



**AKADEMIA GÓRNICZO – HUTNICZA**  
*im. Stanisława Staszica*  
w Krakowie



**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI  
I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**

**Prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki**  
**Dr inż. Andrzej Michaliszyn**  
**Dr inż. Arkadiusz Klimczyk**

# **METALURGIA EKSTRAKCYJNA ŻELAZA**

**CZĘŚĆ III**

**UTLENIANIE DOMIESZEK KĄPIELI METALOWEJ**

*/do użytku wewnętrznego AGH/*

**Kierunek: Metalurgia, Rok: II, Semestr: IV**

---

---

## Podział tlenu między żużłem a kąpielą metalową.

- Procesy stalownicze mają utleniający charakter.
- Rozpuszczalność tlenu w układzie Fe-X-O jest znacznie niższa niż w czystym żelazie.
- Dlatego pojawienie się w tym układzie tlenu w ilości większej niż to wynika ze stanu równowagi, powoduje natychmiastowy przebieg reakcji utleniania domieszek i odprowadzenie nadmiaru tlenu do fazy żużlowej lub gazowej.

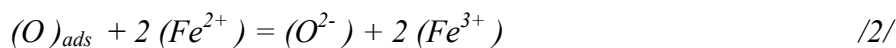
*Schemat przepływu tlenu między:*

*fazą gazową { } , fazą żużlową ( ) i kąpielą metalową [ ] .*

- Tlen, dwutlenek węgla lub para wodna występujące w atmosferze gazowej pieca stalowniczego są adsorbowane na powierzchni żużła zgodnie z reakcją /1/:

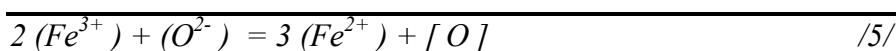
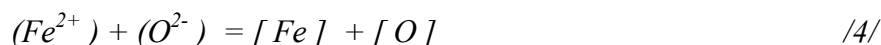


a następnie przechodzą do żużła pod działaniem dwuwartościowych kationów żelaza, zgodnie z reakcją /2/:

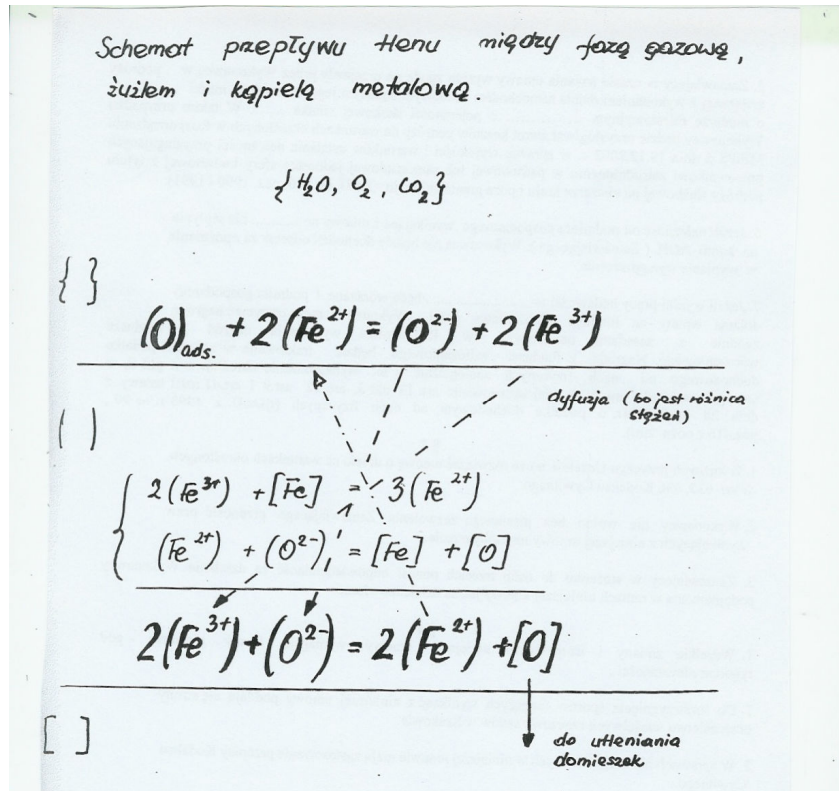


Przebieg tej reakcji powoduje wzrost stężenia  $O^{2-}$  i  $Fe^{3+}$  w warstwie powierzchniowej żużła kontaktującej się z fazą gazową. Jednocześnie w tej warstwie żużła następuje zmniejszenie stężenia kationów  $Fe^{2+}$ . W żużlu pojawia się różnica stężeń tych składników, pod wpływem, której odbywa się dyfuzja. Aniony  $O^{2-}$  i kationy  $Fe^{3+}$  dyfundują w kierunku granicy podziału żużel-metal, a kationy  $Fe^{2+}$  w kierunku przeciwnym.

Na granicy podziału faz metal-żużel będą przebiegały reakcje:



Reakcja /3/ ilustruje proces odtwarzania kationów  $Fe^{2+}$  w żużlu, pod wpływem działania żelaza z kąpieli metalowej. Reakcja /4/ opisuje przejście tlenu z żużla do metalu. Natomiast reakcja /5/ opisuje proces sumaryczny.



Rys. 1. Schemat przepływu tlenu między fazą gazową, żużlem i kąpielą metalową.

## Utlennianie węgla.

- Reakcja utleniania węgla jest reakcją wiodącą.
- Wydzielający się produkt reakcji gazowy, CO powoduje przyspieszenie:
  - Ujednorodnienia składu chemicznego metalu i żużla.
  - Wyrównania temperatury kąpieli metalowej oraz przyspiesza jej nagrzewanie.
  - Przyspiesza przebieg reakcji heterogenicznych na granicy podziału metal-żużel.
  - Sprzyja usuwaniu z kąpieli metalowej rozpuszczonego wodoru i azotu.
  - Stwarza dogodne warunki do wypływania z kąpieli metalowej tlenkowych wtrąceń niemetalicznych przez ich unoszenie do żużla.

Proces utleniania węgla w kąpieli metalowej przebiega zgodnie z reakcją /6/



---

Stała równowagi reakcji /6/ ma postać:

$$K_C = \frac{p_{CO}}{a_C \cdot a_O} = \frac{p_{CO}}{[\%C] \cdot f_C \cdot [\%O] \cdot f_O} \quad /7/$$

Reakcja /6/ jest słabo egzotermiczna. Vacher i Hamilton ustalili, że przy temperaturze 1600°C i  $p_{CO} = 9,81 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$  odwrotność stałej równowagi / dla C = 0,2-1,0 %/ jest wielkością stałą:

$$m = \frac{1}{K_C} = [\%C] \cdot [\%O] = 0,0025 \quad /8/$$

W procesach stalowniczych reakcja utleniania węgla nie osiąga stanu równowagi, co związane jest z ciągłymi zmianami temperatury i składu chemicznego.

Reakcja utleniania węgla jest procesem heterogenicznym co związane jest z koniecznością tworzenia się nowej powierzchni podziału kąpieli metalowa /KM/-CO. Dlatego miejscem przebiegu tej reakcji mogą być tylko już istniejące powierzchnie podziału KM z innymi fazami, np. wypełnione gazem pory wyłożenia ogniotrwałego lub pęcherzyki gazów przepływających przez kapiel metalową.

Niemożliwe jest utleniania węgla w objętości ciekłego metalu, gdyż prawdopodobieństwo utworzenia w tych warunkach nowej powierzchni podziału /zarodkowanie pęcherzy CO/ wynosi zaledwie  $10^{-60}$ .

## Odfosforownie kąpieli metalowej.

- Fosfor jest domieszką szkodliwą, powoduje kruchość stali przy niskich temperaturach.
- Dlatego ogranicza się zawartość fosforu w stali.

Reakcja utleniania fosforu w warstwie powierzchniowej na granicy podziału faz metal-żużel:



lub



---

Tworzący się pięciotlenek fosforu lub aniony tlenowo-fosforowe przy temperaturze procesów stalowniczych są nietrwałe i ulegają dysocjacji, dlatego konieczna jest jego stabilizacja w żużlu czyli łączenie w trwałe związki chemiczne lub kompleksy jonowe.

Optymalne warunki odfosforowania kąpieli metalowej:

- Prowadzenie procesu w wysokich temperaturach /szybciej się tworzy aktywny żużel, przyspiesza się transport reagentów do miejsca reakcji/, chociaż termodynamika reakcji wskazuje na korzystniejszy wpływ niskich temperatur.
- Szybkie utworzenie żużla /sprzyja temu m.in. stosowanie wapna o dużej reakcyjności, właściwej kawałkowatości/.
- Prowadzenie procesu pod żużlem o zasadowości 2,5-3,0 oraz  $(\%CaO)/(\%FeO) \approx 3,0$ . Żużle takie gwarantują dużą zawartość  $Ca^{2+}$  niezbędnych do stabilizacji w żużlu anionów  $PO_4^{3-}$

Jednocześnie w żużlu zawartość  $\%FeO \approx 15$  gwarantuje dużą zdolność utleniającą żużla w odniesieniu do składników kąpieli metalowej.

## Odsiarczanie kąpieli metalowej.

- Siarka w ciekłym żelazie ma nieograniczoną rozpuszczalność.
- W żelazie stałym jej rozpuszczalność jest bardzo mała, dlatego w procesie krzepnięcia stali selektywnie wydziela się ona na granicach ziarn, będąc przyczyną wad np. pasmowatości struktury. W procesie krzepnięcia siarka wydziela się w postaci siarczków lub ich roztworów.
- Dlatego ogranicza się zawartość siarki w stali.

Proces odsiarczania kąpieli metalowej polega na przejściu siarki z metalu do żużla i związaniu w nim na trwałe przy wysokich temperaturach i nierozpuszczalne w ciekłym żelazie siarczki:



lub



Gdzie: Me – pierwiastek o silnym powinowactwie do siarki np. Ca, Mg, Mn

---

---

W praktyce przemysłowej przebieg odsiarczania często ocenia się na podstawie stopnia odsiarczania:

$$\eta_s = \frac{(S)}{[S]} \quad /13/$$

Lub

$$\eta_s = \frac{x_{(S^{2-})}}{[S]} \quad /14/$$

Gdzie: (S) i [S] – odpowiednio zawartość siarki w żużlu i kąpieli metalowej

$x_{(S^{2-})}$  - ułamek jonowy siarki w żużlu

Zamiast stałej równowagi reakcji /12/ można zapisać wielkość równowagową:

$$K'_s = \frac{x_{(S^{2-})}'' \cdot [O]}{x_{(O^{2-})}'' \cdot [S]} \quad /15/$$

Ostatecznie po pewnych założeniach można napisać wyrażenie na stopień odsiarczania:

$$\eta_s = \frac{x_{(S^{2-})}''}{[S]} = K'_s \cdot \frac{x_{(O^{2-})}''}{[O]} \quad /16/$$

Z równania /16/ wynika, że stopień odsiarczania kąpieli rośnie:

- Ze wzrostem temperatury /wzrost  $K'_s$ /
- Wzrostem zasadowości żużła /  $x_{O^{2-}}$  /
- Ze spadkiem zawartości tlenu w kąpieli.

Na proces odsiarczania wpływa także:

- Skład chemiczny kąpieli metalowej /C, Si, P, Al zwiększają aktywność siarki w metalu i tym samym ułatwiają odsiarczanie.
  - Jednocześnie C, Mn, Si i Al działają odtleniająco na kapiel metalową i ułatwiają odsiarczanie /zmniejszają  $a[O]$ /,
  - Kinetyka procesu /własności powierzchniowe metalu i żużła, temperatura, skład chemiczny żużła/.
-

---

## Gazy w stali

Zwykle pod pojęciem gazów znajdujących się w stali metalurdcy rozumieją wodór i azot. Tlen nie zalicza się do gazów, gdyż tylko znikoma jego ilość znajduje się w metalu w stanie rozpuszczonym, główna zaś część występuje w postaci tlenkowych wtrąceń niemetalicznych. Ponadto w procesie ochładzania i krzepnięcia stali (z wyjątkiem stali nieuspokojonych i półuspokojonych) tlen nie wydziela się w postaci gazowej, lecz uczestniczy w procesie odtleniania tworząc tlenkowe wtrącenia niemetaliczne.

W przeciwieństwie do tlenu *azot* (częściowo) i *wodór* są zdolne do wydzielania się z roztworu w postaci gazowej i przyczyniają się do powstawania szeregu wad w wyrobach stalowych.

### **A. Rozpuszczalność gazów w żelazie**

Gazy dwuatomowe rozpuszczają się w ciekłym żelazie w postaci atomowej. Rozpuszczalność gazów dwuatomowych określa się prawem Sievertsa :

$$a_{[G]} = K_G \cdot \sqrt{p_G} \quad /17/ \quad :$$

$a_{[G]}$  – aktywność gazu rozpuszczonego w ciekłym metalu

$K_G$  – stała równowagi

$p_G$  – ciśnienie cząstkowe gazu nad ciekłym metalem

Równanie Sievertsa opisuje stan równowagi pomiędzy aktywnością gazu rozpuszczonego w ciekłym metalu a jego ciśnieniem cząstkowym nad ciekłym metalem. Przy stałej temperaturze maksymalna rozpuszczalność gazu w ciekłym metalu jest wprost proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z ciśnienia cząstkowego gazu nad metalem.

### **B. Wodór w stali**

- Wodór przechodzi do kąpieli metalowej z atmosfery roboczej pieców stalowniczych (piec, piecokadź itp.) oraz z wilgoci zawartej w materiałach wsadowych.
  - Rozpuszczalność wodoru w ciekłym żelazie zgodnie z prawem Sievertsa, jest wprost proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z ciśnienia cząstkowego. Przy danej
-

---

temperaturze im niższe jest ciśnienie cząstkowe wodoru, tym mniejsza jest jego zawartość w ciekłym metalu.

$$a_{[H]} = K_H \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad /18/$$

$K_H$  – stała równowagi

$a_{[H]}$  – aktywność wodoru rozpuszczonego w ciekłym żelazie

$p_{H_2}$  – ciśnienie cząstkowe wodoru nad ciekłym metalem

Aktywność wodoru wynosi :

$$a_{[H]} = f_H \cdot [H] \quad /19/$$

$f_H$  – współczynnik aktywności według Henry'ego

$[H]$  – stężenie wodoru

Po podstawieniu otrzymujemy:

$$[H] = K_H \cdot \frac{\sqrt{p_{H_2}}}{f_H} \quad /20/$$

dla ciekłego żelaza  $f_H = 1$

Stężenie wodoru w ciekłym żelazie w zależności od temperatury i ciśnienia cząstkowego określa się zależnością

$$\lg[H] = -\frac{1662}{T} + 2,27 + 0,5 \lg p_{H_2} \quad /21/$$

$T$  – temperatura

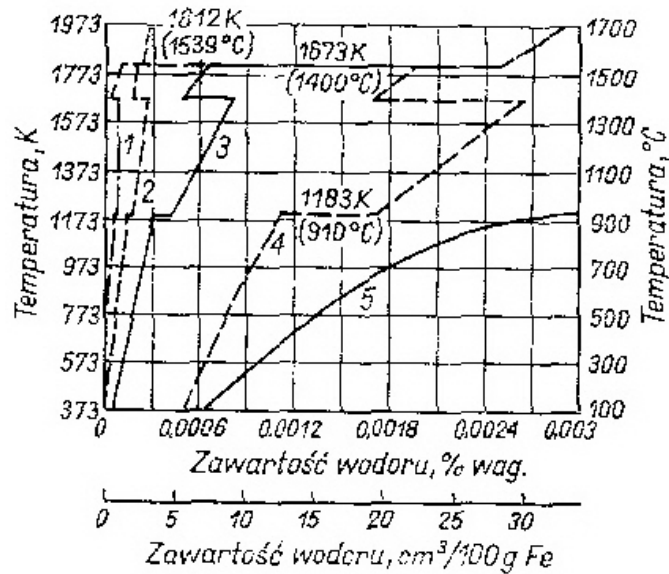
$[H]$  – stężenie wodoru

$p_{H_2}$  – ciśnienie cząstkowe wodoru

- Oprócz ciśnienia cząstkowego na rozpuszczalność wodoru ma również wpływ temperatura. Jak wynika z rys.2. w zakresie temperatur 1550 – 1650°C rozpuszczalność wodoru w ciekłym żelazie zależy głównie od zmiany ciśnienia nad powierzchnią ciekłego metalu, gdyż wpływ temperatury jest o wiele mniejszy niż wpływ ciśnienia.
  - W ciekłej stali oprócz żelaza rozpuszczonych jest wiele innych składników, których wpływ może objawiać zmniejszeniem lub zwiększeniem rozpuszczalności wodoru. Ich wpływ na rozpuszczalność wodoru przedstawia rys3.
-

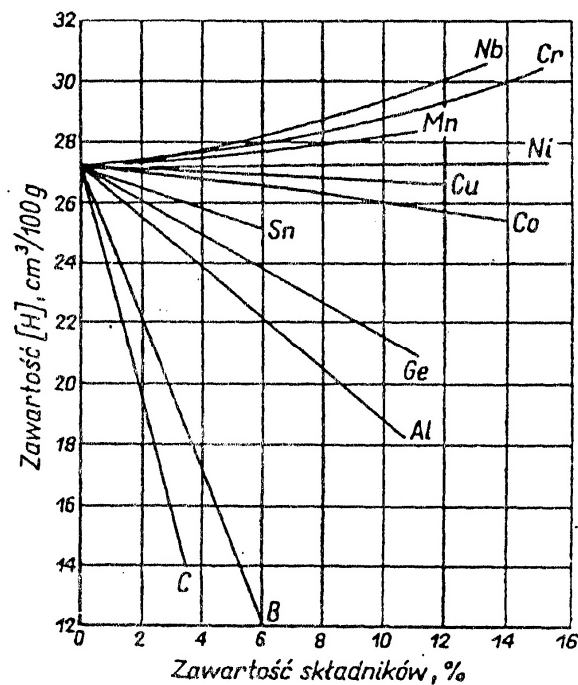


- Największy wpływ na zwiększenie rozpuszczalności wodoru w ciekłej stali w temperaturze 1873 K (1600°C) i ciśnieniu 0,102 MPa (ciśnienie atmosferyczne) wykazują niob i chrom, a na obniżenie rozpuszczalności wodoru najbardziej wpływają węgiel i bor.



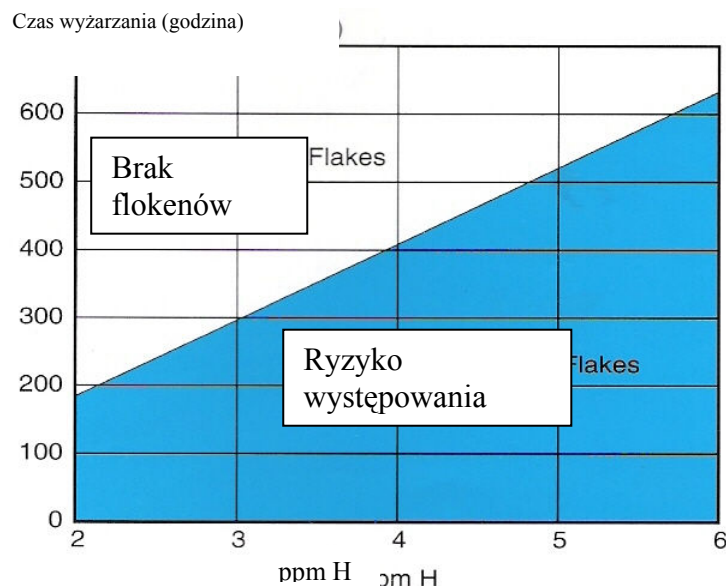
Rys.2. Rozpuszczalność wodoru w żelazie w zależności od temperatury i ciśnienia

1 -  $1,02 \cdot 10^3$  Pa, 2 -  $1,02 \cdot 10^4$  Pa, 3 -  $1,02 \cdot 10^5$  Pa,  
4 -  $1,02 \cdot 10^6$  Pa, 5 -  $1,02 \cdot 10^7$  Pa



Rys.3. Rozpuszczalność wodoru przy temperaturze 1873 K i  $p_{H_2} = 0,102$  MPa w ciekłych stopach żelaza w zależności od zawartości składników

- *Wodór* jest składnikiem szkodliwym, ponieważ pogarsza własności użytkowe, a przede wszystkim własności mechaniczne i plastyczne wyrobów stalowych. W szczególności dotyczy to wydłużenia przewężeniowego, które zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości wodoru w stali.
- Wysoka zawartość wodoru w stali prowadzi do miejscowych wybraków materiału rozpoznawalnych jako flokeny (płatki śnieżne), tzw. „rybie oczy”, pęcherze gazowe. Wysoki współczynnik dyfuzji wodoru, który dopuszcza znaczną dyfuzję wodoru aż do temperatury pokojowej stwarza szczególne zagrożenie dla półwyrobów o dużych średnicach. Odnosi się to na przykład do:
  - odkuwek wirników turbinowych, generatorów,
  - odlewów stalowych na wysoko obciążone łoża tokarek,
  - grubych blach na zbiorniki ciśnieniowe, reaktory,
  - stali szynowych.
- Aby uniknąć wyżej wymienionych braków materiałowych stale te należy poddawać długotrwałemu wyżarzaniu, regulowanemu chłodzeniu lub powinny być obrabiane próżniowo.
- *Rys.4.* przedstawia zależność ryzyka występowania flokenów od zawartości wodoru w stali odniesioną do czasu wyżarzania niezbędnego do obniżenia tego ryzyka.



- Jak widać z rys.4 ryzyko występowania flokenów jest już przy zawartości wodoru około 2 ppm, a przy zawartości około 6 ppm czas wyżarzania powinien wynosić około 600 godzin. Dlatego stale powinny być poddawane rafinacji pozapiecowej – odgazowaniu

---

próżniowemu, aby obniżyć zawartość wodoru do poziomu ustalonego na podstawie własnych doświadczeń poszczególnych hut i zakładów stalowniczych.

### C. Azot w stali

- Azot głównie przedostaje się do ciekłej stali z atmosfery agregatu stalowniczego. Szczególnie duża zawartość azotu występuje w stalach wytwarzanych w elektrycznych piecach łukowych, jest to wynikiem przechodzenia azotu z powietrza do kąpieli metalowej wskutek wysokiej temperatury panującej w pobliżu elektrod.
- Azot podobnie jak wodór rozpuszcza się w ciekłym żelazie w stanie atomowym według reakcji:



której warunki równowagi określa prawo Sivertsa

- Wpływ ciśnienia i temperatury na rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie określa się zależnością:

$$\lg[N] = \lg K_N + 0,5 \lg p_{N_2} \quad /22/$$

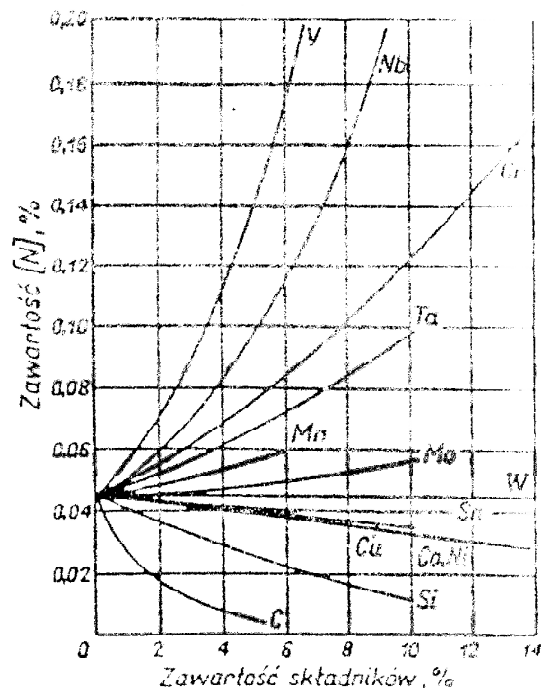
$$\lg K_N = -\frac{188}{T} - 1,25 \quad 23/$$

Wpływ ciśnienia cząstkowego na zawartość azotu w ciekłym żelazie pokazano w tablicy.

Tab. Zawartość azotu w ciekłym żelazie w zależności od ciśnienia cząstkowego przy temperaturze 1873K

Ciśnienie cząstkowe azotu, Pa	Stężenie azotu, ppm.
$1,02 \cdot 10^5$	445
$1,02 \cdot 10^4$	140
$1,02 \cdot 10^3$	44,5
$1,02 \cdot 10^2$	14,0
$1,02 \cdot 10$	4,5

- Z danych tych wynika, że obniżając ciśnienie do  $1,02 \cdot 10$  Pa można obniżyć maksymalną rozpuszczalność azotu przy temperaturze 1873 K do 4,5 ppm .
  - W stali na wielkość rozpuszczonego azotu ma wpływ jej skład chemiczny. Znaczny wpływ na zwiększenie rozpuszczalności azotu w ciekłej stali wykazują: wanad, niob, chrom i tantal łączące się z azotem w azotki /rys.5/.
-



Rys.5. Rozpuszczalność azotu w zależności od zawartości składników

Zawartość azotu jest szczególnie niepożądana w stalach, które nie powinny wykazywać zjawiska starzenia po odkształceniu. Dotyczy to stali miękkich, które powinny wykazywać dobre właściwości plastyczne, jak blachy do głębokiego tłoczenia, materiały

#### **D. Odtlenianie stali**

- W większości procesów metalurgicznych mamy do czynienia z atmosferą utleniającą. Pewna ilość tlenu przechodzi z atmosfery pieca do kąpieli metalowej, w której rozpuszcza się. Źródłem tlenu są również materiały wsadowe zawierające tlenki żelaza takie jak rdza z powierzchni złomu lub ruda żelaza.
- Tlen jest jedną z najbardziej szkodliwych domieszek stali. Jego obecność w ilości 0,003 % silnie zmniejsza plastyczność.
- Rozpuszczalność tlenu w stanie stałym jest mała, poniżej 0,01 %, dlatego występuje on w stali głównie w postaci tlenków.
- W ciekłej stali rozpuszczalność tlenu zależy od temperatury i od składu chemicznego.

Stosowane w praktyce sposoby odtleniania stali można podzielić na:

- Osadowe.

- Ekstrakcyjne.
- Próżniowe.

*Odtlenianie osadowe* polega na dodaniu do kąpieli metalowej składników mających większe powinowactwo chemiczne do tlenu niż żelazo. W wyniku przebiegu reakcji odtleniania powstają tlenkowe wtrącenia niemetaliczne rozproszone w objętości metalu.

Wprowadzony do ciekłej kąpieli metalowej odtleniacz w stanie stałym, rozpuszcza się w niej i jednocześnie bierze udział w reakcji odtleniania.



Gdzie:

R – odtleniacz np. Al, Si, Mn itd.

Stała równowagi reakcji /24/ ma postać:

$$K = \frac{a_{(R_x O_y)}}{a_{[R]}^x \cdot a_{[O]}^y} \quad /25/$$

Stąd

$$a_{[O]} = \sqrt{\frac{a_{(R_x O_y)}}{K \cdot a_{[R]}^x}} \quad /26/$$

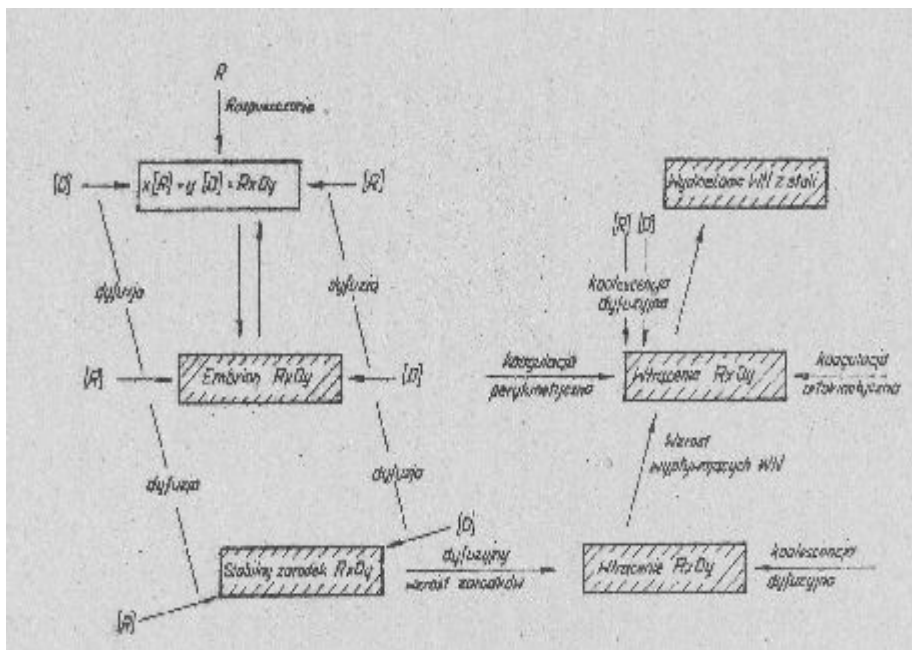
Równanie /26/ określa standardową zdolność odtleniającą danego odtleniacza. *Miarą zdolności odtleniającej jest aktywność tlenu będącego w równowadze z określoną aktywnością odtleniacza. Dany odtleniacz będzie miał większą zdolność odtleniającą im mniejsza będzie aktywność tlenu  $a_{[O]}$ .*

Rysunek: porównanie standardowych zdolności odtleniających różnych odtleniaczy.

Powstałe wtrącenia niemetaliczne stanowią odrębną fazę tlenkową, zanieczyszczającą stal /osad wtrąceń niemetalicznych, stąd nazwa: osadowe odtlenianie/.

Zastosowanie stopów kompleksowych /CaSi, AlMnSi, itp./ do osadowego odtleniania umożliwia kształtowanie składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych oraz własności decydujących o szybkości ich wypluwania i wydzielenia ze stali.

*Mechanizm osadowego odtleniania stali /rys.6/*



Stadia procesu:

1. Rozpuszczanie dodanego odtleniacza R.
2. Jednoczesny z rozpuszczaniem R przebieg reakcji łączenia się odtleniacza z tlenem rozpuszczonym w kąpieli metalowej.
3. Tworzenie się trwałego zarodka produktu odtleniania i powstawanie nowej powierzchni podziału faz metal-faza tlenkowa.
4. Transport tlenu i odtleniacza do utworzonej powierzchni podziału, dalszy przebieg reakcji chemicznej i wzrost zarodka do rozmiarów wtrącenia niemetalicznego.
5. Wypływanie produktów odtleniania połączone z przebiegiem na ich powierzchni reakcji odtleniania oraz wzrostem ich rozmiarów drogą koagulacji.
6. Wydzielanie się produktów odtleniania do żużla.

Ad.1

$$R_{S,L} = [R] \quad /27/$$

Rozpuszczaniu: Al, Si, Ti, V, Zr - towarzyszy wydzielanie się ciepła Q

Cr - Q = 0

Rozpuszczanie się odtleniacza ma charakter heterogeniczny, którego prędkość wypadkowa wynosi:

$$\frac{d[R]}{d\tau} = \beta_R \cdot \frac{S}{V_M} \cdot \Delta[R] \quad /28/$$

---

Gdzie:

$\beta_R$  - współczynnik wymiany masy, stała szybkości rozpuszczania R

$S$  - powierzchnia podziału odtleniacz-kaplel metalowa

$V_M$  - objętość ciekłego metalu

$\Delta[R]$  - różnica zawartości odtleniacza R w danym czasie i jego zawartością w kapleli Metalowej przed dodaniem R

Przy danym  $\Delta[R]$  o szybkości rozpuszczania decydują  $\beta_R$  i  $S$ , które można zwiększać przez intensywne mieszanie kapleli metalowej i odpowiednie rozdrobnienie odtleniacza.

*Ad.2/*

Zarodkowanie to proces tworzenia nowej fazy. Może być:

- Homogeniczne zarodkowanie - wewnątrz całkowicie homogenicznej cieczy pozbawionej obcych ciał i faz. Obejmuje utworzenie jednocześnie nowej powierzchni podziału faz.
- Heterogeniczne zarodkowanie – tworzenie się nowej fazy zachodzi na istniejących już w cieczy powierzchni podziału faz /np. na będących już w kapleli wtrąceniach niemetalicznych/. Nie ma tu tworzenia się nowej powierzchni podziału, lecz tylko dalszy jej wzrost.

Praca potrzebna do utworzenia zarodka nowej fazy:

$$W = 4\pi r^2 \cdot \sigma_{mf} + \frac{4\pi r^3 \Delta F}{3V} \quad /29/$$

Gdzie:

$r$  - promień zarodka nowej fazy

$\sigma_{mf}$  - napięcie międzyfazowe metal-zarodek

$\Delta F$  - zmiana energii swobodnej towarzysząca tworzeniu się zarodka nowej fazy

$V$  - objętość molowa tworzącej się nowej fazy

Pierwszy człon równania /29/ jest to praca konieczna do utworzenia nowej powierzchni podziału kaplel metalowa-zarodek i jest zawsze  $> 0$

Drugi człon równania ma charakter dynamiczny, praca tworzenia zarodka określonej objętości, przy założeniu kulistego kształtu.

---

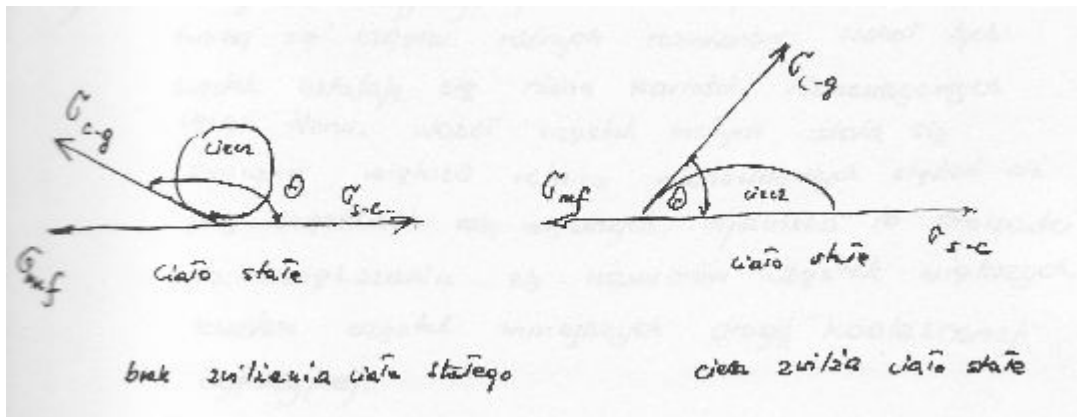
Dla utworzenia zarodka krytycznych rozmiarów w sposób heterogeniczny konieczna jest zmiana energii swobodnej:

$$\Delta F_{ht} = W_{kr} \cdot \varphi(\theta) \quad /30/$$

$\theta$  – graniczny kąt zwilżania zarodka przez ciekłą kapiel metalową

$$\varphi(\theta) = \frac{1}{4} \cdot (2 - \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad /31/$$

W warunkach rzeczywistych kąt zwilżania  $\theta$  może się mieścić w przedziale od 0 do 180°, a funkcja  $\varphi(\theta) = 0 \div 1$



Przy zupełnym zwilżaniu:  $\theta = 0$        $\Delta F_{ht} = 0$

Możliwe jest intensywne zarodkowanie produktów utleniania przy małych przesyceniach

Brak zwilżania:  $\theta = 180^\circ$        $\Delta F_{ht} = W_{kr}$

Czyli proces heterogenicznego zarodkowania wymaga takiego samego nakładu pracy jak zarodkowanie homogeniczne

$\theta = 90^\circ$        $\Delta F_{ht} = \frac{1}{2} W_{kr}$  Heterogeniczne zarodkowanie zachodzi przy nakładzie pracy o połowę mniejszym niż homogeniczne zarodkowanie

Ad.3/

Wzrost produktów odtleniania może odbywać się przez:

- Dyfuzję tlenu i odtleniacza do powierzchni zarodków, gdzie będzie przebiegała reakcja odtleniania /wzrost dyfuzyjny/.
- Koalescencję dyfuzyjną.



---

Wzrost dyfuzyjny: dyfuzyjnie wzrastający zarodek ma tym większe rozmiary, im mniejsza jest liczba zarodków oraz im większa jest zawartość reagentów w metalu, czyli im większe przesylenie.

Koalescencja dyfuzyjna: w wyniku dyfuzyjnego wzrostu produktów odtleniania tworzą się cząstki różnych rozmiarów. Wokół tych cząstek ustalają się różne wartości równowagowych stężeń tlenu. Wokół cząstek małych ustala się znacznie większa różnica równowagowych stężeń niż przy cząstkach większych. Zjawisko to prowadzi do zwiększania się rozmiarów cząstek większych kosztem cząstek mniejszych drogą koalescencji dyfuzyjnej.

*Ad.4/*

Produkty odtleniania po osiągnięciu rozmiarów, przy których ich wielkość można zmierzyć przy użyciu zwykłych metod optycznych nazywają się wtrąceniami niemetalicznymi. Ich rozmiar jest od kilku do kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$ . Wzrost wtrąceń niemetalicznych odbywa się dyfuzyjnie lub przez koagulację albo przez koalescencję.

*Koagulacja* to zlewanie się lub zlepianie dwóch lub więcej cząstek stałych. Warunkiem koagulacji jest bezpośrednie zetknięcie się wtrąceń niemetalicznych.

*Koagulacja perykinetyczna* to zderzenie wtrąceń niemetalicznych przy siłach działających jednakowo we wszystkich kierunkach. Taki charakter sił występuje przy zderzeniu się małych wtrąceń niemetalicznych pod wpływem ruchów Browna.

*Koagulacja ortokinetyczna* odbywa się pod wpływem sił uprzywilejowanych w określonym kierunku, np. sił wporowych Stokesa lub turbulencji.

*Ad.5./*

Powstające wtrącenia niemetaliczne są nierozpuszczalne w stali i wskutek ich małej gęstości w porównaniu z metalem wykazują tendencję do wypływania.

Prędkość wypływania kulistych wtrąceń niemetalicznych określa prawo Stokesa:

$$v = \frac{2}{9} \cdot g \cdot \frac{\rho_m - \rho_{WN}}{\eta} \cdot r^2 \quad /32/$$

Z prawa Stokesa wynika, że prędkość wypływania wtrąceń niemetalicznych rośnie wraz wielkością wtrąceń niemetalicznych  $/r^2/$  oraz wraz ze wzrostem różnicy gęstości pomiędzy metalem a wtrąceniem niemetalicznym  $/\rho_m - \rho_{WN}/$ . Maleje natomiast wraz ze wzrostem lepkości.

---

---

Wypływające wtrącenia niemetaliczne po osiągnięciu powierzchni stali mogą się z niej wydzielić przechodząc do żużła lub wyłożenia ogniotrwałego lub utworzyć na jej powierzchni nową fazę żużlową. Wydzieleniu się wtrąceń niemetalicznych będzie sprzyjało duże napięcie powierzchniowe stali i duże napięcie międzyfazowe na granicy wtrącenie-stal oraz małe napięcie powierzchniowe wtrącenia niemetalicznego.

#### *Odtlenianie ekstrakcyjne /dyfuzyjne/*

Jest to usuwanie tlenu za pomocą fazy żużlowej. Przejście tlenu z kąpieli metalowej do fazy żużlowej może zajść pod warunkiem, kiedy jego potencjał w metalu będzie większy niż w żużlu. Znaczenie tego sposobu jest niewielkie /proces wolny, mało skuteczny/, prowadzony był w elektrycznych piecach łukowych przy tzw. żużlach białych / ok.1%FeO/.

#### *Próżniowe odtlenianie stali*

Wyżej wymienione procesy posiadają określone wady: odtlenianie osadowe powoduje zanieczyszczenie stali tlenkowymi wtrąceniami niemetalicznymi, dyfuzyjne odtlenianie jest wolne i mało skuteczne. Tych wad w znacznym stopniu nie posiada odtlenianie próżniowe.

W metodzie tej wykorzystuje się wzrost standardowej zdolności odtleniającej węgla w miarę obniżania ciśnienia cząstkowego, CO na metalem.

W czasie odtleniania w próżni zachodzi reakcja utleniania węgla:



Dla której standardowa zdolność odtleniająca wynosi:

$$a_{[O]} = \frac{P_{CO}}{K_C \cdot a_{[C]}} \quad /34/$$

Czyli obniżając ciśnienie CO /poprzez wytworzenie próżni/, maleje aktywność tlenu, czyli rośnie standardowa zdolność odtleniająca węgla.

Rysunek: wpływ  $p_{CO}$  na standardową zdolność odtleniającą węgla.

---