wykazała, że w wytopach rafinowanych stopami wapnia i magnezu oprócz zwiększenia zawartości wprowadzonych pierwiastków, takich jak: mangan, krzem, wapń - dla stopów wapnia - oraz niklu i glinu - dla stopu magnezu - stwierdzono zmniejszenie zawartości siarki, fosforu i tlenu. W porównaniu do stali 45 (wytop 0) zawartość tlenu zmniejszyła się od 28,57% (wytop 3 i 9) do 62,25% (wytop 14) - średnio 44,1%; zawartość fosforu i tlenu. W porównaniu do stali 45 (wytop 0) zawartość tlenu zmniejszyła się od 28,57% (wytop 3 i 9) do 68,25% (wytop 14) - średnio 44,1%; zawartość fosforu zmniejszyła się od 3,33% (wytop 13) do 33,33% (wytop 4 i 7) - średnio 18,33%.

(13)

W uzyskanych wynikach występują znaczne różnice w końcowej zawartości siarki dla stali odsiarczanej z udziałem dyspersyjnej fazy tlenkowej (wariant A) oraz z udziałem fazy dyspersyjnej i żużla absorbującego (wariant B). Dodatkowe zastosowanie żużla na powierzchni kąpieli metalowej zwiększa stopień odsiarczania stali. Dla wytopów odsiarczanych z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej (wariant A) wynosił on od 19,79% do 25,00%, a dla wytopów odsiarczanych za pomocą fazy tlenkowej i żużla absorbującego (wariant B) od 62,50% do 68,75%.

Waria wytop	nt Stopień odsiarczania $\Delta S/S_{oocz} \cdot 100\%$
A1	19,79
A2	25,00
B1	60,06
B2	68,75
B3	62,70

W analizie składu chemicznego wytopów badawczych daje się zauważyć pewna korelacja pomiędzy zawartością siarki oraz wapnia. W stali wytopów wariantu A (odsiarczanie z udziałem dyspersyjnej fazy tlenkowej) zawartości siarki i wapnia są wyższe niż w stali wytopów wariantu B (odsiarczanie z udziałem fazy tlenkowej i żużla absorbującego). Świadczy to o usunięciu pewnej ilości cząstek tlenko-siarczków do żużla absorbującego. Powstałe dyspersyjne cząstki tlenko-siarczków są małe, co utrudnia ich wypływanie z objętości kąpieli metalowej. Intensywne mieszanie indukcyjne dodatkowo zmniejsza możliwość ich wypływania. Powstałe tlenko-siarczki są w niewielkiej ilości usuwane z kąpieli metalowej, co w efekcie daje niewielki stopień odsiarczenia stali. Zastosowanie żużla na powierzchni ciekłej stali poprawia stopień jej odsiarczenia poprzez wchłanianie cząstek tlenko-siarczków.

Z przeprowadzonej analizy składu chemicznego stali wytopów badawczych wynika, że rafinacja stali stopami wapnia lub magnezu powoduje obniżenie w niej zawartości siarki, tlenu i fosforu. Najkorzystniejsze wyniki odsiarczania stali uzyskano przy odsiarczaniu z udziałem fazy tlenkowej i żużla absorbującego.

Ocenę stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi przeprowadzono metodą jakościową i ilościową. Ocena przeprowadzona metodą porównawczą wg PN-64/H-04510 (tabl.5) wskazuje na pozytywny wpływ dodatków stopów wapnia i magnezu na obniżenie wskaźnika zanieczyszczenia stali wszystkimi rodzajami wtrąceń. Najniższe wskaźniki zanieczyszczenia stali siarczkami uzyskano dla próbek stali odsiarczanej z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej i żużla absorbujcego.

Wyniki analizy ilościowej wtrąceń niemetalicznych (rys.20,21, tabl.1) dają więcej informacji na temat liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń. W wytopach odsiarczanych stopem CaSiAl z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej (wariant A1) występuje mniejsza liczba wtrąceń i o mniejszym udziale powierzchniowym niż wtrącenia w stali 45 (wytop 0). Dystrybuanta liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych względem ich powierzchni (rys.22) wskazuje, że zmniejszył się przede wszystkim udział powierzchniowy dużych, plastycznych wtrąceń niemetalicznych (o powierzchni powyżej 188,3 µm²). W stali wytopów odsiarczanych stopem CaSiMn z udziałem dyspersyjnej fazy tlenkowej (wariant A2) stwierdzono występowanie takiej samej liczby wtrąceń niemetalicznych jak w stali 45 (wytop 0) (rys.21, tabl.1), natomiast znacznie zmniejszył się ich udział powierzchniowy. co świadczy o rozdrobnieniu wtraceń. Potwierdza to dystrybuanta udziału powierzchniowego i liczby wtrąceń niemetalicznych względem ich powierzchni przedstawiona na rys.22. Udział powierzchniowy plastycznych i nieplastycznych wtrąceń niemetalicznych jest we wszystkich klasach powierzchni wtrąceń mniejszy niż w stali 45 (wytop 0). Przedstawione wyniki ilościowej analizy wtrąceń niemetalicznych wskazują na rozdrobnienie występujących w stali wtrąceń w wyniku rafinacji jej stopem wapnia lub magnezu.

We wszystkich wytopach badawczych stali odsiarczanej stopem wapnia lub magnezu z udziałem fazy tlenkowej i żużla absorbującego (warianty B1 ÷ B3) uzyskano zmniejszenie udziału powierzchniowego wytępujących wtrąceń niemetalicznych w porównaniu do stali 45 (wytop 0) - (rys.21, tabl.1). Dystrybuanty liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych względem ich powierzchni (rys.23) wskazują przede wszystkim na zmniejszenie udziału powierzchniowego występujących wtrąceń we wszystkich klasach ich powierzchni. Najbardziej zmniejszył się udział powierzchniowy wtrąceń plastycznych.

Z przeprowadzonej analizy ilościowej wtrąceń niemetalicznych wynika, że odsiarczanie stali stopem wapnia lub magnezu z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej lub fazy tlenkowej i żużla absorbującego na powierzchni kąpieli metalowej wpływa na zmniejszenie udziału powierzchniowego wszystkich rodzajów wtrąceń we wszystkich

klasach powierzchni tych wtrąceń oraz na zmniejszenie liczby plastycznych wtrąceń niemetalicznych.

Zmniejszenie udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych dla stali wszystkich wytopów badawczych świadczy o pozytywnym wpływie rafinacji stali stopem wapnia lub magnezu na czystość stali.

### 7.3. Wpływ odsiarczania stali stopami wapnia i magnezu na zmianę składu chemicznego i kształtu wtrąceń niemetalicznych

W celu oceny zmienności kształtu i rodzaju występujących wtrąceń niemetalicznych w stali 45 oraz po odsiarczaniu stopami wapnia lub magnezu, przy zastosowaniu nadciśnienia nad kąpielą metalową, wyznaczono następujące wielkości:

- liczbę plastycznych i nieplastycznych wtrąceń niemetalicznych, wartości średnic Fereta, stopnia wydłużenia, współczynnika kształtu ζ oraz wskaźnika odkształcalności wtrąceń ν, (tabl.6),
- rozkład liczby wtrąceń niemetalicznych względem ich średnicy Fereta F, i F, (rys.23),

• rozkład liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych względem stopnia wydłużenia (rys.24),

• rozkład liczby i udziału powierzchniowego wtrąceń niemetalicznych w klasach wielkości współczynnika kształtu  $\zeta$  (rys.25).

Wyniki analizy składu chemicznego fazy tlenkowej i siarczkowej wtrąceń niemetalicznych przedstawiono w tabl.2 i 3, a wyniki badań wtrąceń przeprowadzonych za pomocą mikroskopu skanningowego w tabl.4, na rys.10 – 19 oraz we wcześniejszych pracach [56,79,90].

Badania skanningowe wykazały, że w stali konstrukcyjnej, odtlenionej glinem najliczniej występują tlenki glinu, siarczki manganu i glinokrzemiany (rys.10 – 12). Po rafinacji stopami wapnia (warianty A, B1 i B2) lub magnezu (wariant B3) najliczniej występują małe wtrącenia tlenko-siarczków (rys.14,15,17). W stali rafinowanej stopami wapnia lub magnezu występujące siarczki manganu są znacznie mniejsze niż w stali 45 (wytop 0) i znacznie zmniejszyła się ich liczba (tabl.6, rys.13,16,18 oraz [76,90]). W stalach wytopów badawczych, odsiarczanych stopami wapnia lub magnezu, nie stwierdzono występowania czystego siarczku wapnia lub siarczku magnezu.

Dane przedstawione na rys.22–25 oraz w tabl.6 wskazują, że odsiarczanie stali odtlenionej glinem stopami wapnia lub magnezu wpływa przede wszystkim na zmniejszenie liczby plastycznych wtrąceń niemetalicznych, ich średnicy F, stopnia wydłużenia oraz wskaźnika odkształcalności v. Pozostałe w stali rafinowanej wapniem lub magnezem wtrącenia plastyczne charakteryzują się mniejszym wydłużeniem, a więc mniejszą odkształcalnością niż wtrącenia w stali nie rafinowanej. Potwierdzeniem tego wniosku jest wzrost wartości współczynnika kształtu wtrąceń plastycznych w stalach rafinowanych wapniem lub magnezem (rys.25, tabl.6). Odsiarczanie stali stopami wapnia lub magnezu prowadzi do globularyzacji występujących wtrąceń niemetalicznych. W tych stalach praktycznie nie spotyka się wtrąceń o wartości współczynnika kształtu 0,2. Znaczne ilości tych wtrąceń występują w stali przed rafinacją.

Wykresy na rys.22 oraz dane w tabl.6 wskazują na zmniejszenie, na skutek rafinacji stali stopami wapnia lub magnezu, liczby oraz udziału powierzchniowego plastycznych wtrąceń niemetalicznych, w tym przede wszystkim wtrąceń o dużym stopniu wydłużenia i wskaźniku odkształcalności.

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że odsiarczanie stopami wapnia lub magnezu przy podwyższonym ciśnieniu stali odtlenionej glinem wpływa bardzo korzystnie na wtrącenia niemetaliczne, powodując ich globularyzację i mniejszą odkształcalność po przeróbce plastycznej.

Identyfikacja wtrąceń niemetalicznych przeprowadzona metodą elektrolityczną nie pozwala na określenie składu chemicznego poszczególnych wtrąceń. Analiza otrzymanych danych składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych (tabl.2 i 3) nie wykazała istotnych różnic w składzie fazy tlenkowej i siarczkowej wtrąceń niemetalicznych badanych próbek. We wszystkich wytopach rafinowanych stopami wapnia stwierdzono obecność siarczku wapnia we wtrąceniach. Ilości tego siarczku są nieznaczne, w granicach błędu oznaczeń i dlatego trudne do interpretacji.

## 7.4. Model matematyczny odsiarczania stali wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej

Na podstawie przeprowadzonych badań własnych składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych występujących w stali odtlenianej glinem, rafinowanej wapniem,

zawierającej i nie zawierającej siarkę - (rozdz. 3.1, 6.2)[57,78,79,81,90], ponadto w oparciu o obliczenia termodynamiczne [57,77] i analizę literaturową [2,19,45,54,62,75,91-93,96] stwierdzono, że:

- wprowadzanie wapnia przy zastosowaniu nadciśnienia nad kąpielą metalową do stali odtlenionej glinem i nie zawierającej siarki, a więc takiej, w której występuje tlenkowa faza dyspersyjna (cząstki tlenku glinu), wywołuje zachodzenie heterogenicznej reakcji wapnia i tlenku glinu i powstawanie cząstek glinianów wapnia mCaO-nAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;
- wprowadzanie wapnia, pod nadciśnieniem, do stali konstrukcyjnej, a więc zawierającej siarkę i dyspersyjne cząstki tlenku glinu, powoduje tworzenie kompleksowych cząstek tlenko-siarczków, zawierających glin, wapń, siarkę i tlen.

Rozpuszczony wapń reaguje z istniejącymi tlenkami glinu, przekształcając je w bogate w wapń gliniany  $CA_x$ . Zmodyfikowane  $CA_x$  reagują z siarką, tworząc kompleksowe wtrącenia tlenko-siarczkowe. Zbudowany model matematyczny opisuje proces odsiarczania wapniem stali z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej. Model ten obejmuje następujące etapy:

- przenoszenie siarki z objętości kąpieli metalowej do powierzchni wysokoreakcyjnych dyspersyjnych cząstek tlenkowych, które mogą być traktowane jako cząstki mikrożużla;
- reakcja siarki z tlenkiem wapnia, składnikiem cząstek tlenkowej fazy dyspersyjnej, cząstek mikrożużla, powstawanie tlenko-siarczków;
- przenoszenie siarki (siarczku wapnia) w głąb cząstek mikrożuzla;
- wypływanie z kąpieli metalowej nasiarczonych cząstek mikrożużla, cząstek tlenko-siarczków.

Przy budowie modelu matematycznego skorzystano z następujących założeń:
wtrącenia (cząstki tlenkowej fazy dyspersyjnej) w ciekłej stali są na tyle małe, a czas dyfuzji wewnątrz wtrącenia na tyle krótki, że każde wtrącenie ma jedną homogeniczną fazę,

na powierzchniach międzyfazowych możliwa jest do osiągnięcia równowaga chemiczna,
powierzchnia międzyfazowa tlenkowej fazy dyspersyjnej jest zgodna z wynikami ilościowej analizy obrazu.

Schematycznie zmiany stężenia siarki przedstawiono na rys.27.



Rys.27. Zmiany stężenia siarki w pobliżu granicy podziału między kąpielą metalową (lewa strona) i cząstką niemetaliczną (prawa strona)

Fig.27. Change of the sulphur content near by the interface melt (left side) and non-metallic particle(right side)

Dla opracowanego modelu matematycznego przyjęto, że kapiel metalowa, o objętości  $V_m$ , znajdująca się w tyglu wykonanym z niereagującego materiału ogniotrwałego i o stałej temperaturze, zawiera pewną ilość siarki  $S_m$ . Siarka przenoszona jest do powierzchni dyspersyjnych, wysokoreakcyjnych tlenkowych cząstek. W przedziale czasu dt ze stężenia  $S_m$  przenoszona zostaje pewna liczba moli siarki proporcjonalna do stężenia siarki w kapieli metalowej i do powierzchni podziału faz (kapiel metalowa - cząstki fazy tlenkowej, cząstki mikrożużla) - F. W tym samym przedziale czasu w odwrotnym kierunku przenoszona liczba moli siarki jest proporcjonalna do stężenia siarki na powierzchni cząstek mikrożużla) i do powierzchni międzyfazowej F. Przyjęto, że szybkości przenoszenia w obu kierunkach są takie same, oznaczono je przez  $\beta_m$  i otrzymano:

$$S_m \leftarrow \frac{F \beta_m S_m dt}{-F \beta_m S_{mp} dt} \to S_{mp}$$
(14)

Siarka, o stężeniu  $S_{m_p}$ , przetransportowana na powierzchnię dyspersyjnych cząstek, wchodzi w reakcje - zgodnie z reakcjami (10):(12) - z tlenkiem wapnia, będącym składnikiem kompleksowych tlenków. W wyniku tych reakcji powstają tlenko-siarczki. Stężenie siarki, związanej w siarczek wapnia, na powierzchni dyspersyjnych cząstek mikrożużla oznaczono przez  $S_{z_p}$ . Liczba moli siarki związana w siarczek wapnia, wchodzący w skład kompleksowych tlenko-siarczków, jest proporcjonalna do stężenia siarki na

powierzchni cząstek mikrożużla  $S_{m_p}$  i do powierzchni podziału faz. W tym samym przedziale czasu pewna liczba moli siarki - propocjonalna do stężenia siarki w siarczku wapnia na powierzchni cząstek mikrożużla  $S_{z_p}$  i do powierzchni podziału faz - zostaje uwalniana poprzez rozkład siarczku wapnia. Dla reakcji tworzenia i rozkładu siarczku wapnia przyjęto różne szybkości:  $k_r$  dla tworzenia oraz  $k_o$  dla rozkładu i otrzymano:

$$S_{m_p} \leftarrow \frac{F k_r \cdot S_{m_p} \cdot dt}{-F k_o \cdot S_{z_p} \cdot dt} \to S_{z_p}$$
(15)

Następnie siarka (utworzony siarczek wapnia) przenoszona jest z powierzchni cząstek mikrożużla, cząstek tlenko-siarczków, w głąb tych cząstek (lub odwrotnie). W przedziale czasu dt ze stężenia  $S_{z_p}$  na powierzchni dyspersyjnych cząstek niemetalicznych przenoszona zostaje w głąb tych cząstek pewna liczba moli siarki proporcjonalna do stężenia siarki w siarczku wapnia na powierzchni cząstek mikrożużla i do powierzchni tych cząstek. W tym samym przedziale czasu w odwrotnym kierunku (od środka cząstki na powierzchnię) przenoszona liczba moli siarki jest proporcjonalna do jej stężenia w objętości dyspersyjnej fazy niemetalicznej i do powierzchni tej fazy. Przyjęto, że szybkości przenoszenia siarki w obu kierunkach są takie same; oznaczono je przez  $\beta_r$ .

Cały proces odsiarczania można zapisać następująco:

$$S_m \leftarrow \frac{F \cdot \beta_m \cdot S_m \cdot dt}{-F \cdot \beta_m \cdot S_{mp} \cdot dt} \to S_{mp} \leftarrow \frac{F \cdot k_r \cdot S_{mp} \cdot dt}{-F \cdot k_o \cdot S_{zp} \cdot dt} \to S_{zp} \leftarrow \frac{F \cdot \beta_s \cdot S_{zp} \cdot dt}{-F \cdot \beta_s \cdot S_z \cdot dt} \to S_z$$
(16)

Różnica liczby moli przeniesionej siarki z kąpieli metalowej do powierzchni międzyfazowej metal - dyspersyjne cząstki fazy tlenkowej, cząstki mikrożuzla (F) w przedziale czasu dt jest równa różnicy liczby moli siarki w objętości kąpieli metalowej:

$$-V_m dS_m = F \cdot \beta_m \cdot (S_m - S_{m_p}) \cdot dt \tag{17}$$

Różnica liczby moli siarki w objętości kąpieli metalowej jest również równa liczbie moli siarki związanej w siarczek wapnia w przedziale czasu dt:

$$-V_m dS_m = F \cdot (k_r \cdot S_{m_p} - k_o \cdot S_{z_p}) \cdot dt \tag{18}$$

oraz liczbie moli siarki "pochłoniętej" przez cząstki mikrożużla:

$$-V_m dS_m = F \cdot \beta_z \cdot (S_{z_p} - S_z) \cdot dt \tag{19}$$

Odwracalne reakcje chemiczne, do których zalicza się tworzenie (lub rozkład) siarczku wapnia, zachodzą w kierunku określonym warunkami zewnętrznymi (parametrami stanu), aż do osiągnięcia odpowiadającego im stanu równowagi chemicznej. W momencie osiągnięcia równowagi zmiana stężenia siarki w objętości kąpieli metalowej  $V_m dS_m$  jest równa zero. W tym przypadku z równania (18) możemy zapisać:

$$\frac{S_{zp}}{S_{mp}} = \frac{k_r}{k_o}$$

Do określenia przy danej temperaturze równowagowych zawartości siarki w metalu i w żużlu (dyspersyjnych cząstkach fazy niemetalicznej) w badaniach laboratoryjnych korzysta się ze stopnia odsiarczania  $\eta_s$ . Dla stanu równowagi można zapisać:

$$\frac{k_r}{k_o} = \frac{S_{zp}}{S_{mp}} = \eta_S \tag{20}$$

Wstawiając równanie (20) do równań (17)÷(19) i traktując te równania (poszczególne etapy przenoszenia siarki) szeregowo, otrzymujemy:

$$-V_m dS_m = F \cdot k \cdot \left(S_m - \frac{S_z}{\eta_s}\right) \cdot dt , \qquad (21)$$

gdzie:

$$z = \frac{1}{\frac{1}{k_r + \frac{1}{\beta_m} + \frac{1}{\beta_z \cdot \eta_S}}}$$
(22)

Całkowita zmiana liczby moli siarki w objętości metalu - opisana równaniem (21) jest jednocześnie równa zmianie liczby moli siarki w objętości dyspersyjnych cząstek fazy niemetalicznej oraz liczby moli siarki, które wypłynęły z częścią dyspersyjnych cząstek tlenko-siarczków z objętości kąpieli metalowej, co opisuje poniższe równanie:

$$-V_m dS_m = V_z dS_z + P \cdot dS_z \cdot dt \tag{23}$$

Schematycznie proces odsiarczania można przedstawić następująco:

$$V_{m}dS_{m} \xrightarrow{F \cdot k(S_{m} - \frac{1}{\eta_{x}} \cdot S_{x})dt} V_{z}dS_{z} \xrightarrow{P \cdot S_{x} \cdot dt}$$

Otrzymujemy następujące równania:

 zmiana liczby moli siarki w objętości kąpieli metalowej jest równa liczbie moli siarki przeniesionej w objętość dyspersyjnej fazy niemetalicznej

$$V_m \cdot \frac{dS_m}{dt} = F \cdot k \cdot \left(S_m - \frac{S_2}{\eta_S}\right)$$

 zmiana liczby moli siarki w objętości cząstek mikrożużla, będących w kąpieli metalowej, jest równa liczbie moli siarki przeniesionej z kąpieli metalowej pomniejszonej o liczbę moli siarki, która z cząstkami mikrożużla, cząstkami tlenko-siarczków wypłynęła z kąpieli:

$$V_z \cdot \frac{dS_z}{dt} = F \cdot k \cdot \left(S_m - \frac{S_z}{\eta_S}\right) - P \cdot S_z$$
,

co daje układ równań:

$$\frac{dS_m}{dt} = -\frac{F \cdot k}{V_m} \cdot S_m + \frac{F \cdot k}{V_m \cdot \eta_S} \cdot S_z$$

$$\frac{dS_z}{dt} = \frac{F \cdot k}{V_z} \cdot S_m - \frac{F \cdot k}{V_z} \cdot \frac{S_z}{\eta_S} - \frac{P}{V_z} \cdot S_z$$
(24)
(25)

Z równania (24) obliczamy wartość "S, ":

$$S_z = \frac{V_m \eta_S}{Fk} \cdot \frac{dS_m}{dt} + \eta_S \cdot S_m , \qquad (26)$$

a następnie równanie (24) różniczkujemy po zmianie stężeń w czasie:

$$\frac{d^2 S_m}{dt^2} = -\frac{F \cdot k}{V_m} \cdot \frac{dS_m}{dt} + \frac{F \cdot k}{V_m \cdot \eta_S} \cdot \frac{dS_z}{dt}$$
(27)

i obliczamy z niego zmianę stężenia siarki w cząstkach mikrożużla w czasie:

$$\frac{dS_z}{dt} = \frac{V_m \cdot \eta_S}{F \cdot k} \cdot \frac{d^2 S_m}{dt^2} + \eta_S \cdot \frac{dS_m}{dt}$$
(28)

Następnie równania (26) i (28) wstawiamy do równania (25) i otrzymujemy:

$$\frac{d^2 S_m}{dt^2} + \left(\frac{F \cdot k}{V_m} + \frac{F \cdot k}{V_z \cdot \eta_S} + \frac{P}{V_z}\right) \cdot \frac{dS_m}{dt} + \frac{F \cdot k}{V_m} \cdot \frac{P}{V_z} \cdot S_m = 0$$
<sup>(29)</sup>

Równanie (29) jest równaniem różniczkowym liniowym rzędu II o stałych współczynnikach jednorodnych i równaniu charakterystycznym:  $\lambda^2 + p\lambda + q = 0$ . Dla  $\Delta > 0$  równanie ma dwa pierwiastki  $\lambda_1 \neq \lambda_2$ . Całka ogólna ma postać:

$$S_m = C_1 \cdot \exp(\lambda_1 t) + C_2 \cdot \exp(\lambda_2 t) \tag{30}$$

Pierwiastki tego równania są następujące:

$$\lambda_{1,2} = -\frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{F \cdot k}{V_m} + \frac{F \cdot k}{V_z \cdot \eta_S} + \frac{P}{V_z} \pm \sqrt{\left(\frac{F \cdot k}{V_m} + \frac{F \cdot k}{V_z \cdot \eta_S} + \frac{P}{V_z}\right)^2 - 4 \cdot \frac{F \cdot k}{V_m} \cdot \frac{P}{V_z}} \right]$$
(31)

W celu znalezienia stałych całkowania równania (30) przyjęto warunki początkowe:

dla czasu t = 0 
$$S_m = S_{m_0}$$

oraz 
$$\frac{dS_{m_0}}{dt} = -\frac{F \cdot k}{V_m} \cdot S_{m_0} + \frac{F \cdot k}{V_m \cdot \eta_S} \cdot S_z$$

i otrzymano układ równań:

 $C_1 + C_2 = S_{m_0} \tag{32}$ 

$$C_1 \cdot \lambda_1 + C_2 \cdot \lambda_2 = -\frac{F \cdot k}{V_m} \cdot S_{m_0} + \frac{F \cdot k}{V_m \cdot \eta_S} \cdot S_{z_0}$$
(33)

Po rozwiązaniu układu równań (32)-(33) otrzymano wartości stałych:

$$C_1 = S_{m_0} \cdot \frac{\left[\lambda_2 + \left(1 - \frac{1}{\eta_S} \cdot \frac{S_{z_0}}{S_{m_0}}\right) \cdot \left(\frac{F \cdot k}{V_m}\right)\right]}{\lambda_2 - \lambda_1} \tag{34}$$

$$C_2 = -S_{m_0} \cdot \frac{\left[\lambda_1 + \left(1 - \frac{1}{\eta_S} \frac{S_{z_0}}{S_{m_0}}\right) \cdot \left(\frac{F \cdot k}{F_m}\right)\right]}{\lambda_2 - \lambda_1} \tag{35}$$

Równanie (30) pozwala obliczyć stężenie siarki w kąpieli metalowej w dowolnym czasie, w zależności od stężenia początkowego siarki w kąpieli metalowej ( $S_{m_0}$ ), szybkości procesu odsiarczania (k), powierzchni międzyfazowej metal - tlenkowa faza dyspersyjna (F) i objętości wypływających cząstek z kąpieli metalowej, określonej strumieniem objętości (P).

Proces odsiarczania stali wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej składa się z zachodzących kolejno, a po rozpoczęciu reakcji także równocześnie, kilku etapów. Poniżej przedstawiono czasy potrzebne na przebieg poszczególnych etapów:

- 1. Czas na transport siarki z objętości kąpieli metalowej do powierzchni międzyfazowej i reakcję chemiczną tworzenia siarczku wapnia przedstawiono w prezentowanym modelu matematycznym jako:  $\left(\frac{V_m}{F_{ck}}\right)$ , s.
- 2. Czas na transport siarki w głąb cząstek mikrożużla przedstawiono w modelu matematycznym jako:  $\left(\frac{V_z \cdot \eta_S}{F \cdot k}\right)$ , s.
- 3. Czas na wypływanie produktów odsiarczania: tlenko-siarczków, nasiarczonych cząstek mikrożużla, z objętości kąpieli metalowej przedstawiono jako:  $\left(\frac{V_z}{P}\right)$ , s.

Aby proces odsiarczania przebiegał sprawnie i efektywnie, muszą być spełnione warunki gwarantujące wypływanie i wydzielanie nasiarczonych cząstek mikrożużla, tlenko-siarczków, z kąpieli metalowej. Jednym z nich jest odpowiedni czas. Jak się ma czas tego etapu procesu do innych etapów przedstawiono na rys.28. Rysunek 28 jest graficznym rozwiązaniem modelu matematycznego z uwzględnieniem ilorazów czasów poszczególnych etapów procesu, a mianowicie:

• ilorazu czasu potrzebnego na transport siarki z objętości kąpieli metalowej na powierzchnię fazy tlenkowej, cząstek mikrożużla i związanie jej w siarczek do czasu potrzebnego na wypływanie produktów odsiarczania, nasiarczonych cząstek mikrożużla z objętości kapieli metalowej. Iloraz ten oznaczono przez A:

 $A = \frac{\left(\frac{V_m}{F \cdot k}\right)}{\left(\frac{V_z}{P}\right)}$ 

• ilorazu czasu potrzebnego na transport siarki (siarczku wapnia) w głąb powstałych tlenko-siarczków, cząstek mikrożużla do czasu potrzebnego na wypływanie produktów odsiarczania, nasiarczonych cząstek mikrożużla z objętości kąpieli metalowej. Iloraz ten oznaczono przez B:





Sm

Smo

Rys. 28. Zmiana zawartości siarki w stali w zależności od warunków procesu odsiarczania Fig.28. Change of the sulphur content in steel as a function of the conditions of the desulphurizing process

Na odciętej przedstawionego wykresu (rys.28) ujęto wartość ilorazu czasu całego procesu odsiarczania wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej i czasu potrzebnego na transport siarki z objętości kąpieli metalowej do międzyfazowej powierzchni dyspersyjnych cząstek mikrożużla. Natomiast na rzędnej ujęto wartość ilorazu stężenia siarki w kąpieli metalowej do stężenia początkowego.

Jak wynika z przedstawionych krzywych na rys.28, wraz ze wzrostem wartości wszystkich ilorazów spada zawartość siarki w stali (maleje wartość ilorazu zawartości siarki w stali do zawartości początkowej  $S_m/S_{m_0}$ ). Wpływ wartości tych ilorazów nie jest jednakowy. Otrzymano trzy pęki krzywych:

• Krzywe a,b,c,d,e,f,g,h, dla których wartości ilorazu B są mniejsze od jedności, a wartości ilorazu A wahają się od 0.01 do100. Jeśli czas potrzebny na transport siarki w głąb cząstek mikrożużla jest mniejszy od czasu potrzebnego na wypływanie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków, to spadek zawartości siarki w kapieli metalowej jest niewielki ( $S_m/S_{m_0}$  jest niewiele mniejsze od jedności). Stosunkowo najlepsze wyniki (najmniejszą wartość ilorazu  $S_m/S_{m_0}$ ) otrzymano, gdy wartość ilorazu A jest mniejsza od wartości ilorazu B (krzywa "h"), tzn., gdy czas potrzebny na transport siarki z objętości kąpieli metalowej na powierzchnię wysokoreakcyjnych dyspersyjnych cząstek tlenkowych i związanie jej w siarczek jest mniejszy od czasu potrzebnego na transport siarki (siarczku wapnia) w głąb powstałych tlenko-siarczków. Jeśli wartość ilorazu B jest mniejsza od jedności, oznacza to w praktyce, że kąpiel metalowa zostaje stosunkowo szybko odsiarczona przez tlenkową fazę dyspersyjną, ale powstałe cząstki tlenko-siarczków pozostają w objetości kapieli metalowej i końcowy efekt odsiarczania jest niewielki.

• Krzywe i,j,k, dla których wartości ilorazu B są równe jeden, a wartości ilorazu A wahają się od 0.01 do 100, tzn., gdy czas potrzebny na transport siarki (siarczku wapnia) w głąb cząstek mikrożużla jest taki sam, jak czas potrzebny na wypłynięcie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków. Skrócenie czasu potrzebnego na wypływanie i wydzielanie produktów odsiarczania względem czasu potrzebnego na transport siarki w głąb dyspersyjnej fazy niemetalicznej zmniejsza wartość ilorazu  $S_m/S_{m_0}$ , a więc zwiększa efektywność procesu odsiarczania stali wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej.

 Krzywe l,m,n,o,p,r, dla których wartości ilorazu B są większe od jedności, a wartości ilorazu A wahają się od 0.01 do 100, tzn., gdy czas potrzebny na wypływanie i wydzielanie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków, jest mniejszy od czasu potrzebnego na transport siarki z kąpieli metalowej w głąb cząstek mikrożużla. Najlepsze wyniki odsiarczania otrzymuje się, gdy wartości ilorazów A i B są większe od jeden, tzn., gdy czas potrzebny na wypływanie i wydzielanie produktów odsiarczania jest mniejszy od czasu potrzebnego na transport siarki z objętości kąpieli metalowej do powierzchni tlenkowych cząstek i związanie jej w siarczek oraz mniejszy od czasu przechodzenia siarki w głąb cząstek mikrożużla. Wraz ze wzrostem wartości ilorazów A i B maleje wartość ilorazu  $S_m/S_{m_0}$ , a więc rośnie efektywność procesu odsiarczania. Oznacza to w praktyce, że kąpiel metalowa jest odsiarczana przez tlenkowe cząstki dyspersyjne, a nasiarczone cząstki mikrożużla, tlenko-siarczki, usuwane są z kąpieli metalowej.

Czasy na przebieg poszczególnych etapów:

 transport siarki z objętości kąpieli metalowej do powierzchni międzyfazowej, tlenkowych cząstek dyspersyjnych, i reakcja chemiczna,

• transport siarki (siarczku wapnia) w głąb powstałych cząstek tlenko-siarczków,

- wypływanie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków, z kąpieli metalowej są coraz krótsze.
  - 7.5. Porównanie wyników badawczych z opracowanym modelem matematycznym

## 7.5.1. Objętość kąpieli metalowej oraz dyspersyjnej fazy tlenkowej, cząstek mikrożużla

Masa wsadu metalowego (stal 45) wytopów badawczych wynosiła 1000g, a jego objętość  $V_m = 130.29$  cm<sup>3</sup>. Objętość cząstek mikrożużla przyjęto za równą udziałowi objętościowemu tlenkowych wtrąceń niemetalicznych. We wsadzie objętość względna  $V_v$  dyspersyjnych cząstek tlenku glinu (wtrącenia nieodkształcalne plastycznie) wynosiła 0.129% objętości wytopu badawczego, co stanowi 0.168 cm<sup>3</sup>. Po dodaniu do kąpieli metalowej stopu wapnia i powstaniu glinianów wapnia wzrasta powierzchnia i objętość tych cząstek. Z przeprowadzonych badań stereologicznych wynika [80–82], że w stali wytopów badawczych, mimo wypłynięcia części cząstek mikrożużla z kąpieli metalowej , udział objętościowy pozostałych w stali cząstek (wtrąceń nieplastycznych) nie jest mniejszy niż we wsadzie. Do obliczeń przyjęto, że objętość tlenkowej fazy dyspersyjnej, cząstek mikrożużla, jest równa objętości wtrąceń nieplastycznych we wsadzie i wynosi  $V_z = 0,168$  cm<sup>3</sup>.

#### 7.5.2. Powierzchnia reakcji odsiarczania

Przeprowadzone wyliczenia [1] wskazują, że powierzchnia międzyfazowa ciekły metal - produkty odtleniania jest o jeden do dwóch rzędów większa od powierzchni metal wyłożenie ogniotrwałe. Ponadto na tej ostatniej powierzchni proces jest kontrolowany przez dvfuzie reagentów z głębi metalu. W związku z tym należy przyjąć, że w procesie odsiarczania wapniem największe znaczenie ma powierzchnia produktów odtleniania i wtrąceń niemetalicznych, czyli tlenkowej fazy dyspersyjnej w objętości ciekłego metalu. Zgodnie z tym powierzchnię reakcji odsiarczania ograniczono do powierzchni dyspersyjnej fazy tlenkowej, cząstek mikrożużla (wytopy wariantu A - bez żużla absorbującego na powierzchni kąpieli metalowej). Po dodaniu stopu wapnia do stali zawierającej cząstki tlenku glinu powstają gliniany wapnia. Ze względu na równoległy przebieg reakcji tworzenia glinianów wapnia oraz cząstek tlenko-siarczków obliczenie powierzchni, na której zachodzi reakcja odsiarczania, jest praktycznie niemożliwe. Nie jest ona jednak mniejsza od powierzchni wtrąceń tlenku glinu we wsadzie. Do obliczeń przyjęto, że powierzchnia, na której zachodzi reakcja odsiarczania, jest równa powierzchni wtrąceń tlenku glinu znajdujacych się we wsadzie. Z badań stereologicznych współczynnika kształtu wtrąceń niemetalicznych [79-82,90] wynika, że kształt przekroju nieplastycznych (tlenkowych) wtrąceń niemetalicznych we wsadzie zbliżony jest do kształtu koła. Średnia wartość współczynnika kształtu dla tych wtraceń wynosi 0,94 (dla koła  $\zeta = 1$ ). Na tej podstawie przyjęto, że kształt nieplastycznych (tlenkowych) wtrąceń niemetalicznych we wsadzie zbliżony jest do kuli. Do obliczenia powierzchni względnej S, cząstek kulistych we wsadzie skorzystano z zależności [97]:

$$S_{\nu} = 2 \cdot D^2 \cdot N_{\nu} \qquad [mm]$$

Traktując nieplastyczne wtrącenia niemetaliczne jako polidyspersyjny układ kul, skorzystano z równania ujmującego zależność pomiędzy liczbą kul w jednostce objętości  $N_v$ , liczbą ich przekrojów na jednostkę powierzchni szlifu  $N_A$  oraz średnią średnicą cząstek [97]:

$$\overline{D} = \frac{\sum_{j} (N_{V}) \cdot D_{j}}{N_{V}} = \frac{N_{A}}{N_{V}} \qquad [mm] \tag{37}$$

Liczbę cząstek w objętości jednostkowej N<sub>v</sub> obliczono grupując wielkości średnic wg postępu geometrycznego [97]. Przyjęto dla rozkładu średnic D<sub>j</sub> i ich płaskich kołowych przekrojów podział na klasy według malejącego postępu geometrycznego o ilorazie C =  $10^{-0.075} = 0.8414$ . Zatem, jeśli średnica największych cząstek równa się D<sub>1</sub>, to średnica mikrocząstek drugiego układu D<sub>2</sub> = 0.8414 D<sub>1</sub>, trzeciego D<sub>3</sub> = 0.7079 D<sub>1</sub> itd. Odpowiadające tym średnicom liczby kul (cząstek) w jednostce objętości oznaczono  $(N_V)_1; (N_V)_2.....(N_V)_j$ . Przedziały klasowe średnic kołowych przekrojów wynoszą zatem: D<sub>1</sub> ÷ 0.8414 D<sub>1</sub> ; 0.8414 D<sub>1</sub> ÷ 0.7079 D<sub>1</sub>; itd, natomiast odpowiadające im liczby przekrojów kołowych  $(N_A)_1; (N_A)_2.....(N_A)_i$ . Prawdopodobieństwo p<sub>ij</sub> tego, że losowa płaszczyzna szlifu przetnie kulę o średnicy D<sub>1</sub>, można wyrazić następującym równaniem [97]:

$$p_{i,j} = \left[ \left( 1 - C^{2i} \right)^{0.5} - \left( 1 - C^{2i-2} \right)^{0.5} \right], \tag{38}$$

gdzie:

(36)

C - iloraz postępu geometrycznego, według którego pogrupowano kule D, i ich przekroje kołowe,

i - numer klasy przekrojów kołowych.

Dla przyjętego ilorazu postępu geometrycznego C =  $10^{-0.075}$  rozkłady średnic przekrojów kuli oraz prawdopodobieństwa p<sub>u</sub> zestawiono w tabl.7.

Obliczając liczbę cząstek (kul) w objętości jednostkowej  $N_v$  skorzystano z następującego wyrażenia [97]:

$$(N_V)_j = \frac{\sum_j (N_A)_{ij}}{p_{ij}} \cdot \frac{1}{D_j} \qquad [mm^3]$$
(39)

Korzystając z powyższego równania otrzymano ogólne wyrażenie na liczbę mikrocząstek kulistych w jednostce objętości dla układów kul zmniejszających się w postępie geometrycznym o ilorazie  $C = 10^{-0.075}$ :

$$(N_{V})_{j} = \frac{1}{D_{j}} \cdot [1.8504(N_{A})_{i} - 0.5678(N_{A})_{i-1} - 0.1578(N_{A})_{i-2} - 0.0623(N_{A})_{i-3} - 0.0291(N_{A})_{i-4} - 0.0148(N_{A})_{i-5} - 0.0079(N_{A})_{i-6} - 0.0038(N_{A})_{i-7} - 0.0018(N_{A})_{i-8} - 0.0010(N_{A})_{i-9} - 0.0003(N_{A})_{i-10} - 0.0002(N_{A})_{i-11} - 0.0001(N_{A})_{i-12}]$$

$$(40)$$

Największa wielkość cząstki odpowiada j=1 oraz i=j, a i-1, i-2, i-3 .... zmienia się aż do 1, gdzie j - numer wielkości kuli, i - numer przedziału klasowego rozkładu średnic lub przekroju.

 $\label{eq:constraint} \begin{array}{c} Tablica\ 7\\ Rozkład średnic względnych D_j/D_{max} \ , powierzchni względnych A/A_{max} \ oraz\\ prawdopodobieństwa przekrojów kuli pogrupowanych w postępie geometrycznym o ilorazie C = 10^{-0.075} \end{array}$ 

Numer przekrojów i układu kul	Srednica względna przekrojów D/D <sub>max</sub>	Powierzchnia względna przekrojów A/A <sub>m=</sub>	Prawdopodo- bieństwo p <sub>ij</sub> 100%	
1	1,0000 - 0,8414	1,0000 - 0,7079	54,042	
2	0,8414 - 0,7079	0,7079 - 0,5012	16,58	
3	0,7079 - 0,5957	0,5012 - 0,3548	9,697	
4	0,5957 - 0,5012	0,3548 - 0,2512	6,210	
5	0,5012 - 0,4217	0,2512 - 0,1778	4,140	
6	0,4217 - 0,3548	0,1778 - 0,1259	2,820	
7	0,3548 - 0,2985	0,1259 - 0,0891	1,946	
8	0,2985 - 0,2512	0,0891 - 0,0631	1,354	
9	0,2512 - 0,2113	0,0631 - 0,0446	0,947	
10	0,2113 - 0,1778	0,0446 - 0,0316	0,665	
11	0,1778 - 0,1496	0,0316 - 0,0223	0,468	
12	0,1496 - 0,1259	0,0223 - 0,0158	0,330	
13	0,1259 - 0,1059	0,0158 - 0,0112	0,233	

Tablica 8

Rozkład powierzchni przekrojów nieplastycznych wtrąceń niemetalicznych w stali 45 (wytop 0) oraz obliczona liczba cząstek w jednostce objętości

Numer przekrojów i układu kul i = j	Powierzchnia przekrojów A <sub>i</sub> µm <sup>2</sup>	Srednica przekroju D, μm	Liczność przekrojów (N <sub>A</sub> ) <sub>i</sub> , mm <sup>-2</sup>	Liczba cząstek (N <sub>v</sub> ) <sub>j</sub> , mm <sup>-3</sup>
1	66,60 - 47,07	9,2	3	603,39
2	47,07 - 33,32	7,74	1	18,96
3	33,32 - 23,59	6,51	1	124,21
4	23,59 - 16,70	5,46	2	508,35
5	16,70 - 11,82	4,61	4	1291,14
6	11,82 - 8,37	3,88	9	3590,46
7	8,37 - 5,92	3,26	22	10639,08
8	5,92 - 4,19	2,75	36	19043,16
9	4,19 - 2,97	2,31	61	38268,96
10	2,97 - 2,10	1,94	92	66127,68
11	2,10 - 1,49	1,63	104	78340,61
12	1,49 - 1,05	1,37	177	181827,81
13	1,05 - 0,75	1,16	138	112417,16
a contract of the			Σ 650	Σ 512800,91

W tabl.8 przedstawiono powierzchnie przekrojów kulistych, nieodkształcalnych plastycznie cząstek w stali 45 (wytop 0), ich średnice, liczność przekrojów  $N_A$  oraz obliczoną liczbę cząstek w jednostce objętości  $N_v$ .

Korzystając z zależności (37) obliczono średnią średnicę cząstek, która wynosi  $\overline{D}$  = 1,27·10<sup>-3</sup> mm, oraz z równania (36) powierzchnię względną cząstek, która wynosi  $S_v$  = 1,6478 mm<sup>2</sup>-mm<sup>-3</sup>.

Przyjęto, że powierzchnia, na której zachodzi reakcja odsiarczania, jest równa powierzchni wtrąceń tlenku glinu w stali 45 (wytop 0), a więc kulistych, nieodkształcalnych cząstek. Obliczona powierzchnia względna  $S_v$  jest równa powierzchni, na której zachodzi reakcja odsiarczania. Powierzchnia cząstek w objętości kapieli metalowej ( $V_m = 130290$  mm<sup>3</sup>) równa powierzchni, na której zachodzi reakcja odsiarczania, wynosi:

 $F = V_m \cdot S_V = 2146.9 \quad cm^2$ 

7.5.3. Szybkość transportu siarki z kąpieli metalowej do powierzchni międzyfazowej i w głąb cząstek mikrożużla oraz szybkość reakcji heterogenicznej

W opracowanym modelu matematycznym, zgodnie ze wzorem (22), największy wpływ na szybkość procesu - k - ma najwolniejszy etap. Może to być:

• szybkość transportu siarki z kąpieli metalowej do powierzchni międzyfazowej (tlenkowych cząstek dyspersyjnych),  $\beta_m$ .

Współczynnik dyfuzji siarki w ciekłym żelazie w temp.1833÷1943K wynosi  $D_s = 4,9\cdot10^{-5}$  cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> [98] i jest 25-krotnie większy od współczynnika dyfuzji siarki w żużlu, a więc szybkość transportu siarki w metalu jest większa od szybkości transportu siarki w żużlu. Wytopy badawcze prowadzono w piecu indukcyjnym. Mieszanie indukcyjne kapieli metalowej zwiększa szybkość przenoszenia reagentów w objętości ciekłej stali. W związku z tym stwierdza się, że szybkość transportu siarki z kapieli metalowej do powierzchni mędzyfazowej metal - tlenkowa cząstka mikrożużla nie jest etapem najwolniejszym w warunkach prowadzonych wytopów badawczych;

• szybkość reakcji heterogenicznej tworzenia siarczku wapnia - kr.

W publikowanych pracach [99,100] przeprowadzono obliczenia stałej szybkości reakcji heterogenicznej odsiarczania na granicy metal - żużel i otrzymano wartość k =  $(0,81 \div 1,10)\cdot 10^{-3}$  cm s<sup>-1</sup>;

• szybkość transportu siarki w głąb cząstek mikrożużla - β,.

Współczynnik dyfuzji siarki w ciekłym żużlu (50% CaO, 40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 10% SiO<sub>2</sub> ) w temp. 1833K wynosi  $D_s = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [98]. Na podstawie badań stereologicznych wtrąceń niemetalicznych [79,80,90] oraz przeprowadzonych obliczeń średniej średnicy kulistej cząstki stwierdzono, że średni promień wtrącenia nieodkształcalnego w stali 45 wynosi  $r = 0,623 \cdot 10^{-3}$  mm. Ponieważ kształt cząstek tlenku glinu, biorących udział w reakcji tworzenia glinianów wapnia i odsiarczania, zbliżony jest do kuli, grubość warstwy dyfuzyjnej cząstek mikrożużla nie może być większa od promienia tych cząstek, stąd  $\delta_z = 0,623 \cdot 10^{-3}$  mm. Dla tych cząstek mikrożużla szybkość transportu siarki wynosi:

$$\beta_z = \frac{D_S}{\delta_z} = 31.5 \cdot 10^{-3} \quad cm \cdot s^{-1}$$

Szybkość transportu siarki w dyspersyjnej fazie niemetalicznej jest większa od szybkości reakcji heterogenicznej na granicy metal - żużel i w związku z tym nie jest najwolniejszym etapem procesu.

Dodatkowo przeprowadzono obliczenia czasu potrzebnego na nasiarczenie cząstki mikrożużla. Do obliczeń przyjęto, że cząstka mikrożużla - kula o promieniu  $r(R \in <0, r>)$  w chwili t=0 nie zawierała siarki. Dla czasu t>0 na powierzchni kuli R = r utrzymywało się stałe stężenie siarki S<sub>z</sub> >0. Celem prowadzonych obliczeń było wyznaczenie funkcji S<sub>z</sub>(R,t) opisującej proces nasiarczania cząstki mikrożużla. Otrzymano równanie:

$$S_z(R,t) = S_{z_p} + \frac{2 \cdot S_{z_p} \cdot r}{\pi \cdot R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \cdot \sin \frac{n \cdot \pi \cdot R}{r} \exp\left(-\frac{n^2 \cdot \pi^2}{r^2} \cdot D_S \cdot t\right)$$
(41)

Obliczenia dyfuzji siarki w cząstkach mikrożużla przeprowadzono dla różnych promieni tych cząstek, wynoszących  $20 \cdot 10^{-3}$  mm,  $10 \cdot 10^{-3}$  mm,  $5 \cdot 10^{-3}$  mm, a więc dla cząstek o większych promieniach niż średni promień wtrącenia nieplastycznego w stali 45 ( $r_{srednim} = 0,623 \cdot 10^{-3}$  mm). Z przeprowadzonych obliczeń dyfuzji siarki w cząstkach mikrożużla wynika, że czas dyfuzji siarki w cząstce niemetalicznej jest zależny od promienia tej cząstki, a dla cząstki o dużym promieniu (r =  $2 \cdot 10^{-3}$  cm) czas ten wynosi  $0,05 \div 0,3s$  - w zależności od poziomu nasiarczenia cząstki.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdza się, że etapem najwolniejszym w procesie przenoszenia siarki z kąpieli metalowej do fazy żużlowej, w tym dyspersyjnych

cząstek mikrożużla, jest reakcja heterogeniczna odsiarczania na granicy metal - żużel. W związku z tym szybkość całego procesu - k - zgodnie ze wzorem (22) - wynosi:  $k \equiv (0.81 \div 1.10) \cdot 10^{-3} \text{ cm} \text{ s}^{-1}$ .

#### 7.5.4. Podział siarki między dyspersyjne cząstki niemetaliczne i kąpiel metalową

Proces odsiarczania kąpieli metalowej polega na przejściu siarki z metalu do fazy żużlowej i związaniu jej w nim w trwałe, przy wysokich temperaturach, siarczki, nierozpuszczalne w ciekłym żelazie, np. siarczek wapnia. Reakcję tę można zapisać jonowo:

 $[S] + (O^{2-}) = (S^{2-}) + [O]$ (42)

Stała równowagi tej reakcji jest następująca:

$$K_{S} = \frac{a_{(S^{2})}^{-a}a_{[O]}}{a_{[S]}^{-a}(O^{2})}$$
(43)

W praktyce przemysłowej, a także w badaniach laboratoryjnych przebieg odsiarczania ocenia się na podstawie stopnia odsiarczania  $\eta_s$  [101]. Biorąc pod uwagę teorię Flooda, zamiast stałej równowagi K<sub>s</sub> można wprowadzić wielkość równowagową K'<sub>s</sub>:

$$K'_{S} = \frac{X_{(S^{2-})}^{*a}}{X_{(O^{2-})}^{*a}}^{[O]} , \qquad (44)$$

a stopień odsiarczania przedstawić następująco:

$$\eta_{S} = \frac{X_{(S^{2-})}}{[S]} = K'_{S} \cdot \frac{X_{(O^{2-})}}{a_{[O]}} \cdot f_{S}$$
(45)

Wpływ środowisk kationów na proces odsiarczania badali Herasymienko i Speigt [102], ustalając jednocześnie przy temp.  $1873K \pm 50$  zależność stałej K'<sub>s</sub> od zawartości kationów w żużlu:

$$\log K'_{S} = -1.40 \cdot X^{"}_{Ca^{2+}} - 1.90 \cdot X^{"}_{Fe^{2+}} - 2.0 \cdot X^{"}_{Mn^{2+}} - 3.5 \cdot X^{"}_{Mg^{2+}}$$
(46)

Dla hipotetycznych składów chemicznych cząstek mikrozużla przeprowadzono obliczenia stałej  $K_s'$  oraz stopnia odsiarczania stali  $\eta_s$ . Otrzymane wyniki zestawiono w

tabl.9. Wartość stałej K<sub>s</sub>' wynosi dla wytopów badawczych K<sub>s</sub>' = 0,03981, co zgodne jest z wartością doświadczalną otrzymaną przez Sazanowa [103] K<sub>s</sub>' = 0,041.

 $Tablica \ 9 \\ Obliczone stałe \ K_s' \ oraz \ stopnie \ odsiarczania \ metalu \ dla \ tlenkowej \ fazy \ dyspersyjnej, \ cząstek mikrożużla \ o \ różnym \ składzie \ chemicznym$ 

Skład żużla, %			Wartość	Wartość Stopień odsiarczenia metalu ns dla poszczególnych wyt			wytopów		
CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	stałej K's	1	2	3	4	5	6
45,6	49,4	5	0,03981	15,12	12,23	9,99	13,24	10,66	11,48
58,9	36,1	5	0,03981	29,79	24,10	19,68	26,08	21,00	22,62

### 7.5.5. Wypływanie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków, z kąpieli metalowej

Proces wypływania produktów odsiarczania z metalu jest procesem bardzo złożonym i jego opis ilościowy w chwili obecnej nie jest możliwy [1]. Na podstawie prawa Stokesa można jedynie ocenić, jakie czynniki będą wpływały na prędkość wypływania nasiarczonych cząstek mikrożużla.

Prędkość wypływania cząstek o średnim promieniu r = 0,623  $\mu$ m, zgodnie z prawem Stokesa, wynosi ok. 2-10<sup>-6</sup> cm·s<sup>-1</sup> [104] i jest mniejsza od szybkości "k". Jeśli cząstki mikrożużla, dyspersyjnej fazy niemetalicznej, podlegają prawu Stokesa, to etapem limitującym proces odsiarczania jest wypływanie cząstek tlenko-siarczków z kąpieli metalowej.

W opracowanym modelu matematycznym odsiarczania zamiast szybkości wypływania cząstek tlenko-siarczków użyto pojęcia strumienia objętości (P). Aby obliczyć tę wielkość, należy znać objętość nasiarczonych cząstek mikrożużla, które wypłynęły z kapieli metalowej. Z badań stereologicznych [79–82] znany jest udział objętościowy nieplastycznych wtrąceń niemetalicznych w stali 45 przed procesem odsiarczania oraz po procesie. Znając zawartość siarki w stali przed i po procesie odsiarczania określono wielkość:  $P \cdot S_z$ . Przy wytopach prowadzonych bez żużla ilość siarki, która została usunięta z kąpieli z cząstkami tlenko-siarczków, równa jest różnicy pomiędzy początkową i końcową zawartością siarki . Dla wytopów badawczych odsiarczanych stopem CaSiAl szybkość usuwania siarki z kąpieli metalowej podano w tabl.10. Średnia szybkość usuwania siarki P  $S_z$  wynosi 6,6-10<sup>-6</sup> mol·s<sup>-1</sup> (czas procesu 5 min).

W zależności od zawartości siarki w fazie niemetalicznej obliczono wartość strumienia objętości usuwanych cząstek mikrożużla z kapieli metalowej. Obliczenia przeprowadzono dla zawartości siarki w fazie niemetalicznej, wynoszącej:  $0.5 \cdot 10^{-4}$  mol·cm<sup>-3</sup>;  $1 \cdot 10^{-4}$  mol·cm<sup>-3</sup> i  $2.0 \cdot 10^{-4}$ mol·cm<sup>-3</sup>. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabl.10. Dla przeprowadzonych wytopów badawczych wartości strumienia objętości wynoszą  $P = 1.05 \cdot 10^{-3} \div 2.50 \cdot 10^{-2}$  cm·s<sup>-1</sup>.

Tablica 10

Szybkość usuwania siarki oraz strumień objętości usuwanej fazy niemetalicznej z kapieli metalowej w wytopach badawczych odsiarczanych stopem CaSiAl

Numer wytopu	P-S <sub>z</sub> mol·s <sup>-1</sup>	S <sub>z</sub> mol·cm <sup>-3</sup>	P cm <sup>3</sup> ·s <sup>·1</sup>
1	3,1-10-6	5,0.10-4	0,62.10-2
	and the second strength	1,0.10.3	3,10·10 <sup>-3</sup>
	survival of 111 a	1,5.10-3	2,07.10.3
		2,0.10-3	1,55.10-3
2	2,1 10-6	5,0.10-4	0,42.10-2
	address to all the last	1,0.10-3	2,10.10-3
		1,5.10-3	1,40.10-3
		2,0.10-3	1,05.10-3
3	10,4.10-6	5,0.10-4	2,08-10 <sup>-2</sup>
		1,0.10-3	10,40.103
(constraint)	Anima and	1,5.10-3	6,93·10 <sup>·3</sup>
		2,0.10-3	5,20.10-3
4	12,5 10-6	5,0.10-4	2,50.10-2
		1,0.10-3	12,50-10-3
		1,5.10.3	8,33.10-3
1		2,0.10-3	6,25.10-3
5	4,2.10-6	5,0.10-4	8,40.10-3
		1,0.10-3	4,20.10-3
	1.1	1,5.10-3	2,80 10-3
		2,0.10-3	2,10.10-3
6	7,3.10-6	5,0.10-4	1,46.10-2
		1,0.10-3	7,30-10-3
		1,5.10-3	4,87.10-3
		2,0.10 3	3,65.10-3

7.5.6. Odsiarczanie stali wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej - czasy poszczególnych etapów procesu

Na bazie przeprowadzonych wytopów badawczych obliczono następujące wielkości: • objętość kąpieli metalowej: V<sub>m</sub> = 130,29 cm<sup>3</sup>;

- objętość tlenkowej fazy dyspersyjnej: V<sub>z</sub> = 0,168 cm<sup>3</sup>;
- powierzchnię, na której przebiega reakcja odsiarczania: F = 2146,9 cm<sup>2</sup>;
- szybkość procesu przenoszenia siarki z kąpieli metalowej do fazy żużlowej, cząstek mikrożużla: k = (0,81÷1,10)·10<sup>-3</sup> cm·s<sup>-1</sup>;
- strumień objętości usuwanej fazy niemetalicznej, cząstek tlenko-siarczków, z kapieli metalowej: P = (0,10÷2,50)-10<sup>-2</sup> cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>;
- stopień odsiarczania:η<sub>s</sub> = 9,99 ÷ 29,79.

Transport siarki z objętości kąpieli metalowej do powierzchni międzyfazowej, powierzchni cząstek tlenkowych, i związanie jej w siarczek. Czas na zajście tego etapu procesu opisano w przedstawionym modelu matematycznym wzorem:  $\begin{pmatrix} V_m \\ F \cdot k \end{pmatrix}$ , [s]. Dla skrajnych wartości szybkości "k" czas ten wynosi: 55,15 ÷ 74,92 s.

Transport siarki (siarczku wapnia) w gląb cząstek mikrożużla. Czas na przebieg tego etapu określono wzorem:  $\left(\frac{F_s\eta_s}{F_k}\right)$ , [s]. Wartość tego wyrażenia waha się w granicach od 0,71s do 2,88s.

Wypływanie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków. Czas na przebieg tego etapu procesu określono wzorem:  $\left(\frac{V_{a}}{P}\right)$ , [s]; czas ten wynosi od 67,2s do 160s.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdza się, że najwolniejszym etapem procesu odsiarczania stali wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej jest wypływanie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków, lub transport siarki z kąpieli metalowej do powierzchni międzyfazowej (z reakcją chemiczną).

Dla przeprowadzonych wytopów badawczych obliczono wartości ilorazów:  $\frac{t}{\left(\frac{V_m}{F\cdot k}\right)}$ oraz A i B w zależności od szybkości przenoszenia siarki z kąpieli metalowej do fazy żużlowej, tlenkowej fazy dyspersyjnej, "k" oraz składu chemicznego cząstek mikrożużla (podanego w tabl.9). Wyniki przedstawiono w tabl.11.

Z przedstawionych danych wynika, że praktycznie dla wszystkich wytopów badawczych uzyskano wartości ilorazu A większe od jeden (z wyjątkiem wytopu 2). Oznacza to, że czas potrzebny na wypływanie produków odsiarczania, cząstek tlenko-siarczkow, jest mniejszy od czasu potrzebnego na transport siarki z kapieli metalowej do powierzchni międzyfazowej i reakcję tworzenia siarczku. Został tym samym spełniony jeden z warunków głębokiego odsiarczenia stali.

Jednocześnie dla wszystkich przeprowadzonych wytopów badawczych wartość ilorazu B była mniejsza od jeden, na poziomie tysiącznych lub setnych. Oznacza to, że czas potrzebny na wypływanie produktów odsiarczania jest dużo większy od czasu potrzebnego na transport siarki (siarczku wapnia) w głąb cząstek mikrożużla. Przebieg odsiarczania obrazują krzywe "a" i "b" na rys.28.

Zgodnie z opracowanym modelem matematycznym przy  $\frac{t}{\binom{V_m}{F \cdot k}} = 4$  dla A = 1 oraz B = 0,01 wartość ilorazu  $S_m/S_{m_0} = 0,9515$ , a dla A= 10 i B = 0,01 iloraz  $S_m/S_{m_0} = 0,9598$ , co zgodne jest z uzyskanymi wynikami dla wytopów 1,2 i 5 (tabl.11). W wytopach 3,4, i 6 osiągnięto nieco wyższe wartości ilorazu B, tzn. zmniejszyła się różnica pomiędzy czasem potrzebnym na wypłynięcie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków, a czasem potrzebnym na transport siarki w głąb cząstek mikrożużla. Efektem było głębsze odsiarczenie kapieli metalowej (zmniejszenie wartości ilorazu  $S_m/S_{m_0}$ ). W opracowanym modelu matematycznym przy  $\frac{t}{\binom{V_m}{V_m}} = 4$  dla A = 1 oraz B = 0,1 wartość ilorazu  $S_m/S_{m_0} = 0,6697$ , a

dla A = 10 i B = 0.1 iloraz  $S_m/S_{m_0} = 0,6919$ , co zgodne jest z uzyskanymi wynikami dla wytopu 3,4 i 6 (tabl.11).

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń należy stwierdzić, że największy wpływ na odsiarczanie stali wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej ma spełnienie następującego warunku: czas potrzebny na wypływanie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków, musi być krótszy od czasu potrzebnego na transport siarki w głąb cząstek mikrożużla (B >> 1) - rys.28. Opracowany model matematyczny prawidłowo opisuje proces odsiarczania stali wapniem z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej, cząstek mikrożużla.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń należy stwierdzić, że największy wpływ na odsiarczanie stali wapniem z udziałem dyspersyjnej fazy niemetalicznej ma spełnienie następującego warunku: aby czas potrzebny na wypływanie produktów odsiarczania był krótszy od czasu potrzebnego na transport siarki w głąb cząstek mikrożużla (B >> 1) - rys.28.

Opracowany model matematyczny prawidłowo opisuje proces odsiarczania stali wapniem z udziałem dyspersyjnych czastek mikrożużla.

Obliczone wartości ilorazów  $\frac{l}{\left(\frac{V_m}{E_F}\right)}$ , A i B dla wytopów badawczych w

Tablica 11

zależności od składu chemicznego fazy żużlowej i szybkości procesu "k"

Numer wytopu	Odsiarczenie S <sub>m</sub> /S <sub>m0</sub>	Szybkość procesu k cm·s <sup>-t</sup>	Wartości iloczynów			
			$\frac{1}{\left(\frac{V_m}{F \cdot k}\right)}$	A	żużel I	B żużel II
1	0,9062	0,8.10-3	5,44	1,725	0,02156	0,04251
		1,1.10-3	4,00	1,272	0,01579	0,03128
2	0,9375	0,8.10-3	5,44	0,792	0,01181	0,02328
		1,1.10-3	4,00	0,552	0,00870	0,01714
3	0,6875	0,8.10-3	5,44	3,710	0,04779	0,09408
		1,1.10-3	4,00	2,732	0,03516	0,06932
4	0,6250	0,8.10-3	5,44	4,459	0,07614	0,15000
		1,1.10-3	4,00	3,284	0,05595	0,11040
5	0,8750	0,8.10-3	5,44	1,498	0,02060	0,04060
		1,1.10-3	4,00	1,103	0,01520	0,02988
6	0,7812	0,8.10-3	5,44	2,604	0,03855	0,07577
		1,1.10-3	4,00	1,917	0,02850	0,05593

#### 8. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Odsiarczanie stali jest zagadnieniem tak starym, jak jej wytwarzanie i pomimo stosowania coraz to nowych technologii nic nie traci na aktualności. Obecnie procesy odsiarczania stali prowadzone sa najczęściej w kadzi, przy zastosowaniu różnych środków, m.inn. wapnia i magnezu. Pomimo faktu, że iniekcja wapnia do stali rozpowszechnia się na skale produkcyjna, uzyskiwane wyniki są często zaskakujące. Dlatego prowadzone są badania nad wpływem dodatku wapnia, magnezu i innych metali ziem alkalicznych na czystość stali oraz modyfikację występujących wtrąceń niemetalicznych. Znajomość mechanizmu oraz umiejętność modyfikacji wtrąceń do cząstek kompleksowych są ważnym zagadnieniem w nowoczesnej metalurgii.

Przeprowadzone badania doświadczalne i rozważania potwierdziły słuszność przyjętej tezy rozprawy. Na podstawie badań własnych i obliczeń oraz analizy wyników można stwierdzić, że:

1. Badania własne składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych ([76,78,79,90] oraz rozdz. 7.1), dane termodynamiczne oraz przeprowadzone obliczenia ([57,77] oraz rozdz. 7.1) wskazują, że odsiarczanie przy podwyższonym ciśnieniu wapniem stali odtenionej glinem prowadzi do powstawania dyspersyjnych cząstek tlenko-siarczków. Reakcje przebiegają w sposób heterogeniczny z udziałem dyspersyjnej fazy tlenkowej. Rozpuszczony wapń dyfunduje do stałych wtrąceń Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, modyfikując je do glinianów wapniaCA<sub>x</sub>. Wraz ze wzrostem stężenia wapnia w ciekłej stali następuje zmiana CAx, bogatych w glin w kierunku glinianów, bogatych w wapń. Te dyspersyjne cząstki tlenkowe, jako cząstki mikrożużla, reagują z rozpuszczoną w kąpieli metalowej siarką. Reakcje odsiarczania przebiegają na powierzchni cząstek mikrożużla oraz z ich udziałem. Produktami reakcji odsiarczania są czastki tlenko-siarczków, w skład których wchodzi siarczek wapnia.

 Zbudowany model matematyczny opisuje proces odsiarczania stali wapniem, przy podwyższonym ciśnieniu, z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej, bez żużla absorbującego. Model obejmuje następujące etapy:

- przenoszenie siarki z objętości kąpieli metalowej do powierzchni wysokoreakcyjnych dyspersyjnych cząstek tlenkowych, które mogą być traktowane jako cząstki mikrożużla;
- reakcja siarki z tlenkiem wapnia, składnikiem cząstek tlenkowej fazy dyspersyjnej, cząstek mikrożużla; powstawanie tlenko-siarczków;
- przenoszenie siarki (siarczku wapnia) w głąb cząstek mikrożużla;
- wypływanie z kąpieli metalowej nasiarczonych cząstek mikrożużla, cząstek tlenko-siarczków.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że najwolniejszym etapem procesu odsiarczania stali wapniem jest wypływanie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków. Zapewnienie warunków poprawiających, przyspieszających, wypływanie tych produktów ma zasadniczy wpływ na poprawę efektywności odsiarczania. Przeprowadzona weryfikacja zbudowanego modelu z wynikami uzyskanymi z wytopów doświadczalnych pozwala na stwierdzenie, że opracowany model matematyczny prawidłowo opisuje proces odsiarczania stali wapniem z udziałem dyspersyjnej fazy tlenkowej, przy zastosowaniu nadciśnienia nad kąpielą metalową.

3. Iniekcja wapnia lub magnezu, przy podwyższonym ciśnieniu, do stali odtlenionej glinem, powoduje poprawę czystości metalurgicznej stali poprzez:

zmniejszenie zawartości tlenu, fosforu i siarki,

• obniżenie stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi.

Zawartość tlenu w stali rafinowanej metalami ziem alkalicznych zmniejszyła się średnio o 44,1%, fosforu średnio o 18,33%, a stopień odsiarczania wyniósł średnio 47,22%. Wyniki oceny stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi wskazują na obniżenie wskaźnika zanieczyszczenia wszystkimi rodzajami wtrąceń w próbkach stali rafinowanej stopami wapnia lub magnezu. Zmniejszył się udział powierzchniowy występujących wtrąceń, a przede wszystkim wtrąceń dużych, plastycznych (o powierzchni powyżej 188,3  $\mu$ m<sup>2</sup>). Efektem rafinacji stali wapniem lub magnezem było także rozdrobnienie występujących wtrąceń niemetalicznych.

 Pozytywna rola żużla absorbującego na powierzchni ciekłej stali w procesie rafinacji jej wapniem lub magnezem jest bezsporna.

Na podstawie wyników badań własnych stwierdzono, że w obecności żużla absorbującego uzskano 3-krotnie wyższy stopień odsiarczania stali, 1,5-krotnie wyższy stopień odtlenienia oraz znacznie mniejsze zanieczyszczenie stali wtrąceniami niemetalicznymi niż przy rafinacji stali wapniem bez żużla. Stwierdzono ponadto, że w stali rafinowanej bez żużla występują wyższe zawartości wapnia i siarki niż w stali rafinowanej z żużlem. Świadczy to o pochłanianiu przez żużel produktów odsiarczania i odtleniania stali wapniem lub magnezem.

5. Iniekcja stopów wapnia lub magnezu, przy podwyższonym ciśnieniu do stali konstrukcyjnej odltenionej glinem, powoduje zmianę składu chemicznego występujących wtrąceń.

Badania własne składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych ([76,78,79,90] oraz rozdz. 7.3) przeprowadzone przy użyciu mikroskopu skanningowego wykazały, że na skutek iniekcji stopów wapnia lub magnezu do stali konstrukcyjnej najliczniej występujące tlenki glinu, glinokrzemiany i siarczki manganu zostały zastąpione małymi wtrąceniami tlenko-siarczków, o różnej zawartości glinu, siarki, tlenu, manganu oraz wapnia lub magnezu. Nie stwierdzono występowania cząstek tlenku wapnia, siarczku wapnia czy siarczku magnezu.

Identyfikacja wtrąceń przeprowadzona metodą elektrolityczną nie wykazała istotnych różnic w składzie chemicznym wtrąceń w stali przed i po odsiarczaniu wapniem lub magnezem. Metoda elektrolityczna nie pozwala na określenie składu chemicznego poszczególnych wtrąceń.

6. Dodatek wapnia lub magnezu do stali konstrukcyjnej wpływa na zmianę geometrii wtrąceń. Powoduje zmniejszenie liczby wtrąceń plastycznych, ich średnicy  $F_y$ , stopnia wydłużenia  $F_y/F_x$  oraz wskaźnika odkształcalności v. Wpływa również na globularyzację występujących wtrąceń. W stalach z dodatkiemwapnia lub magnezu praktycznie nie spotyka się wtrąceń o wartości współczynnika kształtu  $\zeta = 0,1$  lub 0,2. Znaczne ilości takich wtrąceń zaobserwowano w stali konstrukcyjnej bez dodatku wapnia, czy magnezu.

#### LITERATURA

1. Mamro K.: Odtlenianie stali. "Śląsk", Katowice 1976

- Lu D-Z., Irons G.A., Lu W-K.: Scaninject VI, 6th Int.Conf. on Rafining Process., Lulea, 2-4.06.92, s.239-263
- Kay D.A.R., Subramanian S.V.: Materiały "Second Intarnational Symposium on the Effect and Control of Inclusions and Residuals in Steel", C'M, Toronto, 1986, s.125-143

4. Sponseller D.L., Flinn R.A.: Trans. AIME, 230, 1964, nr 4, s.876-888

5. Ototani T., Katamura Y., Degawa T.: Trans. ISIJ, 1976, nr 16, s.275-282

6. Faulring G.M., Ramalingam S.: Metall. Trans., vol.11B, 1980, s.125-132

7. Kohler M., Engell H. Jane D.: Steel Research., 1985, nr 8, s.414-423

- 8. Nadoff M., Gatellier C.: IRSID Report, June 1985
- 9. Pielet H.M., Bhattacharya D.: Met. Trans.B., vol. 15B, Sept. 1984, s.547-562

 Holappa L.E.K., Ylonen H.Y.A.: Proc.Conf. "Scaninject III", 1985, Sztokholm MEFOS/Jernkontorets, s.1-23 oraz 47

11. Kor G.J.W.: Proc.Int.Symp. "Calcium Treatment", The Institute of Metals, 1988, s.39-44

- 12. Mamro K., Kalicka Z., Kawecka-Cebula E.: Hutnik, 1990, nr 8-9, s.188-191
- 13. Dahi W.: Stahl u.Eisen 97, 1977, nr 8, s.402-409
- 14. Knuppel H., Brotzman K., Forster N.: Stahl u.Eisen, vol.85, 1965, nr 11, s.675-688
- 15. Olette M., Torssell K.: Revue de Metallurgie, vol 66, 1969, nr 12, s.813-822
- 16. Olette M.: Circ.Inf.Techn., 1973, nr 9, s.1921-1970
- 17. Kozakevitch P., Lucas L.D.: Revue de Metallurgie, vol 65, 1968, nr 9, s.589-598
- 18. Kozakevitch P., Olette M.: Revue de Metallurgie, vol.68, 1971, nr 10, s.635-646
- Pickering F.B.: "Some effects of nonmetallic inclusions on the properties of steels", Materiały konferencyjne "Microalloyed Vanadium Steels" - Kraków, Krynica, kwiecień

1990

20. Widdonwson R.: Ironmaking & Steelmaking, 1981, nr 5, s.194-200

21. Weber R.W.: Ironmaking & Steelmaking, 1981, nr 5, s.201-203

22. Gray R.D.: Iron & Steel Engineer, Dec. 1981, s.44-47

 "Secondary steelmaking", Proceedings of conference held by the Metals Society in London, 5-6 May, 1977

24. Scaninject Conf., Lulea, June 1977

88

Stosowanie stali konstrukcyjnych do wytwarzania typowych części maszyn staje się coraz powszechniejsze. Najczęściej stosowaną technologią jest obróbka skrawaniem. Wysokie koszty takiej obróbki, sięgające 30% do 70% ogólnych kosztów wytwarzania [105 -107] są przyczyną przeprowadzania badań w poszukiwaniu obniżenia nakładów finansowych. W dotychczasowych badaniach dotyczących skrawalności stali konstrukcyjnych ustalono, że kluczowe znaczenie w kształtowaniu ostatecznej charakterystyki tych materiałów w procesie obróbki skrawaniem posiadają wtrącenia niemetaliczne. Sposób oddziaływania, zależny od morfologii wtrąceń, nie został dostatecznie wyjaśniony. Przedstawione w literaturze informacje o wpływie wtrąceń niemetalicznych na proces skrawania [108,109] odnoszą się generalnie do składu chemicznego stali, a nie do wyjaśnienia wpływu zmian parametrów miniejszej pracy badania ilościowego opisu wtrąceń z zastosowaniem metalografii ilościowej oraz stereologii są przyczynkiem do dalszych badań nad opracowaniem parametrów charakteryzujących geometrię wtrąceń ważnych dla wskaźników skrawalności.

- 25. "Ladle treatment of carbon steel", McMaster University, Hamilton, Ont., Canada, May 1979
- 26. Courtenay J.H. i inni: Iron & Steel International, August, 1981, s.183-191
- 27. Lis T., Klisiewicz Z., Lukas G.: Hutnik, 56, 1989, nr 3, s.92-96
- 28. Tadashi Ohtabe: Proc. 7th ICVM, Japan, 1982, s.821-878
- 29. Grimm W., Feller J,: Radex-Rdsch., 1/2, 1981, s.455-465
- Tomamoto S., Uemura T., Nashiwa H., Ikeda T., Mori A., Tokuda M.: Sumitomo Metal Industries Ltd., Osaka and Tokyo, Japan, 1975/76
- Usui T., Yamada K., Miyashita Y., Tanabe H., Haumyo M., Taguchi K.: SCANINJECT II, 2nd Int.Conf. on injection Met., Lulea, Sweden, 12-13 June 1980
- 32. Kalla U., Kreutzer H.W., Reichenstein E.: Stahl u.Eisen, 97, 1977, s.382-393
- GuarinoG., Praitonui A., Brazzoduro L., Capriulo R., Totoni A.: La metallurgia italiana, nr 3, 1981, s.101-117
- 34. Guarino G.: La metallurgia italiana, t.76, nr 2, 1984, s.67-88
- 35. Bergman B., Bannenberg N.: Stahl u. Eisen 111, 1991, s.125-131
- Bannenberg N.: 27 Feuerfestcolloquium Aachen, 1994, Stahl u.Eisen Special, Okt.1994, s.17-34
- 37. Haastert H.-P.: Stahl u.Eisen 111, 1991, nr 3, s.103-109
- Buzek Z.: Vorteileden Roheisen-Gegenüber der Stahlschwefelung. In: Roheisenentschwefelung. Almamet GmbH und Vitkovice a.s. Ostrava, 1994
- Knuppel H.: Desoxydation und Vakuumbehandlung des Stahles, Verlag Stahl u.Eisen, Düsseldorf
- 40. Rhomberg A.L.: Desulphurization in Steel Industry, II Int.Seminar on Desulphurization of Pig Iron, 8 June 1995, Cracow
- 41. Lis T.: Odsiarczanie stali, Wyd.SITPH, Katowice 1991
- 42. Miyashita Y., Nishikawa K.: Tetsu to Hagane, 1971, nr 57, s.1969-1975
- 43. Ickovic G.K.: Stal 37, 1977, nr 6, s.504-509
- 44. Kataura J. Oelschla'Gel D .: Stahl u. Eisen, 100, 1980, nr 1, s. 20-30
- 45. Olette M., Gatellier C.: Revue Metallurgie CIT, t.78. 1981, nr 12, s.961-973
- 46. Lis T., Lis S.: Hutnik, 55, 1988, nr 4, s.132-139
- 47. Lis T.: Hutnik, 55, 1988, nr 8-9, s.258-262
- 48. PlockingerE., Wehlster M.: Stahl u.Eisen, 80, 1960, s.659-669

49. KusakawaT., Watanabe Y., Okumura H., Takebe T.: Tetsu to Hagane 60, 1974, s. 45-47 50. Krucinski M., Sroka J.: Hutnik 45, 1978r., nr 7, s.281-285 51. Lis T.: Hutnik, 56, 1989, nr 3, s.96-101 52. Sprawozdanie CPBP 02.08, zad.3.5.3, Katowice 1988 53. Lis T.: Hutnik, 56, 1989, nr 6, s.217-220 54. Bienvenu Y. Fritsch J., Gatellier C., Henry J.M., Olette M.: Rapport IRSID RE 472, 1977, s.1183-1237 55. Presem V., Kmetich D.: Radex Rundschau, 1981, nr 1/2, s.433 56. Sprawozdanie CPBP 02.08, zad.3.5.3, Katowice 1989 57. Lis T.: Archives of Metallurgy, vol.39, 1994, nr 2, s.155-192 58. Boucher C., Carrot L.: Revue Metallurgie CIT, 1986, vol.83, nr 2, s.117-126 59. Lahtinen M., Holappa L.E.K.: Proc.Scaninject cz.I, Lulea, 1989, s.541-555 60. Benesch R., Janowski J., Mamro K.: Metalurgia żelaza - Podstawy fizykochemiczne procesów, Wyd.Śląsk, Katowice 1979 61. Fenzke H-W .: Mikrolegieren von Stahl, VEB, Deutscher Verlag für Grundstoff- industrie, Leipzig, 1984, s.27-47 62. Tahtinen K., Vainola R., Sandholm R.: Ladle Injection-Scanject II, ICIM, 1980, Part I, Article 24 63. AbratisM., Langhammer H.: Radex Rdsch., 1981, nr 1-2, s.436-43 64. Rudnik St.: Wtrącenia niemetaliczne w stopach żelaza. Monografia 65, Pol.Krak., Kraków 1988 65. Luty W .: Stale łożyskowe, WNT, Warszawa 1969 66. Krucinski M., Rzyman E.: Hutnik 41, 1974r., nr 3, s.115-122 67. Lis T.: Hutnik.61, 1994, nr 8/9, s.270-274 68. Pytel St.: Zesz.Nauk.Pol.Krak., Mechanika, z.2-M/1993 69. Rudnik St.: Praca doktorska, Pol.Krak, Kraków 1960 70. Rudnik St., Pytel St.: Hutnik 42, 1975r., nr 2, s.83-85 71. Rudnik St.: Zesz.Nauk. nr 10 Pol.Krak., Kraków 1962 72. McCall J.L., French P.M.: "Metallography as a Quality Control Tool", Plenum Press, New York, 1980, s.1-77 73. Rudnik St.: Jour.Steel Inst., t.204, 1966, s.374-376

 Pytel St.: Materiały IV Int.Conf. "Stereology and Image Analysis in Materials Science", 3-6.10.1994, s.91-96

92

- Holappa L.E.K.; Ylonen H.Y.S.: 5-th Int.Iron a.Steel Congress, Process Technol. Proc., Washington, 6-9.04.1986, sygn.IMZ-49175
- 76. Sprawozdanie CPBP 02.08, zad.3.5.3, Katowice 1990
- 77. Lis T.: Hutnik 60, 1993r., nr 1, s.6-9
- 78. Lis T.: Hutnik, 58, 1991, nr 4, s.129-134
- 79. Lis T., Klisiewicz Z., Kalinowska J.: Hutnik, 59, 1992, nr 3, s.79-84
- Lis T.: "Effect of modification with alkaline earth metals upon the morphological parameters of non-metallic inclusions", 6ECS, Prague 1993
- 81. Lis T.: Acta Stereologica, vol.13, 1994, nr 2, s.343-348
- Lis T.:Materiały IV Int.Conf. "Stereology and Image Analysis in Materials Science", 3-6.10.1994, s.363-368
- 83. Stahlmarkt, 1992, t.42, nr 5, s.14
- Pytel St.: Materiały IV Int.Conf. "Stereology and Image Analysis in Materials Science" 3-6.10.1994, s.397-402
- 85. Kruciński M., Stroma Wł., Nowak A.: Hutnik 39, 1972r., nr 12, s.532-539
- 86. Dodd B., Bai Y.: Academic Press Inc.London LTD, 1987, s.263-290
- Kruciński M., Dziarmagowski M., Michaliszyn M.: Zesz.Nauk.AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, 1976, z.2., s.263-292
- Andronow W.N., Czekin B.W., Niesterenko S.W.:"Żidkije mietałły i szłaki", "Mietałłurgija", Moskwa 1977
- 89. Lis T., Lis S., Gorażdża J.: Hutnik, 57, 1990, nr 8-9, s.182-188
- 90. Sprawozdanie CPBP 02.08, zadanie 3.5.3, Politechnika Śląska, Katowice 1991
- 91. Riboud P.V., Motte J.P.: Mc Master Symposium, Hamilton, Canada, May 1979, s.10-32
- 92. Saxena S.K.: Ironmaking and Steelmaking, 1980, nr 6, s.281-287
- Gaye H., Gatellier C., Nadiff M., RiboudI P.V.: Revue de Metallurgie CIT, Novembre 1987, s.759-771
- Discussion of the Mechanism of Sulphide Shape Control with Ca Addition Presented at the ISIJ Meeting, April 1980
- 95. Riboud P., Olette M.: Circ.Inf.Tech., vol.36, 1979, nr4, s.559-596
- 96. Richter J., Fenzke H-W.: Neue Hütte, 34, 1989, nr 10, s.361-364

- 97. Ryś J.: Metalografia ilościowa, Wyd.AGH, Kraków 1982
- Oeters T.: Kinetik Metallurgischen Vorgänge bei der Stahlherstellung, Verlag Stahleisen, m.b.H., Düsseldorf 1972
- 99. Smirnow N.A., Magibson J.A.: Izw.AN SSSR, Mietałły, 1985, nr 1, s.28-32
- 100. Smirnow N.A., Kudrin W.A.: "Rafinirowanije stali produwkoj paroszkami w pieczi i w kowsze", "Mietałłurgija", Moskwa 1986
- 101. Kruciński M.: Metalurgia stali, skrypt nr 1082, AGH, Kraków 1986
- 102. Herasymenko P., Speight G.R.: Journal of the Iron and Steel Institute, vol.166, 1950, s.230-303
- 103. Sazanow M.P., Szalimow A.G.: Izw.AN SSSR, OTN, Mietałłurgija i gornoje dieło, 1963, nr 1, s.33-40
- 104. Tochowica St.: Wytapianie stali w piecach elektrycznych, Wyd.Śląsk, Katowice 1988 105. Tonshoff H.K., Kaestner W.: Machinability of Steel forgings and their Economic
- Prediction, Proc. of International Conference and Workshop on thge Factors Influening Machining, 12-14 September 1989 Cincinatti, Ohio, USA
- 106.DeArdo A.J., et al: A Better way to Asess Machinability, American Machinist, 5, 1993 107.Tool and Manufacturing Engineers Handbook, vol.1: Machining 1986

108. AppleC.A.: The Relationship between Inclusions and the Machinability of Steel, Report of

Homer Research Laboratories, Bethlehem Steel Corporation, PA, USA 109.Kiessling R.; Lange N.: Non-metallic Inclusions in Steel. The Metal Society, London 1974

### ODSIARCZANIE STALI WAPNIEM I MAGNEZEM Z UDZIAŁEM TLENKOWEJ FAZY DYSPERSYJNEJ

#### Streszczenie

Odsiarczanie stali, również za pomocą metali ziem alkalicznych, jest jednym z procesów zmierzających do podniesienia ogólnej jej czystości przez zmniejszenie zawartości siarki, tlenu, wtrąceń niemetalicznych oraz ograniczenie segregacji siarki. Stopień czystości stali jest pojęciem bardzo szerokim i dotyczy: zawartości szkodliwych składników w stali, niejednorodności chemicznej i fazowej oraz zawartości, postaci, rozmieszczenia, wielkości i rodzaju wtrąceń niemetalicznych.

W części literaturowej pracy przedstawiono rozwój metod odsiarczania, ze szczególnym uwzględnieniem nowoczesnych metod metalurgii pozapiecowej: rafinację stali metalami ziem alkalicznych oraz charakterystykę odkształcalności wtrąceń niemetalicznych.

Do badań własnych wybrano stal konstrukcyjną gat.45, którą odsiarczano stopem CaSiMn, CaSiAl i NiMg przy zastosowaniu nadciśnienia nad kąpielą metalową 1520 hPa. Przeprowadzono badania składu chemicznego stali i wtrąceń niemetalicznych, rozmieszczenia powierzchniowego pierwiastków we wtrąceniach niemetalicznych, analizę ilościową wtrąceń oraz ocenę stopnia zanieczyszczenia stali wtrąceniemi niemetalicznymi. Praca zawiera model matematyczny odsiarczania wapniem stali z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej. Ponadto dokonano oceny wpływu odsiarczania stali stopami wapnia i magnezu na zmianę składu chemicznego, kształtu wtrąceń niemetalicznych oraz na czystość metalurgiczną stali.

Przeprowadzone badania własne pozwoliły na wyjaśnienie procesu udziału dyspersyjnej fazy tlenkowej w procesie rafinacji stali wapniem. Wprowadzany do odtlenionej glinem, ciekłej stali, wapń reaguje z dyspersyjnymi cząstkami tlenku glinu. Tworzą się gliniany wapnia, które jako dyspersyjne cząstki wysokoreakcyjnego żużla reagują z rozpuszczoną siarką. Powstają kompleksowe cząstki tlenko-siarczków. Nie stwierdzono występowania cząstek tlenku lub siarczku wapnia. Przeprowadzone na podstawie opracowanego modelu matematycznego obliczenia wskazują, że etapem limitującym

szybkość procesu odsiarczania z udziałem tlenkowej fazy dyspersyjnej jest wypływanie produktów odsiarczania, cząstek tlenko-siarczków.

Odsiarczanie wapniem lub magnezem stali odtlenionej glinem powoduje poprawę stopnia czystości stali poprzez dalsze obniżenie zawartości tlenu i siarki oraz zmniejszenie stopnia zanieczyszczenia jej wtrąceniami niemetalicznymi. Odsiarczanie stali metalami ziem alkalicznych wpływa również bardzo korzystnie na modyfikację składu chemicznego i kształtu wtrąceń niemetalicznych. Powoduje zmniejszenie udziału powierzchniowego wtrąceń odkształcalnych plastycznie, zmniejszenie stopnia wydłużenia i wskaźnika odkształcalności wtrąceń po przeróbce plastycznej oraz ich globularyzację. Jest to ważne stwierdzenie ze względu na coraz powszechniejsze próby zastosowania stali konstrukcyjnych poprzez obróbkę skrawaniem, do wytwarzania elementów charakteryzujących się jednoosiową symetrią.

A second property of the second property o

a become the bands where the second state of t

#### DESULPHURIZATION OF STEEL WITH CALCIUM AND MAGNESIUM BY OXIDE DISPERSION PHASE

#### Summary

Desulphurization of steel with alkaline earth (calcium and magnesium) is the process which increases the overall steel purity lowering the concentration pf sulphur, oxygen, non-metallic inclusions and limiting sulphur segregation. The degree of steel purity is a very wide idea and refers to: concentration of steel unfavourable components, chemical and phase heterogeneity as well as non-metallic inclusions concentration, type, size and distribution.

The development of desulphurization methods has been presented with the special attention paid to modern secondary metallurgical methods: steel refining with alkaline metals and non-metallic inclusions deformation characteristics. Steel type 45 has been selected for examinations and desulphurized with CaSiMn, CaSiAl and NiMg alloys while 1520 hPa overpressure upon metal bath was applied. Several tests have been performed including steel chemical composition and non-metallic inclusions examinations, surface elements distribution in non-metallic inclusions, quantity analisys of inclusions and assessment of steel purity degre with non-metallic inclusions. The paper presents mathematical model for steel desulphurization with calcium involving oxide dispersion phase. The estimation of steel desulphurization effect with calcium and magnesium upon chemical composition change, non-metallic inclusions shape and steel metallurgical purity has been performed.

Thus it was possible to explain the participation of oxide phase dispersion in the process of calcium steel refining. Once calcium is introduced into liquid steel reduced by aluminium it gets into reaction with disperssed particles of aluminium oxide. Calcium aluminates are formed and as disperssed particles of highly reactive slag get into reaction with dissolved sulphur. Complex oxide-sulphides particles develop. No calcium oxide or calcium sulphide particles have been reported. Calculations based on the worked out mathematical model indicate that the decantation of desulphurization products e.i. sulpho-oxide particles seems to be the limiting stage ot the desulphurization rate accompanied by oxide dispersion.

Calcium or magnesium desulphurizatuon of aluminium reduced steel improves its purity degree since oxygen and sulphur content is lowered and non-metallic inclusions strongly reduced. Steel desulphurization with alkaline metals positively effects the modification of non-metallic inclusions chemical composition and their shape. As the result plastic strained inclusions area fraction decreases, elongation degree and effective strain of inclusions after plastic working is lesser and the globularization occurs.

All the above seems to be of great importance as there are attempts to use constructional machined steel for elements with uniaxial symetry.

Section 1 and the second product of a second product of the sec

An extended to a first second of the second se

#### DÉSULFURATION DE L'ACIER PAR LE CALCIUM ET LE MAGNESIUM AVEC LA PRÉSENCE DE LA DISPERSIVE PHASE D'OXYDE

#### Résumé

Désulfuration de l'acier, aussi à l'aide des éléments alcalino-terreux, c'est un de processuses tendant à la augmentation de sa générale pureté par la diminution du contenu de souffre, d'oxygène, des inclusions non-métaliques et par la réduction de la ségrégation de souffre. Le degré de la pureté d'acier, c'est la notion tres générale et elle concerne: le contenu des éléments nuisibles dans l'acier, la hétérogénéité chimique et de phase de même que le contenu, la forme, la placement, la grandeur et la sorte d'inclusions non-métaliques.

Dans la premiere partie de l'ouvrage, on a presenté l'évolution des méthodes de la désulfuration avec la consideration particulière de modernes méthodes de métallurgie en poche; l'affinage des aciers par les éléments alcalino-terreux et la caractéristique de déformation d'inclusions non-mètaliques.

Pour les recherches propres, on a choisi l'acier de construction de la qualité 45, qui a été désulfuré par un alliage de CaSiMn, CaSiAl et NiMg avec l'application de la superpression 1520 hPa. On a fait des recherches sur la composition chimique de l'acier et des inclusions non-métaliques, de la placement de surface des éléments dans les inclusions non-métaliques, l'analise quantitative des inclusions et l'évaluation de degré d'impureté d'acier par les inclusions non-métaliques. L'ouvrage contient le modèle mathématique de la désulfuration d'acier par calcium avec présence phase d'oxyde dispersive. En plus, on a fait l'évaluation d'influence de désulfuration d'acier par les alliages de calcium et de magnésium sur la changement de la composition chimique, la forme des inclusions non-métaliques et la pureté métallurgique de l'acier.

Les propres recherches réalisées ont permises à l'explication du processus de la participation phase d'oxyde dispersive dans le processus d'affinage l'acier par le calcium. Le calcium qui est introduit dans l'acier liquide avant désoxydée par aluminium, réagit avec les particules dispersives d'oxyde d'aluminium. On se forme l'aluminiat de calcium, qui comme particules dispersives de laitier réagissent avec souffre fondue. On se forme des particules des oxydo-sulfats. On n'a pas constaté la présence des particules d'oxygène ou de sulfat de calcium. Les calcules réalisés en basant sur l'élaboré modèle mathématique indique, que c'est l'écoulement en surface des produits de désulfuration, les particules oxydo-sulfats est l'étap limitant la repidité du processus de désulfuration en présence d'oxyde phase dispersive.

La désulfuration par calcium ou magnésium de l'acier dèsoxydè par aluminium cause l'amélioration de degré de pureté d'acier par la réduction de contenu d'oxygène et souffre en même que la diminution de degré de sa impureté par des inclusions non-métaluques. La désulfuration de l'acier par les éléments alcalino-terreux influe aussi très avantageusement sur la modification de la composition chimique et la forme des inclusions non-métaliques. Il cause la diminution du des inclusions qui peuvent être deformés plastiquement, la diminution de degré d'allongement et d'indicateur de deformation des inclusions après leur transformation plastique en même que leur globularisation. C'est une constation importante à cause de plus en plus populaires essais d'application d'acier de construction, par traitement de la coupe, pour produire des éléments qui se caracterisent de la symétrie à une axe.

BIBLIOTEKA GŁOWNA Politechniki Śląskiej P.3353 /95/49 i.e 1 the same and the set was