

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Zygmunt Klisiewicz

Prof. dr hab. inż. Kazimierz Mamro

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Jan Węgrzyn
REDAKTOR DZIAŁU — Doc. dr hab. inż. Izabella Hyla
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Leško

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Mgr Roma Łoś

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Nakł. 150+85 Ark. wyd. 7,7 Ark. druk 6,75 Papier offset, kl. III 70x100, 70 g
Oddano do druku 20.12.89 Podpis. do druku 15.02.90 Druk ukończ. w lutym 1990
Zam. 817/89

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

SPIS TREŚCI

	Str.
1. Wstęp	11
2. Krytyczne spojrzenie na ocenę metalurgicznej czystości stali ..	15
3. Hipotezy przyczyn powstawania skupisk wtrąceń tlenkowych	22
3.1. Teza i zakres pracy	35
4. Warunki powstawania skupisk wtrąceń tlenku glinu podczas od- tleniania glinem stali o małej zawartości węgla	37
4.1. Warunki zarodkowania wtrąceń tlenku glinu	37
4.2. Warunki periodycznego zarodkowania wtrąceń	53
4.3. Wzrost wielkości powstających wtrąceń	83
5. Usuwanie skupisk wtrąceń z ciekłego metalu	90
6. Podsumowanie	92
7. Wnioski	95
8. Literatura	97
9. Streszczenie	101

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Введение	11
2. Критический взгляд на оценку металлургической чистоты стали ...	15
3. Гипотезы причин возникновения скоплений оксидных включений	22
3.1. Тезис и цель работы	35
4. Условия возникновения скоплений глиноземистых включений во время раскисления малоуглеродистой стали алюминием	37
4.1. Условия зарождения глиноземистых включений	37
4.2. Условия периодического зарождения включений	53
4.3. Рост возникающих включений	83
5. Удаление скоплений включений из жидкого металла	90
6. Итоги	92
7. Выводы	95
8. Литература	97
9. Резюме	101

CONTENTS

	Page
1. Introduction	11
2. Critical view at the evaluation of metallurgical purity of steel	15
3. Hypothesis of reasons of creation of clusters oxide inclusions	22
3.1. Thesis and the aim of the work	35
4. Conditions of creation of clusters of alumina inclusions during the process of deoxidation of low-carbon steel by the means of aluminium	37
4.1. Conditions of nucleation of alumina inclusions	37
4.2. Conditions of periodical nucleation of inclusions	53
4.3. The increase of size of inclusions in the making	83
5. Removal of clusters of liquified metal inclusions	90
6. Summing up	92
7. Conclusions	95
8. Bibliography	97
9. Summary	101

ZESTAWIENIE OZNACZEŃ

- K - iloczyn równowagowy reakcji odtleniania przy temperaturze T
 (odwrotność stałej równowagi reakcji odtleniania)
- $K_S(x, t)$ - iloczyn aktywności reagentów w przesyconym roztworze względem
 reakcji odtleniania przy temperaturze T w miejscu x i w mo-
 mencie t
- α - zredukowany iloczyn aktywności reagentów
- $\eta(x, t)$ - przesylenie ciekłego metalu reagentami w miejscu x i w mo-
 mencie t
- η_0 - początkowe przesylenie kąpieli metalowej reagentami
- η_k - krytyczne przesylenie kąpieli metalowej reagentami
- η_{maks} - osiągnięte maksimum przesylenia kąpieli metalowej reagentami
- $[a_R](x, t)$ - chwilowa aktywność odtleniacza R w kąpieli metalowej w miejs-
 cu x i w momencie t , [%]
- $[a_O](x, t)$ - chwilowa aktywność tlenu w kąpieli metalowej w miejscu x
 i w momencie t [%]
- $[a_R]_0$ - początkowa aktywność odtleniacza w ciekłym metalu, [%]
- $[a_O]_0$ - początkowa aktywność tlenu w ciekłym metalu, [%]
- $[a_{Al}]$ - aktywność glinu w ciekłym metalu, [%]
- $[a_O]$ - aktywność tlenu w ciekłym metalu, [%]
- $[Al]$ - stężenie glinu w kąpieli metalowej, [%]
- $[O]$ - stężenie tlenu w kąpieli metalowej, [%]
- R - a) symbol odtleniacza;
 b) stała gazowa, wynosząca $8,31433 \text{ J} [\text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$,
- T - temperatura, [K]
- t - okres czasu, moment, [s]
- t_0 - a) moment wydzielenia się warstewki cząstek tlenku na począt-
 kowej powierzchni kontaktu odtleniacz - ciekły metal;
 b) moment pojawienia się ostatniego przesylenia przed wyzna-
 czonym maksimum, [s]

- x_0 - a) grubość warstewki wydzielonych cząstek tlenku na powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem;
b) graniczne położenie ostatniego wydzielania się warstewki cząstek tlenku, [cm]
- x - odległość miejsca wystąpienia maksimum przesylenia substratami od początkowej powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem, [cm]
- D - współczynnik dyfuzji reagenta w ciekłym żelazie, [cm² · s⁻¹]
- D_R - współczynnik dyfuzji odtleniacza w ciekłym żelazie, [cm² · s⁻¹]
- D_O - współczynnik dyfuzji tlenu w ciekłym żelazie, [cm² · s⁻¹]
- φ - iloraz dyfuzji reagentów, równy $\sqrt{\frac{D_R}{D_O}}$
- V - objętość molowa zarodkującej fazy, [cm³ · mol⁻¹]
- σ_{Wh} - napięcie międzyfazowe między zarodkującą fazą a ciekłym metalem, [J · cm⁻²] (J · m⁻² · 10⁻⁴)
- I_0 - czynnik częstotliwości zarodkowania fazy tlenkowej w ciekłym żelazie, [(liczba zarodków, szt.) · cm⁻³ · s⁻¹],
- I - częstotliwość zarodkowania fazy tlenkowej w ciekłym żelazie, [(liczba zarodków, szt.) · cm⁻³ · s⁻¹]
- Z - a) wskaźnik częstotliwości zarodkowania fazy tlenkowej, $Z = \frac{I_0}{I}$,
b) liczba zarodków w 1 cm³ metalu
- k - stała Boltzmanna, 1,38054 · 10⁻²³ [J · K⁻¹]
- ΔG_k - molowa zmiana entalpii swobodnej, potrzebna do utworzenia zarodków o promieniu krytycznym, [J · mol⁻¹]
- W_k - praca zarodkowania glinowej cząstki o krytycznej wielkości, [J]
- r_k - promień zarodka wtrącenia o wielkości krytycznej, μm
- $C(0)$ - stężenie reagenta (tlenu) w początkowym układzie w momencie $t = 0$, [gramatomów · cm⁻³]
- $C(t)$ - stężenie reagenta (tlenu) w dużej odległości od zarodka, zmieniające się z upływem czasu, gramatomów · cm⁻³
- C_0 - stężenie reagenta (tlenu) w warstewce metalu bezpośrednio przylegającej do zarodka, [gramatomów · cm⁻³]
- C_Z - stężenie reagenta (tlenu) w zarodku, [gramatomów · cm⁻³]
- r_Z - promień powstałego zarodka, [μm]
- $r(t)$ - promień rozrastającego się zarodka w okresie czasu t , μm
- r_D - promień cząstki powstałej po dyfuzyjnym wzroście wtrącenia, μm

V_{WN} - objętość wtrąceń, [μm^3]

N - liczebność wtrąceń w 1 cm^3 skupiska

ρ_{WN} - gęstość wtrąceń niemetalicznych (tlenku glinu), [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

ρ_{Fe} - gęstość żelaza, [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]

e - liczba Nepera, podstawa logarytmów naturalnych, wynosząca 2,7182818.

1. WSTĘP

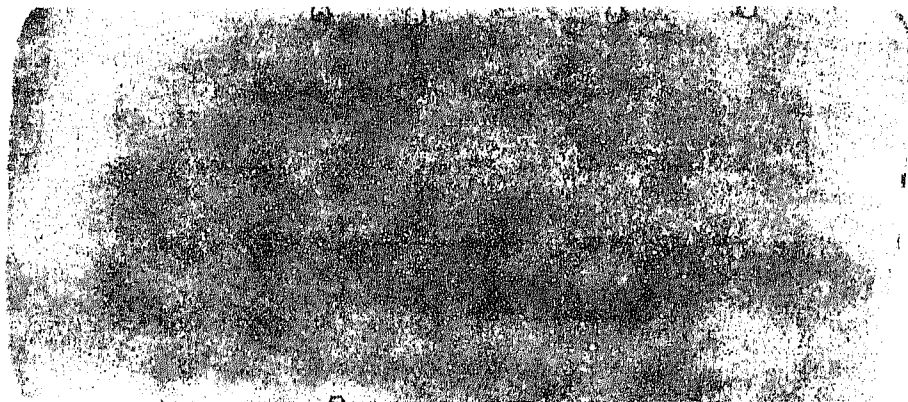
Wytwarzanie stali z małą zawartością niemetalicznych wtrąceń jest istotnym zagadnieniem w produkcji wyrobów stalowych o wymaganych własnościach użytkowych. Ich jakość zależy bowiem w znacznym stopniu od liczebności, wielkości, charakteru i rozmieszczenia w nich niemetalicznych wtrąceń tlenkowych. Wtrącenia te, naruszając spójność struktury stali i będąc odmienną od niej substancją o nieporównywalnie gorszych własnościach plastycznych i wytrzymałości, pogarszają jej własności. Wzrost zawartości wtrąceń tlenkowych w niskowęglowych gatunkach stali z reguły powoduje pogorszenie własności plastycznych blach z tych stali w kierunku poprzecznym oraz prostopadłym do kierunku walcowania, a więc w materiale przerabianym jednokierunkowo. Ta anizotropowość własności plastycznych blach ze stali o małej zawartości węgla, jaką jest np. odtleniona dużym dodatkiem glinu stal głębokotłoczna, spowodowana jest nieciągłością struktury blach wskutek zwiększonego nasilenia występowania w nich wtrąceń, rozmieszczonych w postaci pasemkowej lub blaszkowej równolegle do powierzchni blach, tworzących przerwy w ciągłości materiału w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku przeróbki plastycznej, zwane rozwarstwieniami.

Wtrącenia powodujące rozwarstwienia i znacznie obniżające własności blach z niestarzejącej się stali głębokotłocznej, są głównie wtrąceniami tlenkowymi, najczęściej glinowymi. Występują one w postaci miejscowych zgrupowań, ujawnianych jako wtrącenia makroskopowe na wytrawionych głęboko, poprzecznych zglądach tarcz wycinanych z kęsisk (rys. 1), blach lub blachówek w kierunku poprzecznym do kierunku walcowania. Na poprzecznych nie trawionych zglądach próbek pobieranych z kęsisk, w miejscach występowania wtrąceń makroskopowych dostrzec można pod mikroskopem zbiory nieplastycznych wtrąceń (rys. 2) [1]. Próba przełomu niebieskiego ujawnia z reguły miejsca rozwarstwień i występujący w nich jasny nalot wtrąceń tlenkowych (rys. 3) [2], a na podłużnych zglądach próbek pobieranych z blach w obszarach występowania tej wady uwidacznia się zwiększone nasilenie wtrąceń tlenkowych, układających się w postaci łańcuszków lub pasemek równolegle do powierzchni blach [2, 3]. Tego rodzaju wtrącenia tlenkowe często są powodem powstawania wad powierzchniowych w postaci smug, rys, parabol, odbić wtrąceń występujących pod powierzchnią, a nawet naderwań powierzchni materiału (rys. 4) przerabianego plastycznie przy temperaturze pokojowej, skutkiem czego otrzymywane blachy czy wyroby nie nadają się do użytku.

Szkodliwe podczas przeróbki plastycznej są już wtrącenia tlenkowe o wielkości 15-25 μm [4, 5]. Jednakże jakość stali, zwłaszcza głębokotłocznej, zwykle pogarszają miejscowe zwiększone zanieczyszczenia znacznie mniejszymi wtrąceniami, występujące w stalach odtlenianych zwiększonym dodatkiem glinu, rzędu 0,16-0,18% masy metalu [6] i większym, ujawniane próbą przełomu niebieskiego, jednolitości przełomu, głębokiego trawienia i na przełomach próbek wytrzymałościowych lub udarnościowych. Zwiększone zanieczyszczenie stali wtrąceniami tlenkowymi pogarsza również fizykochemiczne własności stali stopowych. Jak stwierdzono [7], wzrost ilości tlenków w stalach odpornych na korozję zmniejsza odporność na korozję ogólną i wżerową tych stali.

Występujące w wyrobach stalowych wtrącenia tlenkowe są głównie produktami odtleniania. Ilość w stali wtrąceń tlenkowych pochodzących ze źródeł zewnętrznych jest niewielka. Jak wykazały badania¹ zużywania się materiałów ogniotrwałych układu syfonowego podczas odlewania [8-10] i badania przy użyciu atomów znaczonych nad zanieczyszczeniem stali wtrąceniami przypadkowymi [11-19], erodujące działanie ciekłej stali na materiały ogniotrwałe podczas odlewania nie ma istotnego znaczenia w zanieczyszczeniu stali wtrąceniami tlenkowymi. Udział wtrąceń pochodzących z wyłożenia ogniotrwałego kadzi, bądź z układu syfonowego, nie przekracza 5% całkowitej zawartości wtrąceń tlenkowych znajdujących się w stali. Bardzo mały jest też udział wtrąceń egzogenicznych, pochodzących z układu syfonowego w ogólnej ilości wtrąceń tlenkowych występujących w odlewanej syfonowo, niestarszejącej się stali głębokotłocznej. Udział ten nie przekracza 1,0% ilości występujących w niej wtrąceń tlenkowych [15]. Również żużel piecowy nie jest istotnym źródłem tlenkowych wtrąceń w stali uspokojonej. Jego zawartość nie przekracza 2% ogólnej ilości wtrąceń [18]. Wtrącenia egzogeniczne, dostające się do ciekłej stali podczas odlewania, wypływają szybko do górnych warstw metalu, nie powodując istotnego zanieczyszczenia nimi stali [20].

Dotychczasowe badania procesu odtleniania stali glinem wskazują na zdolność do szybkiego usuwania tlenku glinu z ciekłego metalu do żużla [21-28]. Ich wyniki były powodem częstego stosowania glinu jako odtleniacza zmniejszającego skutecznie zawartość wtrąceń tlenkowych w niskowęglowych gatunkach stali. Według wyników tych badań najmniejsze zawartości tlenu i wtrąceń tlenkowych w niskowęglowych stalach konstrukcyjnych o zawartości węgla rzędu 0,1-0,2% otrzymuje się po odtlenieniu kąpielii metalowej dużym dodatkiem glinu, rzędu 0,1-0,65% masy wytopu. W niskowęglowych gatunkach stali odtlenianych takim dodatkiem glinu zawartość tlenu maleje do 5% jego stężenia przed odtlenieniem. Równocześnie jednak w niestarszejącej się stali głębokotłocznej i w niskowęglowych stalach konstrukcyjnych o regulowanej wielkości ziarna oraz o wymaganej udarności, a więc w stalach odtlenianych dużym dodatkiem glinu, rzędu 0,1-0,2% i większym, występują często miejscowe zgrupowania tlenkowych wtrąceń (rys. 1-3),



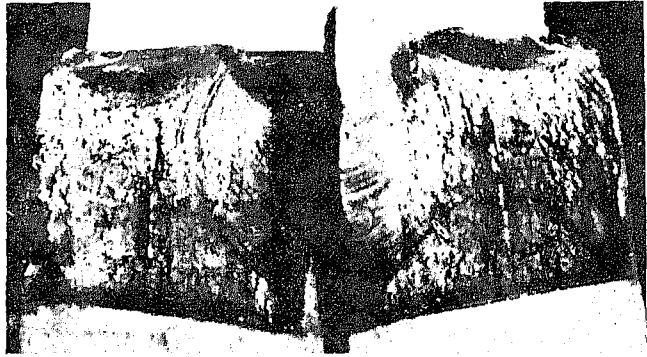
Rys. 1. Wtrącenia makroskopowe występujące w przypowierzchniowej strefie kęsiska płaskiego, ujawnione próbą głębokiego trawienia poprzecznego zładu tarczy kęsiska (0,5 wielkości naturalnej)

Dwg. 1. Macroscoping inclusions appearing in surface zone of the slab revealed by the test of transverse macroetching of the macrosection of slab shield (0,5 of the natural sizes)



Rys. 2. Skupiska nieregularnych wtrąceń, ujawnione w kęsisku płaskim próbą głębokiego trawienia jako wtrącenia makroskopowe. Zład nietrawiony, przekrój poprzeczny. Powiększenie 800 x [1]

Dwg. 2. Clusters of irregular inclusions found in slab by the means of macroetching test in form of macroscoping inclusions. Non-etched microsection, cross-section. Enlargement 800 x [1]



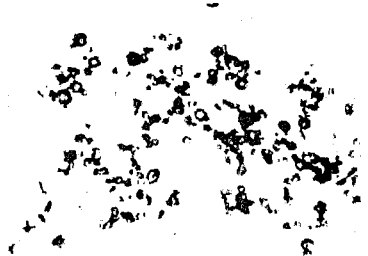
Rys. 3. Rozwarstwienia w kęsisku płaskim, spowodowane wtrąceniami tlenkowymi, ujawnione próbą przełomu niebieskiego w kierunku przeróbki plastycznej (0,33 wielkości naturalnej) [2]

Dwg.3. Stratifikations in the slab caused by the oxide inclusions disclosed during blue fracture test towards plastic working. (0,33 of the natural sizes) [2]



Rys. 4. Naderwanie powierzchni materiału, powstałe podczas przeróbki plastycznej w temperaturze pokojowej w miejscu zwiększonego nasilenia wtrąceń tlenkowych. Wielkość naturalna

Dwg. 4. The pull of material surface arisen during plastic working at room temperature in the place of higher intensity of oxide inclusions. Natural size



Rys. 5. Skupisko wtrąceń tlenkowych. Zgład niestrawiony. Powiększenie 800 x [52]

Dwg. 5. Cluster of oxide inclusions. Non-etched microsection. Enlargement 800 x [52]

uniemożliwiające użytkowanie wyrobów z tych stali zgodnie z ich przeznaczeniem. Mimo znacznego zmniejszenia zawartości tlenu w stali odtlenianej dużym dodatkiem glinu, w pobliżu powierzchni wlewków często ma miejsce zwiększenie zawartości tlenu, spowodowane miejscowym zwiększeniem nasilenia występowania tlenkowych wtrąceń w postaci skupisk drobnych cząstek, tworzących wtrącenia makroskopowe [29, 30]. Nawet odlewanie stali przy obniżonym ciśnieniu nie eliminuje zwiększonego miejscowego zanieczyszczenia jej tymi wtrąceniami [31], ujawnianego po przeróbce plastycznej metodą niebieskiego przełomu, głębokiego trawienia zglądów tarcz albo za pomocą kontroli mikroskopowej nie wytrawionych zglądów. Jak stwierdzono, w stalach odtlenianych dodatkiem glinu rzędu 0,1% i większym występuje znaczna nierównomierność rozmieszczenia tlenkowych wtrąceń, nawet po uprzednim odtlenieniu tych stali węglem przy obniżonym ciśnieniu [32, 33], tak że w odwalcowanych wyrobach otrzymuje się miejscowe zgrupowania skupisk drobnych cząstek tlenkowych.

Lokalnie zwiększone zanieczyszczenie stali mikrocząstkami tlenków w postaci skupisk jest szkodliwe w stalach przerabianych plastycznie na zimno, przy dużym stopniu ich przerobu, a więc w stalach głębokotłocznych, przeznaczonych na blachy karoseryjne i wyroby do głębokiego tłoczenia. Zgrupowania wtrąceń, zwiększające miejscowo zanieczyszczenie stali mikrocząstkami tlenków, pogarszają jednolitość makrostruktury wyrobów hutniczych i często uniemożliwiają ich użytkowanie zgodnie z przeznaczeniem.

Końcowe odtlenianie stali odpornej na korozję dużym dodatkiem glinu, rzędu 0,3% masy wytopy, również pogarsza jakość wyrobów o dużym stopniu przerobu, takich jak cienkie blachy i rury, skutkiem zwiększonego miejscowego zanieczyszczenia ich podpowierzchniowymi wtrąceniami [34], powodującego powstawanie wad powierzchniowych podczas końcowej przeróbki plastycznej przy temperaturze pokojowej.

Usuwanie wad powierzchniowych kęsisk lub kęsów, ujawnianych podczas kontroli defektoskopowej albo metodą trawienia ich powierzchni oraz wad przypowierzchniowych, wykrywanych metodami defektoskopowymi, zmusza do kosztownej apretury półwyrobów, przy równoczesnych dużych stratach materiału wskutek usuwania niejednokrotnie znacznych ilości przypowierzchniowych warstw, dochodzących do 10-12% masy półwyrobów.

Wprowadzenie określenia "skupiska" wtrąceń na zgrupowania cząstek tlenkowych, często obserwowane pod mikroskopem metalograficznym w odtlenianych glinem stalach niskowęglowych, zawierających glin metaliczny, wymaga zdefiniowania tego terminu.

Przez pojęcie skupiska wtrąceń tlenkowych, występujących np. w odtlenianej glinem stali, należy rozumieć taką grupę cząstek tlenkowych, ujawnianych pod mikroskopem na dwuwymiarowym obrazie nie wytrawionego zglądu metalograficznego, która wraz z objętością otaczającego ich metalu stwarza charakter obcej fazy o wielkości co najmniej kilkakrotnie przewyższającej wielkość składowych cząstek tego skupiska (rys. 5).

Częstość występowania i wielkość skupisk wtrąceń tlenkowych w przerobionych plastycznie płaskich wyrobach stalowych w postaci blach i blachówek charakteryzują metalurgiczną czystość stali. Zgrupowania wtrąceń, jak już wspomniano, pogarszając jednolitość makrostruktury przerabianych płaskich wyrobów stalowych, utrudniają ich przeróbkę plastyczną przy temperaturze pokojowej i są źródłem wad powierzchniowych, uniemożliwiających właściwe wykorzystywanie otrzymywanych wyrobów. Nie każde jednak skupisko wtrąceń tlenkowych pogarsza jednolitość makrostruktury przerabianych wyrobów stalowych. Zależy to od jego wielkości, sposobu przeróbki plastycznej wlewków i półwyrobów oraz od przeznaczenia danego gatunku stali na określone wyroby. Szkodliwym skupiskiem jest zbiór cząstek w objętości otaczającego ich metalu, stwarzający niebezpieczeństwo łatwej dekohezji zakrzepłej i przerabianej plastycznie stali.

Według badań [4, 5] jakość blach pogarszają pojedyncze mikrowtrącenia już o wielkości 15-25 μm . Mając na uwadze te "krytyczne" wielkości szkodliwych wtrąceń, pogarszających jakość wytwarzanych blach, oraz wykrywalność metodami mikroskopowymi zbiorów wtrąceń już o wielkości 25 μm w niestarczającej się stali głębokotłocznej należy przyjąć za szkodliwe skupiska o średnicy nie mniejszej niż 25 μm przed przeróbką plastyczną tej stali, zajmujące w niej odpowiednio objętość nie mniejszą niż 8180 μm^3 oraz powierzchnię nie mniejszą niż 490 μm^2 na obserwowanej powierzchni zglądu. Takie zgrupowania nieplastycznych drobnych wtrąceń mogą już być przyczyną naderwań powierzchni wyrobów podczas ich przeróbki plastycznej w temperaturze pokojowej, uniemożliwiając ich późniejsze użytkowanie.

2. KRYTYCZNE SPOJRZENIE NA OCENĘ METALURGICZNEJ CZYSTOŚCI STALI

Przez pojęcie metalurgicznej czystości stali lub metalurgicznego stopnia czystości stali zwykle rozumie się "zawartość" niemetalicznych wtrąceń (najczęściej tlenkowych) w stali, mierzoną lub wyrażoną w różny sposób, zależnie od sposobu określenia "zawartości" fazy niemetalicznej w badanych próbkach stali. Może to być "zawartość" wtrąceń niemetalicznych rozumiana jako:

- masowe lub objętościowe stężenie wtrąceń w metalu,
- liczebność cząstek wtrąceń w jednostce objętości metalu,
- liczebność i rozkład wielkości cząstek niemetalicznych na obserwowanej powierzchni zglądu, określone umownie w przyjętej liczbie pól widzenia pod mikroskopem,
- liczebność i rozkład wielkości cząstek, przypadających na jednostkę powierzchni obserwowanego zglądu metalograficznego,
- udział charakterystycznych składników wtrąceń (np. Al_2O_3 , SiO_2 , MnO i innych) w masie metalu.

Z powyższego wynika, że metalurgiczna czystość stali nie jest pojęciem jednoznacznie zdefiniowanym przez parametry fizyczne i geometryczne niemetalicznej fazy. Jest to powodem częstych nieporozumień w ocenie zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi, bowiem różni autorzy publikacji naukowych w rozmaity sposób określają czystość badanego materiału. Na podstawie dotychczasowych badań występowania wtrąceń niemetalicznych w stali można zaproponować następujące określenie pojęcia jej metalurgicznej czystości. Metalurgiczną czystością stali określa się taką populację cząstek fazy niemetalicznej w stałym metalu, która przy danym poziomie metod badawczych i kontroli własności użytkowych wyrobów stalowych w istotny sposób wpływa na te własności, przy czym populacja cząstek fazy niemetalicznej opisana jest parametrami określającymi w sposób jednoznaczny liczebność, wielkość, gęstość rozmieszczenia, rozkład wielkości cząstek, ilość i rodzaj wtrąceń niemetalicznych.

Fazą niemetaliczną głównie wpływającą na własności użytkowe wyrobów stalowych przy obecnych metodach obróbki rafinacyjnej jest faza tlenkowa. Zawartość wtrąceń tlenkowych w stali określa się metodami analitycznymi: elektrochemicznymi i chemicznymi metodami izolacji wtrąceń oraz metodami fizycznymi - mikroskopowymi. W badaniach zachowania się wtrąceń tlenkowych stosuje się różne miary określania zawartości w niej wtrąceń. Miary

te przedstawiono w tabelicy 1. Są one głównie przydatne w laboratoryjnych badaniach zmian zawartości wtrąceń, zachodzących w małych masach metalu. Wyniki oznaczeń przedstawionymi metodami często jednak nie są ze sobą porównywalne zarówno ze względu na stosowaną różną technikę pomiarową, jak i różne fizykochemiczne własności odtlenianych gatunków stali i pozostających w nich wtrąceń tlenkowych.

W metalurgicznych badaniach stosowanych stali wtrąceniami tlenkowymi sprawdza się często metodą elektrolitycznej izolacji i chloropróżniowej separacji tych wtrąceń. Wtrącenia te wyizolowuje się z dużych próbek stali o masie rzędu 10 kg, pobieranych po odtlenieniu wytopu, zwykle podczas odlewania wlewków. Zastosowanie tej metody określenia zanieczyszczeń stali wtrąceniami tlenkowymi pozwala ustalić zawartość i przeciętny skład chemiczny występujących wtrąceń po odtlenieniu oraz postać, wielkość i budowę cząstek tlenkowych pozostałych w odtlenionym metalu.

W tabelicy 2 przedstawiono osiągnięte zawartości wtrąceń niemetalicznych, występujących po odtlenieniu końcowym stali wytapianej procesem martenowskim, w elektrycznym piecu łukowym i tlenowym procesem konwertorowym [35]. Podana w tabelicy tej dokładność miary zawartości wtrąceń jest prawdopodobnie maksymalną otrzymaną wartością oszacowanego odchylenia standardowego ilości i liczebności wtrąceń od otrzymanych średnich wartości wykonanych oznaczeń i przeliczeń. Świadczy ona o dużym często rozrzucie otrzymywanych wartości oznaczeń, spowodowanym nie tylko metodą oznaczania, lecz i zmiennymi warunkami procesu odtleniania dużych mas metalu w skali przemysłowej.

Przedstawione w tabelicy 2 wyniki ilości i liczebności wtrąceń występujących w masie metalu, informujące o zawartości wtrąceń w odtlenianej stali nie dają jednoznacznej oceny metalurgicznej czystości badanych gatunków stali [35], bowiem:

- otrzymane wyniki pochodzą z pojedynczych próbek pobieranych z dużych mas metalu, nie są więc dostatecznie reprezentatywne,
- określają zanieczyszczenie wtrąceniami próbek stali, pobieranych z przypadkowych miejsc masy metalu i w różnych momentach czasowych procesu odlewania,
- przedstawiają zanieczyszczenie próbek pobieranych z różnych mas wytopów, różnych gatunków stali o różniące się zawartości wtrąceń,
- zanieczyszczenie stali określano różnymi metodami oznaczenia wtrąceń niemetalicznych.

Warunki te powodują obarczenie oceny czystości stali znacznym błędem. Stąd też konieczna jest należyta interpretacja tej oceny i podanie warunków zarejestrowanych zjawisk związanych z występowaniem wtrąceń niemetalicznych w stali.

Tablica 1

Stosowane miary zawartości wtrąceń tlenkowych w stali [35]

Określenie miary	Symbol określenia	Metoda oznaczenia wtrąceń
Zawartość masowa, M masy stali	MN	izolacja wtrąceń z osnowy metalu metodę: - izolacji elektrolitycznej i chloropróżniowej separacji tlenków, - bromową, - bromowo-metanolową, obliczenie ilości MN na podstawie zawartości tlenu,
Gęstość powierzchniowa, liczba cząstek/cm ² lub liczba cząstek/mm ² powierzchni zgiądu	A	przeliczenie wyników zliczania mikroskopowego
Gęstość objętościowa, liczba cząstek/100 g stali	V	mikrometryczne przeliczenie wyników izolacji i wyników zliczania mikroskopowego
Objętościowa gęstość rozkładu, liczba cząstek o średnicy d w 1 cm ³ stali	V(d)	przeliczenie z A i z V
Powierzchniowa gęstość rozkładu, liczba cząstek o średnicy d/cm ² lub liczba cząstek o średnicy d/mm ² powierzchni zgiądu	A(d)	przeliczenie z A

Tablica 2

Osiągane zawartości wtrąceń niemetalicznych, występujących po odtlenieniu końcowym w stali wytapianej procesem martenowskim w piecu żukowym i tlenowym procesem konwertorowym [35]

Proces wytapiania	Miara zawartości wtrąceń wg tablicy 1			Badane gatunki stali
	MN, % $\times 10^4$	A liczba cząstek/cm ² powierzchni zgięcia	V liczba cząstek/100 g stali	
Martenowski	300±700	(3,0±4,0) · 10 ²	(1,0±2,5) · 10 ⁹	St1, St2, St3; wartości średnie z 50 wytopów
W elektrycznym piecu żukowym	150±400	(2,0±5,0) · 10 ³	(1,0±2,0) · 10 ¹⁰	ŁH15, ŁH15SC; wartości średnie z 40 wytopów
Tlenowy proces konwertorowy	300±600	(3,0±5,0) · 10 ²	(1,0±2,0) · 10 ⁹	St1, St2, St3; wartości średnie z 20 wytopów
Dokładność miary	± 150	± 10 ²	± 10 ³	-

Ocenę zanieczyszczenia wyrobów stalowych mikrowtrąceniami, a więc wtrąceniami niedostrzegalnymi nieuzbrojonym okiem i przy małych powiększeniach (za pomocą lupy), z reguły przeprowadza się metodami mikroskopowymi na nie trawionych zglądach próbek. Jako mikrowtrącenia określane są mikrocząstki o wielkości nie przekraczającej $200 \mu\text{m}$ [36]. Jednakże nawet nieuzbrojonym okiem można już dostrzec cząstki o wielkości około $100 \mu\text{m}$ na dobrze przygotowanych zglądach próbek stali. Z tego powodu bardziej słuszne będzie przyjęcie wielkości cząstek równej $100 \mu\text{m}$ jako granicznej wielkości mikrowtrąceń i zaliczanie większych cząstek już do wtrąceń makroskopowych.

Mikroskopowe sposoby ustalania zanieczyszczenia stali mikrocząstkami przeprowadza się albo metodami ilościowymi, określającymi liczebność, wielkość i udział wtrąceń na badanej powierzchni zglądu, albo metodami porównawczymi [37-40]. Zasadą tych ostatnich metod jest wzrokowe oszacowanie występującego zanieczyszczenia poprzez porównanie go z odpowiednim wzorcem stosowanej skali wzorców wtrąceń, określającym wielkość, liczebność i powierzchnię zajmowaną przez wtrącenia na obserwowanych zglądach próbek, przy ustalonym (zwykle stokrotnym) powiększeniu mikroskopu. Stosuje się przy tym następujące kryteria oceny stopnia zanieczyszczenia [32, 37-39], podając:

- największe zanieczyszczenie obserwowanych zglądów badanego zbioru próbek, określone odpowiednim wzorcem, $X_{\text{maks.}}$
- średnią arytmetyczną wyników oceny najbardziej zanieczyszczonego miejsca każdego zglądu w zbiorze próbek, określaną przeciętną wartością maksymalnych ocen $\bar{X}_{\text{maks.}}$
- procentowy udział próbek w badanym zbiorze o zanieczyszczeniu większym od dopuszczalnego,
- wskaźnik zanieczyszczenia stali wtrąceniami, odniesiony do całej badanej powierzchni zglądu, równy sumie iloczynów liczby wtrąceń danego wzorca (n_1) i współczynnika, odpowiadającego powierzchni wtrąceń, określonej danym wzorcem,
- wskaźnik zanieczyszczenia stali wtrąceniami o nasileniu większym od dopuszczalnego.

Zaletą oceny za pomocą wzorców zanieczyszczenia stali wtrąceniami jest szybkie oszacowanie częstości występowania wtrąceń i ich wielkości w badanej próbce. Cechuje ją jednak szereg mankamentów, powołujących małą przydatność jej jako miary w badaniach zanieczyszczenia stali wtrąceniami. Arbitralną sprawą tej oceny jest wielkość dopuszczalnego zanieczyszczenia stali wtrąceniami, bowiem często ustalana jest ona na podstawie obserwacji zbiorów statystycznych badań wtrąceń niemetalicznych, nie skorelowanych z wymaganiami własności wyrobów stalowych.

Wady metody oceny zanieczyszczenia stali wtrąceniami na podstawie wzorców są związane z różną konstrukcją istniejących skal wzorców, róż-

nyymi stosowanymi kryteriami oceny zanieczyszczenia stali wtrąceniami, mogącymi dawać różny obraz metalurgicznej czystości stali przy użyciu tych samych wzorców wtrąceń i z brakiem możliwości określenia rzeczywistego zanieczyszczenia wtrąceniami badanej powierzchni próbki [40]. Główną wadą określenia zanieczyszczenia stali wtrąceniami za pomocą wzorców wtrąceń jest brak precyzji w oszacowaniu wzrokowym zarówno liczebności, wielkości cząstek, jak i wielkości powierzchni zajmowanej przez wtrącenia, wyrażającym zanieczyszczenie stali umowną cyfrą, przy ograniczonej liczbie wzorców, nie podającą rzeczywistych wielkości wtrąceń i ich liczebności na badanych zglądach próbek. Efektem tego jest mała dokładność i subiektywizm oceny zanieczyszczenia oraz związany z nim brak odtwarzalności i mała powtarzalność uzyskiwanych wyników kontroli zanieczyszczenia stali wtrąceniami. Tak więc porównawcza ocena stopnia zanieczyszczenia stali przy użyciu wzorców wtrąceń może być traktowana tylko jako ocena orientacyjna przy ustalaniu przydatności przerobionego plastycznie materiału na odpowiednie wyroby stalowe.

Bardziej odpowiednim sposobem ilościowego określania zanieczyszczenia stali wtrąceniami niemetalicznymi (tlenkowymi) jest metoda automatycznego zliczania wtrąceń za pomocą mikroskopu telewizyjnego - automatycznego analizatora liczącego - mającego możliwość zliczania cząstek wtrąceń tlenkowych, występujących na badanej powierzchni zglądu próbki. Określa on sumaryczną liczbę wtrąceń w ustalonej liczbie pól widzenia, rozkład wielkości wtrąceń w grupach wymiarowych ujawnionej liczby wtrąceń, liczbę wtrąceń przypadającą na 1 mm^2 powierzchni zglądu, średnią wielkość wtrąceń lub średnią długość wtrąceń (wydłużonych) i procentowy udział powierzchni zajmowanej przez wtrącenia, przypadający na obserwowaną powierzchnię zglądu.

Stosowane miary określenia zawartości wtrąceń, podające z różną dokładnością zanieczyszczenie stali wtrąceniami tlenkowymi, mogą przedstawiać, przy odpowiedniej liczebności zbioru próbek pochodzących z określonej masy metalu, z odpowiednim prawdopodobieństwem otrzymywanych wyników zarówno ilość wtrąceń w reprezentatywnym zbiorze, jak i liczbę, powierzchnię i objętość zajmowaną przez wtrącenia. Jednakże nie ustalają one częstości występowania skupisk wtrąceń w odtlenionej stali. Dotychczasowe sposoby oceny zanieczyszczenia stali mikrowtrąceniami nie określają również lokalnie występującego zwiększonego zanieczyszczenia stali w postaci skupisk wtrąceń. Skupiska te można albo zaobserwować przypadkowo pod mikroskopem, albo też ujawniać je metodami makroskopowymi, a więc metodami fizycznymi, mogącymi ustalać przydatność wyrobów stalowych do określonych zastosowań.

Do metod ujawniających nierównomierność rozmieszczenia cząstek przy lokalnie występującym zwiększonym zanieczyszczeniu wtrąceniami tlenkowymi w wyrobach płaskich należą:

- próba głębokiego trawienia,
- próba przełomu niebieskiego,
- próba jednolitości przełomu,
- badania nieciągłości struktury blach metodą defektoskopową.

Wszystkie powyższe metody są ocenami jakościowymi, przedstawiającymi albo zwiększone zanieczyszczenie stali wtrąceniami, albo nieciągłości struktury wyrobów, spowodowane zwiększonym nasileniem występowania wtrąceń tlenkowych. Nie są jednak miarą liczby miejsc występowania zwiększonego zanieczyszczenia wtrąceniami w dużych masach metalu. Jediną możliwą do zastosowania miarą częstości występowania skupisk w stali wydaje się być mikroskopowe określenie ich liczebności i wielkości w nie przerobionych próbkach stali na określonej powierzchni zglądu, przy małych powiększeniach mikroskopu (rzędu 100 x), z uwzględnieniem liczebności mikroziarn w każdym zaobserwowanym skupisku. Ustalenie częstości występowania skupisk w próbkach stali przy dostatecznej liczebności zbioru próbek wraz z dotychczasowymi miarami zawartości wtrąceń w stali może dać bardziej pełną ocenę jej metalurgicznej czystości w porównaniu np. z oceną za pomocą wzorców wtrąceń.

3. HIPOTEZY PRZYCZYN POWSTAWANIA SKUPISK WTRĄCEŃ TLENKOWYCH

Zagadnienie występowania skupisk wtrąceń poruszano w pracach nad odtlenianiem żelaza i stali glinem oraz stopniem ich zanieczyszczenia wtrąceniami tlenkowymi [6, 29, 31-33, 41-45]. Badania wtrąceń tlenkowych we wlewkach ujawniały występowanie licznych skupisk w przypowierzchniowej warstwie wlewków, sięgające do 50 mm od ich powierzchni aż do granicznej strefy kryształów zamrożonych i szlupkowych [46, 47]. Autor wykrywał skupiska wtrąceń w przypowierzchniowej warstwie kęsisk stali głębokotłoczonej, po przeróbce plastycznej wlewków o masie 5-6 Mg, na głębokości odpowiadającej 30-milimetrowej przypowierzchniowej warstwie wlewków.

Wyraźne zwiększenie liczebności skupisk tlenkowych cząstek obserwuje się w okolicy nadlewu i w nadlewie. Liczne duże skupiska występują też w stopie wlewka. Wielkość wtrąceń w skupiskach zwykle nie przekracza 8 μm [47], sporadycznie dochodząc do 10 μm [1].

Występowanie skupisk wtrąceń we wlewkach wielu badaczy przypisuje wtórnemu utlenieniu, zachodzącemu podczas odlewania stali odtlenionej głównie glinem [30, 45, 48, 49]. Utlenianie to nie jest jednak główną przyczyną powstawania skupisk wtrąceń tlenkowych w niskowęglowych gatunkach stali, zawierających nie mniej niż 0,02% glinu metalicznego. Obecność skupisk wtrąceń w stali głębokotłoczonej autor stwierdzał bezpośrednio po odtlenieniu jej dużym dodatkiem glinu, rzędu 0,2% masy metalu [1, 6, 50-52]. Skupiska wtrąceń występują już podczas procesu odtleniania ciekłego żelaza i niskowęglowej stali glinem, wprowadzanym w ilości rzędu 0,1-0,2% i większym lub stopami złożonymi, z którymi wprowadza się do kąpielii metalowej podobne ilości glinu [53-57]. Stwierdzano je również w odkuwkach stali kotłowej [58] zawierającej glin metaliczny i odlanej przy obniżonym ciśnieniu (rys. 6), a więc w warunkach, w których nie powinno dochodzić do wtórnego utleniania ciekłego metalu.

W skupiskach stali odtlenianej głównie glinem przeważają wtrącenia o kształcie kulistym (rys. 7) lub zbliżonym do kulistego, przyjmujące postać cząstek koralikowych (rys. 8), lecz występują w niej też w postaci dendrytycznej (rys. 9) i pręcikowej oraz nieregularnej (rys. 5), a nawet wielobocznej (rys. 10). Przeprowadzone badania wtrąceń w skupiskach za pomocą mikros sondy wykazały, że w stali odtlenianej glinem są one wtrąceniami tlenku glinu [1, 55]. Poza nią nie stwierdzono żadnych innych faz niemetalicznych.



Rys. 6. Skupiska wtrąceń tlenkowych w odkuwce stali kotłowej, odlanej przy obniżonym ciśnieniu. Zgląd nietrawiony, przekrój poprzeczny. Powiększenie 100 x [58]

Dwg. 6. Clusters of oxide inclusions in boiler steel forging, cast under the lowered pressure. Non-etched microsection, crosssection. Enlargement 100 x [58]



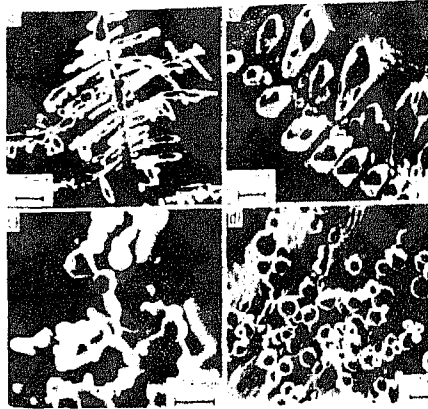
Rys. 7. Skupisko wtrąceń kulistych. Powiększenie 2300 x [6]

Dwg. 7. Cluster of spherical inclusions. Enlargement 2300 x [6]



Rys. 8. Zgrupowanie wtrąceń koralikowych, występujące na przełomie próbki do rozciągania. Mikrografia elektroniczna, skaningowa. Powiększenie 3300 x [58]

Dwg. 8. Cluster of bead inclusions appearing at the fracture of tensile test piece. Electron and scanning micrograph. Enlargement 3300 x [58]



Rys. 9. Wtrącenia dendrytyczne (a) i (b), koralikowe (c) i kuliste (d) w żelazie odtlenionym glinem, ujawnione pod elektronowym mikroskopem skaningowym po głębokim trawieniu próbek [63]

Dwg. 9. Dendrite (a) and (b) bead (c) and spherical inclusions (d) in aluminium deoxidized iron revealed under scanning microscope after macroetching test pieces [63]



Rys. 10. Skupisko wtrąceń wielobocznych. Zgląd nietrawiony. Powiększenie 800 x [51]

Dwg. 10. Cluster of multiside inclusions. Non-etched microsection. Enlargement 800 x [51]



Rys. 11. Wpływ temperatury ciekłego metalu na wielkość i rozrost cząstek występujących w skupiskach tlenku glinu [55]; a) przy temperaturze 1550 °C, b) przy temperaturze 1650 °C, c) przy temperaturze 1750 °C

Dwg. 11. The influence of fluid metal temperature on size and growth of the particles occurring in alumina clusters [55]; a) et temperature 1550 °C, b) et temperature 1650 °C, c) et temperature 1750 °C

Jak ustalono [55], liczba cząstek w skupiskach maleje ze wzrostem temperatury kąpieli metalowej, wzrasta natomiast w nich wielkość cząstek (rys. 11). Przy tym wzrost wielkości cząstek ze wzrostem temperatury jest znacznie wyraźniejszy, niż zmniejszanie się ich liczebności w zgrupowaniach o otrzymany wielkościach cząstek.

Małe wtrącenia glinowe (rzędu 3-4 μm) tworzą w odtlenianej glinem stali skupiska o wielkości 30-500 μm , dochodzącej nawet do 3000 μm [54, 59]. Występujące w nich cząstki mogą się przy tym stykać ze sobą. Natomiast małe skupiska, ujawniane (o wielkości mniejszej niż 30 μm) pod mikroskopem na nie wytrawionych zglądach próbek są obrazem poprzecznego przekroju dendrytycznych cząstek tlenku glinu [59].

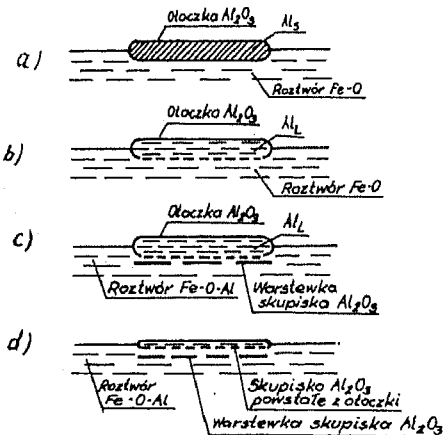
Dotychczasowe badania i obserwacje procesu odtleniania nie wyjaśniają całkowicie mechanizmów i przyczyn nadmiernego miejscowego zanieczyszczenia wtrąceniami tlenkowymi odtlenianej glinem stali o małej zawartości węgla. W niniejszej pracy zajęto się więc zagadnieniem powstawania skupisk wtrąceń oraz możliwościami ograniczenia ich występowania w uspokojonych glinem niskowęglowych gatunkach stali głębokotłocznej.

Doświadczalne badanie mechanizmu powstawania skupisk wtrąceń przy temperaturach ciekłej stali rzędu 1823-1873 K i wyższych jest niemożliwe. Z tego powodu procesy powstawania skupisk przedstawiane są w hipotezach, opiewających prawdopodobne mechanizmy grupowego tworzenia się i wydzielania wtrąceń, doprowadzające do powstawania zbiorów cząstek w kąpieli metalowej.

Hipoteza przedstawiona przez Straubego, Kuehnelta i Ploeckingera [44] zakłada stopniowe rozpuszczanie się w kąpieli metalowej wprowadzonego do niej glinu, który reagując z tlenem, tworzy początkowo ciekłą, bogatą w FeO zawieszoną fazę tlenkową układu $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ oraz drobne stałe cząstki tlenku glinu. Powstałe ciekłe wtrącenia koagulują, zwiększając swe wielkości i wypływają szybko z kąpieli metalowej. W efekcie tego procesu w odtlenionej stali pozostają małe cząstki wtrąceń tlenku glinu, występujących głównie w skupiskach. Taki mechanizm powstawania skupisk jest jednak mało prawdopodobny, gdyż wtedy główną masę powstałych wtrąceń tlenkowych, usuwanych z kąpieli metalowej, powinny tworzyć duże, ciekłe, kuliste wtrącenia, rzędu 90 μm i większe, szybko wypływające z kąpieli metalowej do żużla, umożliwiające efektywne zmniejszenie wtrąceń tlenkowych w ciekłej stali. Jednakże w żadnym z dotychczasowych badań procesu odtleniania nie ujawniono tak dużych, kulistych i przy tym o dużej liczebności cząstek układu $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ lub hercynitu, mogących świadczyć o słuszności hipotezy formowania się dużych wtrąceń tych typów w procesie odtleniania stali glinem, przy równoczesnej obecności obok nich bardzo małych drobin tlenku glinu. Wprawdzie autor w swych badaniach odtleniania stali głębokotłocznej spotykał krótko po odtlenieniu glinem sporadycznie występujące duże, pojedyncze, kuliste wtrącenia tlenkowe o wielkości od 60 do 126 μm [1, 50-52], lecz były to glinokrzemiany wapnia albo glinokrzemiany wapniowo-

-magnezowe, a więc wtrącenia prawdopodobnie pochodzenia egzogenicznego, nie mogące powodować istotnych zmian w rozmieszczeniu drobnych wtrąceń tlenkowych w odtlenionej stali. Jeżeli więc w początkowym okresie odtlenienia stali glinem powstają też ciekłe wtrącenia tlenkowe układu $FeO-Al_2O_3$, to jednak nie są one fazą regulującą stężenie tlenu i zawartość wtrąceń tlenkowych w ciekłej stali w obecności rozpuszczonego w niej glinu. Powstawanie tego typu wtrąceń przypuszczalnie może mieć miejsce w początkowym okresie procesu odtleniania kąpeli metalowej glinem, przy małym jeszcze stężeniu rozpuszczającego się glinu i znacznym stężeniu tlenu w ciekłym metalu.

Według Foerstera i Richtera [60] skupiska wtrąceń tlenkowych mogą powstawać podczas odtleniania stali glinem, skutkiem heterogenicznego wydzielenia się fazy tlenkowej już na powierzchni odtleniacza, glinu, wprowadzonego do odtlenianej stali. Glin używany do odtleniania w postaci aluminium rafinowanego lub hutniczego, pokryty jest zawsze ściśle przylegającą do niego błonką tlenku glinu umożliwiającą heterogeniczne wydzielenie się na niej cząstek tego tlenku, do utworzenia których wystarczają małe przysycenia reagentów, doprowadzające do formowania się zwartych grup wtrąceń. W tej hipotezie powstawania skupisk wtrąceń Foerster i Richter pomijają obecność otaczającej odtleniacz błonki tlenku glinu jako odrębnego źródła skupisk, jak na przykład podczas odtleniania stali granulowanym aluminium. W chwili wprowadzenia glinu do kąpeli metalowej błonka ta, oddzielając odtleniacz od roztworu $Fe-O$, hamuje rozpuszczanie się i dyfuzję odtleniacza wprowadzanego do ciekłego metalu, opóźniając przez to proces odtleniania i powstawania wtrąceń tlenkowych (rys. 12a). W momencie



Rys. 12. Mechanizm przeformowania błonki tlenkowej, pokrywającej aluminium na skupisko wtrąceń tlenku glinu

Dwg. 12. The mechanism of reshaping of oxide layer covering aluminium into cluster of alumina inclusions

roztopiania się odtleniacza o znacznie niższej temperaturze topnienia (wynoszącej 933 K) od temperatury ciekłej stali następuje wzrost objętości odtleniacza, doprowadzający do rozerwania otoczki tlenku glinu pokrywającej aluminium (rysunek 12b). Umożliwia to dyfuzję glinu do odtlenianego metalu i równocześnie heterogeniczne wydzielenie się cząstek tlenku na powierzchni błonki już przy niewielkim stężeniu glinu w bezpośrednim jej otoczeniu (rysunek 12c). Podczas dyfuzji odtleniacza z "objętości" otoczki do roztworu $Fe-O$ "objętość"

otoczki maleje aż do całkowitego zaniku, pozostawiając w ciekłym metalu zawieszoną cząstkę tlenkową (rys. 12d).

Takie heterogeniczne wydzielanie się i powstawanie dużych grup wtrąceń na powierzchni odtleniacza (glinu), przy równoczesnym występowaniu otoczki tlenkowej na powierzchni stałego odtleniacza, tworzącej duże agregaty egzogenicznych wtrąceń (bo utworzonych na powierzchni odtleniacza jeszcze przed procesem odtleniania ciekłej stali) jest prawdopodobne, lecz przypuszczalnie nie ma istotnego znaczenia w zanieczyszczeniu stali skupiskami tlenków zarówno wskutek względnie mało rozwiniętej powierzchni odtleniacza, wprowadzanego zwykle w zwartej postaci do wielokrotnie większej od niego objętości odtlenianego metalu, jak i z powodu krótkotrwałego okresu przebywania glinu w stanie stałym w kąpeli metalowej, po wprowadzeniu go do odtlenianego wytopu. Odtleniacz ten, o niskiej temperaturze topnienia, wprowadzany do ciekłego metalu roztopia się w nim szybko, tak że heterogeniczne wydzielanie się tlenku glinu na otoczce tlenków może zachodzić tylko w ciągu bardzo krótkiego okresu czasu, bezpośrednio po wprowadzeniu odtleniacza do kąpeli metalowej.

Według hipotezy Steinmetza i Lindenerga oraz ich współpracowników [61-63], którzy badali rozrost wtrąceń tlenkowych przy powolnym przebiegu procesu odtleniania stopem Fe-Al oraz wtrącenia tlenku glinu, występujące we wlewkach przemysłowych skupiska wtrąceń obserwowane na dwuwymiarowym obrazie mikroskopu w stalach odtlenianych glinem są dendrytyczną, o nieregularnych kształtach postacią monokryształów tego tlenku. Zależnie od stężenia tlenu i glinu w kąpeli metalowej i od zachowania się kąpeli budowa przestrzenna i postać utworzonych wtrąceń może być różna. Przy względnie dużych stężeniach tlenu przed odtlenieniem, rzędu 0,019% i większych oraz przy podwyższonych stężeniach glinu w kąpeli metalowej, rzędu 0,05%, powstają w niej wtrącenia tlenku glinu o dendrytycznych kształtach i wielkości do 45 μm , a przy małym stężeniu jednego z reagentów - postaci holoedryczne. Podobnie małe skupiska ujawniane w próbkach stali po odtlenieniu jej glinem Torsell i Olette identyfikowali jako dendrytyczne postaci poszczególnych wtrąceń tlenku glinu [59]. Małe wtrącenia dendrytyczne o podanych wielkościach są trudne do usunięcia z ciekłego metalu, a pozostając w nim mogą być powodem miejscowego zwiększonego zanieczyszczenia stali, uwidacznianego w postaci skupisk na dwuwymiarowym mikroskopowym obrazie wtrąceń w obserwowanych próbkach stali.

Hipoteza Steinmetza i Lindenerga, tłumacząca występowanie skupisk w odtlenianej kąpeli metalowej dendrytyczną postacią pozostałych w niej poszczególnych cząstek glinowych, nie wyjaśnia jednak występowania w ciekłym metalu grup wtrąceń o wielkościach przekraczających 45 μm i dochodzących nawet, jak to stwierdzono, do 3000 μm [54, 59], powstających w ciągu krótkiego okresu czasu (nie przekraczającego 30 s po wprowadzeniu odtleniacza), często usuwanych szybko z kąpeli metalowej [54]. Mało prawdopodobny jest swobodny rozrost dendrytycznych cząstek tlenków do

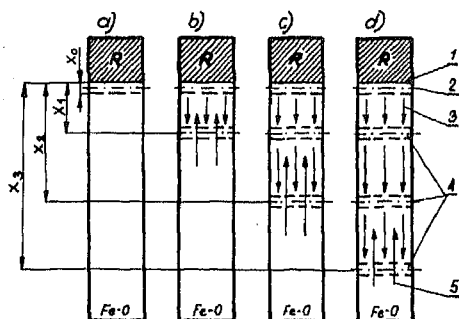
ujawnianej wielkości skupisk rzędu 100-3000 μm (a więc już do wielkości makroskopowej), przy szybkim zmniejszaniu się stężeń substratów w bezpośrednim otoczeniu powstających cząstek tlenkowych podczas odtleniania stali. Poza tym w stali odtlenianej dużym dodatkiem glinu mogą się tworzyć zarówno dendrytyczne małe agregaty wtrąceń, pozostających w niej po odtlenieniu, jak i zagęszczone kolonie niewykrystalizowanych koralikowych cząstek, spotykanych w miejscach zanieczyszczenia ciężkich odkuwek niskowęglowej stali przy zawartościach 0,07% glinu [58].

Goi, Sekine i Kasai stwierdzili [55], że podczas odtleniania ciekłego żelaza dużym dodatkiem glinu, rzędu 0,6-1% masy metalu, powstają w nim zarówno kuliste jak i dendrytyczne wtrącenia tlenku glinu. Różnice w utworzonej postaci wtrąceń przypisują oni zachowaniu się kąpieli metalowej. W kąpieli w warunkach swobodnej konwekcji ciekłego metalu tworzą się głównie wtrącenia dendrytyczne. Natomiast w kąpieli metalowej, będącej w ruchu wymuszonym (np. przy indukcyjnym mieszaniu wytopu), otrzymuje się według nich głównie kuliste wtrącenia. Według ich tłumaczenia ruchy metalu mogą doprowadzać do stopniowego obtapiania się ramion dendrytów u powstających wtrąceń dendrytycznych i do zamiany dendrytycznej postaci wtrąceń na sferyczną lub sferopodobną.

W przedstawionym przez Goi, Sekine i Kasai modelu powstawania skupisk [55], kuliste wtrącenia oraz przeformowujące się wtrącenia dendrytyczne na sferyczne lub sferopodobne jak i resztkowe (szkieletowe) postaci dendrytycznych wtrąceń łączą się ze sobą wskutek ruchów Browna i zderzeń stokesowskich i w momencie ich koherencji następuje spiekanie się tych cząstek, co w efekcie doprowadza do uformowania się zwartych agregatów wtrąceń, występujących w ciekłej stali i w zakrzepłych wlewkach.

Autorzy tej hipotezy nie podają jednak warunków, w jakich dochodzi do łączenia się poszczególnych mikrocząstek i utworzenia skupisk wtrąceń. Obtapianie się ramion dendrytów należy przyjąć za mało prawdopodobne, wskutek znacznie wyższej temperatury topnienia tlenku glinu tworzącego wtrącenia niż temperatura odtlenianego żelaza. Tak samo mało prawdopodobne jest, aby ruchy Browna mogły powodować koherencję cząstek o wielkości rzędu 3-10 μm (spotykanej w skupiskach), nawet z cząstkami znacznie mniejszymi, rzędu 1-2 μm , doprowadzającą do łączenia się kulistych cząstek i powstawania w ten sposób skupisk wtrąceń.

Według badań Bogdandego, Mayera i Stranskiego [41] oraz Torsella i Oletta [59] wtrącenia występujące w skupiskach mogą się tworzyć w wyniku strefowego zarodkowania produktów odtleniania w odległościach od powierzchni odtleniacza określonych wzajemną dyfuzją reagentów. Wzrost liczby cząstek tlenkowych następuje w warstwie dyfuzyjnej dwóch ciekłych stref: jednej o dużym stężeniu glinu i drugiej o dużym stężeniu tlenu. W ten sposób dochodzi do warstwowego tworzenia się cząstek tlenku glinu w procesie będącym według nich źródłem skupisk wtrąceń.



Rys. 13. Schemat periodycznego tworzenia się warstewek tlenkowych wtrąceń w zależności od okresu czasu "t" po wprowadzeniu odtleniacza do utlenionego żelaza [64]

a - dla $t=t_0$; b - dla $t=t_1$; c - dla $t=t_2$; d - dla $t=t_3$;

1 - granica podziału odtleniacza R - stop Fe - O; 2 - pierwsza warstewka wtrąceń; 3 - dyfuzja odtleniacza R w głąb stopu Fe - O; 4 - kolejne warstewki wtrąceń; 5 - dyfuzja tlenu w kierunku granicy podziału odtleniacza R - stop Fe - O

Dwg. 13. The scheme of periodical forming of oxide layers depending on the period of time "t" after introducing deoxidizer [64]

a - for $t=t_0$; b - for $t=t_1$; c - for $t=t_2$; d - for $t=t_3$;

1 - the border of division deoxidizer R - alloy Fe-O; 2 - the first layer of inclusions; 3 - diffusion of deoxidizer R into alloy Fe-O; 4 - subsequent layers of inclusions; 5 - diffusion of oxygen towards border of division deoxidizer R - alloy Fe-O

Mechanizm tworzenia się skupisk wtrąceń według tej hipotezy przedstawił Mamro ze współpracownikami [64] na podstawie modelu periodycznego zarodkowania wtrąceń tlenkowych [65, 66].

Według niego odtleniacz R (rys. 13) wprowadzony do utlenionego ciekłego żelaza, roztopiając się, rozpuszcza się w nim i reaguje z tlenem kąpieli. Zarodkowanie produktów odtlenienia następuje w momencie, kiedy w wyniku dyfuzji odtleniacza do układu Fe-O, powstający stop Fe-O-R osiąga krytyczne przesycenie substratami, powodujące powstawanie nowej fazy.

W warunkach izotermicznych stopień przesycenia kąpieli metalowej składnikami tworzącymi tlenek określony jest wyrażeniem:

$$\eta(x,t) = \frac{K_g(x,t)}{K} \quad (1)$$

W wyrażeniu tym wielkość K jest iloczynem równowagowym reakcji odtleniania, będącym odwrotnością stałej równowagi reakcji odtleniania przy temperaturze T, a $K_g(x,t)$ jest iloczynem aktywności reagujących substancji w przesyconym roztworze względem reakcji odtleniania przy tej samej temperaturze T [60, 76]:

$$K_s(x, t) = [a_R]^\beta(x, t) \cdot [a_O]^\gamma(x, t) \quad (2)$$

W chwili zetknięcia się odtleniacza z utlenionym ciekłym metalem na granicy faz odtleniacz - ciekły metal wydziela się warstewka cząstek o grubości x_0 .

Zmianę aktywności reagentów w czasie t i w odległości x od miejsca kontaktu odtleniacza z roztworem Fe-O można określić z drugiego prawa Ficka, przy następujących warunkach brzegowych:

W momencie $t = 0$, przy $x = 0$

$$[a_R] = [a_R]_0, \quad [a_O] = 0$$

a gdy $x > 0$

$$\text{to } [a_R] = 0, \quad [a_O] = [a_O]_0.$$

W okresie czasu $t > 0$, przy $x = 0$

$$[a_R] = \frac{1}{2} [a_R]_0, \quad [a_O] = 0$$

a gdy $x \rightarrow \infty$

$$\text{to } [a_R] \rightarrow 0, \quad [a_O] \rightarrow [a_O]_0$$

Pierwsza warstewka wydzielonych cząstek tlenków (o grubości $x = x_0$), mogąca powodować powstawanie skupisk wtrąceń, pojawia się na granicy podziału odtleniacz - kąpiel metalowa (stop Fe-O) w momencie $t = t_0$.

Uwzględniając utworzenie się pierwszej warstewki (o grubości x_0) produktów odtleniania, otrzymuje się dodatkowy warunek:

w momencie $t = t_0$, przy $x = x_0$

$$[a_R] = \left(\frac{K}{[a_O]_0^\gamma} \right)^{\frac{1}{\beta}} \quad \text{i} \quad [a_O] = 0$$

a przy $x > x_0$

$$[a_R] = f(x, t) \quad \text{i} \quad [a_O] = [a_O]_0$$

przy początkowych aktywnościach reagentów $[a_R]_0$ i $[a_O]_0$.

Przez wartość x_0 określa się również miejsce ostatniego wydzielania się cząstek tlenku, od którego następuje ponownie proces dyfuzji odtleniacza aż do momentu i miejsca, w którym zachodzi dalsze wydzielanie się wtrąceń z roztworu.

W celu uproszczenia równania aktywności dyfundującego tlenu ku odtlenianej strefie w obszarze kontaktu odtleniacz - kąpiel metalowa wprowadzono wyrażenie ilorazu dyfuzji φ :

$$\varphi = \sqrt{\frac{D_R}{D_O}} \quad (3)$$

gdzie D_R jest współczynnikiem dyfuzji odtleniacza w ciekłym żelazie, $[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$, a D_O jest współczynnikiem dyfuzji tlenu w ciekłym żelazie, $[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$.

Wartości β , γ , t_0 i φ są wartościami stałymi. Przy założeniu, że rozwiązaniem drugiego prawa Ficka jest całka Gaussa i że początkowa aktywność odtleniacza jest większa niż aktywność tlenu; zmianę aktywności dyfundującego odtleniacza ku wnętrzu kąpeli metalowej określa zależność [64-66]:

$$[a_R](x, t) = \frac{1}{2}[a_R]_0 \cdot \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi t}} \int_0^{z(x, t)} e^{-y^2} dy\right) = \frac{1}{2}[a_R]_0 \operatorname{erf} c[z(x, t)], \quad (4)$$

przy czym

$$z(x, t) = \frac{x}{2\sqrt{D_R \cdot t}} \quad (5)$$

więc

$$[a_R](x, t) = \frac{1}{2}[a_R]_0 \cdot \operatorname{erf} c\left(\frac{x}{2\sqrt{D_R \cdot t}}\right) \quad (4a)$$

a początkowa aktywność odtleniacza w okresie czasu $t > 0$ wynosi $\frac{1}{2}[a_R]_0$, a więc maleje do połowy jego aktywności w momencie wprowadzania odtleniacza do kąpeli.

Zmianę aktywności dyfundującego tlenu ku odtlenianej strefie przedstawia zależność

$$[a_O](x, t) = [a_O]_0 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi t}} \int_0^{w(x, t)} e^{-y^2} dy = [a_O]_0 \cdot \operatorname{erf}[w(x, t)], \quad (6)$$

gdzie

$$w(x, t) = \frac{(x - x_0) \cdot \varphi}{2 D_R \sqrt{(t - t_0)}} \quad (7)$$

Zatem

$$[a_0](x,t) = [a_0]_0 \cdot \operatorname{erf} \left[\frac{(x-x_0) \cdot \varphi}{2\sqrt{D_R(t-t_0)}} \right] \quad (6a)$$

Wstawiając (4) i (6) do (1) z uwzględnieniem (2), otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \eta(x,t) &= \left(\frac{K_S}{K}\right)_{(x,t)} = \frac{[e_R]_{(x,t)}^\beta \cdot [a_0]_{(x,t)}^\delta}{K} = \\ &= \frac{\left\{ \frac{1}{2} [a_R]_0 \cdot \operatorname{erf} c [z(x,t)] \right\}_{(x,t)}^\beta \cdot \left\{ [a_0]_0 \cdot \operatorname{erf} [w(x,t)] \right\}_{(x,t)}^\delta}{K} \end{aligned} \quad (8)$$

Oznaczając przez

$$\eta_0 = \frac{\left\{ \frac{1}{2} [a_R]_0 \right\}^\beta \cdot \left\{ [a_0]_0 \right\}^\delta}{K} \quad (9)$$

i

$$\alpha(x,t) = \left\{ \operatorname{erf} c [z(x,t)] \right\}^\beta \cdot \left\{ \operatorname{erf} [w(x,t)] \right\}^\delta, \quad (10)$$

to równanie (8) można przedstawić w postaci

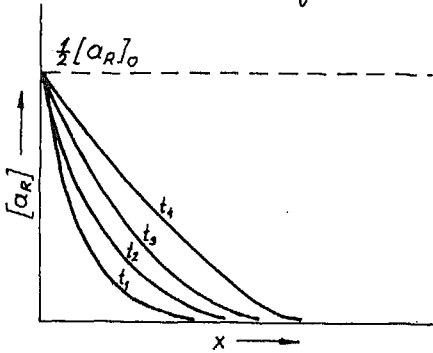
$$\eta(x,t) = \eta_0 \cdot \alpha(x,t). \quad (11)$$

Funkcja ta przedstawia zmianę stopnia przeesycenia kąpeli metalowej reagentami w zależności od czasu i ich drogi dyfuzji.

Na rysunkach 14, 15 i 16 przedstawiono schematycznie równania (4), (6) i (8) dla różnych okresów czasu t , zależnie od odległości x od początkowej granicy podziału między odtleniaczem a ciekłym metalem (rys. 14 i 16) lub od pierwszej warstewki powstałych produktów odtleniania (rys. 15) [64, 65]. Aktywność odtleniacza maleje szybko ze wzrostem odległości od początkowej granicy podziału pomiędzy odtleniaczem a ciekłym metalem ku wnętrzu kąpeli. Natomiast aktywność tlenu maleje w mniejszym stopniu w miarę zbliżania się od wnętrza kąpeli do pierwszej strefy utworzonych cząstek tlenkowych.

Według równania (8) przy zmianie aktywności reagentów z upływem czasu stopień przeesycenia osiąga maksimum, będące przeesyceniem krytycznym przy pewnych wartościach x i t , odpowiadających miejscom i momentom wytegowania przeesycenia krytycznego substratów, jak to przedstawia rysunek 16.

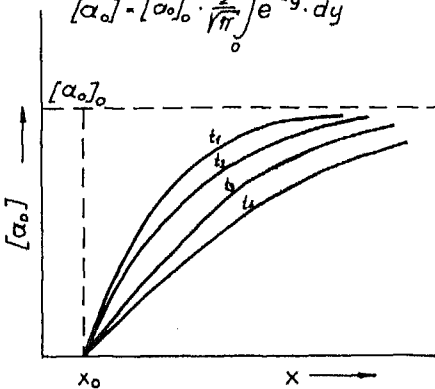
$$[a_R] = \frac{1}{2} [a_R]_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{z(x,t)} e^{-y^2} dy \right)$$



Rys. 14. Schemat zmiany aktywności odtleniaacza w ciekłym żelazie z upływem czasu t i ze zmianą odległości x od początkowej powierzchni granicznej odtleniacz - ciekły metal [64]

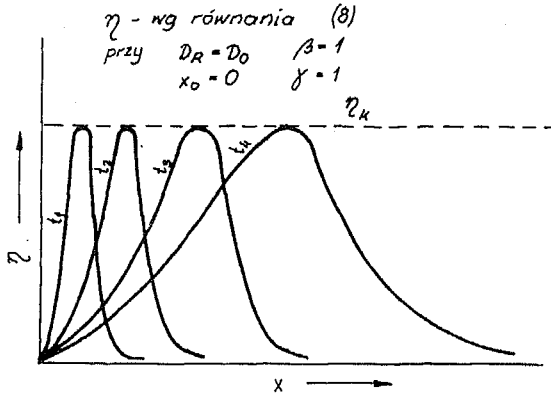
Dwg. 14. The scheme of the change of activity of deoxidizer in liquid iron according to running of time t and change of distance x from the initial border surface deoxidizer - liquid metal [64]

$$[a_o] - [a_o]_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{w(x,t)} e^{-y^2} dy$$



Rys. 15. Schemat zmiany aktywności tlenu w ciekłym żelazie z upływem czasu t i ze zmianą odległości od pierwszej warstewki x_0 wydzielania się produktów odtleniania [64].

Dwg. 15. The scheme of the change of activity of oxygen in liquid iron according to running of time t and change of distance x_0 from the first layer of the outcoming of products of deoxidation [64]



Rys. 16. Schemat zmiany przesylenia substratów w zależności od upływu czasu t i odległości x od powierzchni kontaktu odtleniacz - ciekły metal [64]

Dwg. 16. The scheme of change of supersaturation of substrates depending on running of time t and change of distance x from the surface of the contact: deoxidizer - liquid metal [64]

Zarodkowanie produktów odtleniania następuje wtedy, gdy przesylenie η substratami osiąga wartość krytyczną określoną [64] wzorem:

$$\lg \eta_k = \frac{v}{2,3026 \cdot R \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{16 \cdot \pi \cdot 6^3 \cdot \lg e}{3 \cdot k \cdot T \cdot \lg Z}} \quad (12)$$

a więc gdy

$$\eta(x, t) = \eta_k \quad (13)$$

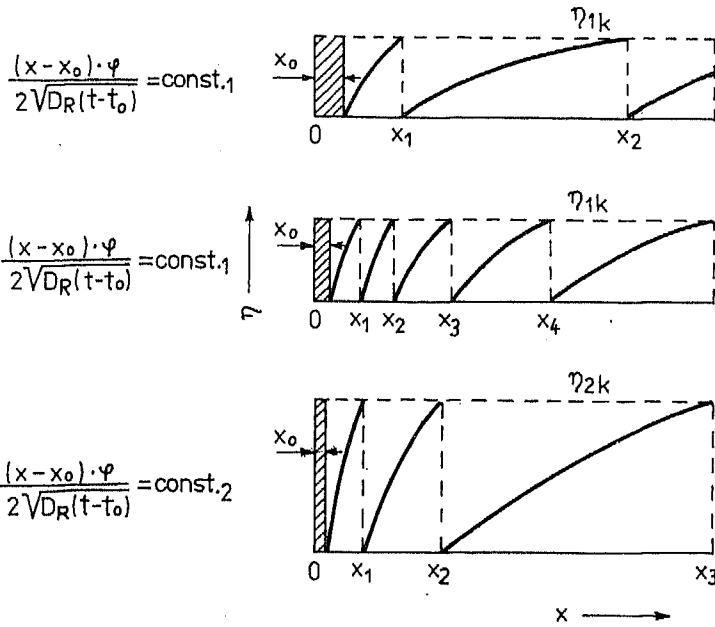
Stąd

$$\lg \eta_k = \frac{v}{19,1446 \cdot T} \cdot \sqrt{\frac{16 \cdot \pi \cdot 6^3 \cdot \lg e}{3 \cdot k \cdot T \cdot \lg Z}} \quad (12a)$$

Wstawiając (13) do (11), otrzymujemy

$$\eta_k = \eta_0 \cdot \alpha(x, t) \quad (14)$$

Równanie (14) wyznacza miejsce x tworzenia się warstewki zarodków produktów odtleniania w określonym momencie t . Na rysunku 17 przedstawiono schematycznie zależność (14) dla stałej wielkości x_0 i momentu t_0 oraz określonego przesylenia krytycznego η_k w momentach t_1 , t_2 i t_3 w miejscach x_1 , x_2 i x_3 . Począwszy od punktu x_0 przesylenie $\eta(x, t)$ wzrasta z od-



Rys. 17. Schemat powstawania warstwek wydzielenia produktów odtleniania w odległościach x od powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem [65]

Dwg. 17. The scheme of forming of layers of separation of deoxidation products in distances from the surface of contact: deoxidizer - liquid metal [65]

ległością x aż do osiągnięcia wartości maksimum przesylenia - η_k . Następuje wtedy zarodkowanie produktów odtleniania i zmniejszenie przesylenia $\eta(x,t)$, które z upływem czasu i ze wzrostem odległości od utworzonej strefy cząstek tlenkowych - produktów odtleniania - ponownie wzrasta do wartości maksimum przesylenia η_k i momentu kolejnego zarodkowania produktów odtleniania.

Na podstawie równania (8) i wykresu przedstawionego na rys. 17 można wnioskować, że odległość między strefami zarodkowania produktów odtleniania zależy od:

- x_0 , to jest od wielkości utworzonej pierwszej warstewki produktów odtleniania. Im mniejsza jest wielkość x_0 , tym odległość od utworzonej warstewki do miejsca utworzenia następnej warstewki jest mniejsza,
- wartości osiąganego przesylenia krytycznego η_k (wg 14). Im wartość ta jest większa, tym odległość od utworzonej warstewki do miejsca powstania następnej strefy jest większa.

W ten sposób przedstawiony model strefowego wydzielania się cząstek tlenkowych obrazuje możliwości powstawania grup wtrąceń, formujących skupiska w odtlenianej stali.

Hilty i Popp w przedstawionym mechanizmie powstawania skupisk wtrąceń tlenku glinu zakładają wydzielanie się tych agregatów w postaci dendrytycznych cząstek Al_2O_3 dopiero podczas krzepnięcia wlewków [67]. Według nich występowanie skupisk Al_2O_3 we wlewkach jest efektem krzepnięcia dwuskładnikowej eutektyki metal - tlenek w układzie żelazo - tlen - siarka, krzepnącej z wydzielaniem się stałego tlenku glinu, co jest według nich powodem występowania skupisk Al_2O_3 we wlewkach, a następnie krzepnięcia potrójnej eutektyki tego układu. Zakładają oni, że w początkowym procesie krzepnięcia wlewków następuje najpierw eutektyczne krzepnięcia metalu i małej ilości tlenku glinu, w efekcie czego wydzielają się z roztworu równocześnie kryształy metalu i stałego tlenku w postaci dendrytycznych cząstek. Ten mechanizm krzepnięcia według nich powoduje powstawanie małych skupisk Al_2O_3 w przypowierzchniowej warstwie wlewków. Skupiska te nie są przy tym zbiorem pojedynczych cząstek, lecz dendrytyczną postacią poszczególnych wtrąceń tlenku glinu, obserwowanych w formie zwartych agregatów na zglądach próbek stali, pobieranych podczas odlewania.

W mechanizmie tym Hilty i Popp przyjmują uproszczone wydzielanie się stałych cząstek Al_2O_3 dopiero podczas krzepnięcia wlewków, pomijając powstawanie skupisk wtrąceń podczas odtleniania stali glinem.

Hipoteza ta, wprawdzie niedostatecznie uzasadniona fizycznie, sugeruje powstawanie skupisk według mechanizmu przebiegu odtleniania stali podczas krzepnięcia i spowodowanego nim lokalnego wydzielania się produktów tlenkowych. Zwraca ona uwagę na możliwość znacznego przechłodzenia ciekłego metalu w kadzi oraz podczas odlewania i krzepnięcia stali, powodującego przesycenie termiczne substratami podczas odlewania i krzepnięcia stali, poza przesyceniem stężeniowym, warunkującym przebieg jej odtleniania przy stałej temperaturze. Oznacza to, że spadek temperatury o ΔT jest równoważny wzrostowi przesycenia o $\Delta\eta(x,t)$.

Jeśli przesycenie $\eta(x,t)$ osiągnie maksimum przy określonych wartościach x i t , to wówczas zgodnie z opisanym uprzednio mechanizmem strefowego tworzenia się produktów odtleniania musi nastąpić wydzielanie się tlenkowych cząstek, produktów odtleniania, na których mogą wydzielać się siarczki, co Hilty i Popp tłumaczą jako krzepnięcie potrójnej eutektyki w układzie żelazo-tlen-siarka.

Przedstawiona przez Mamrę ze współpracownikami [68] hipoteza o oddziaływaniu przesycenia termicznego na strefowe tworzenie produktów odtleniania podczas ochłodzenia ciekłego metalu wydaje się być prawdopodobna, zwłaszcza że krzepnący metal w czasie i w objętości jego masy niejako zamraża obraz zachodzących procesów. Jednakże w odtlenionej glinem stali osiągnięte przesycenie substratami podczas krzepnięcia ciekłego metalu jest niewystarczające do periodycznego zarodkowania wtrąceń glinowych w tym

okresie. Otrzymywane maksymalne przesylenie kąpielii metalowej substratami podczas krzepnięcia, przy maksymalnie możliwych do osiągnięcia stężeniach reagentów w odtlenionym metalu: glinu równym 0,08% (wyznaczonym przepisaną jego zawartością w stali głębokotłocznej) i tlenu równym 10 ppm (a więc większym niż stężenie tlenu w warunkach równowagi przy temperaturze odtlenianej stali, wynoszącej 1873 K) oraz przy wartości iloczynu równowagowego reakcji odtleniania $K = 1,05 \cdot 10^{-15}$ przy temperaturze 1809 K (temperaturze krzepnięcia ciekłego żelaza), otrzymanej z zależności podanej przez Rohdego, Choudhurego i Wahlstera [69]:

$$\lg K = \lg \left\{ [a_{Al}]^2 \cdot [a_O]^3 \right\} = - \frac{64306}{T} + 20,57 \quad (15)$$

wyniesie:

$$\eta = \frac{[0,08]^2 \cdot [10^{-3}]^3}{1,05 \cdot 10^{-15}} = 6,08 \cdot 10^3$$

Przesylenie to jest za małe do periodycznego zarodkowania wtrąceń tlenku glinu [60]. Zatem podczas krzepnięcia odtlenianych glinem niskowęglowych gatunków stali wtrącenia te mogą zarodkować jedynie heterogenicznie na powstających kryształach.

3.1. TEZA I ZAKRES PRACY

Według autora skupiska tlenkowych wtrąceń powstają podczas odtleniania glinem niskowęglowych gatunków stali o dużym stężeniu tlenu w kąpielii metalowej przed odtlenieniem rzędu 0,02%-0,06% i większym. Przyczyną powstawania skupisk wtrąceń jest periodyczne zarodkowanie tlenku glinu przy początkowej powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem z dużą częstotliwością powstawania trwałych zarodków wtrąceń rzędu 10^{11} szt. \cdot $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ i dyfuzyjny wzrost utworzonych zarodków. Proces periodycznego zarodkowania doprowadza do periodycznego wydzielania się zarodków w określonych miejscach i momentach czasowych od początkowej powierzchni kontaktu glinu z kąpielą metalową po wprowadzeniu odtleniacza do ciekłego metalu. Dyfuzyjny wzrost utworzonych zarodków wtrąceń zwiększa ich wielkość do wielkości mikroskopowych przy nie zmienionej dyssypacji rozrośniętych cząstek, doprowadzając do powstawania warstewek wtrąceń przy powierzchni kontaktu odtleniacz - kąpiel metalowa. Ten mechanizm tworzenia się warstewek wtrąceń przy powierzchni odtleniacza jest głównym czynnikiem powstawania w odtlenianym metalu zwartych agratów mikroziarn o gęstości pozornej tego samego rzędu co gęstość ciekłej stali i dlatego trudnych do usunięcia z kąpielii metalowej.

W pracy zbadano metodą teoretycznego eksperymentu warunki zarodkowania opierając się na modelu periodycznego zarodkowania wtrąceń przy zmieniającym się stężeniu tlenu w kąpieli metalowej od 0,06% do 0,02%. Ustalono liczebności powstających zarodków wtrąceń, wielkości utworzonych zarodków wtrąceń, dyfuzyjny wzrost zarodków i okres dyfuzyjnego wzrostu wtrąceń oraz gęstość pozorną powstających skupisk wtrąceń i stwierdzono, że jest ona tego samego rzędu co gęstość ciekłego żelaza i dlatego pozostają one w ciekłym metalu.

Analiza hipotez powstawania skupisk wtrąceń glinkowych i dotychczasowe badania ujawniające występowanie tych agragatów w ciekłym żelazie i w niskowęglowych gatunkach stali odtlenianych głównie glinem wskazują na różnorodność możliwych procesów tworzenia się i przekształcania produktów odtleniania przy oddziaływaniu przesyczeń stężeniowych, doprowadzających do powstawania skupisk glinkowych wtrąceń.

Różnorodność prawdopodobnych przyczyn powstawania skupisk wtrąceń stanowi główną trudność w znalezieniu skutecznych metod ich eliminacji z ciekłej stali przy ograniczeniach stosowania zabiegów rafinacyjnych, związanych z ograniczeniami składu chemicznego niskowęglowych gatunków stali. Przy tym nie jest znany ani stopień prawdopodobieństwa powstawania skupisk według przedstawionych hipotez, ani też nie są ustalone zasady przebiegu procesu formowania się skupisk według powyższych hipotez. Stąd też celem pracy jest próba ustalenia przebiegu procesu powstawania skupisk wtrąceń glinkowych w niskowęglowych gatunkach stali i powodów zwiększonego miejscowego zanieczyszczenia stali wtrąceniami glinkowymi na podstawie wyników badań laboratoryjnych i stosowanych, wykonanych także w wielu pracach autora [1, 2, 6, 50-52, 70]. Przeprowadzono w niej badania procesu powstawania skupisk wtrąceń w ciekłym żelazie, będącym odpowiednikiem gatunków stali o małej zawartości węgla i dużym stężeniu tlenu przed odtlenieniem. Jest to tym bardziej ważne, gdyż zgrupowania wtrąceń spotyka się nie tylko w niskowęglowych niestarzejących się stalach o regulowanej zawartości glinu, lecz także w stalach wysokostopowych, jakimi są stale odporne na korozję [34, 70], a wady spowodowane zwiększonym nasileniem występowania wtrąceń tlenkowych są wadami najczęściej ujawnianymi w wyrobach otrzymywanych z tych stali. Tak więc zagadnienie występowania skupisk wtrąceń w stalach węglowych i stopowych jest problemem zarówno o znaczeniu teoretycznym, jak i mającym istotne znaczenie w praktyce przemysłowej.

4. WARUNKI POWSTAWANIA SKUPISK WTRĄCENÍ TLENKU GLINU PODCZAS ODTLENIANIA GLINEM STALI O MAŁEJ ZAWARTOŚCI WĘGLA

Przeprowadzone eksperymentalne badania procesu odtleniania ciekłego żelaza glinem, wprowadzanym w postaci stopu Fe-Al do kąpeli metalowej [41, 60-62], ujawniły występowanie zgrupowań tlenkowych cząstek przy powierzchni podziału odtleniacz - ciekły metal. Badania te obejmowały identyfikację wtrąceń i skupisk wtrąceń oraz doświadczalne ustalenie przesycenia, miejsc i momentów wydzielania się tlenkowych cząstek. Nie zajmowano się jednak w nich badaniem procesu formowania się grup tlenkowych cząstek. Kilkudziesięciominutowy okres eksperymentu w tych badaniach, bez kontroli procesu powstawania wtrąceń, przypuszczalnie przekraczał okres powstawania skupisk wtrąceń w żelazie odtlenianym glinem. Autor postanowił więc obecnie zbadać warunki, w jakich dochodzi do powstawania grup cząstek Al_2O_3 w ciekłym żelazie, o stężeniu tlenu obserwowanym w niskowęglowych gatunkach stali [1, 2, 3, 6, 50, 51, 52] w dwuminutowym okresie czasu, po upływie którego proces formowania tych agregatów powinien być już zakończony [25, 27, 53, 56, 59, 71].

Proces powstawania skupisk tlenkowych drobin autor zbadał na podstawie modelu periodycznego zarodkowania wtrąceń [64, 65, 66], tłumaczącego powstawanie grup tlenkowych mikroziarn okresowym przesyceniem substratami mikroobjętości ciekłego metalu, po wprowadzeniu doń odtleniacza, przesyceniem doprowadzającym do warstwowego zarodkowania cząstek tlenków przy powierzchni kontaktu odtleniacza z odtlenianym żelazem i do powstania skupisk tlenkowych cząstek.

4.1. WARUNKI ZARODKOWANIA WTRĄCENÍ TLENKU GLINU

Powstawanie skupisk wtrąceń tlenku glinu podczas odtleniania glinem stali głębokotłocznej, w której obserwuje się często miejscowe zgrupowania tlenków, autor badał metodą teoretycznego eksperymentu, analizując proces powstawania glinowych cząstek w ciekłym żelazie, odtlenianym glinem przy temperaturze 1873 K, nieznacznie odbiegającym swym składem od składu chemicznego stali głębokotłocznej. Przyjęta temperatura odtleniania żelaza jest tego samego rzędu co temperatura stali głębokotłocznej podczas odtleniania jej glinem w warunkach przemysłowych.

Przebieg odtleniania autor badał przy założeniu, że odtlenianie zachodzi w spokojnej kąpielii metalowej, w której nie występują ruchy ciekłego metalu, zakłócające proces dyfuzji odtleniacza i tlenu w obszarze reakcji tych substratów i uniemożliwiające obserwację procesu zarodkowania oraz formowania się grup wtrąceń tlenku glinu.

Zarodkowanie tlenku glinu analizowano przy początkowych stężeniach tlenu w kąpielii metalowej rzędu 0,06%, 0,04% i 0,02%, zakładając, że podczas procesu odtleniania wydzielają się z roztworu Fe-O warstewki wtrąceń o grubości 100 μm oraz 200 μm . Analizując proces powstawania skupisk wtrąceń tlenkowych przyjęto, że podczas odtleniania ciekłego żelaza glinem, w momencie kontaktu tego odtleniacza z roztworem Fe-O, następuje momentalnie roztopienie się glinu i wydzielanie się pierwszej warstewki cząstek na początkowej powierzchni podziału odtleniacz - ciekły metal, po czym proces zarodkowania wtrąceń Al_2O_3 przebiega periodycznie w wyniku okresowych przesyczeń ciekłego metalu substratami i wydzielania się zarodków Al_2O_3 po osiągnięciu maksimum przesycenia reagentami w obszarze ich dyfuzji, występującym po okresowym zmniejszaniu się stężenia tlenu. W każdym eksperymencie przyjmowano przy tym stałą grubość wydzielających się warstewek cząstek, równą grubości warstewki tlenków, wydzielonej na granicy początkowego podziału odtleniacza z ciekłym metalem. Grubość utworzonej warstewki wtrąceń na granicy podziału odtleniacza z ciekłym żelazem po wprowadzeniu glinu do roztworu Fe-O oraz początkowe przesycenie kąpielii metalowej substratami i prędkość ich dyfuzji (określona współczynnikami dyfuzji glinu i tlenu w żelazie) wyznaczają moment i miejsce wystąpienia pierwszego maksimum przesycenia, powodującego zarodkowanie glinki podczas dyfuzji reagentów po wprowadzeniu odtleniacza do kąpielii metalowej.

Przesycenie ciekłego żelaza reagentami: glinem i tlenem, umożliwiające spontaniczne zarodkowanie tlenkowych cząstek ustalono na podstawie teorii periodycznego zarodkowania tlenków [64-66]. Badania Förstera i Richtera [60] nad odtlenianiem żelaza stopami glinu wykazały, że zarodkowanie Al_2O_3 zachodzi już przy przesyceniu ciekłego żelaza substratami: glinem i tlenem, wynoszącym $2,5 \cdot 10^6$. Przy tym szybkość przebiegu reakcji zarodkowania jest limitowana dyfuzją reagentów w przeciwnym kierunku po osiągnięciu maksimum przesycenia i po wydzielaniu się w określonych momentach i miejscach trwałych zarodków wtrąceń.

Początkowe stężenie glinu wprowadzonego do kąpielii metalowej, w strefie jego kontaktu z ciekłym metalem, po utworzeniu się warstewki wtrąceń na granicy podziału odtleniacz - roztwór Fe-O, jest większe od stężenia, odpowiadającego ilości wprowadzanego odtleniacza, odniesionego do całej masy odtlenianego żelaza. To początkowe stężenie odtleniacza w strefie jego kontaktu z kąpielią metalową oraz stężenie w niej tlenu w momencie wprowadzenia do niej odtleniacza doprowadzają do przesycenia substratami

obszaru przy powierzchni kontaktu odtleniacza z odtlenianym żelazem i do spontanicznego zarodkowania cząstek glinki. Spontaniczne zarodkowanie wtrąceń Al_2O_3 następuje w danym miejscu i w momencie, gdy wzrastające przesylenie ciekłego metalu substratami, spowodowane ich dyfuzją po uprzednim wydzieleniu się warstewki wtrąceń w miejscu kontaktu odtleniacza z roztworem Fe-O, osiąga maksymalną wartość. Natomiast zarodkowanie może już przebiegać z chwilą osiągnięcia przez substancje reagujące przesylenia krytycznego, powodującego wydzielenie się trwałych zarodków wtrąceń. Według Foerстера i Richtera [60] zarodkowanie następuje już przy przesyleniu reagentami, wynoszącym $2,5 \cdot 10^6$. Przesylenie to określili oni przy wartości iloczynu równowagowego równej $1 \cdot 10^{-14}$. Zatem iloczyn aktywności reagujących substancji, wyznaczający powyższe przesylenie, wyniesie:

$$K_s = K \cdot \eta = 1 \cdot 10^{-14} \cdot 2,5 \cdot 10^6 = 2,5 \cdot 10^{-8}$$

Ta wartość iloczynu aktywności oraz wartość iloczynu równowagowego przy temperaturze 1873 K, wyznaczona równaniem (15):

$$\lg K = \lg \{ [a_{Al}]^2 \cdot [a_O]^3 \} = - \frac{64306}{1873} + 20,57 = - 13,8;$$

wynosząca:

$$K = N \lg(- 13,8) = 1,58 \cdot 10^{-14},$$

pozwała określić przesylenie kąpeli metalowej substratami podczas odtleniania ciekłego żelaza glinem przy temperaturze 1873 K, umożliwiające zarodkowanie. Wynosi ono:

$$\eta = \frac{2,5 \cdot 10^{-8}}{1,58 \cdot 10^{-14}} = 1,58 \cdot 10^6$$

Stąd, przy temperaturze 1873 K, z chwilą osiągnięcia powyższego przesylenia reagentami: tlenem i glinem może następować zarodkowanie wtrąceń podczas odtleniania ciekłego żelaza glinem. Periodyczne zarodkowanie Al_2O_3 prawdopodobnie jednak następuje już w chwili rozpuszczania się glinu w odtlenianej kąpeli, przy znacznie większej wartości przesylenia reagentami w strefie kontaktu glinu z roztworem Fe-O, do którego wprowadzono odtleniacz. W tej strefie przesylenie jej reagentami, przedstawione wzorem (1), wyznacza iloczyn aktywności reagujących substancji oraz iloczyn równowagowy reakcji odtleniania przy temperaturze odtlenianego żelaza:

$$\eta = \frac{K_s}{K} = \frac{[a_{Al}]^2 \cdot [a_O]^3}{K} \quad (16)$$

Brak możliwości eksperymentalnego ustalenia minimalnego stężenia glinu i jego aktywności w strefie kontaktu tego odtleniacza z odtlenianym żelazem, doprowadzającego do spontanicznego zarodkowania wtrąceń po wprowadzeniu glinu do kąpielii metalowej, skłonił do przeprowadzenia próby określenia hipotetycznej wartości tego stężenia w powyższej strefie i do ustalenia w niej wartości początkowego przesylenia reagentami, doprowadzającego do okresowego wydzielania się tlenkowych cząstek w reakcji glinu z tlenem rozpuszczonym w ciekłym żelazie. Tę prawdopodobną wartość przesylenia, otrzymywanego podczas rozpuszczania się glinu w strefie jego kontaktu z ciekłym żelazem, może charakteryzować krótki okres wzrostu przesylenia w tej strefie do momentu wystąpienia maksimum przesylenia substratami po wprowadzeniu glinu do utlenianego żelaza. Zbadano więc warunki, w jakich rozpoczyna się zarodkowanie Al_2O_3 , zmieniając wartość hipotetycznego początkowego przesylenia substratami w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem, otrzymanego po wprowadzeniu odtleniacza do utlenianego żelaza i obliczając każdorazowo maksymalną wartość przesylenia, osiąganego po utworzeniu się warstewki wtrąceń w miejscu kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem oraz moment i miejsce wystąpienia maksimum przesylenia w zależności od stężenia glinu przy powierzchni kontaktu glinu z odtlenianym żelazem i od stężenia w nim tlenu przed odtlenieniem.

Pierwszym etapem zarodkowania jest moment zetknięcia się odtleniacza z ciekłym metalem w chwili wprowadzenia glinu do roztworu Fe-O. Glin o niskiej temperaturze topnienia, wynoszącej 933 K, po dodaniu go do ciekłego żelaza roztopia się momentalnie i przy powierzchni kontaktu odtleniacz - ciekły metal reaguje z tlenem rozpuszczonym w kąpielii, powodując natychmiastowe wydzielanie się tam warstewki wtrąceń o zmieniającej się od wytopu do wytopu grubości tej warstewki, zależnej prawdopodobnie od chwilowych zakłóceń, związanych z różną grubością tlenkowej otoczki, występującej na powierzchni odtleniacza wprowadzonego do ciekłego metalu i mogącej hamować powstawanie roztworu Fe-Al przy powierzchni kontaktu aluminium z odtlenianym żelazem. Grubość warstewki wydzielonych wtrąceń na powierzchni granicznej odtleniacz - ciekłe żelazo jest jednym z warunków brzegowych przy rozwiązywaniu równania zmiany aktywności tlenu ze zmianą odległości od powierzchni kontaktu odtleniacz - kąpiel metalowa.

W procesie odtleniania glinem żelaza i niskowęglowych gatunków stali, takich jak stal głębokotłoczna brak jest danych o aktywnościach glinu przy dużych stężeniach tego pierwiastka w układzie Fe-Al, występujących w strefie kontaktu odtleniacza z odtlenianą kąpielą metalową. Z tego powodu, badając przebieg procesu zarodkowania na podstawie modelu okresowego zarodkowania wtrąceń tlenkowych [64, 65, 66], przy wyznaczaniu ilości reagentów w miejsce początkowych aktywności wprowadzono do równań określone wartości ich stężenia.

W spokojnej kąpeli metalowej, w której nie występują ruchy ciekłego metalu, z chwilą wydzielenia się wtrąceń tlenkowych w miejscu kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem i zaniku stężenia glinu i tlenu w strefie reakcji, spowodowanego zarodkowaniem Al_2O_3 w tej strefie, następuje wzrost ich stężenia wskutek zachodzącej w niej dyfuzji reagentów. Odtleniacz dyfundujący do ciekłego żelaza od miejsca początkowego jego kontaktu z kąpielą metalową przenika przez obszar wzrastającego stężenia tlenu, chwilowo obniżonego wskutek reakcji glinu z tlenem kąpeli i utworzenia się początkowej warstówki wtrąceń na powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem. Równocześnie stężenie tlenu, zanikłe w miejscu wydzielenia się tej warstówki wtrąceń, wzrasta w nim od powierzchni kontaktu odtleniacza z kąpielą metalową ku wnętrzu kąpeli wskutek dyfuzji tlenu od wnętrza kąpeli do tej powierzchni aż do momentu i miejsca, w którym przesylenie ciekłego metalu substratami osiąga swe maksimum. Wtedy następuje spontaniczne zarodkowanie wtrąceń. Do spontanicznego zarodkowania dochodzi więc, gdy w wyniku dyfuzji glinu i tlenu w przeciwnym kierunku następuje miejscowy wzrost przesylenia reagentami przy początkowej powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem, w strefie chwilowo obniżonego ich stężenia, po wydzieleniu się tlenkowych cząstek na tej powierzchni aż do osiągnięcia maksimum przesylenia w tej strefie, powodującego spontaniczne wydzielenie się zarodków wtrąceń glinowych z roztworu Fe-O-Al. Iloczyn stężeń reagentów w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem

$$K_s = [\% Al]^2 \cdot [\% O]^3 \quad (17)$$

i stopień przesylenia reagentów w roztworze, podany wzorem (1), określony stosunkiem iloczynu stężeń reagentów w stopie przesyconym do równowagowego iloczynu reakcji odtleniania glinem wzrasta z upływem czasu i ze wzrastającą odległością od powierzchni granicznej odtleniacza z ciekłym metalem od momentu wprowadzenia odtleniacza do roztworu aż do momentu osiągnięcia maksymalnej wartości tego przesylenia, przy określonym początkowym stężeniu glinu u powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem i stężeniu tlenu w roztworze Fe-O przed reakcją tego pierwiastka z glinem. Gdy przesylenie reagentów osiąga maksimum w określonym momencie t_m , to w tym momencie w określonym miejscu X_m następuje wydzielenie się cząstek tlenkowych z roztworu w postaci warstówki wtrąceń. Wydzielone tlenki w kąpeli metalowej, w której nie występują ruchy konwekcyjne ciekłego metalu, po osiągnięciu maksimum przesylenia substratami w momencie t_m pozostają w określonym miejscu X_m wystąpienia tego maksimum przesylenia. Przy tym powstająca warstówka tlenków nie utrudnia dalszego procesu dyfuzji odtleniacza w głąb ciekłego metalu.

Wartości maksimum przesylenia, osiągnięte podczas procesu odtleniania ciekłego żelaza glinem, wyznaczone są przez początkowe stężenia reagentów: glinu w strefie kontaktu tego odtleniacza z roztworem Fe-O i tlenu rozpuszczonego w nieodtlenionym żelazie, przez dyfuzję reagentów i przez grubość powstałej warstewki wtrąceń w miejscu kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem oraz przez wartość przy temperaturze kąpeli metalowej.

Zmianę stężenia glinu w strefie jego dyfuzji od miejsca kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem w głąb kąpeli metalowej określa równanie (4), przedstawiające zmianę aktywności odtleniacza z upływem czasu i z odległością od powierzchni granicznej odtleniacz-roztwór Fe-O. W poniższej postaci tego równania aktywność glinu zastąpiono jego stężeniem:

$$[Al] = [Al]_0 \cdot \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_{Al} \cdot t}}} e^{-y^2} dy\right) = [Al]_0 \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{Al} \cdot t}} \right] \quad (18)$$

Początkowe stężenie glinu, przedstawione symbolem $[Al]_0$, jest stężeniem tego pierwiastka w roztworze Al-Fe, powstałym na granicy podziału odtleniacza z ciekłym metalem, bezpośrednio po wprowadzeniu odtleniacza do utlenionej kąpeli metalowej. Ustala ono stężenie glinu w obszarze jego dyfuzji do ciekłego żelaza, od początkowej powierzchni kontaktu odtleniacza z roztworem Fe-O.

Zmianę stężenia tlenu z upływem czasu i z odległością od początkowego miejsca kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem, po wydzieleniu w nim warstewki wtrąceń o grubości x_0 , wyznacza równanie (6) zmiany aktywności dyfundującego tlenu w ciekłym metalu, w którym aktywność tego pierwiastka zastąpiono jego stężeniem:

$$[O] = [O]_0 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{(x-x_0)}{2\sqrt{D_O(t-t_0)}}} e^{-y^2} dy = [O]_0 \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{(x-x_0) \cdot \varphi}{2\sqrt{D_{Al}(t-t_0)}}} e^{-y^2} dy = [O]_0 \operatorname{erfc} \left[\frac{(x-x_0) \cdot \varphi}{2\sqrt{D_{Al}(t-t_0)}} \right], \quad (19)$$

przy czym

$$D_{Al} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad [60],$$

$$D_O = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \quad [65],$$

$$i \quad \varphi = \sqrt{\frac{D_{Al}}{D_O}} = \sqrt{\frac{3,5 \cdot 10^{-5}}{6,3 \cdot 10^{-5}}} = 0,745$$

W równaniu (19) początkowa wartość stężenia tlenu $[O]_0$ jest jego stężeniem w nieodtlenionej kąpeli metalowej.

Według oceny warunków dyfuzji glinu i tlenu w ciekłym metalu o szybkości reakcji odtleniania glinem spokojnej kąpeli metalowej decyduje dyfuzja glinu, ponieważ jest ona nieomal dwukrotnie wolniejsza niż dyfuzja tlenu.

Badanie warunków zarodkowania glinkowych cząstek rozpoczęto od określenia momentu i miejsca wystąpienia pierwszego maksimum przesylenia w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem, po wydzieleniu się początkowej warstewki wtrąceń (o grubości x_0) na granicy podziału odtleniacz - kąpiel metalowa z chwilą wprowadzenia do niej odtleniacza. To maksimum przesylenia, pojawiające się podczas dyfuzji odtleniacza i tlenu w przeciwnym kierunku, wyznaczono z równania przesylenia kąpeli metalowej reagentami, w którym zredukowany iloczyn rozpuszczalności osiąga maksimum podczas dyfuzji reagentów, zachodzącej po wydzieleniu się wspomnianej warstewki tlenków na początkowej powierzchni kontaktu odtleniacz-ciekły metal. Moment i miejsce wystąpienia pierwszego maksimum przesylenia w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem określono na podstawie równania (8) przebiegu przesylenia kąpeli metalowej substratami, zastępując w nim iloczyn aktywności iloczynem stężeń reagentów, przedstawionych równaniami (18) i (19):

$$\eta(x,t) = \eta_0 \cdot \alpha(x,t) = \frac{[Al]_0^2 \cdot [O]_0^3}{K} \left\{ \operatorname{erf} c \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{Al} \cdot t}} \right] \right\}^2 \cdot \operatorname{erf} \left\{ \left[\frac{(x-x_0) \cdot \varphi}{2\sqrt{D_{Al} \cdot (t-t_0)}} \right] \right\}^3 \quad (20)$$

i obliczając pojawiające się pierwsze maksimum tej funkcji w dwuminutowym okresie czasu od chwili wprowadzenia odtleniacza do kąpeli metalowej i utworzenia się warstewki wtrąceń w miejscu kontaktu odtleniacz-ciekłe żelazo.

Ograniczenie do dwóch minut obserwacji przebiegu procesu przesylenia w strefie kontaktu odtleniacza z utlenionym żelazem wynika z trudności utrzymywania podczas procesu odtleniania na stałym poziomie hipotetycznego stężenia glinu przy powierzchni kontaktu odtleniacza z utlenioną kąpielą metalową w ciągu dłuższego od dwóch minut okresu dyfuzji reagentów od momentu wprowadzenia tego odtleniacza do odtlenianego żelaza.

Ustalone z przeprowadzonych obliczeń momenty i miejsca pojawiania się maksimum przesylenia, a więc i wartości początkowego stężenia glinu, pozwalają ocenić wartości początkowego przesylenia, a zatem i wartości stężenia glinu przy powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem, doprowadzające do osiągnięcia pierwszego maksimum przesylenia w określonym momencie po wprowadzeniu odtleniacza do ciekłego żelaza i wydzieleniu się warstewki wtrąceń (o grubości x_0) na tej powierzchni.

Noment i miejsce wystąpienia osiągniętej wartości przesylenia po uprzednim wydzieleniu się warstewki tlenkowych cząstek (o grubości x_0) na powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem i obniżeniu się przy niej stężenia tlenu do śladowych wartości określono w zależności od początkowego przesylenia ciekłego metalu substratami i od grubości utworzonej warstewki tlenków (x_0) w miejscu kontaktu odtleniacza z kąpielą metalową. W każdym analizowanym przebiegu procesu przesylenia zmieniano początkowe przesylenie reagentami po wprowadzeniu glinu do utlenionego żelaza, wyznaczając moment i miejsce pojawiania się pierwszego maksimum przesylenia w dwum minutowym okresie dyfuzji reagentów po dodatku glinu do kąpielii metalowej. Wartość początkowego przesylenia zmieniano, zmieniając hipotetyczne stężenie glinu w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem od 75% do 4,0% masy roztworu Al w tej strefie w trzech seriach doświadczeń, ustalających moment rozpoczęcia zarodkowania glinki ze zmianą stężenia glinu przy stałym stężeniu tlenu, w okresie czasu nie przekraczającym dwóch minut przy następujących warunkach brzegowych:

w momencie $t = 0$ przy $x = 0$,

$$[Al] = [Al]_0 = 100\%, \quad [O] = 0,$$

a przy $x > 0$ $[Al] = 0$ i $[O] = [O]_0$,

przy czym $[O]_0 = 0,06\%$ w pierwszej próbie określenia momentu i miejsca wystąpienia maksimum przesylenia,

$[O]_0 = 0,04\%$ w drugiej próbie wyznaczenia momentu i miejsca wystąpienia maksimum przesylenia,

$[O]_0 = 0,02\%$ w trzeciej próbie ustalenia momentu i miejsca pojawiania się maksimum przesylenia,

w momencie $t = t_0 = 0$, przy wartości $x = x_0$, wynoszącej

$$x_0 = 0,01 \text{ cm}$$

lub

$$x_0 = 0,02 \text{ cm},$$

$$[Al] = \left(\frac{K}{[O]_0^3} \right)^{1/2} \quad [O] = 0$$

a przy wartości $x > x_0$

$$[Al] = f(x, t) \quad i \quad [O] = [O]_0$$

W okresie $t > 0$, przy wartości $x = 0$ stężenie glinu w roztworze Fe Al może się zmieniać w zakresie wartości $[Al]_0 = 75\%, 70\%, 65\%, 60\%, 55\%, 50\%, 45\%, 40\%, 35\%, 30\%, 25\%, 20\%, 15\%, 10\%, 8\%, 6\%, 4\%$,

a $[O] = 0$.

Gdy $x \rightarrow \infty$,

to $[Al] \rightarrow 0$, $[O] \rightarrow [O]_0$

a przy wartości $x > x_0$

$$[Al] = Al(x, t) \quad [O] = \underline{O}(x, t)$$

oraz

$$\eta_0 = \frac{[Al]_0^2 \cdot [O]_0^3}{K}$$

w trzech kolejnych próbach eksperymentu zarodkowania, odpowiadającym trzem początkowym stężeniom tlenu przed odtlenieniem: $[O]_0 = 0,06\%$, $[O]_0 = 0,04\%$ i $[O]_0 = 0,02\%$. Wartość iloczynu równowagowego reakcji odtleniania K wyznacza równanie (15).

W każdym analizowanym eksperymencie procesu przesylenia ciekłego metalu substratami, przy ustalonym stężeniu tlenu przed odtlenieniem, wynoszącym 0,06%, 0,04% lub 0,02% i przy stałej grubości warstewki (x_0) zarodkujących wtrącon, wynoszącej 0,01 cm, albo 0,02 cm zmieniano wartość hipotetycznego początkowego stężenia glinu w strefie kontaktu odtleniacz - ciekłe żelazo, zmieniając tym samym początkowe przesylenie substratami od $7,04 \cdot 10^{13}$ do $2,00 \cdot 10^{11}$ przy stężeniu tlenu w kąpielu metalowej równym 0,06% przed odtlenieniem (tablica 3), od $2,09 \cdot 10^{13}$ do $5,94 \cdot 10^{10}$ (tablica 4) przy stężeniu tlenu wynoszącym 0,04% w nieodtlenionej kąpielu, a od $2,61 \cdot 10^{12}$ do $7,42 \cdot 10^9$ (tablica 5) przy początkowym stężeniu tlenu 0,02% w ciekłym żelazie.

Wyznaczenie wartości osiągniętych maksimum przesylenia oraz momentów i miejsc pojawienia się tych maksimum przeprowadzono za pomocą elektronicznej maszyny cyfrowej. W tablicach 3, 4 i 5 przedstawiono obliczone momenty i miejsca pojawienia się pierwszego maksimum przesylenia substratami kąpielu metalowej od chwili wprowadzenia glinu do ciekłego żelaza. Momenty te wyznaczono w zależności od początkowego przesylenia substratami przy zmienianych wartościach stężenia glinu w strefie kontaktu odtleniacza z odtlenianym żelazem przy określonym stałym stężeniu tlenu rzędu 0,06%, 0,04% lub 0,02% oraz przy określonej grubości warstewki tlenkowych cząstek (równej 0,01 lub 0,02 cm, oznaczonej symbolem x_0), wydzie-

Tablica 3
 Momenty wystąpienia pierwszego maksymalnego przesylenia kępieli metalowej substratami, doprowadzającego do spontanicznego zarodkowania wtrąceń po wprowadzeniu odtleniacza do utlenionej kępieli, w zależności od początkowego przesylenia substratami ciekłego metalu (η_0) i od grubości początkowej warstewki wtrąceń (x_0)

[Al] %	[O] %	Początkowe przesycenie η_0	Grubość warstewki wtrąceń (x_0), cm			
			t, s	x, cm	t, s	x, cm
1	2	3	4	5	6	7
75	0,06	7,04 · 10 ¹³	1	0,0119	3	0,0230
70	0,06	6,13 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238
65	0,06	5,29 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238
60	0,06	4,51 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238
55	0,06	3,79 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238
50	0,06	3,13 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238
45	0,06	2,54 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238
40	0,06	2,00 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238
35	0,06	1,53 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238
30	0,06	1,13 · 10 ¹²	1	0,0119	4	0,0238
25	0,06	7,82 · 10 ¹²	1	0,0119	4	0,0238
21,8	0,06	5,94 · 10 ¹²	1	0,0119	4	0,0238
20	0,06	5,01 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246
15	0,06	2,82 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246
10	0,06	1,25 · 10 ¹¹	2	0,0132	5	0,0246
8	0,06	8,01 · 10 ¹¹	2	0,0132	6	0,0252
6	0,06	4,51 · 10 ¹¹	2	0,0132	6	0,0252
4	0,06	2,00 · 10 ¹¹	2	0,0132	7	0,0259

Tablica 4

Momenty wystąpienia pierwszego maksymalnego przesycenia kąpeli metalowej substratami, doprowadzającego do spontanicznego zarodkowania wtrąceń po wprowadzeniu odtleniacza do utlenionej kąpieli i utworzeniu się warstewki wtrąceń o grubości (x_0) na granicy podziału odtleniacz - ciekły metal, w zależności od początkowego przesycenia kąpeli metalowej substratami (η_0) i od grubości początkowej warstewki wtrąceń (x_0)

[A] %	[O] %	Początkowe przesycenie η_0	Grubość początkowej warstewki wtrąceń (x_0) cm					
			0,01 cm		0,02 cm			
			t, s	x, cm	t, s	x, cm		
1	2	3	4	5	6	7		
75	0,04	2,09 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238		
70	0,04	1,82 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238		
65	0,04	1,57 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238		
60	0,04	1,34 · 10 ¹³	1	0,0119	4	0,0238		
55	0,04	1,12 · 10 ¹²	1	0,0119	4	0,0238		
50	0,04	9,27 · 10 ¹²	1	0,0119	4	0,0238		
45	0,04	7,51 · 10 ¹²	1	0,0119	4	0,0238		
40	0,04	5,94 · 10 ¹²	1	0,0119	4	0,0238		
36,4	0,04	5,01 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246		
35	0,04	4,54 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246		
30	0,04	3,34 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246		
25	0,04	2,32 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246		
20	0,04	1,48 · 10 ¹¹	2	0,0132	5	0,0246		
15	0,04	8,35 · 10 ¹¹	2	0,0132	6	0,0252		
10	0,04	3,71 · 10 ¹¹	2	0,0132	7	0,0259		
8	0,04	2,37 · 10 ¹¹	2	0,0132	7	0,0259		
6	0,04	1,34 · 10 ¹¹	2	0,0132	8	0,0265		
5,3	0,04	1,04 · 10 ¹⁰	2	0,0132	8	0,0265		
4	0,04	5,94 · 10 ¹⁰	3	0,0143	10	0,0276		

Tabela 3

Momenty wystąpienia pierwszego maksymalnego przesylenia kąpieli metalowej substratami, doprowadzającego do spontanicznego zarodkowania wtrąceń po wprowadzeniu odtleniacza do utlenionej kąpieli i utworzeniu się warstewki wtrąceń o grubości x_0 na granicy podziału odtleniacz - ciekły metal, w zależności od początkowego przesylenia kąpieli metalowej substratami (η_0) i od grubości początkowej warstewki wtrąceń (x_0)

[Al] %	[O] %	Początkowe przesylenie η_0	Grubość początkowej warstewki wtrąceń (x_0), cm					
			0,01 cm		0,02 cm			
1	2	3	t, s	x, cm	t, s	x, cm	7	
75	0,02	2,61 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246		
70	0,02	2,27 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246		
65	0,02	1,96 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246		
60	0,02	1,67 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246		
55	0,02	1,40 · 10 ¹²	2	0,0132	5	0,0246		
50	0,02	1,15 · 10 ¹²	2	0,0132	6	0,0252		
45	0,02	9,39 · 10 ¹¹	2	0,0132	6	0,0252		
40	0,02	7,42 · 10 ¹¹	2	0,0132	6	0,0252		
35	0,02	5,68 · 10 ¹¹	2	0,0132	6	0,0252		
30	0,02	4,17 · 10 ¹¹	2	0,0132	6	0,0252		
25	0,02	2,90 · 10 ¹¹	2	0,0132	7	0,0259		
20	0,02	1,85 · 10 ¹¹	2	0,0132	7	0,0259		
15	0,02	1,04 · 10 ¹¹	2	0,0132	8	0,0265		
11,3	0,02	5,94 · 10 ¹⁰	3	0,0143	10	0,0276		
10	0,02	4,64 · 10 ¹⁰	3	0,0143	10	0,0275		
8	0,02	2,97 · 10 ¹⁰	3	0,0143	11	0,0281		
6	0,02	1,67 · 10 ¹⁰	4	0,0153	13	0,0291		
4	0,02	7,42 · 10 ⁹	5	0,0161	18	0,0314		

Pierwszy moment (t) i miejsce (x) spontanicznego zarodkowania wtrąceń od chwili wprowadzenia odtleniacza do kąpieli metalowej, po utworzeniu się warstewki wtrąceń na granicy podziału odtleniacz - ciekły metal

lonej na powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem po dodaniu glinu do roztworu Fe-O. W tablicach 3, 4 i 5 podano również wartości początkowych przesyceń substratami oraz miejsca pojawiania się pierwszego maksimum przesycaenia od początkowej powierzchni kontaktu odtleniacza z odtlenianym żelazem, przy określonych początkowych przesycaeniach i grubościach utworzonych warstewek wtrąceń (x_0).

Terminem "początkowe przesycaenie" nazwano przekroczenie wartości iloczynu równowagowego reakcji odtleniania przy temperaturze T przez początkową wartość iloczynu stężeń substratów podczas reakcji odtleniania. Wartość początkowego przesycaenia jest stałą wielkością obliczeniową w modelu periodycznego zarodkowania tlenków, przedstawionych przez Mamrę ze współpracownikami oraz przez Poetschkego i Frohberga [64-66], przy określonym początkowym stężeniu odtleniacza w strefie jego kontaktu z kąpielą metalową oraz przy określonym stężeniu tlenu w kąpieli metalowej przed odtlenieniem.

Wyniki obliczeń momentów osiągniętych maksimum przesycaenia kąpieli metalowej substratami w badanym zakresie początkowego stężenia glinu, przy określonej grubości (x_0) powstałej warstewki wtrąceń na powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem, mogą być informacją o prawdopodobnym stężeniu glinu w roztworze Fe-Al, utworzonym w strefie kontaktu odtleniacza z odtlenianym żelazem, umożliwiającym osiągnięcie maksimum przesycaenia w tej strefie w krótkim okresie po wprowadzeniu odtleniacza do kąpieli metalowej. Wyniki te zestawione w tablicach 3-5 świadczą o możliwości osiągnięcia maksimum przesycaenia substratami w strefie kontaktu odtleniacza z roztworem Fe-O w czasie 1 sekundy po wprowadzeniu glinu do tego roztworu i utworzeniu się warstewki tlenków o grubości 0,01 cm na powierzchni kontaktu odtleniacz - utlenione żelazo. Zachodzi to przy początkowym przesycaeniu substratami tej strefy wynoszącym $7,04 \cdot 10^{13} \pm 5,94 \cdot 10^{12}$, otrzymanym przy stężeniu glinu rzędu $75\% \pm 21,8\%$ i stężeniu tlenu równym $0,06\%$ w ciekłym żelazie, a przy początkowym przesycaeniu $2,09 \cdot 10^{13} \pm 5,94 \cdot 10^{12}$, uzyskiwanym przy początkowych stężeniach glinu $75 \pm 40\%$ i stężeniu tlenu rzędu $0,04\%$ w nieodtlenionym żelazie. Zatem zmiany stężenia glinu w zakresie od 75% do $21,8\%$ w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem przy stężeniu tlenu w odtlenianej kąpieli rzędu $0,06\%$ (a więc przy początkowym przesycaeniu substratami od $7,04 \cdot 10^{13}$ do $5,94 \cdot 10^{12}$ strefy dyfuzji reagentów), a w zakresie od 75% do 40% Al przy stężeniu tlenu wynoszącym $0,04\%$ przed odtlenieniem (przy początkowym przesycaeniu wynoszącym od $2,09 \cdot 10^{13}$ do $5,94 \cdot 10^{12}$) i przy grubości warstewki zarodkujących wtrąceń rzędu 0,01 cm nie mają wpływu na moment i miejsce pojawiania się maksimum przesycaenia w obszarze dyfuzji odtleniacza i tlenu po wydzieleniu się warstewki wtrąceń w miejscu kontaktu odtleniacza z utlenionym żelazem. Podobnie, przedstawione powyżej zmiany stężenia glinu w strefie kontaktu odtleniacza z utlenionym żelazem, przy stężeniach tlenu od $0,06\%$ do $0,04\%$, a więc zmiany przesycaenia w zakresie od $7,04 \cdot 10^{13}$ do $5,94 \cdot 10^{12}$

nie mają wpływu na moment i miejsce pojawiania się maksimum przesylenia kąpielii metalowej substratami przy 0,02-centymetrowych grubościach warstwek wydzielonych wtrąceń w momencie kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem. Tak więc przy bardzo dużych, podanych wartościach początkowego przesylenia, prawie dwunastokrotne jego zmiany nie wpływają na moment i miejsce pojawiania się maksimum przesylenia substratami w strefie dyfuzji odtleniacza i tlenu, po wydzieleniu się warstewki wtrąceń przy 0,01 lub 0,02-centymetrowych grubościach wydzielonych warstwek wtrąceń w miejscu kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem.

Zmniejszenie początkowego przesylenia reagentów do wartości $5,01 \cdot 10^{12}$, występującego przy stężeniu glinu równym 20% w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem i przy stężeniu tlenu równym 0,06% w nieodtlenionej kąpielii metalowej, wydłuża do 2 sekund okres dyfuzji odtleniacza i tlenu do momentu wystąpienia maksimum przesylenia reagentami w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem, przy grubości wydzielającej się warstewki cząstek tlenkowych $x_0 = 0,01$ cm na powierzchni kontaktu odtleniacza z utlenionym żelazem. Okres ten nie zmienia się ze zmniejszeniem początkowego przesylenia ciekłego żelaza substratami od wartości $5,01 \cdot 10^{12}$ (tablica 3) do wartości $1,04 \cdot 10^{11}$ (tablica 5), spowodowanego zmniejszeniem natężenia glinu od 20% do 4,0% w miejscu styku odtleniacza z utlenionym żelazem, przy stężeniu w nim tlenu, wynoszącym 0,06% przed odtlenieniem, jak też i spowodowanego zmniejszeniem stężenia glinu w zakresie od 36,4% do 5,3% w miejscu kontaktu glinu z roztworem Fe-O, przy stężeniu tlenu równym 0,04% w nieodtlenionej kąpielii metalowej. Taki sam dwusekundowy okres dyfuzji reagentów w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem upływa od momentu wprowadzenia glinu do utlenionego żelaza do momentu pojawienia się maksimum przesylenia substratami w tej strefie, o stężeniu tlenu równym 0,02% w kąpielii metalowej przed odtlenieniem, przy stężeniach glinu rzędu 75-15% w miejscu zetknięcia się odtleniacza z ciekłym żelazem. Tak więc w obszarze zmiany początkowego przesylenia od wartości $5,01 \cdot 10^{12}$ do wartości $1,04 \cdot 10^{11}$ nie obserwuje się zmiany momentu (i miejsca) pojawiania się maksimum przesylenia substratami po wprowadzeniu odtleniacza do utlenionego żelaza i wydzieleniu się warstewki wtrąceń o grubości 0,01 cm w miejscu styku glinu z roztworem Fe-O. Dwusekundowy okres osiągnięcia maksimum przesylenia utrzymuje się w zakresie czterdziestoośmiokrotnej zmiany wartości początkowego przesylenia substratami w strefie kontaktu odtleniacza z utlenionym żelazem.

Dalsze ponad ośmiokrotne zmniejszenie początkowego przesylenia: od wartości $5,94 \cdot 10^{10}$ (tablica 4) do wartości $7,42 \cdot 10^9$ (tablica 5) wydłuża od 3 do 5 sekund okres czasu od chwili wprowadzenia odtleniacza do ciekłego metalu i utworzenia się warstewki wtrąceń o grubości 0,01 cm w miejscu zetknięcia się glinu z roztworem Fe-O do momentu pojawienia się maksimum przesylenia substratami w strefie kontaktu odtleniacza z utlenionym żelazem.

zem. W tym zakresie przesycień trzysekundowy okres wzrostu przesycenia do momentu pojawienia się jego maksimum, utrzymuje się w zakresie dwukrotnej zmiany początkowego przesycenia: od $5,94 \cdot 10^{10}$ (tablica 4) do $2,97 \cdot 10^{10}$ (tablica 5). Dalšie wydłużenie okresu osiągnięcia przesycenia do 5 sekund widoczne jest w zakresie 2,2-krotnej zmiany początkowego przesycenia (od $1,67 \cdot 10^{10}$ do $7,42 \cdot 10^9$ - tablica 5).

Wyznaczone momenty i miejsca wystąpienia pierwszego maksimum przesycenia ze zmianą początkowego stężenia glinu w roztworze Fe-Al w strefie jego kontaktu z utlenionym żelazem uwidaczniają dwa zakresy stężeń glinu w tym roztworze, przy których nie dochodzi do zmiany okresów czasu i odległości miejsc pojawiania się maksimum przesycenia po wprowadzeniu odtleniacza do kąpieli metalowej, przy stężeniach tlenu w kąpieli metalowej rzędu 0,06%-0,04% przed odtlenieniem i grubości wydzielającej się warstewki wtrąceń glinkowych rzędu 0,01 cm. Pierwszy to zakres stężeń glinu od 75% do 40%, przy stężeniach tlenu w ciekłym żelazie wynoszących 0,06%-0,04%, wyznaczający początkowe przesycenia rzędu $7,04 \cdot 10^{13} \div 2,00 \cdot 10^{13}$ (tablica 3), otrzymywane przy stężeniu tlenu rzędu 0,06% przed odtlenieniem oraz początkowe przesycenia rzędu $2,09 \cdot 10^{13} \div 5,94 \cdot 10^{12}$ otrzymywane przy stężeniu tlenu 0,04% w nieodtlenionym żelazie (tablica 4), przy których maksimum przesycenia w obszarze dyfuzji tlenu i glinu pojawia się po upływie jednej sekundy od momentu wprowadzenia odtleniacza do utlenionej kąpieli metalowej i utworzenia się 0,01 cm warstewki wtrąceń w miejscu styku glinu z utlenionym żelazem. Drugi zakres stężeń glinu obejmuje jego stężenia od 20% do 6%, wyznaczające początkowe przesycenia rzędu $5,01 \cdot 10^{12} \div 4,51 \cdot 10^{11}$ przy stężeniu tlenu 0,06% przed utlenieniem oraz początkowe przesycenia rzędu $1,48 \cdot 10^{12} \div 1,34 \cdot 10^{11}$, przy stężeniu tlenu 0,04% przed odtlenieniem, wydłużające do dwóch sekund okres wzrostu przesycenia kąpieli metalowej substratami, przy 0,01-centymetrowej grubości wydzielonej warstewki tlenkowych cząstek.

Zatem, bezpośrednio po wprowadzeniu glinu do spokojnej kąpieli metalowej, w której nie występują ruchy konwekcyjne, zmiany stężenia tego pierwiastka od 75% do 40% w utworzonym roztworze Fe-Al, w miejscu początkowego kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem nie mają wpływu na moment i miejsce wystąpienia maksimum przesycenia od chwili wprowadzenia tego odtleniacza do utlenionej kąpieli metalowej o stężeniu tlenu od 0,04% do 0,06% po wydzieleniu się 0,01-centymetrowej warstewki wtrąceń w miejscu początkowego zetknięcia się odtleniacza z kąpielą metalową. Podobnie, zmiany stężenia glinu od 20% do 6% w utworzonym roztworze Fe-Al przy powierzchni styku odtleniacza z ciekłym żelazem nie wpływają na moment i miejsce pojawiania się maksimum przesycenia substratami po wprowadzeniu odtleniacza do kąpieli o stężeniu tlenu od 0,04% do 0,06%.

Stężenie tlenu w ciekłym metalu, wynoszące 0,02% przed odtlenieniem, po wprowadzeniu odtleniacza do kąpieli metalowej, utworzeniu się roztworu Fe-Al o zawartości od 75% do 15% Al przy powierzchni podziału odtleniacz - ciekły metal i sformowaniu się na niej

0,01-centymetrowej warstewki wtrąceń tlenkowych, powoduje wydłużenie do 2 sekund okresu dyfuzji reagentów od momentu wprowadzenia odtleniacza do kąpielii metalowej do momentu występowania maksimum przesylenia i spontanicznego zarodkowania wtrąceń. Dwusekundowy okres dyfuzji reagentów utrzymuje się w zakresie 25-krotnej zmiany początkowego przesylenia substratami: od $2,61 \cdot 10^{12}$ do $1,04 \cdot 10^{11}$, związanej ze zmianą stężenia glinu od 75% do 15% w utworzonym roztworze Fe-Al. Dalsze zmniejszenie się stężenia glinu do 4% w roztworze Fe-Al, występującym w przypowierzchniowej strefie kontaktu odtleniacz - kąpiel metalowa, wydłuża do 5 sekund okres dyfuzji reagentów do momentu pojawienia się maksimum przesylenia nimi kąpielii metalowej w strefie ich dyfuzji przy początkowej powierzchni odtleniacza z odtlenianą kąpielą metalową.

Wzrost grubości utworzonej warstewki wtrąceń (oznaczonej symbolem x_0) na początkowej powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem wydłuża okres czasu potrzebny do osiągnięcia maksimum przesylenia i do spontanicznego zarodkowania cząstek glinki. Dwukrotnemu zwiększeniu grubości warstewki wtrąceń: z 0,01 cm do 0,02 cm, wydzielonych na początkowej powierzchni podziału odtleniacza z kąpielą metalową, przy stałej wartości początkowego przesylenia substratami ciekłego metalu w zakresie od $6,13 \cdot 10^{13}$ do $5,94 \cdot 10^{12}$ (tablica 3), towarzyszy czterokrotne wydłużenie okresu dyfuzji reagentów (z jednej sekundy do czterech sekund) bez zmiany momentu i miejsca pojawienia się maksimum przesylenia, przy zmianach początkowego przesylenia w zakresie podanych wyżej wartości, zmianach tego przesylenia, spowodowanych zmianą stężenia glinu od 70% do 40% przy początkowej powierzchni podziału odtleniacz - ciekłe żelazo w kąpielii metalowej, przy stężeniach tlenu rzędu 0,06±0,04% przed odtlenieniem.

Ustalenie momentów i miejsc występowania maksimum przesylenia substratami w strefie ich dyfuzji, po wydzieleniu się warstewki wtrąceń Al_2O_3 na początkowej powierzchni podziału odtleniacz - ciekły metal, wskazuje na ograniczone oddziaływanie zmian początkowego przesylenia reagentami w osiąganiu momentu i miejsca pojawienia się tych maksimum, wskutek zmian stężenia glinu w zakresie od 75% do 4%, przy powierzchni kontaktu odtleniacz - ciekłe żelazo oraz zmian stężenia tlenu w badanym zakresie od 0,06% do 0,02% w kąpielii metalowej, a więc na ograniczone zmiany momentu i miejsca zarodkowania wtrąceń tlenkowych.

Zmiany stężenia glinu w zakresie od 75% do 4% i mniejszym oraz zmiany stężenia tlenu w kąpielii metalowej od 0,06% do 0,02%, doprowadzają do zmiany momentów i miejsc występowania maksimum przesylenia reagentów w strefie ich dyfuzji po chwilowym zaniku stężenia tlenu w momencie kontaktu glinu z kąpielą metalową. Zmiany te są wyraźne, zwłaszcza ze wzrostem grubości utworzonej warstewki wtrąceń. Zwiększenie grubości warstewki wydzielających się wtrąceń na początkowej powierzchni podziału między odtleniaczem a ciekłym metalem wydłuża okres czasu potrzebny do osiągnięcia maksimum przesylenia oraz oddala miejsce pojawienia się tego maksimum od miejsca kontaktu odtleniacza z roztworem Fe-O.

4.2. WARUNKI PERIODYCZNEGO ZARODKOWANIA WTRĄCEŃ

W celu zbadania warunków grupowania się glinkowych wtrąceń, z wpływem czasu po wprowadzeniu glinu do ciekłego żelaza przeanalizowano przebieg procesu periodycznego przesycania ciekłego metalu reagentami w dwuminutowym okresie czasu w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem, doprowadzającego do zarodkowania wtrąceń. Badanie częstości zarodkowania wtrąceń glinkowych przeprowadzono przy dwóch początkowych stężeniach glinu w miejscu jego kontaktu z utlenionym żelazem, zakładając obniżenie się stężenia odtleniacza w tym miejscu do 50% lub do 10% masy utworzonego w nim stopu Fe-Al, po wprowadzeniu odtleniacza o zawartości Al rzędu 100% do roztworu Fe-O, przy początkowych stężeniach w nim tlenu rzędu 0,06%, 0,04% i 0,02%.

W każdym wariancie początkowego przesycenia ciekłego metalu reagentami, określanego przez stężenie glinu w miejscu kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem oraz przez stężenie tlenu w roztworze Fe-O, analizowano przebieg procesu przesycania przy dwóch grubościach początkowych warstwek wtrąceń, wynoszących 0,01 i 0,02 cm, wydzielających się w miejscu kontaktu odtleniacza z utlenionym żelazem. Założone początkowe stężenie odtleniacza w tym miejscu, równe 50% masy powstającego stopu Fe-Al, jest reprezentatywne dla zakresu powstających stężeń glinu od 70% do 21,8% przy początkowym stężeniu tlenu równym 0,06% w ciekłym żelazie, od 75% do 40% przy stężeniu tlenu wynoszącym 0,04% przed odtlenieniem, a od 50% do 30% przy stężeniu tlenu równym 0,02% w nieodtlenionym żelazie, przy 0,01-centymetrowej, lub przy 0,02-centymetrowej warstwie tlenków, powstałej w momencie zetknięcia się odtleniacza z utlenionym metalem. Przy powyższych zakresach stężeń odtleniacza zmiana tego stężenia w strefie kontaktu glinu z kąpielą metalową nie powinna mieć wpływu na moment i miejsce pojawiania się maksymalnej wartości przesycenia podczas dyfuzji odtleniacza i tlenu w procesie periodycznego zarodkowania glinki. Wyniki obliczeń, podające miejsca, momenty i wartości pojawiających się maksimum przesycenia, ilustrują przebieg procesu periodycznego zarodkowania wtrąceń.

Momenty i miejsca pojawiania się okresowych przesyczeń substratami, powodującymi zarodkowanie glinkowych wtrąceń w spokojnej kąpeli metalowej, w której nie występują ruchy metalu zakłócające proces zarodkowania, obliczono na podstawie równania (20), wyznaczając momenty i miejsca, w których funkcja $\eta(x,t)$ osiąga wartości maksymalne po uprzednim zmniejszeniu się stężenia reagentów skutkiem wydzielenia się zarodków wtrąceń. Wartości osiąganego okresowo przesycenia, przy stałym stężeniu odtleniacza w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem wyznaczone są przez początkowe przesycenie reagentami i osiąganą wartość zredukowanego iloczynu aktywności $\alpha(x,t)$, zależną od grubości wydzielonej uprzednio warstewki wtrąceń, od współczynników dyfuzji tlenu i glinu w ciekłym metalu oraz od miejsca i momentu pojawiania się poprzedniego przesycenia.

Maksymalne wartości funkcji przesycenia $\eta(x,t)$ obliczono przy następujących warunkach brzegowych:

w momencie $t = 0$, przy $x = 0$

$$[A1] = [A1]_0 = 100\%, \quad [O] = 0,$$

a przy $x > 0$, $[A1] = 0$ i $[O] = [O]_0$,

przy czym $[O]_0 = 0,06\%$,

albo $[O]_0 = 0,04\%$,

lub $[O]_0 = 0,02\%$.

W momencie $t = t_0 \cong 0$, przy wartości $x = x_0$, wynoszącej:

$$x_0 = 0,01 \text{ cm},$$

lub

$$x_0 = 0,02 \text{ cm},$$

$$[A1] = \sqrt{\frac{K}{[O]_0^3}} \quad \text{zaś} \quad [O] = 0,$$

przy czym wartość iloczynu równowagowego reakcji odtleniania określona jest równaniem (15).

W okresie $t > 0$, przy wartości $x = 0$

$$1^o - [A1']_0 = 0,5 [A1]_0 = 50\%, \quad [O] = 0,$$

$$2^o - [A1']_0 = 0,10 [A1]_0 = 10\%, \quad [O] = 0,$$

gdy $x \rightarrow \infty$

to $[A1] \rightarrow 0$, $[O] \rightarrow [O]_0$

a przy wartości $x > x_0$

$$[A1] = [A1](x,t) \quad \text{i} \quad [O] = [O](x,t)$$

i

$$\eta_0 = \frac{[A1']_0^2 \cdot [O]_0^3}{K}$$

W okresie $t > 0$ przy wartości $x = x_{1(\text{maks})}$, $t = t_{0,1}$, $\eta = \eta_{1(\text{maks})}$, gdzie $t_{0,1}$ - moment pojawienia się pierwszego maksimum, natomiast wartość $x'_{0,1} = (x_{1(\text{maks})} + \frac{x_0}{2})$

a przy wartości $x > x'_0$

$$[A1] = [A1](x, t), \quad [O] = [O](x, t)$$

i

$$\eta_0 = \frac{[A1]_0^2 \cdot [O]_0^3}{K}$$

W okresie $t > 0$, przy wartości $x = x_{2(\text{maks})}$, $t = t_{0,2}$, $\eta = \eta_{2(\text{maks})}$,

gdzie $t_{0,2}$ - moment pojawienia się drugiego maksimum, a wartość

$$x''_0 = (x_{2(\text{maks})} + \frac{x_0}{2})$$

i przy wartości $x > x''_0$

$$[A1] = [A1](x, t), \quad [O] = [O](x, t)$$

i

$$\eta_0 = \frac{[A1]_0^2 \cdot [O]_0^3}{K}$$

Podobne warunki przyjmowano podczas dalszego procesu dyfuzji glinu od strefy kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem do wnętrza kąpielii i tlenu od ciekłego metalu ku strefie obniżonego stężenia tlenu w analizowanym okresie procesu zarodkowania.

W przeprowadzonych obliczeniach wartości kolejnych maksimum przesyce-
nia określają równania:

$$\eta_{1(\text{maks})} = \eta_0 \cdot \alpha_{1(\text{maks})} = \eta_0 \left\{ \left(\operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{A1} \cdot t}} \right] \right)^2 \cdot \left(\operatorname{erf} \left[\frac{(x-x_0) \cdot \varphi}{2\sqrt{D_{A1} \cdot (t-t_0)}} \right] \right) \right\}_{\text{maks.}}^3$$

$$\eta_{2(\text{maks})} = \eta_0 \cdot \alpha_{2(\text{maks})} = \eta_0 \left\{ \left(\operatorname{erf} c \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{A1} \cdot t}} \right] \right)^2 \cdot \left(\operatorname{erf} \left[\frac{(x-x'_0) \cdot \varphi}{2\sqrt{D_{A1} \cdot (t-t_{0,1})}} \right] \right) \right\}_{\text{maks.}}^3 \quad (20.1)$$

$$\eta_{3(\text{maks})} = \eta_0 \cdot \alpha_{3(\text{maks})} = \eta_0 \left\{ \left(\operatorname{erf} c \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{A1} \cdot t}} \right] \right)^2 \cdot \left(\operatorname{erf} \left[\frac{(x-x''_0) \cdot \varphi}{2\sqrt{D_{A1} \cdot (t-t_{0,2})}} \right] \right) \right\}_{\text{maks.}}^3 \quad (20.2)$$

(20.3)

W ten sam sposób obliczono dalsze wartości maksimum przesyce-
nia, określając jednocześnie momenty i miejsca pojawiania się tych maksimum. Wyni-
ki przeprowadzonych obliczeń zestawiono w tablicach 6-17. Widać z nich,
że przy stałym początkowym stężeniu odtleniacza przy powierzchni jego
kontakty z ciekłym metalem, w przedziale czasowym rzędu dwóch minut i prz

Tablica 6

Przebieg częstości zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 50% w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenu równym 0,06% w kąpiel metalowej przed odtlenieniem, początkowym przesyceniu η_0 wynoszącym 3,13 · 10¹³ i grubości warstewki powstających zarodków $x_0 = 0,01$ cm

[A] %	[O] %	Początkowe przesycenie η_0	x_0 cm	Momenty wystąpienia maksimum przesycenia t_m, s	Miejsca wystąpienia maksimum przesycenia x, cm	Osiągnięta maksymalna przesycenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{KT}$	$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_k}{KT}\right)$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
50	0,06	3,13 · 10 ¹³	0,01	1	0,0119	1,15035 · 10 ⁷	1,27811 · 10 ⁻¹⁸	44,429170	3,41 · 10 ¹¹
				3	0,0202	1,94909 · 10 ⁷	1,14202 · 10 ⁻¹⁸	44,166186	6,59 · 10 ¹³
				5	0,0290	5,81965 · 10 ⁶	1,39238 · 10 ⁻¹⁸	53,848207	4,11 · 10 ⁹
				9	0,0392	4,53456 · 10 ⁶	1,43808 · 10 ⁻¹⁸	55,615823	7,02 · 10 ⁸
				14	0,0504	2,79122 · 10 ⁶	1,53365 · 10 ⁻¹⁸	59,311919	1,74 · 10 ⁷
				22	0,0632	2,72982 · 10 ⁶	1,53826 · 10 ⁻¹⁸	59,490096	1,46 · 10 ⁷
				32	0,0774	2,22974 · 10 ⁶	1,58114 · 10 ⁻¹⁸	61,148556	2,78 · 10 ⁶
				47	0,0936	2,30540 · 10 ⁶	1,57395 · 10 ⁻¹⁸	60,870324	3,67 · 10 ⁶
				66	0,1117	2,17589 · 10 ⁶	1,58645 · 10 ⁻¹⁸	61,353609	2,26 · 10 ⁶
				92	0,1321	2,12052 · 10 ⁶	1,59207 · 10 ⁻¹⁸	61,970929	1,82 · 10 ⁶
				126	0,1550	2,08436 · 10 ⁶	1,59583 · 10 ⁻¹⁸	61,716582	1,57 · 10 ⁶

Tablica 7

Przebieg częstości zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 50% w strefie kontaktu odleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenku glinu równym 0,04% w kąpieli metalowej przed odlenieniem, początkowym przesyleniu η_0 wynoszącym $9,27 \cdot 10^{12}$ i grubości warstewki zarodkujących wtrąceń $x_0 = 0,01$ cm

[Al] %	[O] %	Początkowe przesylenie η_0	x_0 cm	Momenty wystąpie- nia ma- ksimów przesy- lenia t_m, s	Miejsca wystąpie- nia ma- ksimów przesy- lenia x, cm	Osiągane maksyma przesylenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{kT}$	$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_k}{kT}\right)$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
50	0,04	$9,27 \cdot 10^{12}$	0,01	1	0,0119	$3,40844 \cdot 10^6$	$1,49319 \cdot 10^{-18}$	57,746889	$8,33 \cdot 10^7$
				3	0,0202	$8,73805 \cdot 10^8$	$1,32246 \cdot 10^{-18}$	51,144492	$6,14 \cdot 10^{10}$
				6	0,0297	$5,90611 \cdot 10^6$	$1,38975 \cdot 10^{-18}$	53,746541	$4,55 \cdot 10^9$
				10	0,0402	$2,77372 \cdot 10^6$	$1,53495 \cdot 10^{-18}$	59,362219	$1,66 \cdot 10^7$
				17	0,0524	$2,70925 \cdot 10^6$	$1,53983 \cdot 10^{-18}$	59,550869	$1,37 \cdot 10^7$
				26	0,0661	$2,14883 \cdot 10^6$	$1,58917 \cdot 10^{-18}$	61,458973	$2,04 \cdot 10^6$
				40	0,0819	$2,16885 \cdot 10^6$	$1,58715 \cdot 10^{-18}$	61,380868	$2,20 \cdot 10^6$
				59	0,0999	$2,16559 \cdot 10^6$	$1,58748 \cdot 10^{-18}$	61,393527	$2,17 \cdot 10^6$
				85	0,1203	$2,09200 \cdot 10^6$	$1,59503 \cdot 10^{-18}$	61,685556	$1,61 \cdot 10^6$
				120	0,1435	$2,02331 \cdot 10^6$	$1,60237 \cdot 10^{-18}$	61,969544	$1,22 \cdot 10^6$

Tablica 8

Przebieg częstotści zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 50% w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenku równym 0,02% w kąpieli metalowej przed odtlenieniem, początkowym przesyleniu η_0 wynoszącym 1,16.10¹² i grubości warstewki zarodkujących wtrąceń $x_0 = 0,01$ cm

[Al] %	[O] %	Początkowe przesycenie η_0	x_0 cm	Momenty występie- nia ma- ksimów przesy- cenia t_m, s	Miejsca występie- nia ma- ksimów przesy- cenia x, cm	Osiągane maksyma- lne przesy- cenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{KT}$	$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_k}{KT}\right)$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
50	0,02	1,16.10 ¹²	0,01	2	0,0132	2,34264.10 ⁷	1,17322.10 ⁻¹⁸	45,372693	1,97.10 ¹³
				4	0,0221	4,22151.10 ⁶	1,45160.10 ⁻¹⁸	56,138620	4,16.10 ⁸
				8	0,0325	2,11642.10 ⁶	1,59249.10 ⁻¹⁸	61,587294	1,79.10 ⁶
				15	0,0448	2,00867.10 ⁶	1,60398.10 ⁻¹⁸	62,031575	1,15.10 ⁶
				26	0,0593	2,03198.10 ⁶	1,60143.10 ⁻¹⁸	61,933062	1,27.10 ⁶
				43	0,0765	2,10492.10 ⁶	1,59368.10 ⁻¹⁸	61,633397	1,71.10 ⁶
				68	0,0966	2,07196.10 ⁶	1,59140.10 ⁻¹⁸	61,767232	1,50.10 ⁶
				104	0,1202	1,99844.10 ⁶	1,60511.10 ⁻¹⁸	62,075246	1,10.10 ⁶

Tablica 9

Przebieg częstości zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 50% w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenku równym 0,06% w kąpieli metalowej przed odtlenieniem, początkowym przesyceniu η_0 wynoszącym 3,13.10¹³ i grubości warstewki powstających zarodków wtrąceń $x_0=0,02$ cm

[Al] %	[O] %	Początkowe przesycenie η_0	Momenty wystąpienia maksymalnej przesycenia τ_m, s	Miejsca wystąpienia maksymalnej przesycenia x, cm	Osiągnięta maksymalna przesycenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{KT}$	$I=I_0 \cdot \exp(-\frac{W_k}{KT})$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
50	0,06	3,13.10 ¹³	4	0,0238	1,15035.10 ⁷	1,27822.10 ⁻¹⁸	49,429170	3,41.10 ¹¹
			9	0,0390	3,69127.10 ⁶	1,47748.10 ⁻¹⁸	57,139646	1,53.10 ⁸
			18	0,0563	2,70009.10 ⁶	1,54054.10 ⁻¹⁸	59,578110	1,34.10 ⁷
			32	0,0758	2,45549.10 ⁶	1,56048.10 ⁻¹⁸	60,349591	6,17.10 ⁶
			52	0,0978	2,18348.10 ⁶	1,58569.10 ⁻¹⁸	61,324339	2,33.10 ⁶
			81	0,1226	2,11017.10 ⁶	1,59314.10 ⁻¹⁸	61,612312	1,75.10 ⁶
			121	0,1505	2,06955.10 ⁶	1,59740.10 ⁻¹⁸	61,7777119	1,48.10 ⁶

Tablica 10

Przebieg częstości zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 50% w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenku glinu równym 0,04% w kąpieli metalowej przed odtlenieniem, początkowym przesyleniu η_0 wynoszącym $9,27 \cdot 10^{-12}$ i grubości warstewki zarodkujących wtrąceń $x_0 = 0,02$ cm

[Al] %	[O] %	Początkowe przesycenie η_0	x_0 cm	Momenty wystę- pienia maksimów przesy- cenia t_m, s	Miejsca wystę- pienia maksimów przesy- cenia x, cm	Osiągnane maksyma przesycenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{KT}$	$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_k}{KT}\right)$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
50	0,04	$9,27 \cdot 10^{-12}$	0,02	4	0,0238	$3,40844 \cdot 10^6$	$1,49319 \cdot 10^{-18}$	57,746889	$8,33 \cdot 10^7$
				10	0,0395	$2,46191 \cdot 10^6$	$1,55993 \cdot 10^{-18}$	60,328177	$6,31 \cdot 10^6$
				21	0,0577	$2,49620 \cdot 10^6$	$1,55700 \cdot 10^{-18}$	60,214931	$7,06 \cdot 10^6$
				38	0,0785	$2,33953 \cdot 10^6$	$1,55080 \cdot 10^{-18}$	60,748393	$4,14 \cdot 10^6$
				63	0,1022	$2,11472 \cdot 10^6$	$1,59266 \cdot 10^{-18}$	61,594090	$1,78 \cdot 10^6$
				100	0,1293	$2,08135 \cdot 10^6$	$1,59615 \cdot 10^{-18}$	61,728844	$1,55 \cdot 10^6$

Tablica 11

Przebieg częstości zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 50% w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenku glinu równym 0,02% w kąpieli metalowej przed odtlenieniem, początkowym przesyleniu η_0 wynoszącym $1,16 \cdot 10^{12}$ i grubości warstewki zarodkujących wtrąceń $x_0 = 0,02$ cm

[Al] %	[O] %	Początkowe przesylenie η_0	x_0 cm	Momenty wystę- pienia maksimów przesy- lenia t_m, s	Miejsca wystę- pienia maksimów przesy- lenia x, cm	Osiągane maksyma przesylenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{kT}$	$I = I_0 \cdot \exp(-\frac{W_k}{kT})$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
50	0,02	$1,16 \cdot 10^{12}$	0,02	6	0,0252	$5,74599 \cdot 10^6$	$1,39466 \cdot 10^{-18}$	53,936536	$3,76 \cdot 10^9$
				14	0,0425	$2,26014 \cdot 10^6$	$1,57822 \cdot 10^{-18}$	61,035416	$3,11 \cdot 10^6$
				31	0,0633	$2,32017 \cdot 10^6$	$1,57258 \cdot 10^{-18}$	60,817292	$3,87 \cdot 10^6$
				57	0,0875	$1,99427 \cdot 10^6$	$1,60557 \cdot 10^{-18}$	62,093125	$1,08 \cdot 10^6$
				100	0,1162	$2,03618 \cdot 10^6$	$1,60097 \cdot 10^{-18}$	61,915457	$1,29 \cdot 10^6$

Tablica 12

Przebieg częstości zarodkowania wirąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 10% w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenu równym 0,06% w kąpeli metalowej przed odtlenieniem, początkowym przesyleniu η_0 wynoszącym $1,25 \cdot 10^{12}$ i grubości warstewki zarodkujących wirąceń $x_0 = 0,01$ cm

[Al]. [%]	[O] [%]	Początkowe przesylenie η_0	x_0 cm	Momenty wystąpienia pienia maksymalnego przesylenia t_m, s	Miejsca wystąpienia pienia maksymalnego przesylenia x, cm	Osiągane maksima przesylenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{KT}$	$I = I_0 \cdot \exp(-\frac{W_k}{KT})$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
10	0,06	$1,25 \cdot 10^{12}$	0,01	2	0,0132	$2,53005 \cdot 10^6$	$1,16255 \cdot 10^{-18}$	44,963922	$2,97 \cdot 10^{13}$
				4	0,0221	$4,55923 \cdot 10^6$	$1,43706 \cdot 10^{-18}$	55,576469	$7,30 \cdot 10^8$
				8	0,0325	$2,28574 \cdot 10^6$	$1,57579 \cdot 10^{-18}$	60,941553	$3,42 \cdot 10^6$
				15	0,0448	$2,16936 \cdot 10^6$	$1,58710 \cdot 10^{-18}$	61,378890	$2,20 \cdot 10^6$
				26	0,0593	$2,19454 \cdot 10^6$	$1,58459 \cdot 10^{-18}$	61,281907	$2,43 \cdot 10^6$
				42	0,0762	$2,01398 \cdot 10^6$	$1,60339 \cdot 10^{-18}$	62,009013	$1,17 \cdot 10^6$
				67	0,0962	$2,07644 \cdot 10^6$	$1,59667 \cdot 10^{-18}$	61,748891	$1,52 \cdot 10^6$
				102	0,1195	$2,00434 \cdot 10^6$	$1,60445 \cdot 10^{-18}$	62,050027	$1,13 \cdot 10^6$

Tablica 13

Przebieg częstości zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 10% w strefie kontaktu odtloniacz - ciekły metal, stężeniu tlenku glinu równym 0,04% w kąpieli metalowej przed odtloniem, początkowym przesyceniu η_0 wynoszącym $3,71 \cdot 10^{11}$ i grubości warstewki zarodkujących wtrąceń $x_0 = 0,01$ cm

[Al] %	[O] %	Początkowe przesycenie η_0	x_0 cm	Momenty wystąpienia maksymalnego przesycenia t_m, s	Miejsca wystąpienia maksymalnego przesycenia x, cm	Osiągane maksymalne przesycenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{kT}$	$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_k}{kT}\right)$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
10	0,04	$3,71 \cdot 10^{11}$	0,01	2	0,0132	$7,49644 \cdot 10^6$	$1,34819 \cdot 10^{-18}$	52,139605	$2,27 \cdot 10^{10}$
				5	0,0229	$3,90931 \cdot 10^6$	$1,46633 \cdot 10^{-18}$	56,708380	$2,35 \cdot 10^8$
				10	0,0342	$1,99117 \cdot 10^6$	$1,60591 \cdot 10^{-18}$	62,106455	$1,06 \cdot 10^6$
				20	0,0481	$2,15563 \cdot 10^6$	$1,58848 \cdot 10^{-18}$	61,432346	$2,09 \cdot 10^6$
				35	0,0646	$1,98845 \cdot 10^6$	$1,60622 \cdot 10^{-18}$	62,118154	$1,05 \cdot 10^6$
				60	0,0847	$2,03818 \cdot 10^6$	$1,60076 \cdot 10^{-18}$	61,907089	$1,30 \cdot 10^6$
				98	0,1088	$2,02079 \cdot 10^6$	$1,60265 \cdot 10^{-18}$	61,980183	$1,21 \cdot 10^6$

Tablica 14

Przebieg częstości zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 10% w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenu równym 0,02% w kąpiel metalowej przed odlenieniem, początkowym przesyleniu η_0 wynoszącym $4,64 \cdot 10^{10}$ i grubości warstewki zarodkujących wtrąceń $x_0 = 0,01$ cm

[Al] %	[O] %	Początkowe przesycenie η_0	Momenty wystę- pienia maksimów przesy- cenia t_m, s	Niejsca wystę- pienia maksimów przesy- cenia x, cm	Osiągnie maksima przesycenia w momentach t_m	$\frac{W_k}{KT}$	$\frac{W_k}{KT}$	$I = I_0 \cdot \exp(-\frac{W_k}{KT})$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
10	0,02	$4,64 \cdot 10^{10}$	3	0,0143	$4,33520 \cdot 10^6$	$1,44656 \cdot 10^{-18}$	55,243547	$5,06 \cdot 10^6$
			8	0,0257	$2,44661 \cdot 10^6$	$1,56125 \cdot 10^{-18}$	60,379321	$5,99 \cdot 10^6$
			19	0,0404	$2,07996 \cdot 10^6$	$1,59630 \cdot 10^{-18}$	61,734513	$1,54 \cdot 10^6$
			40	0,0593	$2,01179 \cdot 10^6$	$1,60363 \cdot 10^{-18}$	62,018310	$1,16 \cdot 10^6$
			79	0,0837	$2,04036 \cdot 10^6$	$1,60052 \cdot 10^{-18}$	61,897979	$1,31 \cdot 10^6$

Tablica 15

Przebieg częstości zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 10% w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenku glinu równym 0,06% w kąpieli metalowej przed odtlenieniem, początkowym przesyleniu η_0 wynoszącym 1,25.10¹² i grubości warstewki zarodkujących wtrąceń $x_0 = 0,02$ cm

[Al] %	[O] %	Początkowe przesylenie η_0	x_0 cm	Momenty wystą- pienia maksimów przesy- lenia t_m, s	Miejsca wystą- pienia maksimów przesy- lenia x, cm	Osiągnie maksima przesylenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{kT}$	$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_k}{kT}\right)$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
10	0,06	1,25.10 ¹²	0,02	5	0,0246	2,13510.10 ⁶	1,59057.10 ⁻¹⁸	61,513047	1,93.10 ⁶
				14	0,0420	2,60497.10 ⁶	1,54803.10 ⁻¹⁸	59,867735	9,99.10 ⁶
				30	0,0625	2,37260.10 ⁶	1,56779.10 ⁻¹⁸	60,632274	4,65.10 ⁶
				56	0,0866	2,16628.10 ⁶	1,59741.10 ⁻¹⁸	61,390846	2,18.10 ⁶
				97	0,1149	2,06637.10 ⁶	1,59773.10 ⁻¹⁸	61,790185	1,46.10 ⁶

Tablica 16

Przebieg częstości zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 10% w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenu równym 0,04% w kąpieli metalowej przed odtleniem, początkowym przesyleniu η_0 wynoszącym 3,71.10¹¹ i grubości warstewki zarodkujących wtrąceń $x_0 = 0,02$ cm

[A] %	[O] %	Początkowe przesylenie η_0	x_0 cm	Momenty wystę- pienia maksymów przesy- lenia t_m, s	Miejsca wystę- pienia maksymów przesy- lenia x, cm	Osiągane maksyma przesylenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{KT}$	$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_k}{KT}\right)$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. $cm^{-3} \cdot s^{-1}$
10	0,04	3,71.10 ¹¹	0,02	7	0,0259	4,05761.10 ⁶	1,45916.10 ⁻¹⁸	56,431193	3,11.10 ⁸
				18	0,0446	2,47327.10 ⁶	1,55896.10 ⁻¹⁸	60,290451	6,55.10 ⁶
				39	0,0671	2,00691.10 ⁶	1,60417.10 ⁻¹⁸	62,039070	1,14.10 ⁶
				76	0,0944	2,00565.10 ⁶	1,60431.10 ⁻¹⁸	62,044440	1,13.10 ⁶

Tablica 17

Przebieg częstości zarodkowania wtrąceń tlenku glinu przy początkowym stężeniu glinu równym 10% w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal, stężeniu tlenku równym 0,02% w kąpieli metalowej przed odtlenieniem, początkowym przesyceniu η_0 wynoszącym 4,64.10¹⁰ i grubości warstewki zarodkujących wtrąceń $x_0 = 0,02$ cm

[Al] %	[O] %	Początkowe przesycenie η_0	x_0 cm	Momenty występienia maksymalnego przesycenia t_m, s	Miejsca występienia maksymalnego przesycenia x, cm	Osiągane maksima przesycenia w momentach t_m	W_k, J	$\frac{W_k}{kT}$	$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{W_k}{kT}\right)$ ($I_0 = 10^{33}$) szt. cm^{-3}, s^{-1}
10	0,02	4,64.10 ¹⁰	0,02	10	0,0276	2,30276.10 ⁶	1,57420.10 ⁻¹⁸	60,879847	3,63.10 ⁶
				30	0,0501	2,12960.10 ⁶	1,59113.10 ⁻¹⁸	61,534826	1,89.10 ⁶
				73	0,0792	2,05356.10 ⁶	1,59910.10 ⁻¹⁸	61,843068	1,39.10 ⁶

stałej grubości warstwek wydzielających się wtrąceń rzędu 0,01 lub 0,02 cm, wyraźne ponad trzykrotne zmniejszenie początkowego przeesycenia (z $3,13 \cdot 10^{13}$ do $9,27 \cdot 10^{12}$) zmniejsza częstość pojawiania się maksimów przeesycenia, wydłużając równocześnie okresy jego wzrostu po kolejnych pojawianiach się maksimów w strefie dyfuzji reagentów od momentu wprowadzenia glinu do utlenionego żelaza i utworzenia się warstewki wtrąceń na początkowej powierzchni kontaktu tych dwóch substancji.

Jak już uprzednio stwierdzono, nieomal dwunastokrotne zmniejszenie początkowego przeesycenia w zakresie od $7,04 \cdot 10^{13}$ do $5,94 \cdot 10^{12}$ (tablica 3) nie wpływa na moment i miejsce pojawiania się pierwszego maksimum przeesycenia substratami. Jednakże nawet znacznie mniejsza zmiana początkowego przeesycenia w podanym zakresie oddziałuje na momenty i miejsca występowania następnych kolejnych pojawiających się po sobie maksimów przeesycenia. Wspomniane, ponad trzykrotne zmniejszenie początkowego przeesycenia (z $3,13 \cdot 10^{13}$ do $9,27 \cdot 10^{12}$) poprzez zmianę stężenia tlenu przed odtlenieniem z 0,06% do 0,04% (tablica 6 i 7), przy nie zmienionym stężeniu glinu w strefie kontaktu odtleniacz - ciekły metal (równym 50% masy roztworu Fe-Al) nie zmienia wprawdzie momentu i miejsca pojawienia się pierwszego i drugiego maksimum przeesycenia po wydzieleniu się warstewki wtrąceń o grubości $x_0 = 0,01$ cm na powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem, lecz wydłuża okresy czasu i odległości do momentów i miejsc pojawiania się kolejnych, dalszych maksimów przeesycenia podczas periodycznego zarodkowania glinkowych wtrąceń. Już nieznaczne zmniejszenie początkowego przeesycenia reagentami strefy kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem z $1,25 \cdot 10^{12}$ (tablica 12) do $1,16 \cdot 10^{12}$ (tablica 8) wydłuża końcowe okresy czasu i odległości miejsc pojawienia się maksimów przeesycenia, począwszy od 26 sekundy po wprowadzeniu odtleniacza do utlenionej kąpieli metalowej.

Grubość warstwek wydzielających się wtrąceń glinkowych wpływa znacznie wyraźniej na częstość periodycznego zarodkowania niż wartość początkowego przeesycenia w analizowanym zakresie przeesycenia substratami w strefie kontaktu odtleniacza z utlenionym żelazem. Dwukrotne zwiększenie grubości warstwek zarodkujących wtrąceń (z 0,01 do 0,02 cm) zmniejsza około 40% częstość występowania maksimów przeesycenia, przy określonych wartościach przeesycenia początkowego w badanym zakresie przeesycenia, wydłużając okresy dyfuzji i odstępy pomiędzy kolejnymi odległościami miejsc pojawiania się maksimów (tablica 6 i 9).

Ustalając liczebność powstających zarodków wtrąceń zdolnych do wzrostu, a więc liczebność zarodków o krytycznej wielkości, przyjęto, że tworzące się zarodki są kulistego kształtu i powstają w jednoskundowym okresie zarodkowania.

Liczebność powstających zarodków glinki obliczono przy początkowych stężeniach tlenu w ciekłym żelazie, równych 0,06±0,02%, zakładając, że zarodkowanie wtrąceń następuje spontanicznie w określonym momencie i miej-

acu osiągnięcia maksymalnej wartości prześycenia substratami podczas procesu periodycznego zarodkowania wtrąceń i liczebność wydzielających się wtrąceń odpowiada częstości zarodkowania glinkowych drobin w jednostce czasu (równiej 1 sekundzie).

Liczebność powstających zarodków w jednostce czasu przy określonej temperaturze podczas procesu zarodkowania podaje wolmerowska zależność częstości zarodkowania od zmiany entalpii swobodnej, potrzebnej do utworzenia zarodka o wielkości krytycznej (zdolnego do rozrostu), równej pracy utworzenia tego zarodka [73-78];

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_k}{kT}\right) \quad (21)$$

Pracę utworzenia zarodka o krytycznej wielkości określono w zależności od występującego prześycenia [77]:

$$W_k = \Delta G_k = \frac{16 \cdot \pi \cdot V^2 \cdot \sigma_{WM}^3}{3 R^2 \cdot T^2 \cdot (\ln \eta)^2}, \text{ J} \quad (22)$$

przy czym

V - jest objętością molową zarodkującej glinki, równą $25,68 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,

σ_{WM} - napięciem międzyfazowym między zarodkującą fazą glinkową a ciekłym metalem, wynoszącym $1,95 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ [60, 65],

R - stałą gazową, wynoszącą $8,31433 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,

Praca zarodkowania glinkowej cząstki przy temperaturze 1873 K w zależności od prześycenia wynosi:

$$W_k = \frac{3,378413 \cdot 10^{-16}}{(\ln \eta)^2}, \text{ J} \quad (23)$$

Praca zarodkowania określa wartość eksponencjalnego wyrażenia, występującego w wolmerowskiej zależności częstości zarodkowania od zmiany entalpii swobodnej, potrzebnej do utworzenia zarodka o wielkości krytycznej, a więc zdolnego do dalszego rozrostu. Wykładnik potęgowy w równaniu (21) przy temperaturze 1873 K przyjmuje wartość:

$$\frac{W_k}{kT} = \frac{13065,505}{(\ln \eta)^2} \quad (24)$$

Natomiast promień zarodka tlenku glinu o wielkości krytycznej w zależności od przesylenia wyniesie [75]:

$$r_k = \frac{2 \cdot \sigma_{WM} \cdot V}{RT \cdot \ln \eta}, \text{ cm} \quad (25)$$

Częstość zarodkowania silnie zależy od przesylenia i spontaniczne zarodkowanie następuje po osiągnięciu maksimum przesylenia. Przesylenie wyznacza wartość pracy zarodkowania, która określa z kolei wartość wyrażenia $e^{-\frac{W_k}{kT}}$. Rząd wielkości czynnika częstości zarodkowania wtrąceń Al_2O_3 I_0 wynosi $10^{27} \pm 10^{33}$ [78] i czynnik ten wyznacza częstość zarodkowania tych wtrąceń. Przyjmując wartość czynnika częstości zarodkowania wspomnianych wtrąceń równą 10^{33} [78], obliczono częstości zarodkowania, a więc i liczebności powstających wtrąceń, Al_2O_3 w zależności od wartości osiąganego przesylenia w procesie periodycznego ich zarodkowania.

Ustalone częstości zarodkowania w zależności od osiąganego przesylenia maksimum przesylenia substratami przedstawiono w tablicach 6-17. Charakteryzują one gęstości rozmieszczenia zarodkujących wtrąceń Al_2O_3 w strefie kontaktu odtleniacza z utlenionym żelazem podczas periodycznych zmian przesylenia ciekłego metalu substratami, spowodowanych dyfuzją odtleniacza do wnętrza kąpeli metalowej i tlenu ku powierzchni kontaktu glinu z ciekłym metalem, po reakcji odtleniacza z tlenem rozpuszczonym w żelazie, wydzieleniu się warstewki cząstek tlenkowych i chwilowym zaniku stężenia reagentów. Liczby zarodkujących wtrąceń wynoszą od $1,10 \cdot 10^6$ (tablica 8) do $6,59 \cdot 10^{13}$ (tablica 6) sztuk w 1 cm^3 objętości strefy kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem, a więc z chwilą osiągnięcia maksimum przesylenia substratami, w określonym momencie i w określonym miejscu strefy kontaktu odtleniacza z roztworem Fe-O wydziela się w ciągu sekundy od $1,10 \cdot 10^2$ do $6,59 \cdot 10^5$ sztuk zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej w objętości $10^4 \mu\text{m}^3$ ciekłego żelaza. Objętość ta odpowiada objętości warstewki metalu o powierzchni $10^4 \mu\text{m}^2$ i grubości $1 \mu\text{m}$, zatem reprezentuje w przybliżeniu obserwowaną powierzchnię rzędu $10^4 \mu\text{m}^2$ z występującymi tlenkowymi wtręciami o określonej liczebności cząstek.

Liczebność wydzielających się wtrąceń w wyniku periodycznego zarodkowania stopniowo maleje od początkowej powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem do wnętrza kąpeli w zależności od zmian wartości pojawiających się maksimum przesylenia. Przy tym częstość pojawiania się wydzielających się warstewek zarodków wtrąceń Al_2O_3 zmniejsza się, podobnie jak i zmniejsza się częstość występowania maksimum przesylenia ze zmniejszaniem się przesylenia początkowego.

Na liczebność występujących cząstek tlenkowych wyraźnie oddziałuje praca powstawania zarodków o wielkości krytycznej, zależna od występującego w danym miejscu maksimum przesylenia substratami oraz czynnik czę-

Tablica 18

Charakterystyka rozmieszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstewkach wtrąceń o grubości $100 \mu\text{m}$, pod-
czas odtleniania ciekłego żelaza glinem, przy początkowym przesyconiu $\xi_0 = 3,13 \cdot 10^{13}$

Stopień przesyconia kąpieli metalowej substratami	Gęstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska szt/cm ³	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozrośniętych dyfuzyjnie cząstek $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu rozmiarów cząstek tlenkowych $r, \mu\text{m}$	Odstęłość pomiędzy geometrycznymi środkami wtrąceń μm	Odstęłość między dwoma wtręciami μm	Odstęłość między dwoma poziomami środków wtrąceń μm
$1,15035 \cdot 10^7$	$3,41 \cdot 10^{11}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	0,116	0,803	1,606	1,374	1,391
$2,94909 \cdot 10^7$	$6,59 \cdot 10^{13}$	$3,74 \cdot 10^{-4}$	0,020	0,139	0,278	0,238	0,241
$5,81965 \cdot 10^6$	$4,11 \cdot 10^9$	$4,13 \cdot 10^{-4}$	0,507	3,503	7,006	5,992	6,067
$4,53456 \cdot 10^6$	$7,02 \cdot 10^8$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	0,913	6,315	12,630	10,804	10,938
$2,79122 \cdot 10^6$	$1,74 \cdot 10^7$	$4,33 \cdot 10^{-4}$	3,131	21,648	43,296	37,034	37,495
$2,72982 \cdot 10^6$	$1,46 \cdot 10^7$	$4,34 \cdot 10^{-4}$	3,322	22,973	45,946	39,302	39,790
$2,22974 \cdot 10^6$	$2,78 \cdot 10^6$	$4,40 \cdot 10^{-4}$	5,775	39,930	79,860	68,310	69,161
$2,30540 \cdot 10^6$	$3,67 \cdot 10^6$	$4,39 \cdot 10^{-4}$	5,263	36,393	72,786	62,260	63,034
$2,17589 \cdot 10^6$	$2,26 \cdot 10^6$	$4,41 \cdot 10^{-4}$	6,183	42,755	85,510	73,244	74,054
$2,12052 \cdot 10^6$	$1,82 \cdot 10^6$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	6,648	45,967	91,934	78,636	79,617
$2,08436 \cdot 10^6$	$1,57 \cdot 10^6$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	6,978	48,254	96,508	82,552	83,578

Tablica 19

Charakterystyka rozmieszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstewkach wtrąceń o grubości 100 μm , podczas odtleniania ciekłego żelaza glinea, przy początkowym przesyceniu $\rho_0 = 9,27 \cdot 10^{12}$

Stopień przesycenia kąpieli metalowej substratami	Gęstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska szt/cm ³	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozrośniętych cząstek nie dyfuzyjnie $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu rozmieszczenia cząstek tlenkowych μm	Odległość pomiędzy geometrycznymi krami dwóch sąsiednich wtrąceń μm	Odległość między dwoma wtręciami μm	Odległość między dwoma ziarnami śródków wtrąceń μm
$3,40844 \cdot 10^6$	$8,33 \cdot 10^7$	$4,28 \cdot 10^{-4}$	1,622	12,849	25,598	22,454	22,255
$3,73805 \cdot 10^6$	$6,14 \cdot 10^{10}$	$4,02 \cdot 10^{-4}$	0,180	1,422	2,844	2,484	2,463
$5,90611 \cdot 10^6$	$4,55 \cdot 10^9$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	0,428	3,386	6,772	5,916	5,865
$2,77372 \cdot 10^6$	$1,66 \cdot 10^7$	$4,34 \cdot 10^{-4}$	2,780	22,014	44,028	38,468	38,129
$2,70925 \cdot 10^6$	$1,37 \cdot 10^7$	$4,34 \cdot 10^{-4}$	2,960	23,443	46,886	40,966	40,604
$2,14883 \cdot 10^6$	$2,04 \cdot 10^6$	$4,41 \cdot 10^{-4}$	5,592	44,283	88,566	77,382	76,700
$2,16885 \cdot 10^6$	$2,20 \cdot 10^6$	$4,41 \cdot 10^{-4}$	5,448	43,145	86,290	75,394	74,729
$2,16559 \cdot 10^6$	$2,17 \cdot 10^6$	$4,41 \cdot 10^{-4}$	5,471	43,328	86,656	75,714	75,046
$2,09200 \cdot 10^6$	$1,62 \cdot 10^6$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	6,030	47,737	95,514	83,454	82,718
$2,02331 \cdot 10^6$	$1,22 \cdot 10^6$	$4,43 \cdot 10^{-4}$	6,629	52,499	104,998	91,740	90,931

Charakterystyka rozmieszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstwach wtrąceń o grubości 100 μm , pod-
czas odtlwienia ciekłego żelaza glines, przy początkowym przesyconiu $\varphi_0 = 1,16 \cdot 10^{12}$

Stopień przesyconia kąpieli metalowej substratami φ	Gęstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska szt/cm ³	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozrośniętych dyfuzyjnie cząstek $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu rozmiaru cząstek tlenkowych μm	Odległość pomiędzy geometrycznymi środkami sąsiednich wtrąceń μm	Odległość między dwoma wtręciami μm	Odległość między dwoma ziolkami środków wtrąceń μm
$2,34264 \cdot 10^7$	$1,97 \cdot 10^{13}$	$3,79 \cdot 10^{-4}$	0,021	0,208	0,416	0,374	0,360
$4,22151 \cdot 10^6$	$4,16 \cdot 10^8$	$4,22 \cdot 10^{-4}$	0,752	7,517	15,034	13,530	13,020
$2,11642 \cdot 10^6$	$1,79 \cdot 10^6$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	4,624	46,218	92,436	83,188	80,052
$2,00867 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^6$	$4,43 \cdot 10^{-4}$	5,362	53,596	107,192	96,468	92,831
$2,03198 \cdot 10^6$	$1,27 \cdot 10^6$	$4,43 \cdot 10^{-4}$	5,189	51,864	103,728	93,350	89,831
$2,10492 \cdot 10^6$	$1,71 \cdot 10^6$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	4,696	46,934	93,868	84,476	81,292
$2,07196 \cdot 10^6$	$1,50 \cdot 10^6$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	4,910	49,075	98,150	88,330	85,000
$1,99844 \cdot 10^6$	$1,10 \cdot 10^6$	$4,43 \cdot 10^{-4}$	5,441	54,382	108,764	97,882	94,192

Tablica 21

Charakterystyka rozmięszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstwach wtrąceń o grubości 200 μm , pod-
czas odtleniania ciekłego żelaza glinem, przy początkowym przesyconiu $\varrho_0 = 3,13 \cdot 10^{13}$

Stopień przesyconia kąpieli metalowej substratami ϱ	Gęstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska szt/cm^3	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozrośniętych dyfuzyjnie cząstek $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu rozmięszczenia tlenkowych μm	Odległość między geometrycznymi środkami dwóch sąsiadnych wtrąceń μm	Odległość między dwoma wtręciami μm	Odległość między dwoma porożkami wtrąceń μm
$1,15035 \cdot 10^7$	$3,41 \cdot 10^{11}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	0,016	0,803	1,606	1,374	1,391
$3,69127 \cdot 10^6$	$1,53 \cdot 10^8$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	1,518	10,494	20,988	17,952	18,176
$2,70009 \cdot 10^6$	$1,34 \cdot 10^7$	$4,34 \cdot 10^{-4}$	3,421	23,657	47,314	40,572	40,975
$2,45549 \cdot 10^6$	$6,17 \cdot 10^6$	$4,37 \cdot 10^{-4}$	4,425	30,594	61,188	52,538	52,990
$2,18348 \cdot 10^6$	$2,33 \cdot 10^6$	$4,41 \cdot 10^{-4}$	6,123	42,340	84,680	72,434	73,335
$2,11017 \cdot 10^6$	$1,75 \cdot 10^6$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	6,740	46,606	93,212	79,732	80,724
$2,06955 \cdot 10^6$	$1,48 \cdot 10^6$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	7,121	49,237	98,474	84,232	85,281

Tablica 22

Charakterystyka rozmieszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstwach wtrąceń o grubości 200 μm , pod-
czas odlania glinem ciekłego żelaza, przy początkowym przesyceniu ϱ_0 wynoszącym 9,27 $\cdot 10^2$

Stopień przesycenia kłępieli metalowej substratami ϱ	Gęstość rozmiar- szczenia cząstek w objętości skupiska szt/cm ³	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozrośnie- tych dyfu- zyjnie cząstek $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksy- malnym uporządko- waniu roz- mieszczenia cząstek tlenkowych μm	Odległość między geometrycz- nymi środ- kami dwóch sąsiednich wtrąceń μm	Odległość między dwoma wtrące- niami μm	Odległość między dwoma po- ziomymi środków wtrąceń μm
3,40844 $\cdot 10^6$	8,33 $\cdot 10^7$	4,28 $\cdot 10^{-4}$	1,622	12,849	25,698	22,454	22,255
2,46191 $\cdot 10^6$	6,31 $\cdot 10^6$	4,37 $\cdot 10^{-4}$	3,836	30,377	60,754	53,082	52,614
2,49620 $\cdot 10^6$	7,06 $\cdot 10^6$	4,37 $\cdot 10^{-4}$	3,694	29,251	58,502	51,114	50,664
2,33953 $\cdot 10^6$	4,14 $\cdot 10^6$	4,38 $\cdot 10^{-4}$	4,412	34,944	69,888	61,064	60,525
2,11472 $\cdot 10^6$	1,78 $\cdot 10^6$	4,42 $\cdot 10^{-4}$	5,849	46,324	92,646	80,948	80,234
2,08135 $\cdot 10^6$	1,55 $\cdot 10^6$	4,42 $\cdot 10^{-4}$	6,118	48,451	96,902	84,666	83,920

Tablica 23

Charakterystyka rozmieszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstewkach wtrąceń o grubości $200 \mu\text{m}$, podczas odtlaniania ciekłego żelaza glinem, przy początkowym przesycaeniu φ_0 wynoszącym 1,16 · 10².

Stopień przesycaenia kąpieli metalowej substratami φ_0	Gęstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska szt/cm ³	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozrośniętych dyfuzyjnie cząstek $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu rozmieszczenia cząstek tlenkowych μm	Odległość między geometrycznymi środkami sąsiednich wtrąceń μm	Odległość między dwoma wtręciami μm	Odległość między dwoma poziomami środków wtrąceń μm
5,74599 · 10 ⁶	3,76 · 10 ⁹	4,13 · 10 ⁻⁴	0,361	3,608	7,216	6,494	6,249
2,26014 · 10 ⁶	3,11 · 10 ⁶	4,40 · 10 ⁻⁴	3,847	38,452	76,904	69,210	66,601
2,32017 · 10 ⁷	3,87 · 10 ⁶	4,39 · 10 ⁻⁴	3,577	35,756	71,512	64,358	61,931
1,99427 · 10 ⁶	1,08 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	5,474	54,707	109,414	98,466	94,755
2,03618 · 10 ⁶	1,29 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	5,159	51,561	103,122	92,804	89,306

Tablica 24

Charakterystyka rozmieszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstewkach wtrąceń o grubości 100 μm podczas odtleniania glinem ciekłego żelaza, przy początkowym przesyleniu φ_0 wynoszącym 1,25 · 10¹²

Stopień przesylenia kąpieli metalowej substratami φ	Gęstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska $\frac{3}{\text{szt/cm}^3}$	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozrośniętych ditycznych cząstek $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu rozmiaru rozmięszczenia tlenkowych μm	Odległość między geometrycznymi kami dwóch sąsiednich wtrąceń μm	Odległość między dwoma wtręciami μm	Odległość między dwoma poziomami środków wtrąceń μm
2,53005 · 10 ⁷	2,97 · 10 ¹³	3,77 · 10 ⁻⁴	0,026	0,181	0,362	0,310	0,314
4,55923 · 10 ⁶	7,30 · 10 ⁸	4,19 · 10 ⁻⁴	0,901	6,232	12,464	10,662	10,794
2,28574 · 10 ⁶	3,42 · 10 ⁶	4,39 · 10 ⁻⁴	5,390	37,268	74,536	63,756	67,550
2,16936 · 10 ⁶	2,20 · 10 ⁶	4,41 · 10 ⁻⁴	6,236	43,117	86,234	72,762	74,681
2,19454 · 10 ⁶	2,43 · 10 ⁶	4,40 · 10 ⁻⁴	6,037	41,745	83,490	71,416	72,304
2,01398 · 10 ⁶	1,17 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	7,693	53,194	106,338	90,952	92,135
2,07644 · 10 ⁶	1,52 · 10 ⁶	4,42 · 10 ⁻⁴	7,054	48,776	97,552	83,444	84,482
2,00434 · 10 ⁶	1,13 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	7,799	53,927	107,854	92,256	93,404

Tablica 25

Charakterystyka rozmieszczenia tlenku glinu cząstek w powstałych warstewkach wtrąceń o grubości 100,4 μ m podczas odtlania glinem ciekłego żelaza, przy początkowym przesycaeniu ρ_0 wynoszącym 3,71 · 10¹¹

Stopień przesycaenia kąpieli metalowej substratami ρ	Gęstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska szt/cm ³	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozrośniętych dyfuzyjnie cząstek $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu rozmięszczenia cząstek μm	Odległość między geometrycznymi środkami sąsiednich wtrąceń μm	Odległość między dwoma wtręciami μm	Odległość między dwoma poziomami wtrąceń μm
7,49644 · 10 ⁶	2,27 · 10 ¹⁰	4,06 · 10 ⁻⁴	0,250	1,982	3,964	3,464	3,433
3,0931 · 10 ⁶	2,35 · 10 ⁸	4,24 · 10 ⁻⁴	1,148	9,089	18,178	15,882	15,743
1,99117 · 10 ⁶	1,06 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	6,938	54,950	109,900	96,024	95,176
2,15563 · 10 ⁶	2,09 · 10 ⁶	4,41 · 10 ⁻⁴	5,547	43,892	87,784	76,690	76,023
1,98845 · 10 ⁶	1,05 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	6,966	55,165	110,330	96,398	95,548
2,03818 · 10 ⁶	1,30 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	6,492	51,417	102,834	89,850	89,057
2,02079 · 10 ⁶	1,21 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	6,652	52,686	105,372	92,068	91,255

Tablica 26

Charakterystyka rozmieszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstewkach wtrąceń o grubości 100 μm podczas odtleniania glinem ciekłym żelaza, przy początkowym przesyleniu ϱ_0 wynoszącym 4,64 · 10¹⁰

Stopień przesylenia kąpieli metalowej substratami ϱ	Gęstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska szt./cm^3	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozpróśniętych dyfuzyjnie cząstek $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu rozmieszczenia tlenkowych μm	Odległość między geometrycznymi środkami sąsiednich wtrąceń μm	Odległość między dwoma wtrąceniami μm	Odległość między dwoma poziomami środków wtrąceń μm
4,33520 · 10 ⁶	5,06 · 10 ⁸	4,21 · 10 ⁻⁴	0,705	7,044	14,088	12,678	12,200
2,44661 · 10 ⁶	5,99 · 10 ⁶	4,37 · 10 ⁻⁴	3,051	30,899	61,798	55,616	53,519
2,07996 · 10 ⁶	1,54 · 10 ⁶	4,42 · 10 ⁻⁴	4,857	48,583	97,086	87,372	84,079
2,01179 · 10 ⁶	1,16 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	5,339	53,359	106,718	96,040	92,420
2,04036 · 10 ⁶	1,31 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	5,129	51,262	102,524	92,266	88,788

Charakterystyka rozmieszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstwach wtrąceń o grubości 200 μm po czasie oddziaływania glinem ciekłego żelaza, przy początkowym przesyleniu ξ_0 wynoszącym 1,25 - 1012

Stopień przesylenia kąpieli metalowej substratami	Częstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska szt/cm ³	Promień zerboków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozróżnialnych dyfuzyjnie cząstek $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu rozmięszczenia cząstek tlenkowych μm	Odległość między geometrycznymi środkami sąsiednich wtrąceń μm	Odległość między dwoma wtręciami μm	Odległość między dwoma poziomami żerboków wtrąceń μm
2,13510 · 10 ⁶	1,93 · 10 ⁶	4,41 · 10 ⁻⁴	6,521	45,069	90,178	77,136	79,096
2,60497 · 10 ⁶	9,99 · 10 ⁶	4,35 · 10 ⁻⁴	3,768	26,054	52,103	44,572	45,127
2,37260 · 10 ⁶	4,65 · 10 ⁶	4,38 · 10 ⁻⁴	4,862	33,017	67,234	57,510	59,226
2,16628 · 10 ⁶	2,18 · 10 ⁶	4,41 · 10 ⁻⁴	6,260	43,299	96,578	74,058	74,979
2,06637 · 10 ⁶	1,46 · 10 ⁶	4,42 · 10 ⁻⁴	7,152	49,452	98,304	84,600	95,653

Tablica 28

Charakterystyka rozmieszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstewkach wtrąceń o grubości 200 μm podczas odtlwienia glinem ciekłego żelaza, przy początkowym przesyceniu ϕ_0 wynoszącym 3,71 · 10¹¹

Stopień przesycenia kąpieli metalowej substratami	Gęstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej	Promień tych rozrośniętych dyfuzyjnie cząstek	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu mieszczenia cząstek tlenkowych	Odległość między geometrycznymi środkami wtrąceń	Odległość między dwoma wtręciami	Odległość między dwoma pionowymi środkami wtrąceń
ϕ	szk/cm ³	r, μm	r, μm	μm	μm	μm	μm
4,05761 · 10 ⁶	3,11 · 10 ⁸	4,23 · 10 ⁻⁴	1,046	8,287	16,574	14,482	14,354
2,47327 · 10 ⁶	6,55 · 10 ⁶	4,37 · 10 ⁻⁴	3,788	29,997	59,994	52,418	51,956
2,00691 · 10 ⁶	1,14 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	6,784	53,730	107,460	93,892	93,063
2,00565 · 10 ⁶	1,13 · 10 ⁶	4,43 · 10 ⁻⁴	6,796	53,826	107,652	94,060	93,229

Tablica 23

Charakterystyka rozmieszczenia tlenkowych cząstek w powstałych warstewkach wtrąceń o grubości $200 \mu\text{m}$ podczas odtlania glinem ciekłego żelaza, przy początkowym przesyleniu ξ_0 wynoszącym $4,64 \cdot 10^{10}$

Stopień przesylenia kąpieli metalowej substratami	Gęstość rozmieszczenia cząstek w objętości skupiska szt/cm^3	Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej $r, \mu\text{m}$	Promień rozrośniętych dyfuzyjnie cząstek $r, \mu\text{m}$	Promień kulistego otoczenia wtrąceń przy maksymalnym uporządkowaniu rozmieszczenia cząstek tlenkowych μm	Odległość między geometrycznymi środkami wtrąceń μm	Odległość między dwoma wtręciami μm	Odległość między dwoma poziomami środków wtrąceń μm
$2,30276 \cdot 10^6$	$3,63 \cdot 10^6$	$4,39 \cdot 10^{-4}$	3,653	36,509	73,018	65,712	63,235
$2,12960 \cdot 10^6$	$1,89 \cdot 10^6$	$4,41 \cdot 10^{-4}$	4,544	45,417	90,834	81,746	78,664
$2,05356 \cdot 10^6$	$1,39 \cdot 10^6$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	5,036	50,332	100,664	90,592	87,178

stości zarodkowania wtrąceń Al_2O_3 . Nieznaczne, bo 1,4-krotne zwiększenie pracy zarodkowania (od $1,14 \cdot 10^{-18}$ do $1,60 \cdot 10^{-18}$ J), zmniejszające wartość eksponensjalnego wyrażenia w zależności (21), określającej częstość zarodkowania, zmniejsza blisko 4,20 $\cdot 10^7$ -krotnie częstość zarodkowania (z $6,59 \cdot 10^{13}$ do $1,57 \cdot 10^6$ - tablica 6), a ponad 1,2-krotne zwiększenie tej pracy (od wartości $1,32 \cdot 10^{-18}$ do wartości $1,60 \cdot 10^{-18}$ J) zmniejsza 5 $\cdot 10^4$ -krotnie (z wartości $6,14 \cdot 10^{10}$ do wartości $1,22 \cdot 10^6$ - tablica 7), częstość zarodkowania tlenkowych wtrąceń. Na tak znaczną zmianę częstości zarodkowania i liczebności wtrąceń wpływa zmniejszenie wartości eksponensjalnego wyrażenia w zależności (21): w pierwszym przypadku z $6,58975 \cdot 10^{-20}$ do $1,57336 \cdot 10^{-27}$, a w drugim z $6,14086 \cdot 10^{-23}$ do $1,22171 \cdot 10^{-27}$ oraz bardzo duża wartość czynnika częstości zarodkowania fazy tlenkowej, równa 10^{33} .

Otrzymane krytyczne wielkości zarodków wtrąceń mało zmieniają się ze zmianą przesylenia ciekłego metalu substratami. Promień zarodków tlenkowych wtrąceń o wielkości krytycznej, wynoszący od $3,74 \cdot 10^{-4} \mu m$ do $4,43 \cdot 10^{-4} \mu m$ (tablice od 18 do 29), określony jest wartością pojawiającego się maksimum przesylenia podczas procesu periodycznego zarodkowania wtrąceń przy stałej temperaturze $T = 1873$ K odtlenianego metalu. Podniesienie temperatury kąpeli metalowej nawet o 100 K nieznacznie tylko zmieni krytyczną wielkość zarodków wtrąceń, tak że wielkość ta jest mało wrażliwa na zmiany temperatury, rzędu 40 K, a więc nie przekraczające dopuszczalnych tolerancji temperatury podczas odtlenienia niskowęglowych stali głębokotłocznych.

4.3. WZROST WIELKOŚCI POWSTAJĄCYCH WTRĄCEŃ

Zarodki wtrąceń tlenkowych po wprowadzeniu glinu do kąpeli metalowej rosną w przesyconym roztworze wskutek dyfuzji reagentów ku powierzchni zarodków, na której następuje reakcja odtlenienia.

W teorii dyfuzyjnego wzrostu zarodków wtrąceń przyjmuje się [78], że:

- tlen i wprowadzony do kąpeli metalowej odtleniacz po utworzeniu się zarodków wtrąceń są równomiernie rozpuszczone w obszarze dyfuzyjnego wzrostu zarodków,
- na powierzchni międzyfazowej metal - wtrącenie osiąga się stan równowagi między ciekłym metalem i produktem odtleniania w ciągu krótkiego okresu czasu po utworzeniu się zarodków wtrąceń,
- powstałe zarodki zdolne do wzrostu są jednakowej wielkości, kulistego kształtu, a więc charakteryzują się tym samym promieniem r_z i są równomiernie rozmieszczone w wydzielonym zgrupowaniu wtrąceń,
- w strefie reakcji znajduje się pewna liczba rosnących wtrąceń, wynosząca Z sztuk/cm³ i każde wtrącenie ma własną strefę dyfuzji o promieniu r_D .

- w czasie dyfuzyjnego wzrostu w każdej strefie dyfuzji panują pseudostabilne warunki dyfuzji, a więc strumień reagentów: odtleniacza i tlenu znajdującego się w ciekłym metalu, dopływający do wtrącenia, odpowiada warunkom określonym stechiometrycznym równaniem reakcji, odtleniania:



$$\text{I strumień reagentów: } x \cdot J_{\text{Me}} = y \cdot J_{\text{O}} \quad (27)$$

Zatem szybkość dyfuzji można wyrazić przez strumień jednej ze substancji reagujących (np. przez tlen).

Stężenie jednego z reagentów (np. tlenu) w objętości metalu może być w przybliżeniu określone w zależności od początkowego stężenia tego składnika w roztworze, od liczby zarodków, stężenia reagenta w zarodku oraz stężenia reagenta w warstwie metalu bezpośrednio przylegającej do zarodka [78]:

$$C(t) = C(0) - Z \cdot \frac{4}{3} \pi r^3(t) \cdot (C_Z - C_0) \quad (28)$$

Z równania (28) wynika, że wzrost liczby zarodków zmniejsza wyraźnie stężenie reagenta w ciekłym metalu, występujące przed procesem odtleniania $[C(0)]$.

Zakładając, że na granicy podziału metal - zarodek ustala się stan równowagi określony przez stężenie reagenta C_0 w warstwie metalu bezpośrednio przylegającej do zarodka, to zmienne w czasie stężenie reagenta $C(t)$ będzie doraźnie maleć, dopóki nadmiar reagenta nie zostanie zużyty na wzrost zarodka, czyli gdy $t \rightarrow \infty$, to wówczas $C(t) \rightarrow C_0$. Zatem z równania (28) można określić końcowy promień cząstki, której wzrost został zakończony w wyniku osiągnięcia równowagi zarodek - ciekły metal. Przyjmując $C(t) = C_0$, otrzymamy, że:

$$r_D = \left[\frac{3}{4 \cdot \pi} \cdot \frac{1}{Z} \cdot \left(\frac{C(0) - C_0}{C_Z - C_0} \right) \right]^{1/3} \quad (29)$$

Z powyższej zależności wynika, że wydzielony z roztworu Fe-O i dyfuzyjnie wzrastający zarodek tym bardziej zwiększa swą wielkość, im mniejsza jest liczba powstających zarodków Z w jednostce objętości odtlenianego metalu, im większe jest stężenie tlenu w początkowym, jednorodnym układzie przed odtlenieniem i im mniejsze jest stężenie tlenu w obszarze wydzielającego się zarodka, a więc im skuteczniej odtleniana jest kąpiel metalowa. Tak więc dyfuzyjny wzrost cząstek regulowany jest liczbą powstałych zarodków Al_2O_3 oraz początkowym i końcowym stężeniem

tlenu w ciekłym metalu (przed i po zakończeniu reakcji odtleniania). Przy tym wielkość rozrośniętych cząstek zależy głównie od liczebności utworzonych zarodków, a w mniejszym stopniu od początkowego stężenia tlenu w kąpeli metalowej przed odtlenieniem.

Przyjmując, że utworzone zarodki wtrąceń są kulistego kształtu, jednakowej wielkości i równomiernie rozmieszczone w mikroobszarach periodycznego zarodkowania wtrąceń, to w krótkim okresie czasu dochodzi do osiągnięcia stanu równowagi na powierzchni międzyfazowej wtrącenia glinkowe - ciekły metal.

Przyjęcie równomiernego rozmieszczenia, a więc maksymalnego uporządkowania wydzielających się mikroziarn w ciekłym metalu pozwala ocenić możliwość ich perykinetycznej koagulacji, mogącej powodować wzrost wielkości wydzielonych i rozrośniętych dyfuzyjnie wtrąceń.

Założywszy, że wtrącenia tlenkowe o określonej liczebności Z są kuliste i równomiernie rozmieszczone w wydzielającej się grupie wtrąceń, w sposób maksymalnie uporządkowany, a więc maksymalnie wypełniający zajmowaną przez nie objętość, to każde wtrącenie będzie znajdować się w środku otaczającej je kuli, przy jednakowej objętości obszarów wszystkich kul, w których znajdują się te cząstki. Promień dyfuzji można obliczyć z liczby wtrąceń Z w objętości V_m ciekłego metalu, formującego skupisko. Ponieważ w objętości V_m jest Z kulistych stref dyfuzji stykających się ze sobą, więc każde wtrącenie ma własną strefę dyfuzji o promieniu r_d . Objętość metalu V_{sk} obejmującego skupisko będzie równa sumie objętości dwunastościanów opisanych na kulach stref dyfuzji o promieniu r_d , otaczających powstałe i rosnące zarodki i wypełniających objętość skupiska:

$$V_{sk} = \sum Z \cdot V_{(12)} \quad (30)$$

Wymiar promienia kulistej strefy dyfuzji r_d można określić z objętości dwunastościanu opisanego na kuli, wyznaczającej strefę dyfuzji w ciekłym metalu, z objętości ciekłego metalu obejmującego skupisko i z liczebności utworzonych cząstek w analizowanym zgrupowaniu wtrąceń.

Objętość dwunastościanu opisanego na kuli strefy dyfuzji o promieniu r_d wynosi:

$$V_{(12)} = 4 \sqrt{2} \cdot r_d^3, \quad (31)$$

a objętość ciekłego metalu obejmującego skupisko:

$$V_{sk} = \sum Z \cdot 4 \cdot \sqrt{2} \cdot r_d^3,$$

więc promień strefy dyfuzji będzie równy:

$$r_d = \sqrt[3]{\frac{V_{sk}}{\sum Z \cdot 4 \cdot \sqrt{2}}} \quad (32)$$

Z ustalonej liczebności wtrąceń Al_2O_3 , występujących w powstających warstewkach cząstek, wielkości kulistego otoczenia cząstek, przy założonym maksymalnym uporządkowaniu ich rozmieszczenia w utworzonych warstewkach w efekcie periodycznego zarodkowania i dyfuzyjnego wzrostu utworzonych cząstek Al_2O_3 przedstawiono w tablicach 18-29 charakterystykę rozmieszczenia powstałych drobin w utworzonych warstewkach po zakończonym procesie zarodkowania i po dyfuzyjnym wzroście wydzielonych tlenkowych cząstek.

Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że objętość, a więc i masa powstających cząstek, nie zależy od początkowego przesyceńnięcia ciekłego metalu substratami przy stałym stężeniu tlenu w odtlenionej kąpeli metalowej (tablica 30). Zatem, stężenie odtleniacza w przypowierzchniowej warstewce obszaru jego kontaktu z ciekłym żelazem nie ma widocznego wpływu w zakresie stężeń glinu rzędu 50%-10% w tej warstewce na objętość, a więc i na masę wydzielających się cząstek tlenkowych. Wielkości te zależą natomiast od początkowego przesyceńnięcia, wyznaczonego przez początkowe stężenie tlenu w odtlenianej kąpeli metalowej. Zmiana stężenia tlenu wpływa na objętość, a stąd i na masę powstających wtrąceń tlenkowych. W tym więc sensie odtlenianie wstępne kąpeli metalowej odtleniaczami złożonymi, składającymi się ze stopów krzemu z manganem, zmniejszające początkowe stężenie tlenu przed odtlenianiem glinem niskowęglowych gatunków stali, może wpływać na powstawanie grup wtrąceń Al_2O_3 , pogarszających jakość stali odtlenianej dużym dodatkiem glinu. W procesie odtleniania kąpeli metalowej glinem, na występowanie grup dostatecznie wykształconych wtrąceń w ciekłym metalu, ma więc zdecydowany wpływ początkowe stężenie tlenu w kąpeli metalowej przed wprowadzeniem do niej tego odtleniacza. Zmniejszenie stężenia tlenu zmniejsza objętość, a więc i masę cząstek tlenkowych powstających po wprowadzeniu glinu do kąpeli metalowej.

W powstających warstewkach zarodkujących i rozrastających się cząstek Al_2O_3 duże gęstości rozmieszczenia utworzonych cząstek Al_2O_3 otrzymuje się w pierwszych sekundach reakcji odtleniania (tablice 6-9). Przy tym pierwsze powstające warstewki wydzielających się wtrąceń po osiągnięciu przesyceńnięcia substratami w strefie styku odtleniacza z ciekłym metalem stykają się ze sobą, tworząc w miejscach zetknięć warstewki, o łącznej liczebności cząstek dwóch stykających się ze sobą warstewek utworzonych cząstek tlenków.

Tablica 30

Objętość powstających wtrąceń tlenku glinu w 1 cm^3 utworzonej warstewki wtrąceń w zależności od zmiany początkowego przesylenia (ρ_0), spowodowanego zmianą początkowego stężenia substratów i od zmiany grubości początkowej warstewki utworzonych wtrąceń glinkowych (x_0)

[Al] %	[O] %	x_0 , cm	ρ_0	V_{WN} cm^3	[Al] %	[O] %	x_0 , cm	ρ_0	V_{WN} cm^3
50	0,06	0,01	$3,13 \cdot 10^{13}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$		0,06	0,02	$3,13 \cdot 10^{13}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$
	0,04	0,01	$9,27 \cdot 10^{12}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	50	0,04	0,02	$9,27 \cdot 10^{12}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$
	0,02	0,01	$1,16 \cdot 10^{12}$	$7,44 \cdot 10^{-4}$		0,02	0,02	$1,16 \cdot 10^{12}$	$7,42 \cdot 10^{-4}$
10	0,06	0,01	$1,25 \cdot 10^{12}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$		0,06	0,02	$1,25 \cdot 10^{12}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$
	0,04	0,01	$3,71 \cdot 10^{11}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	10	0,04	0,02	$3,71 \cdot 10^{11}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$
	0,02	0,01	$4,64 \cdot 10^{10}$	$7,42 \cdot 10^{-4}$		0,02	0,02	$4,64 \cdot 10^{10}$	$7,42 \cdot 10^{-4}$

Utworzone warstewki rozrastających się dyfuzyjnie cząstek Al_2O_3 w krótkim kilkusekundowym okresie czasu mogą tworzyć pozostające w ciekłym metalu zwarte agregaty wtrąceń o gęstości pozorniej nieomal równej gęstości ciekłego żelaza lub ciekłej stali, a więc praktycznie biorąc, nieusuwalne z odtlenionej kąpielii metalowej.

Okres dyfuzyjnego wzrostu zarodka, w którym osiąga on końcową wielkość (r_D) w momencie odpowiadającym dojściu do stanu równowagi przez układ: ciekły metal - wtrącenia, wg [78] wynosi:

$$t = \frac{r_D}{D_0} \cdot \left(\frac{C_z - C_0}{C(0) - C_0} \right) \quad (33)$$

Okres dyfuzyjnego wzrostu zarodka o wielkości promienia r_z do wielkości mikrocząstki o promieniu r , osiąganey w momencie dojścia układu zarodek - ciekły metal do stanu równowagi. (t) można ustalić z zależności, określającej dyfuzyjny wzrost kulistych zarodków wtrąceń tlenkowych [78]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D_0}{r} \cdot \left(\frac{C(0) - C_0}{C_z - C_0} \right) \quad (34)$$

więc

$$r \, dr = D_0 \cdot \left(\frac{C(0) - C_0}{C_z - C_0} \right) dt$$

Początkowa wielkość cząstek tlenkowych w momencie zarodkowania (t_0) jest wielkością kulistych zarodków o promieniu r_z , rozrastających się dyfuzyjnie do wielkości $d = 2r$, osiąganey w momencie t .

Przy $t_0 = 0$ i $r \gg r_z$,

założywszy, że $r = r_D$,

wówczas:

$$t = \frac{1}{2D_0} \cdot \left(\frac{C_z - C_0}{C(0) - C_0} \right) \cdot r_D^2 \quad (35)$$

Przy największym mikroziarnie o średnicy $15,598 \mu m$ [(równej $2r_D = 2 \cdot 7,799 \mu m$ (tabl. 24)] okres dyfuzyjnego wzrostu zarodka do wielkości osiąganey w momencie dojścia układu zarodek - ciekły metal do stanu równowagi, przy zawartości tlenu przed odtlenieniem równej 0,06% i przy zawartości tlenu w warstewce metalu przylegającej do wydzielonego wtrącenia równej 0,0002% (2 ppm), wyniesie 2,2 s.

Tak więc okres dyfuzyjnego wzrostu wtrąceń do wielkości rzędu $15,593 \mu\text{m}$ nie przekracza 2,2 s, a więc zarodkujące wtrącenia zwiększają szybko swą wielkość w wyniku dyfuzyjnego wzrostu cząstek.

Natomiast obliczony ze wzoru (33) okres dyfuzyjnego wzrostu zarodka do wielkości równej $15,598 \mu\text{m}$ powinien wynosić 55,3 s, a więc jest wielkością 25 razy większą od otrzymanej ze wzoru autora (35).

5. USUWANIE SKUPISK WTRĄCEŃ Z CIEKŁEGO METALU

Zagadnieniem usuwania skupisk wtrąceń z ciekłego metalu podczas odtleniania stali glinem i stopami glinu zajmowali się Asano i Nakano [54] oraz Torsell i Olette [59].

Według Asano i Nakano objętość wtrąceń tlenku glinu występujących w skupiskach stanowi 3% objętości skupisk i takie agregaty wypływają samorzutnie z ciekłego metalu. Jeśli więc przyjąć, że średnica powstałych cząstek wynosi $3\ \mu\text{m}$, to przy objętości V_{WN} zajmowanej przez wtrącenia w $1\ \text{cm}^3$ skupiska (równiej $\frac{3 \cdot 10^{12}}{100}\ \mu\text{m}^3$) i liczności N wtrąceń o średnicy $3\ \mu\text{m}$ można określić liczebność N wtrąceń glinkowych:

$$V_{WN} = \frac{3 \cdot 10^{12}}{100} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot N \quad (36)$$

i liczebność wtrąceń w $1\ \text{cm}^3$ skupiska wyniesie $N = 2,12206 \cdot 10^9$ szt.

Również ocena udziału zawartości wtrąceń w skupiskach na podstawie objętościowego udziału wtrąceń w tych agregatach świadczy o nieprawidłowości przeprowadzonych ustaleń przez Asano i Nakano, gdyż wówczas zawartość wtrąceń w $1\ \text{cm}^3$ skupiska powinna wynosić 1,72% masy utworzonych agregatów.

Podobnie mało prawdopodobne są przedstawione przez Torsella i Olette'a [59] stosunki objętości wtrąceń w skupiskach do objętości skupisk, które mogą być usuwane z kąpeli metalowej. Podane przez nich objętości wtrąceń występujących w skupiskach, wynoszące 1%, 3% i 10% objętości tych agregatów są zbyt duże, gdyż w skupiskach udział wtrąceń tlenku glinu wyniesie wtedy 0,57%, 1,72% i 5,93% masy skupisk, a więc fizycznie niemożliwy do otrzymania. Podane przez autorów objętości wtrąceń w skupiskach przypuszczalnie zostały przyjęte celem ilustracji efektywności usuwania agregatów tlenku glinu z kąpeli metalowej.

Z przeprowadzonych obliczeń natomiast wynika, że utworzona podczas periodycznego zarodkowania grupy wtrąceń Al_2O_3 , występujące w postaci agregatów ciężkie żelazo - skupiska wtrąceń nie mogą być usuwane z kąpeli metalowej pod działaniem siły wyporu, gdyż z tablicy 30 widać, że objętości wtrąceń występujących w skupiskach wynosić mogą 0,224% lub 0,149% lub 0,074% objętości skupiska, a udział wtrąceń tlenku glinu w skupiskach wynosi 0,127%, 0,0846% i 0,0421% masy utworzonych skupisk, nato-

natomiast gęstości pozorne skupisk wynoszące $6,99 \text{ g/cm}^3$, $6,995 \text{ g/cm}^3$ i $6,998 \text{ g/cm}^3$ są tego samego rzędu co gęstość odtlenianego żelaza, wynosząca $7,0 \text{ g/cm}^3$. Tak więc skupiska cząstek tlenku glinu nie mogą być usuwane samorzutnie z kąpeli metalowej i pozostając w ciekłym metalu będą źródłem zanieczyszczenia ciekłego żelaza (i ciekłej stali) wtrąceniami wskutek zbyt dużej gęstości pozornej utworzonych agregatów.

6. PODSUMOWANIE

Skupiska glinkowych wtrąceń występują w niskowęglowych gatunkach stali odtlenianych glinem, wprowadzanym w ilości 0,1-0,2% i większej do utlenionej kąpielii metalowej. W skupiskach występują głównie cząstki o kształcie kulistym lub zbliżonym do kulistego, przyjmujące również postać cząstek nierównych. Skupiska o małych wymiarach obserwowane na dwuwymiarowym obrazie mikroskopowym mogą być też dendrytyczną formą monokryształów glinki.

Powstawanie grup tlenkowych wtrąceń spowodowane jest periodycznym zarodkowaniem cząstek Al_2O_3 podczas odtleniania glinem kąpielii metalowej, wydzielających się w postaci zwartych warstewek cząstek w strefie początkowego kontaktu glinu z kąpielą metalową. Formowanie się grup cząstek następuje w określonych momentach i miejscach w strefie kontaktu glinu z utlenioną kąpielą metalową, wskutek występującego okresowego wzrostu przesylenia substratami tej strefy po wprowadzeniu glinu do ciekłego żelaza i utworzeniu się warstewki wtrąceń na granicy podziału odtleniacza z kąpielą metalową. Przy tym zmiany początkowego przesylenia substratami od $7,04 \cdot 10^{13}$ do $5,94 \cdot 10^{12}$ w strefie kontaktu odtleniacza z kąpielą metalową, zachodzące ze zmianą stężenia glinu od 75% do 21,8%, przy stężeniu tlenu w kąpielii metalowej równym 0,06% i zmiany tego przesylenia od $2,09 \cdot 10^{13}$ do $5,94 \cdot 10^{12}$, występujące przy stężeniu glinu od 75% do 40% w strefie kontaktu glinu z kąpielą metalową, przy stężeniu tlenu równym 0,04% w kąpielii metalowej nie mają wpływu na moment i miejsce pojawiania się maksimum przesylenia po wprowadzeniu odtleniacza do utlenionego żelaza. Jednosekundowy okres osiągnięcia maksimum przesylenia utrzymuje się w zakresie blisko dwunastokrotnej (równiej 11,85) zmiany początkowego przesylenia substratami (od $7,04 \cdot 10^{13}$ do $5,94 \cdot 10^{12}$) przy grubości utworzonej warstewki wtrąceń rzędu 0,01 cm w miejscu kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem.

Znaczne zmiany stężenia glinu w zakresie od 75% do 10% oraz zmiany stężenia tlenu w odtlenianej kąpielii w zakresie od 0,06% do 0,02% zmieniają początkowe przesylenie od wartości $7,04 \cdot 10^{13}$ do wartości $4,64 \cdot 10^{10}$, doprowadzają do zmiany momentów i miejsc pojawiania się maksimum przesylenia. Zmiany te są wyraźne ze wzrostem grubości warstewki wtrąceń (x_0), utworzonej na początkowej powierzchni podziału między odtleniaczem a ciekłym metalem. Obserwuje się je zwłaszcza przy grubości warstewek wtrąceń rzędu 0,02 cm, wydzielonych w miejscu kontaktu odtleniacza z utlenioną kąpielą metalową.

W świetle otrzymanych wyników badań procesu przesycaenia substratami odtlenianej gliną kąpielą metalową budzić może zastrzeżenie pogląd reprezentowany przez Bogdandego, Mayera i Stranskięgo [41], iż stężenie glinu (rzędu 100% do 10%) w odtleniaczu wprowadzanym do utlenionego żelaza oraz stężenie w nim tlenu przed odtlenieniem nie wpływa na moment i miejsce pojawienia się warstewki utworzonych wtrąceń od początkowej powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem.

Zwiększenie grubości utworzonej warstewki wtrąceń na powierzchni kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem, przy stałym początkowym przesycaeniu, wydłuża okres potrzebny do osiągnięcia maksimum przesycaenia, doprowadzającego do wydzielania się trwałych zarodków wtrąceń glinowych. Dwukrotne zwiększenie grubości warstewki wydzielających się cząstek tlenkowych w miejscu kontaktu odtleniacza z kąpielą metalową - z 0,01 cm do 0,02 cm - przy stałej wartości początkowego przesycaenia w zakresie od $6,13 \cdot 10^{13}$ do $5,94 \cdot 10^{12}$, wydłuża czterokrotnie okres dyfuzji reagentów bez zmiany momentu i miejsca pojawiania się pierwszego maksimum przesycaenia, przy zmianach początkowego przesycaenia w podanym zakresie jego wartości. Zmiana grubości warstewki wydzielonych wtrąceń na powierzchni kontaktu odtleniacza z kąpielą metalową wpływa też znacznie wyraźniej na częstość periodycznego zarodkowania niż zmiana początkowego przesycaenia substratami.

Zmniejszenie początkowego przesycaenia w strefie kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem zmniejsza częstość periodycznego zarodkowania tlenkowych wtrąceń w dwuminutowym okresie przebiegu tego procesu. Ponad trzykrotne zmniejszenie początkowego przesycaenia: z $3,13 \cdot 10^{13}$ do $9,27 \cdot 10^{12}$ (tablica 6 i 7) lub z $1,16 \cdot 10^{12}$ do $3,71 \cdot 10^{11}$ (tablica 11 i 16) przy określonych grubościach warstewek wydzielających się wtrąceń, rzędu 0,01 cm lub 0,02 cm, zmniejsza 1,1-1,25-krotnie (o 10% do 25%) liczebność pojawiających się maksimum przesycaenia.

Osiągane wartości maksimum przesycaenia substratami wyznaczają zarówno częstości zarodkowania i liczebności powstających zarodków wtrąceń tlenkowych w jednostce czasu, a więc i liczebności cząstek w formujących się warstewkach wtrąceń, jak i krytyczne wielkości zarodków wtrąceń Al_2O_3 . Z chwilą osiągnięcia maksimum przesycaenia substratami wydziela się od $1,10 \cdot 10^6$ (tabl. 20) do $6,59 \cdot 10^{13}$ (tabl. 18) sztuk zarodkujących wtrąceń o wielkości krytycznej w 1 cm^3 strefy kontaktu odtleniacza z ciekłym żelazem.

Otrzymywana krytyczna wielkość zarodków ulega małym zmianom ze zmianą przesycaenia. Promień zarodków wtrąceń o wielkości krytycznej, określany wartością pojawiającego się maksimum przesycaenia, przy stałej temperaturze kąpielą metalową, stałym napięciu międzyfazowym ciekły metal - wtrącenie Al_2O_3 , przy stałej objętości molowej zarodkującej fazy, wynosi od $3,74 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$ (tabl. 18) do $4,43 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$ (tabl. 19, 20, 23-26, 28) a więc ulega małym zmianom w procesie periodycznego zarodkowania wtrąceń.

Dyfuzyjny wzrost zarodków wtrąceń w skupiskach, regulowany ich liczbą oraz stężeniem tlenu w kąpielu metalowej przed odtlenieniem jej glinem i stężeniem tlenu w obszarze wydzielających się zarodków doprowadza do ich wzrostu do wielkości $2 r_0$ rzędu $0,040 \mu\text{m} \div 15,598 \mu\text{m}$ (tabl. 18 i 24). Przy tym wielkość rozrośniętych zarodków wtrąceń zależy przede wszystkim od liczebności utworzonych zarodków, a w mniejszym stopniu od początkowego stężenia tlenu w kąpielu metalowej przed odtlenieniem. Objętość i masa wydzielonych wtrąceń nie zależą od początkowego przesylenia substratami ciekłego metalu przy stałym stężeniu tlenu w kąpielu metalowej przed odtlenieniem, a więc stężenie odtleniacza w przypowierzchniowej warstwie obszaru jego kontaktu z odtlenianą kąpielą metalową nie ma widocznego wpływu w zakresie analizowanych stężeń glinu od 50% do 10% w tej warstwie na objętość i na masę wydzielających się wtrąceń tlenkowych (tabl. 30). Wielkości te zależą od początkowego przesylenia, wyznaczanego przez początkowe stężenie tlenu w odtlenianej kąpielu metalowej. Zmniejszenie stężenia tlenu w kąpielu metalowej przed odtlenieniem jej glinem zmniejsza objętość, a więc i masę utworzonych wtrąceń tlenkowych w efekcie zarodkowania i dyfuzyjnego wzrostu wtrąceń podczas odtleniania glinem ciekłego żelaza. Tak więc utrzymywanie w kąpielu metalowej stałego i małego stężenia tlenu, rzędu 0,02% masy metalu, ogranicza wyraźnie objętość, a więc i masę powstających wtrąceń tlenkowych. Możliwe to jest poprzez wstępne odtlenienie ciekłego metalu dodatkiem krzemu, wprowadzonym w ilości 0,02% masy metalu przed odtlenieniem końcowym glinem niskowęglowych gatunków stali lub poprzez wstępną reakcję odtleniania węglem kąpielu metalowej przy obniżonym ciśnieniu.

Dyfuzyjny wzrost tlenkowych cząstek przebiega szybko i maksymalne wielkości cząstek rzędu $15,6 \mu\text{m}$ w występujących grupach wtrąceń osiąga się już po upływie 2,2 sekund od momentu wydzielania się trwałych zarodków wtrąceń. Okres ten nie limituje więc okresu odtleniania glinem kąpielu metalowej.

Utworzone podczas periodycznego zarodkowania i dyfuzyjnego wzrostu cząstek grupy wtrąceń Al_2O_3 nie mogą być samorzutnie usuwane z kąpielu metalowej, gdyż gęstości utworzonych skupisk wynoszące $6,99 \text{ g/cm}^3 - 6998 \text{ g/cm}^3$ są tego samego rzędu co gęstość odtlenianego żelaza. Do usuwania wymienionych agregatów niezbędne są więc procesy pozapiecowej obróbki rafinacyjnej, takie jak np. rafinacja ciekłego metalu gazem objętym metodą CAB, rafinacja kąpielu metalowej metodą wdmuchiwania sproszkowanych substancji lub rafinacja stali w warunkach obniżonego ciśnienia metodą VAD.

Przedstawiony obraz powstawania skupisk wtrąceń jest obrazem statycznym. Nie uwzględniono w nim ruchu metalu w mikroobszarze kontaktu odtleniacza z ciekłym metalem ze względu na trudności w obserwacji ruchu reagentów w tej strefie i procesu zarodkowania oraz wzrostu występujących grupowo cząstek tlenku glinu, doprowadzającego do powstawania agregatów wtrąceń tlenkowych.

7. WNIOSKI

1. Skupiska wtrąceń tlenku glinu występują w niskowęglowych gatunkach stali odtlenianych glinem, wprowadzanym w ilości 0,1%-0,2% masy metalu do utlenionej kąpielii metalowej.

2. Mikroskopowe badania postaci wtrąceń w skupiskach i analiza objętościowego wzrostu utworzonych zarodków wtrąceń pozwalają wnioskować, że w skupiskach występują głównie cząstki wtrąceń o kształcie kulistym lub zbliżonym do kulistego, lecz spotykane są również nieregularne postaci wtrąceń. Skupiska o małych wymiarach mogą być również dendrytyczną formą monokryształów tlenku glinu.

3. Powstawanie grup tlenkowych wtrąceń spowodowane jest periodycznym zarodkowaniem i następnym rozrostem cząstek tlenku glinu wydzielających się podczas odtleniania w postaci zwartych warstewek w strefie początkowego kontaktu glinu z kąpielą metalową wskutek periodycznego przesylenia substratami tej strefy.

4. Zmienność lokalnego przesylenia kąpielii metalowej względem reakcji odtleniania przy stałej temperaturze zależy od położenia miejsca przesylenia, od miejsca początkowego kontaktu odtleniacza z kąpielą metalową oraz od czasu. Obraz ten jest prawidłowy dla kąpielii metalowej nie wykazującej ruchów i może być traktowany jako wyjście stadium do interpretacji mechanizmu powstawania skupisk wtrąceń tlenku glinu.

5. W przypadku występowania ruchów ciekłego metalu przedstawiona przez autora hipoteza i rozwinięty mechanizm powstawania skupisk nie przedstawia zjawiska w skali makro i odnosi się do objętości metalu mniejszych aniżeli najmniejsza objętość zawiorań.

6. Utrzymywanie w kąpielii metalowej stałego i małego stężenia tlenu przed odtlenieniem jej glinem (rzędu 0,02% i mniejszego) ogranicza objętość i masę utworzonych grup wtrąceń tlenku glinu, a więc zmniejsza zanieczyszczenie ciekłego metalu tymi wtręczeniami. Wymaga to wstępnego odtleniania kąpielii metalowej niskowęglowych gatunków stali np. dodatkiem 45% żelazokrzemu w celu zmniejszenia stężenia tlenu w ciekłym metalu przed odtlenianiem go glinem lub poprzez wstępne odtlenienie kąpielii metalowej węglem przy obniżonym ciśnieniu.

7. Utworzone podczas periodycznego zarodkowania i dyfuzyjnego wzrostu cząstek grupy wtrąceń tlenku glinu nie mogą być samorzutnie usuwane z ciekłego metalu przy ich gęstościach pozornych tego samego rzędu co gęstość odtlenianego żelaza. Do usuwania skupisk wtrąceń tlenku glinu

niezbędne więc są procesy pozapiecовой obróbki rafinacyjnej, umożliwiające zmniejszenie liczebności utworzonych grup cząstek tlenku glinu w rafinowanej kąpiel metalowej.

8. LITERATURA

- [1] Majewski Z.: Wpływ odtleniania wstępnego na występowanie wtrąceń niemetalicznych w niestarczającej się stali głębokotłocznej. ACH, Kraków 1968.
- [2] Majewski Z. et alia: Wpływ warunków metalurgicznych prowadzenia wytopów i odlewania stali na powstawanie rozwarstwień w stalach głębokotłocznych. Sprawozdanie IMŻ nr 1512, Gliwice 1967.12.22 (nie publikowane).
- [3] Cias W.: Przyczyny warstwienia się blach kotłowych. Sprawozdanie IMŻ nr 531/55, Gliwice 1955 (nie publikowane).
- [4] Leach I.C.C.: w zbiorze "Clean steel", OMBKE, Balatonfuered, cz. 2, 1970.
- [5] Lunner I.E.: w zbiorze "Clean steel" OMBKE, Balatonfuered, cz. 2, 1970.
- [6] Majewski Z.: w zbiorze "Production and application of clean steels", Iron and Steel Institute, London 1972, 68-73.
- [7] Steiner A.: Wpływ charakteru wtrąceń tlenkowych na korozyjną podatność stali kwasoodpornych. Referaty z konferencji nt. "Stale o podwyższonej czystości", Jaszowiec 1972.11. 22-24.
- [8] Kienow S., Breitel K.P., Heinemann K.: Stahl und Eisen, 76 (1956), 1416-1426.
- [9] Speith K.G., Ende H., Seelisch H.J.: Stahl und Eisen, 76 (1956), 1426-1441.
- [10] Mchedlishwili W.A., Samarin A.M.: Izwiestija A.N., O.T.N. nr 3, (1956), 106-110.
- [11] Kalinnikow E.S., Samarin A.M.: w zbiorze "Sesija A.N. SSSR po mirnomu ispolzowaniju atomnoj energii" A.N. SSSR, Moskwa 1955, 2-27.
- [12] Treppschuh H., Pacholy E., Sauerwein K., Schroeter R.: Stahl und Eisen 80 (1960), 878-882.
- [13] Skriębcow A.M., Kostjuk W.A.: Stal, 22 (1962), 415-417.
- [14] Labusca E., Alecu M., Mirion J.: Revue Roumaine de Metallurgie, 8 (1963), 67-77.
- [15] Bojarski Z., Majewski Z. et alia: Prace Instytutów Hutniczych, 15 (1963), 67-77.
- [16] Bridge F.D.: Steel Times, 188 (1964), 118-125.
- [17] Proepstl G.H.: Stahl und Eisen, 80 (1960), 863-877.
- [18] Dalecki W.: Wykorzystanie metod techniki jądrowej do określenia pochodzenia wtrąceń niemetalicznych w stali, Referaty z konferencji nt. "Stale o podwyższonej czystości", Jaszowiec 1972. 11. 22-24.
- [19] Zeder H., Poetze L.: Berg und Huettenmaennische Monatshefte, 125 (1980), 1-5.
- [20] Gnuczew S.M., Kuklew W.G.: w zbiorze "Sesija A.N. SSSR po mirnomu ispolzowaniju atomnoj energii", A.N. SSSR, Moskwa 1955, 69-77.
- [21] Ploekinger E.: Stahl und Eisen, 76 (1956), 810-824.

- [22] Ploeckinger E.: Berg - und Huetttenmaennische Monatshefte, 102 (1957), 227-283.
- [23] Ploeckinger E., Roseger R.: Stahl und Eisen, 77 (1957), 701-714.
- [24] Mueller C.A., Ploeckinger E.: Radex Rundschau, nr 5-6 (1957), 738-753.
- [25] Ploeckinger E., Randak A.: Radex Rundschau, nr 5-6 (1957), 754-768.
- [26] Ploeckinger E., Roseger R.: Stahl und Eisen, 77 (1957), 798-804.
- [27] Roseger R.: Radex Rundschau, nr 6 (1958), 292-305.
- [28] Wahlster M., Ploeckinger E.: Technische Mitteilungen Krupp, 18 (1960), 64-80.
- [29] Duderstadt G.C., Weller R.W.: Journal of Metals, 18 (1966), 714-718.
- [30] Whitmore B.C.: Iron and Steelmaker, 5, nr 10 (1978), 34-38.
- [31] Knueppel H., Brotzmann K., Foerster N.W.: Stahl und Eisen, 85 (1965), 675-688.
- [32] Boehnke K., Fleischer H.J.: Stahl und Eisen, 97 (1977), 393-407.
- [33] Boehnke K., Schulz E., et alia: Radex Rundschau, nr 12 (1981) 407-415.
- [34] Schoeberl A., Holzgruber W.: Radex Rundschau, nr 2 (1969), 501-509.
- [35] Mamro K.: Hutnik, 47 (1980), 1B-13B.
- [36] Brabbie V., Kawakami M., Eketorp S.: Scandinavian Journal of Metallurgy, 4 (1975), 273-283.
- [37] Winograd M.J., Gromowa G.P.: Wkluczenia w legirowanych staljach i splawach, Metalurgia, Moskwa 1972.
- [38] Szulte J.A.: Niemetaliczeskije wkluczenia w elektrostali, Metalurgia, Moskwa 1964.
- [39] Spies H.J.: Powiedienije niemetaliczeskich wkluczenij w stali pri kristalizacii i dieformacii (tłumaczenie z niemieckiego). Metalurgia, Moskwa 1971.
- [40] Ryś J.: Metalografia ilościowa. AGH, Kraków 1983.
- [41] Bogdandy L., Mayer W., Stranski I.N.: Archiv fuer das Eisenhuetttenwesen 34 (1963), 235-241.
- [42] Konowałow W.J., Łapickij W.J., et alia: Izwiestija Wysszych Uczebnych Zawiedienij, Czornaja Metalurgia 6, nr 10 (1963), 37-42.
- [43] Bruch J., Grisar M., Mueller E.: Archiv fuer das Eisenhuetttenwesen, 36 (1965), 799-807.
- [44] Straube H., Kuehnelt G., Ploeckinger E.: Archiv fuer das Eisenhuetttenwesen, 38 (1967), 509-518.
- [45] Ploeckinger E., Holzgruber W., Kuehnelt G.: Radex Rundschau, nr 2 (1969), 508-515.
- [46] Kitagawa Y., Sato S., et alia: Tetsu - to - Hagane, 50 (1964), 475.
- [47] Nakagawa Y., Momose A.: Tetsu - to - Hagane, 52 (1966), 428.
- [48] Farrell W., Bilek P.J., Hilty D.C.: w zbiorze "Electric Furnace Proceedings", AIME, New York, 28 (1970), 64-86.
- [49] Hilty D.C., Farrell J.W.: Iron and Steelmaker, 2, nr 6 (1975), 20-27.
- [50] Majewski Z.: "II Simpozij Ljubljana - Gliwice" Metalurški Inštitut, Ljubljana 1967, 146-180.
- [51] Natkaniec J., Majewski Z., w zbiorze "Równowaga i kinetyka reakcji metalurgicznych", PAN, Kraków 1974, 49-76.
- [52] Majewski Z., Ryś J.: Prace Komisji Metalurgiczno-Odlewniczej, PAN, Metalurgia (1970), 47-82.

- [53] Ploeckinger E., Wahlster M.: Stahl und Eisen, 80 (1960), 659-669.
- [54] Asano K., Nakano T.: Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 12 (1972), 343-349.
- [55] Ooi H., Sekine T., Kasai G.: Transactions of the Iron Steel Institute of Japan, 15 (1975), 371-379.
- [56] Gattelier C. et alia: Circulaire d Informations Techniques 34 (1977) 393-411.
- [57] Gattelier C., Olette M.: w zbiorze "Scaninject II" 2 - nd International Conference on Injection Metallurgy, Lulea, 1980, June 12-13.
- [58] Gawor J., Piłonka K., Malec M.: Przeprowadzenie badań makro- i mikrostruktury na próbkach pobranych z odkuwek przeznaczonych dla energetyki jądrowej. Sprawozdanie IMZ nr N-3505, Gliwice 1979.02.15 (nie publikowane).
- [59] Torsell K., Olette M.: Revue de Metallurgie, 66 (1969), 813-822.
- [60] Foerster E., Richter H.: Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 39 (1968), 595-604.
- [61] Steinmetz E., Lindenberg H.U.: Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 47 (1976), 199-204.
- [62] Steinmetz E., Linderberg A.U., Moersdorf W., Hammerschmid P.: Archiv fuer das Eisenhuettenwesen 48 (1977), 569-574.
- [63] Steinmetz E., et alia: Stahl und Eisen 97 (1977), 1154-1159.
- [64] Anioła-Kusiak A., Mamro K. et alia: Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo 344 nr 48 (1973), 75-94.
- [65] Poetschke J.: Metall, 26 (1970), 123-130.
- [66] Poetschke J., Froberg M.H.: Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 41 (1970), 723-729.
- [67] Hilty D.S., Popp V.T.: w zbiorze "Electric Furnace Proceedings", AIME, New York 1969, 52-56.
- [68] Mamro K. et alia: Tworzenie się tlenków i siarczków w stali w czasie krzepnięcia. Referaty z konferencji nt. "Stale o podwyższonej czystości", Jaszowiec 1972.11.22-24.
- [69] Rohde L.E., Choudhury A., Wahlster M.: Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 42 (1971), 165-174.
- [70] Majewski Z.: Opracowanie metody odtleniania stali odpornej na korozję z molibdenem, zmniejszającej zawartość wtrąceń niemetalicznych. Sprawozdanie IMZ nr 1066, Gliwice 1973, 12.12 (nie publikowane).
- [71] Kundu A.L., Gupt K.M., Krishna Rao P.: w zbiorze "Steelmaking Proceedings" AIME, Pittsburgh, 1982, 141-150.
- [72] Turkdogan E.T.: Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 54 (1983) 1-10.
- [73] Turnbull D., Fischer J.C.: Journal of Chemical Physics, 17 (1949), 71-73.
- [74] Turpin M.L., Elliot J.F.: Journal of the Iron and Steel Institute, 204 (1966), 217-225.
- [75] Turkdogan E.T.: Journal of the Iron and Steel Institute, 204 (1966), 914-919.
- [76] Mamro K.: Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo, 330, nr 25 (1972), 33-43.
- [77] Froberg M.G., Poetschke J.: Schweizer Archiv, 34 (1968), 318-323.
- [78] Mamro K.: Odtlenianie stali, Śląsk, Katowice 1976.
- [79] Samsonow G.W. et alia: Fiziko-chimiczeskoje swojstwa okisłow, Metalurgija, Moskwa 1969.

- [80] Szulc H.: Badania nad wpływem technologii odtleniania stali na rodzaj, ilość, wielkość i rozmieszczenie wtrąceń niemetalicznych w dużych wlewkach kuziennych. Politechnika Śląska, Katowice 1974, (praca doktorska).
- [81] Foerster E., Richter H.: Radex Rundschau, nr 2 (1969), 518-523.

SKUPISKA WTRĄCEŃ TLENKOWYCH W NISKOWĘGLOWYCH
USPOKOJONYCH GLINEM GATUNKACH STALI

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

W pracy przedstawiono wady wyrobów z uspokojonej stali głębokotłocznej, spowodowane skupiskami wtrąceń tlenkowych. Zdefiniowano pojęcie "skupiska" i "metalurgicznej czystości stali", omówiono sposoby oceny zanieczyszczenia stali wtrąceniami tlenkowymi oraz ujawnienia w płaskich wyrobach wtrąceń makroskopowych, będących skupiskami cząstek tlenków. Przeanalizowano teorie procesu powstawania zbiorów wtrąceń i opierając się na modelu periodycznego zarodkowania i dyfuzyjnego wzrostu mikroziarn tlenku glinu, metodą teoretycznego eksperymentu zbadano przebieg powstawania skupisk tlenkowych cząstek podczas odtleniania glinem ciekłego żelaza, reprezentatywnego wzorca stali głębokotłocznej. Określono momenty i miejsca wydzielania się tlenkowych mikroziarn w strefie początkowego kontaktu glinu z kąpielą metalową w zależności od początkowego przesycenia substratami w tej strefie i od grubości warstewki wydzielanych wtrąceń na początkowej powierzchni kontaktu odtleniacz-utleniona kąpiel metalowa oraz wpływ zmiany początkowego przesycenia kąpeli metalowej substratami na częstość periodycznego zarodkowania tlenkowych wtrąceń. Ustalono liczebności pojawiających się zarodków wtrąceń w zależności od osiągniętych wartości maksimum przesycenia substratami, krytyczne wielkości powstających zarodków wtrąceń, wielkości rozrośniętych dyfuzyjnie cząstek Al_2O_3 i gęstości utworzonych skupisk. Stwierdzono, że powstanie skupiska nie wpływają z kąpeli metalowej i do usuwania tlenkowych agregatów z ciekłego metalu niezbędne są procesy pozapiecowej obróbki rafinacyjnej, umożliwiające eliminację grup tlenkowych cząstek z kąpeli metalowej.

СКОПЛЕНИЯ ОКИСНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ РАСКИСЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ
МАРКАХ СТАЛИ

Р е з ю м е

В работе представлены дефекты изделий, изготовленных из спокойной стали для глубокой вытяжки, вызваны скоплениями окисных включений. Дана дефиниция "скопления" и "металлургической чистоты стали", обсуждены способы оценки загрязнения стали окисными включениями, а также способы выявления в плоских изделиях макроскопических включений, которые являются скоплениями частиц окислов. Проанализировано теории процесса зарождения скоплений включений и опираясь на модель периодического зародышеобразования и диффузионного роста глиноземистых микрозерен, методом теоретического эксперимента исследовано ход зарождения скоплений глиноземистых частиц во время раскисления алюминием жидкого железа, представляющего собой образец стали для глубокой вытяжки. Описаны моменты и места выделения глиноземистых микрозерен в зоне контакта алюминия с жидким металлом в зависимости от первоначального пересыщения субстратами в этой зоне и от толщины слоя выделяемых включений на поверхности контакта раскислитель - жидкий металл, а также влияние изменения первоначального пересыщения металлической ванны субстратами на число периодического зародышеобразования глиноземистых включений.

Установлено число появляющихся зародышей включений в зависимости от полученных значений максимумов пересыщений субстратами, критические величины возникающих зародышей включений, величины диффузионно разросшихся глиноземистых частиц и плотности образованных скоплений. Кроме того установлено, что возникшие скопления не выплывают из жидкого металла. Для удаления их необходимы процессы внепечной рафинирующей обработки, позволяющие удалить эти скопления глиноземистых частиц из металлической ванны.

CLUSTERS OF OXIDE INCLUSIONS IN LOW-CARBON KILLED BY THE MEANS
OF ALUMINIUM STEELS

S u m m a r y

The paper faces the problem of defects in hardware made of killed steel caused by the oxide inclusion clusters. The concept of "cluster" and "metalurgical purity of steel" has been defined. The means of evaluation of steel contamination with oxide inclusions have been discussed as well as the means of revealing, in flat products, macro inclusions being clusters of oxygen particles. The theories of the creation process of sets of inclusions have been analysed. The course of creation of clusters of alumina particles during deoxidation of liquified iron, representative model of deep-drawing steel, by the means of aluminium has been studied on the basis of the model of periodical nucleation and diffusive increase of alumina micro grains by the method of theoretical experiment. Moments and places of coming out of alumina micro grains in the zone of initial contact of aluminium and metal bath depending on initial supersaturation with substrates in this zone and on the thickness of layer of evolved inclusions upon the initial surface of the contact of deoxidizer-oxidized metal bath have been determined. The influence of change in metal bath initial supersaturation with substrates on the frequency of periodical nucleation of alumina inclusions have also been determined. The number of appearing nucleuses of inclusions depending on the achieved values of maximum supersaturation with substrates have been found out as well as the critical sizes of nascent nucleuses of inclusions and sizes of diffusively grown particles of alumina and the density of formed clusters. It has been found out that formed clusters don't rise from the metal bath and that ladle refining processes are necessary for the removal of alumina aggregates from liquified metal. These processes make the elimination of particles of alumina groups from the metal bath possible.