

Ryszard BENESCH, Marek JAWORSKI  
Roman KOPEĆ

Instytut Metalurgii  
Akademii Górniczo-Hutniczej

BADANIA DYFUZJI MANGANU W UKŁADZIE  $Fe-C_{nas}$  - ŻUŻEL  
TYPU WIELKOPIECOWEGO

**Streszczenie.** Omówiono proces dyfuzji manganu w układzie  $Fe-C_{nas}$  - żużel. Przedstawiono analizę teoretyczną zagadnienia oraz metodykę i wyniki badań własnych.

## 1. WPROWADZENIE

Określenie szybkości procesów metalurgicznych wymaga prowadzenia badań dotyczących kinetyki reakcji, a w szczególności ustalenia etapu limitującego przebieg procesu. W rzeczywistych procesach, przebiegających w wielkim piecu w układzie metal-żużel, etapem takim jest często dyfuzja pierwiastka lub związku w żużlu, względnie w metalu. Reakcje zachodzące pomiędzy ciekłą surówką a żużlem mają decydujący wpływ na jakość otrzymywanej surówki.

Jednym z ważnych pierwiastków wchodzących w skład surówek jest mangan. Redukcja  $MnO$  z żużla zachodzi w strefie spadków i garu wielkiego pieca, wymaga bowiem wysokiej temperatury oraz pochłania znaczne ilości ciepła. Znajomość termodynamiki i mechanizmu tego procesu (oprócz aspektu poznawczego) jest przydatna dla celów praktycznych a tym przy układaniu strefowych bilansów cieplnych wielkiego pieca oraz opracowaniu modelu matematycznego procesu wielkopicowego.

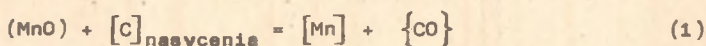
Postępująca, zwłaszcza w ostatnich latach, intensyfikacja i automatyzacja procesu wielkopicowego, w celu ustalenia modelu kinetyczno-dynamicznego [1-6], zaktywizowała studia nad kinetyką i dyfuzją manganu w ciekłym żelazie. Interpretacja i wykorzystanie wyników badań w układzie surówka-żużel wielkopicowy są trudne, gdyż obie fazy - niezależnie od reagentów - zawierają także inne składniki. Dlatego też prace badawcze prowadzone są w układach prostych  $Fe-Fe\ Mn$ ,  $FeC-FeCMn$ , a także  $FeC_{nas}$ -żużel najczęściej trój- lub czteroskładnikowy [7-14].

Autorzy cytowanych prac podali wartości współczynników dyfuzji manganu w ciekłym żelazie, posługując się odmiennymi metodami, różniącymi się za-

równomiernie metodyką prowadzenia prób, jak również sposobem określenia krzywej stężenia manganu w próbce doświadczalnej. Wyniki pomiarów trudno porównywać, gdyż jak wyjdaje się one uzależnione nie tylko od fizykochemicznego stanu układów, ale także od metodyki pomiarów i konfiguracji aparatury badawczej.

Należy się liczyć, że badania, prowadzone w układach metal-żużel dla reakcji przejścia manganu z żużla typu  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$  do stopu Fe-C nasycenia w tyglu grafitowym, nie eliminują możliwości przebiegu dodatkowych reakcji, w których reduktorem obok węgla metalu może być grafit tygla. Z uwagi na to, iż postanowiono wziąć pod uwagę jako reduktor tylko węgiel metalu, przeto aparatura winna zawierać elementy izolujące poboczną tygla od metalu i żużla. Nadto elementy te powinny być wykonane z materiałów, które nie biorą udziału w reakcji.

Biorąc powyższe pod uwagę, a także brak badań dotyczących żużli pięciokładnikowych, celem niniejszej pracy była próba określenia dla reakcji:



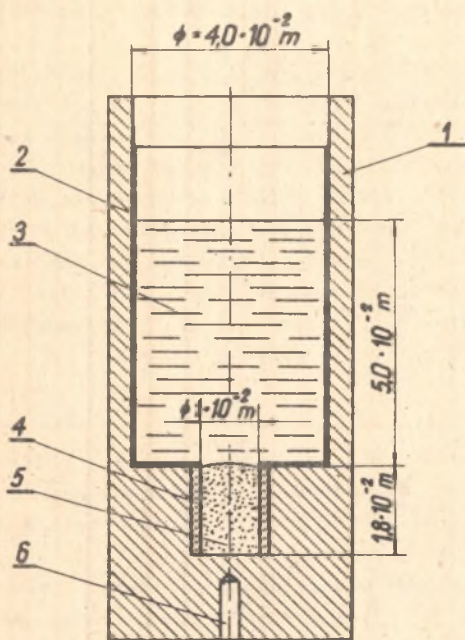
- stałych dyfuzji manganu w metalu  $D_{\text{Mn},m} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$
- oraz energii aktywnej dyfuzji manganu w metalu  $E_{D_{\text{Mn},m}} \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$  przy temperaturach 1673<sup>o</sup>K i 1723<sup>o</sup>K.

## 2. METODYKA BADAŃ

Dla zrealizowania określonego wyżej celu pracy badania prowadzono w tyglu grafitowym, pokazanym schematycznie na rysunku 1. Powierzchnie boczne żużla i metalu oddzielono od ścian tygla za pomocą odpowiednio: folii molibdenowej oraz tulejki ze stopionego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Układ taki zapewniał, że jedynym reduktorem MnO z żużla był węgiel nasycenia metalu.

Stop Fe-C<sub>nasycenia</sub> otrzymano przez nawęglanie grafitem (mączka elektrodowa 99,5% C) do etanu nasycenia przy danej temperaturze żelaza redukowanego wodorem firmy Byk-Mallinrod (99,7% Fe). Uzyskane w wyniku analizy chemicznej zawartości węgla w metalu dobrze korespondują z wartościami podanymi przez J.F. Elliotta [15].

Temperatura [ <sup>o</sup> K]	C <sub>nasycenia</sub> wg [15] [%]	C <sub>nasycenie</sub> badania własne [%]
1672	4,896	4,80
1723	5,023	4,94



Rys. 1. Schemat tygla grafitowego  
 1 - grafit, 2 - folia molibdenowa,  
 3 - żużel, 4 - tulejka z stopione-  
 go  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6 - stop  $\text{Fe-C}_{\text{nas}}$ , 6 -  
 miejsce na termoparę

Pięcioskładnikowy żużel typu wielkopiecowego otrzymano na drodze syntezy w stanie ciekłym (przy temperaturze nie przekraczającej  $1773^{\circ}\text{K}$ ) - z następujących składników:

- $\text{CaO}$  prażony cz.d.a.,
- $\text{SiO}_2$  krystaliczny, prażony cz.d.a.,
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  proszek do chromatografii firmy H. Merck,
- $\text{MgO}$  prażony cz.d.a.,
- $\text{MnO}_2$  cz.d.a.

We wszystkich badaniach używano tego samego żużla, przy czym jego średni skład chemiczny, ustalony na podstawie przemysłowych danych z wielkiego pieca produkującego żelazomangan, był następujący:

$$\text{CaO} = 35,48\%; \quad \text{SiO}_2 = 37,20\%; \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 6,84\%; \quad \text{MgO} = 4,50\%;$$

$$\text{Mn} = 15,34\%; \quad \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 0,97.$$

Właściwe pomiary przeprowadzono w piecu Tammana, w którym element grzewczy stanowiła rura grafitowa o średnicy wewnętrznej  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ [m]}$ , zaś wysokość strefy stałej temperatury wynosiła  $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ [m]}$ . Zastosowany układ dwupołożeniowej regulacji z termicznym sprzężeniem zwrotnym zapewniał



dokładność pomiarów temperatury na około  $\pm 5$  deg (dwie termopary: Pt-Rh10, Pt-Rh18).

Stop i naprowadzony nań żużel o masach odpowiednio:  $11,0 \cdot 10^{-3}$  [kg] oraz około  $15 \cdot 10^{-2}$  [kg] umieszczano wraz z tygłem (rys. 1) w szczelnie zamkniętym piecu, do którego od góry przez rurki z  $Al_2O_3$  wdmuchiwano azot. Jak już wspomniano wcześniej badania prowadzono przy temperaturach  $1673^{\circ}K$  i  $1723^{\circ}K$  w czasach: 10800, 14400, 18000, 21600, 25200, 32400 sekund, wykonując minimum po trzy serie prób. Po zakończeniu doświadczenia tygiel wyjmowano z pieca i szybko studzono w kąpielii wodnej. Otrzymane w powyższy sposób próbki metalu cięto (na elektroiskrowej obrabiarce) równolegle do granicy podziału żużel-metal na warstwy o wysokości  $3 \cdot 10^{-3}$  [m]. Następnie każda warstwa była analizowana na zawartość manganu i krzemu.

### 2.1. Wyniki badań

Wyniki analiz chemicznych na zawartość manganu w każdej warstwie metalu dla poszczególnych czasów badań przy założonych temperaturach podano w tabelach 1, 2. Analizę wykonano przy założeniu, że średnia zawartość manganu w każdej warstwie odpowiada jej środkowi.

Uzyskano sześć warstw metalu, przy czym powierzchnia metal-dno tygla grafitowego odpowiada odległości  $x = 0$  [m], a powierzchnia podziału metal-żużel odległości  $x = l = 1,8 \cdot 10^{-2}$  [m]. Zatem są to następujące warstwy (Mn - stężenie manganu w % ciężarowych):

Mn	dla	$x = 0,150 \cdot 10^{-2}$ [m]	- warstwa nr 6
Mn	dla	$x = 0,450 \cdot 10^{-2}$ [m]	- warstwa nr 5
Mn	dla	$x = 0,750 \cdot 10^{-2}$ [m]	- warstwa nr 4
Mn	dla	$x = 1,050 \cdot 10^{-2}$ [m]	- warstwa nr 3
Mn	dla	$x = 1,350 \cdot 10^{-2}$ [m]	- warstwa nr 2
Mn	dla	$x = 1,650 \cdot 10^{-2}$ [m]	- warstwa nr 1

W tabelach 1, 2 podano również wyrażone w molach stężenia manganu na odległości  $x - C_{Mn,m}^x$  [mol] dla poszczególnych warstw. Wartości  $C_{Mn,m}^x$  obliczono z zależności:

$$C_{Mn,m}^x = \frac{\frac{3F}{4} \cdot d^2 \cdot h \cdot \rho_m \cdot [Mn]}{54,938 \cdot 100 \cdot 10^{-3}}, \quad (2)$$

gdzie:

$d$  - średnica próbki [m];  $d = 1,0 \cdot 10^{-2}$  [m];

$h$  - wysokość warstwy [m];  $h = 0,3 \cdot 10^{-2}$  [m];

$\rho_m$  - gęstość stopu Fe-Mn-C<sub>nas</sub> przy danej temperaturze [kg · m<sup>-3</sup>];

Tabela 1

Zawartość manganu i współczynniki dyfuzji manganu  
w poszczególnych warstwach metalu i czasach reakcji  
przy temperaturze 1673°K

Czas [s]	Nr warstwy	Mn [% cięż.]	$C_{Mn,m}^x \cdot 10^4$ [mol]	$D_{Mn,m} \cdot 10^8$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$D_{gr,t} \cdot 10^8$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$D_{gr}^{Mn,m}$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]
10800	1	2,13	6,2694	4,259	3,838	
	2	1,90	5,5925	3,857		
	3	1,72	5,0626	4,159		
	4	1,45	4,2679	3,467		
	5	1,37	4,8325	3,578		
	6	1,35	3,9736	3,707		
14400	1	2,85	8,3887	3,395	3,407	
	2	2,57	7,5645	3,134		
	3	2,37	6,9759	3,494		
	4	2,11	6,2106	3,111		
	5	2,14	6,2989	3,651		
	6	2,09	6,1517	3,657		
18000	1	3,57	10,5079	2,822	2,836	
	2	3,24	9,5366	2,639		
	3	3,05	8,9774	3,139		
	4	2,84	8,3593	3,036		
	5	2,56	7,5321	2,641		
	6	2,53	7,4468	2,730		
21600	1	4,37	12,8627	3,758	3,101	
	2	4,06	11,9502	3,033		
	3	3,73	10,9788	2,849		
	4	3,57	10,5079	2,964		
	5	3,44	10,1253	2,956		
	6	3,41	10,0370	3,046		
25200	1	5,14	15,0996	3,970	3,720	
	2	4,85	14,2755	3,308		
	3	4,71	13,8634	4,016		
	4	4,52	13,3042	3,749		
	5	4,46	13,1276	3,749		
	6	4,26	12,5389	3,341		
32400	1	6,66	19,6030	4,879	3,624	
	2	6,36	18,7200	3,351		
	3	6,08	17,8959	3,233		
	4	5,99	17,6310	3,583		
	5	5,81	17,1012	3,303		
	6	5,78	17,0129	3,393		

(3,421 ± 0,387) · 10<sup>-8</sup>

Tabela 2

Zawartość manganu i współczynniki dyfuzji manganu  
w poszczególnych warstwach metalu i czasach reakcji,  
przy temperaturze 1723°K

Czas [s]	Nr warstwy	Mn [% cięż.]	$C_{Mn,m}^x \cdot 10^4$ [mol]	$D_{Mn,m} \cdot 10^8$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}_{Mn,m}^{s,t} \cdot 10^8$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}_{Mn,m}^{s,t}$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]
10800	1	2,66	7,7842	2,983	3,287	
	2	2,32	6,7869	3,332		
	3	2,00	5,8508	3,233		
	4	1,86	5,4412	3,491		
	5	1,76	5,1487	3,589		
	6	1,50	4,3881	3,092		
14400	1	3,68	10,7654	3,891	3,963	
	2	3,28	9,6245	3,347		
	3	3,13	9,1565	3,937		
	4	3,07	8,9809	4,555		
	5	2,85	8,3374	4,039		
	6	2,78	8,1326	4,000		
18000	1	4,68	13,6908	4,835	3,911	
	2	4,25	12,4329	3,348		
	3	4,01	11,7308	3,546		
	4	3,89	11,3798	3,865		
	5	3,79	11,0822	3,934		
	6	3,71	10,8531	3,879		
21600	1	5,62	16,4407	3,998	3,648	
	2	5,26	15,3876	3,559		
	3	5,02	14,6855	3,738		
	4	4,80	14,0419	3,638		
	5	4,71	13,7786	3,774		
	6	4,43	12,9595	3,178		
25200	1	6,56	19,1906	3,566	2,938	
	2	6,23	18,2552	3,678		
	3	5,69	16,6455	2,709		
	4	5,37	15,7093	2,598		
	5	5,14	15,0365	2,527		
	6	5,06	14,8025	2,550		
32400	1	8,53	24,9536	4,488	4,124	
	2	8,19	23,9589	3,841		
	3	8,06	23,5786	4,584		
	4	7,81	22,8473	4,127		
	5	7,65	22,3792	3,938		
	6	7,54	22,0574	3,765		

(3,645 ± 0,459) · 10<sup>-8</sup>



$[Mn]$  - stężenie manganu na odległość  $x$  [% ciężarowy];

54,938 - ciężar atomowy manganu.

Z uwagi na brak dostępnych danych oraz zważywszy bardzo bliskie sąsiedztwo żelaza i manganu w układzie periodycznym, a także prawie tak sam ich ciężar atomowy, można według W. Pattersona [16] w stopach Fe-Mn-C<sub>nas</sub>, bez większego błędu, zastąpić mangan żelazem. Do obliczeń przyjęto zatem za L.D. Lucasem [17, 18] dla temperatur stosowanych w badaniach gęstości stopu Fe-C<sub>nas</sub> - wynoszące odpowiednio (stężenie C = 5,0%):

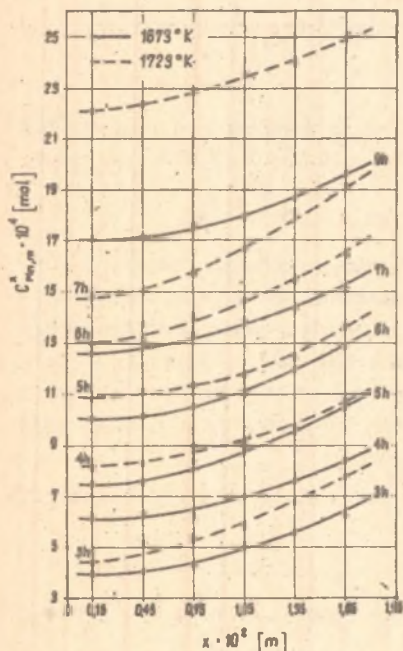
$$1673^{\circ}K - \varrho_m = 6,863 \cdot 10^3 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{]},$$

$$1723^{\circ}K - \varrho_m = 6,821 \cdot 10^3 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{]}.$$

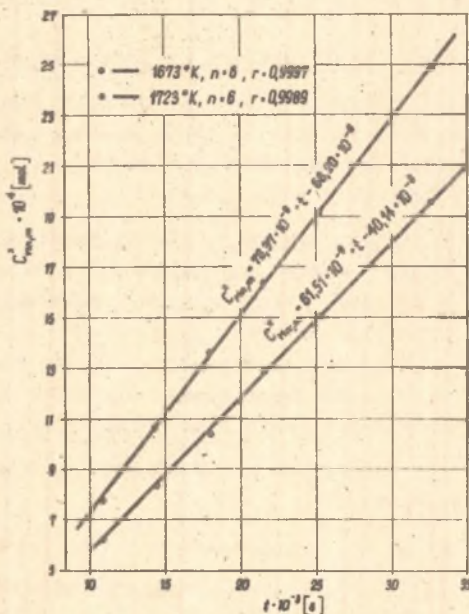
Po uwzględnieniu znanych wartości, zależność (2) przyjmuje postać:

$$C_{Mn,m}^x = 42,888 \cdot 10^{-9} \cdot \varrho_m \cdot [Mn]. \quad (2.1)$$

Uzyskany gradient stężenia manganu wzdłuż wysokości próbki przedstawiono na rysunku 2. Wynika z niego, iż dla różnych czasów reakcji przy sta-



Rys. 2. Gradient stężenia manganu w metalu  $C_{Mn,m}^x$  [mol] na odległości  $x$  [m] od powierzchni fazowej metal-żeluzel ( $X = 1$ ) od powierzchni metal-dno tygla grafitowego ( $X = 0$ )



Rys. 3. Zależność stężenia molowego manganu w warstwie powierzchniowej ( $X = 1,65 \cdot 10^{-2}$  [m]) od czasu trwania reakcji

łej temperaturze krzywe wykazują jednakowy charakter i są w przybliżeniu równoległe.

Ponadto stwierdzono również prostoliniową zależność stężenia manganu  $C_{Mn,m}^x$  w powierzchniowej warstwie stopu (dla  $x = 1,65 \cdot 10^{-2}$  m) od czasu trwania reakcji przy stałych temperaturach. Wyniki przedstawiono w układzie współrzędnych:

$$C_{Mn,m}^x (x = 1,65 \cdot 10^{-2} \text{ m}) = f(t)$$

w formie graficznej na rysunku 3. Współczynniki kierunkowe prostych, odpowiadające stałym szybkości zmian stężenia manganu w warstwie powierzchniowej, otrzymane w wyniku przeprowadzonej analizy korelacyjnej metodą najmniejszych kwadratów wynoszą odpowiednio:

Temperatura [°K]	Stała szybkości zmian stężenia manganu w warstwie powierzchniowej $k$ [mol · s <sup>-1</sup> ]
1673	$61,51 \cdot 10^{-9}$
1723	$78,37 \cdot 10^{-9}$

## 2.2. Stała dyfuzji manganu w metalu $D_{Mn,m}$

Przedstawione badania wykazały spadek stężenia manganu w metalu wzdłuż wysokości próbki, a także liniową zależność stężenia manganu w warstwie powierzchniowej stopu od czasu.

Zachowane przy tym warunki brzegowe, tzn.:

- jednakowe stężenie początkowe manganu w metalu = 0 [%],
- liniowy wzrost stężenia manganu w warstwie powierzchniowej z czasem,
- stała temperatura wzdłuż wysokości próbki w trakcie pomiaru, są nieomal identyczne z tymi, dla których E.D. Williamsen i L.H. Adams [18] podali przybliżone rozwiązanie II prawa Ficka. Można je zatem przyjąć za odpowiednie do zastosowania dla jednokierunkowej dyfuzji manganu między dwiema płaszczyznami o ograniczonych krawędziach.

Stosowanie do oznaczeń używanych w niniejszej pracy II prawo Ficka można zapisać:

$$\frac{\partial C_{Mn,m}^x}{\partial t} = D_{Mn,m} \cdot \frac{\partial^2 C_{Mn,m}^x}{\partial x^2} \quad (3)$$

Należy więc znaleźć funkcję  $\hat{C}_{Mn,m}^x = f(t, x)$ , która spełni równanie (3) dla warunków brzegowych:

$$C_{Mn,m}^x = 0 \quad \text{dla} \quad 0 < x < l \quad \text{gdy} \quad t = 0 \quad (4)$$



oraz

$$C_{Mn,m}^x = k \cdot t \quad \text{dla } x = 1 \quad \text{gdy } t > 0. \quad (5)$$

Podane przez autorów pracy [18] rozwiązanie równania (3), spełniające warunki (4) i (5), jest następujące:

$$C_{Mn,m}^x = k \cdot t - \frac{k}{2 \cdot D_{Mn,m}} \cdot (1^2 - x^2) + \\ + \frac{2 \cdot k \cdot 1^2}{D_{Mn,m}} \cdot \sum_{M=1}^{M=\infty} \frac{\cos \frac{(2M-1) \cdot \pi \cdot x}{2}}{\left[ \frac{(2M-1) \cdot \pi}{2} \right]^3 \cdot (-1)^{M+1}} \\ \cdot \exp \left[ \frac{-(2M-1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t \cdot D_{Mn,m}}{4 \cdot 1^2} \right], \quad (6)$$

gdzie:

$D_{Mn,m}$  - stała dyfuzji manganu w metalu,  $[m^2 \cdot s^{-1}]$ ,

$M$  - ilość wyrazów sumy szeregu.

Dla długich czasów reakcji (badania prowadzono dla 10800 s. i powyżej) czynnik eksponencjalny w wyrażeniu (6) dąży do zera i w związku z tym w pierwszej fazie obliczeń pominięto sumę szeregu w równaniu (6), a stałe dyfuzji obliczono z zależności:

$$C_{Mn,m}^x = k \cdot t - \frac{k \cdot (1^2 - x^2)}{2 D_{Mn,m}}. \quad (7)$$

W układzie współrzędnych  $C_{Mn,m}^x = f[-(1^2 - x^2)]$  wyrażenie (7) przedstawia linię prostą, której współczynnik kierunkowy jest równy  $\frac{k}{2 D_{Mn,m}}$ , a rzędna punktu przecięcia się prostej z osią  $C_{Mn,m}^x$  wynosi  $k \cdot t$  (rys.4). Wynika z niego, że nachylenia prostych dla różnych czasów przy stałej temperaturze nie wykazują systematycznych zmian w miarę wzrostu czasu reakcji. Stanowi to zatem potwierdzenie słuszności przyjętego założenia niez-

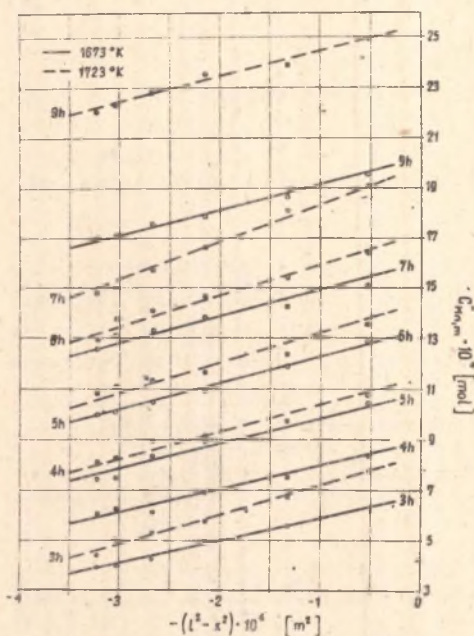


Fig. 4. Graficzne przedstawienie zależności (7) dla poszczególnych temperatur i czasów reakcji

Uzyskane wartości stałych dyfuzji manganu w stopie Fe-C<sub>nas</sub> - obliczone z równania (7) - zostały podstawione do wyrażenia (6), które po rozwiązaniu na  $C_{Mn,m}^x$  mogło ustalić wpływ sumy wyrazów szeregu na otrzymane z badań wielkości  $C_{Mn,m}^x$  na odległości  $x$ . Przeprowadzone obliczenia wykazały, że jedynie wartości pierwszego wyrazu sumy szeregu (dla  $M = 1$  w równaniu (6)) wpływają na  $C_{Mn,m}^x$ , a co ze tym idzie mogą rzutować na wielkość stałej dyfuzji manganu w metalu. Wpływ ten nie jest jednak duży i wynosi średnio 3-5%. Wartości dalszych wyrazów sumy szeregu - począwszy od drugiego - nie mają już żadnego istotnego wpływu na wielkości  $C_{Mn,m}^x$ . Przyjęto zatem, że obliczone wartości w zależności (7) stałych dyfuzji są wystarczające dla oceny przebiegu dyfuzji manganu w metalu, tym bardziej, iż określone błędy przy stałych temperaturach z przebiegu dyfuzji w poszczególnych czasach reakcji są rzędu  $\pm 12\%$ .

Wykorzystując zależność dyfuzji od temperatury w postaci równania Arrheniusa:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT) \quad (8)$$

leżności stałej dyfuzji od stężeniu lub też zmiana  $D_{Mn,m}$  ze składem zawiera się w granicach błędu doświadczalnego.

Obliczone w powyższy sposób wartości stałych dyfuzji manganu w ciekłym żelazie nasyconym węglem dla poszczególnych czasów, warstw metalu i temperatur zestawiono w tabelach 1 i 2. Natomiast średnie wartości  $D_{Mn,m}$  oraz błąd względny ( $\delta$ ) dla poszczególnych temperatur są następujące:

$$D_{Mn,m}^{1673} = (3,421 \pm 0,387) \cdot 10^{-8} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

$$\delta = 11,3\%$$

$$D_{Mn,m}^{1723} = (3,645 \pm 0,454) \cdot 10^{-8} \text{ [m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

$$\delta = 12,5\%$$

Porównanie otrzymanych wartości stałych dyfuzji manganu w żelazie nasyconym węglem  $D_{Mn,m}$   
i energii aktywacji dyfuzji manganu  $E_{D_{Mn,m}}$  z wynikami innych autorów

Autor	Temperatura [°K]	Układ	$D_{Mn,m} \cdot 10^8$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$D_0 \cdot 10^8$ [m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> ]	$E_{D_{Mn,m}}$ [cal · mol <sup>-1</sup> ]
M. Paschke A. Hauttmann [9]	1673 1803 1843 1853 1873	FeMn-Fe (0-0,8% Mn)	0,00096 1,05 1,01 1,27 2,20	-	-
T. Saito K. Maruya [12]	1573-1873	FeCMn-FeC <sup>+</sup> (2,5% Mn)	0,30-0,41	1,93	5800
A. Majdic D. Graf H. Schenck	1773 1823	Fe/-Mn	0,381 0,434	0,46	16800
B.M. Lepinskich A.W. Kajbiczew J.A. Sawielew [14]	1623-1823	FeC-Mn (Mn 13%)	0,39-0,45	-	-
Y. Ono T. Yagi [13]	1623-1823	FeC <sub>sat</sub> -Mn	0,269-0,465	(0,385 ± 0,192)	16600 ± 1700
Wyniki uzyskane w pracy	1673  1723	FeC <sub>nas</sub> -CaO+ SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO + MnO (1,35-6,66% Mn) jak wyżej (1,50-8,53% Mn)	3,421 ± 0,387  3,645 ± 0,454	0,304	720 ± 750



Obliczono również wartości  $D_0$  i energii aktywacji dyfuzji manganu w stopie Fe-C<sub>nas</sub> (tab. 3), a także błąd  $E_D$  - jako błąd funkcji złożonej uwzględniającej błędy stałych dyfuzji - wynoszący około  $\pm 10\%$ .

Uzyskane średnie wartości stałych dyfuzji manganu w żelazie nasyconym węglem w zakresie temperatur 1673-1723°K oraz energię aktywacji dyfuzji w porównaniu z wynikami innych autorów zestawiono w tabeli 3. Jak można z niej zauważyć otrzymane w pracy wartości  $D_{Mn,m}$  są przeciętnie o jeden rząd wielkości większe od podanych przez autorów prac [10, 12-14], ale też należy podkreślić, iż zastosowany układ Fe-C<sub>nas</sub> - żużel typu wielkopiecowego był zupełnie odmienny. Można by zatem sądzić, że dyfuzja manganu - uzyskanego w wyniku reakcji (1) - w metalu przebiega szybciej. Czy tak jest istotnie, trudno na razie udzielić jednoznacznej odpowiedzi. Wymaga to bowiem przeprowadzenia dalszych badań w tym zakresie.

Natomiast wydaje się, że obliczona wartość energii aktywacji dyfuzji stosunkowo dobrze koresponduje z odpowiednimi wielkościami, przedstawionymi w wyżej przytoczonych pracach.

### 3. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymano gradient stężenia manganu w metalu oraz stwierdzono liniową zależność zmian stężenia Mn na powierzchni metalu w czasie. Pozwoliło to - przy przyjęciu rozwiązania II prawa Ficka - na określenie stałych dyfuzji manganu w żelazie nasyconym węglem w zakresie temperatur 1673-1723°K, jak również energii aktywacji dyfuzji.

Rezultaty te mogą być przedstawione za pomocą równania Arrheniusa, którego szczególną postać jest następująca:

$$D_{Mn,m}^{1673-1723} = 3,04 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{7260}{RT}\right) \left[m^2 \cdot s^{-1}\right] \quad (9)$$

Nie stwierdzono w próbkach metalu penetracji krzemu.

Badania dyfuzji pierwiastków w stanie ciekłym są dosyć skomplikowane. Uzyskanie dokładnych rezultatów jest nader trudne z powodu błędów wnoszonych w trakcie samych eksperymentów. Ponadto warto wspomnieć, że liczba nieznanych czynników, która wpływa na deformację wyników, utrudnia wykrycie stanu faktycznego, a niedostatki podstaw teoretycznych pogłębiają ten stan rzeczy. Zarówno z przyczyn przytoczonych powyżej jak i innych trudności obiektywnych, wyniki uzyskane w pracy są obarczone pewnym błędem. Dlatego też uważa się niniejszą pracę jako próbę uzyskania wstępnych wiadomości o dyfuzji manganu w ciekłym żelazie nasyconym węglem, dla przyjętego układu badawczego.

## LITERATURA

- [1] Bogdandy L.von, Förster E., Rellermeier H., Schaefers W., Wartman R.: Proceedings of I CSTIS, J.S.I.J., (1971), Part I 131.
- [2] Fontana P., Marchi G.De: Boll. Techn. Finsider, (1976), 353, 459.
- [3] Kotz Th., Wilms E.: Thyssen Forsch. 4 (1972), 3-4, 91.
- [4] Kuwabara M., Muchi I.: Trans ISIJ (1977), 5, 271.
- [5] Szczeniowski J.: Centre D'etudes Superieures de la Siderurgie, (1974) 13931 D1, 1.
- [6] Beneš R. i współpr.: Hutnik 12 (1969), 593.
- [7] Tarby S.K., Philbrook W.O.: Trans. AIME, 239, (1967), 1005.
- [8] Ashizuka M., Moribe A., Sawamura K.: Tetsu- to-Hagane, 61, (1975), 1, 36.
- [9] Pasche M., Hauttmann A.: Arch. Eisenhüttenwes 9, (1935), 6, 305.
- [10] Majdić A., Graf D., Schenck H.: Arch. Eisenhüttenwes. 40, (1969), 8, 1.
- [11] Ono Y., Ishitobi S.: Trans. J.S.I.J., (1975), 262.
- [12] Saito T., Maruya K.: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A, 10, (1958), 259.
- [13] Ono Y., Yagi T.: Trans. ISOJ, 11, (1971), 275.
- [14] Liepinėkich B.M., Kajbicziw A.W., Sawieliew J.A.: "Diffuzija elementow w židkich metallach grupy želaza" Izd. Nauka. Moskwa 1974.
- [15] Elliott J.F., Gleiser M., Ramakrishna V.: Thermochemistry for Steel-making, 11, Addison - Wesley Publ. Comp. INC, USA, 1963.
- [16] Patterson W., Koppe W.: Gießerei Techn.-Wiss. Beihefte, 14, (1962), 213.
- [17] Lucas L.D.: C.R. hebdom. Séances Acad Sci. 248, (1958), 2336.
- [18] Lucas L.D.: C.R. hebdom. Seances Acad. Sci. 250, (1960), 1850.
- [19] Williamson E.D., Adams L.H.: Phys. Rev. XIV, ser. II, 2, (1919), 99.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФУЗИИ МАРГАНЦА В СИСТЕМЕ Fe-C<sub>нас</sub> - ШЛАКА ТИПА ДОМЕННОГО

## Резюме

В статье рассматривается процесс диффузии марганца в системе Fe-C<sub>нас</sub> - шлага. Приводится теоретический анализ вопроса, а также методика и результаты собственных исследований.

THE INVESTIGATION OF MANGANESE DIFFUSION IN THE Fe-C<sub>nas</sub> - SLAG ARRANGEMENT, BLAST FURNACE TYPE

## Summary

The process of diffusion of manganese in the Fe-C<sub>nas</sub> - slag arrangement was discussed in the paper. The theoretical analysis of the problem was presented, as well as the methodology and the results of proper studies performed by the authors.