

Pogoji nastajanja in izločanja oksidnih vključkov iz jeklene kopeli

UDK: 621.746.62 : 620.18
ASM/SLA: M 284, 9-69

Vasilij Prešern

V članku so opisani teoretični pogoji nastajanja, rasti in izločanja oksidnih vključkov iz tekočega jekla. Podani so termodinamični pogoji za nastajanje prvih kali in potrebne okoliščine za nadaljnjo rast in izločanje oksidnih vključkov. Pri opisovanju izločanja vključkov so poleg kinematičnih pogojev upoštevani še vplivi različnih fizikalnih dejavnikov, kot oblika vključkov, agregatno stanje vključkov, adsorbpcija površinsko aktivnih primesi, medfazne napetosti v sistemu tekoče jeklo-oksadni vključek-žlindra, ...

Teoretične študije so ponekod dopolnjene s praktičnimi primeri.

UVOD

Po dodajanju dezoksidantov v jeklo se tvorijo oksidi kot dezoksidacijski produkti. Najpogostejše oblike teh oksidov so Al_2O_3 , SiO_2 , MnO , TiO_2 , ...

Da dosežemo dobro kvaliteto jekla, je potrebno, da se večina teh oksidov odstrani. O mehanizmu nastajanja vključkov in o njihovem odstranjevanju je precej različnih mnenj. Jasno pa je, da so to kompleksni problemi in prav zato je verjetno zelo težko postaviti neke teoretične parametre, ki bi upoštevali vse možne vplive. Na obnašanje vključkov pa predvsem vplivajo temperatura taline, oziroma njena viskoznost, agregatno stanje vključka in površinske napetosti med vključki in talino, oziroma žlindro.

V nadaljevanju so opisane teoretične osnove nastajanja, rasti in izločanja oksidnih vključkov, površinske napetosti na faznih mejah, ... na izločanje vključkov.

1. Nukleacija oksidnih vključkov v tekočem jeklu

Po klasični teoriji je potrebno delo, da lahko nastane delec, naslednje:

$$\Delta G = 4\pi r^2\sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{\Delta G_0}{V} \quad (1)$$

σ = površinska napetost med osnovo in novo fazo
 r = polmer delca

ΔG_0 = razlika v Gibbsovi prosti entalpiji med osnovo in novo fazo

V = molarni volumen nove faze

Na sliki 1 je prikazana odvisnost proste tvorbene entalpije od velikosti delca. Kritični polmer r^+

je polmer najmanjšega skupka molekul nove faze, ki bo spontano rasla. Ta radij dobimo z odvajanjem enačbe (1) v ekstremu krivulje $\Delta G(r)$:

$$r^+ = -\frac{2\sigma V}{\Delta G_0} \text{ pri } \frac{dG}{dr} = 0 \quad (2)$$

Potrebno delo za nastanek takega delca pa je:

$$\Delta G^+ = \frac{16\pi\sigma^3 V^2}{3 \cdot \Delta G_0^2} \quad (3)$$

Minimalno delo, ki je potrebno, da se tvori kritični prvi delec iz taline je ΔG^+ .

Nova faza se lahko tvori le v prenasičeni talini. Po Doringu in Buckleju, katerih trditve privzemajo tudi drugi avtorji^{1,2,3,4}, je potrebna stopnja prenasičenja podana z izrazom:

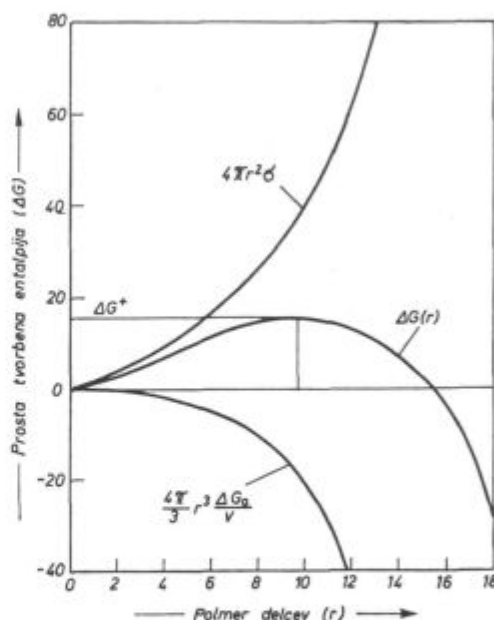
$$I = A_0 \exp(-\Delta G^+ / kT) \quad (4)$$

kjer pomeni:

I = nukleoni/cm³ · s

A_0 = konstanta ($\sim 10^{27}$ /cm³ · s)

k = Boltzmannova konstanta (erg. st⁻¹)



Slika 1
Odvisnost proste tvorbene entalpije od velikosti delca

Fig. 1
Relationship between free enthalpy of formation and the particle size

Mgr. Vasilij Prešern, dipl. inž. metalurgije, samostojni raziskovalec Metalurškega inštituta v Ljubljani.

Za heterogene nukleacije, to je kadar se tvorijo kali s pomočjo drugih vrst delcev, veljajo spremenjene enačbe^{1, 4, 5}:

$$\Delta G_{\text{het}}^+ = \Delta G^+ \cdot f(\Theta) \quad (5)$$

Stični kot med nukleonom in podlago je Θ :

$$f(\Theta) = \frac{1}{4} \cdot (2 + \cos \Theta) (1 - \cos \Theta)^2 \quad (6)$$

Število nukleonov je sedaj:

$$I_{\text{het}} = B \cdot f(\Theta)^{1/6} \exp(-\Delta G_{\text{het}}^+ / k \cdot T) \quad (7)$$

Stopnjo prenasíčenja taline dobimo s pomočjo naslednje enačbe⁶:

$$\Delta G_{\text{kali}} = -RT \ln \frac{K_a}{K} \quad (8)$$

K — topnostni produkt dejanske reakcije dezoksidacije

K_a — topnostni produkt prenasíčene raztopine

Ze majhne spremembe v stopnji prenasíčenja $\frac{K_a}{K}$

povzročajo veliko večje spremembe v pogostosti nukleacije.

V odvisnosti od stopnje prenasíčenja je Knüppel⁶ podal srednji polmer kali r_k :

$$r_k = \frac{2\sigma_{\text{sl}} \cdot M}{\rho \cdot RT \ln(c_r/c)} \quad (9)$$

c_r/c = prenasíčenje

ρ = gostota vključka (gcm^{-3} — še v tekoči fazi)

σ_{sl} = srednja specifična prosta površinska energija med talino in kaljo (ergcm^{-2})

Zaradi medfaznih napetosti imajo kristalčki v primerjavi z večjimi kristali višji kemični potencial in torej prej lahko tvorijo kal.

Iz enačbe (9) je razvidno, da je srednji polmer r_k kali tem manjši in zato verjetnost tvorbe kali tem večja, čim večje je prenasíčenje.

Predpostavimo, da se v eni sekundi tvori en kubični centimeter taline en nukleon ($I = 1$); tedaj lahko dobimo ΔG_o za kritično prenasíčenje:

$$\Delta G^+ = \frac{16\pi \sigma^3 V^2}{3 \cdot \Delta G_o^2}$$

$$I = 1 = A_o \exp(-\Delta G^+ / k \cdot T)$$

in sledi, da je

$$\Delta G^+ = \frac{k \cdot T \cdot \log A_o}{2,303} \quad (10)$$

S kombiniranjem enačb (3) in (10) dobimo:

$$\Delta G_o = -6,2 \cdot V \cdot \left(\frac{\sigma^3}{k \cdot T \cdot \log A_o} \right)^{1/2} \quad (11)$$

(minus je zato, ker ima le negativen ΔG fizikalni pomen)

Z vstavitvijo enačbe (11) v enačbo za prenasíčenje (8) dobimo:

$$\log \frac{K_a}{K} = \frac{2,7 \cdot V}{RT} \cdot \left(\frac{\sigma^3}{k \cdot T \cdot \log A_o} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Iz enačbe se vidi, kako važne so površinske napetosti med talino in kaljo, saj je potrebno prenasíčenje raztopine odvisno od tretje potence površinskih napetosti.

2. Rast vključkov

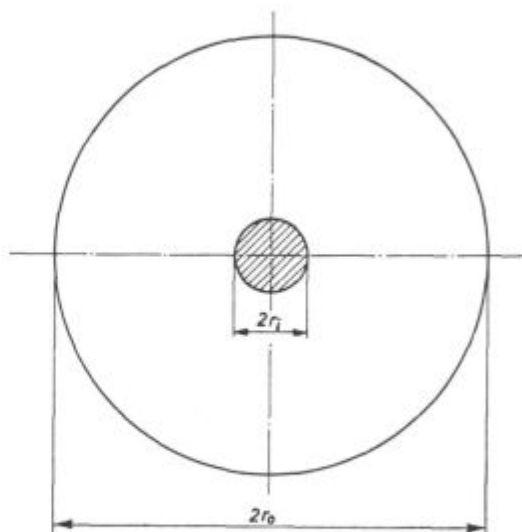
Ko vključek prične rasti, to je pri $t = 0$, sta kisik in dodani dezoksidant homogeno razporejena po tekočem jeklu. Domnevamo, da so vsi nukleoni enaki po velikosti in enakomerno razporejeni. Že kratek hip po nukleaciji se na fazni meji med vključkom in talino vzpostavi ravnotežje. Rast vključka bo od tega trenutka dalje odvisna le od difuzije reaktantov na površino vključka. Naj bo število rastočih vključkov konstantno (Z na $\text{cm}^3 = \text{konst.}$) in vsak vključek naj ima svoje krožno difuzijsko območje z radijem r_o (slika 2):

$$r_o = \left(\frac{3}{4\pi Z} \right)^{1/3} \cong 0,62 \cdot Z^{-1/3} \quad (13)$$

Turkdogan² je postavil naslednje mejne pogoje za difuzijski proces:

- (i) $C = C_o, r_1 < r < r_o, t = 0$
- (ii) $C = C_i, r = r_1, t > 0$
- (iii) $\frac{dc}{dr} = 0, r = r_o, t > 0$

r_1 - trenutni polmer rastočega vključka
 r_o - polmer krožne difuzijske celice



Slika 2
 Difuzijsko območje (s polmerom r_o) rastočega delca (s polmerom r_1)

Fig. 2
 Diffusion region (radius r_o) of growing particle (radius r_1)

kjer pomeni:

C = koncentracija kisika v jeklu (gatom kisika cm^{-3}), indeks _o je za začetno sestavo, indeks _i pa za koncentracijo v ravnotežju z dezoksidacijskim produktom

r = krožna razdalja od sredine naraščajočega vključka

Ham⁷ je s pomočjo teh mejnih pogojev dobil enačbo:

$$r_i = r_o \left(\frac{C_o - C_m}{C_s} \right)^{1/3} \quad (14)$$

C_s = koncentracija kisika v vključku (gatom kisika cm^{-3})

C_m = koncentracija snovi, ki difundira (velja, da je $r_i \ll r_o$)

Ham je za C_s privzel neko srednjo vrednost za oksidni vključek C_s = 0,08 gatomov kisika cm^{-3} . Če namesto koncentracije kisika v gatomih cm^{-3} uporabimo kar utežne odstotke in enačbo primerno preuredimo, dobimo:

$$r_i = 0,379 \cdot r_o \cdot (\% O_o - \% O_m)^{1/3} / \text{cm} \quad (15)$$

kjer je $\% O_o - \% O_m$ zmanjšanje koncentracije kisika v času t.

3. Izločanje vključkov

Kadar v talini ni močnih konvektivnih premešavanj ($Re < 1$), se hitrost dvigovanja trdnih vključkov določa s Stokesovo enačbo^{2, 8, 9}:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{\rho_m - \rho_{vklj}}{\eta} \cdot g \cdot r^2 \quad (16)$$

g = pospešek prostega pada

$\rho_m - \rho_{vklj}$ = razlika v gostotah med tekočim jeklom in vključkom

η = viskoznost jekla

r = polmer vključka

Gurevič in Stroganov⁸ sta za vključke z $r = 20 \cdot 10^{-4}$ cm izračunala $v = 2,18 \cdot 10^{-2}$ cm/sek, za vključke z $r = 2,5 \cdot 10^{-4}$ pa $v = 0,034 \cdot 10^{-2}$ cm/sek, če sta v enačbo (16) vstavila:

$$g = 981 \text{ cm/sek}^{-2}$$

$$\rho_m = 6,9 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho_{vklj} = 3,9 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\eta_m = 0,030 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$$

Ista avtorja sta podala tudi izraz za izračun hitrosti, kadar gre za konvektivna premešavanja ($1 < Re < 5$). Minimalna hitrost toka kopeli, ki je potreben, da je možno odnašanje vključkov s premerom d_{vklj} , je:

$$v^2 = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{f} \cdot g \cdot d_{vklj} \cdot \frac{\rho_m - \rho_{vklj}}{\rho_m} \quad (17)$$

Pri turbolentnem gibanju ($Re > 5$) pa velja enačba:

$$v^2 = k \cdot \left[\frac{g \cdot (\rho_{vklj} - \rho_m)}{\rho_{vklj}} \right]^{1/2} \quad (18)$$

Za velike vključke je po Leviču¹⁰ hitrost dvigovanja:

$$v = \left(\frac{4 \cdot \rho_{vklj} \cdot g \cdot \sigma}{k \cdot \rho_m^2} \right)^{1/2} \quad (19)$$

σ = medfazna napetost na meji jeklo — vključek

k = koeficient, ki ureja enote

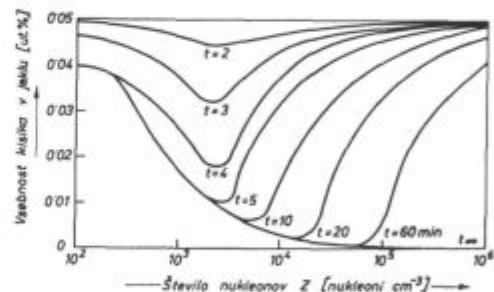
Hitrost dvigovanja v tem primeru torej sploh ni odvisna od velikosti vključka, močno pa je odvisna od medfazne napetosti, ki je odvisna predvsem od vrste, pa tudi od oblike vključka.

3.1 Vpliv oblike vključka

S Stokesovim zakonom računamo hitrost okroglih delcev. Drugačne oblike delcev pa imajo različne hitrosti, kajti upor, ki ga delec pri izločanju povzroča, je zelo odvisen od geometrijske oblike delca. Najmanjši upor je pri okroglih delcih; oglati in ploščati imajo večji upor in zato tudi manjše hitrosti dvigovanja. Vpliv oblike vključka pa je odvisen tudi od velikosti vključka. Pri manjših vključkih je vpliv oblike površine bistveno večji kot pri večjih vključkih.

3.2 Vpliv kritičnega števila nukleonov na izločanje vključkov

Oksidni nukleoni se tvorijo pri reakciji dezoksidacije s procesom homogene nukleacije v predelih, ki so bogati z raztopljenim dezoksidantom. Prenasičenje v jeklu po dodatku dezoksidanta ni primerno za homogeno nukleacijo vključkov in zato se v primeru, da je $Z < Z_m$ (Z_m = kritično število nukleonov), tvorijo relativno veliki vključki, ki hitro splavajo iz taline, vendar ostane v talini še precej nevezanega kisika. Odnos med Z_m , poprečnim kisikom v jeklu in časom po dodatku dezoksidanta je po Turkdoganu² prikazan na sliki 3. Sli-



Slika 3
Odnosnost celotne vsebnosti kisika v jeklu od števila nukleonov in časom po dodatku dezoksidanta²

Fig. 3
Relationship between the overall oxygen content in steel and the number of nucleation sites and the time after the deoxidant was added²

ka velja za začetno vsebnost kisika v jeklu 0,05 % in globino jeklene kopeli $L_0 = 200$ cm.

Kritično število nukleonov je ustrežno minimumu na sliki 3. V primeru, da je $Z < Z_m$, so levo od minimuma vsebnosti prostega kisika v jeklu skoraj brez vključkov.

V primeru, da je $Z > Z_m$, pa vključki relativno hitro dosežejo končno velikost. Vendar so majhni in zato flotacija težko in počasi poteka (po Stokesovem zakonu je hitrost proporcionalna kvadratu polmera vključkov). Zato ostane v jeklu veliko vključkov. Krivulje desno od minimuma pomenijo torej poprečno vsebnost kisika v vključkih, če je bilo jeklo dezoksidirano do ravnotežja.

Na število nukleonov Z se da vplivati s količino dezoksidanta, ali je dezoksidant dodan kot ferozlitina ali kot čista kovina; kritično število nukleonov je odvisno tudi od globine kopeli, razpoložljivega časa, kisika, ki ga je potrebno odstraniti ter tudi od medfaznih napetosti med jeklom in vključkom. Dejstvo pa je, da lahko učinkovitost dezoksidacije in s tem boljšo odpravo predvsem manjših vključkov dosežemo tudi z umetno ustvarjenim gibanjem taline.

3.3 Vpliv agregatnega stanja

Izločanje tekočih okroglih vključkov v enokomponentni talini poteka po enačbi⁹:

$$v = \frac{2}{3} \cdot \frac{(\rho_m - \rho_{vklj}) \cdot g \cdot r^2}{\eta} \cdot \frac{\eta + \eta'}{2\eta + 3\eta'} \quad (20)$$

Viskoznost tekočih oksidnih vključkov je večja kot viskoznost železa in pri $\eta' \geq 1P$ dobimo iz enačb (16) in (20) približno enake hitrosti. Hitrost nekaterih zelo dobro tekočih silikatov železa in mangana ($\eta' \cong 0,05 P$) je po enačbi (20) za ca. 20 % večja kot po enačbi (16).

3.4 Vpliv površinsko aktivnih primesi

Adsorbcija površinsko aktivnih primesi, ki so prisotne v jeklu, npr. S, P, Mn, Si, C, ... vpliva na hitrost izločanja tekočih vključkov. Vpliv se vidi iz enačbe⁹:

$$v = \frac{2}{3} \cdot \frac{(\rho_m - \rho_{vklj}) \cdot g \cdot r^2}{\eta} \cdot \frac{\eta + \eta' + \gamma}{2\eta + 3\eta' + 3\gamma} \quad (21)$$

γ = koeficient zaviranja

V odvisnosti od velikosti in hitrosti adsorbcije ima koeficient zaviranja vrednosti od $\gamma = 0$ do $\gamma \gg \eta + \eta'$, to je, kadar se tekoče kapljice dvigujejo kot trden delček.

Odvisnost γ od površinskih lastnosti in od hitrosti adsorbcije podaja naslednja zveza:

$$\gamma = \frac{2 \cdot \Gamma_0}{3 \cdot \alpha \cdot r} \cdot \frac{d\sigma}{d\Gamma_0} \quad (21 a)$$

Γ_0 = ravnotežna adsorbcija pri koncentraciji površinsko aktivne snovi C_0

α = skupna hitrost adsorbcije, določena z razliko med hitrostjo adsorbcije $\frac{dQ_1}{d\tau}$ in desorbcije $\frac{dQ_2}{d\tau}$

Po Gibbsu je:

$$\Gamma_0 = - \frac{C_0}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC_0} \quad (22)$$

in:

$$d\sigma = - \Gamma_0 \cdot R \cdot T \cdot \frac{dC_0}{C_0} \quad (23)$$

S kombinacijo enačb (21 a) in (23) dobimo:

$$\gamma = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Gamma_0^2 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot r \cdot C_0} \cdot \frac{dC_0}{d\Gamma_0} \quad (24)$$

4. Vpliv medfaznih napetosti na zmanjšanje nekovinskih vključkov v jeklu

Ker imamo opravka s tekočo kovino, z žlindro in z vključki, nastopajo napetosti med kovino in nekovinskimi vključki, med kovino in žlindro ter med žlindro in nekovinskimi vključki.

4.1 Sistem kovina-nekovinski vključek

Medfazne napetosti določujemo po enačbi:

$$\sigma_{vklj-k} = \sigma_{vklj} - \sigma_k \cdot \cos \Theta_1 \quad (25)$$

Površinske napetosti vključkov so za razne okside zelo različne^{11, 12, 13}:

$$\sigma_{SiO_2} = 245 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\sigma_{Al_2O_3} = 900 \text{ do } 945 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$\sigma_{ZrO_2} = 640 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Kot Θ_1 med vključkom in kovino je sorazmerno velik in je npr. za vključke SiO_2 , ZrO_2 v jeklu, bogatemu z Ni, med 82° do 92° . Za vključek sestave $FeO-MnO-Fe_2O_3$ je medfazna napetost med jeklom in vključkom $180 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$, za vključke $FeO-MnO-SiO_2$ (do 25 %) je $\sigma = 500 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$, za vključke $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ pa tudi 1000 in več $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Medfazna napetost med jeklom in vključkom ima velik vpliv na hitrost izločanja manjših vključkov. Prav medfazna napetost je vzrok, da se vključki na bazi Al_2O_3 bolje izločajo kot SiO_2 , ker imajo vključki Al_2O_3 v primerjavi s SiO_2 na fazni meji vključek — jeklo večje medfazne napetosti, čeprav ima Al_2O_3 večjo gostoto in bi se moral po Stokesovem zakonu slabše, oziroma počasneje izločati. Povečanje medfazne napetosti in zmanjšanje adhezije na površini vključka omogočata povečanje hitrosti dvigovanja vključka, ker se zmanjša trenje.

4.2 Sistem kovina-žlindra

Medfazne napetosti lahko določujemo z enačbo^{14, 15}:

$$\sigma_{k-z} = (\sigma_k^2 + \sigma_z^2 - 2 \cdot \sigma_k \cdot \sigma_z \cdot \cos \Theta_2)^{1/2} \quad (26)$$

nekateri avtorji¹⁵ pa računajo z enačbo:

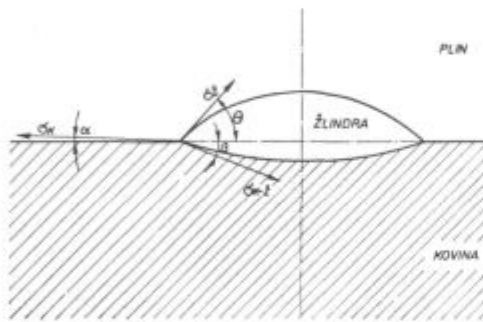
$$\sigma_{k-z} = \sigma_k - \sigma_z \cdot \cos \Theta_2 \quad (27)$$

Grafičen prikaz enačbe (27) je na sliki 4 — vendar smo predpostavili, da je stična ploskev med kovino in žlindro ravna in da je zato kot $\beta = 0$.

Površinske napetosti za nekatere žlindre so:

$\sigma_{CaO-Al_2O_3}$	= 520 — 660 erg . cm ⁻²
σ_{ANF-6} (EPZ - žindra)	= 260 erg . cm ⁻²
$\sigma_{CaO-Al_2O_3-TiO_2}$ (10 %)	= 515 erg . cm ⁻²
$\sigma_{bele \ žlin. \ EP}$	= 400 erg . cm ⁻²

Stični kot Θ_2 med jeklom in žlindro je navadno oster in je npr. za bele žlindre iz elektro peči med 44 in 53°.



Slika 4

Shema površinskih napetosti med žlindro in tekočo kovino

Fig. 4

Scheme of surface tensions between the slag and the molten metal

4.3 Sistem nekovinski vključek-žindra

Medfazno napetost med vključkom in žlindro računamo po enačbi:

$$\sigma_{vklj-z} = \sigma_v - \sigma_z \cdot \cos \Theta_3 \quad (28)$$

Kot med žlindro in površino trdnega vključka je vedno oster in vedno zelo majhen v primeru oksidnih vključkov. Zato enačbo (28) lahko poenostavimo in pišemo¹⁷:

$$\sigma_{vklj-z} = \sigma_v - \sigma_z \quad (29)$$

Za vključke Al_2O_3 v žlindrah¹⁷ s CaO , Al_2O_3 in dodatki TiO_2 , ZrO_2 , MgO in NaF je kot Θ_3 med 0 in 13°, za SiO_2 vključke pa med 0 in 18°.

4.4 Sistem jeklo-nekovinski vključek-žindra

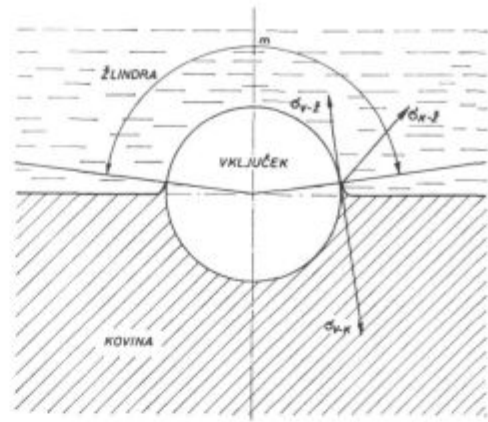
Žlindre lahko sprejmejo vključke le, če je sprememba proste energije ΔG negativna. Sistem jeklo — nekovinski vključek — žindra je shematsko prikazan na sliki 5 in za tak sistem velja:

$$\Delta G = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot m (\sigma_{vklj-k} + \sigma_{k-z} - \sigma_{vklj-z}) \quad (30)$$

m = del površine vključka, ki je v kontaktu z žlindro

Z vstavitvijo enačb (25), (27) in (29) v enačbo (30) dobimo:

$$\Delta G = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot m (\sigma_{k-z} - \sigma_k \cdot \cos \Theta_1 + \sigma_z) \quad (31)$$



Slika 5

Shematski prikaz sistema jeklo-nekovinski vključek-žindra.

Fig. 5

Schematic diagram of the steel-nonmetallic inclusion — slag system

Iz enačbe sledi, da je prehod vključka v žindro mogoč le, če je $\sigma_{vklj-k} + \sigma_{k-z} > \sigma_{vklj-z}$ oziroma, ko je $\sigma_{k-z} - \sigma_k \cdot \cos \Theta_1 + \sigma_z > 0$. Prehod je lažji, če je kontakt med žlindro in vključkom večji, vidi pa se tudi precejšen vpliv velikosti vključka na vrednost za spremembo proste energije.

ZAKLJUČEK

V članku so opisane teoretične osnove za nukleacijo, rast in izločanje oksidnih vključkov. Prikazane so termodinamične zahteve, da pride do nukleacije, podane so difuzijske enačbe in mejni pogoji, ki narekujejo rast vključkov.

V mirni homogeni talini se vključki izločajo po Stokesovem zakonu in je hitrost dvigovanja odvisna predvsem od velikosti vključkov; pri $Re > 1$ pa vpliv velikosti vključkov ni več tako pomemben in prav zato je potrebno premešavanje taline — lahko že v pečeh z indukcijskimi mešalci ali pa v ponovci, npr. z argonom, da dosežemo boljše izločanje majhnih vključkov.

Prikazali smo vpliv števila nukleonov na rast in število vključkov, s tem pa tudi na končno vsebnost skupnega kisika v jeklu. Iz slike 3 je razvidno, da je npr., pri globini jeklene kopeli 200 cm in začetni vsebnosti kisika 0,05 % potrebno število kali $10^4/cm^3$ in čas po dodatku dezoksidanta ca. 20 minut, da je končna vsebnost kisika v jeklu ca. 0,001 %.

V nadaljevanju so opisani vplivi raznih dejavnikov na izločanje vključkov: oblika vključkov, agregatno stanje vključkov in vpliv površinsko aktivnih primesi v jeklu, kot so S, P, Mn, Si, C, ki zmanjšujejo hitrost izločanja vključkov.

V zadnjem poglavju pa so prikazani vplivi medfaznih napetosti na zmanjšanje nekovinskih vključkov. Proučili smo te napetosti v sistemu kovina — nekovinski vključek, kovina — žindra in sistemu jeklo — nekovinski vključek — žindra. Prehod vključka iz jekla v žindro je mogoč le, če je $\sigma_{vklj-k} + \sigma_{k-z} > \sigma_{vklj-z}$.

Literatura:

1. Turpin M. L., Elliot J. F.: Nucleation of oxide inclusions in iron melts, *Journal of the Iron and Steel Institute* (London), March 1966, 217—225.
2. Turkdogan E. T.: Nucleation, growth, and flotation of oxide inclusions in liquid steel, *Journal of the Iron and Steel Institute*, September 1966, 914—919.
3. Povolockij D. J., Kožurov V. A., Rošin V. E.: O vlijanii poverhnostnih svojstv na udalenie nemetalličeskikh vključenij iz židkoi stali, *Izvestija visših učebnijh zavedenij, Černaja metallurgija* (Moskva), 1967, No 11, 20—24.
4. Lacmann R.: Volmersche Keimbildungstheorie, *Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung* (Düsseldorf) Verlag Stahleisen M. B. H., 1972, 400—420.
5. Hirth J. P., G. M. Pound: *Condensation and evaporation. Nucleation and growth Kinetics*, Oxford Press, 1963.
6. Knüppel H.: *Desoxydation und vakuumbehandlung von Stahlschmelzen*, Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf, 1970.
7. Ham F. S.: *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, No 6, 335—351.
8. Gurevič J. G., Stroganov A. I.: Izmenenie soderžanija nemetalličeskikh vključenij v židkoi stali v processe ih vsplivanija, *Izvestija visših učebnijh zavedenij, Černaja metallurgija* (Moskva), 1967, No 7, 41—45.
9. Popel S. I., Derjabin A. A.: Faktori, vlijajošie na skorost vsplivanija vključenij v stali, *Izvestija visših učebnijh zavedenij, Černaja metallurgija* (Moskva), 1967, No 4, 25—29.
10. Levič V. G.: *Fiziko-himičeskaja gidrodinamika*, Moskva, Fizmatgiz, 1959.
11. Kingery W. D.: Role of Surface Energies and Wetting in Metal-Ceramic Sealing, *American Ceramic Society Bulletin*, 1956, 35, No 3, 108—112.
12. Allen B. C., Kingery W. D.: *Tran. AIME*, 215, 1959, 30.
13. Kozakevič P., Olette M.: Rôle des phénomènes superficiels dans le mécanisme d'élimination des inclusions solides, *Revue de Métallurgie* (Paris), Octobre 1971, 635—646.
14. Akira Adachi, Kazami Ogino, Naoshi Inone: Measurement of Interfacial Tension between Molten Graphite Saturated Iron and CaO-SiO₂-Al₂O₃ Slags, *Journal of The Iron and Steel Institute Japan* (Tokio), 1963, 49, No 10, 1331—1332.
15. Smoljarenko V. D., Jakušev A. M., Edneral F. P.: Mežfaznoe natjaženie na granice železo-izvestkovo-glinozemistie šlaki s dobavkami SiO₂, MgO, i Na₃AlF₆ pri 1600° C, *Izvestija visših učebnijh zavedenij, Černaja metallurgija* (Moskva), 1965, No 3, 36—40.
16. Jakušev A. M., Smoljarenko V. D., Edneral F. P.: Mežfaznoe natjaženii židkoi stali na granice s beljim šlakom elektroplovki, *Izvestija visših učebnijh zavedenij, Černaja metallurgija* (Moskva), 1966, No 11, 35—38.
17. Evseev P. P., Filippov S. F.: Vlijanie mežfaznih javlenij na očišenie metalla ot nemetalličeskikh vključenij, *Izvestija Akademii Nauk SSSR, Metalli* (Moskva), 1968, No 3, 57—64.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Artikel sind die theoretischen Bedingungen für die Entstehung, das Wachsen und Ausscheiden oxydischer Einschlüsse beschrieben. Nach den thermodynamischen Gesetzen ist der kritische Halbmesser, das heisst der kleinste Durchmesser einer Molekülgruppe, welche spontan aufwächst gleich:

$$r^* = - \frac{2 \cdot \sigma \cdot V}{\Delta G_0}$$

Die nötige Arbeit für die Entstehung eines solchen Teilchens ist

$$G^* = \frac{16 \cdot \Pi \cdot \sigma^3 \cdot V^2}{3 \Delta G_0^2}$$

Das Wachsen des Einschlusses ist nach der beendigten Nucleation nur von der Diffusion der Reaktante auf die Oberfläche des Einschlusses abhängig. Es hat sich gezeigt, dass für einen vorübergehenden Halbmesser eines wachsenden Einschlusses die folgende Abhängigkeit gilt:

$$r_1 = r_0 \left(\frac{C_0 - C_m}{C_1} \right)^{1/3}$$

Paper describes theoretical conditions of formation, growth, and precipitation of oxide inclusions. From thermodynamic relations, the critical radius, i. e. the smallest radius of gathered molecules which will spontaneously grow into nuclei, was determined:

$$r^* = - \frac{2 \cdot \sigma \cdot V}{\Delta G_0}$$

The necessary work of formation is thus:

$$G^* = \frac{16 \cdot \Pi \cdot \sigma^3 \cdot V^2}{3 \Delta G_0^2}$$

Die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Einschlüsse ist vor allem von der Grösse der Zahl für Re abhängig. Bei Re < 1 gilt die Gleichung (16) bei 1 < Re < 5 gilt die Gleichung (17) bei der turbulenten Radbewegung Re > 5 die Abhängigkeit (18).

Der Einfluss der Form, des Aggregatzustandes des Einschlusses und der oberflächenactiven Elemente (S, P, Mn, Si, C...), welche alle die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Einschlüsse behindern, ist gezeigt.

Am Ende des Artikels ist der Einfluss der Zwischenphasenspannung auf die Verminderung der nichtmetallischen Einschlüsse im flüssigen Stahl gezeigt. Die Schlacke kann die Einschlüsse aufnehmen, wenn die Umänderung der freien Energie negativ ist:

$$\Delta G = - 4 \cdot \Pi \cdot r^2 \cdot m (\sigma_{einc-m} + \sigma_{m-s} - \sigma_{einc-s})$$

Es folgt aus der Gleichung, dass ein Übergang des Einschlusses aus flüssigem Stahl in die Schlacke nur möglich ist, wenn $\sigma_{einc-m} + \sigma_{m-s} > \sigma_{einc-s}$.

SUMMARY

Growth of the inclusion after completed nucleation depends only on diffusion of reactants to the inclusion surface. The following relationship was found for variation of radius of the growing inclusion:

$$r_1 = r_0 \left(\frac{C_0 - C_m}{C_1} \right)^{1/3}$$

Precipitation rate of inclusions depends mainly on the Reynolds number. When Re < 1 equation (16) is valid, for 1 < Re < 5 equation (17), and in turbulent motion of the melt (Re > 5) relationship (18) can be applied.

Influence of the inclusion shape, of its state, and of surface active impurities in steel (S, P, Mn, Si, C...) inhibiting precipitation of inclusions is presented.

At the end of the paper, influence of interphase pressure on reduction of non-metallic inclusions in molten

steel is shown. Slag can accept inclusions if the change of free energy is negative:

$$\Delta G = -4 \cdot \Pi \cdot r^2 \cdot m (\sigma_{\text{incl.-m}} + \sigma_{\text{m-s}} - \sigma_{\text{incl.-s}})$$

The above equation shows that inclusion can go from molten steel into slag only when $\sigma_{\text{incl.-m}} + \sigma_{\text{m-s}} > \sigma_{\text{incl.-s}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрены теоретические условия образования, роста и выделения оксидных включений. При помощи термодинамических закономерностей определено, что критический радиус, т. е. наименьший радиус накопления молекул равняется:

$$r^* = -\frac{2 \cdot \sigma \cdot V}{\Delta G_0}$$

Затрата работы необходимая для образования такой частицы составляет:

$$G^* = \frac{16 \cdot \Pi \cdot \sigma^3 \cdot V^2}{3 \Delta G_0^2}$$

Рост оксидного включения по окончании нуклеации зависит только от диффузии частиц на поверхность включения. Установлено, что для моментального радиуса во время роста действительна следующая зависимость:

$$r_1 = r_0 \left(\frac{C_0 - C_m}{C_s} \right)^{1/3}$$

Быстрота выделения включений зависит главным образом от величины числа Re. При $Re < 1$ действительно уравнение (16), при $1 < Re < 5$ - уравнение (17), а при турбулентном движении расплава ($Re > 5$) - зависимость (18). На выделение оксидных включений рассмотрены также влияния: форма включения, агрегатное состояние и состояние поверхности активных примесей в стали (S, P, Mn, Si, C...), которые все без исключения препятствуют быстрой выделению оксидных включений.

Приведено влияние межфазовых напряжений на снижение неметаллических включений в расплавленной стали. Шлак в состоянии абсорбировать включения если изменение свободной энергии отрицательное.

$$\Delta G = -4 \cdot \Pi \cdot r^2 \cdot m (\sigma_{\text{вкл.-расп.}} + \sigma_{\text{расп.-шлак}} - \sigma_{\text{вкл.-шлак}})$$

Из уравнения следует, что переход включения из расплавленной стали в шлак возможен только в случае если:

$$\sigma_{\text{вкл.-расп.}} + \sigma_{\text{расп.-шлак}} > \sigma_{\text{вкл.-шлак}}$$