

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

P. 3361/99

Andrzej GRUSZCZYK

**ABSORPCJA AZOTU
PRZEZ TOPIONE ŁUKOWO
SPOIWA TYPU Fe-C-Mn**

MECHANIKA

z. 132

**GLIWICE
1999**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
Nr 1420



R 3361/99

Andrzej GRUSZCZYK

**ABSORPCJA AZOTU
PRZEZ TOPIONE ŁUKOWO
SPOIWA TYPU Fe-C-Mn**

CONTENTS

Setting up of symbols	5
1. Introduction	9
2. Equilibrium and kinetics of nitrogen absorption by iron-based liquid alloys	11
2.1. Arcless melting	11
2.1.1. Kinetics of nitrogen absorption, arcless melting	15
2.1.1.1. The effect of surface-active elements and convection of liquid metal	18
2.2. Specific character of nitrogen absorption under arc melting conditions	21
2.2.1. Kinetics of nitrogen absorption, arc melting	28
3. Nitrogen in arc welding processes	33
3.1. Influence of welding parameters on nitrogen content in weld metal	35
4. Purpose and scope of investigation	40
5. Materials used in investigation	43
6. Test stand	44
7. Preliminary tests	47
7.1. Measurement of liquid fillers temperature	47
7.2. Influence of melting method on nitrogen absorption and desorption	48
8. Investigation into kinetics of nitrogen absorption in Fe-C-Mn fillers during melting by GTA method	53
9. Thermodynamic analysis of nitrogen dissolution and deoxidation of iron alloys	63
10. Discussion of investigation results	64
10.1. Preliminary tests	64
10.2. Nitrogen absorption under arc melting conditions	68
10.2.1. Kinetic model of nitrogen absorption under arc melting conditions.....	73
10.2.1.1. Discussion on model of nitrogen absorption	87
11. Conclusions.....	92
References.....	94
Abstracts	100

ZESTAWIENIE SYMBOLI

[N] - równowagowa zawartość azotu w ciekłym metalu, ppm
[N] _o - początkowa zawartość azotu w ciekłym metalu, ppm
[N] _t - zawartość azotu w ciekłym metalu w czasie t, ppm
[N] ⁿ - zawartość azotu w ciekłym metalu, stan nasycenia, ppm
[N] ^R - pseudorównowagowa zawartość azotu w ciekłym metalu, ppm
[N] [*] - równowagowa zawartość azotu w ciekłym metalu w kontakcie z łukiem elektrycznym, ppm
N - azot atomowy, gaz
N _{ads} - atom azotu zaadsorbowany na powierzchni ciekłego metalu
N ⁺ - jon azotu
N* - atom azotu z nadmiarem energii oscylacyjnej
N ₂ - azot cząsteczkowy, gaz
N ₂ * - cząsteczka azotu z nadmiarem energii oscylacyjnej
N ₂ * _{ads} - cząsteczka azotu z nadmiarem energii oscylacyjnej zaadsorbowana na powierzchni ciekłego metalu
M - swobodne miejsce na powierzchni fazy ciekłej
K - stała równowagi
K _N - stała równowagi rozpuszczania azotu zdysocjowanego w fazie gazowej
K _{N₂} - stała równowagi rozpuszczania azotu
K _{N₂} ^{Fe-C} - stała równowagi rozpuszczania azotu w stopie Fe-C
P - ciśnienie, atm
P(N) - ciśnienie cząstkowe azotu atomowego, atm
P(N ⁺) - ciśnienie cząstkowe jonów azotu, atm
P(N*) - ciśnienie cząstkowe atomów azotu z nadmiarem energii oscylacyjnej, atm
P(N ₂) - ciśnienie cząstkowe azotu cząsteczkowego, atm
P(O ₂) - ciśnienie cząstkowe tlenu cząsteczkowego, atm
P(Fe) - ciśnienie cząstkowe par Fe, atm
T - temperatura, K
A, B, C, D, E, F - stałe

x - stopień dysocjacji azotu

f_N^P - współczynnik aktywności azotu w plazmie

a - aktywność

$a(N_2)_P$ - aktywność azotu w plazmie

f_N^i - współczynnik aktywności azotu w stopie dwuskładnikowym Fe-i

e_N^i - pierwszego rzędu parametr wzajemnego oddziaływania azotu ze składnikiem „i”

F - powierzchnia, cm^2

F_a - powierzchnia kontaktu ciekłego metalu z łukiem elektrycznym, cm^2

F_b - powierzchnia kontaktu ciekłego metalu z chłodnym gazem osłonowym, cm^2

V - objętość, cm^3

t - czas, s

k_1 - stała szybkości reakcji I rzędu, cm/s

k_2 - stała szybkości reakcji II rzędu, $cm/s \cdot ppm$

k - pozorna stała szybkości absorpcji

k_0 - stała szybkości absorpcji dla czystej powierzchni

a_i - aktywność zaadsorbowanego składnika „i”

K_i - współczynnik adsorpcji składnika „i”

Θ_i - część powierzchni zajęta przez składnik aktywny powierzchniowo „i”

$1 - \Theta_i$ - część powierzchni wolna od składnika aktywnego powierzchniowo „i”

$1 - \Theta_T$ - część powierzchni wolna od składników aktywnych powierzchniowo

ρ_c - gęstość ciekłego metalu, g/cm^3

v_k - prędkość strumieni konwekcyjnych, cm/s

D_g - współczynnik dyfuzji gazu w ciekłym metalu, cm^2/s

σ - napięcie powierzchniowe ciekłego metalu

X - styczna do granicy faz siła oporu składników aktywnych powierzchniowo

β - współczynnik transportu masy, cm/s

β_a - współczynnik transportu azotu na powierzchni kontaktującej się z łukiem elektrycznym, cm/s

β_b - współczynnik transportu azotu na powierzchni kontaktującej się z chłodnym gazem osłonowym, cm/s

δ - grubość warstwy dyfuzyjnej, cm

s - powierzchnia właściwa, $s = F/V$, $1/cm$

[] - składnik rozpuszczony w ciekłym metalu

() - składnik żużla

g - indeks u dołu symbolu oznaczający fazę gazową

ΔG - energia swobodna Gibbsa, kJ/mol

MMA - spawanie ręczne elektrodami otulonymi

GMA - spawanie w atmosferach gazów ochronnych elektrodą topliwą

GTA - spawanie w atmosferach gazów ochronnych elektrodą nietopliwą

SAW - spawanie łukiem krytym

FCAW - spawanie drutami proszkowymi samoosłonowymi

1. WPROWADZENIE

Rozwój spawania w sposób bardzo ścisły wiąże się z doskonaleniem metod osłony ciekłego metalu przed azotem atmosferycznym. Dotyczy to zwłaszcza łukowych metod spawania, gdzie zawartość azotu w spoinach może wielokrotnie przekraczać wartości wynikające z prawa Sievertsa dla topienia bezłukowego [1-5]. Wpływa to na obniżenie własności plastycznych spoin i pogarsza własności eksploatacyjne konstrukcji spawanych.

Systematyczne badania wpływu azotu na własności spoin stalowych oraz mechanizmów decydujących o pochłanianiu azotu w procesach spawania łukowego rozpoczęto na przełomie lat 60. i 70. Istotny wkład w rozwój wiedzy z tego zakresu miały prowadzone w tym czasie w kraju badania Węgrzyna [6-7]. Złożoność zjawisk zachodzących w realnych procesach spawania nie pozwoliła jednak na jednoznaczne ustalenie czynników decydujących o zawartości azotu w spoinach w oparciu o próby spawania. Nieco głębiej w mechanizmy i kinetykę absorpcji azotu pozwoliły wniknąć próby topienia łukowego w kontrolowanych atmosferach gazowych metodą plazmową lub metodą GTA. Publikowane wyniki tych badań dotyczą najczęściej czystego żelaza lub stopów dwuskładnikowych na osnowie żelaza [8-10]. Uważa się, że jednym z głównych powodów wzmożonej absorpcji azotu są procesy dysocjacji, jonizacji i aktywowania różnych form azotu zachodzące w łuku elektrycznym. Nie ma jednak zgodności, które z wymienionych zjawisk jest najważniejsze. Wyrazem tego są spotykane w literaturze różne warianty zmodyfikowanego prawa Sievertsa uwzględniające oddziaływanie łuku elektrycznego [4]. Wiele kontrowersji budzi również tlen jako czynnik sprzyjający absorpcji azotu w łukowych procesach topienia i spawania. Część badaczy podkreśla rolę tlenku azotu NO ułatwiającego transport azotu z fazy gazowej łuku elektrycznego do ciekłego metalu. Inni uważają, że tlen ogranicza szybkość desorpcji z obszarów ciekłego metalu nie podlegających bezpośrednio oddziaływaniu łuku [2, 4, 11-13].

Nowym impulsem do wzmożenia w ostatnich latach badań nad poprawą jakości spoin stalowych było opracowanie nowoczesnych technologii metalurgicznych i przetwórstwa hutniczego. Pozwalają one na wytwarzanie nowej generacji spawalnych stali konstrukcyjnych o wysokiej wytrzymałości, gwarantowanej odporności na pękanie kruche w złożonych warunkach obciążenia i niskich temperaturach [14]. Z badań dotyczących opracowania nowych materiałów dodatkowych do spawania tych stali wynikają jednoznaczne wnioski, że

jednym z warunków podwyższenia udarności spoin niskowęglowych i niskostopowych jest ograniczenie w nich zawartości azotu [15-17]. Odrębnym zagadnieniem jest wpływ azotu na własności spoin wysokostopowych. Klimpel i współpracownicy [18] wykazali, że istnieje możliwość regulacji zawartości ferrytu delta w stopiwie austenitycznym przez zmianę składu osłony gazowej Ar+N₂ metody GMA. Bardzo ostre ograniczenia co do zawartości azotu w spoinach stawiane są przy spawaniu wysokostopowych stali chromowych [19]. Z drugiej strony w ostatnich latach poszerza się gama stali spawalnych, w których azot jest składnikiem stopowym, np. stale DUPLEX. W tym przypadku pojawił się problem uzyskania spoin o wysokiej (0,2- 0,25%), ściśle kontrolowanej zawartości azotu, zbliżonej do zawartości azotu w spawanych stalach. Decyduje to bowiem o proporcjach składników strukturalnych, własnościach wytrzymałościowych i odporności na korozję spoin [19-21].

Rozwiązanie tych problemów jest możliwe pod warunkiem dogłębnego poznania mechanizmów absorpcji i desorpcji azotu w warunkach spawania łukowego. Dokumenty Komisji II Międzynarodowego Instytutu Spawalnictwa zwracają uwagę na konieczność podjęcia badań kinetyki absorpcji azotu i wyjaśnienia wpływu tlenu na przebieg tych procesów [4, 22].

2. RÓWNOWAGA I KINETYKA ABSORPCJI AZOTU PRZEZ CIEKŁE STOPY NA OSNOWIE ŻELAZA

W rozdziale tym analizowane będą głównie materiały, w których ilość rozpuszczonego azotu i zawartość składników stopowych wykluczają tworzenie azotków w stanie ciekłym. Warunek ten spełniają ciekłe żelazo, niskowęglowe i niskostopowe stale spawalne oraz podstawowe spoiwa do ich łączenia, w tym spoiwa typu Fe-C-Mn [22-23, 26-27]. W analizie rozpuszczania azotu przez ciekłe metale i stopy trzeba wyraźnie wyróżnić łukowe procesy topienia od topienia bezłukowego.

2.1. Topienie bezłukowe

Rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie, stalach niskowęglowych i niskostopowych topionych bez udziału łuku elektrycznego badana była wielokrotnie. Stwierdzono, że azot rozpuszcza się w postaci atomowej, a uzyskane wyniki spełniają wymagania prawa Sievertsa.

$$1/2 N_2 = [N] \quad [N] = K_{N_2} \cdot \sqrt{P(N_2)} \quad (1)$$

Tezę tę potwierdzają dokładne badania Pehlke i Elliota [24], których wyniki, dla czystego Fe w temperaturze 1600°C, przedstawiono na rysunku 1.

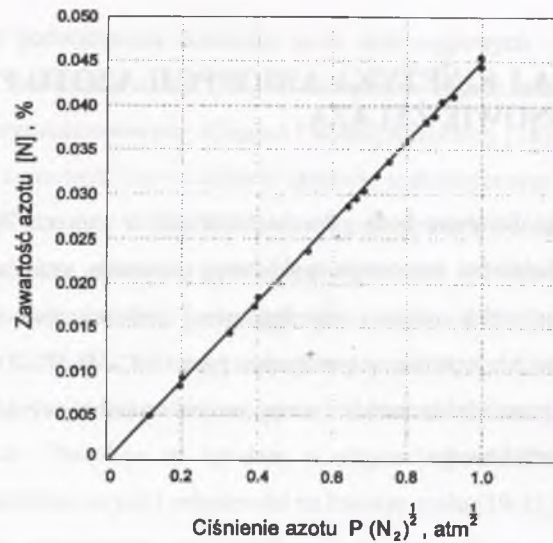
Spotykane w literaturze formuły wiążą najczęściej rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie z temperaturą i ciśnieniem cząstkowym N₂ nad kapielą metalową:

$$\lg [N] = -375/T - 1,154 + 0,5 \lg P(N_2) \quad [24] \quad (2)$$

$$\lg [N] = -850/T - 0,905 + 0,5 \lg P(N_2) \quad [26, 27] \quad (3)$$

Istotne wyniki dotyczące rozpuszczalności azotu w ciekłym żelazie w wysokich temperaturach (1710 - 2600°C) przedstawiono w pracy [28]:

$$\lg [N] = -1050/T - 0,815 + 0,5 \lg (1 - P(Fe)/B) \quad (4)$$



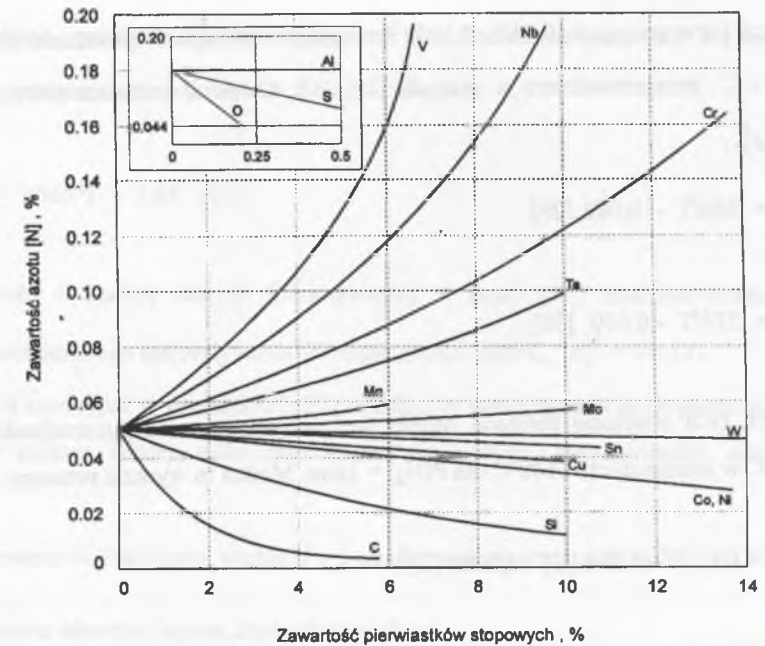
Rys. 1. Rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie w funkcji kwadratowego pierwiastka z $P(N_2)$ w temperaturze 1600 °C [24]

Fig. 1. Solubility of nitrogen in liquid iron as a square root function of $P(N_2)$ at the temperature of 1600 °C [24]

Ostatni człon wyrażenia (4) uwzględnia procesy związane z parowaniem żelaza w wysokich temperaturach, a tym samym obniżenie ciśnienia cząstkowego azotu w obszarze przyległym do granicy fazy ciekłej i gazowej. W temperaturze około 2400°C rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie jest najwyższa [27, 28].

W odróżnieniu od tlenu, który już przy $P(O_2) = 10^{-8}$ atm i temperaturze 1600°C tworzy z Fe tlenki, azot nawet przy $P(N_2) = 1$ atm nie tworzy azotków w ciekłym żelazie [26, 27].

Składniki stopowe oraz zanieczyszczenia wpływają na rozpuszczalność azotu w ciekłych stalach. Wpływ składników stopowych na rozpuszczalność azotu w dwuskładnikowych stopach na osnowie żelaza przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Rozpuszczalność azotu w ciekłych stopach dwuskładnikowych na osnowie żelaza w temperaturze 1600 °C, $P(N_2) = 1$ atm [24]

Fig. 2. Solubility of nitrogen in liquid iron-based binary alloys at the temperature of 1600 °C, $P(N_2) = 1$ atm [24]

Rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie obniża się ze wzrostem zawartości B, C, Co, Cu, Ni, P, S, Si i Sn, a rośnie ze wzrostem Cr, Mn, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W i Zr. Składniki stopowe, które mają większe powinowactwo do azotu niż do żelaza, zwykle podwyższają jego rozpuszczalność. Wyjątek stanowi bor i krzem, chociaż bor zwiększa rozpuszczalność azotu w żelazie w stanie stałym [22-24, 27].

Z punktu widzenia spoiw typu Fe-C-Mn istotne wydaje się bardziej szczegółowe rozpatrzenie wpływu węgla, manganu, tlenu i siarki na rozpuszczalność azotu w stopach na osnowie żelaza. Istnieje zgodność, że węgiel ogranicza rozpuszczalność azotu w stopach Fe-C, spotykane w literaturze rozbieżności dotyczą intensywności jego oddziaływania w tym kierunku. Badania Pehlke i Elliotta [24] ustaliły wartość parametru wzajemnego oddziaływania e_N^C w temperaturze 1600 °C na poziomie 0,25. Wyniki późniejszych badań zestawione w pracy [22] wskazują, że oddziaływanie węgla jest mniej intensywne, wartości

e_N^C mieszczą się w granicach 0,147 - 0,103. Szczegółowe badania rozpuszczalności azotu w stopach Fe-C przeprowadzono w pracach [29, 30]. Ustalono temperaturowe zależności parametru e_N^C :

$$e_N^C = 360/T - 0,089 \quad [29] \quad (5)$$

$$e_N^C = 274/T - 0,060 \quad [30] \quad (6)$$

W badaniach tych uzyskano zbliżone wyniki wpływu węgla na rozpuszczalność azotu w stopach Fe-C w temperaturze 1600°C dla $P(N_2) = 1 \text{ atm}$. Można to wyrazić wzorem:

$$\lg[N] = -1,316 - 0,094 [C] - 0,0088 [C]^2 \quad (7)$$

Wg [30] wpływ temperatury na rozpuszczalność azotu w stopach Fe-C można opisać wyrażeniem:

$$\lg K_{N_2}^{Fe-C} = -293/T - 1,16 - \{(274/T - 0,06) \cdot [C] + (-13/T + 0,017) \cdot [C]^2\} \quad (8)$$

Mangan tworzy z żelazem idealny roztwór, wykazuje wyższe powinowactwo do azotu niż Fe. Podwyższa rozpuszczalność azotu w stopach Fe-Mn. Spotykane w literaturze wartości wzajemnego oddziaływania e_N^{Mn} w temperaturze 1600°C najczęściej mieszczą się w granicach od 0,025 do 0,017 [22]. Wpływ temperatury na parametr e_N^{Mn} wyrazić można następująco:

$$e_N^{Mn} = -73/T + 0,022 \quad [31] \quad (9)$$

$$e_N^{Mn} = -133,8/T + 0,035 \quad [32] \quad (10)$$

Sprzeczne dane dotyczące wpływu tlenu na rozpuszczalność azotu w żelazie wynikają prawdopodobnie z faktu, że tlen bardzo intensywnie wpływa na kinetykę absorpcji azotu. Wcześniejsze badania [24] (rys. 2) sugerowały, że tlen obniża rozpuszczalność azotu w

ciekłym żelazie i parametr e_N^O jest większy od zera. Późniejsze prace [33, 34] wykazały, że tlen wzmacnia rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie.

$$e_N^O = 2565/T - 1,64 \quad [33] \quad (11)$$

W oparciu o analizę danych literaturowych w pracy [27] ustalono średnią wartość parametru wzajemnego oddziaływania w temperaturze 1600°C, $e_N^O = -0,191$.

Z danych zawartych w pracach [22, 27] wynika, że siarka ogranicza rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie. Istnieją duże rozbieżności co do oceny intensywności oddziaływania siarki.

Prezentowane w literaturze wartości e_N^S mieszczą się w granicach 0,007 do 0,026.

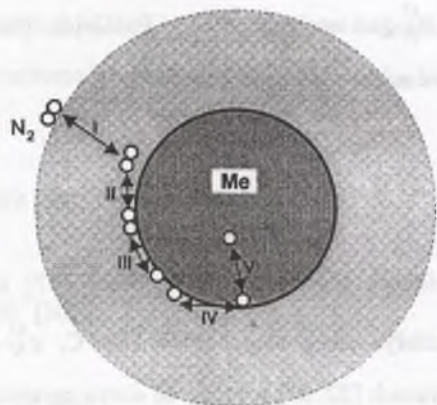
2.1.1. Kinetyka absorpcji azotu, topienie bezłukowe

Zagadnienia związane z absorpcją azotu przez ciekłe żelazo i stopy Fe znacznie lepiej poznane są od strony termodynamicznej (równowagi) niż kinetyki tego procesu. Wyznaczenie parametrów termodynamicznych nie wymaga wnikania w mechanizmy zachodzących zjawisk i są one niezależne od skali zachodzącego procesu. Możliwe jest więc w dość szerokim zakresie porównywanie wyników różnych badań.

W zakres badań kinetyki heterogenicznych reakcji metalurgicznych wchodzi zwykle ustalenie limitującego ogniwa procesu, wyznaczenie ilościowych parametrów tego etapu (stałe szybkości reakcji, współczynniki przenikania masy itp.) oraz wyjaśnienie mechanizmów reakcji.

Absorpcję azotu przez ciekły metal można podzielić na 5 elementarnych etapów (rys. 3) [35]:

- I - transport molekuł azotu z fazy gazowej do granicy fazy gaz - metal (dyfuzja zewnętrzna),
- II - adsorpcja molekuł azotu na powierzchni ciekłego metalu,
- III - dysocjacja zaadsorbowanych molekuł azotu,
- IV - przejście zaadsorbowanych atomów azotu do roztworu,
- V - transport rozpuszczonego azotu w fazie ciekłej (dyfuzja wewnętrzna).



Rys. 3. Mechanizm absorpcji/desorpcji azotu przez ciekłe metale [35]

Fig. 3. Mechanism of nitrogen absorption/desorption by liquid metals [35]

Czasem łączy się etapy II, III i IV w jeden mechanizm chemiczno-adsorpcyjny, a etapy I i V nazywa się dyfuzyjnymi [26, 27, 36-38]. Z badań wynika, że gdy absorpcja azotu jest reakcją I rzędu względem zawartości azotu w metalu, czynnikiem limitującym jej przebieg jest dyfuzja azotu w fazie ciekłej (etap V) [26, 36-38] lub wg [35] etap IV. Wtedy kinetykę procesu można opisać równaniem różniczkowym:

$$\frac{d[N]_t}{dt} = k_1 \cdot \frac{F}{V} ([N] - [N]_t) \quad (12)$$

którego rozwiązanie jest następujące:

$$\ln \frac{[N] - [N]_t}{[N] - [N]_0} = k_1 \left(\frac{F}{V} \right) \cdot t \quad (13)$$

Pozostałe etapy absorpcji azotu przez ciekłe metale rozpatruje się jako reakcje II rzędu:

$$\frac{d[N]_t}{d[t]} = k_2 \cdot \frac{F}{V} ([N]^2 - [N]_t^2) \quad (14)$$

zatem:

$$\frac{1}{2[N]} \left\{ \ln \left(\frac{[N] + [N]_t}{[N] - [N]_t} \right) + \ln \left(\frac{[N] - [N]_0}{[N] + [N]_0} \right) \right\} = k_2 \left(\frac{F}{V} \right) \cdot t \quad (15)$$

W sytuacji tej czynnikiem limitującym przebieg absorpcji azotu może być dyfuzja zewnętrzna (etap I), adsorpcja N_2 na powierzchni ciekłego metalu (etap II) lub dysocjacja N_2 (etap III). Wg [38] etapy chemiczno-adsorpcyjne (II, III i IV) są reakcjami II rzędu względem zawartości azotu w metalu. Rząd i stałe szybkości reakcji określa się przez wprowadzenie wyników badań kinetyki procesu do równań (13) i (15). Liniowa zależność lewej strony równania (13) od czasu t wskazuje, że proces jest reakcją I rzędu, natomiast liniowa zależność od t lewej strony równania (15) wskazuje, że proces jest reakcją II rzędu.

Badania kinetyki absorpcji i desorpcji azotu przez ciekłe żelazo i jego stopy prowadzone są intensywnie od lat sześćdziesiątych. Wyniki pierwszych prac wskazywały, że absorpcja azotu przez ciekłe żelazo jest reakcją I rzędu względem zawartości azotu w metalu, a limitującym ogniwem procesu jest transport rozpuszczonego azotu w fazie ciekłej. Późniejsze prace [36, 37, 39-43] wykazały, że składniki aktywne powierzchniowo: tlen, siarka, tellur, selen istotnie obniżają stałe szybkości reakcji absorpcji i desorpcji. Potwierdzono jednocześnie, że dla czystego żelaza niezależnie od intensywności mieszania ciekłego metalu czynnikiem limitującym absorpcję azotu jest dyfuzja wewnętrzna (reakcja I rzędu). Szybkość absorpcji azotu przez stopy Fe z podwyższoną zawartością tlenu i siarki jest natomiast reakcją II rzędu, a prawdopodobnym ogniwem limitującym proces jest dysocjacja N_2 na granicy faz lub adsorpcja molekuł azotu [36, 37, 39-43]. Wg [44] usuwanie azotu z czystego żelaza limitowane jest jednocześnie reakcją desorpcji z granicy fazy ciekłej i gazowej oraz transportem masy w warstwie dyfuzyjnej ciekłego metalu. Nie ma więc zgody co do mechanizmów limitujących procesy absorpcji i desorpcji azotu, mimo że przedmiotem badań są zwykle czyste metale lub stopy dwuskładnikowe o określonej ilości składników stopowych i zanieczyszczeń.

2.1.1.1. Wpływ składników aktywnych powierzchniowo i konwekcji ciekłego metalu

Pierwsze próby wyjaśnienia wpływu składników aktywnych powierzchniowo na reakcje gaz-ciekły metal zakładały istnienie na powierzchni rozdziału warstewki tlenków ograniczających dyfuzję azotu. Wg [28, 45] szybkość dyfuzji azotu w ciekłym żużlu jest co najmniej o rząd niższa niż w ciekłym metalu. Późniejsze badania wykazały, że tlen i siarka przy zawartościach znacznie niższych niż te, które są niezbędne do wytworzenia warstwy tlenków lub siarczków, wyraźnie obniżają szybkość absorpcji i desorpcji azotu. Punktem wyjścia do formułowania hipotez wyjaśniających to zjawisko jest wysoka aktywność powierzchniowa tlenu, siarki, telluru i selenu.

Belton [46] do opisu wpływu składników aktywnych powierzchniowo na stałą szybkości reakcji absorpcji zaproponował proste wyrażenie:

$$k = k_0 (1 - \Theta_i) \quad (16)$$

Założył, że reakcje mogą zachodzić tylko w miejscach wolnych od składników aktywnych powierzchniowo, to znaczy, że stała szybkości reakcji k jest równa zero przy kompletnym wypełnieniu granicy faz i rośnie w miarę powiększania się powierzchni wolnej od składników aktywnych powierzchniowo. Dla idealnej izotermi Langmuira:

$$\frac{\Theta_i}{1 - \Theta_i} = K_i \cdot a_i \quad (17)$$

stąd

$$k = \frac{k_0}{(1 + K_i a_i)} \quad (18)$$

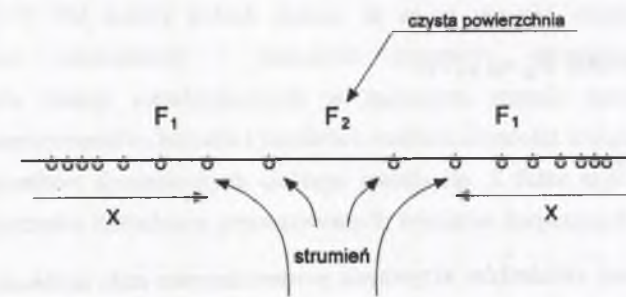
Współczynniki adsorpcji K_i wyznacza się w oparciu o znajomość napięcia powierzchniowego ciekłego metalu i formuły wyprowadzone z równania adsorpcji Gibbsa.

Wg [47] stała szybkości absorpcji azotu przez ciekłe żelazo, uwzględniająca oddziaływanie siarki i tlenu, może być wyrażona formułą:

$$k = 1,6 \cdot 10^{-5} \left(\frac{1}{1 + 300 \cdot a_o + 130 \cdot a_s} \right) \quad (19)$$

Przyjęte przez Beltona założenia nie zostały w pełni potwierdzone eksperymentalnie [51]. O dużej złożoności procesów absorpcji azotu świadczy również fakt, że cytowane w literaturze graniczne zawartości składników aktywnych powierzchniowo, przy których zmienia się mechanizm limitujący absorpcję azotu przez ciekłe stopy Fe-O i Fe-S z dyfuzyjnego na chemiczno-adsorpcyjny, mieszczą się w bardzo szerokich granicach, od $[O] \leq 0,06-0,07$ [48], $[O] \leq 0,04$ [39], $[O] \leq 0,005-0,009$ [49] do $[O] + [S] \leq 0,015$ [42, 50].

Inną koncepcję uwzględnienia oddziaływania składników aktywnych powierzchniowo na kinetykę reakcji gaz-ciekły metal z udziałem warunków hydrodynamicznych przedstawiono w pracy [51]. W proponowanym modelu założono, że strumienie ciekłego metalu mogą chwilowo i lokalnie odsuwać składniki aktywne powierzchniowo z powierzchni ciekłego metalu umożliwiając dostęp składników z całej objętości kąpieli do granicy faz (rys. 4).



Rys. 4. Mechanizm „czyszczenia” powierzchni cieczy przez strumienie konwekcji [51]:

- F_1 - powierzchnia pokryta składnikami aktywnymi powierzchniowo,
 - F_2 - powierzchnia czysta,
 - X - styczna do granicy faz siła oporu składników aktywnych powierzchniowo
- Fig. 4. Mechanism of "cleaning" of liquid surface by convection fluxes [51]:
- F_1 - surface covered with surface-active elements,
 - F_2 - fine surface,
 - X - force of resistance of surface-active elements, tangent to the interface

Dla czystych metali i stopów poddanych mieszaniu stałą szybkości reakcji k można wyrazić formułą Levicha:

$$k = v_k^{3/2} \cdot \rho_c^{1/2} \cdot \sigma^{-1/2} \cdot D_g^{1/2} \quad (20)$$

Z uwzględnieniem oddziaływania składników aktywnych powierzchniowo wg [51]:

$$k = v_k^{3/2} \rho_c^{1/2} D_g^{1/2} \left(\frac{\sigma \cdot (\sigma + X)}{(\sigma + X) - X \cdot \Theta_i} \right)^{-1/2} \quad (21)$$

gdzie X jest styczną do granicy faz siłą oporu składników aktywnych powierzchniowo (rys. 4).

Dla czystych metali i stopów bez składników aktywnych powierzchniowo $\Theta_i \rightarrow 0$, $X \rightarrow 0$, wyrażenie (21) przyjmuje postać formuły (20). Dla metali i stopów zawierających znaczne ilości składników aktywnych powierzchniowo $X \gg 0$; wtedy:

$$k = D_g^{1/2} \cdot v_k^{3/2} \cdot \rho_c^{1/2} \cdot \sigma^{-1/2} \cdot \sqrt{1 - \Theta_i} \quad (22)$$

zakładając stałe wartości D_g , v_k , ρ_c i σ :

$$k = A \cdot \sqrt{1 - \Theta_i} \quad (23)$$

Przy dużej zawartości składników aktywnych powierzchniowo stała szybkości reakcji k jest więc proporcjonalna do kwadratowego pierwiastka z części powierzchni wolnej od składników aktywnych powierzchniowo. Zostało to potwierdzone analizą wcześniej publikowanych danych dotyczących wpływu składników aktywnych powierzchniowo na kinetykę reakcji gaz-metal [51].

Richardson [52] i Mukai [53, 54] doszli do wniosku, że czynnikiem wzmagającym transport masy przez granicę fazy ciekłej i gazowej może być efekt Marangoni. Wydaje się to tezą słuszną, bowiem zjawisko to ma charakter powierzchniowy i jego skutki lokalizują się głównie w obszarze przyległym do granicy faz. Efekt Marangoni wynika z gradientów napięcia powierzchniowego ciekłego metalu, co może być wywołane różnicami temperatury, stężeń składników aktywnych powierzchniowo i potencjału elektrycznego [50]. W pracy [44] analizowano procesy desorpcji azotu z ciekłej stali. Stwierdzono wzrost szybkości desorpcji w sytuacji, gdy na część powierzchni ciekłej kąpieli kierowany był strumień wodoru. Wyjaśniono to pojawieniem się konwekcji Marangoni w wyniku różnic stężenia tlenu zaadsorbowanego na powierzchni stali. Trzeba jednak zwrócić uwagę na fakt, że w wyniku reakcji wodoru z tlenem zmniejszyła się ogólna ilość tlenu zaadsorbowanego na powierzchni,

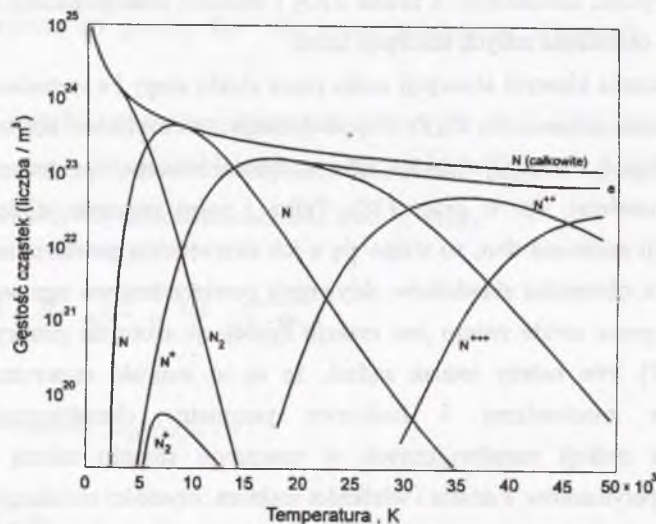
co ma wpływ na stałe desorpcji azotu. Bardziej szczegółowe badania wpływu efektu Marangoni na absorpcję azotu przez czyste żelazo przeprowadzono w pracy [50]. Występowanie efektu Marangoni wywołane gradientem stężenia składników aktywnych powierzchniowo potwierdzone zostało bezpośrednio przez pomiary ruchu powierzchni ciekłego Fe z użyciem znaczników z tlenku ZrO_2 i techniki radiograficznej oraz pomiarów pośrednich przez określenie stałych absorpcji azotu.

Najnowsze badania kinetyki absorpcji azotu przez ciekłe stopy Fe metodami izotopowymi wykazały, że dodatki stopowe Cr, Ti, Zr, V podwyższają stałe szybkości absorpcji azotu. Przy niskich zawartościach tlenu $[O] < 0,015\%$ stałe szybkości absorpcji są znacznie wyższe niż prezentowane wcześniej, np. w pracy [38]. Tellur i selen znacznie silniej wpływają na kinetykę absorpcji azotu niż tlen, co wiąże się z ich aktywnością powierzchniową. Sugeruje się również, że w obecności składników aktywnych powierzchniowo ogniwem limitującym absorpcję azotu przez ciekłe żelazo jest reakcja dysocjacji azotu na granicy fazy ciekłej i gazowej [56, 57]. Nie należy jednak sądzić, że są to wnioski ostateczne, bo ustalone eksperymentalnie mechanizmy i ilościowe parametry charakteryzujące kinetykę heterogenicznych reakcji metalurgicznych w znacznym stopniu zależą od warunków prowadzenia eksperymentów, kształtu i wielkości reaktora, czystości metalurgicznej badanych materiałów, warunków dynamicznych ciekłego metalu itp. Z faktu tego wynikają również dość duże rozbieżności dotychczas prezentowanych wyników dotyczących kinetyki absorpcji azotu.

2.2. Specyfika absorpcji azotu w warunkach topienia łukowego

Wysokie, znacznie odbiegające od prawa Sievertsa zawartości azotu stwierdzone w warunkach spawania i topienia łukowego są wynikiem specyficznych własności fizykochemicznych układu ciekły metal - plazma łuku elektrycznego. Metal nagrzewa się drogą konwekcji, promieniowania oraz w wyniku bombardowania elektronowego płamek anodowych i jonowego płamek katodowych. W sytuacji tej na granicy faz gaz-metal pojawiają się oddziaływania cieplne, elektryczne i wywołane różnicami stężeń. Gdy katoda jest roztopiony metal, pole elektryczne może w istotny sposób podwyższyć absorpcję z atmosfery łuku. W procesach spawania i topienia łukowego może zachodzić chemiczne rozpuszczanie gazów przez ciekły metal anody i chemiczno - elektryczne rozpuszczanie gazów przez metal katody. W przypadku chemicznego rozpuszczania gazów jego zawartość w metalu określa się w oparciu o prawa termodynamiki i kinetyki chemicznej [26, 27, 45, 65].

Panuje zgodność, że podstawową przyczyną wzmożonej absorpcji azotu są procesy dysocjacji, jonizacji i aktywowania różnych form azotu zachodzące w łuku elektrycznym (rys. 5) [4, 10, 57-61]. Do tej pory nie opracowano jednak jednolitego modelu absorpcji w warunkach oddziaływania plazmy niskotemperaturowej.



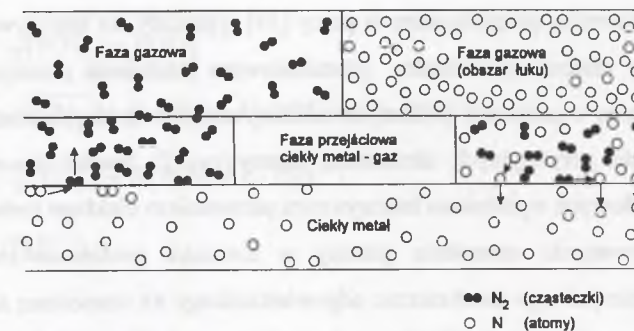
Rys. 5. Wpływ temperatury na zakres procesów dysocjacji i jonizacji w plazmie azotowej, $P(N_2) = 1 \text{ atm}$ [4]

Fig. 5. The effect of temperature on the range of dissociation and ionization processes in nitrogen plasma, $P(N_2) = 1 \text{ atm}$ [4]

Wg [10, 12, 60, 62, 63] dominującym czynnikiem wzmożonej absorpcji azotu z łuku elektrycznego jest reakcja (24) przebiegająca w następujący sposób:



Schematyczny model rozpuszczania azotu podczas topienia łukowego, zakładający dominację reakcji (24), przedstawiono na rysunku 6.

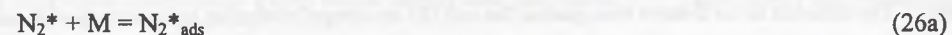


Rys. 6. Model absorpcji azotu w warunkach topienia łukowego [12]

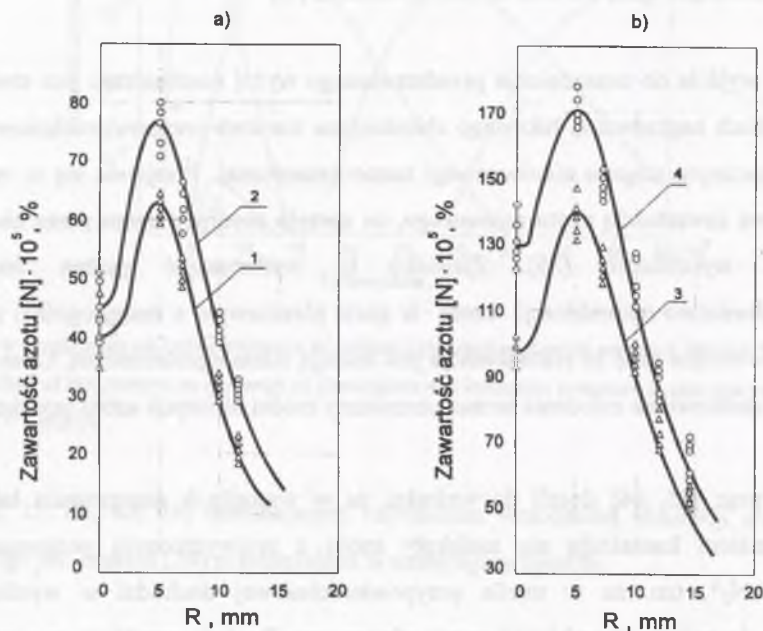
Fig. 6. Model of nitrogen absorption under arc melting conditions [12]

Punktem wyjścia do uzasadnienia przedstawionego wyżej mechanizmu jest stwierdzenie, że w warunkach nagrzewania łukowego chłodniejsza warstwa przypowierzchniowa stanowi plazmę o znacznym stopniu nierównowagi termodynamicznej. Przejawia się to wyższą niż równowagowa zawartością azotu atomowego, co sprzyja absorpcji azotu przez ciekły metal zgodnie z wyrażeniem (25). Zjawisko to wytłumaczyć można faktem, że prawdopodobieństwo rekombinacji azotu w gazie plazmowym o małej ogólnej zawartości azotu jest niewielkie oraz że rekombinacja jest reakcją silnie egzotermiczną. Opracowany w oparciu o przedstawione założenia termodynamiczny model absorpcji azotu przedstawiono w pracy [60].

Autorzy prac [55, 64] doszli do wniosku, że w warunkach nagrzewania łukowego z ciekłym metalem kontaktują się molekuły azotu z podwyższonym poziomem energii wibracyjnej N_2^* , tzn. że w strefie przypowierzchniowej dochodzi w wyniku spadku temperatury do pełnej rekombinacji azotu atomowego. Reakcja przebiega w następującym porządku:



Wyniki eksperymentów przedstawione w pracy [59] wykazały, że intensywność absorpcji azotu znacznie się zmienia w kierunku promieniowym strumienia plazmy. Stwierdzono niższe poziomy azotu w próbkach poddanych oddziaływaniu centralnych obszarów (plamek anodowych) i części peryferyjnych strumienia plazmy (rys. 7). Spadek zawartości azotu w strefie plamek anodowych wyjaśniono intensywnym parowaniem ciekłego metalu. W sytuacji dużego niezrównoważenia strumienia plazmy w kierunku promieniowym wydaje się niemożliwe ustalenie jednego mechanizmu odpowiedzialnego za wzmożoną absorpcję azotu w warunkach topienia i spawania łukowego.



Rys. 7. Wpływ odległości od osi strumienia plazmy (R) na absorpcję azotu przez ciekłą miedź (a) i nikiel (b), $P(N_2) = 15,53$ Pa (krzywe 1 i 3), $P(N_2) = 22,7$ Pa (krzywe 2 i 4) [59]

Fig. 7. The influence of the distance from plasma flux axis (R) on nitrogen absorption in liquid copper (a) and nickel (b), $P(N_2) = 15,53$ (curves 1 and 3), $P(N_2) = 22,7$ Pa (curves 2 and 4) [59]

Proponowane są również reakcje absorpcji azotu uwzględniające oddziaływanie innych niż N i N_2^* form azotu zawartych w strumieniu niskotemperaturowej plazmy spawalniczego łuku elektrycznego. Przejawem tego są spotykane w literaturze modyfikacje prawa Sievertsa [4]:

$$[N] = K \cdot \sqrt{[P(N_2) + P(N)]^{1+x}} \quad (27)$$

$$[N] = A \cdot \sqrt{P(N_2)} + B \cdot P(N) + C \cdot P(N^*) + D \cdot P(N^+) \quad (28)$$

$$[N] = A \cdot \sqrt{P(N_2)} + B \cdot P(N) + C \cdot P(N^+) \quad (29)$$

$$[N] = A \cdot P(N^+) \quad (30)$$

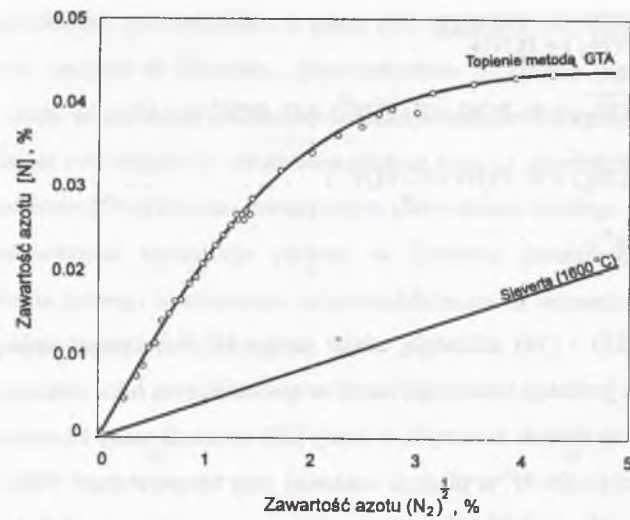
Wyrażenia (28), (29) i (30) zakładają udział jonów N^+ w rozpuszczaniu azotu w metalu katody. Możliwość jonizacji termicznej azotu w spawalniczym łuku elektrycznym jest jednak ograniczona. Według danych zawartych w pracy [28] stosunek sumy koncentracji cząstek N_2 i atomów N do ilości jonów N^+ w plazmie azotowej przy temperaturach 5000 i 6500 K wynosi odpowiednio $0,5 \cdot 10^5$ i $0,38 \cdot 10^4$, a stosunek koncentracji jonów Fe^+ do jonów azotu w spawalniczym łuku elektrycznym jest równy około 10^6 .

W pracy [61] przedstawiono metodę i wyznaczono aktywność azotu w indukcyjnej plazmie hel - azot w oparciu o pomiary rozpuszczalności azotu w tantalumie i niobie w temperaturze 2243 K. Współczynnik aktywności azotu:

$$f_N^P = a(N_2)_p / P(N_2) \quad (31)$$

kształtował się na poziomie 9,5 dla tantalumie i 10,8 dla niobu. Aktywność azotu w plazmie była więc około 10 razy większa od ciśnienia cząstkowego azotu w gazie zasilającym plazmotron.

Przy niskich ciśnieniach cząstkowych azotu w atmosferze jarzącego się łuku elektrycznego lub strumienia plazmy zależność zawartości azotu w topionym metalu od $P(N_2)^{1/2}$ jest bardzo bliska liniowej. Spełnione jest więc prawo Sievertsa, ale przy znacznie wyższych wartościach współczynnika proporcjonalności niż stała równowagi K_{N_2} przy topieniu bezłukowym (rys. 8). Przy wyższych ciśnieniach $P(N_2)$ układ osiąga stan nasycenia $[N]^n$ objawiający się wrzeniem ciekłego metalu i zawartość azotu nie zmienia się ze wzrostem ciśnienia cząstkowego azotu w fazie gazowej. Progowe wartości $[N]^n$ zależą w dużym stopniu od składu chemicznego topionego materiału, sposobu topienia (plazma, łuk elektryczny), składu i ciśnienia ogólnego atmosfery, w której odbywa się topienie. Przy topieniu plazmowym czystego żelaza wartości $[N]^n$ kształtują się na poziomie 0,1% [65]. Przy topieniu żelaza Armco metodą GTA w atmosferze argonu poziom nasycenia osiągnął wartość ok. 0,0430% (rys. 8) [5].



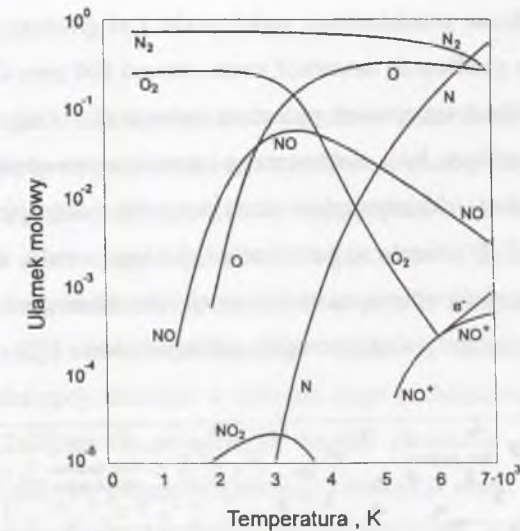
Rys. 8. Zawartość azotu w żelazie Armco w funkcji kwadratowego pierwiastka z ciśnienia cząstkowego azotu w gazie osłonowym przy topieniu bezłukowym i łukowym metodą GTA [5]

Fig. 8. Nitrogen content in Armco iron as a square root function of nitrogen partial pressure in shielding gas in arcless and GTA melting [5]

Dokładne określenie maksymalnych zawartości azotu w próbkach topionych łukowo i plazmowo jest trudne ze względu na intensywne wrzenie ciekłego metalu i wydzielanie się azotu w formie pęcherzyków. Fakt ten oraz nie usystematyzowane warunki prowadzenia eksperymentów wpływają na duży rozrzut wartości $[N]^n$ spotykanych w literaturze.

Na wartość współczynnika proporcjonalności azotu dla stałych warunków topienia i tych samych topionych materiałów istotnie wpływa masa topionych próbek oraz rodzaj gazu ochronnego, w którym odbywa się topienie. Najszybciej poziom nasycenia osiągają małe próbki topione w atmosferze argonu. Topienie plazmowe w atmosferze helu obniża zarówno poziomy $[N]^n$, jak i współczynniki proporcjonalności rozpuszczania azotu [66].

W przeciwieństwie do topienia bezłukowego w procesach spawania i topienia łukowego tlen sprzyja absorpcji azotu przez ciekłe metale i stopy. W części prac [4, 6, 7, 67-69] podkreśla się rolę tworzącego się w łuku elektrycznym tlenku azotu NO, ułatwiającego transport azotu z fazy gazowej do ciekłej. Przedstawiony na rys. 9 równowagowy skład powietrza w wysokich temperaturach wskazuje, że tlenki NO w maksymalnym stężeniu występują w temperaturze ok. 3000 K, tzn. w peryferyjnych obszarach łuku i w pobliżu



Rys. 9. Równowagowy skład powietrza w zakresie temperatur plazmy niskotemperaturowej [69]

Fig. 9. Equilibrium air composition in the low-temperature plasma range [69]

chłodnej powierzchni jeziora spawalniczego. W chłodniejszych obszarach przyległych do powierzchni ciekłego metalu NO dysocjuje z wydzielaniem atomów tlenu i azotu.

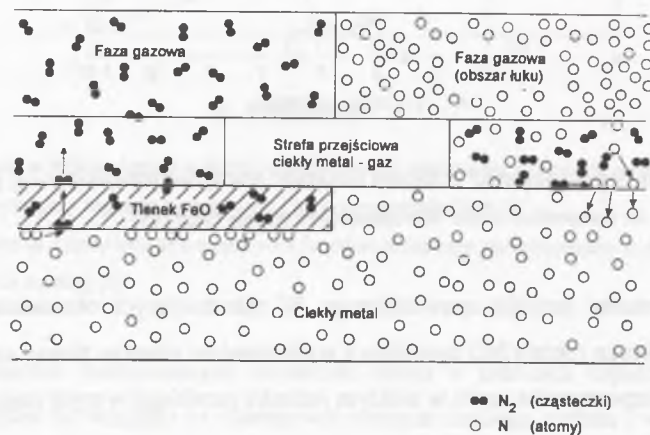
Wg [7, 67] rozpuszczanie azotu w ciekłym jeziorze przebiega w myśl reakcji:



W ciekłym metalu wzrasta jednocześnie zawartość tlenu i azotu.

Inne podejście, wyjaśniające rolę tlenu jako czynnika podwyższającego zawartość azotu w układach Fe-O spawanych i topionych łukowo, przedstawiono w pracach [12, 13, 77]. Proponowane modele absorpcji zakładają, że ostateczna zawartość azotu w układach Fe-O jest wynikiem ustalenia się dynamicznej równowagi między ilością azotu absorbowanego i wydzielanego z ciekłego metalu. Na rysunku 10 przedstawiono schematyczny model rozpuszczania azotu w stopach Fe z tlenem. Zakłada on, że proces absorpcji według reakcji (24), zachodzi głównie na powierzchni pozbawionej tlenków FeO, kontaktującej się z łukiem elektrycznym. Procesy desorpcji azotu zachodzą w obszarach nie kontaktujących się bezpośrednio z łukiem elektrycznym. W przypadku gdy zawartość tlenu przekroczy 200 ppm, na powierzchni tej tworzy się ciekła warstwa FeO ograniczająca desorpcję azotu [12].

W pracy [13] potwierdzono przedstawiony wyżej model i za graniczny poziom tlenu w Fe, powyżej którego rośnie gwałtownie zawartość azotu, uznano 800 ppm O₂. Rolę tlenków FeO w absorpcji azotu potwierdzają również pośrednio badania [2, 4, 12, 68]. Stwierdzono, że wodór zawarty w atmosferze łuku elektrycznego ogranicza zawartość azotu w topionym metalu. Lancaster tłumaczy oddziaływanie wodoru w sposób następujący. Przede wszystkim wodór redukuje tlenki FeO zawarte na powierzchni ciekłego metalu, a tym samym ułatwia desorpcję azotu. Jednocześnie wpływa na wywołane efektem Marangoni procesy konwekcji w jeziorce spawalniczym, co sprzyja odazotowaniu ciekłego jeziorka [70].



Rys. 10. Model absorpcji azotu w warunkach topienia łukowego dla układu Fe-O [12]

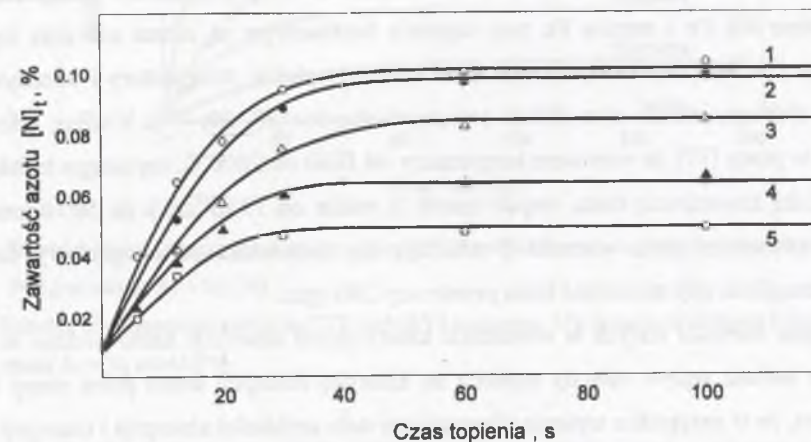
Fig. 10. Model of nitrogen absorption under arc melting conditions for Fe-O system [12]

2.2.1. Kinetyka absorpcji azotu, topienie łukowe

Prezentowane do tej pory wyniki badań kinetyki absorpcji azotu w większości dotyczą eksperymentów prowadzonych w warunkach bliższych łukowym procesom stalowniczym niż spawaniu. Wiąże się to zwykle z topieniem większych mas metalu w piecach plazmowych. W oparciu o te badania można stwierdzić, że absorpcja azotu przez ciekłe żelazo topione plazmowo kontrolowana jest transportem gazu w fazie ciekłej, to znaczy jest reakcją I rzędu i o jej przebiegu decydują procesy zachodzące w warstwie dyfuzyjnej. W procesie topienia ciekły metal podlega intensywnemu mieszaniu, a szybkość absorpcji azotu określona jest gradientem stężenia reagenta i równoważnym stałej szybkości reakcji współczynnikiem transportu masy β [65, 66, 71, 75].

$$\beta = D_g / \delta \quad (33)$$

Na powierzchni kąpieli ciekłego metalu wyróżniono dwie strefy: absorpcji, tzn. część powierzchni kontaktującą się bezpośrednio ze strumieniem plazmy lub łukiem elektrycznym i pozostałą część powierzchni kąpieli o niższej temperaturze - strefę desorpcji [72]. Przy niskich zawartościach azotu w topionym metalu w początkowej fazie topienia pochłanianie azotu zachodzi zarówno w strefie absorpcji, jak i desorpcji. Po osiągnięciu przez ciekły metal stężenia azotu wyższego od równowagowego względem chłodniejszego gazu (strefa desorpcji) w strefie absorpcji zachodzi w dalszym ciągu pochłanianie, a w strefie desorpcji wydzielanie azotu. Założone w powyższym modelu strumienie azotu pochłanianego i wydzielanego są wypadkową procesów absorpcji i desorpcji azotu, które mogą zachodzić jednocześnie w poszczególnych analizowanych strefach. Gdy ilość azotu pochłanianego zrówna się z ilością azotu wydzielanego kąpieli osiąga stan pseudorównowagi i zawartość azotu pozostaje na niezmiennym poziomie. Przebieg typowych krzywych kinetycznych absorpcji azotu z plazmy przez próbki żelaza o masie 7 g topionych przy różnych wartościach $P(N_2)$ przedstawiono na rysunku 11 [73].



Rys. 11. Kinetyka absorpcji azotu przez topione plazmowo próbki Fe o masie 7 g dla:

- 1 - $P(N_2) = 0,4$ atm, 2 - $P(N_2) = 0,1$ atm, 3 - $P(N_2) = 0,06$ atm,
4 - $P(N_2) = 0,02$ atm, 5 - $P(N_2) = 0,01$ atm [73]

Fig. 11. Kinetics of nitrogen absorption by plasma arc molten Fe specimens, 7g in mass, for:

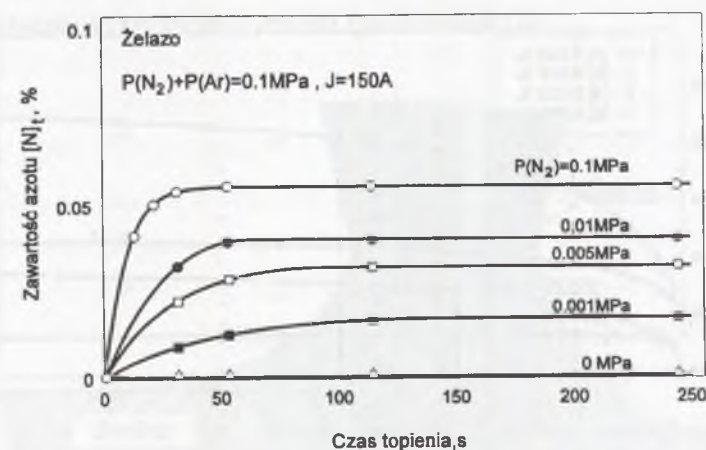
- 1 - $P(N_2) = 0,4$ atm, 2 - $P(N_2) = 0,1$ atm, 3 - $P(N_2) = 0,06$ atm,
4 - $P(N_2) = 0,02$ atm, 5 - $P(N_2) = 0,01$ atm [73]

Na przebieg krzywych absorpcji azotu duży wpływ wywiera również stosunek ogólnej powierzchni kąpieli metalowej do powierzchni strefy absorpcji. Ze wzrostem powierzchni ciekłej kąpieli przy niezmiennych pozostałych parametrach topienia poziom równowagowy azotu obniża się [65]. Obszerne badania kinetyki absorpcji i desorpcji azotu przez topione plazmowo żelazo Armco przedstawiono w pracy Katza i Kinga [10]. Stwierdzono, że w warunkach prowadzonych eksperymentów (masa topionego metalu ok. 10 kg) II rzędu stała szybkości reakcji desorpcji jest proporcjonalna do $(1 - \Theta_T)^2$ i że jest znacznie niższa niż przy topieniu indukcyjnym. Potwierdzono natomiast wcześniejsze ustalenia dotyczące absorpcji azotu, tzn. że ogniwem limitującym absorpcję jest transport masy w fazie ciekłej. Stała szybkości absorpcji azotu (równoważna współczynnikowi transportu masy) w fazie ciekłej rosła ze wzrostem ilości składników aktywnych powierzchniowo i zmieniała się w zakresie od 0,0156 do 0,0492 cm/s. W analizie wyników pracy [10] nie uwzględniono jednak stosunku powierzchni absorpcji do ogólnej powierzchni kąpieli, co nie pozwala na wyciąganie zbyt daleko idących wniosków odnośnie do mechanizmów absorpcji i precyzyjne wyznaczenie bezwzględnych wartości stałych szybkości reakcji. Wady tej pozbawione są badania przedstawione w pracy [66]. Próbki o masie 250 g topiono w piecu plazmowym przy różnych wartościach $P(N_2)$. Wartości współczynników transportu masy w strefie absorpcji (aktywnej) zmieniały się w zakresie od 0,052 do 0,041 cm/s. Wartości współczynników transportu azotu β wyznaczone dla Fe i stopów Fe przy topieniu bezłukowym są niższe niż przy topieniu plazmowym i w znacznym stopniu zależą od metody topienia, temperatury i intensywności mieszania ciekłego metalu oraz składu topionych stopów [27, 39, 74]. Według informacji zawartych w pracy [27] ze wzrostem temperatury od 1680 do 2000°C, topionego indukcyjnie żelaza z niską zawartością tlenu, współczynnik β rośnie od $13 \cdot 10^{-3}$ cm/s do $50 \cdot 10^{-3}$ cm/s. Ze wzrostem zawartości tlenu wartości β obniżają się niezależnie od temperatury ciekłego metalu, szczególnie gdy zawartość tlenu przekroczy 200 ppm.

Nieco inne wartości stałych w równaniach kinetycznych absorpcji azotu podano w pracy [76], gdzie badano wpływ metody topienia na kinetykę absorpcji azotu przez stopy Fe-Cr. Stwierdzono, że w przypadku topienia plazmowego stałe szybkości absorpcji i desorpcji azotu są o dwa rzędy wyższe od stałych topienia indukcyjnego i o cztery rzędy wyższe od stałych topienia oporowego bez wymuszonego mieszania ciekłego metalu. Wskazuje to na bardzo duży wpływ konwekcji ciekłego metalu na absorpcję azotu.

Panuje zgodność, że tlen i inne składniki aktywne powierzchniowo w procesie topienia plazmowego żelaza podwyższają szybkość absorpcji i poziom pseudorównowagowy azotu oraz obniżają szybkość desorpcji azotu [10, 66, 75].

Zbliżone wyniki badań kinetyki absorpcji azotu uzyskano przy topieniu łukowym metodą GTA. Prezentowane do tej pory wyniki tych badań nie wnikają jednak szczegółowo w mechanizmy i czynniki limitujące przebieg absorpcji oraz nie podają bezwzględnych wartości stałych szybkości absorpcji azotu. Kinetyczne krzywe absorpcji azotu przez ciekłe Fe z łuku elektrycznego metody GTA mają zbliżony przebieg do krzywych uzyskanych przy topieniu plazmowym (rys. 11), uzyskuje się jednak znacznie niższe zawartości pseudorównowagowe azotu [5, 78]. Na rysunku 12 przedstawiono zależność zawartości azotu w próbkach Fe o masie 19 g topionych metodą GTA w atmosferze Ar + N₂.



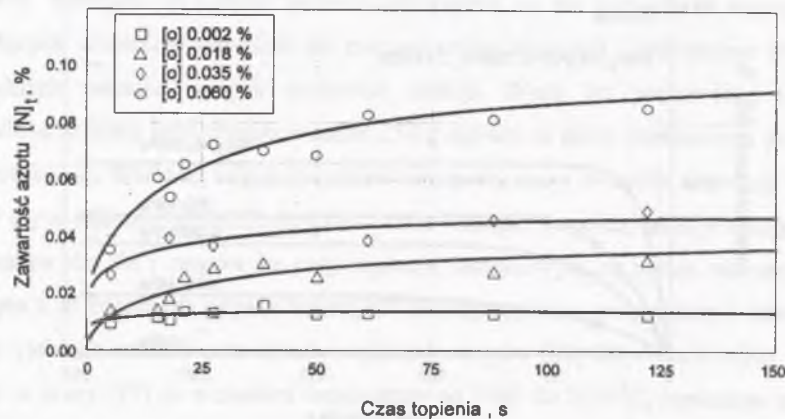
Rys. 12. Kinetyka absorpcji azotu przez topione metodą GTA próbki Fe o masie 19 g przy różnych wartościach $P(N_2)$ w osłonie Ar + N₂ [78]

Fig. 12. Kinetics of nitrogen absorption by GTA molten Fe specimens, 19g in mass, at different $P(N_2)$ values under Ar + N₂ shield [78]

Przy topieniu żelaza w atmosferze czystego azotu pod ciśnieniem 1 atm pseudorównowagowa zawartość azotu nie przekroczyła 600 ppm. Topiona w tych samych warunkach stal austenityczna osiągnęła zawartość azotu równą ok. 3000 ppm. W warunkach prowadzonych prób nie stwierdzono istotnego wpływu masy topionych próbek w zakresie 5 - 19 g, prądu łuku GTA w zakresie 100 - 200 A i ilości przepływających gazów Ar + 10%N₂ i N₂ w zakresie 5 - 12 ml/s na zawartość azotu w próbkach czystego Fe [78]. Nieco inne

zdanie na temat wpływu prądu łuku metody GTA na równowagową zawartość azotu w czystym Fe przedstawiono w pracy [5], wykazano ponadto, że ze wzrostem długości łuku rośnie zawartość azotu.

Podobnie jak przy topieniu plazmowym duży wpływ na kinetykę absorpcji azotu z łuku elektrycznego metody GTA wywiera tlen i inne składniki aktywne powierzchniowo [12, 13]. Udo i Ohno [12] stwierdzili, że w przypadku stopu Fe-O o zawartości 260 ppm tlenu topienie w atmosferze Ar + 1% N₂ prowadzi do wzrostu zawartości azotu do poziomu ok. 650 ppm. Przy topieniu metodą GTA czystego żelaza tej zawartości azotu nie udało się uzyskać nawet przy P(N₂) = 1 atm (rys. 12). Wpływ zawartości tlenu na kinetykę absorpcji azotu przez stopy Fe-O topione metodą GTA w atmosferze Ar + 0,4%N₂ przy masie próbek ok. 1 g badano również w pracy [13]. Wyniki przedstawiono na rysunku 13.



Rys. 13. Wpływ zawartości tlenu w żelazie Armco na kinetykę absorpcji azotu, topienie metodą GTA, atmosfera Ar + 0,4 N₂, masa próbek 1 g [13]

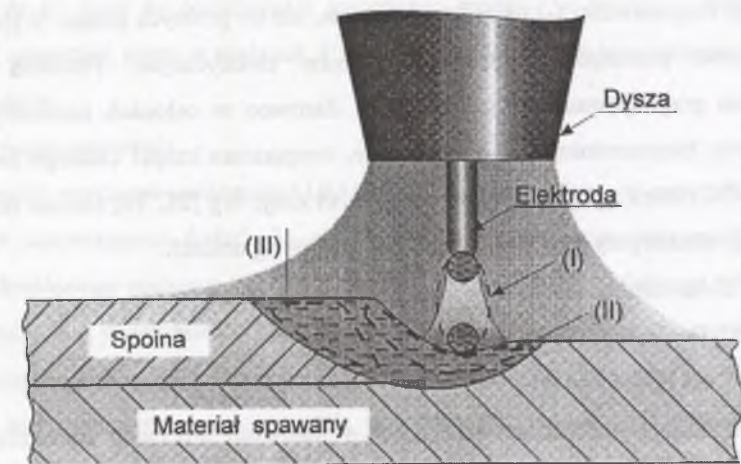
Fig. 13. The influence of oxygen content in Armco iron on kinetics of nitrogen absorption in GTA melting under Ar + 0,4 N₂ shield, specimens mass - 1g [13]

W pracach [5, 13] przedstawiono kinetyczny model absorpcji azotu przez żelazo topione metodą GTA. Podobnie jak w koncepcji przedstawionej w pracy [72] założono, że zawartość azotu w topionej próbce jest wynikiem pochłaniania azotu w strefie absorpcji i wydzielania z pozostałej powierzchni próbki. Szczegóły wymienionego modelu i sposób wyznaczenia stałych odbiegają jednak od ogólnych zasad kinetyki procesów heterogenicznych. Uniemożliwia to porównanie uzyskanych wyników z rezultatami innych badań.

3. AZOT W PROCESACH SPAWANIA ŁUKOWEGO

Specyficzne warunki topienia w łukowych procesach spawania (bardzo wysoka temperatura ciekłego metalu, oddziaływanie zdysocjowanej i zjonizowanej atmosfery łuku elektrycznego) w istotny sposób wpływają na kierunek i kinetykę reakcji metalurgicznych zachodzących w ciekłym metalu. Wg [79] w procesie spawania łukowego elektrodą topliwą wyodrębnić należy trzy wyraźnie różniące się etapy reakcji metalurgicznych (rys. 14):

- w czasie tworzenia i przejścia kropli ciekłego metalu do jeziora spawalniczego (I),
- w czasie mieszania spoiwa z podłożem spawanym (część wysokotemperaturowa jeziora spawalniczego) (II),
- w czasie chłodzenia i krystalizacji jeziora spawalniczego (III).



Rys. 14. Etapy reakcji metalurgicznych spawania łukowego [79]:

- I - reakcje w czasie tworzenia i przejścia kropli do jeziora spawalniczego,
- II - reakcje w wysokotemperaturowej części jeziora spawalniczego,
- III - reakcje w strefie chłodzenia i krystalizacji jeziora spawalniczego

Fig. 14. Stages of metallurgical reactions in arc welding [79]:

- I – reactions during drop formation and its transfer into welding pool,
- II – reactions in high-temperature part of welding pool,
- III – reactions in the zone of cooling and crystallization of welding pool

W każdym z wymienionych etapów zakres i przebiegi reakcji metalurgicznych są inne i odbiegają w sposób zdecydowany od warunków topienia procesu stalowniczego zarówno tradycyjnego, jak i łukowego. Dotyczy to zwłaszcza etapu kropli ciekłego metalu, gdzie intensywnemu nagrzewaniu niewielkich porcji spoiwa towarzyszą znaczne gradienty temperatury i intensywna konwekcja ciekłego metalu. W analizie reakcji metalurgicznych spawania należałoby się posługiwać wartościami temperatur reagujących faz na powierzchni ich rozdziału. Jednakże biorąc pod uwagę intensywność konwekcji składników reakcji można przyjąć średnie wartości temperatury faz ciekłych i gazowych. Obszerne zestawienie wyników pomiarów temperatury jeziora spawalniczego i kropli ciekłego metalu dla różnych metod i warunków spawania przedstawiono w pracy [28]. Średnia temperatura kropli ciekłego metalu metody GMA w znacznym stopniu zależy od składu gazów ochronnych, biegunowości i prądu spawania. Przy spawaniu w osłonie gazów neutralnych i ich mieszaninach z azotem, z biegunowością (+) na elektrodzie, ilość ciepła zawarta w kropli rosła w miarę wzrostu prądu spawania, przy biegunowości (-) na elektrodzie rosła, ale do pewnych granic. Wyjaśniono to zmianą sposobu przechodzenia metalu w łuku elektrycznym. Podobne zjawisko zaobserwowano przy spawaniu w osłonie CO₂. Zarówno w osłonach neutralnych, jak i aktywnych, przy biegunowości (-) na elektrodzie, temperatura kropli ciekłego metalu była około 300-600°C niższa niż przy biegunowości odwrotnej. Wg [28, 79] średnie temperatury kropli ciekłego metalu przy spawaniu stali mieszczą się w granicach:

- 2100 - 2700°C dla metody GMA,
- 2000 - 2500°C dla metody SAW,
- 1750 - 2400°C dla metody MMA.

Średnia temperatura jeziora spawalniczego w łukowych procesach spawania stali nie osiąga tak wysokich wartości, jednak zakres temperatur w jeziorze spawalniczym jest bardzo szeroki. Zawiera się w granicach od temperatury wrzenia w obszarze płamek anodowych lub katodowych do temperatury krzepnięcia stali w strefie krystalizacji [66, 80].

Z rozważań przedstawionych w pracy [81] wynika, że przy spawaniu metodą GMA w osłonach gazów aktywnych powierzchnia właściwa $s = F/V$ kropli ciekłego metalu jest od 5 do 22 razy większa od powierzchni właściwej ciekłego jeziora. Jednocześnie w przyjętym wariantcie spawania czas kontaktu kropli z otaczającymi gazami (tworzenia i przejścia z elektrody do jeziora) zmieniał się w zakresie 0,05 - 0,2 sekundy, co stanowiło około 1/35 czasu kontaktu ciekłego jeziora z atmosferą. W warunkach tych względne utlenienie

ciekłego metalu kropli było 8 razy wyższe, a prędkość utleniania około 40 razy wyższa niż w jeziorze spawalniczym.

3.1. Wpływ parametrów spawania na zawartość azotu w spoinach

Parametry spawania łukowego wpływają na:

- temperaturę łuku elektrycznego i ciekłego metalu,
- stopień dysocjacji i jonizacji gazów oraz ich ciśnienia cząstkowe,
- powierzchnię właściwą kropli i jeziora spawalniczego oraz ich czas kontaktu z otaczającą atmosferą (parametr $F/V t$),
- intensywność konwekcji ciekłego metalu kropli i jeziora spawalniczego.

Określają więc termodynamiczne i kinetyczne warunki przebiegu reakcji metalurgicznych w czasie spawania. Złożoność czynników wpływających na przebieg reakcji spawania nie pozwoliła do tej pory na opracowanie jednolitego modelu, w oparciu o który można by oszacować zawartość azotu w spoinach. Często wręcz niemożliwa jest interpretacja wyników eksperymentów.

Natężenie prądu spawania

Ze wzrostem prądu spawania metod GMA i GTA zawartość azotu w spoinach wykonanych w osłonach zawierających dodatki N₂ obniża się, przy czym często zawartość azotu spada tylko do określonego poziomu [3, 4, 81, 84, 85]. W pracy [86] wykazano, że ze wzrostem prądu metody GTA w zakresie 200-300 A przy spawaniu w czystym azocie zawartość azotu w spoinach stopów Fe-Cr obniżała się znacznie, a dla czystego Fe i stopów Fe-Ni pozostawała prawie na nie zmienionym poziomie. Nie przedstawiono do tej pory ogólnych zależności między wielkością prądu spawania a zawartością azotu w spoinach. Stwierdza się jedynie, że ze wzrostem prądu spawania rośnie pole powierzchni ciekłego jeziora nie podlegające bezpośrednio oddziaływaniu łuku elektrycznego, co sprzyja odgazowaniu spoin. W pracach [3, 85, 86] poziom azotu w spoinach wykonanych metodą GTA powiązano z polem przekroju wtopienia spoin. W metodzie GMA w osłonach Ar+N₂ i He+N₂ ze wzrostem prądu spawania spada zawartość azotu w kroplach metalu. Wy tłumaczono to wzrostem temperatury kropli i obniżeniem ciśnienia cząstkowego N₂ w obszarze przyległym do powierzchni kropli w wyniku procesów parowania oraz obniżeniem wartości parametru $F/V t$, to znaczy zmianą charakteru przechodzenia metalu w łuku elektrycznym [87].

Napięcie łuku elektrycznego

Nie stwierdzono istotnego wpływu napięcia łuku metody GMA i GTA w atmosferach $\text{Ar}+\text{N}_2$ i N_2 na zawartość azotu w spoinach żelaza, stali niskowęglowych i wysokostopowych [3, 4, 85]. W pracy [84] wykazano, że przy spawaniu metodą GMA przy podwyższonym ciśnieniu azotu ($P(\text{N}_2) = 1-3 \text{ atm}$) ze wzrostem napięcia łuku w zakresie 30-50 V zawartość azotu w spoinach żelaza Armco rośnie. W osłonach aktywnych CO_2+N_2 zawartość azotu w spoinach rośnie ze wzrostem napięcia łuku [4]. Ze wzrostem napięcia łuku bardzo wyraźnie wzrasta również zawartość azotu w spoinach wykonanych metodami MMA i FCAW [88-90].

Prędkość spawania

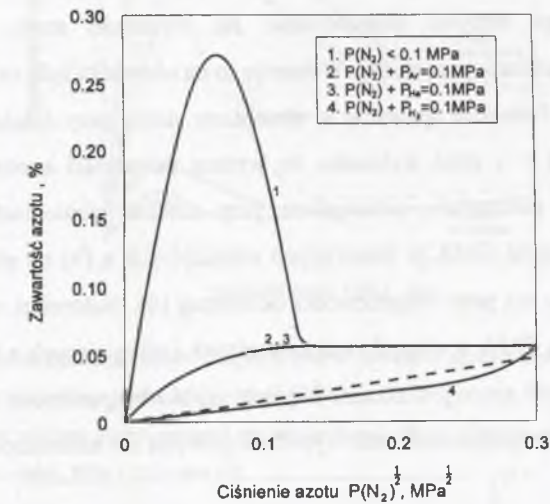
Ze wzrostem prędkości spawania stwierdza się podwyższenie zawartości azotu w spoinach wykonanych metodą GTA [3, 85]. W znacznie większym stopniu dotyczy to stali austenitycznych niż żelaza. Przy spawaniu w atmosferze azotu ($P(\text{N}_2) = 1 \text{ atm}$, $I = 250 \text{ A}$ i długości łuku 10mm) wzrost prędkości spawania w zakresie od 1 do 5 mm/s zwiększył zawartość azotu w spoinach stali typu 18-8 o około 80%, a w spoinach żelaza o około 20% [85]. Nieco większy wpływ prędkości spawania na zawartość azotu w wykonanych w podobnych warunkach spoinach żelaza Armco stwierdzono w pracy [3]. Podobne wyniki uzyskano przy spawaniu żelaza metodą GMA w atmosferze azotu [84]. Wzrost zawartości azotu ze wzrostem prędkości spawania tłumaczony jest najczęściej pogorszeniem warunków odgazowania spoin.

Atmosfery ochronne

Część prac poświęconych absorpcji azotu w warunkach spawania łukowego koncentruje się na ustaleniu wpływu składu gazowych atmosfer ochronnych na zawartość azotu w spoinach. Stwierdzono wyraźny wpływ charakteru osłony (neutralny, utleniający, redukujący) na zawartość azotu w spoinach [2, 3, 28, 68, 81]. Ze wzrostem ciśnienia cząstkowego azotu w atmosferach neutralnych zawartość azotu w spoinach wykonanych metodą GMA i GTA zmienia się w podobny sposób niezależnie od stosowanego gazu nośnego, argonu lub helu (rys. 15) [3, 4]. Znaczne różnice własności łuku argonowego i helowego w niewielkim stopniu wpływają na zawartość azotu w spoinach. Najniższe zawartości azotu w spoinach uzyskuje się przy spawaniu w mieszankach H_2+N_2 (rys.15 i 16) [2-4]. Tłumaczone to jest redukcją tlenków powstających na powierzchni ciekłego jeziora oraz korzystnym przebiegiem procesów konwekcji w jeziorce. Zjawiska te sprzyjają desorpcji azotu [70]. Przy spawaniu metodą GTA

w atmosferze H_2+N_2 zawartość azotu w spoinach żelaza niewiele odbiega od zawartości równowagowych dla topienia bezłukowego (rys.15) [3].

Najwyższe zawartości azotu przy spawaniu w atmosferze azotu ($P(\text{N}_2) < 1 \text{ atm}$) stwierdza się przy niskich ciśnieniach cząstkowych N_2 (rys. 15 i 16).



Rys. 15. Zależność między zawartością azotu w spoinach żelaza wykonanych metodą GTA a $\sqrt{P(\text{N}_2)}$ dla różnych osłon gazowych. Prąd spawania 250 A, długość łuku 10 mm, prędkość spawania 10 cm/min, linią przerywaną zaznaczono zawartość równowagową azotu w żelazie w temperaturze 1973 K [3]

Fig. 15. Relationship between nitrogen content in GTA welds in iron and $\sqrt{P(\text{N}_2)}$ for different gas shields. Welding current 250A, arc length 10mm, travel speed 10cm/min, equilibrium nitrogen content in iron at the temperature of 1973 K is marked by the dotted line [3]

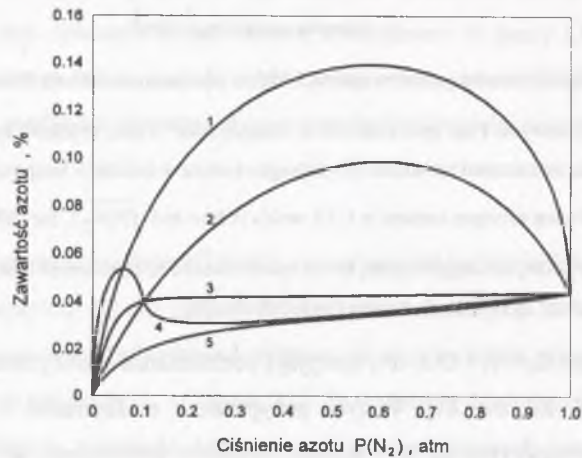
Atmosfery utleniające O_2+N_2 i CO_2+N_2 sprzyjają pochłanianiu azotu przez spoiny wykonane metodą GMA [2, 4, 28, 68, 81]. W tych przypadkach maksymalne zawartości azotu w spoinach stali niskowęglowych są 2-3 - krotnie wyższe w porównaniu do spoin wykonanych w osłonie czystego azotu (rys. 16). Zjawisko to tłumaczone jest ograniczeniem przez tlen desorpcji azotu z powierzchni jeziora nie podlegającej oddziaływaniu łuku elektrycznego [11, 12], tworzeniem w łuku elektrycznym tlenku azotu NO ze skutkami przedstawionymi w rozdziale 2.2. Wg [11] tworzenie NO w czasie spawania w aktywnych osłonach zawierających CO_2 może być wynikiem reakcji:



Sugeruje się również możliwość wywoływania przez utleniającą atmosferę gazową niekorzystnych zmian konwekcji ciekłego metalu w jeziorce spawalniczym, ograniczających desorpcję azotu [70].

Biegunowość prądu spawania

Przy spawaniu w atmosferach neutralnych i redukujących $\text{Ar}+\text{N}_2$, $\text{He}+\text{N}_2$, H_2+N_2 i N_2 nie stwierdzono istotnego wpływu biegunowości na zawartość azotu w spoinach stali niskostopowych i wysokostopowych [4]. Wskazuje to na niewielką rolę rozpuszczania azotu z udziałem jonów N^+ . Jednakże spawanie w atmosferze azotu przy ciśnieniach niższych niż atmosferyczne ($P(\text{N}_2) < 1 \text{ atm}$) wykazało, że wyższe zawartości azotu uzyskuje się przy spawaniu z (+) na elektrodzie, szczególnie przy niskich ciśnieniach azotu (rys. 17). Spoiny wykonane metodą GMA w atmosferach utleniających z (+) na elektrodzie zawierają znacznie więcej azotu niż przy biegunowości odwrotnej [4]. Natomiast w kroplach metalu przy spawaniu metodą GMA w atmosferach neutralnych i utleniających z biegunem dodatnim na elektrodzie zawartość azotu jest niższa. Większy wpływ biegunowości na poziom azotu w kroplach stwierdzono przy spawaniu stali wysokostopowych niż niskostopowych [4, 87].



Rys. 16. Zależność zawartości azotu w spoinach stali niskowęglowych metody GMA od ciśnienia cząstkowego azotu w osłonach [2]:

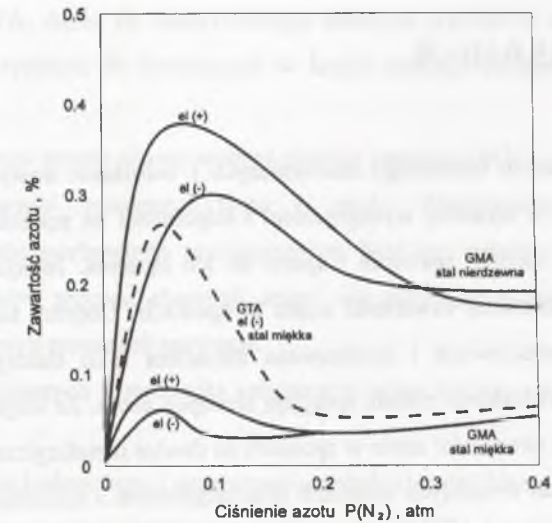
1 - $P(\text{N}_2) + P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, 2 - $P(\text{N}_2) + P(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$, 3 - $P(\text{N}_2) + P(\text{Ar}) = 1 \text{ atm}$,

4 - $P(\text{N}_2) \leq 1 \text{ atm}$, 5 - $P(\text{N}_2) + P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$

Fig. 16. Relationship between nitrogen content in GMA welds in low-carbon steel and nitrogen partial pressure under the shields [2]:

1 - $P(\text{N}_2) + P(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$, 2 - $P(\text{N}_2) + P(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$, 3 - $P(\text{N}_2) + P(\text{Ar}) = 1 \text{ atm}$,

4 - $P(\text{N}_2) \leq 1 \text{ atm}$, 5 - $P(\text{N}_2) + P(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$



Rys. 17. Wpływ ciśnienia cząstkowego azotu i biegunowości na zawartość azotu w spoinach wykonanych metodą GMA i GTA w atmosferze azotu, $P(\text{N}_2) < 0,4 \text{ atm}$ [4]

Fig. 17. The influence of nitrogen partial pressure and electrode polarity on nitrogen content in nitrogen-shielded GMA and GTA welds, $P(\text{N}_2) < 0,4 \text{ atm}$ [4]

4. CEL I ZAKRES BADAŃ

Rozwój nowoczesnych technologii stalowniczych i wdrożenie nowych niskostopowych stali konstrukcyjnych o wysokiej wytrzymałości i odporności na pękanie kruche wymagają stałego doskonalenia technik spawania i spoiw do ich łączenia. Jednym z podstawowych problemów jest ograniczenie zawartości azotu w spoinach. Dotyczy to głównie spawania łukowego, gdzie zdysocjowana i zjonizowana atmosfera łuku elektrycznego oraz duża powierzchnia właściwa ciekłego metalu sprzyjają absorpcji azotu. Ze względu na ograniczone możliwości obniżenia zawartości azotu w spoinach na drodze metalurgicznej (azot nie tworzy związków chemicznych w ciekłych spoiwach niskowęglowych i niskostopowych) konieczne jest poznanie mechanizmów procesu absorpcji azotu przez kroplę i ciekłe jezioro spawalnicze. Szczególną uwagę, co sugerują również dokumenty Komisji II Międzynarodowego Instytutu Spawalnictwa [4, 22], należy zwrócić na kinetykę absorpcji azotu oraz wpływ tlenu na przebieg tych procesów.

Prezentowane dotychczas wyniki badań absorpcji i desorpcji azotu przez ciekłe metale dotyczą eksperymentów odtwarzających warunki bliższe procesom stalowniczym niż spawaniu. Uniemożliwia to bezpośrednie przeniesienie dorobku naukowego z zakresu kinetyki stalowniczych reakcji metalurgicznych [10, 26, 27, 46, 47, 52-54] do zagadnień spawalniczych. Specyficznymi warunkami w łukowych procesach spawania wyróżnia się szczególnie etap tworzenia i przejścia kropli ciekłego metalu do jeziora spawalniczego, gdzie intensywnemu nagrzewaniu niewielkich porcji spoiwa do temperatur rzędu 2400°C towarzyszą znaczne gradienty temperatury i intensywna konwekcja ciekłego metalu [28, 79, 91, 92].

Badania absorpcji azotu w oparciu o próby spawania i topienia stacjonarnego czystych metali lub stopów dwuskładnikowych metodą GTA lub metodą plazmową nie pozwoliły na jednoznaczne ustalenie czynników decydujących o zawartości azotu w spoinach [rozdz. 2.2 i 3]. Wynika to z dużej złożoności zjawisk fizykochemicznych realnych procesów spawania i niedostatecznego uwzględniania specyfiki spawania w próbach topienia stacjonarnego.

Biorąc pod uwagę aktualny stan wiedzy w tym zakresie postanowiono przeprowadzić badania absorpcji azotu przez spoiwa spawalnicze typu Fe-C-Mn (SpG1, wg PN-88/M-69420)

topione metodą GTA, dążąc do maksymalnego zbliżenia warunków termodynamicznych i kinetycznych eksperymentu do istniejących w kropli ciekłego metalu łukowych procesów spawania.

Badaniom poddano przemysłowe wytopy spoiwa gatunku SpG1 o zbliżonej zawartości azotu i zróżnicowanej zawartości tlenu i węgla. Zdecydowano się badać stopy wieloskładnikowe nie pozbawione zanieczyszczeń. Fakt ten utrudnia szczegółową analizę elementarnych etapów procesu absorpcji azotu, ale przybliży warunki eksperymentu do istniejących w realnych procesach spawania.

Zakres prac związanych z realizacją założonych celów badawczych obejmował między innymi:

- budowę stanowiska badawczego i opracowanie metodyki badań kinetyki absorpcji i desorpcji azotu przez spoiwa spawalnicze topione metodą GTA i metodą indukcyjną lewitacyjną,
- badania wpływu metody topienia w atmosferze Ar+N₂ i Ar na kinetykę absorpcji i desorpcji azotu,
- określenie wpływu tlenu zawartego w spoiwie na kinetykę absorpcji azotu,
- badania wpływu składu atmosfer ochronnych Ar+N₂, Ar+N₂+O₂ i prądu łuku metody GTA na absorpcję azotu,
- opracowanie modelu absorpcji azotu w warunkach topienia łukowego.

Dotychczasowe badania absorpcji azotu przez topione łukowo stopy na osnowie żelaza koncentrują się głównie na zjawiskach zachodzących w łuku elektrycznym. Do tej pory nie badano wpływu reakcji metalurgicznych na kinetykę tego procesu podczas topienia w warunkach zbliżonych do spawania łukowego. Sformułowano więc następującą tezę pracy:

W analizie procesu absorpcji azotu przez topione łukowo spoiwa Fe-C-Mn uwzględniać należy reakcje metalurgiczne biegnące jednocześnie z absorpcją. W przeciwieństwie do roztworów w układzie Fe-O, tlen zawarty w topionych łukowo spoiwach Fe-C-Mn ogranicza szybkość absorpcji azotu w wyniku, zachodzącej w wysokich temperaturach, intensywnej reakcji odtleniania węglem. Reakcje metalurgiczne z tworzeniem ciekłych tlenków wspomagają rozpuszczanie azotu przez hamowanie jego desorpcji z powierzchni ciekłego metalu nie podlegających bezpośrednio oddziaływaniu łuku elektrycznego.

Punktem wyjścia do formułowania wymienionej tezy jest fakt, że zawartość składników stopowych i zanieczyszczeń spoiw Fe-C-Mn odpowiada w przybliżeniu równowadze termodynamicznej procesu stalowniczego. Znaczne różnice warunków termodynamicznych i kinetycznych procesu stalowniczego i topienia łukowego wymuszają intensywny przebieg reakcji metalurgicznych w czasie spawania i wpływają na absorpcję azotu. Ze względu na wysokie temperatury osiągane przez ciekły metal w czasie spawania szczególną uwagę zwrócono na reakcję odtleniania węglem.

Wpływ warunków topienia łukowego i zawartości tlenu w badanych stopiwach na kinetykę absorpcji azotu badano w oparciu o model matematyczny zakładający podział powierzchni topionej kropli na obszar kontaktujący się z łukiem elektrycznym i obszar kontaktujący się z chłodniejszym gazem osłonowym. Wyznaczono współczynniki transportu masy β oraz szybkości absorpcji azotu.

5. MATERIAŁY STOSOWANE W BADANIACH

Badaniom poddano spoiwa typu Fe-C-Mn gatunku SpG1 wg PN-88/M-69420 o składzie chemicznym przedstawionym w tablicy 1.

Tablica 1

Skład chemiczny badanych spoiw

Oznaczenie Nr wytopu	Zawartość składników stopowych, %								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	N	O
<u>A</u> 91.01.23	0,068	0,36	0,021	0,000	0,001	0,015	0,016	0,0060	0,0162
<u>B</u> 91.01.18	0,042	0,36	0,020	0,000	0,001	0,027	0,014	0,0063	0,0585
<u>C</u> 91.01.16	0,086	0,50	0,030	0,000	0,002	0,020	0,020	0,0060	0,0219
Skład wg PN-88/M-69420	max 0,1	0,3-0,6	max 0,03	max 0,2	max 0,3	max 0,03	max 0,03	max 0,01	-

Wytypowane do badań wytopy spoiwa SpG1 dostarczono w postaci drutu ϕ 4mm. Do badań wycięto próbki o wymiarach ϕ 4 x 6 mm o masie około 0,6 g. Masę badanych próbek dobrano pod kątem zapewnienia warunków topienia zbliżonych do istniejących w kropli ciekłego metalu łukowych procesów spawania. W szczególności dotyczyło to możliwości uzyskania wysokiej temperatury ciekłego metalu, dużej powierzchni właściwej próbki F/V, dużej szybkości nagrzewania oraz możliwości topienia w krótkich przedziałach czasowych. W czasie przygotowania i prowadzenia badań szczególną uwagę zwrócono na usunięcie zanieczyszczeń tlenkowych i organicznych z powierzchni próbek.

Jako gazy osłonowe stosowano czysty argon i jego mieszanki z azotem i tlenem:

Ar + 1% N₂, Ar + 2% N₂, Ar + 2% N₂ + 0,2% O₂.

W skład mieszanek osłonowych wchodziły:

- argon czysty wg BN - 80/6017 - 16,
- azot czysty wg ZN - 78/ MPCH/AP - 21,
- tlen I gatunku wg PN - 70/C - 84910.

6. STANOWISKO BADAWCZE

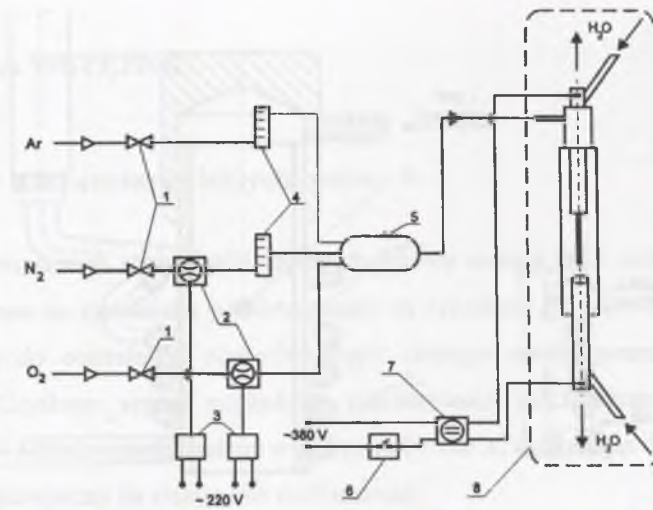
Badania kinetyki reakcji metalurgicznych wykonano na stanowisku przedstawionym na rysunku 18, w skład którego wchodziły następujące podzespoły:

- układ do regulacji składu i natężenia przepływu mieszanek gazowych. Istotnymi elementami tego układu są elektroniczne regulatory przepływu azotu ERG500N₂ o zakresie przepływu 0 - 500ml/min i tlenu ERG500O₂ o zakresie przepływu 0 - 50 ml/min o dokładności $\pm 0,5\%$ pełnego zakresu pomiarowego. Zakładając przepływ gazu podstawowego (argonu) na poziomie 10 l/min układ pozwala na uzyskanie i stabilne podawanie do strefy topienia mieszanek o składzie: Ar + (0 - 5%) N₂ + (0 - 0,5%) O₂,
- układ topienia próbek metodą GTA przedstawiony na rysunkach 18 i 19, w skład którego wchodzi chłodzone wodą elektrody (anoda - Cu ϕ 10mm, katoda - wolfram torowany ϕ 2,6mm). Proces topienia odbywał się w rurce kwarcowej ϕ 20mm, przez którą przepływał gaz osłonowy,
- układ zasilania łuku elektrycznego zbudowany w oparciu o urządzenie do spawania metodą GTA prądem stałym firmy HOBART,
- układ regulacji czasu topienia.

Do topienia indukcyjnego lewitacyjnego wykorzystano częściowo stanowisko przedstawione na rysunku 18. Zamiast elektrod stosowano własnej konstrukcji induktor wytwarzający pole elektromagnetyczne, które jednocześnie stapiało próbkę i utrzymywało ją w stanie zawieszonym (rys. 20). Induktor zasilano z generatora REL-60 o częstotliwości 440 kHz. Kształt i wymiary induktora stosowanego do topienia lewitacyjnego przedstawiono na rysunku 20.

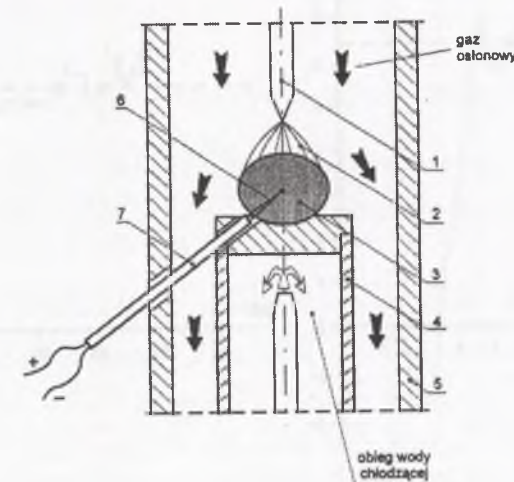
W badaniach stosowano ponadto następującą aparaturę badawczo-pomiarową:

- analizator zawartości tlenu i azotu TC-436 firmy LECO,
- analizator zawartości węgla i siarki CS-mat 6500 firmy STRÖHLEIN,
- analizator zawartości tlenu i azotu ON-mat 8500 firmy STRÖHLEIN,
- analizator spektralny F firmy SPECTROLAB.



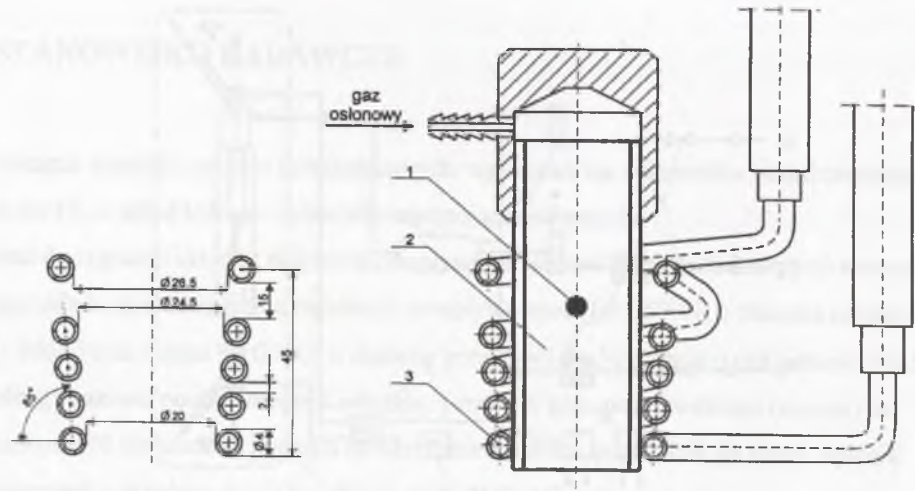
Rys.18. Stanowisko do badań kinetyki absorpcji azotu: 1 - zawory, 2 - regulatory przepływu typu ERG, 3 - zasilacze regulatorów przepływu, 4 - rotametry, 5 - mieszalnik gazów, 6 - regulator czasu topienia, 7 - źródło zasilania łuku elektrycznego, 8 - układ topienia metodą GTA

Fig. 18. Test stand for investigation into nitrogen absorption kinetics: 1 - valves, 2 - flow regulators of the ERG type, 3 - feeders for flow regulators, 4 - rotameters, 5 - gas mixer, 6 - controller of melting time, 7 - electric arc power source, 8 - arrangement for GTA melting



Rys.19. Fragment stanowiska do topienia łukowego metodą GTA i sposób pomiaru temperatury termoparą W-Mo: 1 - elektroda wolframowa, 2 - łuk elektryczny, 3 - topiona próbka, 4 - elektroda miedziana, 5 - rurka kwarcowa, 6 - termopara W-Mo, 7 - izolacja ceramiczna

Fig. 19. Fragment of the station for GTA melting and the means of temperature measurement with W-Mo thermocouple: 1 - tungsten electrode, 2 - electric arc, 3 - specimen being molten, 4 - copper electrode, 5 - quartz tube, 6 - W-Mo thermocouple, 7 - ceramic insulation



Rys.20. Fragment stanowiska do topienia metodą lewitacyjną oraz kształt i wymiary induktora: 1 - topiona próbka, 2 - rurka kwarcowa, 3 - induktor

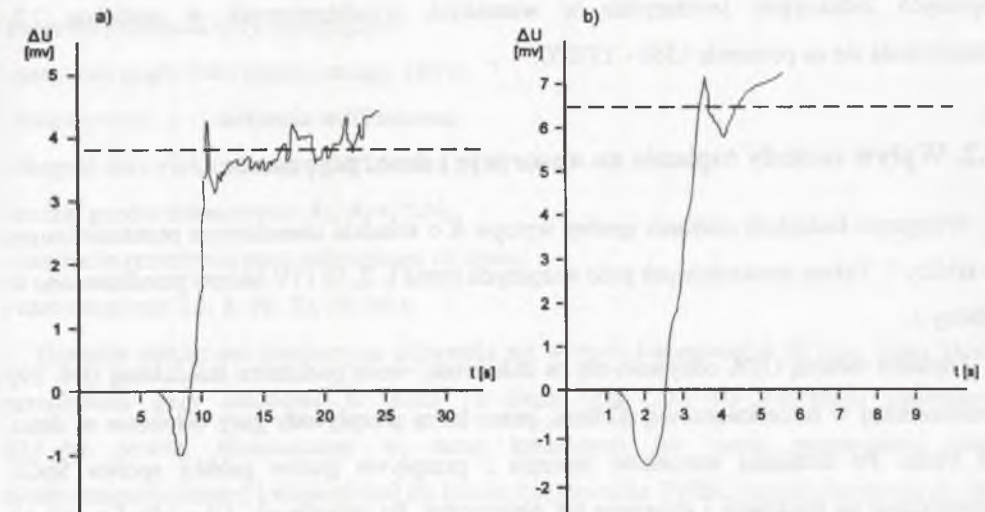
Fig. 20. Fragment of station for levitation melting as well as shape and dimensions of inductor: 1 - specimen being molten, 2 - quartz tube, 3 - inductor

7. BADANIA WSTĘPNE

7.1. Pomiar temperatury ciekłych spoiw

Pomiaru temperatury spoiw SpG1 topionych łukowo metodą GTA dokonano termoparą W-Mo ϕ 0,2mm na stanowisku przedstawionym na rysunkach 18 i 19. Termopary W-Mo wprowadzano do centralnych obszarów kropli ciekłego metalu przez otwór w rurce kwarcowej. Uzyskany sygnał napięciowy przekazywano na rejestrator X-t. Topienie prowadzono w osłonie argonu prądami w zakresie 20 - 100 A, zachowując długość łuku około 2,5 mm i biegun ujemny na elektrodzie wolframowej.

W tabelicy 2 przedstawiono wyniki pomiarów i temperatury wyznaczone w oparciu o charakterystykę termopary W-Mo przedstawioną w pracy [93]. Typowe przebiegi siły termoelektrycznej przy topieniu prądami 50 i 100 A przedstawiono na rysunku 21.



Rys. 21. Przykładowe sygnały termoelektryczne zarejestrowane podczas pomiarów termoparą W-Mo:

a) $I = 50A$, $\Delta U_{kr} = 3,8mV$ b) $I = 100A$, $\Delta U_{kr} = 6,4mV$

Fig. 21. Examples of thermoelectric signals recorded during measurements with W-Mo thermocouple:

a) $I = 50A$, $\Delta U_{kr} = 3,8mV$ b) $I = 100A$, $\Delta U_{kr} = 6,4mV$

Tablica 2

Wyniki pomiarów temperatury spoiwa SpG1 topionego metodą GTA

Lp.	Spoiwo masa próbki	Prąd łuku, A	Srednia siła termoelektryczna, mV	Temperatura, °C
1	SpG1 0,6 g	20	1,3	1580
2		30	1,4	1600
3		50	3,8	1980
4		60	3,9	1990
5		70	5,4	2230
6		80	6,2	2320
7		100	6,0 - 7,8*	2300 - 2550*

* - zakres wartości występujących najczęściej w kilkunastu pomiarach

Szybkie przepalanie się termopar przy pomiarach temperatury próbek topionych prądami wyższymi od 80 A (rys. 21b) prowadziło do znacznego rozrzutu wyników. Dla prądu topienia 100 A wartości siły termoelektrycznej ustalały się najczęściej na poziomie 6,0 - 7,8 mV, co odpowiada temperaturze ok. 2300 - 2550°C.

Mierzona pirometrem optycznym temperatura próbek spoiwa SpG1 o masie 0,6g, topionych indukcyjnie lewitacyjnie w warunkach przedstawionych w rozdziale 7.2, kształtowała się na poziomie 1550 - 1570°C.

7.2. Wpływ metody topienia na absorpcję i desorpcję azotu

Wstępnym badaniom poddano spoiwa wytopu A o składzie chemicznym przedstawionym w tablicy 1. Zakres prowadzonych prób wstępnych (seria I, II, III i IV badań) przedstawiono w tablicy 3.

Topienie metodą GTA odbywało się na chłodzonej wodą podkładce miedzianej (rys. 19) umieszczonej w rurce kwarcowej $\phi 20\text{mm}$, przez którą przepływały gazy osłonowe w ilości 10 l/min. Po ustaleniu warunków topienia i przepływu gazów próbkę spoiwa SpG1 umieszczano na podkładce i zajarzano łuk elektryczny. Po upływie ok. 1,5 s (dla I = 100 A) próbka ulegała całkowitemu stopieniu i od tego momentu układ elektroniczny odmierzał czas topienia (jarzenia łuku). Próbki, po przetopieniu, chłodzono około 60 sekund w strumieniu gazów osłonowych do temperatury otoczenia. Czas od wygaszenia łuku elektrycznego do zakrzepnięcia próbki nie przekraczał 1 sekundy. Do momentu wykonania analiz chemicznych próbki przechowywano w ekzykatorze.

Tablica 3

Zakres badań kinetyki absorpcji i desorpcji azotu przez ciekłe spoiwa SpG1

Nr serii badań	Zawartość początkowa, %			Atmosfera ochronna	Czasy topienia, s	Metoda topienia Parametry	Uwagi
	N	O	C				
I	0,0060	0,0162	0,068	Ar	2,5,5,10,20,40, 80	Indukcyjna	badania wstępne
II	0,0060	0,0162	0,068	Ar	2,5,5,10,20,40, 80	GTA 100 A	badania wstępne
III	0,0060	0,0162	0,068	Ar+1%N ₂	2,5,5,10,20,40, 80	Indukcyjna	badania wstępne
IV	0,0060	0,0162	0,068	Ar+1%N ₂	2,5,5,10,20,40	GTA 100 A	badania wstępne
V	0,0060	0,0219	0,086	Ar+2%N ₂	1,2,3,5,10, 20,40	GTA 100 A	
VI	0,0063	0,0585	0,042	Ar+2%N ₂	1,2,3,5,10, 20,40	GTA 100 A	
VII	0,0022	0,0003	0,072	Ar+2%N ₂	1,2,3,5,10, 20,40	GTA 100 A	długość łuku ok. 1,5mm
VIII	0,0060	0,0219	0,086	Ar+2%N ₂ + 0,2%O ₂	1,2,3,5,10, 20,25	GTA 100 A	
IX	0,0063	0,0585	0,042	Ar+2%N ₂	1,2,3,5,10, 20,	GTA 60 A	
X	0,0060	0,0219	0,086	Ar+2%N ₂ + 0,2%O ₂	1,2,3	GTA 60 A	

Parametry topienia były następujące:

- natężenie prądu łuku elektrycznego, 100 A,
- biegunowość, (-) elektroda wolframowa,
- długość łuku elektrycznego, ok. 2,5 mm,
- rodzaj gazów osłonowych: Ar, Ar+1%N₂,
- natężenie przepływu gazu osłonowego 10 l/min,
- czasy topienia 2,5, 5, 10, 20, 40, 80 s.

Topienie indukcyjne lewitacyjne odbywało się w rurce kwarcowej $\phi 20\text{ mm}$, przez którą przepływały gazy osłonowe w ilości 10 l/min (rys. 20). Po włączeniu generatora REL-60 próbkę umieszczano w rurce kwarcowej (w jamie potencjalnej pola elektromagnetycznego) i rozpoczynał się proces nagrzewania. Próbka ulegała stopieniu po ok. 12 s i od tego momentu odmierzano czas topienia. Po przetopieniu (wyłączeniu generatora) próbka opadała do tygielka ceramicznego (Al₂O₃), gdzie chłodzono ją w strumieniu gazów osłonowych do temperatury otoczenia. Parametry topienia indukcyjnego były następujące:

- częstotliwość 440 kHz,
- natężenie prądu siatkowego 1,2 A,
- napięcie anodowe 8,7 kV,

- induktor wykonany z rurki miedzianej ϕ 4mm o kształcie i wymiarach przedstawionych na rysunku 20.

Rodzaj stosowanych gazów osłonowych i czasy topienia były podobne jak w topieniu metodą GTA. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tablicach 4 i 5 oraz na rysunkach 22 i 23.

Tablica 4

Zmiana zawartości tlenu i azotu w spoiwie SpG1 topionym metodą GTA oraz azotu w spoiwie SpG1 topionym indukcyjnie, atmosfera czysty argon, I i II seria badań

Lp.	Czas topienia, s	Topienie indukcyjne, seria I*		Topienie łukowe, seria II			
		Zawartość azotu, ppm		Zawartość azotu, ppm		Zawartość tlenu, ppm	
		próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia
1	0	-	60	-	60	-	162
2	2,5	51	44	35	33	38	19
		43		40		13	
		43		25		16	
		39		30		8	
3	5	47	48	26	28	2	3
		47		32		5	
		50		27		0	
		48		27		6	
4	10	33	25	22	17	6	6
		14		18		6	
		22		11		11	
		32		19		2	
5	20	29	23	7	7	0	8
		20		2		1	
		25		7		20	
		19		11		10	
6	40	13	10	4	6	4	12
		1		6		19	
		13		6		13	
		12		7		11	
7	80	1	3	4	3	8	17
		5		2		15	
		2		4		28	
		3		1		19	

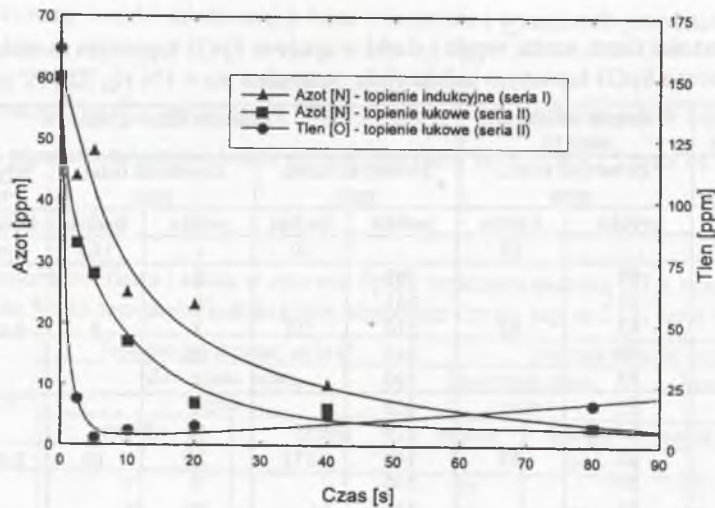
* - Ze względu na znaczny rozrzut wyników pomiarów zawartości tlenu próbek topionych indukcyjnie, spowodowany prawdopodobnie kontaktem ciekłego metalu z ceramicznym tygielkiem w czasie chłodzenia, w tablicach 4 i 5 nie zamieszczono wyników pomiarów zawartości tlenu.

Tablica 5

Zmiana zawartości tlenu, azotu, węgla i siarki w spoiwie SpG1 topionym metodą GTA oraz azotu w spoiwie SpG1 topionym indukcyjnie, atmosfera Ar + 1% N₂, III i IV seria badań

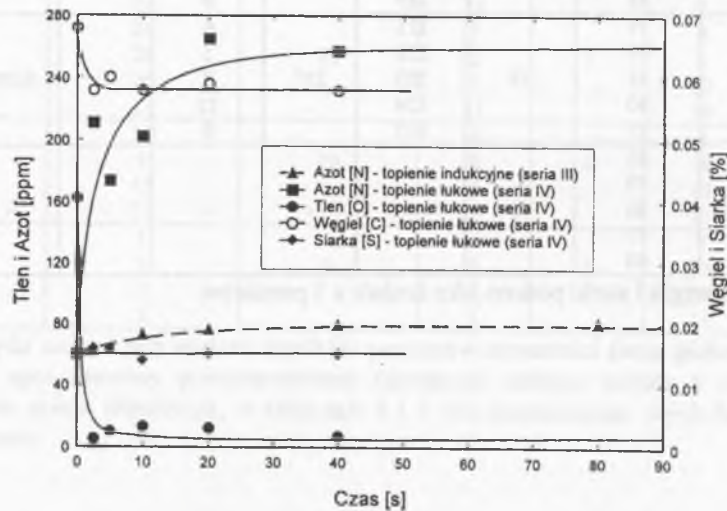
Lp.	Czas topienia, s	Topienie indukcyjne, seria III		Topienie łukowe, seria IV					
		Zawartość azotu, ppm		Zawartość azotu, ppm		Zawartość tlenu, ppm		Węgiel, %	Siarka, %
		próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia	średnia*	średnia*
1	0	-	60	-	60	-	162	0,068	0,015
2	2,5	59	62	209	211	2	5	0,058	0,016
		61		263		8			
		63		210		3			
		65		183		10			
3	5	55	63	103	173	4	10	0,060	0,016
		66		223		12			
		65		149		20			
		67		260		5			
4	10	63	73	131	202	10	13	0,058	0,014
		70		243		11			
		72		198		9			
		78		200		17			
5	20	75	76	189	265	20	12	0,059	0,015
		72		181		7			
		77		178		9			
		74		300		3			
6	40	76	79	283	257	15	7	0,058	0,015
		77		281		24			
		78		285		9			
		79		211		6			
7	80	79	80	223	-	5	-	-	-
		81		203		3			
		80		324		12			
		75		325		9			

* - Zawartości węgla i siarki podano jako średnie z 3 pomiarów.



Rys. 22. Zawartość azotu i tlenu w spoiwie A topionym łukowo oraz azotu w spoiwie A topionym indukcyjnie, atmosfera czysty argon, I i II seria badań

Fig. 22. Nitrogen and oxygen content in filler A subjected to arc melting and nitrogen content in filler A subjected to induction melting, pure argon shield, I and II test series



Rys. 23. Zawartość azotu, tlenu, węgla i siarki w spoiwie A topionym łukowo oraz azotu w spoiwie A topionym indukcyjnie, atmosfera Ar + 1%N₂, III i IV seria badań

Fig. 23. Nitrogen, oxygen, carbon and sulphur content in filler A subjected to arc melting and nitrogen content in filler A subjected to induction melting, Ar + 1%N₂ shield, III and IV test series

8. BADANIA KINETYKI ABSORPCJI AZOTU PRZEZ SPOIWA Fe-C-Mn TOPIONE METODĄ GTA

Podstawowe badania kinetyki absorpcji azotu w warunkach topienia łukowego przeprowadzono z użyciem spoiw SpG1, o zróżnicowanej zawartości tlenu, oznaczonych literami B i C (tablica 1). Zakres prowadzonych prób, początkowe zawartości azotu, tlenu i węgla w badanych spoiwach oraz orientacyjne parametry topienia metodą GTA przedstawiono w tablicy 3 (V + X seria badań).

Przebieg prób topienia łukowego nie odbiegał od trybu ustalonego w badaniach wstępnych (rozdział 7.2).

W VII serii prób badaniom poddano wstępnie przetopione (odtlenione) w czystym argonie metodą GTA spoiwo C (tabl.1). Czas przetapiania wynosił 10 s, natężenie prądu łuku elektrycznego 100 A, długość łuku elektrycznego 2,5 mm, masa próbki 0,6 g. Średnie zawartości azotu i tlenu w próbkach wytopu C przetopionych wstępnie wynosiły odpowiednio 22 ppm i 3,5 ppm (tabl.8). Ze względu na trudności zajarzenia łuku przy badaniu próbek przetopionych wstępnie (inny kształt niż próbki standardowe) w VII serii badań ograniczono długość łuku elektrycznego do 1,5 mm.

Stosowane w badaniach kinetyki absorpcji azotu warunki topienia łukowego były następujące:

- natężenie prądu łuku elektrycznego, 100 A i 60 A,
- biegunowość, (-) elektroda wolframowa,
- długość łuku elektrycznego, 2,5 mm, (1,5 mm, seria VII),
- rodzaj gazów osłonowych, Ar + 2%N₂, Ar + 2%N₂ + 0,2%O₂,
- natężenie przepływu gazów osłonowych, 10 l/min,
- czasy topienia, 1, 2, 3, 5, 10, 20 i 40 s.

We wszystkich przetopionych próbkach oznaczano zawartość azotu i tlenu, w części prób określano dodatkowo zawartość węgla, siarki i manganu. Zawartość węgla oznaczano w sytuacjach, w których możliwa była reakcja odtleniania węglem, tzn. podczas topienia w atmosferach Ar+N₂ spoiw z wysoką zawartością tlenu (V i VI seria badań) i podczas topienia w atmosferze utleniającej Ar+N₂+O₂ (VII seria badań). Zawartość manganu analizowano w celu wyznaczenia wpływu natężenia prądu łuku elektrycznego i rodzaju atmosfery, w której odbywało się topienie, na wpływającą na absorpcję azotu intensywność parowania manganu.

Ze względu na istotny wpływ siarki (składnik aktywny powierzchniowo) na procesy absorpcji gazów w części prób określono również zawartość siarki. Wyniki przeprowadzonych prób przedstawiono w tablicach 6+10 i na rysunkach 24+28.

W celu stwierdzenia, czy proces odtleniania węglem w czasie topienia łukowego nie prowadzi do tworzenia w badanych spoiwach porów i pęcherzy, oraz w celu wyjaśnienia charakteru tego procesu przeprowadzono próby topienia spoiw B i C (tabl.1) w atmosferze Ar i Ar+0,2%O₂. Atmosfery zastosowane w tych próbach pozbawione były azotu, by uniknąć ewentualnej porowatości związanej z jego obecnością.

Parametry topienia łukowego metodą GTA były następujące:

- natężenie prąd łuku elektrycznego, 100 A,
- biegunowość, (-) elektroda wolframowa,
- długość łuku elektrycznego, 2,5 mm,
- rodzaj gazów osłonowych, Ar, Ar + 0,2%O₂,
- natężenie przepływu gazów osłonowych, 10 l/min,
- czasy topienia, 1, 2, 3, 5 s.

Po przetopieniu próbki inkludowano i wykonywano w 3 płaszczyznach (1/3, 1/2 i 2/3 wysokości próbki) nie trawione zglądy do obserwacji mikroskopowych. Wyniki obserwacji makro- i mikroskopowych przedstawiono w tablicy 11.

Tablica 6

Zmiana zawartości azotu, tlenu, węgla, siarki i manganu w spoiwie SpG1 topionym metodą GTA w atmosferze Ar + 2%N₂, I = 100 A, V seria badań

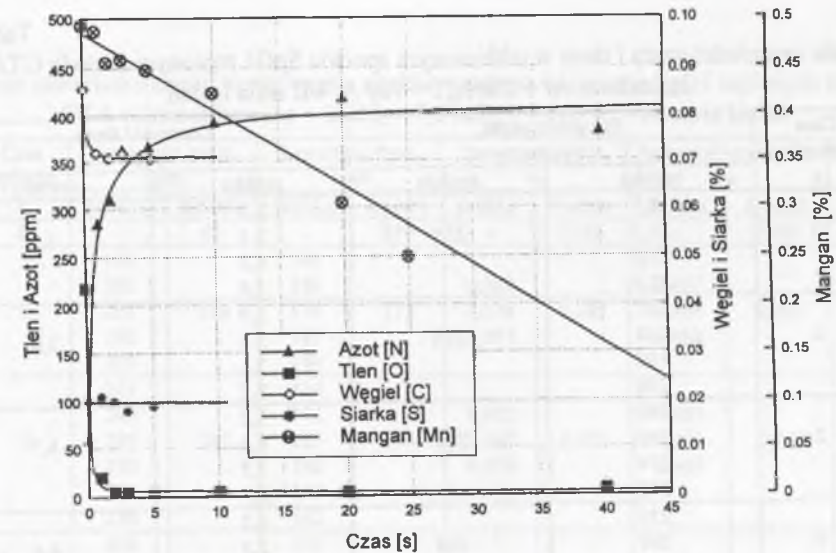
Lp.	Czas topienia, s	Zawartość azotu, ppm		Zawartość tlenu, ppm		Zawartość węgla, %		Zawartość manganu, %		Siarka, % **
		próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia	
1	0	-	60	-	219	-	0,086	-	0,497	0,020
2	1	354	286	12,7	20,4	0,78	0,072	0,486	0,488	0,021
		274		19,4		0,74		0,488		
		229		17,4		0,64		0,488		
		288		31,9		-		-		
3	2	312	310	9,7	5,7	0,73	0,071	0,459	0,458	0,020
		328		3,5		0,72		0,463		
		308		4,5		0,68		0,451		
		292		5,0		-		-		
4	3	451	363	9,4	4,9	0,70	0,072	0,468	0,463	0,018
		388		3,6		0,77		0,455		
		306		2,9		0,69		0,465		
		307		3,8		-		-		
5	5	420	367	5,4	3,8	-	-	0,446	0,447	0,019
		361		3,3		0,449				
		375		3,7		0,447				
		311		2,9		-				
6	10	405	393	2,7	4,7	-	-	0,434	0,434	-
		385		4,2		0,432				
		401		2,5		0,435				
		381		9,5		-				
7	20	450	419	3,3	4,5	-	-	0,306	0,303	-
		413		4,1		0,301				
		390		5,9		0,303				
		424		4,5		-				
8	40	469	383	3,0	6,8	-	-	0,249*	0,246*	-
		393		12,4		0,244*				
		348		8,7		0,245*				
		320		2,9		-				

* - Zawartość manganu wyznaczona dla czasu topienia 25 sekund.

** - Zawartości siarki podano jako średnie z 3 pomiarów.

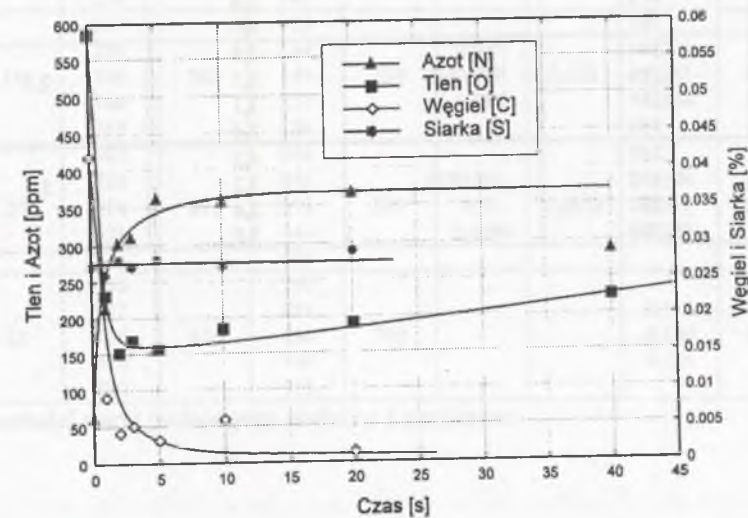
Tablica 7
Zmiana zawartości azotu, tlenu, węgla i siarki w spoiwie SpG1 topionym metodą GTA w atmosferze Ar + 2%N₂, I=100 A, VI seria badań

Lp.	Czas topienia, s	Zawartość azotu, ppm		Zawartość tlenu, ppm		Zawartość węgla, %		Zawartość siarki, %	
		próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia
1	0	-	63	-	585	-	0,042	-	0,027
2	1	241	213	230	231	0,010	0,009	0,024	0,026
		184		254					
		226		254					
		201		207					
213	218	-	-	-	-	-	-	-	
3	2	339	303	184	153	0,002	0,004	0,033	0,028
		299		2100					
		287		123					
		240		175					
350	71	-	-	-	-	-	-	-	
4	3	297	311	200	169	<0,0001	0,005	0,030	0,027
		263		114					
		374		193					
		-		-					
-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5	5	276	362	78	158	<0,0001	0,003	0,027	0,028
		376		111					
		404		211					
		371		214					
382	175	0,008	-	0,025	-				
6	10	390	358	191	184	0,001	0,006	0,026	0,027
		350		215					
		315		203					
		402		127					
333	-	-	-	-	-	-	-	-	
7	20	303	368	196	191	<0,0001	0,001	0,028	0,029
		262		193					
		467		183					
		434		192					
372	-	-	-	-	-	-	-	-	
8	40	272	289	313	225	-	-	-	-
		284		224					
		313		184					
		286		238					
290	167	-	-	-	-	-	-	-	



Rys. 24. Zawartość azotu, tlenu, węgla, manganu i siarki w spoiwie C topionym łukowo w atmosferze Ar + 2%N₂, V seria badań

Fig. 24. Nitrogen, oxygen, carbon, manganese and sulphur content in filler C, arc molten under Ar+ 2% N₂ shield, V test series



Rys. 25. Zawartość azotu, tlenu, węgla i siarki w spoiwie B topionym łukowo w atmosferze Ar + 2% N₂, VI seria badań

Fig. 25. Nitrogen, oxygen, carbon and sulphur content in filler B, arc molten under Ar+ 2% N₂ shield, VI test series

Tablica 8

Zmiana zawartości azotu i tlenu w odtlenionym spoiwie SpG1 topionym metodą GTA w atmosferze Ar + 2%N₂, I = 100 A, VII seria badań

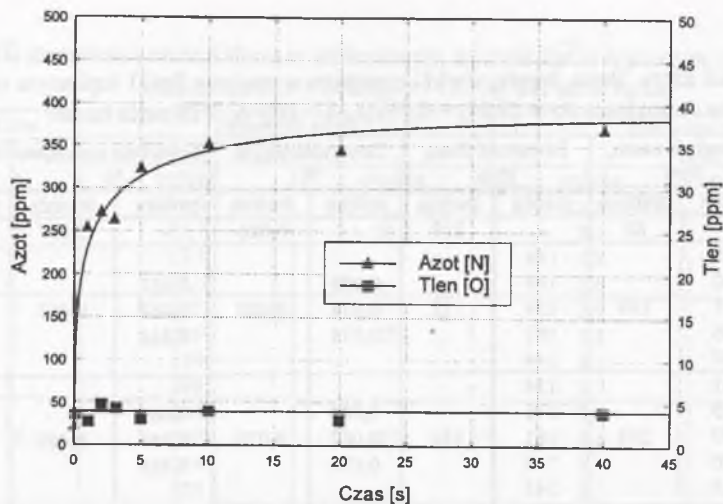
Lp.	Czas topienia, s	Zawartość azotu, ppm		Zawartość tlenu, ppm	
		próbka	średnia	próbka	średnia
1	0	18,9	22,0	2,5	3,5
		22,7		3,1	
		23,8		4,8	
		23,0		3,6	
2	1	257	254	2,9	3,0
		268		3,4	
		198		2,1	
		298		3,7	
3	2	280	272	3,2	4,7
		260		6,4	
		274		3,5	
		273		5,7	
4	3	259	264	4,2	4,4
		299		2,3	
		284		6,0	
		214		5,0	
5	5	298	323	3,9	3,2
		366		2,7	
		270		3,0	
		357		3,3	
6	10	400	351	3,0	3,8
		330		4,7	
		312		2,8	
		361		4,6	
7	20	344	345	2,8	2,5
		326		1,5	
		351		3,1	
		360		2,6	
8	40	359	370	4,2	3,3
		400		3,2	
		360		2,6	
		360		3,0	

Tablica 9

Zmiana zawartości azotu, tlenu, węgla, siarki i manganu w spoiwie SpG1 topionym metodą GTA w atmosferze Ar + 2%N₂ + 0,2%O₂, I = 100 A, VIII seria badań

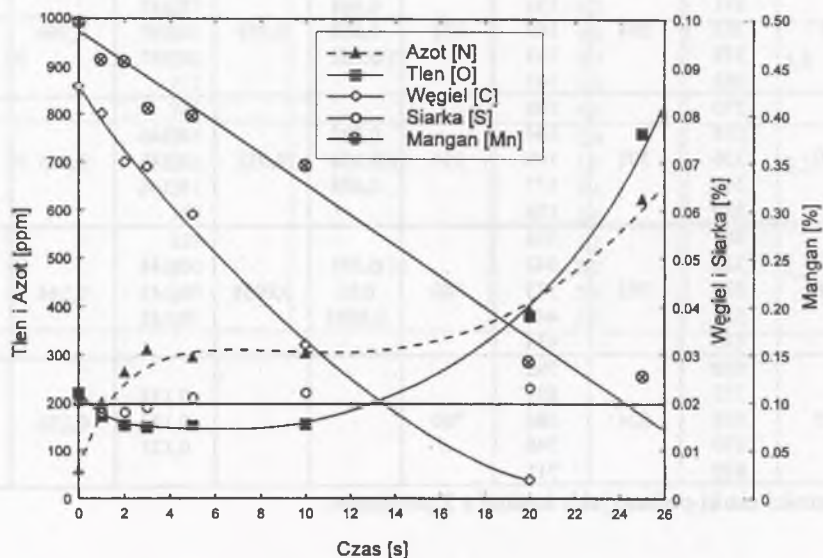
Lp.	Czas topienia, s	Zawartość azotu, ppm		Zawartość tlenu, ppm		Zawartość węgla, %		Zawartość manganu, %		Siarka, %
		próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia	średnia*
1	0	-	60	-	219	-	0,086	-	0,497	0,020
2	1	190	199	186	172	0,089	0,080	0,457	0,463	0,018
		202		189						
		201		154						
		196		187						
3	2	207	263	144	153	0,074	0,070	0,468	0,467	0,018
		261		134						
		245		171						
		297		161						
4	3	270	310	148	148	0,067	0,069	0,465	0,419	0,019
		261		145						
		246		162						
		408		135						
5	5	263	294	152	152	0,073	0,059	0,411	0,396	0,021
		272		161						
		246		152						
		357		127						
6	10	374	303	164	154	0,063	0,032	0,412	0,345	0,022
		291		165						
		263		151						
		279		168						
7	20	263	392	141	380	0,063	0,0038	0,397	0,144	0,023
		279		133						
		263		133						
		270		138						
8	25	258	624	144	760	0,027	-	0,346	0,130	-
		356		144						
		346		149						
		289		177						
7	20	487	392	156	380	0,036	0,0038	0,346	0,144	0,023
		328		342						
		280		373						
		521		444						
8	25	343	624	434	760	0,0004	-	0,143	0,130	-
		570		792						
		752		871						
		508		686						
8	25	670	624	740	760	-	-	0,134	0,130	-
		620		715						

* - Zawartości siarki podano jako średnie z 3 pomiarów.



Rys. 26. Zawartość azotu i tlenu w spoiwie C wstępnie przetopionym w czystym argonie, następnie topionym łukowo w atmosferze Ar + 2%N₂, VII seria badań

Fig. 26. Nitrogen and oxygen content in filler C, pre-molten in pure argon and next arc molten under Ar+ 2% N₂ shield, VII test series



Rys. 27. Zawartość azotu, tlenu, węgla, manganu i siarki w spoiwie C topionym łukowo w atmosferze Ar + 2%N₂ + 0,2%O₂, VIII seria badań

Fig. 27. Nitrogen, oxygen, carbon, manganese and sulphur content in filler C, arc molten under Ar + 2% N₂ + 0,2% O₂ shield, VIII test series

Tablica 10

Zmiana zawartości tlenu i azotu w spoiwie SpG1 topionym metodą GTA w atmosferze Ar + 2%N₂, I=60 A oraz tlenu, azotu i manganu w spoiwie topionym w atmosferze Ar + 2%N₂ + 0,2%O₂, I=60 A (IX i X seria badań)

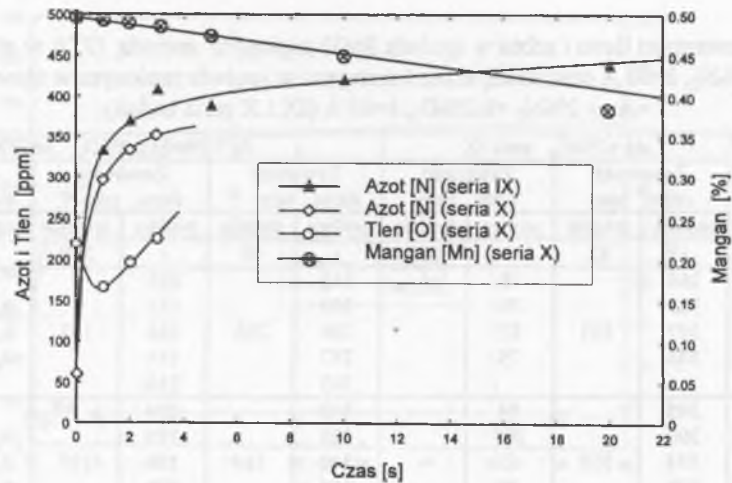
Lp.	Czas topienia, s	Ar + 2%N ₂ , seria IX				Ar + 2%N ₂ + 0,2%O ₂ , seria X					
		Zawartość azotu, ppm		Zawartość tlenu, ppm		Zawartość azotu, ppm *		Zawartość tlenu, ppm *		Zawartość manganu, ppm	
		próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia	próbka	średnia
1	0	-	63	-	585	-	60	-	219	-	0,497
2	1	284		78		332		105			
		355		79		309		181		0,490	
		347	333	87	-	284	296	168	167	0,495	0,493
		348		75		257		164		0,494	
3	2	345		84		340		194			
		390		200		323		189		0,494	
		374	370	63	-	340	334	186	197	0,488	0,490
		370		70		356		205		0,490	
4	3	405		47		288		195			
		408		42		367		224		0,485	
		425	409	44	-	380	352	263	226	0,482	0,483
		399		70		371		244		0,482	
5	5	374		32						0,471	
		345		19	-					0,474	0,474
		428	389	174						0,478	
		400		45							
6	10	456		29						0,450	
		379		166	-					0,450	0,449
		406	422	49						0,447	
		446		36							
7	20	457		170						0,383	
		443		197	-					0,385	0,386
		422	440	170						0,390	
		437		154							
8	25									0,375	
										0,378	0,377
										0,377	

* - Ze względu na znaczną porowatość próbek serii X topionych dłużej niż 3 sekundy niemożliwe było wyznaczenie w nich zawartości tlenu i azotu.

Tablica 11

Próby topienia spoiw SpG1 metodą GTA w atmosferze Ar i Ar+0,2%O₂

Lp.	Spoivo Zawartość C i O	Atmosfera topienia	Czasy topienia	Wynik obserwacji
1 - 4	B	Ar	1, 2, 3 i 5 s	brak porów i pęcherzy
4 - 8	C = 0,042%, O = 0,0585%	Ar + 0,2%O ₂	1, 2, 3 i 5 s	brak porów i pęcherzy
8 - 12	C	Ar	1, 2, 3 i 5 s	brak porów i pęcherzy
12 - 16	C = 0,086%, O = 0,0219%	Ar + 0,2%O ₂	1, 2, 3 i 5 s	brak porów i pęcherzy



Rys. 28. Zawartość azotu w spoiwie B topionym łukowo w atmosferze Ar + 2% N₂ oraz azotu, tlenu i manganu w spoiwie C topionym łukowo w atmosferze Ar + 2% N₂ + 0,2% O₂, I = 60A, IX i X seria badań

Fig. 28. Nitrogen content in filler B arc molten under Ar + 2% N₂ shield and nitrogen, oxygen and manganese content in filler C, arc molten under Ar + 2% N₂ + 0,2% O₂ shield, I = 60A, IX and X test series

9. ANALIZA TERMODYNAMICZNA ROZPUSZCZANIA AZOTU I ODTLENIANIA STOPÓW ŻELAZA

W oparciu o dane termodynamiczne zawarte w pracy [45] przeprowadzono obliczenia energii swobodnych wybranych reakcji rozpuszczania azotu w ciekłym Fe oraz reakcji odtleniania węglem, manganem i krzemem stopów żelaza. Wyniki obliczeń energii swobodnych w temperaturze 1600, 2000 i 2400°C przedstawiono w tabelicy 12.

Tablica 12

Energie swobodne ΔG rozpuszczania azotu w ciekłym Fe i odtleniania stopów Fe węglem, manganem i krzemem (wartości przybliżone)

Lp.	Reakcja	Energia swobodna ΔG , kJ/mol			Energia swobodna ΔG , J/mol
		1600 °C	2000 °C	2400 °C	
1	$1/2N_{2g} = [N]$	49,0	55,7	62,3	$\Delta G = 17810 + 16,66 \cdot T$
2	$N_g = [N]$	-190,2	-157,5	-124,7	$\Delta G = -343690 + 81,93 \cdot T$
3	$NO_g = [N] + [O]$	-141,2	-127,8	-114,4	$\Delta G = -204050 + 33,55 \cdot T$
4	$NO_g = [N] + 1/2O_2$	-19,9	-5,5	8,9	$\Delta G = 87190 + 35,93 \cdot T$
5	$NO_g = [O] + 1/2N_2$	-190,2	-183,5	-176,7	$\Delta G = -221860 + 16,89 \cdot T$
6	$[C] + [O] = CO_g$	-96,6	-112,4	-128,3	$\Delta G = -22360 - 39,63 \cdot T$
7	$[Mn] + [O] = (MnO)$	-42,1	-0,1	42,0	$\Delta G = -238990 + 105,11 \cdot T$
8	$1/2[Si] + [O] = 1/2(SiO_2)$	-81,2	-40,7	-0,2	$\Delta G = 1/2(-541860 + 202,58 \cdot T)$
9	$Fe + [O] = (FeO)$	-24,6	-5,1	14,3	$\Delta G = -115680 + 48,63 \cdot T$

10. Dyskusja wyników badań

Zaproponowany sposób prowadzenia eksperymentów i stosowane stanowiska badawcze pozwoliły na pełną realizację założonych celów badawczych. Stanowiska te charakteryzują się dużą precyzją ustalania warunków prób (stałość składu chemicznego i przepływu gazów osłonowych jedno-, dwu- i trójskładnikowych, czasów topienia itp.) oraz łatwością prowadzenia eksperymentów. Pozwalają na badanie kinetyki absorpcji i desorpcji azotu oraz innych reakcji metalurgicznych zachodzących w czasie topienia metodą GTA i metodą indukcyjną lewitacyjną.

Eksperymenty z topieniem metodą GTA przy niewielkich masach próbek ok. 0,6 g, krótkich czasach topienia (od 1 sekundy wzwyż) oraz wysokich temperaturach ciekłego metalu pozwalają odtworzyć warunki zbliżone do istniejących w realnych procesach spawania łukowego w czasie tworzenia i przejścia kropli ciekłego metalu do jeziora spawalniczego.

Pomiary temperatury termoparą W-Mo wykazały, że dla prądów łuku, metody GTA, równych 100A, (-) na elektrodzie wolframowej, topione próbki osiągały temperatury rzędu 2400°C (tablica 2), a więc odpowiadające temperaturze kropli ciekłego metalu metody GMA lub metody SAW [28, 79]. Ze względu na dość znaczne wahania temperatury w czasie pomiarów (rys. 21a) i szybkie przepalanie się termopar W-Mo przy natężeniach prądu łuku elektrycznego powyżej 80A (rys. 21b) uzyskane rezultaty szczególnie przy wysokich natężeniach prądu topienia należy uznać za przybliżone.

10.1. Badania wstępne

Wstępne badania kinetyki absorpcji i desorpcji azotu przeprowadzono z topieniem spoiwa A (tabl.1) metodą GTA i metodą indukcyjną lewitacyjną w atmosferze Ar i Ar+1%N₂ w zakresie czasów od 2,5 do 80 s. Wykazały one istotny wpływ metody topienia na przebieg absorpcji i desorpcji azotu. Stwierdzono, że przy topieniu w atmosferze czystego argonu szybkość desorpcji azotu była wyższa podczas topienia łukowego niż indukcyjnego. Dopiero po ok. 80 sekundach zawartości azotu w próbkach topionych łukowo i indukcyjnie wyrównały się na poziomie ok. 3 ppm. Podczas topienia łukowego procesowi desorpcji azotu

towarzyszyło gwałtowne odtlenianie (tabl. 4, rys. 22). Topienie łukowe tego samego spoiwa w atmosferze Ar+1%N₂ doprowadziło do szybkiego wzrostu zawartości azotu. Po dłuższych czasach topienia zawartość azotu ustaliła się na poziomie ok. 250 ppm. Podobnie jak w czasie topienia w atmosferze Ar nastąpiło szybkie odtlenianie ciekłego metalu. Zawartość tlenu w próbkach przetopionych utrzymywała się na poziomie od kilku do kilkunastu ppm. Analiza zawartości tlenu i węgla wskazuje, że odtlenianie zachodziło głównie węglem. Zawartość siarki w całym zakresie czasów topienia nie uległa istotnej zmianie (tabl. 5, rys. 23).

Topienie indukcyjne w atmosferze Ar+1%N₂ doprowadziło jedynie do niewielkiego wzrostu zawartości azotu w próbkach, z 60 ppm do 80 ppm po czasie topienia 80 s (tabl. 5, rys. 23).

W oparciu o założenia przedstawione w rozdziale 2.1.1 i wyrażenia (12) i (14) dokonano analizy procesu absorpcji azotu przez spoiwo A topione indukcyjnie w atmosferze Ar+1%N₂ o początkowej zawartości azotu 60 ppm, tlenu 162 ppm i siarki 150 ppm (tabl. 1). Do wyznaczenia rzędu reakcji absorpcji azotu przyjęto wyniki III serii badań oraz następujące dane wyjściowe (tabl. 5, rys. 23):

$$[N]_0 = 60 \text{ ppm},$$

$$[N] = 80 \text{ ppm},$$

$$F = 0,87 \text{ cm}^2,$$

$$V = 0,076 \text{ cm}^3.$$

Wyznaczając wartości F i V założono kulistość próbek o masie 0,6 g.

Wartości parametrów niezbędnych do wyznaczenia rzędu reakcji przedstawiono w tablicy 13.

Tablica 13

Wyznaczenie rzędu reakcji absorpcji azotu w warunkach topienia indukcyjnego lewitacyjnego, III seria badań

Lp.	Czas topienia, s	t(F/V), s/cm	Zawartość azotu [N] _t , ppm	$-\ln\left(\frac{[N]-[N]_t}{[N]-[N]_0}\right)$	$\frac{1}{2[N]} \left[\ln\left(\frac{[N]+[N]_t}{[N]-[N]_t}\right) + \ln\left(\frac{[N]-[N]_0}{[N]+[N]_0}\right) \right]$
1	0	0	60	0	0
2	2,5	28,65	62	0,105	7,472
3	5	57,3	63	0,163	11,483
4	10	114,6	73	1,050	71,164
5	20	229,2	76	1,609	107,353
6	40	458,4	79	2,996	195,187

Analiza danych zawartych w tabelicy 13 wykazała, że bliższa liniowej jest zależność $\ln\left(\frac{[N]-[N]_t}{[N]-[N]_0}\right) = f(t)$ (współczynnik korelacji liniowej $R = 0,989$). Wskazuje to, że w warunkach prowadzenia eksperymentu absorpcja azotu przez spoiwo SpG1 topione metodą indukcyjną lewitacyjną jest reakcją I rzędu względem zawartości azotu, a czynnikiem limitującym jej przebieg jest dyfuzja azotu w fazie ciekłej [26, 36-38].

Wyznaczony z rysunku 29 współczynnik transportu masy β jest równy 0,0065 cm/s. Należy zaznaczyć, że przedstawione ustalenia dotyczą spoiwa SpG1, wytopu zawierającego 162 ppm tlenu i 150 ppm siarki. Norma PN-88/M-69420 ustala maksymalną zawartość siarki w spoiwach gatunku SpG1 na poziomie 300 ppm i nie precyzuje dopuszczalnych zawartości tlenu. Topienie w identycznych warunkach spoiw SpG1 o innych zawartościach składników aktywnych powierzchniowo prowadzić może do zmiany rzędu reakcji absorpcji azotu, ogniwa limitującego jej przebieg i wartości stałych szybkości reakcji [39, 42, 48-50].

Po scałkowaniu wyrażenia (12) w granicach 0 do t i $[N]_0$ do $[N]_t$ zawartość azotu w spoiwie topionym metodą indukcyjną lewitacyjną III serii badań przedstawić można za pomocą wyrażenia:

$$[N]_t = -\exp\left(-\frac{F}{V} \cdot \beta \cdot t\right) \cdot ([N] - [N]_0) + [N] \quad (35)$$

Wyniki obliczeń stężenia azotu w funkcji czasu dla III serii badań zgodnie z równaniem (35) przedstawiono w tabelicy 14 i na rysunku 30.

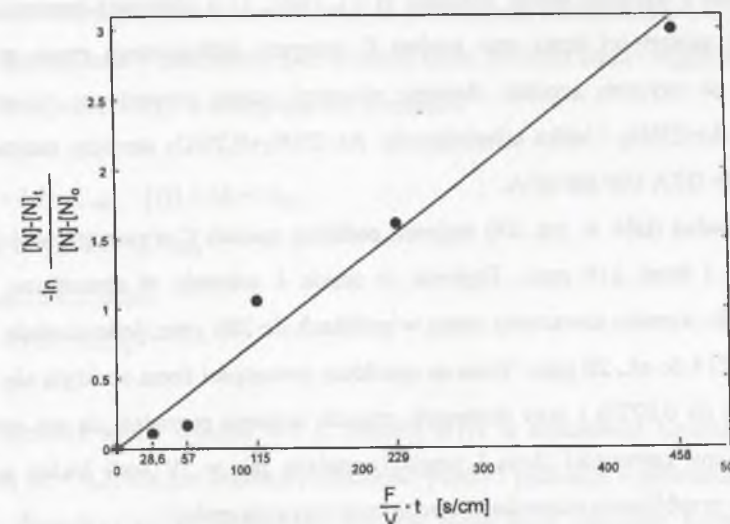
Tabelica 14

Wyniki obliczeń zawartości azotu, topienie indukcyjne, III seria badań

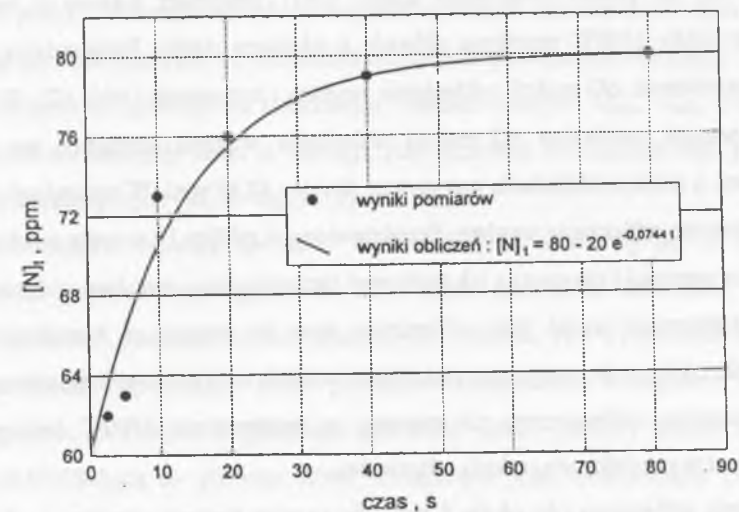
Seria III							
[N] ₀ = 60 ppm, [N] = 80 ppm, β = 0,0065 cm/s, F = 0,87 cm ² , V = 0,076 cm ³							
Lp.	1	2	3	4	5	6	7
Czas, s	0	2,5	5	10	20	40	80
Wyniki pomiarów	60	62	63	73	76	79	80
Wyniki obliczeń	60	63,2	65,8	69,9	74,9	78,7	79,9

Próby wstępne były podstawą do skorygowania warunków prowadzenia badań. Ze względu na bardzo dużą szybkość reakcji zachodzących w spoiwie topionym metodą GTA zdecydowano skrócić czasy topienia i oznaczać w próbkach zawartość azotu, tlenu oraz dla

wybranych serii badań węgla, siarki i manganu po 1, 2, 3, 5, 10, 20 i 40 sekundach. W dalszej części badań zrezygnowano z prób topienia indukcyjnego.



Rys. 29. Graficzne przedstawienie wyników obliczeń dla reakcji I rzędu, topienie indukcyjne, III seria badań
Fig. 29. Graphical representation of calculation results for first-order reaction, induction melting, III test series



Rys. 30. Wyniki obliczeń stężenia azotu w spoiwie A, topienie indukcyjne, III seria badań
Fig. 30. Results of calculation of nitrogen content in filler A, induction melting, III test series

10.2. Absorpcja azotu w warunkach topienia łukowego

W celu wyjaśnienia wpływu odtleniania węglem na absorpcję azotu podstawowe badania przeprowadzono z użyciem spoiw wytopów B i C (tabl. 1) o zbliżonej zawartości azotu i zróżnicowanej zawartości tlenu oraz spoiwa C wstępnie odtlenionego przez przetopienie metodą GTA w czystym argonie. Badania absorpcji azotu prowadzono w atmosferach beztlenowych $\text{Ar}+2\%\text{N}_2$ i lekko utleniających $\text{Ar}+2\%\text{N}_2+0,2\%\text{O}_2$ stosując natężenia prądu topienia metody GTA 100 lub 60 A.

W V serii badań (tabl. 6, rys. 24) topieniu poddano spoiwo C o początkowej zawartości azotu 60 ppm i tlenu 219 ppm. Topienie w czasie 1 sekundy w atmosferze $\text{Ar}+2\%\text{N}_2$ doprowadziło do wzrostu zawartości azotu w próbkach do 286 ppm, jednocześnie zawartość tlenu spadła z 219 do ok. 20 ppm. Wraz ze spadkiem zawartości tlenu obniżyła się zawartość węgla z 0,086 do 0,072% i przy dłuższych czasach topienia pozostała na nie zmienionym poziomie. Zmiany zawartości tlenu i węgla (podobnie jak w IV serii badań wstępnych) odpowiadają w przybliżeniu stosunkowi stechiometrycznemu reakcji:

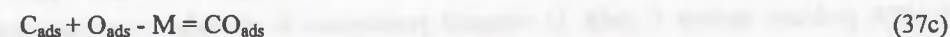


Wskazuje to, że proces odtleniania spoiw SpG1 topionych łukowo z nagraniem do temperatur rzędu 2400°C przebiega głównie z udziałem węgla. Potwierdzają to obliczenia energii swobodnych ΔG reakcji odtleniania węglem i manganem (tabl. 12). W temperaturze 2400°C energia swobodna ΔG reakcji odtleniania węglem kształtuje się na poziomie -128 kJ/mol , a reakcji odtleniania manganem około $+42 \text{ kJ/mol}$. W warunkach tych możliwe jest więc jedynie odtlenianie węglem. Przedstawione w tablicy 12 energie swobodne ΔG mają przybliżone wartości i nie można ich traktować bezkrytycznie, wyraźnie widoczna jest jednak wysoka skuteczność węgla jako odtleniacza oraz jej wzrost ze wzrostem temperatury. Skuteczność odtleniania manganem jest niższa i maleje ze wzrostem temperatury. Krzem jest nieco silniejszym odtleniaczem niż mangan, w temperaturze 2400°C reakcja odtleniania krzemem jest w przybliżeniu reakcją odwracalną.

Głębokość odtleniania (do około 5 ppm dla czasów topienia powyżej 1 s) wytłumaczyć można charakterem osłony, w której odbywało się topienie ($\text{Ar}+\text{N}_2$) i niskim ciśnieniem cząstkowym CO nad kąpielą metalową (szybkie odprowadzenie produktów reakcji). Według

prawa działania mas czym niższe jest ciśnienie cząstkowe CO nad kąpielą metalu, tym wyższa jest zdolność odtleniająca węgiel.

Dyskusji wymaga również bardzo duża szybkość reakcji odtleniania. Odtlenianie węglem jest procesem heterogenicznym warunkowanym jednoczesną obecnością C i O na granicy faz. W przypadku topienia w atmosferze pozbawionej tlenu, źródłem tlenu i węgla jest przetapiane spoiwo. Reakcja przebiega w następującym porządku:



Próby topienia spoiw wytopu B i C metodą GTA w atmosferze neutralnej Ar i lekko utleniającej $\text{Ar} + 0,2\%\text{O}_2$ nie wykazały obecności porów i pęcherzy w przetapianych próbkach (tabl. 11). Świadczy to, że odtlenianie węglem może mieć charakter bezpęcherzykowy i odbywa się na granicy fazy gazowej i powierzchni ciekłej próbki [26, 96]. Sprzyja temu ułatwiony transport składników reakcji z objętości próbki do granicy faz w wyniku intensywnej konwekcji i bardzo wysokiej temperatury ciekłego metalu oraz dużej powierzchni właściwej F/V próbki. Warunki odtleniania węglem topionych łukowo spoiw typu Fe-C-Mn odbiegają w sposób zdecydowany od warunków odtleniania procesu stalowniczego. Obecność w czasie odtleniania na granicy faz składników zaadsorbowanych O_{ads} , C_{ads} , CO_{ads} może ograniczać szybkość absorpcji azotu w sytuacji, gdy ogniwo limitującym tego procesu są etapy chemiczno-adsorpcyjne (II, III wg rys. 3).

Ze wzrostem czasów topienia spoiwa C rosła zawartość azotu, by po 10 sekundach osiągnąć poziom pseudorównowagowy ok. 400 ppm (rys. 24). Zawartość siarki w przetopionych próbkach pozostała na nie zmienionym poziomie. Nie wykluczona jest jednak możliwość pozostania niewielkich ilości produktów odsiarczania manganem (MnS) na powierzchni próbek, w których analizowano zawartość siarki. Liniowy spadek zawartości manganu ok. $0,6\%\text{Mn}/\text{min}$ to głównie straty związane z jego intensywnym parowaniem (tabl. 6, rys. 24).

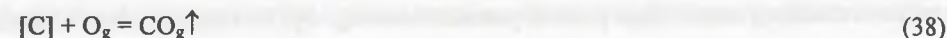
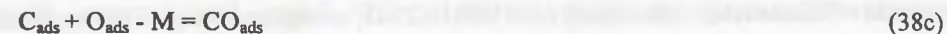
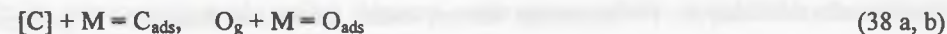
W VI serii badań (tabl. 7, rys. 25) topiono w identycznych warunkach spoiwo B (tabl. 1) o bardzo wysokiej zawartości tlenu 585 ppm i niskiej zawartości węgla 0,042%. Proces

odtleniania zachodził do momentu obniżenia się zawartości węgla do kilku tysięcznych % i tlenu do poziomu ok. 150 ppm. Po tym zawartość tlenu wykazywała tendencję do niewielkiego wzrostu. Po 5 sekundach topienia zawartość azotu ustaliła się na poziomie ok. 360 ppm. Wyższa niż w V serii badań zawartość tlenu nie wpłynęła na podwyższenie pseudorównowagowej zawartości azotu. Zaobserwowano natomiast tendencję do wolniejszego wzrostu zawartości azotu przy krótszych czasach topienia. Zawartość siarki podobnie jak w poprzednich seriach badań pozostała na nie zmienionym poziomie.

W VII serii badań (tabl. 8, rys. 26) topieniu w atmosferze Ar+2%N₂, natężeniem prądu I=100A poddano spoiwo C (tabl. 1) wstępnie przetopione w atmosferze czystego argonu metodą GTA. Po przetopieniu wstępnym zawartość tlenu wynosiła ok. 3,5 ppm, a azotu 22 ppm. Stwierdzono zbliżony do V i VI serii badań przebieg narastania zawartości azotu ze wzrostem czasu topienia. Zawartość tlenu w przetapianych próbkach pozostała na nie zmienionym poziomie.

W inny sposób przebiegały zmiany zawartości tlenu i azotu w próbkach VIII serii badań przetapianych w atmosferze zawierającej tlen Ar+N₂+O₂ (tabl. 9, rys. 27). Topieniu poddano spoiwo C (tabl. 1) o zawartości tlenu 219 ppm, azotu 60 ppm i węgla 0,086 %. Początkowo zawartość tlenu spadła z 219 ppm do ok. 150 ppm i utrzymywała się na tym poziomie około 10 sekund. W tym czasie zawartość azotu rosła wolniej i osiągnęła pseudorównowagę na poziomie ok. 300 ppm, a więc niższym niż spoiwa topione w atmosferze Ar+N₂. Po 20 sekundach topienia zawartość węgla spadła prawie do zera (0,0038 %), a tlenu wzrosła do 380 ppm, jednocześnie wzrosła zawartość azotu do ok. 390 ppm. Wydłużenie czasu topienia do 25 sekund doprowadziło do wrzenia azotowego ciekłego metalu, wzrostu zawartości azotu do 624 ppm i tlenu do 760 ppm. Szybki wzrost zawartości azotu nastąpił dopiero po utlenieniu się węgla, równoległe ze wzrostem zawartości tlenu. Odtlenianie węglem ma więc istotny wpływ na zawartość azotu w topionych łukowo spoiwach SpG1. W początkowej fazie topienia odtlenianie węglem obniżyło w badanym spoiwie zawartość tlenu z 219 ppm do ok. 150 ppm. W świetle dotychczasowej wiedzy o wpływie tlenu na absorpcję azotu przez topione łukowo żelazo Fe można by ten fakt uznać za wystarczający do obniżenia poziomu zaabsorbowanego azotu. Z drugiej jednak strony w tym samym spoiwie prawie zupełnie pozbawionym tlenu (seria VII) w czasie przetapiania w atmosferze beztlenowej Ar+N₂ przyrosty zawartości azotu w zakresie krótszych czasów topienia były wyższe niż w czasie topienia w atmosferze Ar+N₂+O₂ (tabl. 8 i 9).

Odtlenianie spoiw SpG1 w czasie topienia łukowego w atmosferze utleniającej ma bardziej złożony charakter niż w atmosferze pozbawionej tlenu. Dodatkowym źródłem tlenu jest atmosfera, w której odbywa się topienie. Obok procesu przedstawionego za pomocą wyrażenia (37) może zachodzić na powierzchni ciekłego metalu w kontakcie z utleniającą atmosferą łuku elektrycznego reakcja:



Brak zauważalnych objawów porowatości w próbkach wytopu B i C topionych w atmosferze Ar+O₂ (tabl. 11) wskazuje również, że reakcje odtleniania (37) i (38), w warunkach topienia łukowego małej masy próbek, mogą mieć w znacznym stopniu charakter powierzchniowy (bezpęcherzykowy).

Prawdopodobne mechanizmy ograniczające absorpcję azotu w wyniku tworzenia się w wysokich temperaturach tlenku węgla mogą być następujące:

- obniżenie ciśnienia cząstkowego aktywnych form azotu w obszarze przyległym do granicy fazy ciekłej i gazowej,
- wzmaganie procesów desorpcji azotu z ciekłego metalu. Zarodkowanie i tworzenie w wysokich temperaturach CO ułatwia odazotowanie. Węgiel i tlenek węgla CO redukują również tlenki tworzące się na powierzchni cieczy nie kontaktującej się z łukiem elektrycznym i tym samym wpływają na równowagę między ilością azotu zaabsorbowanego i wydzielonego zgodnie z modelem przedstawionym na rysunku 10,
- hamowanie etapów chemiczno-adsorpcyjnych rozpuszczania azotu.

Jednoczesny szybki wzrost zawartości tlenu i azotu po utlenieniu się węgla (tabl. 9, rys. 27) sugeruje, że absorpcja azotu zachodzi wtedy zgodnie z reakcją (32).

Analiza termodynamiczna potwierdza możliwość reakcji tlenku azotu NO z żelazem z jednoczesnym rozpuszczaniem tlenu i azotu (tabl. 12, poz. 3). Jednak fakt, że w VIII serii badań jednoczesny wzrost zawartości tlenu i azotu nastąpił dopiero po zakończeniu odtleniania węglem wskazuje, że powodem gwałtownego wzrostu zawartości azotu jest raczej

zachwianie przez ciekłe tlenki żelaza równowagi między azotem pochłanianym i wydzielanym z próbki zgodnie z modelem przedstawionym na rysunku 10.

Ubytki manganu podczas topienia w atmosferze $Ar+2\%N_2+0,2\%O_2$ kształtowały się na poziomie $0,96\%Mn/min$ i były o ponad 30% wyższe niż przy topieniu tego samego spoiwa w atmosferze $Ar+2\%N_2$ (tabl. 6 i 9). Wg [81] intensywność parowania manganu ze stopów na osnowie żelaza podczas spawania łukowego w atmosferach utleniających jest wyższa niż w atmosferach neutralnych. Podwyższona intensywność parowania manganu w przypadku topienia w osłonie lekko utleniającej $Ar+2\%N_2+0,2\%O_2$ w większym stopniu obniża ciśnienie cząstkowe azotu nad ciekłym metalem niż w osłonie $Ar+2\%N_2$ i wpływa bez wątpienia na szybkość absorpcji azotu i jego poziom pseudorównowagowy. Po ustaniu reakcji odtleniania węglem zawartość manganu w badanym spoiwie była jeszcze wysoka (rys. 27). Znaczy to, że gwałtowny wzrost zawartości azotu nie ma związku z parowaniem manganu.

Topienie spoiwa B (tabl. 1) natężeniem prądu 60 A w atmosferze $Ar+2\%N_2$ (tabl. 10, rys. 28) doprowadziło do wyższej zawartości azotu w topionych próbkach niż przy topieniu tego samego spoiwa natężeniem prądu 100 A (tabl. 7, rys. 25). Zaobserwowano dużą szybkość absorpcji i wysoki poziom pseudorównowagi azotu, ok. 420 ppm. W czasie topienia natężeniem prądu 60 A temperatura ciekłego metalu jest znacznie niższa (tabl. 2), odtlenianie węglem jest mniej intensywne. Bardziej prawdopodobne niż w wysokich temperaturach są reakcje tworzenia FeO i MnO (tabl. 12). Prowadzi to do tworzenia warstwy ciekłych tlenków, na powierzchni kropli nie podlegającej oddziaływaniu łuku elektrycznego, ograniczającej desorpcję azotu zgodnie z modelem przedstawionym na rysunku 10. Możliwość tworzenia żuźla tlenkowego potwierdzona została pośrednio dużym rozrzutem zawartości tlenu w próbkach IX serii badań (tabl. 10).

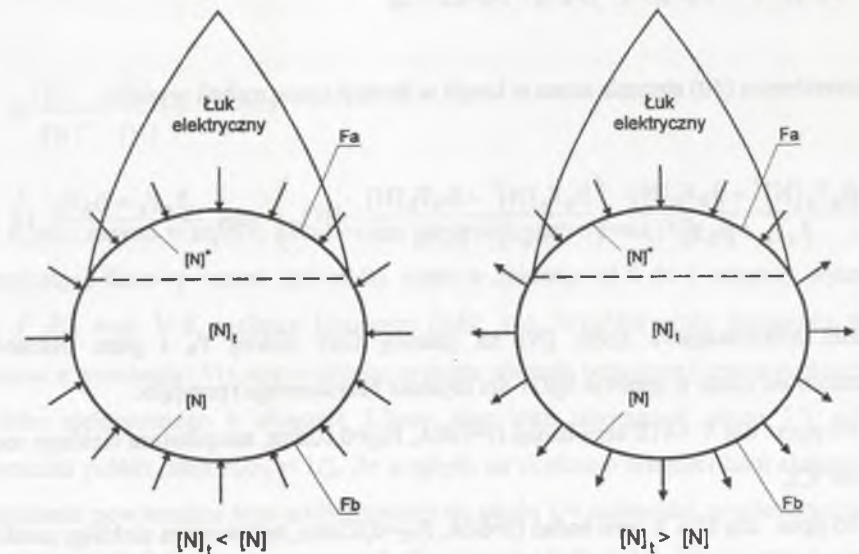
Wyniki X serii badań (tabl. 10, rys. 28) potwierdziły również tezę o istotnym wpływie ciekłych tlenków na absorpcję azotu w warunkach topienia łukowego. Spoiwo C poddano topieniu w atmosferze $Ar+2\%N_2+0,2\%O_2$ natężeniem prądu 60 A. Przy czasach topienia dłuższych niż 3 sekundy stwierdzano silną porowatość przetapianych próbek, uniemożliwiającą wyznaczenie w nich zawartości azotu. Po wygaszeniu łuku obserwowano najczęściej tworzenie się jednego dużego pęcherza (próbka zwiększała w sposób widoczny objętość). Wyjaśnić to można ograniczeniem rozpuszczalności azotu w ciekłym metalu w czasie krzepnięcia i hamowaniem jego wydzielania z próbki w wyniku obecności na jej powierzchni ciekłych tlenków.

Obniżenie wartości natężenia prądu topienia metody GTA z 100 A do 60 A (w atmosferze $Ar+2\%N_2+0,2\%O_2$) obniżyło straty manganu w przetapianych próbkach z $0,96\%Mn/min$ do około $0,288\%Mn/min$. Może to również wpływać na wzmożoną absorpcję azotu w czasie topienia spoiw SpG1 niższymi natężeniami prądu.

10.2.1. Model kinetyczny absorpcji azotu w warunkach topienia łukowego

Próby wyznaczenia rzędu reakcji absorpcji azotu przez topione metodą GTA spoiwa SpG1 wykazały nieprzydatność modeli (12) i (14) do analizy tego procesu. W dalszych rozważaniach przyjęto następujące założenia:

- dokonano podziału powierzchni topionej kropli na obszar kontaktujący się z łukiem elektrycznym F_a i kontaktujący się z gazem osłonowym o niższej temperaturze F_b (rys. 31). W oparciu o obserwacje i pomiary przeprowadzone w czasie badań założono kulistość próbek topionych łukowo. Całkowita powierzchnia ($F = F_a + F_b$) próbki spoiwa SpG1 o masie 0,6 g jest równa $0,87\text{ cm}^2$, a objętość V jest równa $0,076\text{ cm}^3$,
- w analizowanych warunkach absorpcja azotu jest reakcją I rzędu względem zawartości azotu, a czynnikiem limitującym jej przebieg jest dyfuzja azotu w fazie ciekłej (rozd. 10.1) i [10, 65, 66, 71, 75].



Rys. 31. Przebieg procesu absorpcji azotu w czasie topienia łukowego GTA

Fig. 31. Nitrogen absorption process run in GTA melting

Można więc przyjąć, że w czasie topienia na powierzchni F_a istnieje równowagowe stężenie azotu w kontakcie z łukiem elektrycznym $[N]^*$, a na powierzchni F_b równowagowe stężenie azotu w kontakcie z chłodnym gazem osłonowym $[N]$. W początkowym stadium topienia, gdy zawartość azotu w ciekłym metalu $[N]_t$ jest niższa od $[N]$, azot przenika do ciekłego metalu przez całą powierzchnię zewnętrzną kropki. Gdy $[N]_t$ przekroczy wartość $[N]$, na powierzchni F_a zachodzi w dalszym ciągu absorpcja, a na powierzchni F_b desorpcja azotu (rys. 31). Gdy strumienie azotu absorbowanego i desorbowanego osiągną ten sam poziom, zawartość azotu w próbce nie ulega zmianie, utrzymuje się stan pseudorównowagi $[N]_t = [N]^R$.

Uwzględniając powyższe założenia można zapisać:

$$\frac{d[N]_t}{dt} = \frac{\beta_a F_a}{V} ([N]^* - [N]_t) + \frac{\beta_b F_b}{V} ([N] - [N]_t) \quad (39)$$

Całkując wyrażenie (39) w granicach: 0 do t i $[N]_o$ do $[N]_t$ otrzymujemy:

$$\ln \frac{\beta_a F_a [N]^* + \beta_b F_b [N] - (\beta_a F_a + \beta_b F_b) [N]_t}{\beta_a F_a [N]^* + \beta_b F_b [N] - (\beta_a F_a + \beta_b F_b) [N]_o} = - \frac{\beta_a F_a + \beta_b F_b}{V} \cdot t \quad (40)$$

Po przekształceniu (40) stężenie azotu w kropki w funkcji czasu można wyrazić:

$$[N]_t = \frac{\beta_a F_a [N]^* + \beta_b F_b [N]}{\beta_a F_a + \beta_b F_b} - \left(\frac{\beta_a F_a [N]^* + \beta_b F_b [N]}{\beta_a F_a + \beta_b F_b} - [N]_o \right) \cdot \exp \left(- \frac{\beta_a F_a + \beta_b F_b}{V} \cdot t \right) \quad (41)$$

Stężenie równowagowe azotu $[N]$ na granicy fazy ciekłej F_b i gazu osłonowego (rozpuszczalność azotu w spoiwie SpG1 dla topienia bezłukowego) przyjęto:

- $[N] = 90$ ppm dla V ÷ VIII serii badań ($I=100A$, $P_{N_2}=0,02atm$, temperatura ciekłego metalu ok. 2400 °C),
- $[N] = 85$ ppm dla IX i X serii badań ($I=60A$, $P_{N_2}=0,02atm$, temperatura ciekłego metalu ok. 2000 °C).

Podstawą oszacowania wartości $[N]$ były temperatury ciekłych spoiw uzyskiwane podczas topienia metodą GTA (tabl. 2), obliczenia $[N]$ dla czystego Fe według wyrażeń (2) i (3) oraz próby topienia badanych spoiw metodą indukcyjną lewitacyjną. Maksymalne temperatury ciekłego metalu podczas topienia indukcyjnego nie osiągały jednak poziomu temperatur metalu podczas topienia łukowego metodą GTA, stąd niemożliwe było wyznaczenie tą metodą dokładnych wartości $[N]$ dla spoiw SpG1 w temperaturze ok. 2000 i 2400°C.

Na powierzchni F_a dla wszystkich serii badań przyjęto $[N]^* = 620$ ppm. Jest to poziom azotu, przy którym zaobserwowano wrzenie azotowe spoiwa C topionego łukowo. Zjawisko to wystąpiło w VIII serii badań (tabl. 9) przy czasach topienia powyżej 25 sekund. Równowagowe stężenia azotu dla spoiw SpG1 w kontakcie z łukiem elektrycznym mogą się nieco różnić w poszczególnych seriach badań, wartości te zależą bowiem od parametrów łuku elektrycznego i składu chemicznego topionego spoiwa.

Dla $[N]_t = [N]$ drugi człon wyrażenia (39) jest równy zero, więc:

$$\frac{d[N]_t}{dt} = \frac{\beta_a F_a}{V} ([N]^* - [N]_t) \quad (42)$$

Po scałkowaniu otrzymujemy:

$$\ln \frac{[N]^* - [N]_o}{[N]^* - [N]} = \frac{\beta_a F_a}{V} \cdot t^* \quad (43)$$

gdzie t^* jest czasem, w którym układ osiąga zawartość azotu równą $[N]$.

Przyjmując liniowy wzrost zawartości azotu w zakresie od 0 do 1 sekundy wyznaczono czasy t^* dla serii V-X topienia łukowego (tabl. 15). Współczynniki transportu masy β_a obliczono z wyrażenia (43) wprowadzając przyjęte warunki brzegowe i znane wartości F_a i V . Dla łuku elektrycznego o długości 2,5mm słup łuku obejmował około 1/3 całkowitej powierzchni próbki, stąd $F_a/F_b = 1/2$. Ze względu na skrócenie długości łuku elektrycznego i zmniejszenie powierzchni jego oddziaływania do około 1/4 całkowitej powierzchni próbki w VII serii badań dodatkowo wyznaczono β_a dla stosunku $F_a/F_b = 1/3$. Wyniki przedstawiono w tablicy 15.

Tablica 15
Założenia i wyniki obliczeń współczynnika transportu masy β_a na powierzchni oddziaływania łuku elektrycznego

Seria badań	[N], ppm	[N] _o , ppm	t*, s	β_a , cm/s	$[N]^* = 620$ ppm $F_a/F_b = 1/2$ $F_a = 0,29$ cm ² $V = 0,076$ cm ³
V	90	60	0,1327	0,1087	
VI	90	63	0,1800	0,0723	
VII	90	22	0,2931	0,1079	
VII _a **	90	22	0,2931	0,1439	
VIII	90	60	0,2158	0,0669	
IX	85	63	0,0815	0,1296	
X	85	60	0,1059	0,1363	

** - W serii VII_a założono $F_a/F_b = 1/3$, $F_a = 0,2175$ cm².

W warunkach pseudorównowagi: $d[N]_t/dt = 0$, $[N]_t = [N]^R$, z wyrażenia (39) wynika:

$$\frac{\beta_a F_a}{V} ([N]^* - [N]^R) = -\frac{\beta_b F_b}{V} ([N] - [N]^R) \quad (44)$$

Wartości β_b wyznaczone z równania (44) przedstawiono w tablicy 16. Poziomy $[N]^R$ wyznaczono z rysunków 24-28.

Tablica 16
Założenia i wyniki obliczeń współczynnika transportu masy β_b na powierzchni kontaktującej się z chłodnym gazem osłonowym

Seria badań	[N], ppm	[N] ^R , ppm	β_b , cm/s	β_a wg tabl. 15 $[N]^* = 620$ ppm $F_a/F_b = 1/2$ $F_a = 0,29$ cm ² $F_b = 0,58$ cm ² $V = 0,076$ cm ³
V	90	400	0,0386	
VI	90	350	0,0376	
VII	90	350	0,0560	
VII _a **	90	350	0,0498	
VIII	90	300	0,0509	
IX	85	420	0,0387	
X	85	350	0,0694	

** - W serii VII_a założono $F_a/F_b = 1/3$, $F_a = 0,2175$ cm², $F_b = 0,6525$ cm².

Ustalenie wszystkich składników równania (41) pozwala na wyznaczenie zawartości azotu w topionych spoiwach w funkcji czasu t. W ogólnej formie wyrażenie (41) można zapisać w postaci:

$$[N]_t = A - B \cdot \exp(-C) \cdot t \quad (45)$$

gdzie:

$$A = \frac{\beta_a F_a [N]^* + \beta_b F_b [N]}{\beta_a F_a + \beta_b F_b} \quad (46)$$

$$B = \frac{\beta_a F_a [N]^* + \beta_b F_b [N]}{\beta_a F_a + \beta_b F_b} - [N]_o \quad (47)$$

$$C = \frac{\beta_a F_a + \beta_b F_b}{V} \quad (48)$$

Stałe A, B i C wyznaczono metodą I w oparciu o przedstawioną wyżej procedurę i założone warunki brzegowe (dane z tablic 15 i 16) oraz metodą II, najmniejszych kwadratów dla modelu nieliniowego, korzystając z gotowej procedury do rozwiązywania zagadnień optymalizacji, zawartej w opcji SOLVER arkusza kalkulacyjnego EXCEL. Obliczenia stałych A, B i C metodą najmniejszych kwadratów przeprowadzono bazując na średnich zawartościach azotu w przetapianych próbkach zamieszczonych w tablicach 6 - 10. Pozwoliło to na skorygowanie wyników I metody obliczeń. W obliczeniach współczynników transportu masy β_a i β_b z równań (46), (47) i (48) założono te same wartości F_a , F_b , $[N]^*$, $[N]$, $[N]_o$ i V co w I metodzie obliczeń. Wyniki obliczeń zawartości azotu i współczynników transportu masy β_a i β_b obu metod zestawiono w tablicach 17-22. Zależności $[N]_t = f(t)$ przedstawiono również na rysunkach 32a-37a.

Tablica 17

Wyniki obliczeń zawartości azotu i współczynników transportu masy β_a i β_b , V seria badań

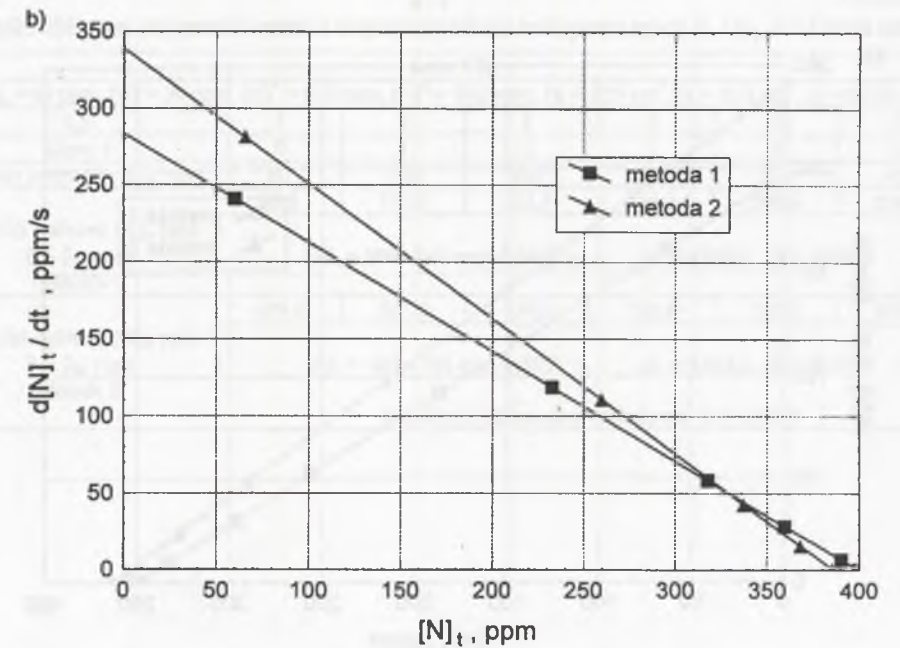
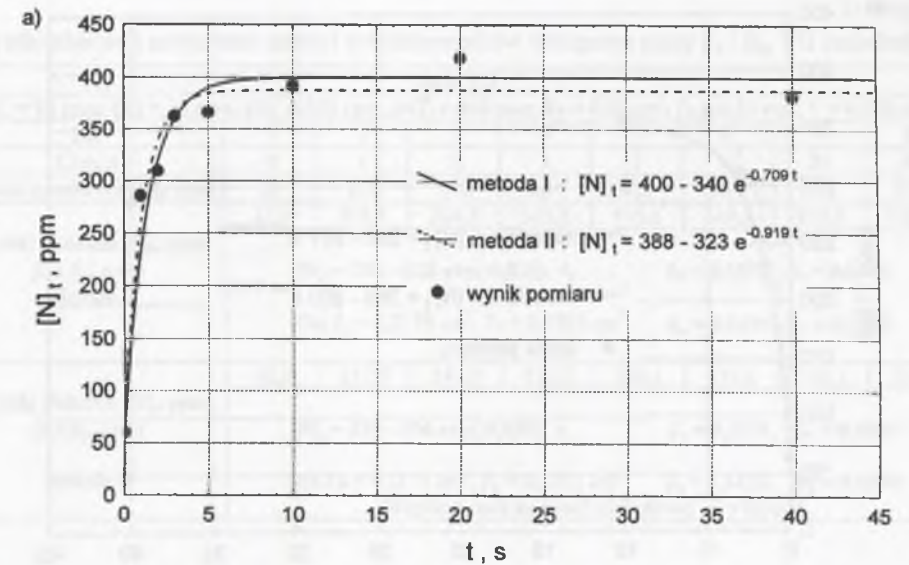
Seria V								
[N] ₀ = 60 ppm, [N] = 90 ppm, [N] [*] = 620 ppm, [N] ^K = 400 ppm, F _a = 0,29 cm ² , F _b = 0,58 cm ² , V = 0,076 cm ³								
Lp.	1	2	3	4	5	6	7	8
Czas, s	0	1	2	3	5	10	20	40
Wyniki pomiarów [N] _t , ppm	60	286	310	363	367	393	419	383
Wyniki obliczeń [N] _t , ppm β_a i β_b , cm/s Metoda I	[N] _t = 400 - 340 exp(-0,709) · t, $\beta_a = 0,1087$, $\beta_b = 0,0386$							
Wyniki obliczeń [N] _t , ppm β_a i β_b , cm/s Metoda II	65,7	259,7	337,1	367,9	385,2	388,4	388,4	388,4
[N] _t = 388 - 323 exp(-0,919) · t, $\beta_a = 0,1286$, $\beta_b = 0,0510$								
Współczynnik korelacji nieliniowej R = 0,9847								

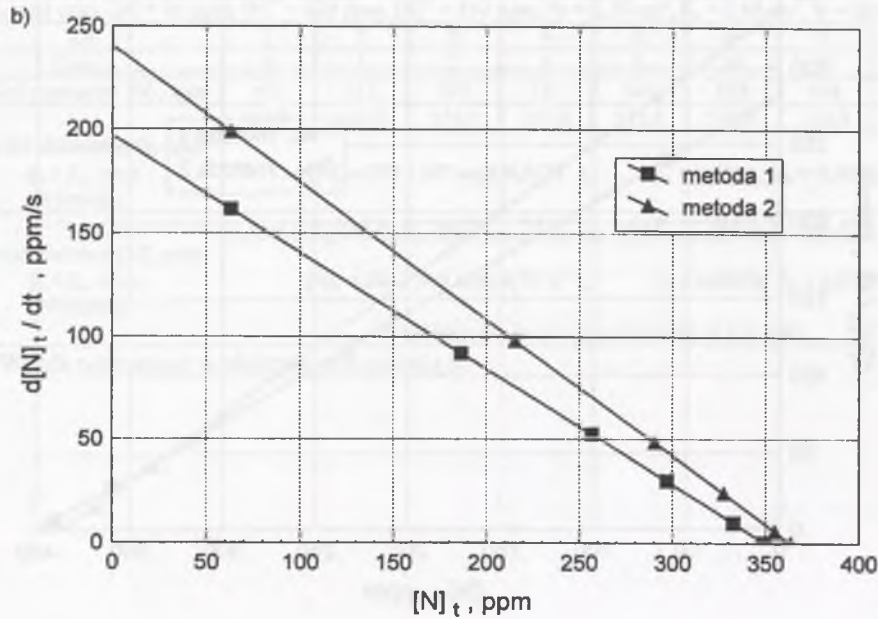
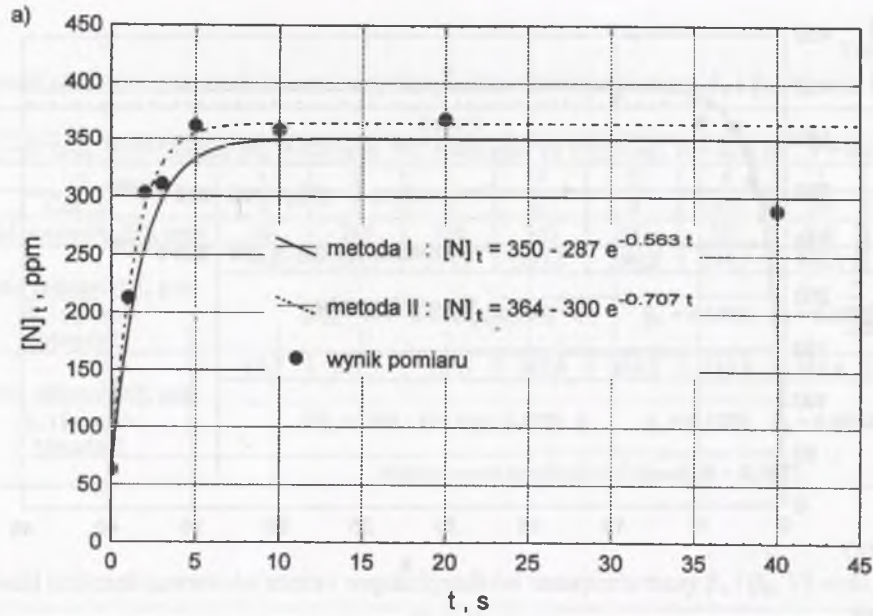
Tablica 18

Wyniki obliczeń zawartości azotu i współczynników transportu masy β_a i β_b , VI seria badań

Seria VI								
[N] ₀ = 63 ppm, [N] = 90 ppm, [N] [*] = 620 ppm, [N] ^K = 350 ppm, F _a = 0,29 cm ² , F _b = 0,58 cm ² , V = 0,076 cm ³								
Lp.	1	2	3	4	5	6	7	8
Czas, s	0	1	2	3	5	10	20	40
Wyniki pomiarów [N] _t , ppm	63	213	303	311	362	358	368	289**
Wyniki obliczeń [N] _t , ppm β_a i β_b , cm/s Metoda I	[N] _t = 350 - 287 exp(-0,563) · t, $\beta_a = 0,0723$, $\beta_b = 0,0376$							
Wyniki obliczeń [N] _t , ppm β_a i β_b , cm/s Metoda II	63,1	215,4	290,5	327,5	354,8	363,3	363,5	363,5
[N] _t = 364 - 300 exp(-0,707) · t, $\beta_a = 0,0895$, $\beta_b = 0,0420$								
Współczynnik korelacji nieliniowej R = 0,9963								

** - Wynik odrzucony w obliczeniach metodą II.

Rys. 32. Wyniki obliczeń stężenia (a) i szybkości absorpcji azotu (b) w spoiwie C topionym metodą GTA w atmosferze Ar + 2%N₂, V seria badańFig. 32. Results of calculation of concentration (a) and absorption rate (b) of nitrogen in filler C, GTA melting under Ar + 2% N₂ shield, V test series



Rys. 33. Wyniki obliczeń stężenia (a) i szybkości absorpcji azotu (b) w spoiwie B topionym metodą GTA w atmosferze Ar + 2%N₂, VI seria badań

Fig. 33. Results of calculation of concentration (a) and absorption rate (b) of nitrogen in filler B, GTA melting under Ar + 2% N₂ shield, VI test series

Tablica 19

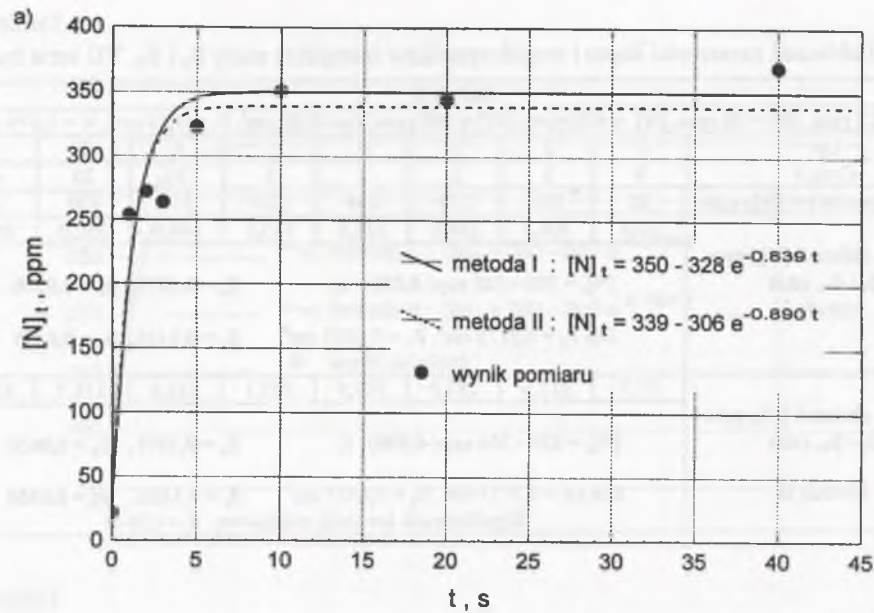
Wyniki obliczeń zawartości azotu i współczynników transportu masy β_a i β_b , VII seria badań

Seria VII								
$[N]_0 = 22 \text{ ppm}$, $[N] = 90 \text{ ppm}$, $[N]^t = 620 \text{ ppm}$, $[N]^R = 350 \text{ ppm}$, $F_a = 0,29 \text{ cm}^2$, $F_b = 0,58 \text{ cm}^2$, $V = 0,076 \text{ cm}^3$								
Lp.	1	2	3	4	5	6	7	8
Czas, s	0	1	2	3	5	10	20	40
Wyniki pomiarów $[N]_t$, ppm	22	254	272	264	323	351	345	370
Wyniki obliczeń $[N]_t$, ppm β_a i β_b , cm/s Metoda I	22,0	208,3	288,8	323,6	345,1	349,9	350,0	350,0
$[N]_t = 350 - 328 \exp(-0,839) \cdot t$, $\beta_a = 0,1079$, $\beta_b = 0,0560$ Dla $F_a = 0,2175 \text{ cm}^2$, $F_b = 0,6525 \text{ cm}^2$ $\beta_a = 0,1439$, $\beta_b = 0,0498$								
Wyniki obliczeń $[N]_t$, ppm β_a i β_b , cm/s Metoda II	32,5	212,9	287,0	317,5	335,1	338,6	338,7	338,7
$[N]_t = 339 - 306 \exp(-0,890) \cdot t$, $\beta_a = 0,1071$, $\beta_b = 0,0630$ Dla $F_a = 0,2175 \text{ cm}^2$, $F_b = 0,6525 \text{ cm}^2$ $\beta_a = 0,1422$, $\beta_b = 0,0558$ Współczynnik korelacji nieliniowej $R = 0,9641$								

Tablica 20

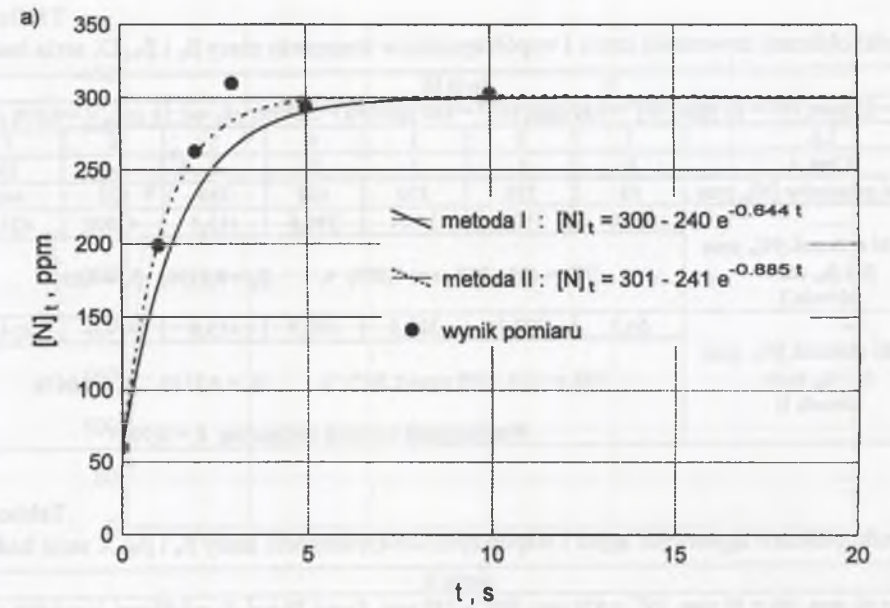
Wyniki obliczeń zawartości azotu i współczynników transportu masy β_a i β_b , VIII seria badań

Seria VIII						
$[N]_0 = 60 \text{ ppm}$, $[N] = 90 \text{ ppm}$, $[N]^t = 620 \text{ ppm}$, $[N]^R = 300 \text{ ppm}$, $F_a = 0,29 \text{ cm}^2$, $F_b = 0,58 \text{ cm}^2$, $V = 0,076 \text{ cm}^3$						
Lp.	1	2	3	4	5	6
Czas, s	0	1	2	3	5	10
Wyniki pomiarów $[N]_t$, ppm	60	199	263	310	294	303
Wyniki obliczeń $[N]_t$, ppm β_a i β_b , cm/s Metoda I	60,0	173,9	233,8	265,2	290,4	299,6
$[N]_t = 300 - 240 \exp(-0,644) \cdot t$, $\beta_a = 0,0669$, $\beta_b = 0,0509$						
Wyniki obliczeń $[N]_t$, ppm β_a i β_b , cm/s Metoda II	659,6	201,2	259,6	283,8	297,8	300,7
$[N]_t = 301 - 241 \exp(-0,885) \cdot t$, $\beta_a = 0,0912$, $\beta_b = 0,0690$ Współczynnik korelacji nieliniowej $R = 0,9658$						



Rys. 34. Wyniki obliczeń stężenia (a) i szybkości absorpcji azotu (b) w spoiwie C przetopionym wstępnie w argonie, następnie topionym metodą GTA w atmosferze Ar + 2%N₂, VII seria badań

Fig. 34. Results of calculation of concentration (a) and absorption rate (b) of nitrogen in filler C, pre-molten in argon and next, GTA melting under Ar + 2% N₂ shield, VII test series



Rys. 35. Wyniki obliczeń stężenia (a) i szybkości absorpcji azotu (b) w spoiwie C topionym metodą GTA w atmosferze Ar + 2%N₂ + 0,2%O₂, VIII seria badań

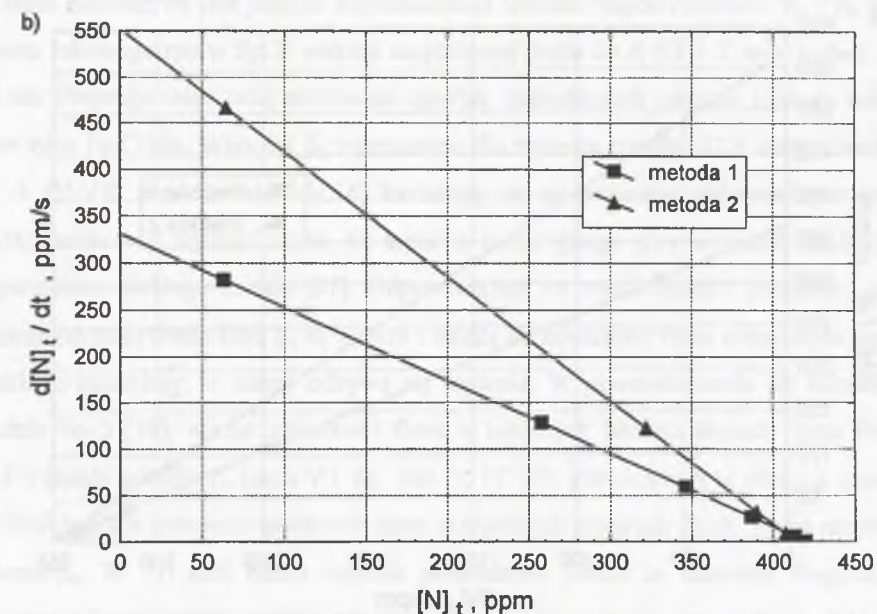
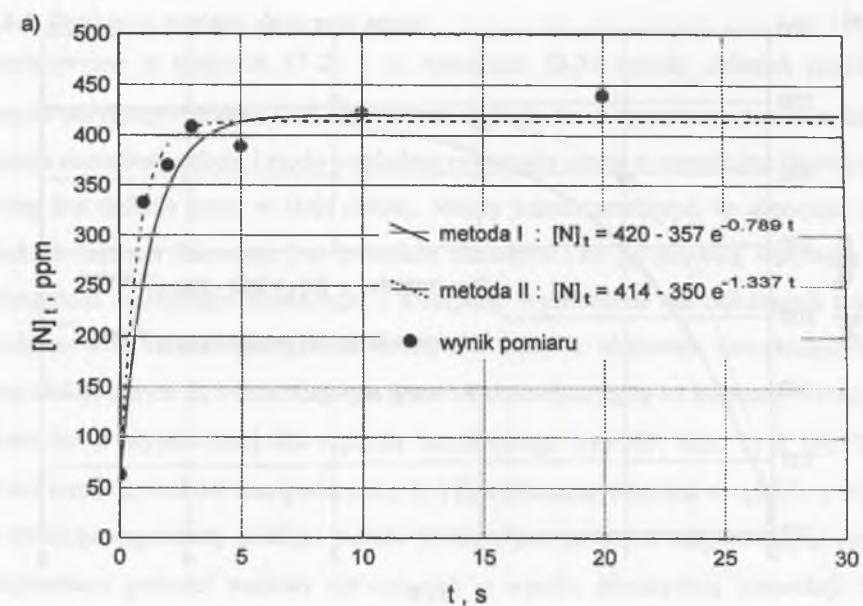
Fig. 35. Results of calculation of concentration (a) and absorption rate (b) of nitrogen in filler C, GTA melting under Ar + 2% N₂ + 0,2% O₂ shield, VIII test series

Tablica 21
Wyniki obliczeń zawartości azotu i współczynników transportu masy β_a i β_b , IX seria badań

Seria IX							
$[N]_0 = 63 \text{ ppm}$, $[N] = 85 \text{ ppm}$, $[N]^* = 620 \text{ ppm}$, $[N]^k = 420 \text{ ppm}$, $F_a = 0,29 \text{ cm}^2$, $F_b = 0,58 \text{ cm}^2$, $V = 0,076 \text{ cm}^3$							
Lp.	1	2	3	4	5	6	7
Czas, s	0	1	2	3	5	10	20
Wyniki pomiarów $[N]_t$, ppm	63	333	370	409	389	422	440
Wyniki obliczeń $[N]_t$, ppm β_a i β_b , cm/s Metoda I	63,0	257,9	346,4	386,6	413,1	419,9	420,0
	$[N]_t = 420 - 357 \exp(-0,789) \cdot t$, $\beta_a = 0,1296$, $\beta_b = 0,0387$						
Wyniki obliczeń $[N]_t$, ppm β_a i β_b , cm/s Metoda II	64,5	322,2	389,9	407,7	413,6	414,0	414,0
	$[N]_t = 414 - 350 \exp(-1,337) \cdot t$, $\beta_a = 0,2149$, $\beta_b = 0,0676$						
Współczynnik korelacji nieliniowej $R = 0,9907$							

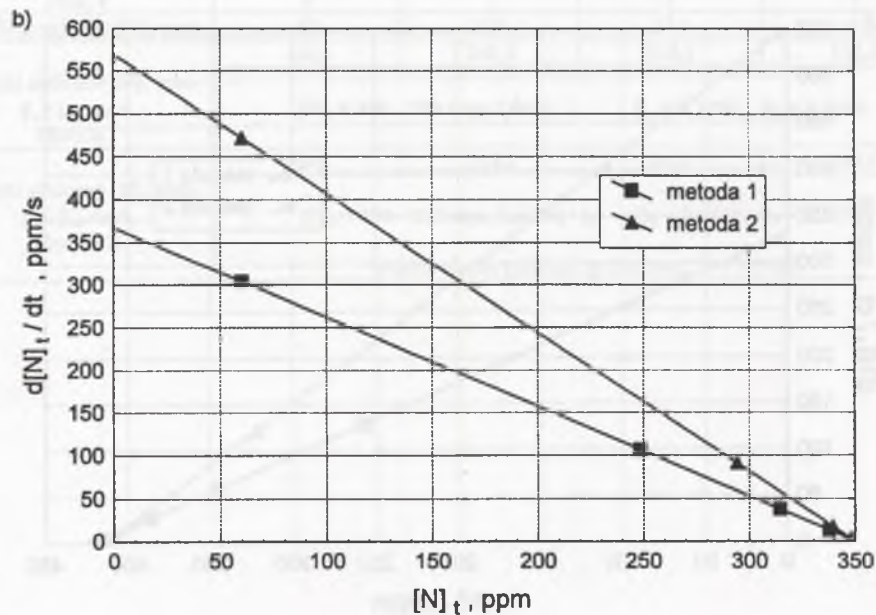
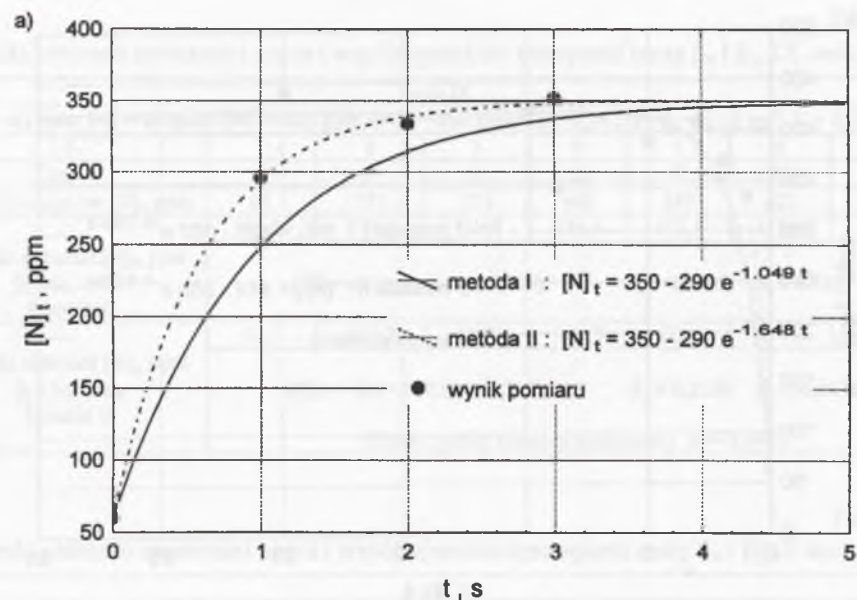
Tablica 22
Wyniki obliczeń zawartości azotu i współczynników transportu masy β_a i β_b , X seria badań

Seria X				
$[N]_0 = 60 \text{ ppm}$, $[N] = 85 \text{ ppm}$, $[N]^* = 620 \text{ ppm}$, $[N]^k = 350 \text{ ppm}$, $F_a = 0,29 \text{ cm}^2$, $F_b = 0,58 \text{ cm}^2$, $V = 0,076 \text{ cm}^3$				
Lp.	1	2	3	4
Czas, s	0	1	2	3
Wyniki pomiarów $[N]_t$, ppm	60	296	334	352
Wyniki obliczeń $[N]_t$, ppm β_a i β_b , cm/s Metoda I	60,0	248,5	314,5	337,6
	$[N]_t = 350 - 290 \exp(-1,049) \cdot t$, $\beta_a = 0,1362$, $\beta_b = 0,0694$			
Wyniki obliczeń $[N]_t$, ppm β_a i β_b , cm/s Metoda II	60,1	294,3	339,4	348,0
	$[N]_t = 350 - 290 \exp(-1,6480) \cdot t$, $\beta_a = 0,2112$, $\beta_b = 0,1075$			
Współczynnik korelacji nieliniowej $R = 0,9995$				



Rys. 36. Wyniki obliczeń stężenia (a) i szybkości absorpcji azotu (b) w spoiwie B topionym metodą GTA w atmosferze $\text{Ar} + 2\% \text{N}_2$, $I = 60\text{A}$, IX seria badań

Fig. 36. Results of calculation of concentration (a) and absorption rate (b) of nitrogen in filler B, GTA melting under $\text{Ar} + 2\% \text{N}_2$ shield, $I = 60\text{A}$, IX test series



Rys. 37. Wyniki obliczeń stężenia (a) i szybkości absorpcji azotu (b) w spoiwie C topionym metodą GTA w atmosferze $\text{Ar} + 2\% \text{N}_2 + 0,2\% \text{O}_2$, $I = 60\text{A}$, X seria badań

Fig. 37. Results of calculation of concentration (a) and absorption rate (b) of nitrogen in filler C, GTA melting under $\text{Ar} + 2\% \text{N}_2 + 0,2\% \text{O}_2$ shield, $I = 60\text{A}$, X test series

10.2.1.1. Dyskusja modelu absorpcji azotu

Przedstawione w tablicach 17-22 i na rysunkach 32-37 wyniki obliczeń potwierdzają słuszność przyjętego modelu (39). Model ten zakłada, że w warunkach topienia łukowego absorpcja azotu jest reakcją I rzędu względem zawartości azotu, a czynnikiem limitującym jej przebieg jest dyfuzja azotu w fazie ciekłej. Należy jednak zaznaczyć, że absorpcja azotu w warunkach topienia łukowego jest procesem złożonym i na jej przebieg wpływają reakcje metalurgiczne zachodzące równolegle z absorpcją. Wyznaczone dla założonych warunków topienia metodą GTA współczynniki transportu masy w obszarach kontaktujących się z łukiem elektrycznym β_a i chłodniejszym gazem osłonowym β_b są co najmniej o rząd wyższe od wartości β wyznaczonej dla topienia indukcyjnego (rys. 29, tabl. 15 i 16). Wysokie wartości współczynników transportu masy β_a i β_b wytłumaczyć można w oparciu o wyrażenie (33) wysoką temperaturą ciekłego metalu (dyfuzja jest procesem aktywowanym cieplnie) i zmniejszeniem grubości warstwy dyfuzyjnej δ w wyniku intensywnej konwekcji ciekłego metalu w czasie topienia łukowego [27, 51, 91, 92, 97]. Zakładając słuszność powyższego założenia niemożliwe jest jedynie wytłumaczenie wzrostu współczynników β_a i β_b podczas topienia łukowego spoiw SpG1 niskimi natężeniami prądu 60 A (IX i X seria badań). Model (39) nie obejmuje więc całej złożoności zjawisk zachodzących podczas topienia łukowego spoiw typu Fe-C-Mn. Wartości β_b wyznaczone dla topienia metodą GTA natężeniami prądu 100 A (V-VIII seria badań, tabl.16) kształtują się na poziomie maksymalnych wartości współczynników β wyznaczonych dla topienia indukcyjnego przy wysokich rzędu 2000°C temperaturach ciekłego metalu [27]. Odpowiadające im współczynniki transportu azotu w obszarze oddziaływania łuku β_a są wyższe i zależą od zawartości tlenu w topionym spoiwie i od składu atmosfery, w której odbywa się topienie. W przeciwieństwie do roztworów w układzie Fe-O [10], wzrost zawartości tlenu w topionych łukowo stopach typu Fe-C-Mn (SpG1) obniża poziom β_a (seria V i VI, tabl. 3, 17, 18). Potwierdzają to również wyniki VII serii badań, gdzie obniżenie zawartości tlenu w topionych próbkach do ok. 3 ppm nie obniżyło poziomu β_a . W VII serii badań topienie prowadzono jednak ze skróconą długością łuku (1,5 mm) i bezpośrednie porównywanie współczynników transportu azotu serii V i VI z wynikami serii VII jest niemożliwe. Próba uwzględnienia w VII serii badań skrócenia długości łuku elektrycznego przez zmniejszenie w modelu (39) powierzchni oddziaływania łuku F_a ($F_a/F_b = 1/3$) prowadzi do podwyższenia wartości β_a (seria VII, tabl. 19).

Istotny wpływ na obniżenie współczynników transportu azotu β_a spoiw SpG1 ma również tlen zawarty w osłonie gazowej (seria V i VIII, tabl. 3, 17, 20). Dotyczy to czasu, w którym zachodzi reakcja odtleniania węglem. Całkowite utlenienie węgla w spoiwach typu Fe-C-Mn topionych łukowo w atmosferze $Ar+N_2+O_2$ prowadzi do gwałtownego wzrostu i zmiany mechanizmów absorpcji azotu (rys. 27).

We wszystkich analizowanych w oparciu o model (39) seriach badań przyjęto stały poziom równowagowej zawartości azotu w spoiwie w kontakcie z łukiem elektrycznym $[N]^* = 620$ ppm. Sprowadza się to do założenia stałych własności cieplno-fizycznych łuku i stałego ciśnienia cząstkowego azotu nad kapielą metalową. Pierwszy warunek w seriach V-VIII badań można uznać za spełniony, drugi nie musi być spełniony. Wynika to np. z faktu, że podczas topienia reakcja odtleniania węglem może zachodzić w poszczególnych seriach badań z różną intensywnością. Wpływa to na ciśnienie cząstkowe azotu w strefie przyległej do granicy fazy ciekłej i gazowej.

W modelu (39) można założyć, że wartości β_a i β_b w poszczególnych seriach badań pozostają na nie zmienionym poziomie, a zmianie ulegają wartości $[N]$ i $[N]^*$ i to jest czynnikiem różnicującym przebieg absorpcji azotu.

Przyjmując przykładowo serię V badań za wzorcową i wprowadzając β_a i β_b z serii V do VI i VIII wyznaczono:

$$\text{dla serii VI} \quad [N]^* = 580,8 \text{ ppm}, \quad [N] = 89,3 \text{ ppm}$$

$$\text{dla serii VIII} \quad [N]^* = 470,1 \text{ ppm}, \quad [N] = 87,5 \text{ ppm}$$

Obniżenie poziomu $[N]^*$ i $[N]$ w serii VI i VIII przy stałych parametrach łuku elektrycznego serii V, VI i VIII wiąże się z obniżeniem ciśnienia cząstkowego azotu nad kapielą. Wyjaśnia to wpływ reakcji odtleniania węglem na spadek tempa absorpcji azotu w VI i VIII serii badań. Nie można jednak wykluczyć innych mechanizmów ograniczania absorpcji azotu przez CO (rozdział 10.2). Ponieważ z przeprowadzonych analiz wynika, że w czasie topienia łukowego spoiw SpG1 absorpcja azotu jest reakcją I rzędu, wykluczyć można jedynie wpływ odtleniania węglem na etapy chemiczno-adsorpcyjne rozpuszczania azotu.

Z punktu widzenia spawania łukowego obok współczynników transportu masy β_a i β_b bardzo ważna jest znajomość szybkości absorpcji azotu. Wyniki obliczeń $d[N]_t/dt$ dla poszczególnych serii badań w oparciu o model (39) przedstawiono na rysunkach 32b-37b. W czasie tworzenia i przejścia kropli ciekłego metalu do jeziora spawalniczego szczególnie

istotne są szybkości absorpcji azotu przy niskich, zbliżonych do $[N]_0$ wartościach $[N]_t$, co odpowiada początkowym fazom (krótkim czasom) topienia.

Liniowa zależność $d[N]_t/dt$ od $[N]_t$ sprowadza się do wyrażenia:

$$\frac{d[N]_t}{dt} = -C \cdot [N]_t + F \quad (49)$$

Stała F wyraża szybkość absorpcji azotu dla $[N]_t = 0$. Stała C charakteryzuje tempo osiągnięcia przez układ stanu pseudorównowagi.

Analiza przeprowadzonych obliczeń $d[N]_t/dt$ potwierdza wcześniejsze obserwacje. Wzrost zawartości tlenu w spoiwie SpG1 obniża szybkość absorpcji azotu w początkowej fazie topienia (seria V i VI, rys. 32-33). Obniżenie w VII serii badań zawartości tlenu do kilku ppm nie zmniejszyło szybkości absorpcji azotu nawet przy topieniu z obniżoną długością łuku elektrycznego (tabl. 3, rys. 34). Najniższe początkowe wartości $d[N]_t/dt$ stwierdzono przy topieniu spoiwa C natężeniem prądu 100 A w atmosferze lekko utleniającej $Ar+2\%N_2+0,2\%O_2$ (rys. 35). Obniżenie wartości natężenia prądu łuku elektrycznego z 100 do 60 A podwyższyło szybkość absorpcji azotu zarówno podczas topienia spoiwa C w atmosferze $Ar+2\%N_2$, jak i podczas topienia spoiwa B w atmosferze $Ar+2\%N_2+0,2\%O_2$ (rys. 36 i 37). Podobnie jak w obliczeniach współczynników transportu masy β_a (tabl. 17-22) wyższe wartości $d[N]_t/dt$ uzyskano w II metodzie obliczeń. Wyjątek stanowi VII seria badań, gdzie wyniki obliczeń metodą I i II są bardzo zbliżone (rys. 34). Zestawienie warunków łukowego topienia spoiw SpG1 i parametrów charakteryzujących absorpcję azotu przedstawiono w tablicy 23. Podane w tablicy 23 wartości $d[N]_t/dt$ wyznaczono dla $[N]_t = 60$ ppm, zbliżonej do początkowej zawartości azotu w spoiwach SpG1. Najniższe wartości $d[N]_t/dt$ (seria VI i VIII) kształtują się na poziomie 160-200 ppm/s w zależności od metody obliczeń. Najwyższe (seria IX i X) osiągają poziom ok. 470 ppm/s. Dość istotne różnice szybkości absorpcji azotu obliczonych metodą I i II stwierdzono w IX i X serii pomiarów. Wiąże się to z niezbyt trafnym doбором warunków brzegowych, większą złożonością procesów absorpcji azotu przez ciekłe metale z udziałem faz tlenkowych. Obliczone dla serii IX i X (metodą I) krzywe $[N]_t = f(t)$ (rys. 36a, 37a) wyraźnie „nie nadążają” za wynikami pomiarów, stąd bardziej wiarygodne dla IX i X serii badań są wyniki uzyskane II metodą. Generalnie wyniki obliczeń współczynników transportu masy β_a

Tablica 23
Wpływ początkowej zawartości tlenu i warunków topienia metodą GTA na kinetykę absorpcji azotu przez spoiwa SpG1

Nr serii badań	Zawartość początkowa, ppm		Warunki topienia	Współczynniki transportu β , cm/s				$d[N]/dt$, ppm/s		Stała C, 1/s		Uwagi	
	N	O		β_a		β_b		dia $[N]_t = 60\text{ppm}$		1/s			
				Metoda I	Metoda II	Metoda I	Metoda II	Metoda I	Metoda II	Metoda I	Metoda II		
V	60	219	Atmosfera	100	1,087	0,1286	0,0386	0,0510	241,2	276,3	0,709	0,877	
VI	63	585	Ar+2%N ₂	100	0,0723	0,0896	0,0376	0,0420	163,1	200,9	0,563	0,662	
VII	22	3	Ar+2%N ₂	100	0,1079	0,1071	0,0560	0,0630	254,8	242,8	0,848	0,879	dl. tuku- 1,5mm
VII _a	22	3	Ar+2%N ₂	100	0,1439	0,1422	0,0498	0,0558	254,8	242,8	0,848	0,879	Fa/Fb=1/3
VIII	60	219	Ar+2%N ₂ +0,2%O ₂	100	0,0669	0,0912	0,0509	0,0690	154,7	210,7	0,644	0,874	
IX	63	585	Ar+2%N ₂	60	-	-	-	-	284,3	472,1	0,790	1,334	
X	60	219	Ar+2%N ₂ +0,2%O ₂	60	-	-	-	-	304,1	471,7	1,049	1,626	

i szybkości absorpcji azotu potwierdzają tezę o istotnym wpływie reakcji metalurgicznych zachodzących podczas topienia łukowego spoiw SpG1 na przebieg absorpcji azotu. Nawet gdy reakcja odtleniania węglem przebiega tylko w początkowych fazach topienia, jak to ma miejsce w atmosferach beztlennych Ar+N₂, ma ona wpływ na szybkość absorpcji azotu.

Wyniki prac związanych z tematyką niniejszego opracowania prezentowane były do tej pory przez autora na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz w czasopiśmie fachowych [98-101].

11. WNIOSKI

1. Opracowana metodyka i stanowiska badawcze pozwalają na prowadzenie badań kinetyki reakcji metalurgicznych zachodzących podczas topienia niewielkiej masy próbek metodą indukcyjną lewitacyjną i metodą łukową GTA. Topienie metodą GTA pozwala na odtworzenie warunków termodynamicznych i kinetycznych zbliżonych do istniejących w czasie tworzenia i przejścia kropli ciekłego metalu do jeziora spawalniczego w łukowych procesach spawania.

2. W porównaniu do topienia indukcyjnego, topienie łukowe spoiw typu Fe-C-Mn (SpG1) w atmosferze pozbawionej azotu (Ar) ułatwia desorpcję azotu, natomiast topienie łukowe w atmosferze Ar+N₂ sprzyja absorpcji azotu, podwyższając zarówno szybkość absorpcji, jak i zawartość azotu w spoiwie.

3. Warunki absorpcji azotu przez topione łukowo spoiwa typu Fe-C-Mn są bardziej złożone niż w modelach proponowanych dla czystego Fe i roztworów w układzie Fe-O. W analizie czynników decydujących o absorpcji azotu uwzględnić należy reakcję odtleniania węglem. Ograniczenie absorpcji azotu przez spoiwa Fe-C-Mn, w wyniku tworzenia się w wysokich temperaturach tlenku węgla, wynika prawdopodobnie z obniżenia przez CO ciśnienia cząstkowego azotu w obszarach przyległych do granicy fazy ciekłej i gazowej.

4. Ze wzrostem zawartości tlenu w spoiwach Fe-C-Mn, topionych łukowo w atmosferze Ar+N₂, obniża się szybkość absorpcji azotu. Początkowa zawartość tlenu w spoiwach nie wywiera istotnego wpływu na pseudorównowagowy poziom azotu. Gwałtowna reakcja odtleniania węglem towarzyszy absorpcji azotu jedynie w początkowych fazach topienia.

5. Odtlenianie węglem zachodzące podczas topienia łukowego spoiw Fe-C-Mn w atmosferze Ar+N₂+O₂ obniża szybkość absorpcji azotu i poziom pseudorównowagi azotu. Po całkowitym utlenieniu się węgla, w wyniku tworzenia się ciekłych tlenków ograniczających desorpcję azotu, w przetapianych próbkach jednocześnie gwałtownie wzrasta zawartość tlenu i azotu.

6. Absorpcję azotu przez topione indukcyjnie i łukowo spoiwa Fe-C-Mn opisać można wyrażeniami kinetycznymi I rzędu. Wskazuje to, że ogniwem limitującym jej przebieg jest transport azotu w fazie ciekłej. W modelu topienia łukowego (39) konieczne jest rozdzielenie całkowitej powierzchni ciekłego metalu na obszar oddziaływania łuku elektrycznego i obszar kontaktujący się z chłodniejszym gazem osłonowym.

7. Obniżenie wartości natężenia prądu topienia metody GTA, w atmosferze Ar+N₂ i Ar+N₂+O₂, powoduje wzrost szybkości absorpcji i zawartości azotu w spoiwach Fe-C-Mn. Wiąże się to z ograniczeniem intensywności reakcji odtleniania węglem i parowania manganu oraz tworzeniem ciekłych tlenków ograniczających desorpcję azotu z powierzchni nie podlegających oddziaływaniu łuku elektrycznego.

8. Na zwiększenie intensywności absorpcji azotu przy topieniu łukowym wpływają, obok często podkreślanych w literaturze procesów aktywowania azotu w łuku elektrycznym [4, 10, 12, 60, 62, 64], zjawiska związane z transportem azotu w ciekłym metalu. Wzrostowi współczynników transportu azotu podczas topienia łukowego sprzyjają wysoka temperatura i dynamiczne warunki ciekłego metalu.

Praca została częściowo sfinansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych PB 0787/S2/94/07 „Badanie absorpcji azotu łukowych procesów spawania”.

LITERATURA

1. Verhagen J.G., den Ouden G., Liefkens A., Tichelaar G.W.: Philips Welding Reporter, 1972, Vol.8, Nr 3, s. 5-15.
2. Kobayashi T., Kuwana T., Kikuchi Y.: Welding in the World, 1967, Vol. 5 Nr 2, s. 58-72.
3. Kuwana T., Kokawa H.: Transactions of the Japan Welding Society, 1986, Vol.17, Nr 1, s. 20 - 26.
4. Allum C.J.: Nitrogen Absorption from Welding Arc, 1990, MIS Doc.II-A-799-90.
5. den Ouden G.,Griebing O.: Nitrogen Absorption During Arc Welding, 1989, MIS Doc. II-A-799-90.
6. Węgrzyn J.: Biuletyn Informacyjny Instytutu Spawalnictwa, 1968, Nr 36, s. 32-44.
7. Węgrzyn J., Apps R.L.: British Welding Journal, 1968, Vol.15, Nr 11, s. 532-540.
8. Uda M., Wada T.: Transactions of National Research Institute for Metals, 1968, Vol. 10, Nr 2, s. 79-91.
9. Uda M., Ohno S.: Transactions of National Research Institute for Metals, 1975, Vol. 15, Nr 1, s. 5-22.
- 10.Katz J.D., King T.B.: Metallurgical Transactions B, 1989, Vol. 20, Nr 4, s. 175-185.
- 11.Blake P.D.: Welding Research International, 1979, Vol. 9, Nr 1, s. 2-37.
- 12.Uda M., Ohno S.: Transactions of National Research Institute for Metals, 1973, Vol. 15 Nr 1, s. 20-28.
- 13.Hooijmans J.W., den Ouden G.: Welding Journal, 1992, Nr 10, s. 337-380.
- 14.Adamczyk J.: Inżynieria Materiałowa, 1997, Nr 2, s. 44-50.
- 15.Węgrzyn J., Gruszczyk A., Luksa K., Węgrzyn T.: Welding International, 1994, Vol. 8, Nr 6, s. 462-466.
- 16.Węgrzyn J., Gruszczyk A., Luksa K., Węgrzyn T.: Biuletyn Instytutu Spawalnictwa, 1993, Nr 5, s. 56-61.
- 17.Węgrzyn T.: Tlen i azot w stopiwiie zasadowych elektrod niskowęglowych, MIS Doc. II- 1181- 92.
- 18.Klimpel A., Mazur W., Szymański A.: Przegląd Spawalnictwa, 1979, Nr 6, s. 9-12.
- 19.Menon R., Kotecki D.J.: Nitrogen in Stainless Steel Weld, 1987, MIS Doc. II-A- 723-87.
- 20.Uggowitz P.J., Speidel M.O.: Proceedings of the International Conference, Stainless Steel' 91, 1991, ISIJ, Chiba, Japan, s. 762-768.
- 21.Kikuchi Y., Matsuda F., Okabe T., Ohta M.: Proceedings of the International Conference, Welding Science & Technology, 1996, Kosice, Slovakia, s. 102-108.
- 22.Stevens S.M.: Nitrogen in Iron and Steel, Part 3, The Effect of Alloying Elements on the Solubility of Nitrogen in Iron, 1984, MIS Doc.II-A-618-84.
- 23.Stevens S.M.: Nitrides in Iron and Steel, 1985, MIS Doc.II-A-664-85.
- 24.Pehlke R.D., Elliott J.F.: Transactions AIME, 1960, Vol. 218, s. 1088-1101.
- 25.Morozow A.N.: Wodorod i azot w stali, 1968, Mietałurgija.
- 26.Grigorian W.A., Bielanczikow L.N., Stomachin A.Ja.: Tiejoreticzeskije osnovy elektrostaleplawilnych processow, 1987, Mietałurgija, Moskwa.
- 27.Linczewskij B.W.: Tiermodynamika i kinetika wzaimodiejstwija gazow s zidkimi mietałami, 1986, Mietałurgija, Moskwa.
- 28.Pochodnija I.K.: Gazy w swarnych szwach, 1972, Maszynostrojenije, Moskwa.
- 29.Gomersall D.W., McLean A., Ward R.D.: Transactions AIME, 1968, Vol. 242, s. 1309-1315.
- 30.Pomarin Ju.M., Grigorienko G.M., Łakomskij W.I.: Problemy Spieczalnoj Elektromietałurgii, 1976, Naukowa Dumka, Kijew, s. 81-88.
- 31.Grigorienko G.M., Pomarin Ju.M., Łakomskij W.I.: Mietały, 1974, Nr 6, s. 9-13.
- 32.Wada H., Pehlke R.D.: Metallurgical Transactions B, 1977, Vol. 8, s. 675-682.
- 33.Grigorienko G.M., Pomarin Ju.M., Łakomskij W.I.: Problemy Spieczalnoj Elektromietałurgii, 1979, Naukowa Dumka, Kijew, s. 219-225.
- 34.Ishi F., Ban-Ya S., Fuwa T.: Tetsu-to-Hagane, 1982, Vol. 68, s. 946-955.
- 35.Park H.G., Gokhale A.B., Kumar.P., Abbaschian R.: Metallurgical Transactions B, 1990, Vol. 21, Nr 10, s. 845-853.
- 36.Fruehan R.J., Martonik L.J.: Metallurgical Transactions B, 1981, Vol. 12, s. 379-384.
- 37.Rao Y.K., Lee H.G.: Ironmaking and Steelmaking, 1985, Vol.12, s. 209-232.
- 38.Ban-Ya S., Ishi F., Iguhi Y., Nagasaka T.: Metallurgical Transactions B, 1988, Vol. 19, Nr 4, s. 233-242.
- 39.Pehlke R.D., Elliott J.F.: Transactions AIME, 1963, Vol. 227, s. 844-855.
- 40.Pehlke R.D.: Kinetika i tiermodynamika wzaimodiejstwija gazow s zidkimi mietałami, 1974, Moskwa, s. 40-49.

41. Fiedorczenko W.J., Awierin W.: Kinetika i termodynamika wzajemnej interakcji gazów z ciekłymi metalem, 1974, Moskwa.
42. Fruehan R.J., Martonik L.J.: Metallurgical Transactions B, 1980, Vol. 11, s. 615-621.
43. Depuyd P.J., Parlee N.A.D.: Metallurgical Transactions B, 1972, Vol. 3, s. 525-532.
44. Mizukami Y., Mukawa S., Saeki T., Shima H., Onoyama S., Komai T., Takaishi S.: Tetsu-to-Hagane, 1988, Vol. 74, s. 294-301.
45. Sidorienko M.F.: Teorija i tehnologija elektropławki stali, 1985, Mietałurgija, Moskwa.
46. Belton G.R.: Metallurgical Transactions B, 1976, Vol. 7, s. 35-42.
47. Belton G.R.: Metallurgical Transactions B, 1993, Vol. 24, s. 242-258.
48. Jawojckij W.J.: Materiały III Radziecko - Japońskiego Sympozjum Fizykochemicznych Podstaw Procesów Metalurgicznych, 1973, Moskwa.
49. Choh T., Inouye M.: Tetsu-to-Hagane, 1968, Vol. 54, s. 19-34.
50. Hirashima N., Choo R.T.C., Toguri I.M., Mukai K.: Metallurgical Transactions B, 1995, Vol. 26, s. 971-980.
51. Hua G.H., Parlee N.A.D.: Metallurgical Transactions B, 1982, Vol. 13, s. 357-367.
52. Richardson F.D.: Canadian Metallurgical Quarterly, 1983, Vol. 21, s. 111-119.
53. Mukai K.: Tetsu-to-Hagane, 1985, Vol. 71, s. 1435-1440.
54. Mukai K.: The Iron and Steel Institute of Japan, International, 1992, Vol. 32, s. 19-25.
55. Łakomskij W. J., Pomarin Ju. M.: Problemy Spieczalnoj Elektromietałurgii, 1993, Nr 2, s. 72-77.
56. Ono H., Morita K., Sano N.: Metallurgical and Materials Transactions B, 1995, Vol. 26, s. 999-995.
57. Ono H., Fukagawa H., Morita K., Sano N.: Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, Vol. 27, s. 848-853.
58. Kostienko Ju.I., Torchow G.F.: Problemy Spieczalnoj Elektromietałurgii, 1989, Nr 2, s. 91-98.
59. Latasz Ju.W., Torchow G.F., Kostienko Ju.I.: Fizika i Chimija Obrabotki Materialow, 1987, Nr 3, s. 61-67.
60. Mundra K., Debroy T.: Metallurgical and Materials Transactions B, 1995, Vol. 26, s. 149-157.
61. Bandopadhyay A., Banerjee A., Debroy T.: Metallurgical Transactions B, 1992, Vol. 23, s. 207-214.

62. Uda M., Wada T.: Transactions of National Research Institute for Metals, 1968, Vol. 10, Nr 2, s. 79-91.
63. Stomachin A.Ja.: Izwestia Wysszych Uczebnych Zawiedienij, Czernaja Mietałurgija, 1970, Nr 4 s. 87-90.
64. Łakomskij W.I., Torchow G.F.: Doklady Akademii Nauk SSSR, 1968, Vol. 183, Nr 1, s. 87-89.
65. Jerochin A.A.: Płazmienna - dugowaja pławka metali i spławow, 1975, Nauka, Moskwa.
66. Grigorienko G.M., Pomarin Ju.M.: Wodorod i azot w metalach pri płazmiennoj pławce, 1989, Naukowa Dumka, Kijew.
67. Węgrzyn J.: Fizyka i metalurgia spawania, 1990, Gliwice.
68. den Ouden G.: Philips Welding Reporter, 1977, Nr 1, s. 1-6.
69. Pochodnija I.K., Palcewicz A.P.: Awtomaticzeskaja Swarka, 1971, Nr 2, s. 8-11.
70. Lancaster I.F.: The Physics of Welding, 1986, Pergamon Press, Oxford.
71. Praca zbiorowa: Fiziko - chemiczeskije osnovy mietałurgiczeskich processow, 1973, Mietałurgija, Moskwa.
72. Salter G.R., Milner D.R.: British Welding Journal, 1960, Vol. 7, Nr 2, s. 89-100.
73. Grigorian W.A., Kaszin W.J., Klibanow E.L.: Wzajemnej interakcji gazów z ciekłymi metalem, 1973, Nauka, Moskwa s. 18-21.
74. Jawojckij W.I., Swjarzin A.G., Czursin G.M.: Wzajemnej interakcji gazów z ciekłymi metalem, 1973, Nauka, Moskwa s. 71-77.
75. Sinha O.P., Gupta R.C.: The Iron and Steel Institute of Japan, International, 1993, Vol. 33, Nr 5, s. 567-576.
76. Sinha O.P., Gupta R.C.: The Iron and Steel Institute of Japan, International, 1994, Vol. 34, Nr 3, s. 259-297.
77. Uda M., Ohno S.: Transactions of National Research Institute for Metals, 1978, Vol. 20, Nr 6, s. 16-23.
78. Kuwana T., Kokawa H.: Transactions of the Japan Welding Society, 1988, Vol. 19, Nr 2, s. 12-19.
79. Mitra U., Eagar T.W.: Metallurgical Transactions B, 1991, Vol. 22, s. 71-81.
80. Leskow G.J.: Elektriczeskaja swarocznaja duga, 1970, Maszynostrojenije, Moskwa.

81. Nowożyłow N.M.: *Osnovy mietalurgii dugowej swarki w gazach*, 1979, Maszinstrojenije, Moskwa.
82. Lancaster J.F.: *Metallurgy of Welding*, 1987, Allen & Unwin, London.
83. Jerochin A.A.: *Osnovy swarki pławleniem*, 1973, Maszinstrojenije, Moskwa.
84. Kuwana T., Kokawa H., Matsuzaki S.: *Transactions of the Japan Welding Society*, 1987, Vol. 18, Nr 1, s. 12-18.
85. Kuwana T., Kokawa H., Naitoh K.: *Transactions of the Japan Welding Society*, 1986, Vol. 17, Nr 2, s. 15-21.
86. Kuwana T., Kokawa H., Naitoh K.: *Transactions of the Japan Welding Society*, 1990, Vol. 21, s. 85-91.
87. Pochodnija I.K., Suptel A.M.: *Awtomaticzeskaja Swarka*, 1967, Nr 3, s. 13-17.
88. van Nassau L., van der Mee V.: *Nitrogen in Manual Metal Arc Weld Metal*, 1985, MIS Doc. II- A- 758-89.
89. Gonzales J.C., Torga G.: *Nitrogen in Weld Metal Deposited by Flux Cored Arc Welding*, 1985, MIS Doc. II- A- 643-85.
90. Boniszewski T.: *Self-Shielded Arc Welding*, 1992, Abington Publishing, Cambridge, England.
91. Choi S.K., Yoo C.D., Kim Y.S.: *Welding Journal*, 1998, Nr 1, s. 38-43.
92. Choi S.K., Ko S.H., Yoo C.D., Kim Y.S.: *Welding Journal*, 1998, Nr 1, s. 45-51.
93. Caldwell R. F.: *Thermocouple Materials, Temperature its Measurement and Control in Science and Industry*, 1962, Reinhold, New York.
94. Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*, 1989, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
95. JANAF Thermochemical Tables, 1971, National Standard Reference Data System, Washington.
96. Ryżonkow D. J. (redaktor): *Tieorija mietalurgiczeskich processow*, 1989, Mietalurgija, Moskwa.
97. Matsunawa M.: *Proceedings of the International Conference on Modeling and Control of Joining Processes*, 1993, Orlando, Florida, s. 1-8.
98. Gruszczyk A.: *Materiały Sympozjum Katedr i Zakładów Spawalnictwa*, 1993, Politechnika Śląska Gliwice, s. 143-149.

99. Gruszczyk A.: *Proceedings of the 4-th International Scientific Conference, Achievements in Mechanical Materials Engineering*, 1995, Gliwice-Wiśla, s. 137-140.
100. Gruszczyk A.: *Proceedings of the International Conference, Welding & Science & Technology*, 1996, Tatranska Lomnica, Slovakia, s. 115-119.
101. Gruszczyk A., Lisiecki A.: *Przegląd Spawalnictwa*, Nr 5, 1999, s. 11-14.

ABSORPCJA AZOTU PRZEZ TOPIONE ŁUKOWO SPOIWA TYPU Fe-C-Mn

STRESZCZENIE

Praca w sposób syntetyczny ujmuje zagadnienia dotyczące absorpcji azotu przez ciekłe stopy na osnowie żelaza. Do badań własnych wybrano przemysłowe wytopy spoiw spawalniczych typu Fe-C-Mn (SpG1) o zbliżonej zawartości azotu i zróżnicowanej zawartości tlenu i węgla. Podstawowe badania kinetyki absorpcji i desorpcji azotu przeprowadzono w warunkach topienia łukowego metodą GTA w atmosferach Ar, Ar+N₂, Ar+N₂+O₂. Dla porównania przeprowadzono również podobne badania z zastosowaniem topienia metodą indukcyjną lewitacyjną. Warunki termodynamiczne i kinetyczne prowadzenia eksperymentów z łukowym topieniem spoiw SpG1 starano się maksymalnie zbliżyć do istniejących w kropli ciekłego metalu łukowych procesów spawania. Analizowano wpływ tlenu zawartego w spoiwach oraz warunków topienia (składu atmosfer ochronnych, natężenia prądu topienia metody GTA) na kinetykę absorpcji azotu. Proces absorpcji azotu analizowano na tle innych reakcji metalurgicznych zachodzących w topionych spoiwach, szczególną uwagę zwrócono na reakcję odtleniania węglem. Wykazano, że warunki absorpcji azotu przez topione łukowo spoiwa Fe-C-Mn są bardziej złożone niż w modelach proponowanych dla czystego Fe i roztworów w układzie Fe-O. Absorpcję azotu przez topione indukcyjnie i łukowo spoiwa Fe-C-Mn opisać można wyrażeniami kinetycznymi I rzędu. Wskazuje to, że ogniwem limitującym przebieg absorpcji jest transport azotu w fazie ciekłej. W modelu matematycznym absorpcji azotu w czasie topienia łukowego całkowitą powierzchnię kropli rozdzielono na obszar oddziaływania łuku elektrycznego i obszar kontaktujący się z chłodniejszym gazem osłonowym. W oparciu o wymienione modele wyznaczono czasowe przebiegi zawartości azotu, współczynniki transportu masy β i szybkości absorpcji azotu dla różnych warunków topienia. Wykazano, że czynnikiem ograniczającym absorpcję azotu przez topione łukowo spoiwa Fe-C-Mn jest zachodząca w wysokich temperaturach reakcja odtleniania węglem. Wynikający z obniżenia natężenia prądu topienia metody GTA wzrost szybkości absorpcji i zawartości azotu wiąże się z ograniczeniem intensywności odtleniania węglem i parowania manganu oraz tworzeniem ciekłych tlenków ograniczających desorpcję azotu z obszarów nie podlegających oddziaływaniu łuku elektrycznego. Uzyskane wyniki wskazują ponadto, że na zwiększenie intensywności absorpcji azotu przy topieniu łukowym wpływają, obok często podkreślanych w literaturze procesów aktywowania azotu w łuku

elektrycznym, zjawiska związane z transportem azotu w ciekłym metalu. Wzrostowi współczynników transportu azotu podczas topienia łukowego sprzyjają wysoka temperatura i warunki dynamiczne ciekłego metalu.

NITROGEN ABSORPTION BY Fe-C-Mn FILLERS UNDER ARC MELTING

ABSTRACT

In the work, there are some issues of nitrogen absorption by iron-based liquid alloys dealt synthetically. For the author's own investigation, industrial heats of welding fillers of the type Fe-C-Mn (SpG1), similar in nitrogen content but diversified in that of oxygen and carbon, have been selected. The basic investigation into the kinetics of nitrogen absorption and desorption was carried out in GTA melting circumstances under Ar, Ar+N₂ and Ar+N₂+O₂ shields. For comparison purposes, similar research with use of induction-levitation melting method was carried out. Thermodynamic and kinetic conditions of experimentation of arc melting of SpG1 filler metals were attempted to be made alike, as much as possible, to those existing in liquid metal drops in arc welding processes. It was analysed the influence of oxygen entrapped in fillers as well as that of melting conditions (shielding atmosphere composition, welding current in GTA method) on nitrogen absorption kinetics. The process of nitrogen absorption was analysed on the background of another metallurgical reactions running in the fillers being melted, a special attention has been paid on the reaction of carbon deoxidation. It has been shown that the conditions of nitrogen absorption by Fe-C-Mn fillers being arc melted are more complex than those in the models presumed in case of pure iron and Fe-O solutions. Nitrogen absorption by induction and arc molten Fe-C-Mn fillers can be described by first order kinetic reactions. It denotes that nitrogen transfer in liquid phase is the factor limiting the absorption run. In mathematical model of nitrogen absorption in arc melting the whole drop surface has been divided into the electric arc interaction range and that where a contact with cooler shielding gas occurs. On the basis of mentioned model it has been determined the changes of nitrogen content in time, mass transfer coefficient β and nitrogen absorption rate coefficient for various melting conditions. It has been shown that carbon deoxidation reaction running at high temperatures is the factor limiting nitrogen absorption by arc molten Fe-C-Mn fillers. An increase in nitrogen absorption rate and its content resulting from a decrease in melting current of GTA method is connected with a reduction in intensity of carbon deoxidation and manganese evaporation as well as with

formation of liquid oxides which reduce nitrogen desorption from the regions not subject to electric arc interaction. The achieved results show, moreover, that the increase in nitrogen absorption intensity during arc melting, is affected (apart from nitrogen activation processes in electric arc, mentioned often by other authors) by phenomena connected with nitrogen transfer in liquid metal. High temperature and dynamic conditions of liquid metal are conducive to the increase of nitrogen transfer coefficients in arc melting.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P.3361/99/132

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 48 50