

1201

HALVARD TVEIT

# STØRKNING AV 75 % FERROSILISIUM FORLØP, STRUKTUR OG STYRKE



**NTH**  
UNIVERSITETET I TRONDHEIM  
NORGES TEKNISKE HØGSKOLE

DOKTOR INGENIØRAVHANDLING 1988:53  
METALLURGISK INSTITUTT  
TRONDHEIM 1988

HALVARD TVEIT:

STØRKNING AV 75% FERROSILISIUM.

FORLØP, STRUKTUR OG STYRKE.

UNIVERSITETET I TRONDHEIM  
NORGES TEKNISKE HØGSKOLE  
METALLURGISK INSTITUTT

DESEMBER 1988



## FORORD

Gjennom den faglige del av dr.ing studiet og ved utarbeidelse av avhandlingen har jeg fått hjelp og støtte fra flere hold.

Et hovedbidrag for å kunne gjennomføre ressurskrevende forsøk er gitt gjennom prosjekt "Struktur og styrke av Si-rike legeringer" finansiert av NTNf og norsk ferrolegeringsindustri.

De fleste forsøkene ble utført på Thamshavn Verk. Disse forsøkene var tildels omfattende og krevde innsats fra personalet i produksjonen. En stor del av de forsøk som er utført, kunne bare vært gjort ved et smelteverk. I tillegg har staben ved Thamshavn Verk hele tiden vist den romslighet som er nødvendig for å kunne oppnå resultater.

Annen økonomisk støtte er gitt av:

- |                      |                         |
|----------------------|-------------------------|
| - Elkem              | - stipend               |
| - NTNf               | - stipend               |
| Thamshavn Verk       | - analyser/lån av PC.   |
| Bremanger Smelteverk | - analyser              |
| Elkem FOU-senter     | - knusetester           |
| Elkem Technology     | - numeriske beregninger |

Avdeling for Metallurgi (SINTEF) og Metallurgisk Institutt (NTH) har på alle måter lagt forholdene til rette for studiet. Det har vært inspirerende å få anledning å arbeide i lag med en stab av profesjonelle og kunnskapsrike personer.

En spesiell takk rettes til O. Raaness, som prosjektleder for NTNf-prosjektet har han vært av stor hjelp og støtte.

En rekke andre personer i miljøet har bidratt med hjelp og faglig veiledning:

N. Andersen  
J.A. Bakken (ansvarlig faglig veileder)  
J-A. Baatnes  
T.A. Engh  
S. Graadal  
J.I. Johansen  
S.T. Johansen  
P.O. Johnsen  
N. Ryum  
J.K. Tuset

Assistanse ved numerisk beregning er gitt av K.E. Kolstad og H. Haaland ved Elkem Technology.

F. Hagerup-Jensen og T. Andersen ved Elkem FOU har bidratt med data og med knusetester.

---

Gjennom hele studiet har jeg fått god og nødvendig støtte fra Gisle, Amund og Inger.

Trondheim 1.12.1988  
*Johannes Lind*

## INNHALDSFORTEGNELSE

<b>Forord</b>	ii
<b>Innholdsfortegnelse</b>	iv
<b>Sammendrag</b>	vii
<b>Summary</b>	ix
<b>Konklusjoner</b>	xi
1 INNLEDNING .....	1
2 STØRKNINGSFORLØP - OMVANDLING .....	3
2.1 Industrielle FeSi-legeringer. ....	3
2.2 Systemet jern-silisium. Andres arbeider: .....	4
2.2.1 To-fase systemet Fe-Si. ....	6
2.2.1.1 Avkjølingsforløp for 75% ferrosilisium i flytende fase. ....	7
2.2.1.2 Avkjølingsforløp for 75% ferrosilisium i fast fase. ....	8
2.2.1.3 Eutektoid omvandling av $\zeta$ -fasen. ....	8
2.2.1.4 Løselighet av hydrogen i ferrosilisium. ....	14
2.3 Eksperimentelt arbeid: .....	14
2.3.1 Generell beskrivelse av alle forsøk: .....	15
2.3.1.1 Beskrivelse av produksjonsprosessen: .....	16
2.3.1.2 Prøvetaking: .....	18
2.3.1.3 Forsøksopplegg .....	19
2.3.1.4 Kalibrering av termoelement. ....	21
2.3.1.5 Beregning av avkjølingshastigheter: .....	22
2.3.2 Forsøksopplegg for måling i liten finstoff-seng. ....	23
2.3.3 Forsøksopplegg for måling i jern-kokille. ....	25
2.3.4 Forsøksopplegg for måling ved utstøping i store blokker. ....	26
2.3.5 Forsøksopplegg for måling i vannkjølt jern-kokille. ....	27
2.3.6 Forsøksopplegg for støping i kobber-kokille. ....	28
2.3.7 Laboratorieforsøk .....	30
2.4 Resultater fra industrielle støpeforsøk: .....	31
2.4.1 Støping i liten finstoff-seng. ....	31
2.4.2 Støping i jern-kokille .....	35
2.4.3 Måling ved støping i jern-kokille med vannkjøling av ferrosilisiumet. ....	38
2.4.4 Måling ved støping i kobber-kokille. ....	38
2.4.5 Sammenligning mellom ulike målinger. ....	40
2.5 Målinger i store blokker. ....	41
2.5.1 Rettet størkning i stor blokk. ....	41
2.5.2 Langsom størkning i isolert blokk. ....	43
2.6 Eutektisk størkning. ....	48
2.7 "Eutektoid omvandling" fast fase. ....	51
2.7.1 Avkjølingshastighet gjennom "eutektoid" temperatur. ....	52
2.7.2 Undersøkelse av struktur. ....	53
2.7.3 Beregnet energiavgivelse for delreaksjon (2.2): .....	56
2.8 Kommentar og oppsummering .....	57

3	SEGREGERING OG FASEFORHOLD. ....	60
3.1	Segregeringsteori - makrosegregering. ....	60
3.2	Segregering ved støping av 75% ferrosilium: ....	63
3.3	Metodikk og målinger ....	65
3.4	Resultater ....	66
3.4.1	Segregering av silisium: ....	68
3.4.1.1	Størkning med kjøling fra topp. ....	68
3.4.1.2	Størkning med kjøling fra bunn. ....	70
3.4.2	Segregering av jern: ....	71
3.4.3	Segregering av kalsium: ....	72
3.4.4	Segregering av aluminium: ....	73
3.4.5	Segregering av titan: ....	75
3.4.6	Segregering av bor: ....	75
3.4.7	Segregering av karbon: ....	76
3.4.8	Segregering av fosfor: ....	77
3.5	Årsaksforklaring for segregering av hovedelementer Si og Fe: ....	78
3.5.1	Segregering ved størkning ovenfra: ....	79
3.5.2	Segregering ved størkning nedenfra: ....	81
3.5.3	Enkel modell for segregering. ....	82
3.6	Metallografisk undersøkelse av Al,Ca og Ti i FeSi: ....	84
3.7	Diskusjon ....	89
3.7.1	Segregering av silisium og jern: ....	90
3.7.2	Segregering av bor og fosfor: ....	90
3.7.3	Segregering av aluminium og kalsium: ....	91
3.7.4	Segregering av titan: ....	91
4	STØRKNINGSMODELLER. ....	92
4.1	Kriterier for valg av numeriske modeller: ....	93
4.2	Sammenligning mellom element og differansemodeller ....	94
4.3	Matematisk beskrivelse av størkning. ....	94
4.4	Differansemodell for løsning av 1 D størkning. ....	97
4.5	Elementmodellen PATRAN P/Thermal. ....	103
4.6	Materialdata for 75% ferrosilium ....	104
4.6.1	Entalpi og spesifikk varme. ....	105
4.6.2	Varmeledningsevne $\lambda$ . ....	107
4.6.3	Total hemisfærisk emissivitet fra overflate FeSi ....	108
4.6.4	Varmeovergang til omgivelser ....	109
4.7	Modelloppsett ....	109
4.8	Resultater ....	110
4.8.1	CASE 1 - elementmodell P/Thermal ....	111
4.8.2	CASE 1 - Differansemodell STØPEFESI ....	113
4.8.3	CASE 2 - Elementmodell P/Thermal ....	114
4.8.4	CASE 3 - 3 D beregning på P/Thermal ....	116
4.8.5	Sammenligning av CASE 1 - CASE 3 ....	118
4.8.6	Vurdering av fysikalske data. ....	120
4.9	Beregning av lokal størkningshastighet: ....	121
4.10	Diskusjon ....	122

5	STRUKTUR OG STYRKE AV 75% FERROSILISIUM. ....	125
5.1	Struktur og kornstørrelse .....	125
5.1.1	Kornstørrelse teori .....	125
5.1.1.1	Kimdanning .....	126
5.1.1.2	Forgroving og vekst .....	127
5.1.2	Metodikk for kornstørrelsesmålinger. ....	131
5.1.2.1	Prøvetaking .....	131
5.1.2.2	Metallografi .....	132
5.1.2.3	Metode for måling av ekvivalent korndiameter .....	132
5.1.2.4	Metode for bestemmelse av trykkfasthet .....	135
5.1.2.5	Metode for bestemmelse av slitasjetest .....	135
5.2	Resultater .....	140
5.2.1	Eksempler på kornstruktur .....	140
5.2.2	Ekvivalent kornstørrelse .....	140
5.2.3	Sammenheng kornstørrelse - størkningstid: .....	143
5.3	Beregnete kornstørrelser: .....	144
5.3.1	Beregnet og målt kornstørrelse gjennom blokk: .....	149
5.4	Styrke hos 75% ferrosilisium: .....	150
5.4.1	Trykkstyrke: .....	151
5.4.2	Abrasjonsstyrke (slitasjemotstand): .....	152
5.4.3	Beregnet abrasjonsstyrke for 75% ferrosilisium: .....	154
5.5	Diskusjon .....	155
6	INDUSTRIELL NYTTEVERDI: .....	157
7	REFERANSER: .....	158
8	VEDLEGG .....	162





**SAMMENDRAG:**

Målsettingen med oppgaven har vært å komme frem til praktiske størkningsmodeller som beskriver størkning av 75% ferrosilisium utstøpt under forskjellige betingelser samt å beskrive de resulterende egenskaper hos materialet.

Avhandlingen består av fire hoveddeler. I stor grad er disse bygd opp omkring de samme forsøk utført ved Thamshavn Verk og ved NTH.

Første del omhandler temperatur-tid resultater. Disse resultatene benyttes til beskrivelse av størkningsforløp ved ulike avkjølingshastigheter. Avkjølingshastigheten gjennom to-faseområdet er variert fra 0.2 °C/min til 1170 °C/min. Avkjøling gjennom to-faseområdet, eutektisk størkning og eutektoid omvandling i fast fase er beskrevet. Den eutektoide omvandlingen kan deles i to reaksjonstrinn. Trinn 1 skjer ved varierende avkjølingshastigheter. Denne reaksjonen kan forårsake ødeleggelse av strukturen. Trinn 2, som gir likevektsfase, skjer bare etter varmebehandling over lengre tid. Eksistensen av deltrinn 1 og 2 er påvist gjennom målinger.

Annen del omhandler segregering i 75% ferrosilisium. Det er målt variasjoner i analyse innen en blokk fra 65.7% Si til 83.2% Si. Segregering er delt i fem ulike typer. Forskjellen i segregering ved vertikal størkning nedover og ved vertikal størkning oppover er beskrevet. En enkel modell for segregering ved størkning nedover er laget.

Tredje del omhandler numerisk beregning av avkjølingsforløpet for tre situasjoner. Forutsetningene for beregningene samt de termofysiske størrelser er vurdert. Entalpi for størkning og avkjøling av ferrosilisium er beregnet. Varmeovergang til omgivelser er kontrollerende for avkjølingshastigheten. Beregningsresultatene sammenlignes med målte

verdier. En viktig modelleringsfaktor er varmeovergang fra metall til kokille. Den representeres i modellen av et skikt med endelig tykkelse og med lav varmeledningsevne.

Fjerde del omhandler struktur og styrkemålinger. Kornstørrelse er bestemt som funksjon av lokal størkningshastighet. Kornstørrelse er beregnet ved teorier fra Kattamis og Flemings. Forventet kornstørrelse gjennom tre støp er beregnet ved bruk av avkjølingshastighet lokalt gjennom støpet kombinert med en empirisk sammenheng mellom kornstørrelse og størkningstid. Videre er trykkstyrke funnet som funksjon av kornstørrelse. Slitasjestyrke (abrasjonsstyrke) avhenger av kornstørrelse og kjemisk analyse.

## SUMMARY

The aim of the work is to carry out a fundamental study on the solidification of 75% ferrosilicon cast under different conditions. It is attempted to predict resulting properties of the alloy such as grain size and segregation.

This research work is divided in four main topics. Each topic starts with a theoretical introduction. Then the experimental work and the results are presented.

The first part presents temperature-time results from eleven experiment. The accuracy of the measurements is evaluated. The results are used to describe solidification of different casting methods. The cooling rate through the mushy (two-phase) zone is varied from 0.2 °C/min to 1170 °C/min. Eutectic solidification and solid state reaction are discussed. An important result is the recognition that the solid state reaction ( $\zeta_{\alpha} \rightarrow \zeta_{\beta}$ ) consist of two reactions. The first reaction seems to be harmful to the structure. Normally the reaction only reach the equilibrium-state after a prolonged heat treatment.

The second part of the thesis report macro-segregation in cast ferrosilicon which have a vertical heat flux. The Silicon-content in one cast have been found to vary from 65.7% Si to 83.2% Si. The difference between segregation in top and bottom cooled solidification is described. A simple model for segregation with solidification from the top is presented.

The third part consist of numerical calculations of the temperature-time histories of different positions in the ingots. Three cases have been computed and measured. Heat transfer from the surface of the block controls the cooling rate. Modelling results for one and three dimensional calculation are given. The heat transfer resistance from the metal to the mould is an important factor in the models.

The last part of the thesis reports results concerning structure and strength of 75% ferrosilicon. The grain diameter for 75% ferrosilicon are measured and computed with a grain-coarsening model based on the theory of Kattamis and Flemings. The grain diameter (in  $\mu m$ ) is given as a function of the local solidification time (in seconds) as:

$$\textit{Grain diameter} = 31.5 \cdot (\textit{Solidification time})^{1/3}$$

Abrasion strength and compression strength are measured. Small grain size and high Silicon-content seems to favour high strength of the solid ferrosilicon.

## KONKLUSJONER:

Konklusjonene er delt opp i hovedavsnitt. I tillegg er det referert til aktuelle figurer som illustrerer konklusjonene.

### *Avkjølingsforløp (termiske forhold):*

Ved støping av 75% ferrosilisium synes størkningshastigheten i vesentlig grad å være bestemt av varmeovergangsmotstanden til omgivelser. Bare ved høy avkjølingshastighet av tykke blokker blir varmeledningsevnen i blokken bestemmende for størkningshastigheten. Dette betyr at avkjølingshastighet kan forseres ved endret avkjølingsmåte (figur 2.24).

Ved måling av avkjølingshastighet i posisjoner med stor varmetransport vil varmeutvikling ved eutektisk størkning ikke gi utslag på avkjølingskurven (figur 2.18) - dette i motsetning til måling i posisjoner med lav varmetransport. Her kan også varmeutvikling fra eutektoid omvandling avleses på temperatur-tid forløpet.

Avkjølingsforløpet av 75% ferrosilisium kan deles opp i 6 hovedfaser. Dette er 1) avkjøling av flytende ferrosilisium, 2) tofaseområdet med utkrystallisert silisium og flytende restsmelte, 3) eutektisk størkning, 4) avkjøling av fast fase der det finnes restsmelte i annen del av blokken, 5) avkjøling av helt størknet blokk og 6) eutektoid reaksjon i fast fase. Disse delene har karakteristiske avkjølingshastigheter (figur 2.21).

Målinger av eutektisk temperatur ved varierende aluminium og kalsium-innhold indikerer at 1 % Al senker den eutektiske temperaturen med 5,4°C. Kalsium ser ut til å danne forbindelser med aluminium, og dermed reduseres smeltepunktdepresjonen til aluminium med 0,64°C for 0,1 % Ca. Imidlertid er variasjonene innenfor feilmarginen til termoelementene og sikre konklusjoner kan ikke trekkes.

Dannelse av CaAl-forbindelser er bekreftet gjennom metallografiske undersøkelser (figur 3.16. a-f). Analyse er gitt i tabell III.6.

*Eutektoid omvandling:*

Den eutektoide omvandlingen resulterer i en energiutvikling, som gir et målbart avvik fra "normal" avkjølingskurve. Det viser seg at den eutektoide omvandlingen må sees på som en to-trinns reaksjon. Dette stemmer med målinger gjort av andre på enkrystaller. Den eutektoide reaksjonen (1. trinn) er påvist ved samme temperatur i blokken (figur 2.30). Reaksjonen starter ved omlag 950°C og er ikke ferdig før under 900°C (tabell II.9). Spesielt synes det som om reaksjonen er avhengig av temperaturen på en slik måte at reaksjonstiden er avhengig av avkjølingshastigheten. Reaksjonstiden blir derfor lengre ved sein avkjøling enn ved rask avkjøling. (se figur 2.33). Andel reagert synes å variere gjennom området for eutektoid temperatur. Avgitt reaksjonsenergi synes størst ved omlag 910-925°C. Reaksjonsenergien er målt til omlag 30 kJ/kg  $\zeta_{\alpha}$ .

Ved varmebehandling av prøver er den fullstendige eutektoide omvandling fremtvunget og påvist ved metallografiske undersøkelser. Dette sees som et bevis for den eutektoide reaksjonens 2. trinn. Silisium-Jern forholdet er målt både i  $\zeta_{\alpha}$ -fase (til 2.23) og i  $FeSi_2$ -fase (til 1.93).

*Segregering:*

P.g.a. segregering varierer silisiuminnholdet i samme blokk fra 65.7% Si til 82.8% Si. Segregering ved størkning av 75% ferrosilisium synes å være mer markert ved kjøling fra topp enn ved kjøling fra bunn (figur 3.3 og 3.4). Dette er årsaksforklart med gravitasjonssegregering og tilbakestrømning av silisium-rik smelte fra bulk ved størkning fra topp. Fem typer segregering er påvist: 1. segregering av hovedelementene Si og Fe 2. segregering av elementer med lav løselighet i silisium (f.eks. Al, Ti og Ca) 3. segregering av element med høy løselighet i silisium (f.eks. P) 4. segregering av karbon 5. annen gravimetrisk segregering.

Det er laget en enkel modell for segregering ved kjøling fra topp. Modellen angir analyse gjennom blokk ved varierende utskifting av restsmelte med smelte fra bulk.

*Numerisk modellering av avkjølingsforløpet:*

Tre utstøpningsforsøk er benyttet som "cases" til numerisk modellering. To forsøk er modellert 1-dimensjonalt og ett er modellert 3-dimensjonalt. Ved utstøping i finstoff-senger er stråling til omgivelser kontrollerende for avkjølingshastigheten. Ved modellering av utstøping i kokiller er det nødvendig å legge inn en varmeovergangsmotstand mellom metall og kokille. Beregningene ga god overensstemmelse mellom målt og beregnet avkjølingshastighet for langsom avkjøling, dårligere for rask avkjøling (figur 4.17 og 4.18). Et hovedproblem ved beregning av rask avkjøling er å legge inn rette initialbetingelser p.g.a at ifylling av kokille ikke blir tatt hensyn til.

De numeriske beregningene er også benyttet til å beregne lokal størkningstid gjennom blokk i de tre tilfellene.

*Kornvekst:*

Størkningstiden lokalt i hver posisjon i blokken er bestemmende for strukturen gitt ved kornstørrelsen (figur 5.6-5.10). Sammenhengen mellom korndiameter og størkningstid (fra 1330°C til 1200°C) er gitt som:

$$\text{Korndiameter} = 31.5 \cdot \text{Størkningstid}^{1/3}$$

Korndiameter beregnet ved hjelp av Kattamis og Flemings modell for kornvekst ligger i nærheten av de målte verdier (figur 5.11). Det er vurdert om det diffunderende elementet silisium til en viss grad inntar faste posisjoner før størkning. Dette kan forklare avvik mellom målinger og beregninger.



Ved bruk av beregnet lokal størkningstid samt ligning 5.16 kan kornstørrelsen gjennom blokkene beregnes. Figur 5.13 viser beregnet og målt kornstørrelse gjennom tre blokker.

*Styrke av 75% ferrosilisium:*

Det er funnet en klar sammenheng mellom slitasjestyrke (abrasjonsgrad), korndiameter og andel  $\zeta_{\alpha}$ -fase i 75% ferrosilisium:

$$\text{Slitasjestyrke} = -46.5 + 0.042 \cdot \text{korndiameter} + 1.06 \cdot \% \zeta_{\alpha}$$

Lavere tall i ligning 5.24 indikerer høy slitasjestyrke. Ligning 5.24 viser at økende kornstørrelse og økende andel  $\zeta_{\alpha}$ -fase gir redusert styrke. Tilpasningsgodheten for de 11 resultatene vist på figur 5.16 er  $R^2 = 0,91$ . Beregnet abrasjonsstyrke gjennom blokk er vist på figur 5.17.

En har konkludert med at den målte energiutvikling for den eutektoide reaksjonens 1. trinn ikke er forårsaket av en tilstandsendring, men skyldes at latent akkumulert spenningsenergi er avgitt som mekanisk arbeid. Denne "selvknusingen" kan bli mer ødeleggende inne i en blokk som er størknet på alle sider. Dette kan forklare ødeleggelsen av indre deler av blokken i forsøk FeSi9 (figur 2.31).

Silisium-korn har en viss duktilitet slik at sprekker som går gjennom  $\zeta_{\alpha}$ -fasen stopper opp i Silisium-fasen (figur 3.16.b). Dette kan årsaksforklare sammenhengen mellom abrasjonsstyrke, andel  $\zeta_{\alpha}$ -fase og kornstørrelse gitt i ligning 5.24.

## SYMBOLLISTE:

a	(Å)	lengde hexagonal struktur
a	( $\mu m$ )	radius korn(kapittel 5)
B		restledd
c	(Å)	bredde hexagonal struktur
$C_l^a$	(%)	konsentrasjon ved stort korn a
$C_l^r$	(%)	konsentrasjon ved lite korn r
$C_{out}$	(%)	konsentrasjon ved eutektikum
$C_k$	( $s/m^3$ )	proporsjonal konstant
$C_p$	(J/kg K)	spesifikk varmekapasitet
$c_o$	(wt%)	likevektkonsentrasjon i smelte
$c_s$	(wt%)	likevektkonsentrasjon i fast fase
d	(m)	avstand mellom korn
D	( $\mu m$ )	diameter korn
D	1 D/ 3 D	dimensjon
$D_{equiv}$	( $\mu m$ )	ekvivalent korndiameter
$D_l$	( $m^2/s$ )	diffusjons koeffisient
$D_{Si}$	( $\mu m$ )	diameter Si-korn
$\Delta H_m$	(J/kg)	smelteentalpi
$f_s$		andel størknet
g	( $m/s^2$ )	gravitasjon
G	(J/kg)	Gibbs fri energi
$G_{l,s}$	(J/kg)	Gibbs fri energi væske,fast
H	(J/kg)	entalpi
h	(mm)	lengdesteg i rom
j	( $kg/sm^2$ )	diffusjonsmengde
k		proporsjonalitets konstant
$k_l$		likevektfordelingskoeffisient
K	( $cm/\sqrt{min}$ )	konstant i størkningshastighet
L	(m)	lengde
$m_l$	(K/%)	helning likviduslinje
N		antall
n		Avogadros tall
n		posisjon i rom
$N_{Si}^{primær}$	(%)	andel silisium ikke til Fe
$N_{Si}^{total}$	(%)	andel silisium totalt
O		avbruddsfeil gitt av Taylor-rekke.
P	( $N/m^2$ )	trykk
$\dot{q}$	( $W/m^3$ )	varmeflux
Q	(J/kg)	energi utviklet
r	( $\mu m$ )	radius
$R^2$		regresjonskoeffisient
R		restledd
$r_o$	( $\mu m$ )	radius korn/dendritt som løses opp

$r^*$	( $\mu m$ )	kritisk radius
$S$	(J/kg K)	entropi
$S_0$	( $\mu m$ )	avstand mellom dendritter/korn
$S_{l, s}$	(J/kg K)	Entropi væske, fast
$t$	(min)	tid
$T_n^t$	( $^{\circ}C$ )	temperatur pos n tid t
$\dot{T}$	( K/min)	temperaturrendring /tids
$T_{out}$	( $^{\circ}C$ )	eutektisk temperatur
$T_{liq}$	( $^{\circ}C$ )	likvidustemperatur
$T_m$	( $^{\circ}C$ )	smeltepunkt
$T_{omg}$	( $^{\circ}C$ )	omgivelsetemperatur
$T_{overflate}$	(W/m <sup>2</sup> K)	overflatetemperatur blokk
$\Delta T_p$	( $^{\circ}C$ )	smeltepunkt avhengig av trykk
$T_r$	( $^{\circ}C$ )	smeltepunkt for korn med radius r
$T_s$	( $^{\circ}C$ )	solidustemperatur
$t_s$	(s)	sterkningstid
$V$	(m <sup>3</sup> )	volum
$V_{l, s}$	(m <sup>3</sup> )	volum likvidus, solidus
$x$	(m)	lengde
$X_n^t$	( $^{\circ}C$ )	glattet temperatur pos n tid t
$x_{Ca}$	(%)	andel kalsium
$y$	(m)	lengde
$z$	(m)	lengde vertikalt
$\alpha_{omg}$	(W/m <sup>2</sup> K)	varmeovergangskoeffisient omgivelser
$\alpha_{stråling}$	(W/m <sup>2</sup> K)	varmeovergangskoeffisient omgivelser ved stråling
$\alpha_{total}$	(W/m <sup>2</sup> K)	total varmeovergangskoeffisient omgivelser
$\Delta$		differanse
$\epsilon_{Ca}^t$		interaksjonskoeffisient
$\epsilon$		emissivitet
$\gamma_{Al}$		aktivitets koeffisient
$\zeta_{\alpha}$		høytemperaturfase Fe-Si
$\zeta_{\beta}$		lavtemperaturfase Fe-Si
$\lambda$	(w/m K)	varmeledningskoeffisient
$\mu$	(kg/m s)	viskositet
$v$	(m/s)	hastighet
$\omega$		hulromsandel
$\rho_l$	(kg/m <sup>3</sup> )	tetthet væske
$\rho_s$	(kg/m <sup>3</sup> )	tetthet fast
$\sigma$	(W/m <sup>2</sup> K <sup>4</sup> )	Stephan Bolzmanns konstant
$Bi$		Biot's tall

## 1 INNLEDNING

Ferrolegeringsindustrien har i dette hundreåret vært en av viktigste industrier, spesielt når eksportverdi brukes som mål /1/. De historiske årsaker antas vel kjent, spesielt tilgangen på hydroelektrisk kraft var et basiselement i denne utviklingen. Norsk metallurgisk industri er en av de mest internasjonalt rettede industribransjer vi har.

Forskningen innen ferrolegeringsindustrien har i hovedsak vært rettet mot prosessen. Spesielt har innsatsen for å forstå den meget komplisert silisiumreduksjonen vært høy. I tillegg har norsk kunnskap om redusjonsovner gitt internasjonal anseelse.

Forskningen rettet mot produktene har ikke hatt samme omfang. I første rekke skyldes dette at produktkravene har vært "enkle". Ferrolegeringsprodukter, som brukes som tilsetning til jern og stål, er ikke utsatt for de samme funksjonskrav som f.eks. aluminium til bruk i profiler. I 1960 og utover ble det gjort en innsats som var rettet mot problemet desintegrering av ferrosilisium, d.v.s at ferrosilisium-biter etter en viss tid smuldret opp i finstoff. Selv om årsakene ikke ble helt forstått, ble støpeprosessene lagt om til raskere avkjøling. Problemet med segregering ble følgelig løst.

Imidlertid har utvikling innen stålindustrien og støperier gitt behov for legeringsbiter med økte krav til definert stykkstørrelse. Spesielt var det nødvendig at andel finstoff (ofte definert som andel <math>-3\text{ mm}</math>) var lav. Ennvidere resulterte dette i økt mengde finstoff med lavere salgpris og dermed økte kostnader for produsentene.<sup>1</sup> Dette bidro til en fokusering på støping, knusing og sikting hos de ulike verk og produsenter. Overgang til støping i flere tynne lag viste seg å gi sterkere produkt. Andre knusemåter, som f.eks bruk av roterende valser i stedet for den tradisjonelle kjeftetygger, ga forbedringer. Det ble også igangsatt helt nye støpemetoder som granulering.

Imidlertid har kravene til ferrolegeringsprodukter fortsatt å øke. Bl.a. har japansk stålindustri krevd stadig strengere kontroll av legeringsproduktene. Det ble også klart at en del kunnskap om ferrolegeringer manglet. Dette gjaldt både kunnskap om

---

<sup>1</sup> Verditapet av uønsket finstoff er ikke kjent. Ved å benytte produksjonstallene gitt i /1/, anta 10% finstoff og redusert salgpris på 1000 NOK/tonn gir dette et årlig tap for norske produsenter på 80 mill NOK/år.

struktur og styrke-sammenhenger, men også kunnskap om selve støpeforløpet. Dette er kunnskap som er nødvendig først og fremst ved innføring av nye støpemeter, men også ved forbedring og optimalisering av eksisterende prosesser.

I 1983 satte NTNf ned et utvalg for å samordne NTNf-støttet forskning innenfor ferrolegeringsområdet. Det ble tidlig klart at det var nødvendig å sette igang et prosjekt som hadde som målsetting å nå en dypere forståelse for sammenhengen mellom struktur og styrke for silisium-rike legeringer. Målsettingen for prosjektet var:

"Å styrke norsk ferrolegeringsindustri sin konkurransemessige stilling og posisjon på verdensmarkedet gjennom å fremskaffe fundamentale data og kunnskaper som kan:

1. føre til at eksisterende utstøpningspraksis for Si-metall og Si-rike ferrolegeringer kan optimaliseres m.h.p. utbytte og kvalitet.
2. at nye, rasjonelle og mer arbeidsmiljøvennlige utstøpningsmetoder kan utvikles og taes i bruk på de samme hovedprodukter."

Prosjektet løp fra 1985 til 1987. Dette Dr.ing arbeidet har vært utført som en integrert del av NTNf-prosjektet fra 1986 til 1988. Arbeidet har i første rekke vært rettet mot 75% ferrosilisium. Innen NTNf-prosjektet har også andre ferrolegeringer vært undersøkt.

Parallelt med arbeidet har utviklingen ved verkene fortsatt. Støpeprosessene er under forbedring. Bl.a. er vannkjøling innført som standart rutine ved flere verk. Interessen for parametre som beskriver produktet øker. Det er derfor blitt lagt større vekt på å finne parametre som karakteriserer materialet.

Det er en økende erkjennelse at dersom norsk ferrolegeringsindustri fortsatt skal ha den betydning som den har i dag, må kunnskapsnivået både på prosess- og produksiden økes. Dette arbeidet har som mål å være et bidrag til dette.

## 2 STØRKNINGSFORLØP - OMVANDLING.

I dette kapitlet beskrives litteraturen som omhandler størkning og avkjøling av ferrosilisium. Det er ikke laget noe fullstendig litteraturbeskrivelse. Det er forsøkt å referere til den del av litteraturen som er mest oppdatert. Dette gjelder f.eks. valg av fasegram. Det er forsøkt å omtale den litteratur som gir en bakgrunn for de eksperimentelle arbeid og de resultater og konklusjoner som gjøres.

Videre beskrives metoder for de temperatur - tid målinger som er utført samt resultater.

Både eutektisk størkning og eutektoid omvandling blir gjennomgått. Temperatur - tid resultatene er seinere i avhandlingen referert til som underlag for størkningsmodeller i kapittel 4 og for struktur og styrkesammenhenger i kapittel 5. De kjemiske analyser av prøver er benyttet i kapittel 3 og kapittel 5.

Det er søkt etter litteratur både ved data-søk i METADEX og CHEMABS. En oversikt over søkeord som er benyttet er gitt i vedlegg I. Et problem er at en stor del av den aktuelle litteraturen er gammel og dekkes ikke av databasene. Av den grunn er det også lett etter litteratur på andre måter. Den litteraturen som er funnet omhandler hovedsakelig desintegrering og fast-faseomvandling.

### 2.1 Industrielle FeSi-legeringer.

Industriell ferrosilisium inneholder en rekke elementer i tillegg til jern og silisium. Viktige elementer er Al, Ca, Ti, P, C og andre. Summen av disse elementene er normalt mindre enn 2-3% <sup>1)</sup>. Sporelementene er ofte uønsket eller likegyldige. Sporelementer som Ca, Al kan imidlertid være tilsiktet og nødvendige i enkelte støperilegeringer /2/.

Et eksempel på analyse av et standard ferrosilisiumsprodukt kan være /13/:

---

1 % refererer til vekt% dersom ikke annet er angitt.

Element	% Si min.	% Al max.	% Ti max.	% C max.	% S max.	% P max.
Analyse	75.0	1.5	0.10	0.10	0.02	0.025

I tillegg leveres ferrosilisium i en rekke andre kvaliteter med varierende stykkstørrelse og analyse.

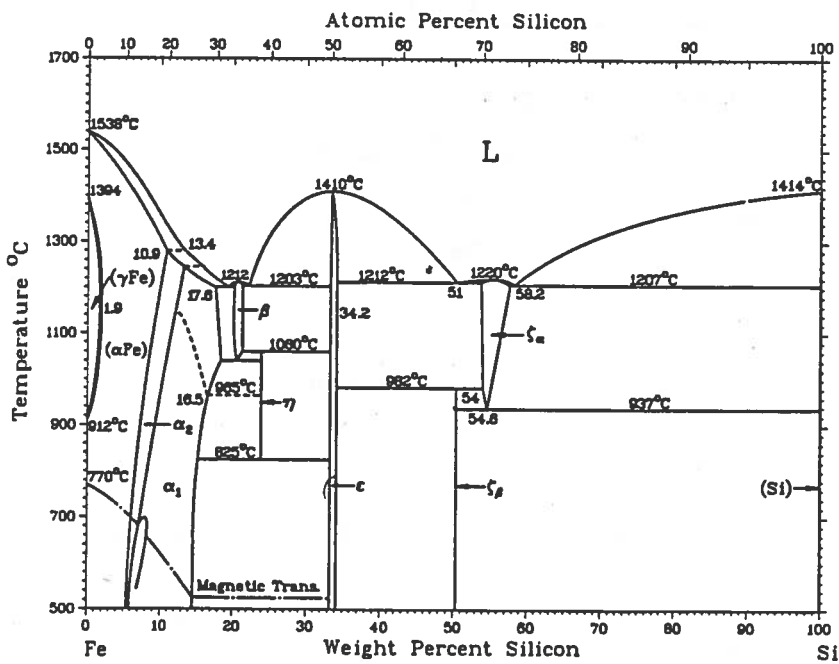
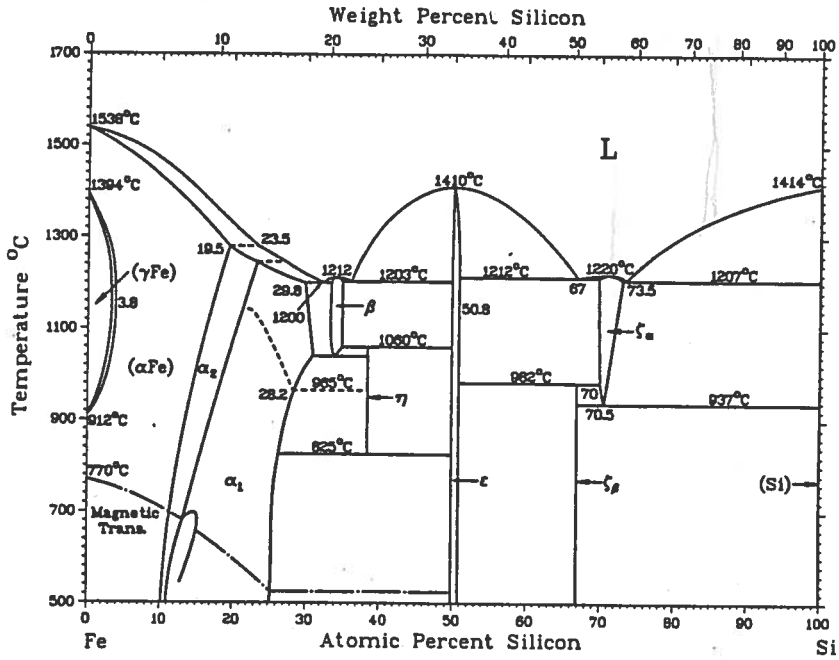
Brukere av ferrosilium, stålverk og støperier, har i økende grad fokusert ferrolegeringenes egenskaper. Dette gjelder form, styrke, innhold av forurensninger som hydrogen, karbon og en rekke andre elementer.

En annen viktig egenskap for en ferrolegering er å ha en minimal variasjon i kjemisk analyse. Dette gjelder hovedsakelig hovedelementet silisium.

## 2.2 Systemet jern-silisium. Andres arbeider:

Selv om ferrolegeringer inneholder flere enn to komponenter, vil de ofte kunne betraktes som et 2-komponent system m.h.t. størkningsforløp og spesifikk varmekapasitet.

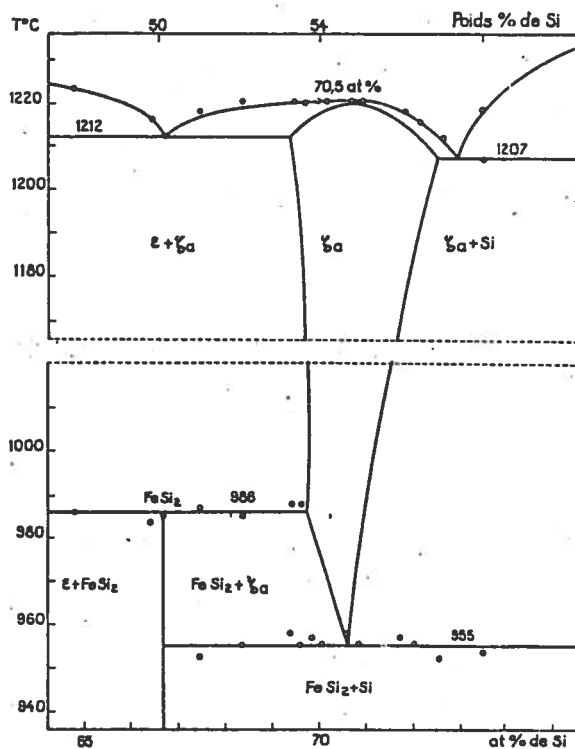
I dette kapittelet vil det rene 2-komponent systemet for jern-silisium bli beskrevet.



Figur 2.1. To-fase systemet jern-silisium /3/.



### 2.2.1 To-fase systemet Fe-Si.



Figur 2.2. To-fase systemet jern-silisium /3/.

Likevektsdiagrammet for to-fase systemet Fe-Si er vist i figur 2.1 /3/ og i figur 2.2 /4/. Som likevektsdiagrammet viser opptrer flere faser. I området over 50 atom % Si (33.46 vekt % Si) er  $\text{FeSi}$  og  $\text{FeSi}_2$ -fasene dominerende.  $\text{FeSi}$  og  $\text{FeSi}_2$ -fasene betegnes også som h.h.v  $\epsilon$  og  $\zeta_\beta$ -fase. I tillegg opptrer en høytemperatur fase  $\text{FeSi}_\alpha$  som er stabil over et visst område. Som

vist på figur 2.2 kan  $FeSi_{\alpha}$ -fasen ved  $1207^{\circ}C$  ha en sammensetning som varierer fra  $FeSi_{2.25}$  til  $FeSi_{2.62}$ . Ved  $955^{\circ}C$  er sammensetningen  $FeSi_{2.40}$ .  $\zeta_{\alpha}$  betegnes likevel litt misvisende som en  $FeSi_{2.33}$ -fase.

I det videre arbeid vil det bli benyttet benevnelsene  $\zeta_{\alpha}$ -fase og  $FeSi_2$ -fase.

$\zeta_{\alpha}$ -fasen har et homogenitetsområde fra 53.5 til 56.5% Si. Den regnes som høytemperaturformen på  $FeSi_2$ -fasen.  $FeSi_2$ -fasen er likevektsfasen ved temperatur under  $955^{\circ}C$ .

#### 2.2.1.1 Avkjølingsforløp for 75% ferrosilisium i flytende fase.

I det følgende beskrives størkning og avkjøling for jern-silisium legering med silisium-innhold større enn den eutektiske sammensetning.

Flytende ferrosilisium ved silisium-innhold over den eutektiske vil ikke størkne før temperaturen når en temperatur lik liquidus-temperaturen. Liquidus-temperaturen er gitt av sammensetning som vist på figur 1. I det legeringen når liquidus-temperaturen vil krystallisere silisium ut som primær fase. Denne fasen har praktisk talt ingen løselighet av jern. Primær silisium regnes derfor som rent silisium. 75% ferrosilisium vil iflg figur 2.1 nå liquidus-linjen ved  $1327^{\circ}C$ .

I området fra begynnende størkning til eutektisk temperatur består legeringen av en to-fase blanding, Si(s) og  $Fe_xSi_y(l)$ . Ved videre avkjøling størkner mer silisium mens restsmelten anrikes på jern. Relativ mengde av Si(s) og  $Fe_xSi_y(l)$  er her gitt av utgangssammensetningen og av hevarmregelen.

$Fe_xSi_y(l)$  når iflg. fasediagrammet den eutektiske sammensetning ved  $1207^{\circ}C$ .

Den eutektiske sammensetningen er på figur 2.1 gitt ved 58.2 vekt% Si. Imidlertid viser målinger av Boomgaard /5/ at i eutektisk punkt er silisiuminnholdet 59.2 % Si (74.2 at% Si).

I likevekt vil smelte med eutektisk sammensetning størkne til en  $\zeta_\alpha$  og en sekundær størknet Si-fase. I flg. Piton et al /6/ har  $\zeta_\alpha$  en sammensetning ved 1207°C på 57.1 % Si (72.5 atom% Si).

$\zeta_\alpha$ -fasen er primitiv tetragonal med et Fe-atom og to Si-atomer pr. elementærceelle. Akselengdene er  $a=2.684 \text{ \AA}$  og  $C=5.128 \text{ \AA}$  /6/. Hver elementærceelle inneholder et  $FeSi_2$  molekyl, mens fasens kjemiske sammensetning er omlag  $FeSi_{2.33}$ . Dette forklares med at i  $\zeta$ -fasen er en del jern-atomer erstattet med vakanser /7/.

#### 2.2.1.2 Avkjølingsforløp for 75% ferrosilisium i fast fase.

$\zeta_\alpha$ -fasen har et eksistensområde ved 1207°C fra 53 at% Si til 57 at % Si som vist på figur 2.2.  $\zeta_\alpha$ -fasen har et kongruent smeltepunkt ved sammensetning på 70.5 atom% (/5/ foreslår 70.8 atom% ) og betegnes som en  $Fe_2Si_5$ -fase.

Ved videre avkjøling under eutektisk temperatur vil iflg. figur 2.2 løseligheten av silisium i  $\zeta_\alpha$ -fasen reduseres ved avtagende temperatur ned til 955°C. Som vist på figur 2.2 vil likevekts-innholdet av  $\zeta_\alpha$ -fasen ved 955°C være 55.7 (vekt%) Si (70.5 atom% Si).

Ved videre avkjøling under eutektoid temperatur skjer iflg Holdhus/8/ ingen flere omvandlinger.

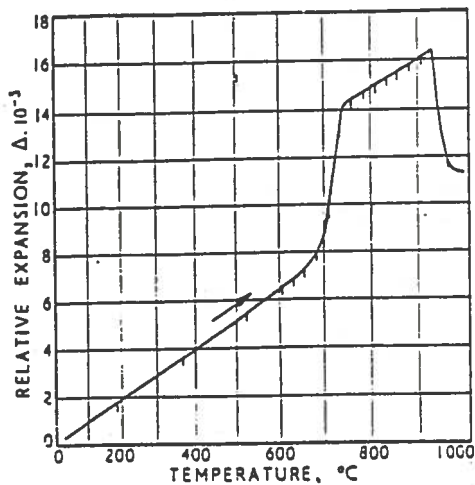
#### 2.2.1.3 Eutektoid omvandling av $\zeta$ -fasen.

I følge tofasediagrammet skjer en eutektoid reaksjon ved 955°C:



Denne reaksjonen er studert av flere forskere. Temperaturen for reaksjonen er angitt fra 915°C til 955°C. Figur 2.1 viser en temperatur for den eutektoide reaksjonen på 937°C. Figur 2.2 angir en temperatur for den eutektoid omvandling på 955°C.

Helge Holdhus /8/ har vist at denne fasetransformasjonen medfører en volumøkning på 0.6 %. Dette er vist på figur 2.3.

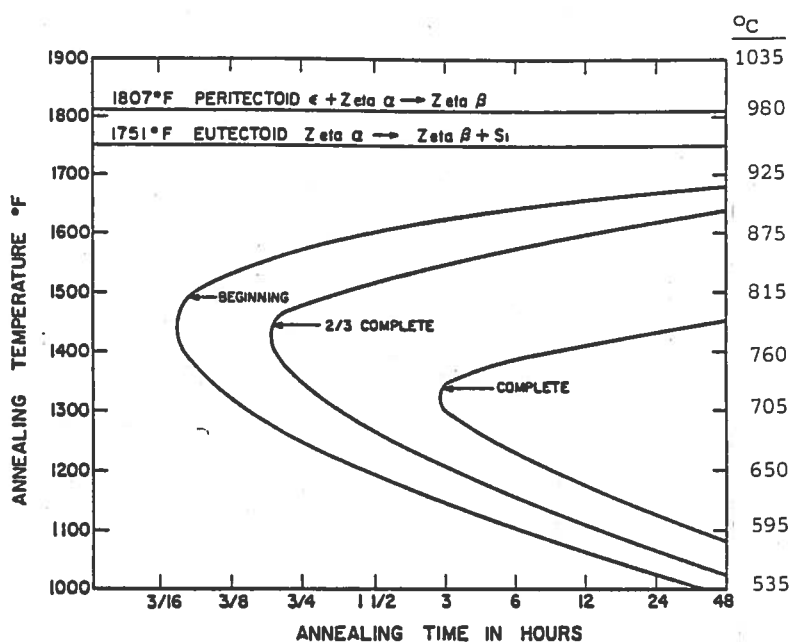


Figur 2.3 Fasetransformasjon og volumøkning etter Holdhus /8/.

Den eutektoide reaksjonen ved avkjøling av 50 % FeSi er undersøkt av deHuFF/9/. For 60 prøver ble gitt varierende temperatur-tid sammenhenger gjennom det eutektoide temperaturområde og deretter bråkjølt. Prøvene ble polert, etset og undersøkt m.h.t. andel  $FeSi_2$ -fase og silisium dannet iflg. ligning (2.1).

Det resulterende omvandlingsdiagrammet er gitt i figur 2.4. Omvandlingen skjer iflg. deHuff raskere ved temperaturer lavere temperatur for begynnende omvandling. Korteste tid for påbegynt reaksjon og dannelse av  $FeSi_2$ -fase er 10-15 minutter og skjer ved  $787^{\circ}C$ . Raskeste tid for fullendt reaksjon er omtrent 3 timer ved  $718^{\circ}C$ .

Iflg. samme undersøkelsen begynner den eutektoide reaksjon ved nukleering på grenseflater og på sprekker i  $\zeta_{\alpha}$ -fasen.



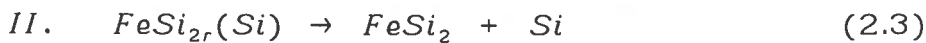
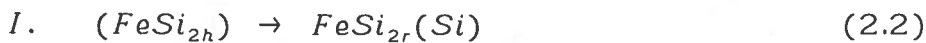
Figur 2.4 Omvandlingsdiagram for eutektoide reaksjon i 50%  $FeSi$ . /9/.

I følge Boomgaard m.fl. /5/ er mekanismen til denne transformasjonen noe mer kompleks enn det en oftest observerer ved binære eutektoide reaksjoner.

Basert på enkrystall som er varmebehandlet har han kommet frem til en teori for transformasjonen av  $FeSi_{2h}$  til  $FeSi_2 + Si$ .  $FeSi_{2h}$  er en Fe-Si legering med sammensetning lik den maksimale for  $\zeta_w$  d.v.s 70.5 atom% Si.

Boomgaard postulerer at den "eutektoide transformasjonen" ikke forløper under dannelse av eutektoide partikler, men ved utfelling fra en overmettet fast løsning.

Dette beskrives som en to-trinns reaksjon:



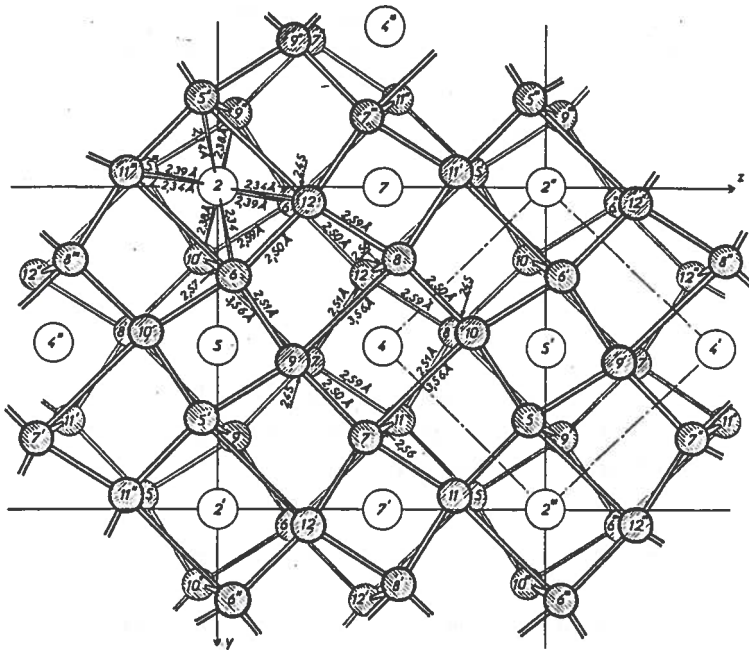
$FeSi_{2r}(Si)$  betegner et mellomtrinn i reaksjonen. Trinn I i reaksjonen beskriver en overmetning av fast løsning med en samtidig volumendring. Dette trinnet kan bli hindret da det krever en viss initial-energi.

I trinn II skjer den egentlige dannelse av det likevektsfasen  $FeSi_2 +$  utfelt Si.

Boomgaard mener at disse reaksjonene nukleeres fra overflatefeil og i uregelmessigheter. Hvis disse ikke foreligger vil disse reaksjonene kunne hemmes.

Strukturen av  $FeSi_2$ -fasen ( $\zeta_B$ ) er beskrevet av Desuauoy /10/. Atomstrukturen er projisert til plan (001), (010) og (100). I figur 2.5 er atomstruktur til  $FeSi_2$ -fasen tegnet i rommet. Ved å betrakte jern-atom 2 oppe til venstre sees at hvert Fe-atom er bundet til 8 Si-atom. Strukturen er bygd opp på Fe-Si og Fe-Fe bindinger. Hvert Fe-atom er bundet til 8 Si-atom og 2 Fe-atom.

$FeSi_2$ -fasens kjemiske sammensetning er  $FeSi_2$ . Strukturen til  $FeSi_2$ -fasen er C-sentertortorombisk med romgruppe  $Cmca$ . Den inneholder 16  $FeSi_2$  molekyler pr. elementær celle. Akselengdene er  $a = 9.863 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.791 \text{ \AA}$  og  $c = 7.883 \text{ \AA}$ .

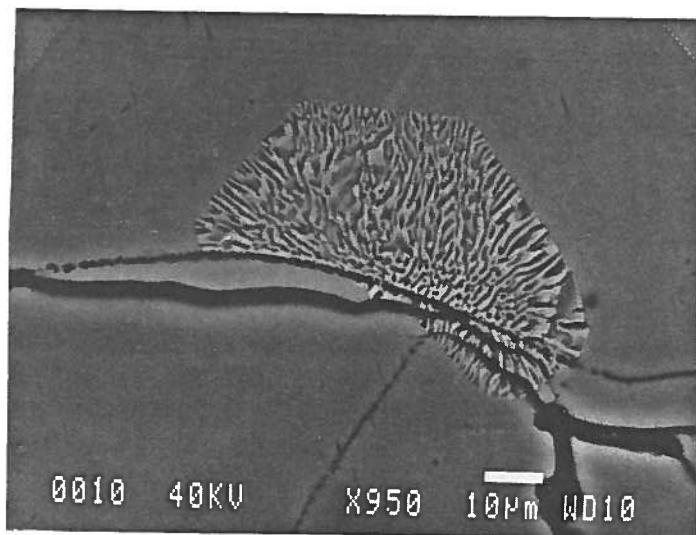


Figur 2.5 Krystallstruktur for  $FeSi_2$ -fase /10/.  
Åpne sirkler markerer Fe-atomer. Skraverte sirkler markerer Si-atomer.

I litteraturen finnes flere temperaturer for eutektoid omvandling. En tabell over litteraturdata samt egne resultater er gitt i tabell i kap 2.3.3.

Nedre grense for begynnende faseomvandling fra  $\zeta_a$  til  $FeSi_2$  er undersøkt av Anisdahl m.fl /11/. Industrielt pulver av Fe-Si er varmet opp samt holdt ved  $750^\circ C$ . Forsøkene viser at reaksjon (2.1) starter ved  $650^\circ C$  ved oppvarming ved

fra 100°C til 800°C med oppvarmingshastighet på 100°C/time. Ved konstant temperatur på 750°C begynner reaksjon (2.1) etter 12 min, men er ennå ikke ferdig etter 12 timer.



*Figur 2.6. Metallstruktur for FeSi<sub>2</sub>-fase /11/. Bilde viser utskilt silisium på en sprekk.*

Omvandlet FeSi<sub>2</sub>-fase og utskilt silisium danner en karakteristisk struktur. Figur 2.6 viser utfelling av FeSi<sub>2</sub>-fase og silisium. Den eutektoiden omvandling starter på korn grenser og langs sprekker. Den omvandlede FeSi<sub>2</sub>-fase og silisium danner en mye mer finkornet struktur enn den opprinnelige kornstruktur som består av silisium-korn og ζ<sub>α</sub>-fase. Dette stemmer godt med resultater funnet av DeHuff /9/.



En oversikt over faseforhold i ferrolegeringer for å vurdere desintegrasjon av ferrosilisium er gitt av Espelund /12/. Ved desintegrasjon smuldrer legeringsstykkene opp. Samtidig ble de avgitt en giftig blanding av  $H_2$ ,  $PH_3$  og  $AsH_3$ . Denne blandingen er også eksplosjonsfarlig. Problemet med desintegrasjonen ble redusert ved raskere størkning av metallet.

Espelund referer til flere arbeider som antyder at ferrosilisium som inneholder sporelementer har en større omvandlingshastighet enn rene legeringer.

#### 2.2.1.4 Løselighet av hydrogen i ferrosilisium.

Løselighet av hydrogen i flytende ferrosilisium med silisium-innhold opp til 63.7% (vekt) er undersøkt av Liang /15/. Det er ikke funnet data for 75% FeSi. Løselighet av hydrogen i fast ferrosilisium er undersøkt av Christensen & al. /16/. Løseligheten er høyere i flytende fase enn i fast fase. Det vises til tabell II.1.

Tabell II.1: Løselighet av hydrogen i flytende og fast ferrosilisium:

Vekt % Si	Temperatur (°C)	ml $H_2$ /100 g	Referanse
63.7	1350	20.9	/15/
75.0	650	10	/16/

#### 2.3 Eksperimentelt arbeid:

De eksperimentelle deler kan deles i tre hoveddeler. Forsøk FeSi1 til FeSi7 tok sikte på å undersøke temperatur-tid sammenhenger for 2 eksisterende støpeprosesser. Forsøk FeSi1 til FeSi5 omhandlet støping i finstoff-seng. Denne støpeprosessen gir en langsom størkning der størstedelen av avkjølingen skjer ved stråling fra topp av blokken. Støping i støpejernskokille er kartlagt i forsøk FeSi6 og FeSi7. Denne støpeprosessen gir tilnærmet samme avkjøling nedenfra kokillen som fra topp ved stråling og konveksjon.

I forsøk FeSi8 til FeSi11 ble spesielle forsøk arrangert for å kartlegge størkning. I forsøk FeSi8 ble det støpt ut en stor blokk som var isolert på alle sider unntatt på topp av blokken. FeSi9 tok sikte på ekstrem langsom størkning av en stor blokk som var isolert. Dette forsøket gikk over 2 dager. Forsøk FeSi10 (vannkjøling) og forsøk FeSi11 (kobber-kokille) tok sikte på å kartlegge avkjølingsmekanismer samt gi ferrosilisium med raskt avkjøling. Som vist i tabell V.3 er størkningshastigheten gjennom to-fase området (1330°C til 1200°C) variert fra 0.14 K/min til omlag 1170 K/min d.v.s. en variasjon på over 8000 ganger.

I tillegg er det undersøkt materiale fra andre forsøk gjort innen prosjektet "struktur og fasthet av Si-rike legeringer".

Beskrivelse av de ulike støpeprosesser er gitt i de aktuelle kapitler. I neste avsnitt er felles målemetoder for alle forsøk beskrevet.

### **2.3.1. Generell beskrivelse av alle forsøk:**

Dette arbeidet baseres hovedsakelig på målinger gjort ved Thamshavn Verk. En oversikt over forsøk som er gjort er gitt i tabell II.2.

Forsøk med rettet størkning med kjøling på underside er gjort ved Metallurgisk Institutt NTH. Metodikken for disse forsøkene er gitt i avsnitt 2.2.8.

En "nøkkel" til forsøkene er forsøksnummer og posisjonsnummer til termoelement. Posisjonsnummer er målt ovenfra. Eks. pos 4.2 angir i forsøk 4 og termoelementposisjon 2 ovenfra.

Som vist i tabell 1 har forsøk 1 til forsøk 7 som mål å kartlegge eksisterende prosesser. Forsøk 8 og forsøk 9 omfattet støping i store blokker. Forsøk 10 tok sikte på å bestemme effekt av vannkjøling mot overflate av metall. I forsøk 11 ble svært hurtig størkning i kobber-kokille studert.

P.g.a. at forsøkene var svært kostbare var grundig planlegging nødvendig. Det ble lagt stor vekt på kalibrering av termoelementer samt nøyaktig prøvetaking.

Tabell II.2: Oversikt over de industrielle målingene som er utført:

STØPEMETODE:	FORSØK NR:	BLOKK TYKKELSE: (mm)	POSISJON NR:	AVSTAND FRA TOPP: (mm)	
LITEN FINSTOFF-SENG	FeSi 1	90	1.1	44	
			2.1	58	
	FeSi 2	100	2.2	100	
			3.1	40	
	FeSi 3	80	3.2	80	
			4.1	31	
	FeSi 4	90	4.2	52	
			4.3	68	
			4.4	90	
			5.1	17	
	FeSi 5	118	5.2	53	
			5.3	75	
	JERN-KOKILLE ELKEM KARUSELL	FeSi 6	105	7.1	23
				7.2	51
7.3				68	
STOR BLOKK VANNKJØLT TOPP	FeSi 8	500	8.1	36	
			8.8	243	
			8.10	305	
			8.11	333	
			8.13	325	
			8.14	423	
STOR BLOKK LANGSAM STØRKNING	FeSi 9	500	9.1	40	
			9.2	80	
			9.3	150	
			9.5	280	
			9.6	320	
			9.7	410	
			9.8	470	
JERNKOKILLE VANNKJØLT TOPP	FeSi 10	90	10.1	30	
			10.3	68	
KOBBER-KOKILLE	FeSi 11	54	11.1	12	
			11.2	20	
			11.3	33	
			11.4	45	
			11.5	1.5	

## 2.3.1.1 Beskrivelse av produksjonsprosessen:

Forsøkene ble alle gjort med metall fra ferrosilisiumsovn I ved Thamshavn Verk. Forsøk FeSi6 og FeSi7 som ble gjort med metall fra Thamshavn ovn II. Enkle produksjonsdata for disse to ovnene er gitt i tabell II.3.

Tabell II.3. Ovnsdata for Thamshavn Ovn I og Ovn II.

OVNSDATA:	OVN I	OVN II
OVNSLAST	20.5 MW	43 MW
PRODUKSJON	2.5 TONN/TIME	5 TONN/TIME
ØSESTØRRELSE	5 TONN	10 TONN

Metall tappes i øser som er foret med karbon-stampemasse. En tapping tar fra 1/2 til 1 1/2 time.

Når øsen er full av metall, kjøres den i en lavett ut fra ovnen og til utstøpingsstedet. Ved støping i fines-senger ved ovn I tømmes øsen ved bruk av kran. Ved støping i karusell plasseres øsen i en spesiell utstøpingsrigg og tømmes.

Metallet støpes via en mellomrenne. Mellomrennen har som oppgave å redusere den kinetiske energien til metallstrålen samt å fordele metallet i støpeformene.

Etter at metallet er støpt ut, blir slaggrester raket ut av øsen. Deretter kjøres øsen på plass klar for ny tapping.

### 2.3.1.2 Prøvetaking:

Etter at metallet var størknet ble det utstøpte ferrosilisiumet kuttet opp på tvers av termoelementene. Nøyaktig plassering av termoelementspissen ble målt.

Det ble tatt prøver av metallet like ved termoelementspissen. Prøvene ble tatt i samme avstand fra kjølede flate som termoelementet, dvs i et horisontelt plan ved termoelementspissen. Det ble tatt prøver for følgende undersøkelser:

- Prøver til kjemisk analyse.
- Prøver til metallografiske undersøkelser
- Prøver til styrketester
- Prøver til knusetester.

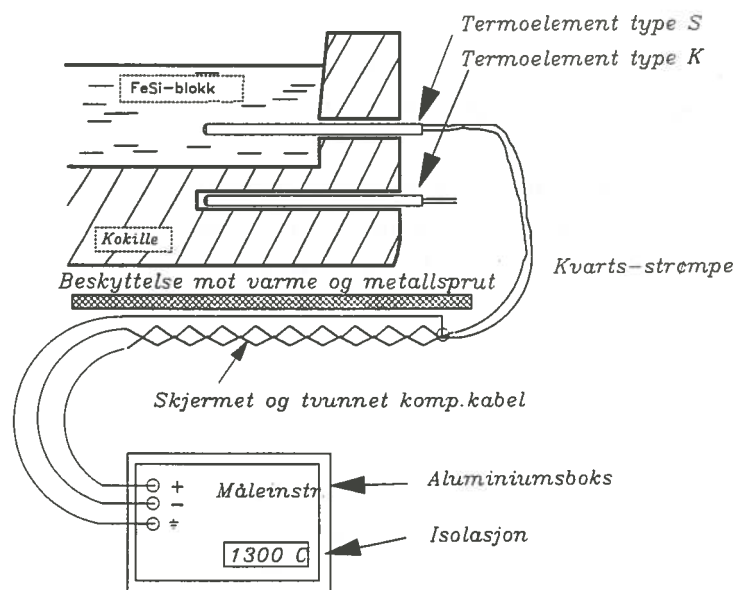
Til registrering av temperatur-data ble det benyttet en rask flerkanals datalogger. Dataloggeren var av type CAMPBEL SCIENTIFIC 21X micrologger. Denne loggeren er batteridrevet og er dermed elektrisk adskilt fra det elektriske nettet på smelteverket. Dette antas å gi et forbedret signal/støy-forhold. At loggeren er batteridrevet gir også en økt frihet ved plassering og ved måling på bevegelig prosessutstyr.

### 2.3.1.3 Forsøksopplegg

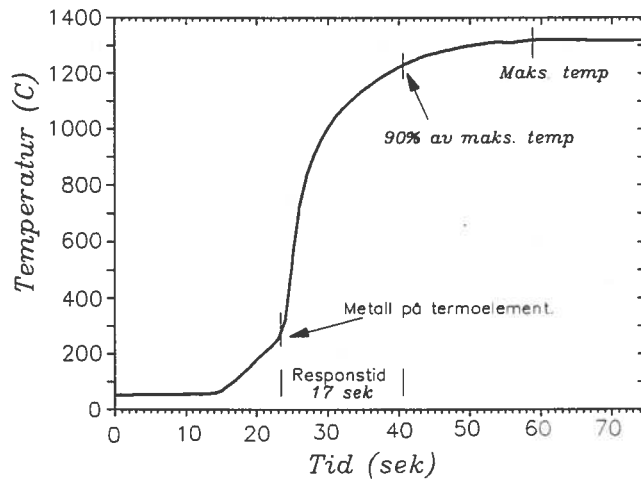
En prinsipp tegning av det måletekniske opplegget er vist på figur 2.7 /17/. I smelten ble det benyttet type Pt-PtRh10-termoelement type S. Til målinger i kokille/seng ble det benyttet NiCr/NiAl-termoelementer av type K (Chromel-Alumel).

Termoelementene ble beskyttet ved å bli plassert i et kvartsrør som var gjensmeltet i ene enden. Beskyttelsesrøret hadde veggtykkelse på 1 mm og utvendig diameter på 6 mm.

Da kvartsrørene ofte ble ødelagt, ble det benyttet et ekstra karbonrør som beskyttelse av termoelementene ved utstøping i store blokker, konf. i forsøk FeSi8 og FeSi9.



Figur 2.7. Måleteknisk opplegg /17/. Figuren viser prinsipp ved temperaturmåling i metallblokk og i kokille.



Figur 2.8. Temperatur-respons for termoelement.

Fra termoelementene og frem til skriveren ble det benyttet kompensasjons-kabler som ble skjermet og tvinnet for å unngå støy.

Normal loggefrekvens var logging hvert 10. sekund. I forsøk FeSi1 (delvis) og i forsøk FeSi11 ble loggingen foretatt hvert sekund. I forsøk FeSi1 ble temperatur-responsens undersøkt. Det viste seg at 90% av maksimal temperatur ble nådd 17 sekunder etter at termoelementet kom i kontakt med flytende ferrosilisium. Temperatur-responsen er vist på figur 2.8.

Fra figur 2.8 er tidskonstanten for termoelementene i kvartsrør beregnet til 7 sek.

Millivoltsignalet i fra termoelementene konverteres til binærkode i loggeren hvor de lagres i RAM eller overføres til magnetisk tape. Etter avsluttede målinger blir måledataene overført fra datalogger til Symphony-regneark i PC for videre prosessering.

### 2.3.1.4 Kalibrering av termoelement.

Før forsøkene ble termoelementene utglødet i luft ved 1200°C og derpå kalibrert. Kalibreringen ble foretatt i sandseng ved 306°C, 580°C og 1330°C. I det siste tilfellet ble termoelementene plassert i en grafittblokk like ved det standardiserte termoelementet. Resultatene fra kalibreringen er gitt i tabell II.4.

Tabell II.4. Spesifikasjon over oppgitte feilkilder i måleområdet (°C):

Nr	POSISJON:	AVVIK:
1	Termoelementreferanse	±1
2	Spenningsmåling/omforming logger	±0.75
3	Gradienter kalibreringsovn Støy/uønsket termospenning	±0.2
4	Nullpunkt feil logger	±0.2
5	Digitalisering måledata	±0.15
6	Omregningsalgoritme	±0.5
	SUM 1-6	±2.7
	KVADRATISK SUM 1-6	±1.1

En stor del av termoelementene ble ødelagt ved målingene. Av den grunn ble ikke termoelementene rekalkibrert etter forsøkene.

Som temperaturstandard ble det benyttet et kalibrert termoelement med sertifikat levert av Statens Provningsanstalt i Sverige.



*Tabell II.5. Målenøyaktighet av termoelement (°C):  
I parantes er gitt maksimal verdi ved sum av alle feil.*

	DIN 43710	ANTATT
ABSOLUTT TEMPERATUR:	± 7	±3.8 (4.6)
RELATIV FORSKJELL MELLOM TERMOELEMENT		±1C

Termoelementene som er benyttet holder kravene til nøyaktighet gitt i DIN 43710. Dvs. at feilgrensene ligger innenfor maksimal 3°C i området fra 0 til 600°C. Over 600°C skal maksimum tillatte avvik være 0.5%. Dette tilsvarer et avvik på maksimum 7°C ved 1400°C. Den kalibreringen som ble foretatt kontrollerte at termoelementene oppfyller kravene gitt i DIN 43710.

I tillegg kommer maksimalt avvik fra referanse ved 1330°C som var - 1.9°C. Dette ble det ikke korrigeret for i måledataene. Beregnet og antatt målenøyaktighet er gitt i tabell II.5.

#### 2.3.1.5 Beregning av avkjølingshastigheter:

Alle temperatur-tid kurver er uglattede måledata. Det er ofte nødvendig å bestemme avkjølingshastigheten i de målte posisjoner. Dataloggeren har en 14 bits omsetter for konvertering fra termospenning til binære tall. Denne omsetteren er beregnet til å gi en registreringsusikkerhet på ca ±1μV som tilsvarer omlag 0.1°C.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> En 12 bits omsetter ville gitt en "binær støy" tilsvarende 0.4°C i området og ville gitt store problemer ved derivering av temperatur-tid data.

Dette gir et jevnt støy-forhold på de fleste avkjølingskurver. Av den grunn er følgende prosedyre benyttet til alle avkjølingskurver. Derivasjonen iflg. ligning (2.5) er godt egnet til å derivere tidsserier med like tidsintervall /18/.

1. Glatting av temperatur-tid sammenheng:

$$X_n^t = 0.1 \cdot T_n^{t-2\Delta t} + 0.2 \cdot T_n^{t-\Delta t} + 0.4 \cdot T_n^t + 0.2 \cdot T_n^{t+\Delta t} + 0.1 \cdot T_n^{t+2\Delta t} \quad (2.4)$$

2. Derivering av temperatur-tid sammenheng:

$$\dot{T}_n^t = \frac{X_n^{t+\Delta t} - X_n^{t-\Delta t}}{2\Delta t} - \frac{X_n^{t+2\Delta t} - 2 \cdot X_n^{t+\Delta t} + 2 \cdot X_n^{t-\Delta t} - X_n^{t-2\Delta t}}{12\Delta t} \quad (2.5)$$

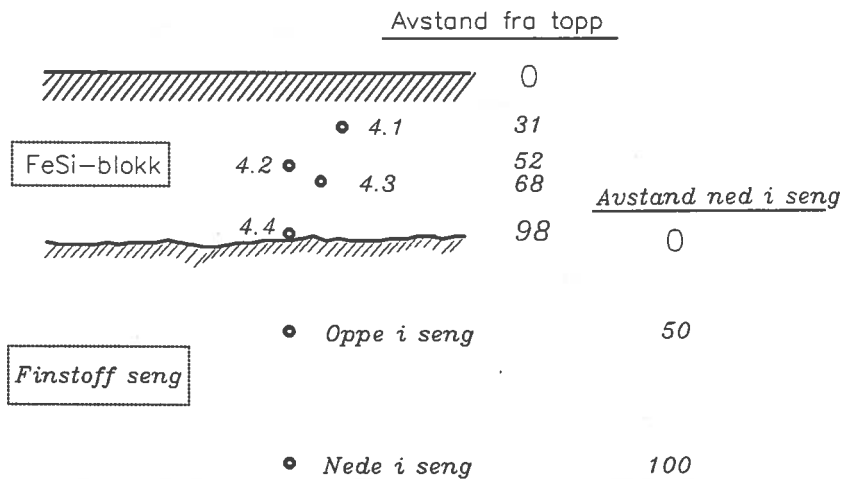
Den tidsderiverte temperatur gitt ved ligning 2.5 gir avkjølingshastigheten. Den vil i det følgende bli gitt som funksjon både av temperatur og av tid.

### **2.3.2 Forsøksopplegg for måling i liten finstoff-seng.**

Forsøksopplegget og resultatene fra målinger i liten finstoff-seng er beskrevet i /19/. Støpemetoden er enkel. Metallet tømmes ut i en "seng" som har en tykk bunn av ferrosilisium-finstoff. Kantene består også av ferrosilisium finstoff.

Varmeavgivelsen fra en slik seng er hovedsakelig stråling fra topp av det utstøpte ferrosilisiumet.

I tillegg til målinger i metall ble temperatur i sengen målt i forsøk FeSi3 og FeSi4. Termoelementene ble forsøkt plassert nøyaktig 50 mm og 100 mm ned i sengen i en avstand på omlag 250-300 mm horisontalt inn i sengen regnet fra kanten av støpeblokken. Ved at sengen blir noe deformert ved uttak av metallet, var det ingen mulighet for å kontrollmåle posisjonen av termoelementene i sengen etter avsluttet forsøk.



Figur 2.9. Termoelementplassering i forsøk FeSi4.

Forsøk FeSi1 og FeSi2 viste at et problem med målingene var at termoelementene "fløt opp". Dette ble løst ved at termoelementene ble forankret i bunn av støpesengen ved remser av ildfaste plater type "Caoboard". Disse remsene ble plassert i god avstand fra termoelementspissen for at de ikke skulle påvirke varmetransporten i området.

Målingene ble avsluttet idet det ferdige størknede metallet ble tatt ut av støpesengen.

Alle termoelementplasseringene er gitt i tabell II.1. En skisse av støpeblokk/seng og termoelement er vist i figur 2.9.

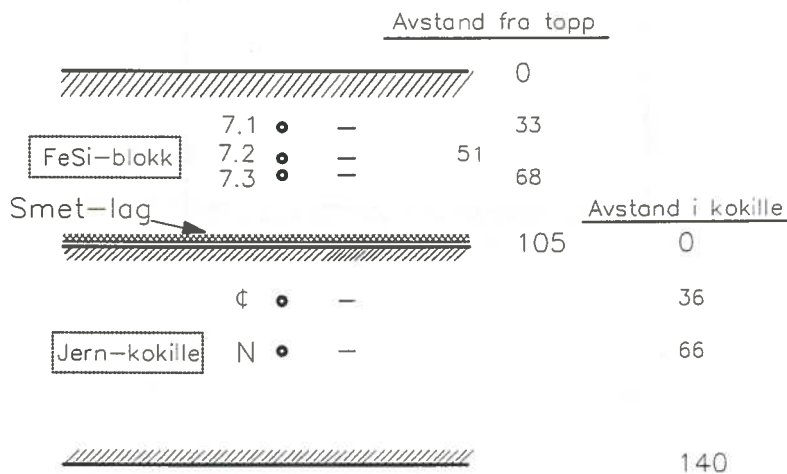
### 2.3.3 Forsøksopplegg for måling i jern-kokille.

Forsøk med utstøping i jern-kokille, knfr. forsøk FeSi6 og FeSi7 er beskrevet i /20/. Utstøpingen er her gjort i en støpemaskin (Elkem støpekarusell). Disse

forsøkene var de mest kompliserte idet kokillene er i bevegelse mens det fylles metall i de 22 kokillene. Dette medførte at måleloggeren måtte flyttes etter hvert som støpeprosessen pågikk.

Kokillene som benyttes er laget i grått støpejern. De er tilnærmet rektangulære med en vidde/bredde på ca 2 m. Tykkelsen av støpejernet i bunn av kokillen er 140 mm.

Normal støpeprosedyre ved støping i karusell er at det ifylles en tynt lag (ca 10 mm) med ferrosilisium i halvparten av kokillene. Dette laget kalles en såle. I neste støpesekvens blir de "sålte" kokillene oppfylt med metall.



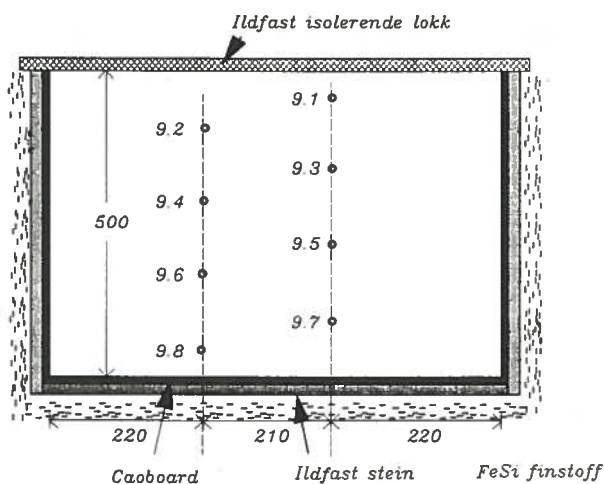
Figur 2.10. Termoelementplassering i forsøk FeSi7.

I forsøk FeSi6 ble det forsøkt å måle i en kokille som var sålt i forrige støpesekvens. Imidlertid ga dette problemer med at termoelementene fløt opp. Disse problemene resulterte i at bare temperaturen inne i kokillen ble målt.

I forsøk FeSi7 ble derfor termoelementet festet i bunn av kokille med ildfast plate. Deretter ble ferrosilisiumet støpt i kokillen i én omgang.

Plassering termoelementer i blokk og kokille er vist på figur 2.10.

#### 2.3.4 Forsøksopplegg for måling ved utstøping i store blokker.



Figur 2.11. Forsøkskasser benytte i forsøk FeSi9.

Forsøk FeSi8 og FeSi9 er beskrevet i /21/. I disse forsøkene ble 75% ferrosilisium støpt i store isolerte kasser som vist på figur 2.11. Kassene ble fylt med metall fra øsen via en mellomrenne.

I forsøk FeSi8 ble ferrosilisiumet kjølt fra toppen med vann.

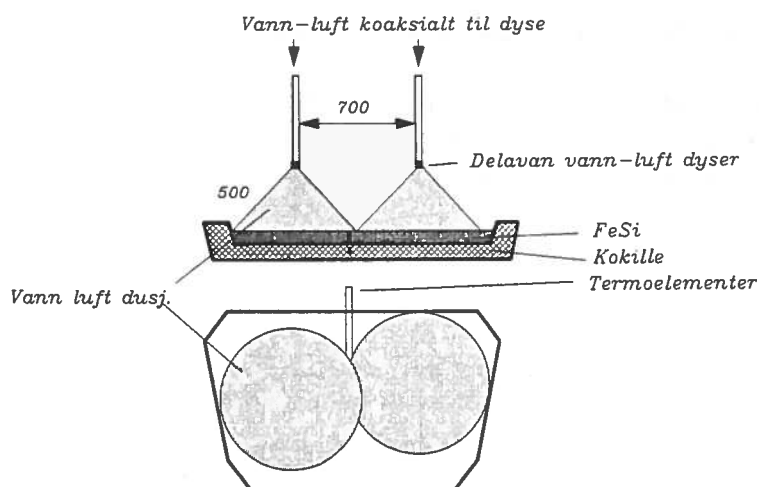
Forsøk FeSi9 tok sikte på en langsom, ikke rettet størkning av ferrosilisiumet. Etter at metaller var ifyllt ble kassen isolert på toppen ved et lokk med samme isolasjonsevne som resten av kassen.

### 2.3.5 Forsøksopplegg for måling i vannkjølt jern-kokille.

Forsøket med måling av størkning i vannkjølt jern-kokille (FeSi10) er beskrevet i /22/. I dette forsøket ble benyttet samme jern-kokille som i forsøk FeSi6 og FeSi7. I dette forsøket var jern-kokillen tatt ut av den roterende støpemaskinen og plassert stasjonært.

Over jern-kokillen var det plassert to dyser av DELEVAN nr 32555. Disse dysene rapporteres fra leverandør /23/ å gi en dråpestørrelse på ca 40-150  $\mu\text{m}$ . Dråpestørrelsen avhenger av lufttrykk og vannmengde.

Vann/luft dyser fungerer ved at luft kommer inn tangensielt i et dysekammer. Vannet kommer inn og treffer en kollisjons-plate. Dette gir sterk turbulens i dysekammeret og med følgende atomisering av vannet.



Figur 2.12. Forsøksopplegg for måling av støping ved vannkjøling.

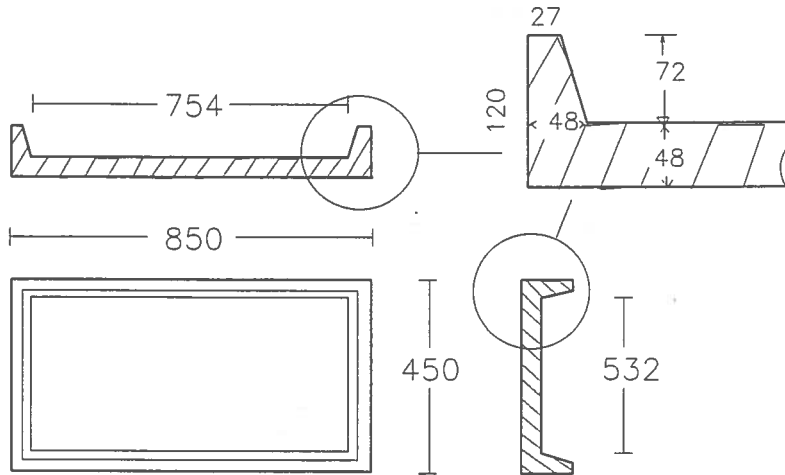
Idet vann/luft-blandingen går ut av dysen kolliderer blandingen mot en forstøver-plate som gir en ytterligere atomisering av vannet. Utløpsåpning og forstøverplate gir også kontroll av dusj-vinkelen.

Forsøksopplegget er vist på figur 2.12. Dysene ble plassert slik at størstedelen av overflaten av ferrosilisiumet ble dekket av vandusjen. Spissen av termoelementene nådde ca 250 mm inn i metallet fra kanten av støpeblokken. Termoelementene var plassert slik at de skulle være godt dekket av vannkjølingen. Som vist på figur 2.12 var det problem å dekke hjørner i kokille ved vandusjen.

Kokillen ble fylt med metall via en mellomrenne. Vann/luft ble satt på med en gang kokillen var ferdig fylt med metall. Etter størkning og avkjøling blir metallet tatt ut av kokillen og prøvetatt på vanlig måte.

#### **2.3.6 Forsøkopplegg for støping i kobber-kokille.**

Forsøket med måling av størkning i kobber-kokille er beskrevet i /22/. Kobber-kokillen er vist på figur 2.13. Kokillen ble fylt med metall fra en 5-tons transport-øse via en mellomrenne.

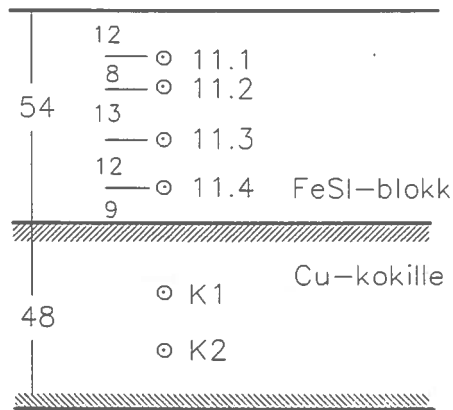


Figur 2.13. Kobber-kokille benyttet i forsøk FeSi11.

En målsetting med dette forsøket var å få ferrosilisium som var meget raskt størknet. Av den grunn ble ikke kobberkokiller beskyttet på oversiden opp mot ferrosilisiumet. For å unngå erosjon av kobberet, ble det lagt en ildfast stein der metallet fra mellomrennen traff kokillen. Dette ble gjort i en ende av kobberkokillen for at ikke temperatur-tid målingene skulle påvirkes i vesentlig grad. Imidlertid traff strålen delvis utenfor ildfast-steinen. Strålen med ferrosilisium gravde en grop i kobber-kokillen.

For å bestemme temperatur-forløpet under størkningen ble det benyttet fire termoelement i ferrosilisiumet og to termoelement plassert i kokillen. Plasseringen av disse er vist på figur 2.14.





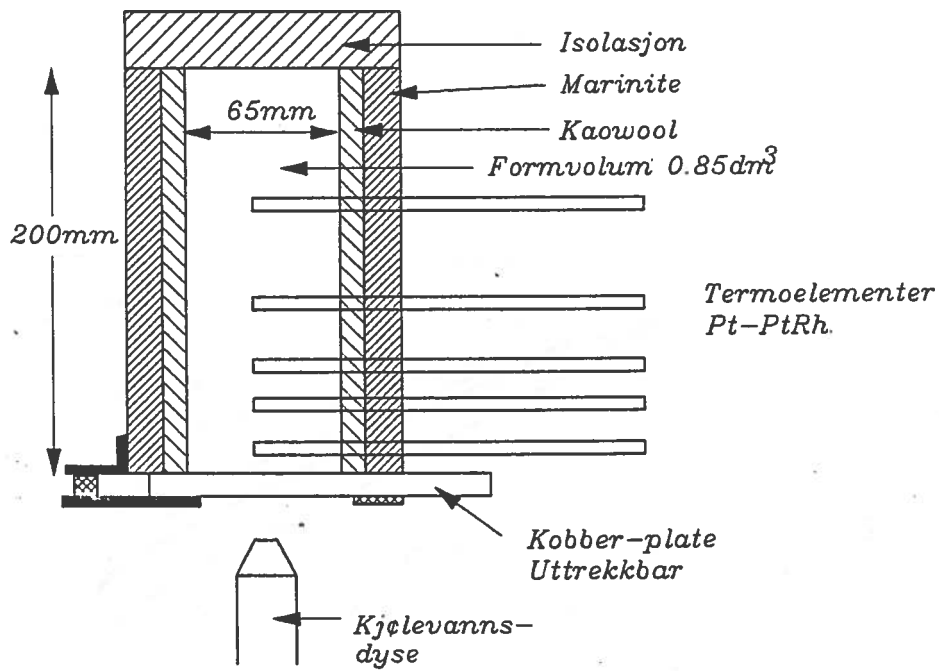
Alle mål i (mm).

Figur 2.14. Termoelementplassering i forsøk FeSi11.

### 2.3.7 Laboratorieforsøk

Det er tidligere utført forsøk ved Metallurgisk Institutt på rettet størkning av 75% ferrosilisium /24/. Forsøkene er gjort i en støpeform isolert på alle sider unntatt underside. Undersiden er bråkjølt ved vannkjøling mot en kobberplate. Støpeformen er vist på figur 2.15.

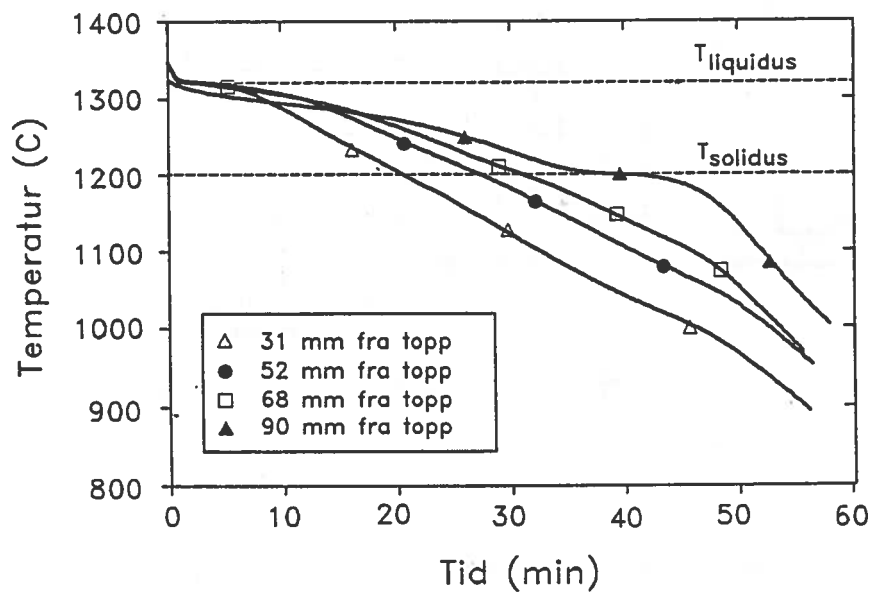
En blokk fra denne forsøksserien er benyttet til segregeringsundersøkelser. Den 200 mm høye blokken ble splittet opp i staver og videre i prøver for kjemisk analyse.



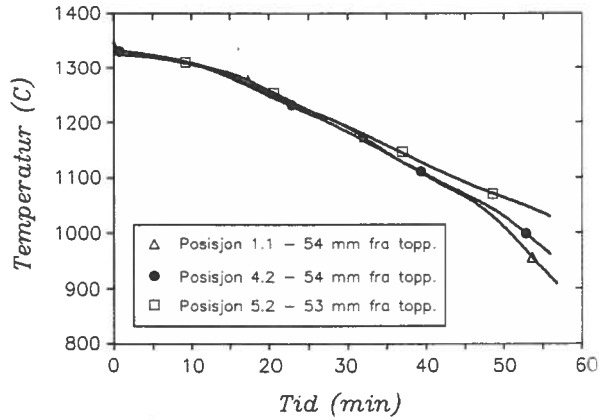
Figur 2.15. Forsøksopplegg for rettet størkning ved kjøling på underside.

## 2.4 Resultater fra industrielle støpeforsøk:

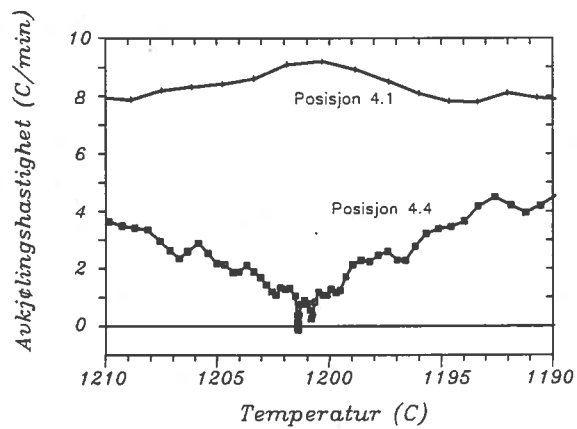
### 2.4.1 Støping i liten finstoff-seng.



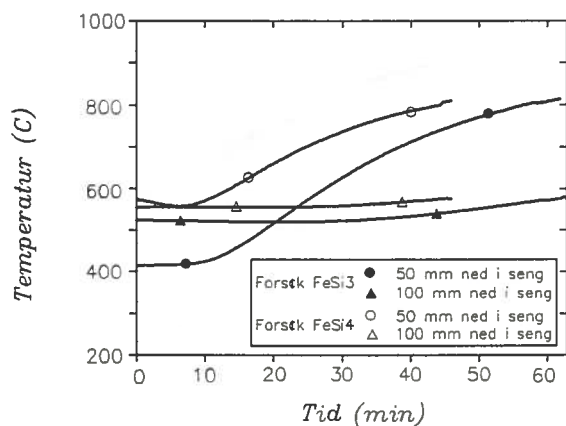
Figur 2.16. Temperatur-tid målinger for 4 målepunkt ved støping i liten finstoff-seng i forsøk FeSi4.



Figur 2.17. Temperatur-tid målinger i tre ulike målinger ved støping i liten finstoff-seng med termoelementposisjoner ca 54 mm fra topp av blokk.



Figur 2.18. Avkjølingshastighet som funksjon av temperatur for posisjon 1 og 4 i forsøk FeSi4.



Figur 2.19. Målinger av temperatur i finstoff-seng målt i forsøk FeSi3 og FeSi4.

Temperatur-tid målingene for utstøping i finstoff-seng i forsøk FeSi4 er gitt i figur 2.16. Figuren viser at størkningstiden i ulike deler av blokken varierer fra under 20 min i posisjon 31 mm fra topp av blokk til ca 50 min i posisjon 90 mm fra topp av blokk. Figur 2.17 viser temperatur-tid sammenhenger for termoelementposisjoner som er fra 53-54 mm fra topp av blokk. Kurvene viser at reproduserbarheten i målingene synes høy.

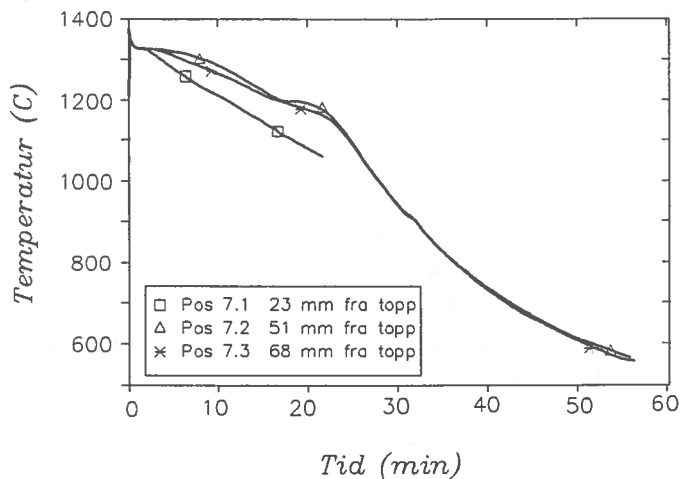
Figur 2.18 viser avkjølingskurvenes tidsderiverte, d.v.s. avkjølingshastigheten som funksjon av temperatur for posisjon 1 og 4 i forsøk FeSi4 gjennom eutektisk temperatur. (Ref. ligning 2.5). Det bemerkes at det er en klar forskjell i avkjølingshastighet gjennom eutektikum i posisjon 4.1 som er 31 mm fra topp av blokk sammenlignet med avkjølingshastighet for posisjon 4.4 nederst i blokken.

I figur 2.19 vises temperaturene nede i finstoff-sengen målt i FeSi3 og FeSi4. Resultatene viser at måleposisjon 100 mm ned i seng viser liten endring i løpet av måleperioden.

### 2.4.2 Støping i jern-kokille

Figur 2.20 viser temperatur-tid resultater for 3 målepunkt i forsøk FeSi7. Resultatene er også gitt på minutt-basis i vedlegg II.

Resultatene viser at sentrum i metallet avkjøles langsomst. Forskjellen i avkjølingshastighet er imidlertid ikke stor mellom posisjon 7.2 og 7.3.



Figur 2.20. Temperatur-tid resultat for 3 posisjoner i forsøk FeSi7.

I figur 2.21 er avkjølingshastigheten som funksjon av temperatur gitt for pkt. 7.2 og 7.3. Dette målepunktet illustrerer både eutektisk størkning og eutektoid omvandling. Det vises til områder avmerket på figur 2.21.

Det totale avkjølingsforløpet inkluderer følgende:

I.

AVKJØLING AV FLYTENDE FERROSILISIUM:

Området er karakterisert av lav varmekapasitet, høye temperaturer og antatt stor varmeovergang til omgivelser. Små gradienter i smelten kan skyldes varmetransport ved konveksjon. Avkjølingshastigheten er meget høy.

II. STØRKNINGSOMRÅDE/TOFASEOMRÅDE:

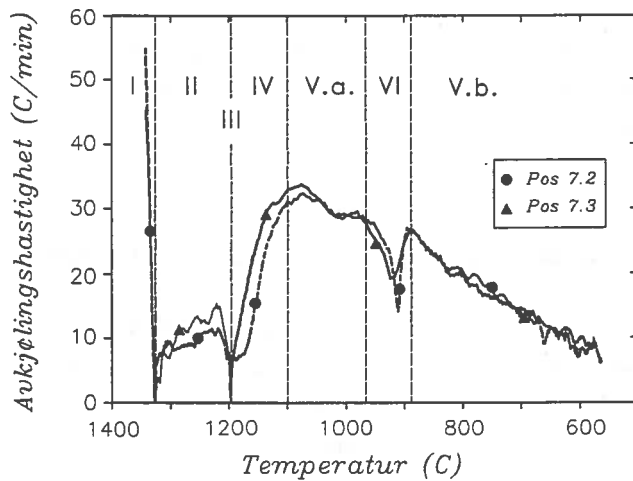
Her krystalliserer silisium ut primært samtidig som temperaturen synker. Ved tilstrekkelig langsom avkjøling antas at fraksjonen av størknet silisium følger hevarmsregelen. Temperaturen synker langsommere enn i område I, i vesentlig grad p.g.a. størkningsvarmen for silisium som er relativ stor, frigis. Andel størkningsvarme som frigis i område II er omlag 55%.

III. EUTEKTISK STØRKNING:

Ved eutektisk temperatur disproporsjonerer restsmelten og danner  $\zeta_{\alpha}$ -fasen sammen med en liten del sekundært størknet silisium. Eutektisk temperatur for rene Fe-Si-legeringer er 1207 °C. Innhold av andre elementer som aluminium, calcium osv. vil senke den eutektiske temperaturen. Ved den eutektiske størkning frigis resten d.v.s. omlag 45% av størkningsvarmen. I områder med liten varmestrøm som posisjon 7.2, vil avkjølingen kunne stoppe opp til størkningen er avsluttet.

IV. AVKJØLING MED RESTSMELTE I BLOKKEN:

Avkjøling i posisjoner i blokken med temperatur under eutektisk temperatur, men der det fortsatt er områder i blokken med smeltefase.



Figur 2.21. Avkjølingshastighet i posisjon 7.2 og 7.3 i forsøk FeSi7. Romertall I-VI er kommentert i tekst.

I dette området fungerer størkningsprosessen i andre deler av blokken som et varmemagasin. Størkningshastigheten er derfor lav også i de deler av blokken som ligger utenfor gjenværende smeltefase.

#### V. a/b AVKJØLING AV HELT STØRKNET BLOKK:

Avkjølingshastigheten øker raskt når hele støpet er størknet. Dette skyldes at varmekapasiteten for blokken etter størkning er langt mindre enn ved størkning. Varmeovergangen til omgivelsene vil avta etter hvert som temperaturen avtar.



## VI. EUTEKTOID OMVANDLING:

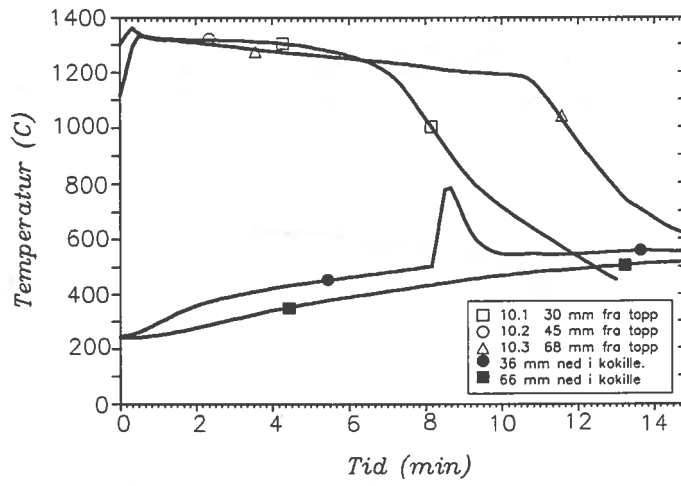
Den eutektoide omvandlingen fremkommer som et markert minimum på avkjølingshastighetskurven på figur 2.21. Dette blir nærmere diskutert i kapittel 2.7.

### 2.4.3 Måling ved støping i jern-kokille med vannkjøling av ferrosilisiumet.

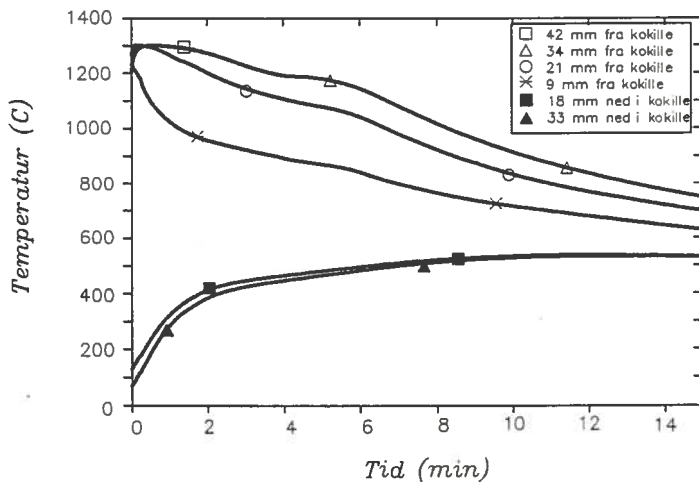
Figur 2.22 viser avkjølingsforløp for 3 posisjoner i blokken og 2 posisjoner i kokiller i forsøk FeSi10. Temperatur-tid kurvene har en markant "knekk" etter 6-10 minutter. Etter ca 8 minutter rant det metall ned på øverste termoelement. Dette vises klart som et avvik fra "normal" temperatur-tid forløp.

### 2.4.4 Måling ved støping i kobber-kokille.

Figur 2.23 viser avkjølingsforløp målt i fire posisjoner i blokk samt oppvarming av kobber-kokille målt i 2 posisjoner. Avkjølingen av ferrosilisiumet er raskest ned mot kobber-kokillen.



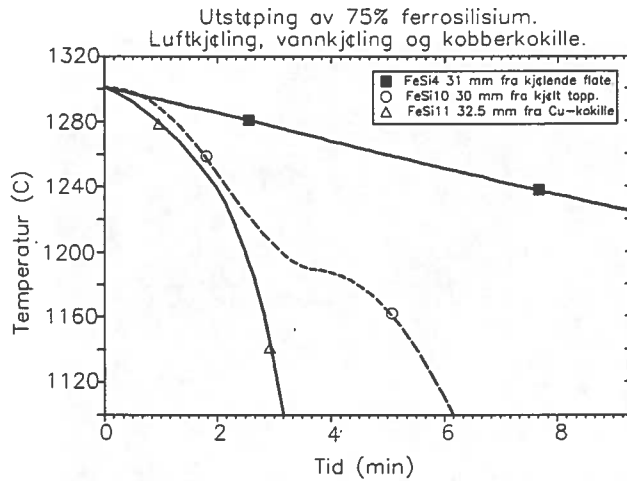
Figur 2.22. Temperatur-tid resultater i forsøk FeSi10.



Figur 2.23. Temperatur-tid resultater i forsøk FeSi11.

#### 2.4.5 Sammenligning mellom ulike målinger.

Figur 2.24 viser forskjell i avkjølingshastighet ved ulike avkjølingsmåter. Figuren gir ikke et helt "riktig" bilde av forskjellen da det er ulik total tykkelse i de tre målingene. Likevel viser figur 2.24 klart at størknet metall som ligger an mot en kobber-kokille (Forsøk FeSi11) avkjøles raskere enn om metallet avkjøles ved påspyling med vann (Forsøk FeSi10). Avkjøling ved stråling/konveksjon (Forsøk FeSi4) gir langt den langsamste avkjøling. Dette tyder på at varmeovergang til omgivelser er kontrollerende for avkjølingshastigheten.

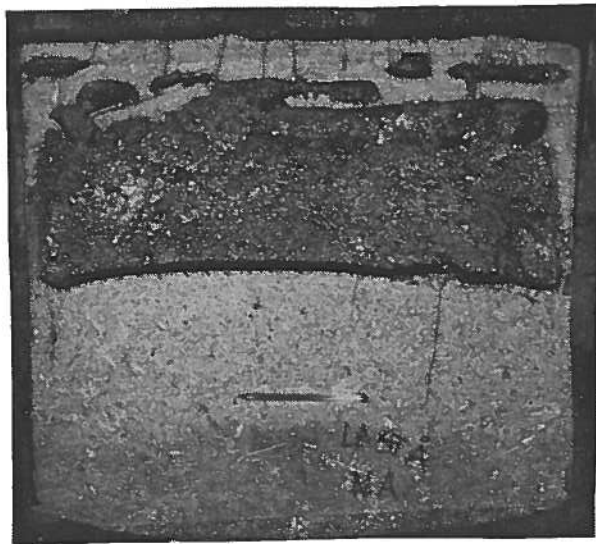


Figur 2.24. Sammenligning mellom temperatur-tid resultater omlag 30 mm fra kjølede flate i forsøk FeSi4, FeSi10 og FeSi11.

## 2.5 Målinger i store blokker.

### 2.5.1 Rettet størkning i stor blokk.

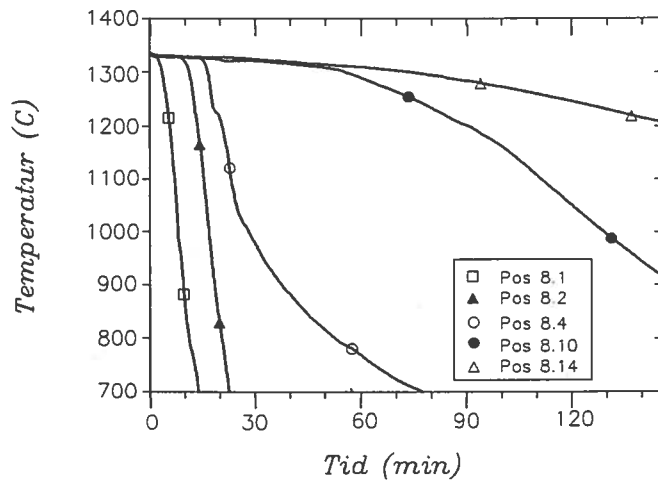
Det viste seg ved oppsaging av ferrosilisiumsbløkken fra forsøk FeSi8 at det var dannet et stort hulrom i bløkken. Dette er vist på figur 2.25. Hulrommet ødela noe av forsøket ved at temperatur-tid resultatene ikke kan benyttes som "case" for simulering av størkningsforløpet. Blokk og støpeform var deformert ("bulte ut") og indikerte indre utvidelse.



*Figur 2.25. Bilde av hulrom i ferrosilisiumsblokken i forsøk FeSi8.*

Figur 2.26 viser temperatur-tid resultater for 5 av målepunktene ved måling i forsøk FeSi8. Som vist på figuren viste målingene stor variasjon i størkningsforløpet nedover i blokken. Øverst mot den vannkjølte flaten har størkningen gått raskt. Langt nede i blokken er størkningstiden svært lang.

En samtidig ødeleggelse av termoelementene i pos 5 og 6 etter ca 24 min kan tyde på at hulromsdannelsen har skjedd da. D.v.s ved omlag 1200°C. Samtidig er det markert en "knekk" på kurve i posisjon 8.4.



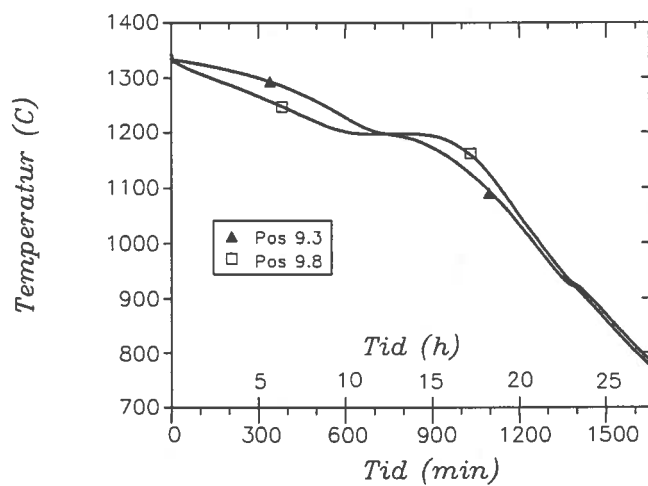
Figur 2.26. Temperatur-tid for 6 måleposisjoner i forsøk FeSi8.

Dannelsen av hulrommet antas å skyldes hydrogen-utskilling ved størkning. Som nevnt i kapittel 2.1.2.5 har hydrogen langt lavere løselighet i fast enn i flytende fase. "Hullet" som ble dannet er beregnet til ca  $18.5 \text{ dm}^3$ .

Vekten av blokken var omlag 288 kg. Dersom forskjellen i løselighet er  $10.9 \text{ ml}/100 \text{ g FeSi}$  (STP) vil dette utgjøre et volum på  $170 \text{ dm}^3$  ved  $1200^\circ\text{C}$  (1 bar). Alternativt vil trykket inne i hulrommet ha vært omlag 9 bar dersom all hydrogen-gass som kan utskilles hadde samlet seg i hulrommet.

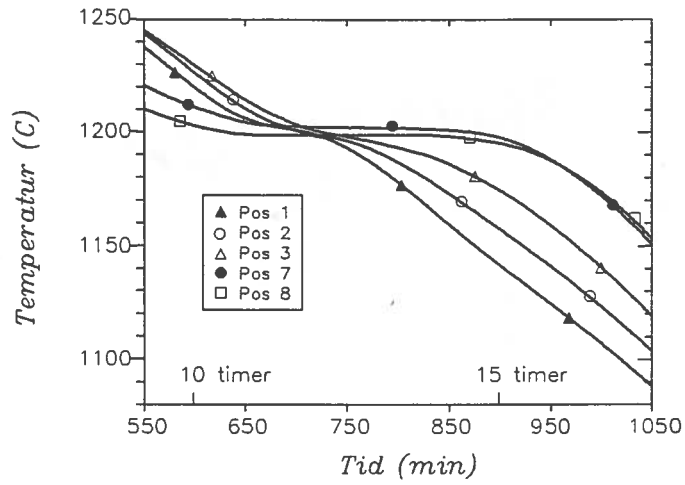
### 2.5.2 Langsom størkning i isolert blokk.

Figur 2.27 viser temperatur-tid for måleposisjoner 9.3 og 9.8 i forsøk FeSi9. Det vises spesielt til eutektisk størkning ved omlag  $1200^\circ\text{C}$  samt tydelig "bulk" på kurven ved omlag  $930^\circ\text{C}$ . Varmestrømmen "snur" ved at posisjon 3 er varmere enn posisjon 8 over eutektikum og omvendt under eutektikum.



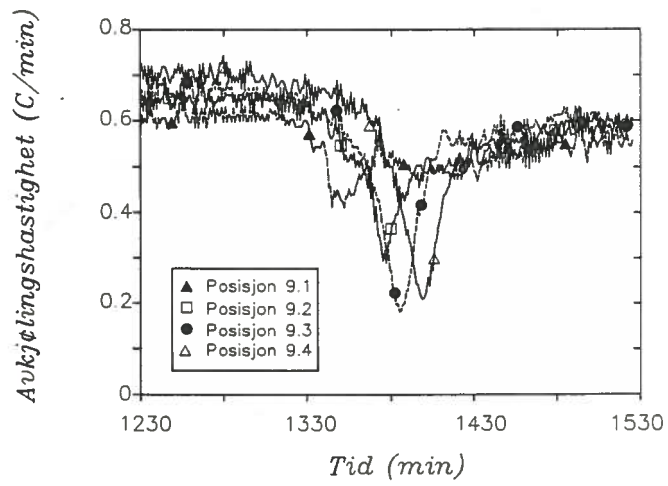
Figur 2.27. Temperatur-tid for to av målepunktene i forsøk FeSi9.

I figur 2.28 er seks målepunkter forstørret gjennom eutektisk temperatur. Selv om avkjølingshastigheten er lav er det betydelige gradienter i blokken. Forskjellen i "lengde" på det eutektiske temperaturplatået kan forklares ut fra segregering og forskjell i andel  $\zeta_a$ -fase og dermed forskjell i eutektisk størkningsvarme.

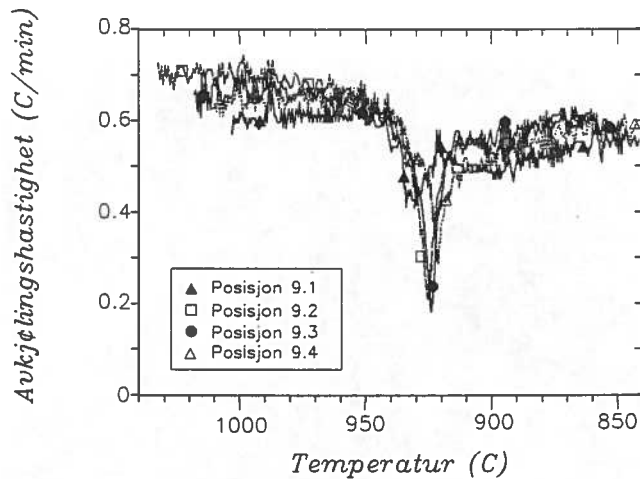


Figur 2.28. Temperatur-tid for 6 måleposisjoner i forsøk FeSi9 gjennom eutektisk temperatur.





Figur 2.29. Størkningshastigheten gjennom temperatur-område for eutektoid omvandling.



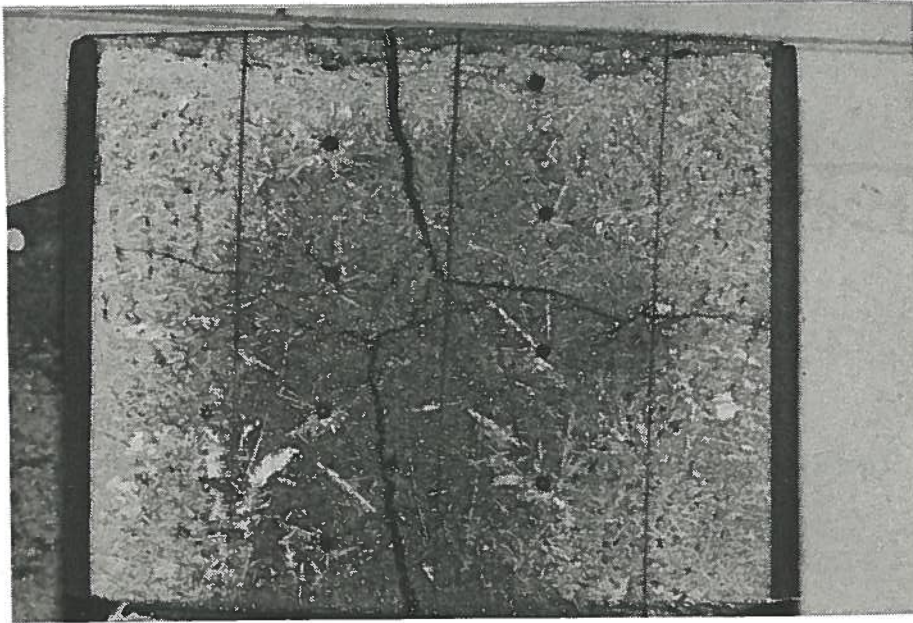
Figur 2.30. Størkningshastigheten gjennom temperatur-område for eutektoid omvandling.

Temperatur-tid forløpet gjennom eutektikum er ulik for de forskjellige posisjoner i forsøk FeSi9. Posisjon 9.1-9.4 har en "knekk" på avkjølingskurven. I posisjon 9.8 ble samme eutektisk temperatur (1199°C) holdt i 3 timer og 17 min.

I figur 2.29 og 2.30 er størkningshastigheten som funksjon av h.h.v. tid og temperatur gitt for området for den "eutektoide omvandling". (Det vises til ligning 2.1-2.3.

Figur 2.29 viser at den "eutektoide omvandling" ikke foregår samtidig i ulike posisjoner. Tidslengden fra "eutektoid omvandling" i posisjon 9.1 til posisjon 9.4 er omlag 1 time. Figur 2.30 viser imidlertid at omvandlingen skjer ved omtrent samme temperatur i ulike posisjoner.

Ved oppdeling av blokken viste det seg at storparten av de indre deler av blokken var pulverisert. Styrken var lav (minnet om grov skare-snø). Bilde av blokken er vist på figur 2.31.



*Figur 2.31. Bilde av ferrosiliumsblokk i forsøk FeSi9. Mørke deler av blokken er helt knust.*

### **2.6 Eutektisk størkning.**

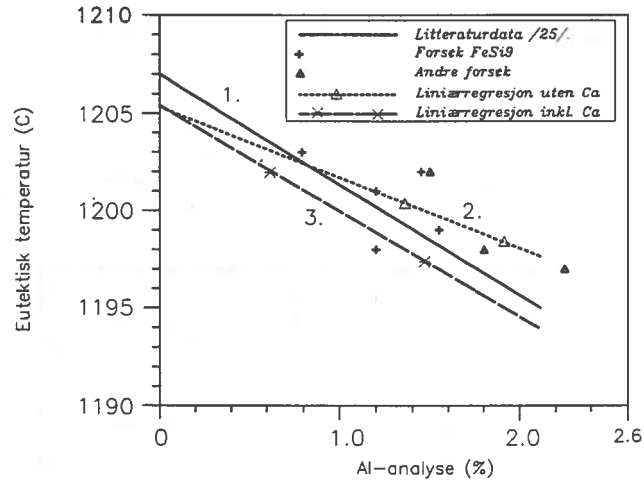
Som vist tidligere vises den eutektiske størkningen klart i flere av måleposisjonene. Eutektisk temperatur ble bestemt ved å "forstørre" avkjølingskurven i området fra 1190 til 1210°C. Eutektisk temperatur fremkom klart i posisjoner med lav avkjølingshastighet og i posisjoner som størknet sist i et støp. Eksempler på det første er alle posisjoner i forsøk FeSi9. Posisjon 4.4 og 7.2 ga også klare minimum i avkjølingshastighet ved eutektisk temperatur.

I tabell II.6 er det angitt eutektisk temperatur for en del måleposisjoner samt angitt aluminium og kalsium-analyse. I figur 2.32 er dette tegnet inn og sammenlignet med angitt snitt gjennom 3-fase systemet Fe-Si-Al.

*TABELL II.6. Eutektisk temperatur målt i ulike posisjoner:*

POS NR:	EUT.TEMP: (°C)	% Al	% Ca
4.4	1201	1.20	0.19
7.2	1198	1.20	0.20
9.1	1202	1.50	0.77
9.3	1197	2.25	0.57
9.6	1198	1.80	0.50
9.7	1202	1.45	0.35
9.8	1199	1.55	0.36
11.4	1203	0.79	0.27

Det ble foretatt en statistisk analyse av målt eutektisk temperatur mot analyse av aluminium og kalsium. Resultatene er gitt i tabell II.7. Øverste rekken i tabellen vises eutektisk temperatur for %Al=0 samt smeltepunktsdepresjonen for 1% Al. I andre rekken er vist konstant og helningsvinkel ved at eutektisk temperatur korreleres mot aluminiumsinnhold og calciuminnhold. I nederste rekken vises resultatene for korrelering mot aluminium-innhold. Den statistiske tilpasningen (gitt ved  $R^2$ ) til dataene ble bedre ved bruk av både aluminium og calciuminnhold som uavhengig variable.



Figur 2.32. Eutektisk temperatur ved økende aluminiumsinnhold. Data fra litteratur, målte data og linjær tilpasning.

Tabell II.7: Resultat av linjær tilpasning av målt eutektisk temperatur og varierende Al og Ca-innhold i ferrosilisium. Tabellen viser smeltepunktdepresjonen ved 1% tilsetning av Al og Ca:

Data/tilpasning	Eutektisk temperatur	$\frac{\Delta T}{\Delta(\%Al)}$	$\frac{\Delta T}{\Delta(\%Ca)}$	$R^2$
Fra litteratur /25/	1207°C	-5.7		
Liniærtillpasset inkl. Ca	1205.4°C	-5.4	+6.4	0.56
Liniærtillpasset ekskl. Ca	1205.3°C	-3.6		0.40

Resultatene tilsier at aluminium senker den eutektiske temperatur med h.h.v 3.6 og 6.4°C pr prosent tilsats beregnet uten og med hensyn til kalsium-innholdet. Resultatene tilsier at kalsium hever den eutektiske temperaturen.

I figur 2.32 er det kvasibinære systemet FeSi<sub>2</sub>-Al tegnet inn for aluminiuminnhold opp til 2.6%. Linje 1 er litteratur-data /25/. Linje 2 er korrelasjon for aluminiuminnhold og linje 3 referer til beregnet effekt av både aluminium og kalsium projisert in på temp-Al-planet.

Resultatene antyder at overensstemmelsen med tidligere målte verdier er bedre dersom kalsium blir gitt en smeltepunktøkende effekt. Dette kan forklares ved at kalsium påvirker aktivitetskoeffisienten til aluminium. Kubaschewski /42/ definerer interaksjonsparameter  $\epsilon_{Al}^{(Ca)}$  som gitt i ligning (2.7):

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_{Al}}{\partial x_{Ca}} \right)_{N_{FeSi_2} \rightarrow 1} = \epsilon_{Al}^{(Ca)} \quad (2.7)$$

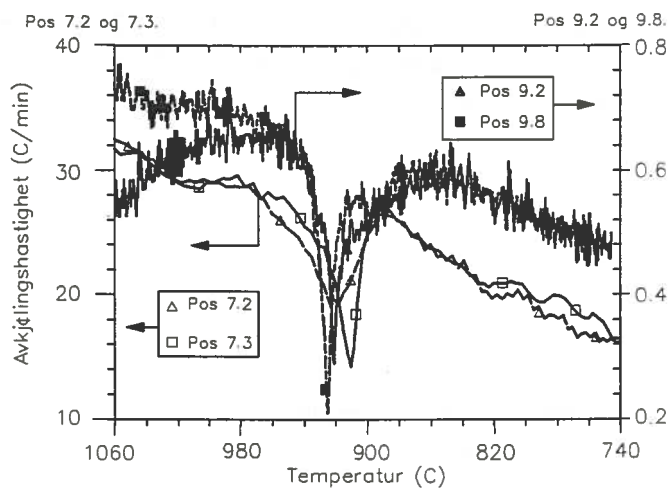
Dersom interaksjonsparameteren er negativ, vil dette senke aktiviteten til aluminium. Dette vil medføre en redusert smeltepunktdepresjon av aluminium ved tilsetning av kalsium til ferrosilisiumet.

## **2.7 "Eutektoid omvandling" fast fase.**

I forsøk FeSi<sub>7</sub> og FeSi<sub>9</sub> ble det registrert et tydelig avvik fra "normal" avkjølingshastighet i temperaturområdet fra 960 C til 880 C. I første omgang ble dette tolket som at likevektsomvandlingen iflg lign. (II.1) var målt. Strukturundersøkelse av prøver viste imidlertid at dette ikke var tilfelle. Dette er bakgrunnen for at "eutektoid omvandling" er gitt i anførselstegn.

### 2.7.1 Avkjølingshastighet gjennom "eutektoid" temperatur.

I figur 2.33 er avkjølingskurve gjennom "eutektoid" temperatur tegnet inn som funksjon av temperatur. Resultatene viser at omvandlingen skjer ved tilnærmet samme temperatur. Det bemerkes også hvor "like" avkjølingshastighetene er selv om avkjølingshastigheten er ca 50 gg raskere i posisjon 7.2 og 7.3 enn i posisjon 9.2 og 9.8.



Figur 2.33 Avkjølingsforløp gjennom temperaturområde for eutektisk omvandling i forsøk FeSi7 og FeSi9.

I forsøk FeSi7 tok omvandlingen omlag 3.5 min. I forsøk FeSi9 tok omvandling omlag 185 min.

Avviket fra antatt "normal" avkjølingskurve er langt lavere i forsøk FeSi9 enn i forsøk FeSi7.

### 2.7.2 Undersøkelse av struktur.

Forsøk FeSi7 og FeSi9 viste klart et avvik fra det "normale" avkjølingsforløpet ved temperaturer rundt den eutektoide omvandlingstemperaturen. Dette ble umiddelbart tolket som om omvandling var skjedd og at tilhørende omvandlingsenergi for reaksjon iflg. ligning (2.1) var frigitt.

Det ble derfor undersøkt slip av materialprøver tatt like ved termoelementene. Prøvenene ble undersøkt i lysmikroskop og ved SEM for å finne den karakteristiske strukturen for  $FeSi_2$  og utskilt silisium som vist på figur 2.6.

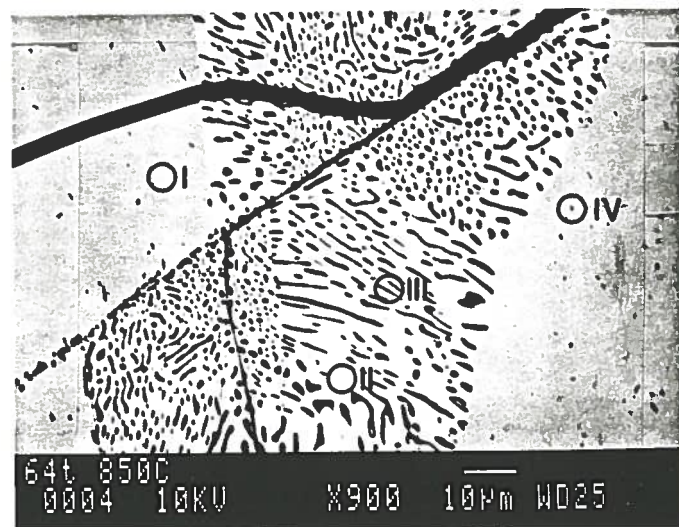
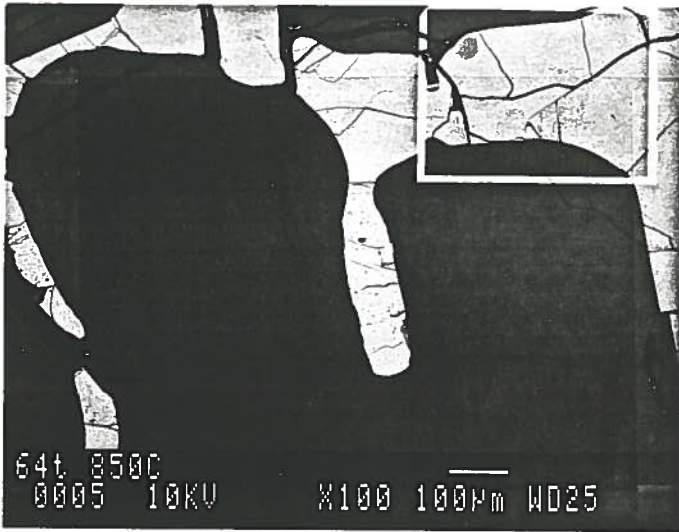
Grundig leting avslørte at likevektfase ikke var dannet. Det ble derfor vurdert om det registrerte avvik ikke skyldes reaksjon iflg. ligning (2.1) men derimot en reaksjon iflg. ligning (2.2).

For å kunne bekrefte dette ble prøvene varmebehandlet for å se om reaksjon iflg. ligning (2.3) kunne fremtvinges. Prøve 9.5 ble varmebehandlet i 2, 4, 8, 16, 32 og 64 timer ved 850°C og deretter bråkjølt, slipt og undersøkt i elektronmikroskop.

Prøver som har vært varmebehandlet i 16 timer og mer viser tegn til utfelte strukturer og bekrefter at reaksjon (2.3) har funnet sted men har på ingen måte reagert ferdig.. Selv etter 64 timer ved 850°C synes det som om reaksjon (2.3) ikke er ferdig.

I figur 2.34 er det vist bilder av prøve 9.5 som er glødet i 64 timer. Bildene viser to områder med tydelig utfellingsstruktur hos  $FeSi_2$ .





*Figur 2.34.*

Bildene viser  
prøve 9.5 etter  
varmebehandling  
i 64 timer ved 850<sup>0</sup>C.

Man ser fasene:

- I :  $\text{FeSi}_{2.33}$
- II :  $\text{FeSi}_2$
- III: Utfelt Si  
i  $\text{FeSi}_2$
- IV : Utfelt Si  
i  $\text{FeSi}_{2.33}$

Tabell II.8: Målte analyser referert til figur 2.34. Alle analyser er gitt i atom %:

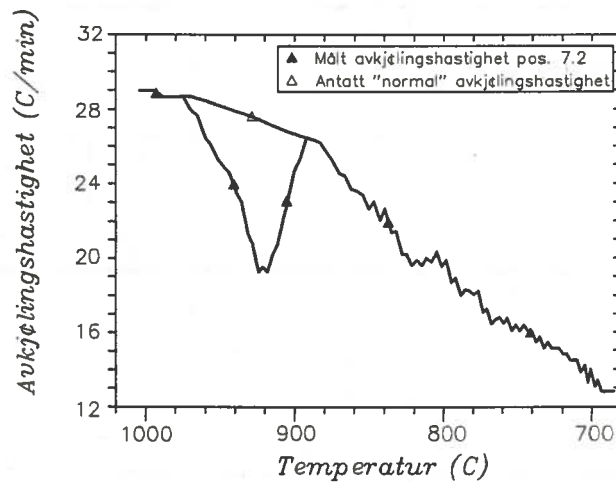
Antatt fase (pos fig 2.30)	Si	Fe	Al	Ca	Ti
$\zeta_a$ ( $FeSi_{2.33}$ ) (Område I)	67.4	29.4	3.2		
	66.1	30.4	3.5		
	67.9	31.7	0.5		
	68.2	31.2	0.3	0.2	0.07
	68.6	29.9	1.7		
	68.2	29.7	2.0	0.1	
$FeSi_2$ (Område II)	66.4	30.8	2.8		
	63.6	36.3		0.1	
	62.8	36.9	0.013	0.12	0.11
	65.5	33.2	1.4		
	66.5	32.0	1.4		
Si/Fe-forhold	Iflg. analyse:		Teoretisk:		
	$FeSi_{2.33}$ (Område I)		2.23		
$FeSi_2$ (Område II)	1.93		2.0		

For å få en kvantitativ analyse av de ulike fasene som vist på figur 2.34 ble det tatt analyse av posisjoner med antatt  $FeSi_2$  (område II) og med antatt  $\zeta_a$ -fase (område I). Analysene samt beregnet Fe/Si-forhold er gitt i tabell II.8.

Det ble også prøvd å bestemme mengde silisium i silisium-partiklene (område III og IV). Imidlertid var disse partiklene for små til at sikker analyse kunne foretas. Det ble målt silisium-innhold fra 83.2 til 97.3 atom%.

### 2.7.3 Beregnet energiavgivelse for delreaksjon (2.2):

I området under eutektisk størkning er avkjølingshastigheten jevnt avtagende. Det klare avvik fra "normal" avkjølingskurve ved den omvandling som er målt representerer en energiavgivelse.



Figur 2.35. Avkjølingsforløp samt "normal" avkjølingskurve over omvandlingsområde.

Denne energimengden er beregnet ved å trekke en antatt "normal" kurve over området. I hvert måletidspunkt beregnes deretter differansen  $\Delta \dot{T}$  mellom målt avkjølingshastighet og antatt avkjølingshastighet uten energitilførsel fra omvandlingen. Tidslengden mellom målingene er  $\Delta t$ . Spesifikk varmekapasitet  $C_p$  for 75% ferrosilisium ved 900 C er omtrent 870 J/kg K.

Den tilførte energien  $\dot{Q}$  fra omvandlingen kan da bestemmes iflg ligning (2.8):

$$\dot{Q} = \Delta \dot{T} \cdot C_p \cdot \Delta t \quad (2.8)$$

Eksempel på inntegnet avkjølingkurve samt "normal" kurve er gitt i figur 2.35.

Tabell II.9. Beregnet eutektoid omvandlingsenergi i posisjoner:

Nr:	Temp	Temp	Vekt%	Omvandlingsenergi	
	start	ferdig	andel <i>FeSi<sub>2</sub></i>	<i>kJ/kg</i> 75% <i>FeSi</i>	<i>kJ/kg</i> <i>FeSi<sub>2</sub></i>
7.2	975	896	47	13	29
7.3	953	895	51	13	25
9.1	943	922	30	4	12
9.2	960	860 ?	47	14	30
9.3	953	870 ?	65	17	26
9.8	950	910	73	16	21

Som vist i tabell II.9 varierer den målte frigitte energien fra 12 til 30 kJ/kg *FeSi<sub>2</sub>*. Variasjonen kan skyldes flere årsaker. Et hovedproblem er at denne energien er liten i forhold til de varmestrømmer som finnes. Det henvises til figur 2.18 som viser at selv den eutektiske størkningsvarme "forsvinner" i posisjon 4.1. Det er vanskelig å finne årsaker til å måle større energi enn den som er frigitt. Av den grunn velges resultatet for forsøk 9.2 å legges til grunn, d.v.s at reaksjon iflg. ligning 2.2 frigir en energi på 30 kJ/kg *FeSi<sub>2</sub>*. Resultatene synes helt klart å vise at reaksjonen starter ved temperaturer over 950°C. Som vist i figur 2.33 synes reaksjonen å være temperaturavhengig. Det vises til diskusjon i kapittel 5.

### 2.8 Kommentar og oppsummering

Dette kapitlet omhandler en del teori som beskriver avkjølingsforløp for ferrosilisium. Det er forsøkt å gi status for kunnskap om størkningsforløp og

faseomvandling for 75% ferrosilisium. Relevant kunnskap fra andre silisium-analyser er tatt inn. Det er lagt vekt på størkningsforløp samt å beskrive omvandling i fast fase.

Tidskonstanten for termoelementene er beregnet til maksimum 7 sek. Dette antas raskt nok for alle forsøkene som er gjort i dette arbeidet.

Temperaturmålingene antas å ha en høy nøyaktighet. Selv om målenøyaktigheten er beregnet til  $\pm 7^{\circ}\text{C}$  synes det som om den oppnådde målenøyaktighet er høyere. Dette synes spesielt klart ved eutektikum.

For å finne avkjølingshastigheter ble flere glatteprosedyrer og derivasjonsprosedyrer vurdert. Det viste seg at resultatene ikke var avhengig av ulike glatte/derivasjonsprosedyrer. Av den grunn ble de enkleste prosedyrer valgt.

Forsøk gjort industrielt har flere svakheter. Flere parametre som metalltemperatur ved støping, posisjonering av termoelement samt støpeform er vanskelig å påvirke. Imidlertid er de nødvendige metallmengder så store at slike forsøk vanskelig kan gjøres i laboratorieskala.

Det synes sannsynlig at hydrogen-utskilling forårsaket hulrommet i forsøk FeSi8. Andre forklaringer er ikke funnet. Hydrogenutskillelse antas ikke normalt å gi problem. Størrelsen på blokkene i forsøk FeSi8 og FeSi9 er langt større enn normale industrielle blokker. At ikke det ble dannet tilsvarende hulrom i forsøk FeSi9 som i forsøk FeSi8 antas å skyldes den langt lavere størkningshastigheten som tillot hydrogen å diffundere ut av blokken.

Smeltepunktsdepresjonen som er beskrevet stemmer godt med litteraturodata. Hvis kalsium reduserer aktiviteten til aluminium i ferrosilisium kan dette ha konsekvenser for raffinering av ferrosilisium ved slagg. Imidlertid ligger disse temperaturendringene innenfor feilmarginen gitt ved DIN 43710 og sikre konklusjoner kan ikke gjøres.

Forsøkene viser at temperatur-tid sammenhenger målt i posisjoner der varmestrømmen er "liten" i forhold til avgitt størkningsentalpi viser en klar markering av eutektisk temperatur. Omvendt gir eutektisk størkning i områder med høy varmestrøm ikke gi markert endring i avkjølingshastighet. Det vises til diskusjon i kapittel 4.10 om avkjølingshastighet.

Den volumendring Holdhus har påvist ved eutektoid omvandling tolkes som endringer i gitterstrukturen. Disse endringene antas å skyldes at ved overgang til lavtemperatur-fase ( $FeSi_2$ -fase) vil jernvakanser i gitteret diffundere ut. Dette skjer ved en begynnende overgang fra den tetragonale  $\zeta_\alpha$ -fasen til en C-senterortorombisk  $FeSi_2$ -fase. Dermed blir krystallen overmettet på silisium med en følgende spenningsoppbygging. Når spenningen overstiger en kritisk verdi dissiperes spenningsenergien ved at krystallen sprekker og det utvikles varme ved et mekaniske arbeidet. Dette skjer ved 1. trinn iflg. ligning 2.2. Et eksempel på dette er de indre områder i stor blokk i forsøk FeSi9 som var helt knust (ref. figur 2.31).

Riktigheten av Boomgaard's teori om at den eutektoide omvandlingen kan betraktes som en to-trinns reaksjon synes bekreftet. En klar varmetoning er målt uten å finne den typiske likevektsstruktur. Ved videre varmebehandling ble eutektoid omvandling konstantert. Analyser i tabell II.8 bekrefter at likevektstruktur da er oppnådd.

Energien som er målt for reaksjon 2.2 er antatt til minimum 30 kJ/kg  $FeSi_2$ .

Erkjennelsen av to-delingen av den eutektoide reaksjonen er viktig. En stor del av problemene med finstoff-generering og svekkelse av styrke kan skyldes reaksjon iflg. ligning 2.2. En diskusjon av sammenheng mellom styrke og den eutektoid omvandling er gitt i kapittel 5.5

### 3 SEGREGERING OG FASEFORHOLD.

Variasjonene i sammensetning i et materiale kalles segregering. Segregering over lengdestørrelser lik dendrittarmavstanden kalles mikrosegregering. Segregering over vesentlig større avstander (som hele eller deler av materialet) kalles makrosegregering.

Ved støping av 75% ferrosilisium opptrer både mikrosegregering og makrosegregering. Mikrosegregering vil bli diskutert i kapittel 5. I dette kapitlet vil makrosegregering bli diskutert.

Makrosegregering kan gi problemer i ferrolegeringer. Segregering kan på ulike måter gi analysevariasjoner i ferrolegeringer. Dette kan i neste omgang gi problemer for brukere, d.v.s. stål og støperiindustrien. Problemer med dette er bl.a. beskrevet av /28/.

I dette kapitlet vil gies en kort gjennomgang av teorien for segregering samt eksempler på nyere numeriske modeller for å beregne segregering.

Observerte effekter av segregering i støpeforsøk utført i dette arbeid benyttet er til å lage en enkel modell som beskriver segregering. Forskjellen i segregering ved størkning oppover og nedover er vurdert. Det er også gjort metallografiske undersøkelser for å se på struktur av elementene Al, Ca og Ti.

Forsøk FeSi8 og FeSi9 er sentrale i dette kapitlet. Forsøk FeSi8 har relativ langsom størkning med kjøling ovenfra. I forsøk FeSi9 var det ingen preferert avkjøling. I tillegg ga disse blokkene stor variasjon i jern og silisium-innholdet som blir benyttet for å bestemme segregering av andre elementer.

#### 3.1 Segregeringsteori - makrosegregering.

Makrosegregering i støpte materialer skyldes iflg. Flemings og Nereo /29/ bevegelse av fast fase eller væske i to-faseområdet. Dette kan medføre at fasene

i to-faseområdet fysisk kan skille lag.

Segregering er knyttet til at et element har ulik likevektkonsentrasjon i flytende og i fast fase. Dersom likevektkonsentrasjonen i smelten kalles  $C_o$  og i det faste materialet kalles  $C_s$ , defineres en likevektkoeffisient  $k_l = \frac{C_s}{C_o}$

En hovedårsak til segregering er ved flotasjon eller settling av utfelt fase tidlig i størkningsforløpet/30/. Utfelte frie korn kan også flotere eller settle.

En annen årsak til segregering er relativ bevegelse av væske-fase som følge av termisk kontraksjon, volumendring ved størkning eller tetthetsforskjeller i væske som befinner seg i to-faseområdet.

Flere arbeider som omhandler gravitasjonsseigring ved horisontalt rettet størkning viser effekt av gravitasjon. Tetthetsforskjeller kan både skyldes termisk utvidelse/kontraksjon eller tetthetsforskjeller mellom størknet fase og smelte.

Fleming har funnet at ved horisontal størkning av en aluminium-kobber legering vil det oppstå tetthetsforskjeller innover i væskefasen p.g.a. temperaturvariasjoner. Dette gir en konveksjon i badet og følgelig tilførsel av "ny" væskefase med sammensetning lik utgangssammensetning.

Ved å beregne hastigheten av væske i to-faseområdet ut fra Darcy's lov kan segregeringen horisontalt beregnes. Darcy's lov gir strømningshastigheten  $v$  mellom dendritter (eller generelt strømningshastigheten i porer):

$$v = -\frac{K}{\mu}(\nabla P + \rho_l g) \quad (3.1)$$

En ulempe med disse størkningsmodellene er at de bare beregner segregering i en retning. De er vanligvis utledet for å bestemme segregeringen i horisontal retning. I tillegg er størkningsmodellene ofte benyttet til å modifisere Scheil's ligning. Scheil's ligning er gitt i som: /29/.



$$C_s = k_l c_o (1 - f_s)^{k_l - 1} \quad (3.2)$$

Ligning 3.2 viser konsentrasjon på størkningsfronten som funksjon av vektandel størknet  $f_s$ , smeltekonsentrasjonen  $C_o$  og fordelingskoeffisienten  $k_l$ .

En fullstendig modell for størkning i systemet  $NH_4Cl - H_2O$  er laget av Bennon og Incropera /30/. Modellen tar basis i fundamentale ligninger for kontinuitet, impuls og energi. Modellen blir derfor generell, men også mer komplisert beregningsmessig.

Modellen er benyttet til å beregne størkning i et system der all konveksjon skyldes oppdrift p.g.a. tetthetsvariasjoner i flytende fase. Disse tetthetsvariasjonene skyldes at tetthet varierer med sammensetningen.

Ved horisontal størkning av  $NH_4Cl - H_2O$  vil den tunge  $NH_4Cl$ -fasen krystallisere ut først. Avblanding av  $NH_4Cl$ -væskefase i to-faseområdet gir lavere tetthet av  $H_2O$ -rik fase enn tetthet av bulk-fase. Dette gir en oppover-rettet strømning av  $H_2O$ -rik fase mellom dendrittene, og en motsvarende strømning nedover av bulk-fase som igjen medfører en inntrengning av bulk-fase i tofaseområdet.

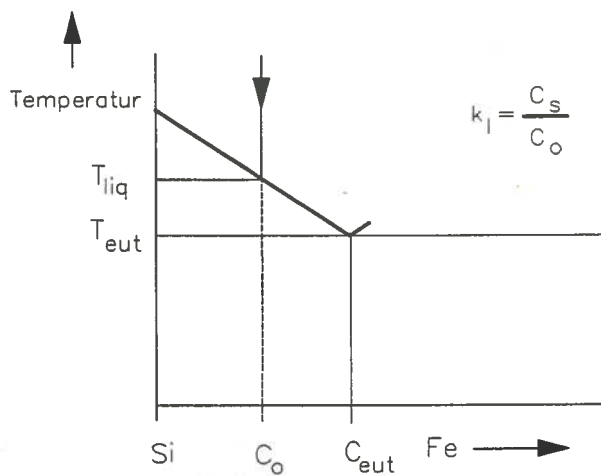
En segregeringsmodell tilsvarende til /30/ er beskrevet av Voller/32/. Modellen tar også utgangspunkt i Navier-Stokes ligningene inkludert konservering av masse, impuls, energi og masseandel av de ulike kjemiske komponenter som inngår.

Modellen er benyttet til å beskrive segregering i et to-komponent system. Den drivende kraft for segregering er her tetthetsvariasjoner p.g.a. termisk kontraksjon samt tilbakestrømning av væske til to-faseområdet med konsentrasjon lik utgangskonsentrasjonen.

En lignende modell som utviklet av Voller er også utviklet av Beckermann & al. /33/. Også denne modellen baseres på forsøk med ammonium klorid - vann. En konklusjon fra forsøk er at konveksjon under størkning i stor grad påvirker den lokale størkningshastighet og kan føre til lokal resmelting.

Alle de nyere segregeringsmodeller har det til felles at de kombinerer både kontinuitet, impuls og energiligninger i systemet. Modellene blir derfor relativt komplekse og kan bare løses ved numeriske metoder.

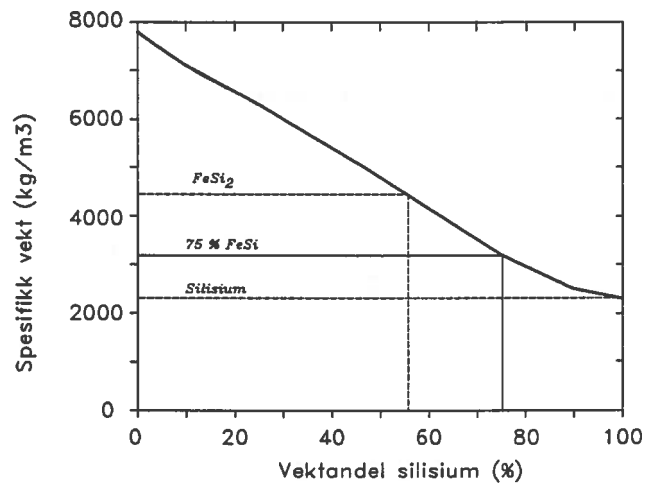
### 3.2 Segregering ved støping av 75% ferrosilسيوم:



Figur 3.1. Prinsipielt likevektsdiagram for Fe - Si.

Et prinsipielt likevektsdiagram som er relevant for den Si-rike del av systemet Fe-Si er vist på figur 3.1. P.g.a. minimal fast løselighet for Fe i Si(s) kan fordelingskoeffisienten  $k_1(FeSi)$  settes lik 0. Dersom segregering skjer etter ligning 3.2 er det lett å se at første del av støpet vil bestå av rent silisium. For 75% silisium vil 42.5 % (vekt) av støpet være rent silisium, deretter vil resten 57.5 % (vekt) bestå av eutektisk  $\zeta_\alpha$ -fase og sekundært utskilt silisium. Ved å benytte tetthet for  $\zeta_\alpha$ -fase og silisium gitt i tabell III.1 blir volumandel silisium 58 vol% og  $\zeta_\alpha$ -fase 42 vol%.

Det er ikke i noe praktisk tilfelle oppnådd segregeringer av en slik størrelsesorden.



Figur 3.2 Tetthet av to-komponentsystemet Fe-Si./34/

Fordelings-koeffisienter for noen elementer som forefinnes i tekniske kvaliteter av Si-metall og ferrosilisium er referert til i tabell III.1. Videre gjengis elementenes smeltetemperatur og tetthet. Tetthet av to-komponentsystemet jern-silisium er vist på figur 3.2 /34 /. Fordelingskoeffisienter for silisium er godt kjent gjennom arbeid med soneraffinering av silisium til ulike elektroniske anvendelser.

Tabell III.1. Fordelingskoeffisient, tetthet og smeltepunkt for metaller./35//12/.

Metall	Ko	Tetthet	Smeltepunkt (°C)
Al	0.002	2700	660
B	0.8	2340	2070
Ca		1550	838
C	0.08	2260	3730
P	0.35	1820	44
Fe	$8 \cdot 10^{-6}$	7860	1540
Ti	$1 \cdot 10^{-5}$	4510	1670
Si		2330	1410
SiC		3200	
FeSi <sub>2</sub>		4715	
ζ <sub>a</sub>		4400	1207

P.g.a. at det er silisium som utkrystalliseres primært vil elementer med lav løselighet i silisium oppkonsentreres i ζ<sub>a</sub>-fasen. Disse elementene vil finnes enten som fast løste i ζ<sub>a</sub>-fasen eller de vil utkrystalliseres som separate faser ved eller den eutektiske størkningen. Dersom elementene har et lavere smeltepunkt enn der eutektiske for FeSi kan disse finnes som smeltede faser inne i fast ferrosilisium til blokken blir avkjølt til smeltetemperaturen. Et unntak er B og P som har relativ stor løselighet av Si(s). Disse har som vist på tabell III.1 er fordelingskoeffisient mellom flytende og fast silisium på h.h.v 0.8 og 0.35.

### 3.3 Metodikk og målinger

Ved støpeforsøkene ble det som nevnt i kapittel 2 tatt prøver for kjemisk analyse ved hvert punkt i støpet der punktets termiske forhistorie er kjent. Disse prøvene er analyser ved titrering og ved atom-absorsjon. I tillegg ble det tatt et ekstra sett prøver ned gjennom blokk i forsøk FeSi9. For å gi verdier for rettet størkning med kjøling fra bunn ble det analysert en blokk benyttet til rettet størkning/24/.

### 3.4 Resultater

Resultatene er gitt i tabellene III.2-III.4.

Tabell III.2. Analyser i forsøk FeSi1 - FeSi 11:

STØPEMETODE:	POS NR:	FORSØK NR:	Si (%)	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	C (%)	$\xi_{\alpha}$ (%)
FINSTOFF SENG	1.1	FeSi 1	70.9	1.20	0.32	26.00		56.4
	2.1	FeSi 2	75.7	1.20	0.23	19.50		42.3
	2.2		77.6	1.05	0.18	20.00		48.8
		3.1	FeSi 3	75.1	1.00	0.15	22.50	
3.2		68.2		1.25	0.15	28.50		61.8
	4.1	FeSi 4	78.5	0.90	0.17	19.50		42.3
	4.2		75.4	1.00	0.15	22.00		47.7
	4.3		73.8	1.10	0.17	23.00		49.9
	4.4		72.8	1.20	0.19	24.50		53.1
	5.1	FeSi 5	78.3	0.95	0.25	19.00		41.2
	5.2		76.7	1.05	0.25	21.00		45.5
	5.3		72.6	1.00	0.16	24.50		53.1
KARUSELL	7.1	FeSi 7	77.5	1.15	0.25	19.50		42.3
	7.2		74.8	1.20	0.20	21.50		46.6
	7.3		75.1	1.15	0.20	23.50		51.0
STOR BLOKK RETTET	8.8	FeSi 8	83.2	1.05	0.25	13.50	0.086	29.3
	8.10		82.7	0.90	0.14	15.50	0.020	37.9
	8.11		80.4	1.00	0.14	17.50	0.030	37.9
	8.13		67.5	1.70	0.27	28.00	0.043	60.7
	8.14		65.7	1.80	0.28	30.00	0.016	65.0
STOR BLOKK LANGSOM STØRKNING	9.1	FeSi 9	79.2	1.50	0.77	14.00	0.414	30.4
	9.2		75.7	1.40	0.33	22.00	0.010	47.7
	9.3		65.7	2.25	0.57	30.00	0.007	65.0
	9.5		66.5	2.00	0.47	29.50	0.020	64.0
	9.6		70.5	1.80	0.50	25.00	0.034	54.2
	9.7		64.6	1.45	0.35	30.50	0.291	66.1
	9.8		62.8	1.55	0.36	33.80	0.005	73.3
KARUSELL VANNKJØLT	10.1	FeSi10	74.7	0.75	0.10	22.00	0.014	47.7
	10.3		74.9	0.75	0.10	22.00	0.023	47.7
KOBBER-KOKILLE	11.2	FeSi11	70.0	0.76	0.19	23.7	0.047	51.4
	11.3		70.4	0.79	0.19	24.1	0.031	52.3
	11.4		69.2	0.79	0.27	23.9	0.141	51.8

Verdiene i tabell III.2 refererer til forsøkene FeSi1 til FeSi11 med uraffinert FeSi75. Disse resultatene benyttes til å studere sammenhengen mellom ulike elementer som f.eks vist i figur 3.6. I tillegg er resultatene i forsøk FeSi4, FeSi5 og FeSi8 pos 8.8 til 8.14 benyttet som eksempler for rettet størkning med kjøling ovenfra for å undersøke gravimetrisk segregering av silisium og jern.

Tabell III.3 viser verdiene fra rettet størkning med kjøling fra bunn. Smeltingen av ferrosilisiumet i laboratorieovn ga en raffinering som reduserte innholdet av aluminium og kalsium. Verdiene benyttes som eksempel på segrering av hovedelementene silisium og jern med kjøling fra bunn. I tillegg er resultatene benyttet til å vise oppkonsentrasjon av små mengder aluminium i  $\zeta_{\alpha}$ -fasen (ref figur 3.7).

Tabell III.4 gir flere verdier for blokk i forsøk FeSi9 i posisjoner i tillegg til termoelementposisjonene. Verdiene benyttes til å vurdere segregering av karbon som gjennom blokk (figur 3.10), segregering av fosfor (figur 3.11) samt gravimetrisk segregering av aluminium (fig 3.7b).

Tabell III.3. Resultater oppnådd ved rettet størkning med kjøling nedenfra:

	NR:	AVST. FRA BUNN (MM)	KJEMISK ANALYSE I POSISJONER.							
			%Si	%Al	%Ca	%C	%Ti	% Zn	%B	% Fe
YTTER KANT	1	18.2	76.1	0.006	0.002	0.019	0.024	0.0007	0.0017	23.3
	2	36.4	75.3	0.006	0.002	0.014	0.026	0.0007	0.0016	24.3
	3	54.5	75.1	0.006	0.002	0.016	0.025	0.0006	0.0014	23.9
	4	72.7	76.5	0.005	0.002	0.016	0.024	0.0007	0.0016	23.0
	5	90.9	77.0	0.005	0.002	0.016	0.024	0.0007	0.0014	22.6
	6	109.1	76.8	0.005	0.002	0.020	0.022	0.0008	0.0013	22.3
	7	127.3	71.7	0.006	0.002	0.013	0.025	0.0007	0.0016	26.7
	8	145.5	76.8	0.005	0.002	0.016	0.022	0.0007	0.0016	22.8
	9	163.6	81.4	0.003	0.002	0.016	0.018	0.0006	0.0014	18.1
	10	181.8	81.5	0.002	0.002	0.018	0.019	0.0007	0.0014	18.1
	11	200.0	72.6	0.017	0.002	0.013	0.024	0.0007	0.0016	26.8
SENTER	1	14.3	75.1	0.006	0.002	0.021	0.025	0.0007	0.0014	22.8
	2	28.6	75.1	0.007	0.002	0.018	0.025	0.0007	0.0014	22.7
	3	42.9	74.1	0.012	0.006	0.023	0.024	0.0007	0.0012	24.5
	4	57.1	70.2	0.009	0.004	0.021	0.027	0.0007	0.0015	27.6
	5	71.4	70.4	0.006	0.002	0.017	0.030	0.0007	0.0013	27.5
	6	85.7	71.6	0.007	0.002	0.024	0.027	0.0007	0.0014	26.0
	7	100.0	65.8	0.010	0.001	0.014	0.035	0.0007	0.0017	32.8
	8	114.3	65.1	0.013	0.002	0.015	0.031	0.0007	0.0016	32.0
	9	128.6	66.8	0.009	0.002	0.014	0.035	0.0007	0.0019	29.9
	10	142.9	67.8	0.011	0.002	0.021	0.043	0.0008	0.0022	29.8
	11	157.1	76.6	0.006	0.003	0.020	0.023	0.0007	0.0012	21.9
	12	171.4	81.7	0.004	0.001	0.022	0.019	0.0006	0.0012	18.0
	13	185.7	65.3	0.012	0.002	0.022	0.045	0.0008	0.0022	31.9
	14	200.0	68.2	0.023	0.003	0.014	0.028	0.0007	0.0018	30.3

Tabell III.4. Tilleggsanalyser utenfor termoelementposisjoner i forsøk FeSi9:

AVSTAND FRA TOPP (mm)	Si (%)	Al (%)	Ca (%)	Fe (%)	C (%)	Ti (%)	P (%)
0	64.4	2.1	0.63	31.0	0.020	0.11	0.015
60	82.8	1.2	0.50	13.3	0.249	0.06	0.017
110	75.1	1.3	0.34	22.5	0.027	0.07	0.015
195	60.1	1.9	0.43	35.0	0.014	0.10	0.010
275	62.6	1.7	0.44	33.5	0.010	0.08	0.012
327	60.5	1.6	0.38	33.0	0.017	0.08	0.013
410	63.5	1.3	0.28	32.5	0.029	0.06	0.015
445	65.7	1.2	0.24	32.0	0.010	0.05	0.013
500	61.5	1.2	0.26	34.5	0.008	0.06	0.009

For å gi et større analysematerial for segregering i forsøk FeSi9, ble det også tatt prøver andre steder enn like ved termoelementene. Resultatene er gitt i tabell III.4. Prøvene er tatt omtrent midt i blokken.

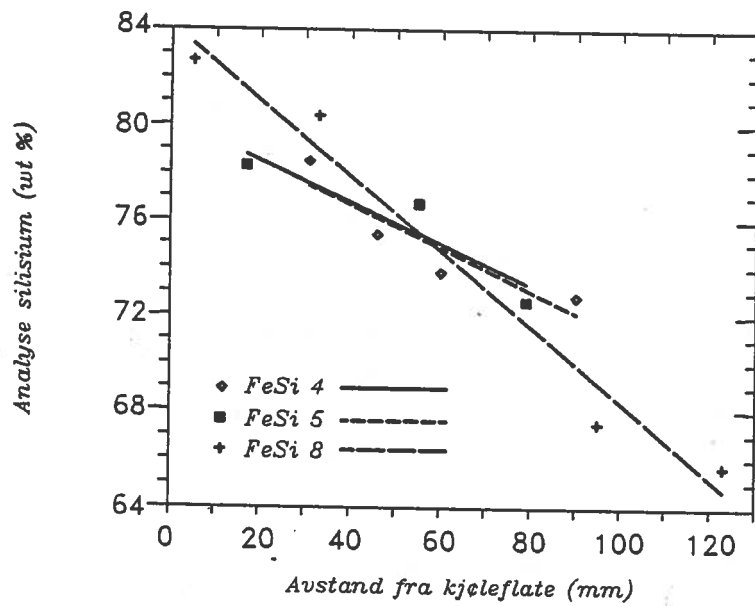
#### **3.4.1 Segregering av silisium:**

Som nevnt i avsnitt 3.1 kan segregering skyldes gravitasjon. De fleste ferrolegeringer støpes i senger med største lengder i horisontalplanet. Varmestrømmene antas ofte å være i vesentlig vertikale, rettet oppover og/eller nedover.

Av den grunn ble det valgt å studere størkning med ren varmeledning nedover (toppkjølt) og størkning med ren varmeledning oppover (bunnkjølt).

##### **3.4.1.1 Størkning med kjøling fra topp.**

Til dette ble valgt prøver fra forsøk FeSi4, FeSi5 og FeSi8. Silisiuminnholdet som funksjon av avstand fra topp av blokk er vist på figur 3.3. Det er også tegnet inn lineærregresjons-kurver fra hver av forsøkene.



Figur 3.3. Si-analyse som funksjon av avstand fra topp av blokk i forsøk FeSi4, FeSi5 og FeSi8. Topp er kjølede flate.



Tabell III.5 Resultater oppnådd ved størkning med kjøling fra topp:

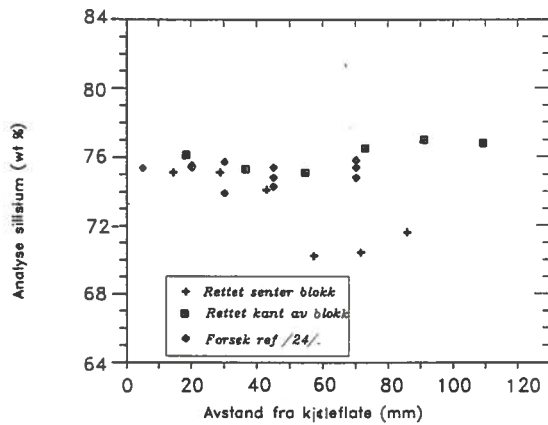
Forsøk nr:	Avkjølingshastighet (C/min)	Lineær regresjon % Si vs avstand Z fra topp (mm)
FeSi4	6.5-3.0	$\%Si = 80.3 - 0.091 \times Z$
FeSi5	14.8-3.6	$\%Si = 80.3 - 0.087 \times Z$
FeSi8 (pkt 8.10-8.14)	1.5-0.9	$\%Si = 84.2 - 0.160 \times Z$

Resultatene viser at Si-innholdet i størknet metall er høyere enn gjennomsnittet for bulk metall øverst i blokkene og avtar tilnærmet lineært med avstanden nedover i blokken. Metallets jerninnhold vil selvsagt variere motsatt med lave verdier øverst og med økende verdier nedover i blokken. Som vist på fig.3.3. er lineærttilpasningen som gir %Si som funksjon av avstanden fra kjølt flate (z) nær sagt den samme for forsøk FeSi4 og FeSi5. Som angitt i tabell III.2 har disse forsøk hatt tilnærmet sammen størkningshastighet. (Det vises også på figur 2.17). Resultatene fra forsøk FeSi8 der avkjølingshastigheten har vært markert lavere viser imidlertid en sterkere variasjon av %Si med z. Segregering av Si og dermed av Fe er m.a.o. avhengig av størkningshastigheten.

#### 3.4.1.2 Størkning med kjøling fra bunn.

Til dette ble det benyttet prøver fra forsøk med rettet størkning /24/. Resultatene er gitt i tabell III.3. Imidlertid antyder kjølekurvene at den rettede størkning bare dominerer i ca 50-70 mm fra bunn. Av den grunn er bare analyseresultatene i avstand 0-100 mm fra bunn tatt med.

Resultatene er vist på figur 3.4. Spesielt synes Si-innholdet i kant av blokk å være mindre varierende med avstand fra bunn enn de variasjoner som ble observert



Figur 3.4. Si-analyse som funksjon av avstand fra bunn av blokk. Bunn er kjølede flate.

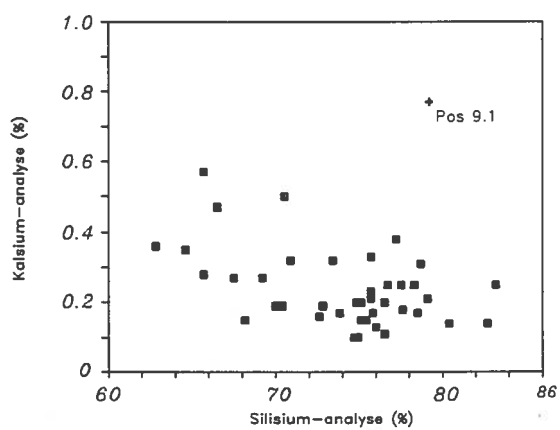
med størkning fra topp. Her synes det som om Si-analysen ikke varierer vesentlig fra gjennomsnittanalyse for blokken på ca. 75% silisium i en avstand opp til 100 mm fra bunn.

Senter av blokk gir etter 57 mm et klart avvik. Som vist i tabell III.3 avtar silisiuminnholdet til ca 70% Si opp til 100 mm fra bunn. Videre avtar silisiuminnholdet ned mot 65% fra 100 til 150 mm. Som nevnt antas ikke blokken å størkne lineært lenger opp enn til 50-70 mm fra bunn. Kjøling fra siden gjør at størkningsfronten ikke er plan, med kan ha fasong av en kjele med spissen vendt nedover. Dette kan medvirke til en horisontal segregering, der jern-rik restsmelte kan oppkonsentreres i bunn av kjele, d.v.s. i senter av blokken.

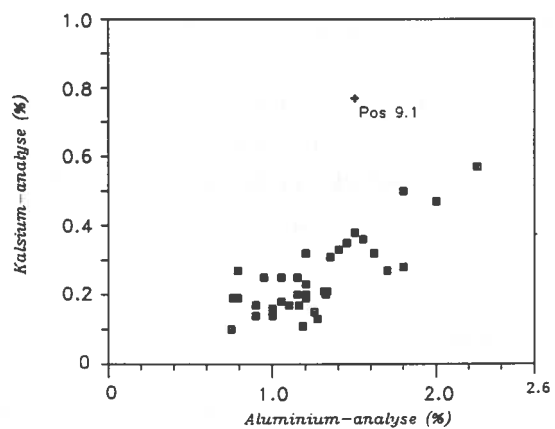
#### 3.4.2 Segregering av jern:

Segregering av jern vil naturlig være motsatt av segregering av det andre hovedelementet silisium.

### 3.4.3 Segregering av kalsium:



Figur 3.5. Ca-analyse som funksjon av Si- analyse.

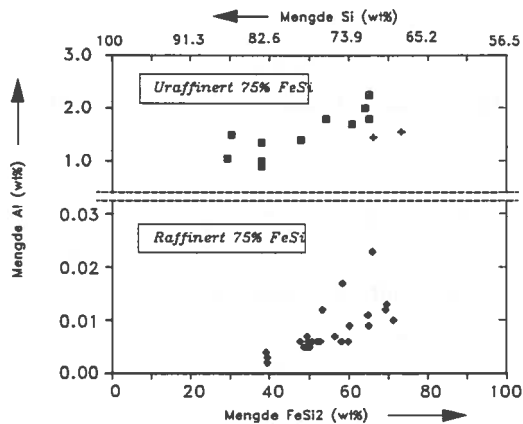


Figur 3.6. Ca-analyse som funksjon av Al-analysen i alle prøver.

Kalsium antas iflg /36/ å danne komplekse CaAlSi-forbindelse med lavt smeltepunkt. Som vist i tabell III.1 har kalsium lav løselighet i silisium. Det antas derfor at kalsium i stor grad vil anrikes i den flytende fase i to-faseområdet. Dersom det er riktig vil områder ved høyt silisium-innhold ha et lavt innhold av kalsium. Sammenhengen mellom kalsium og Si-innholdet er gitt i figur 3.5. Figur 3.6 viser sammenhengen mellom kalsium og aluminiumsinnholdet i alle forsøk som er gjort. Med et unntak (pkt 9.1) er sammenhengen mellom kalsium og aluminium tydelig.

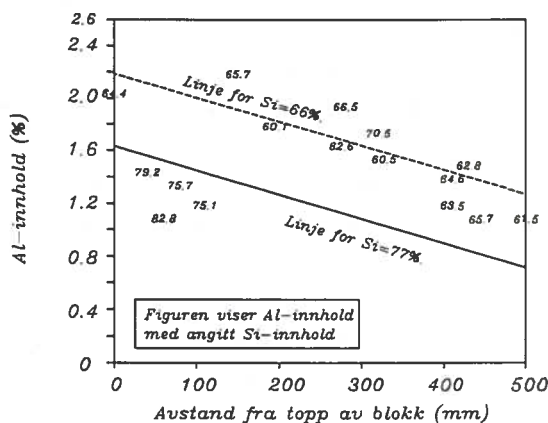
Denne sammenhengen kan bekrefte at kalsium reduserer smeltepunktdepresjonen av aluminium i ferrosilisium som beskrevet i kapittel 2. Det vises også til den metallografiske undersøkelser vist på tabell III.6 og på figur 3.16.

#### 3.4.4 Segregering av aluminium:



Figur 3.7. Al-analyse som funksjon av  $FeSi_2$ -innholdet.

I figur 3.7 er det tegnet inn sammenhengen mellom aluminium og  $FeSi_2$ -fase i ferrosilisium med standard aluminium-innhold (1.5% Al) og i ferrosilium med



Figur 3.7b. Al-analyse som funksjon av avstand fra topp av blokk. Verdiene er angitt med silisiuminnholdet.

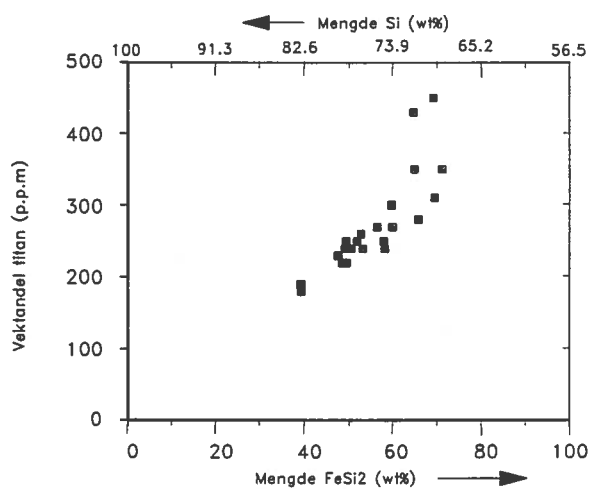
lav aluminium-innhold. ( $< 0.1\%$  Al). Resultatene fra standard ferrosilisium er forsøk FeSi9 gitt i tabell III.2 og III.4. Resultater fra lav aluminium er gitt i tabell III.3

Resultatene viser at økende  $FeSi_2$ -innhold gir økende aluminium-innhold både for lavaluminium og standard ferrosilisium. Den relative økningen er mest markert for lav-Al.

For å undersøke hvorvidt aluminium (og dermed også kalsium) har en gravimetrisk segregering som er uavhengig av segregering av hovedelementene jern og silisium ble det tatt nye analyser av stor blokk fra forsøk FeSi9. Resultatene fra dette forsøket gitt i tabell III.2 og III.4 er undersøkt i en flervariabel lineanalyse der Al-innholdet er korrelert mot avstand fra topp og mot Si-innholdet. Resultatet ga en tilpasning på  $R^2(adjusted)=0.47$ . På figur 3.7.b er aluminiuminnholdet i stor blokk tegnet inn som funksjon av avstand fra bunn. Silisiuminnholdet er angitt på målepunktene. I tillegg er det tegnet inn projekteerte kurver fra Si=66% og Si=77%. Figuren ser ut til å antyde at det skjer en segregering av aluminium i tillegg til at aluminium følger  $FeSi_2$ -fasen. Dette medfører at det blir høyere aluminiumsinnhold oppe i blokken enn nede mot bunn av blokken. Dette kan skyldes at aluminium kan "flotere" opp gjennom

blokken. Med "flotasjon" tenkes ulike former for transport oppover som f.eks bevegelse p.g.a omrøring i støpet, og der aluminium-forbindelser kan bindes mot en slagg nær overflate.

### 3.4.5 Segregering av titan:

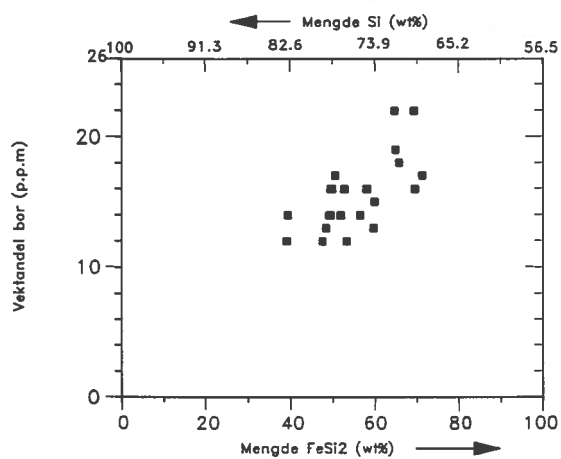


Figur 3.8. Ti-analyse som funksjon av  $FeSi_2$ -innholdet.

Segregering av titan i forøk ved rettet størkning er vist på figur 3.8. Det synes som om det er en klar og proporsjonal sammenheng mellom  $FeSi_2$  og titan-innhold i de ulike posisjoner i blokken. Dette tyder på at titan i stor grad "følger"  $FeSi_2$ -fasen ved størkning. Det henvises også til bilder på figur 3.16.

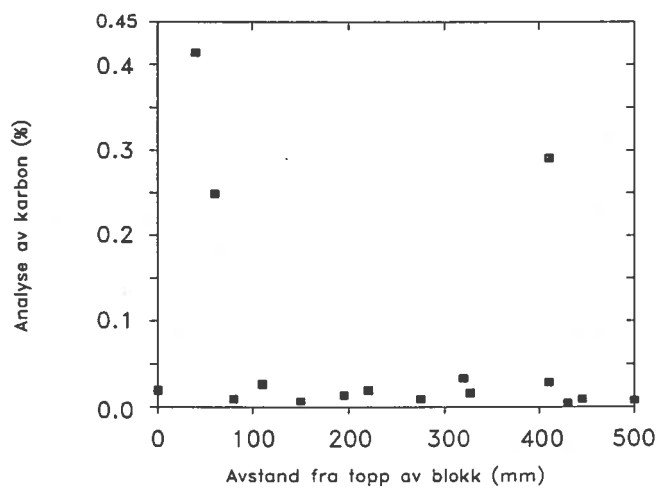
### 3.4.6 Segregering av bor:

Segregering av bor målt i forøk ved rettet størkning er vist i figur 3.9. Figuren viser at sammenhengen mellom B og  $FeSi_2$ -fase er tilstede, selv om sammenhengen synes mindre klar enn for aluminium og titan.



Figur 3.9. Bor-analyse som funksjon av  $FeSi_2$ -innholdet.

### 3.4.7 Segregering av karbon:

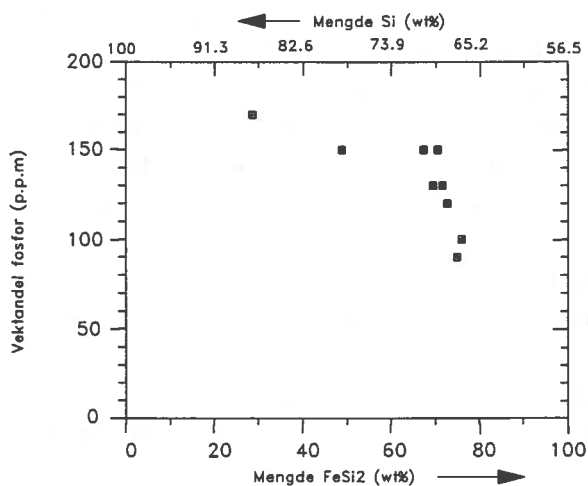


Figur 3.10. Karbon-analyse som funksjon av avstand fra topp-flate i forsøk  $FeSi_9$ .

Karbon har tilnærmet ingen løselighet hverken i silisium eller  $FeSi_2$ -fasen. Karbon vil derfor befinne seg som karbon-partikler eller danne karbider. I fig /36/ er det sannsynlig at det nesten bare dannes silisiumkarbider.

I figur 3.10 er det vist innholdet av karbon i som avstand fra topp av blokk i forsøk FeSi9. Innholdet er lavt med tre unntak, nemlig for et punkt langt nede i blokken samt ved 2 punkt nesten ved toppen av blokken. Det antas at de to posisjonene med høyt karbon-innhold oppe mot toppen av blokken er silisium-karbid partikler som har flotert<sup>3</sup>.

### 3.4.8 Segregering av fosfor:



Figur 3.11. P-analyse som funksjon av  $FeSi_2$ -innholdet målt i forsøk FeSi9.

<sup>3</sup> Med flotasjon menes her ikke nødvendigvis flotasjon med gass. Det tenkes på flere mekanismer som badbevegelse og oppfangning oppe i støp, flotasjon av andre elementer som slagger og utskillelse av gass som stiger opp.



Fosfor har iflg tabell III.1 samme egenskap som bor, den har en relativ stor fordelingskoeffisient mellom fast og flytende silisium. Resultater fra forsøk FeSi9 er vist på figur 3.11. Resultatene viser at det er høyest konsentrasjon av fosfor i områder med lavest innhold av  $FeSi_2$ -fase. Dette resultatet synes overraskende

### 3.5 Årsaksforklaring for segregering av hovedelementer Si og Fe:

Resultatene viser at segregering av de elementer som er undersøkt kan grupperes i fem grupper:

I. Segregering av hovedelementer Si og Fe som skyldes tilbakestrømning ved gravitasjon og annen konveksjon.

II. Segregering av elementer med liten løselighet i silisium og som danner forbindelser med lavt smeltepunkt. Oppkonsentreres i restsmelten. Ved eutektikum utkrystalliseres  $\zeta_\alpha$ -fasen og sekundært silisium. Disse elementene forblir som lavtsmeltelige forbindelser som størkner ved lavere temperatur. Grad av segregering bestemmes av segregering av Si og Fe. Dette gjelder Al, Ca og Ti fordi disse ikke er løselige hverken i Si eller i  $\zeta_\alpha$ -fasen.

III. Segregering av elementer som har stor løselighet i silisium. Sammenhengen med segregering av hovedelementer er mer uklar. (B og P).

IV. Segregering av karbon. Karbon antas å danne SiC som floterer. Karbon oppkonsentreres i topp av støpeblokken. Flere mekanismer virker inn her.

V. Annen segregering ved flotasjon. Som vist i figur 3.7.b stiger innholdet av aluminium oppover i blokken. Som vist på figur 3.5 og 3.6 har den øverste posisjonen i blokken (pos 9.1) et spesielt høyt innhold av kalsium. Pos 9.1 har også et meget høyt karbon-innhold.

Segregeringsmåte I til III knyttet til segregering av hovedelementene Si og Fe.

En forklaring på segregering av hovedelementene Si og Fe er søkt gitt i det følgende. Forklaringene er delt to, vertikal størkning nedenfra og vertikal størkning ovenfra.

### **3.5.1 Segregering ved størkning ovenfra:**

Ved størkning av jern-silicium vil silisium-fasen størkne først i flg fasediagrammet. Det antas at silisium-fasen danner et tett (sammenhengende) nett av silisium-korn. (Disse kornene har en tilnærmet dendrittisk struktur. Som eksempel vises til figur 5.7).

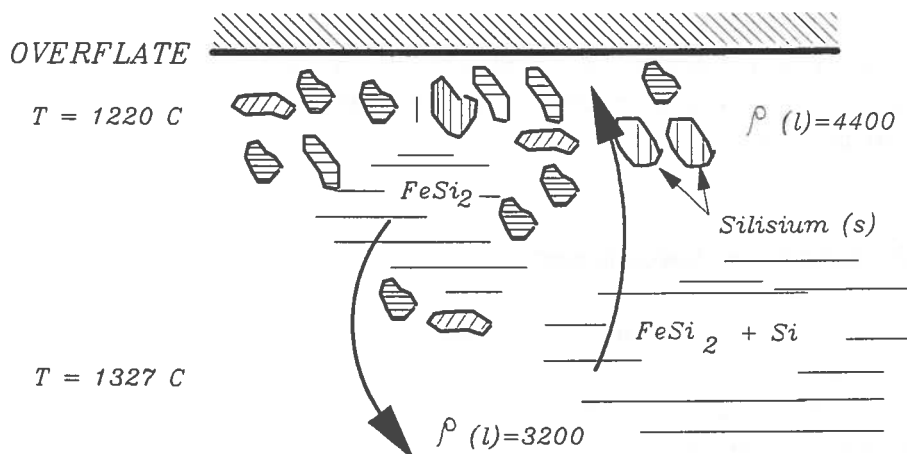
I mellom den størknede silisium-fasen vil i det i to-faseområdet eksistere flytende jern-rik rest-smelte.

Denne restsmelten vil ha en økende tetthet som vil ved silisium størkning øke fra  $\rho=3200$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) ved 75% si til  $\rho=4400$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) ved eutektisk sammensetning. Det sees bort fra temperaturekspansjonen.

Smelten mellom silisium-kornene vil derfor ha en drivende kraft nedover p.g.a. tetthetsforskjell. En strøm nedover av tung jern-rik smelte vil gi en motsatt rettet strøm av smelte med høyere innhold av silisium oppover.

Temperaturdifferenser vil forsterke tetthetsforskjeller mellom øvre og nedre posisjoner og dermed ytterligere øke den drivende kraft for tilbakestrømming.

Som nevnt i kapittel 3.2 vil det ikke kunne være full blanding i hele smeltefase under utkrystallisering av silisium. I så fall ville øverste del av blokken inneholde rent silisium. Det er mer nærliggende at konveksjonen er begrenset og at mengden silisium-rik smelte tilbakeført til to-faseområdet er tidsavhengig og eventuelt avhengig av størrelsen på åpningen mellom de størknede silisium-korn.



Figur 3.12. Modell for segregering ved kjøling fra topp.

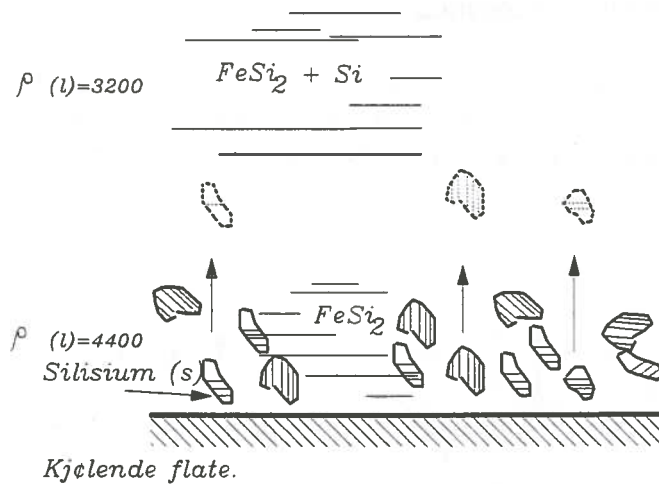
En prinsipptegning av størkning ved toppkjølt flate er vist på figur 3.12. Figuren viser at ny smelte med silisium-innhold høyere enn rest-smelten strømmer opp i to-faseområdet. Silisium i denne smelte vil størkne og gi et silisiuminnhold som er høyere enn gjennomsnittet for blokken som helhet.

Lengre nede i blokken vil den jern-rike smelten oppkonsentreres. Her vil jern-innholdet bli høyere og silisiumsinnholdet bli lavere enn lengre oppe i blokken.

En konsekvens av tilbakestrømning er at konvektiv varmetransport kan utgjøre en vesentlig del av den totale varmetransporten i to-faseområdet. Denne konveksjonen kan også bidra til at den totale varmestrøm (varmeledning samt varmetransport ved konveksjon) kan bli høy. Et annet fenomen som kan gjøre seg gjeldende er utkrystallisering av underkjølt silisium ved homogen kimdannning ved at det kald jernrik restsmelte møter bulk metall med høyere silisium-innhold. Dersom dette skjer kan utkrystallisert silisium stige opp mot størkningsfronten.

### 3.5.2 Segreering ved størkning nedenfra:

Ved kjøling fra bunn vil også silisium størkne først til et nett av silisium-korn. Silisium-korn som ikke "bindes" i et nett vil flotere oppover i smelten. Når denne flotasjonen ikke synes å gi samme segregeringsmønster som ved størkning overfra søkes dette forklart med at silisium-krystaller som stiger opp fra bunn av smelta kan møte varm smelte med temperatur over liquidustemperaturen slik at disse smelter.



Figur 3.13 Modell for segregering ved kjøling fra bunn.

Restsmelten i to-faseområdet vil være tyngre enn tettheten av smelten lengre oppe i blokken.

Systemet vil derfor ikke ha noen drivende kraft for tilbakestrømning av smelte som skyldes tetthetsforskjeller. Imidlertid kan annen konveksjon eller eventuell volumendring ved størkningen medføre en viss tilbakestrømning. Dette vil kunne gi et høyere silisiumsinnhold ned mot bunn av blokken.

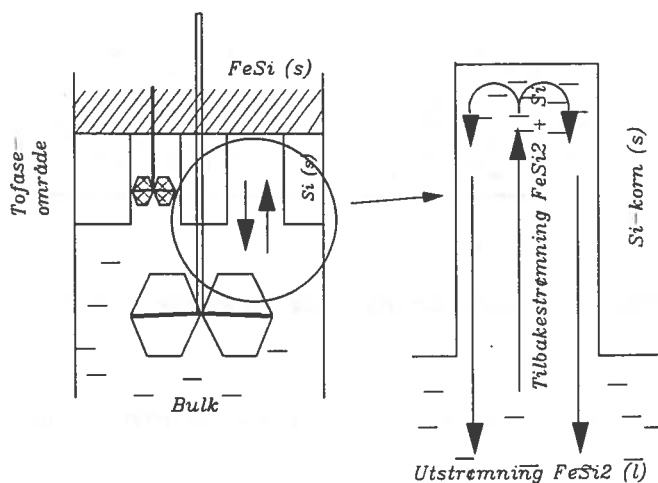
Størkningen i en hver posisjon oppover i blokken vil derfor skje ved utkrystallisering av silisium og etterfølgende eutektisk størkning av restsmelten. Fordelingen mellom jern og silisium vil bli omtrent lik utgangssammensetningen.

Konveksjonen ved kjøling fra bunn kan bli lavere enn ved topp-kjølt størkning. Dette skyldes både de spesielle forhold med tetthet av silisium og  $\zeta_\alpha$ -fase som nevnt over. I tillegg kommer endring i tetthet p.g.a termisk kontraksjon.

Prinsippet for størkning nedenfra er vist på figur 3.13.

### 3.5.3 Enkel modell for segregering.

Det er laget en enkel modell for segregering ved størkning ovenfra. Modellen tar utgangspunkt i en silisium-balanse ved delvis utskifting av jernrik restsmelte mellom størknede silisium-korn med silisiumrik smelte fra badet.

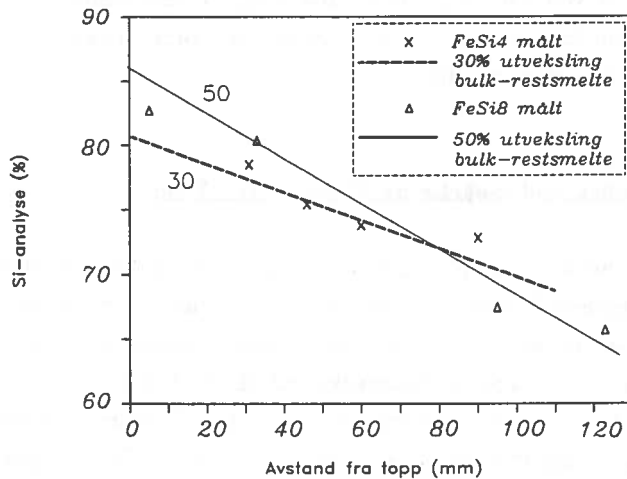


Figur 3.14. Modell for segregering ved kjøling fra topp.

Modellen er illustrert på figur 3.14. Følgende forutsetninger gjøres i modellen:

1. Full blanding av jern-rik restsmelte i to-faseområdet.
2. Full blanding av smelte i badet.

3. Det regnes med en %andel utskifting av rest-smelte med smelte fra badet. Rest-smelten har eutektisk sammensetning. Det regnes en lineær likviduskurve.



Figur 3.15. Målte og beregnede silisium-innhold gjennom blokk.

4. Det forutsettes samme segregering gjennom hele blokken.
5. Blokken tenkes delt i et endelig antall element for numerisk beregning av segregeringen. Silisiumrik bulkfase antas størknet etter utveksling med restsmelten.
6. All segregering skyldes tilbakestrømning som beskrevet ovenfor.

Ved å lage en enkel silisium-balanse for en serie på 10 elementer kan silisiumkonsentrasjonen gjennom blokken beregnes. Matematikken i denne modellen er basert på en beregning av tilførsel av en %andel bulkvæske som utveksles med restsmelte ved eutektisk temperatur. Dette gir en netto økning av silisium til hvert element. Imidlertid vil massebalansen medføre at silisium-innholdet i bulk reduseres for hver utveksling. Modellen benytter hev-arm regelen for å bestemme mengde silisium tilført.

I figur 3.15 er inntegnet konsentrasjoner ved en tilbakestrømning på 30% og 50% gjennom en 100mm blokk i tillegg til resultater fra forsøk FeSi4 og FeSi8. Det er interessant at ved selv ved 100% utskifting av restsmelten vil iflg. denne modellen silisium bare variere fra 92% Si øverst i blokk (element 1) til 61.6% Si nederst i blokk (element 10).

### 3.6 Metallografisk undersøkelse av Al,Ca og Ti i FeSi:

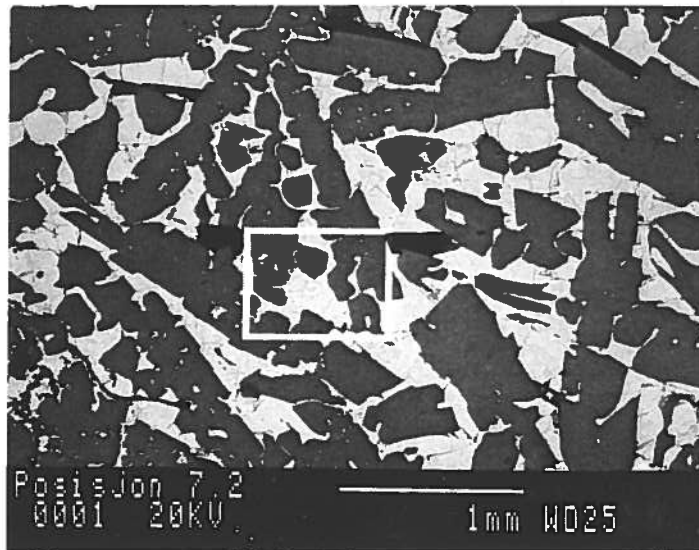
Som tidligere nevnt i kapittel 2.6 og 3.4.3 synes visse innholdet av visse forurensningselement å variere i takt slik at en finner høyest konsentrasjon der andel  $\zeta_{\alpha}$ -fase er høyest. Fenomenet ble studert nærmere og et eksempel i posisjon 7.2 fra forsøk FeSi7 er undersøkt ved SEM. For å gi en god oppløsning ble det valgt å foreta en scanning over 512 x 512 bildelementer (pixels). Scanningen tok omlag 15 timer å gjennomføre på SEM. Det er også foretatt en analyse av elementfordelingen i 5 ulike posisjoner i materialet. Posisjonene er markert på figur 3.16.b. De kjemiske analyser er vist i tabell III.6.

Som vist på figur 3.16.b. har disse metalliske forbindelsene en lengdeskala på omtrent 10  $\mu m$ . Disse bildene er representative for standard 75% ferrosilisium. De svarte feltene på figur 3.16.a representerer porer som antas å skyldes preparering av prøver.

THE  
AT

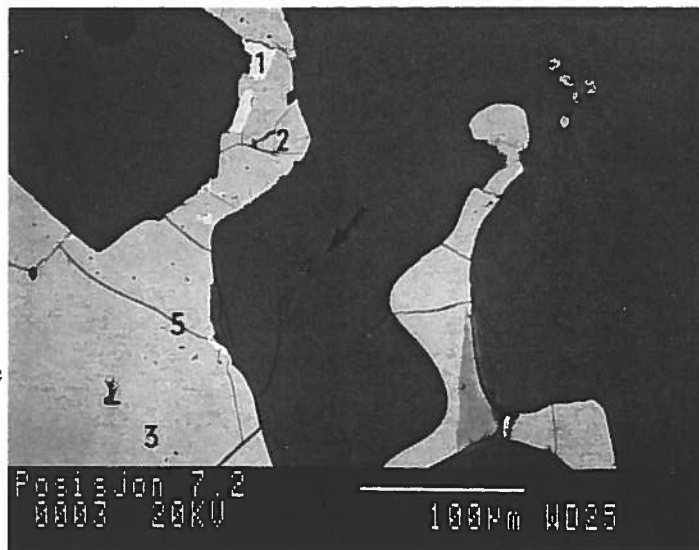
THE  
AT





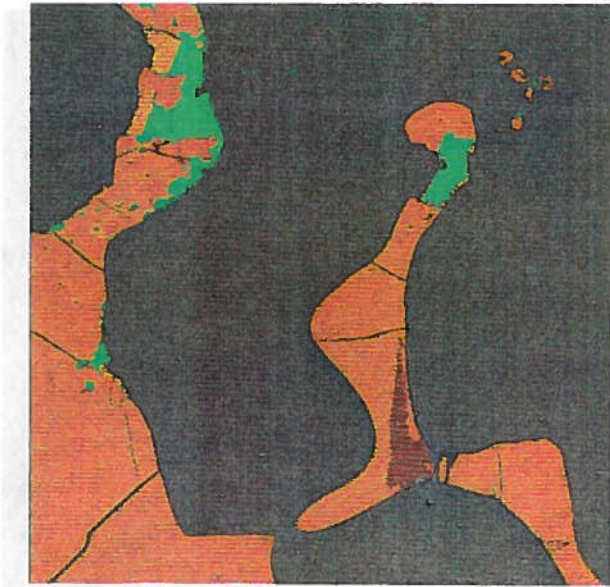
Figur 3.16.a.

Utsnitt av struktur.

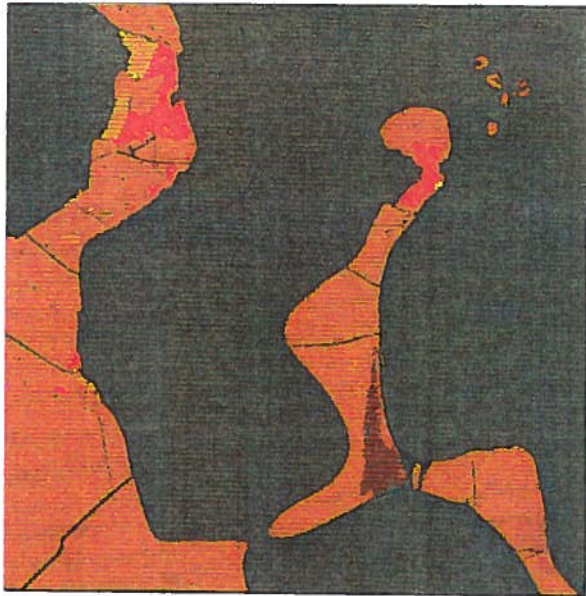


Figur 3.16.b.

Område for analyse  
av Ti, Ca og Al.*Figur 3.16. Områder for undersøkelse av sporelementer av Al, Ca og Ti gitt på*



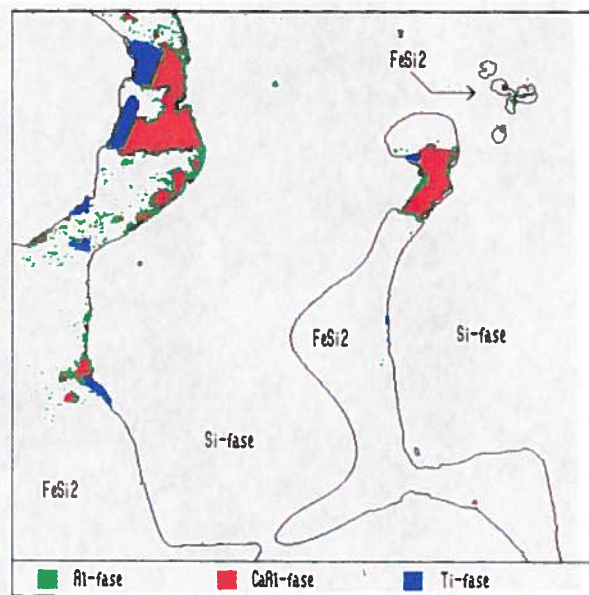
Figur 3.16c. Utsnitt av prøve 7.2. Innhold av aluminium.



Figur 3.16d. Utsnitt av prøve 7.2. Innhold av kalsium.



Figur 3.16e. Utsnitt av prøve 7.2. Innhold av titan.



Figur 3.16f. Utsnitt av prøve 7.2. Innhold av Al-fase, CaAl-fase og Ti-fase.

Tabell III.6. Tabell over innhold av elementer referert til posisjoner gitt på figur 3.16:

	Fase	"Ti"	"CaAl"	" $\zeta_\alpha$ "	"Si"	"Al"
Element	Posisjon	I	II	III	IV	V
Vekt (%) (målt)	Si	27	26	47	88	47
	Fe	40	43	55	0	56
	Al	2	21	(1)	(1)	2
	Ca	0	6	0	0	0
	Ti	24	0	0	0	0
Normert Atom andel (%)	Si	42	35	61	98	61
	Fe	31	30	36		36
	Al	3	30	(2)	(2)	3
	Ca		5			
	Ti	22				

Resultatene er vist på figur 3.16a-3.16e. Figuren viser at aluminium og kalsium ligger posisjoner på samme plass. I tillegg til CaAl-fasen finnes mindre mengder med aluminium-forbindelser uten kalsium. Disse forbindelsene ligger alltid innesluttet i  $\zeta_\alpha$ -fasen, gjerne inn mot silisium-fasen. Titan-forbindelser er ofte plassert like ved CaAl-forbindelsen.

(Bilde 3.16.b viser også et annet karakteristisk trekk ved 75% ferrosilisium. Sprekker som går gjennom hele  $\zeta_\alpha$ -fasen ser ut til å kunne stoppe opp i den mørke silisium-fasen. Det synes derfor at silisium-fasen utgjør et forsterkende del av strukturen. Dette vil bli diskutert i kapittel 5.)

### 3.7 Diskusjon

Ved størkning av 75% ferrosilisium finner en både makrosegregering og mikrosegregering. I dette kapittelet har en behandlet makrosegregering i tillegg til segregering på mikronivå av forurensningselementer. (Kornvekst vil bli behandlet i kapittel 5).

En har ikke funnet beskrivelse i litteraturen av system hvor størkning har skjedd ved hovedsakelig vertikale varmestrømmer, med store størkningsintervall, hvor en har store tetthetsforskjeller på fast og flytende materiale og hvor fordelingskoeffisienten i praksis er null. Det er derfor utviklet egne årsaksforklaringer for de fenomen som er observert.

Generelt synes likevel Flemings teorier for segregering å gjelde. Segregeringen som opptrer i 75% ferrosilisium skyldes utveksling av silisium-rik bulk smelte med jern-rik restsmelte i to-faseområdet. I det videre er forskjell i denne utvekslingen ved størkning ovenfra og størkning nedenfra diskutert.

### **3.7.1 Segregering av silisium og jern:**

Sammenholdes nå resultatene fra størkning ovenfra med de beregninger som er gjort med en forenklet tilbakestrømningsmodell (se figur 3.15) finnes en god sammenheng.

På sammen måten viser resultatene (se figur 3.4) med kjøling nedenfra minimal segregering, bortsett fra de målepunkt som antas skyldes at størkningsfronten ikke er plan. Også dette er i god overensstemmelse med at det her ikke finnes noen drivende kraft som gir tilbakestrøming av smelte. Konveksjon er derfor større ved kjøling ovenfra enn ved kjøling nedenfra.

Dersom tilbakestrøming av restsmelte mellom dendritter ikke bare skyldes tetthetsforskjeller, men og utvidelse ved størkning eller annen konveksjon må det antas at også størkning nedenfra kan gi noe segregering. Resultatene peker imidlertid ikke i den retning.

### **3.7.2 Segregering av bor og fosfor:**

Bor og fosfor har langt høyere fordelingskoeffisieng enn de øvrige forurensningselementene. Fosfor ser ut til å ha økende konsentrasjon med økende

andel silisium-fase. Bor har en omvendt sammenheng, her er ikke sammenhengene klare. Det er vanskelig å trekke sikre konklusjoner på bakgrunn av det foreliggende analysemateriale.

### **3.7.3 Segregering av aluminium og kalsium:**

Aluminium og kalsium oppkonsentreres i restsmelten. Kalsium følger stort sett aluminium og foreligger som et lavtsmeltende CaAl-forbindelse. Dette kan stemme med resultatene i kapittel 2.6 der kalsium ga en reduksjon i smeltepunktsdepresjon til aluminium. At aluminium oppkonsentreres i restsmelten og endrer smeltepunktet er også diskutert av Espelund /12/.

I fasediagrammet gitt av Takeda /25/ finner en ikke tilsvarende Al-fase som ble funnet i våre undersøkelser. Årsaken er nok at det ikke her er arbeidet med likevektsforhold og at lokal overmetning av aluminium kan ha opptrått.

### **3.7.4 Segregering av titan:**

Som vist på figur 3.16.e foreligger titan i umiddelbar nærhet av CaAl-fasen og dette er den allmenne erfaring fra tilsvarende undersøkelser. En finner også ofte titan som lange rette krystaller inn i CaAl-fasen hvilket skulle tilsi at FeTiSi-fasen utskilles under eutektisk temperatur med før størkning av CaAl-fasen.

#### **4 STØRKNINGSMODELLER.**

Som nevnt i kapittel 2 ble temperatur-tid målingene gjort med tanke på å kunne danne "cases" for modellering av størkningsforløpet. Forutsetninger og fysikalske størrelser som ble funnet vil kunne benyttes til videre modellering av andre støpemetoder eller til å optimalisere eksisterende støpeprosesser.

P.g.a. at størkning av ferrosilisium inneholder ikke lineære ledd som stråling samt avkjøling fra to sider vil ikke avkjølingsforløpet kunne modelleres analytisk.

Av den grunn er numeriske løsningsmetoder valgt.

Det finnes flere motivasjoner til å beskrive størkning ved modeller. I kapittel 5 benyttes beregnet lokal størkningstid til å prediktere kornstørrelser gjennom blokken. Det vises til kapittel 6 om industrielle nytteverdier av resultater.

Til å beregne størkningshastigheter ble det benyttet to beregningsmodeller.

En vesentlig del av beregningene ble gjort på et program av type PATRAN P/THERMAL. I tillegg ble det laget en enkel modell for 1-dimensjonal beregning som ble kalt for "FeSistøpe". Motivasjonen for å lage en modell var dels pedagogisk. I tillegg ga den enkle selvlagede modellen en øket forståelse for følsomheten av de ulike parametre og grensebetingelser. Det er spesielt viktig å bestemme hvilke antagelser som ligger til grunn.

Ved valg av de støpeforsøk en ønsket å simulere matematisk ble det lagt vekt på at forsøkene skulle ha varierende størkningsbetingelser. I tillegg ble det valgt forsøk med tilstrekkelig med måleposisjoner for å kunne sammenligne måling med beregnede resultater. Det ble i hovedsak benyttet samme termiske data til modellering av de tre forsøkene.

Som tidligere nevnt ble tre målinger benyttet som "cases" for beregningene. Disse er gitt i tabell IV.1:

**Tabell IV.1 Oversikt over forsøk som er simulert.**

CASE NR:	FORSØK NR	BEREGNET VED:	DIMENSJON:
CASE 1	FeSi 4	P/THERMAL FeSistøpe	1 D
CASE 2	FeSI 7	P/THERMAL 1D	1 D
CASE 3	FeSi 11	P/THERMAL 1D/3D	1 D/3 D

Et mål med modelleringen har vært å teste ut tilgjengelige termiske data for 75% ferrosilisium. "Godheten" av de tilgjengelige data ble vurdert ut fra i hvilken grad modellresultatene stemte overens med måledata i alle 3 beregninger.

#### **4.1 Kriterier for valg av numeriske modeller:**

Numeriske modeller har hatt en økende betydning de siste årene. Årsakene er flere. Kunnskapene om denne type modellering er økt og tilgangen på "billig" data-kraft har gjort store beregninger tilgjengelig for flere formål.

Det er i de seinere år kommet generelle ferdige program for beregning av varmetransport(inklusiv størkning) og innen gass- og væskestrømning.

- Fordelene med å beregne en prosess sammenlignet med eksperimentelle undersøkelser er gitt av Patankar /37/.
  - Informasjon fra numeriske modeller er som regel billigere enn eksperimenter.
  - Mange alternative forslag kan studeres på kort tid.
  - Numeriske modeller kan gi et mer fullstendig bilde av en prosess enn det som kan oppnås med målinger.



En ulempe med ferdige modeller levert uten kildekode er problemer med å finne ut om modellen inneholder antagelser eller forenklinger som kan påvirke resultatet i de beregninger som er utført.

#### **4.2 Sammenligning mellom elementmodeller og differansemodeller:**

Endelige differansers metode (forkortes FDM) er en løsningsmetode der beregningsområdet er representert av et sett av nodepunkt. Differensial ligningen som beskriver størkningen blir utviklet ved Taylor-rekker til et sett av koplede ligninger.

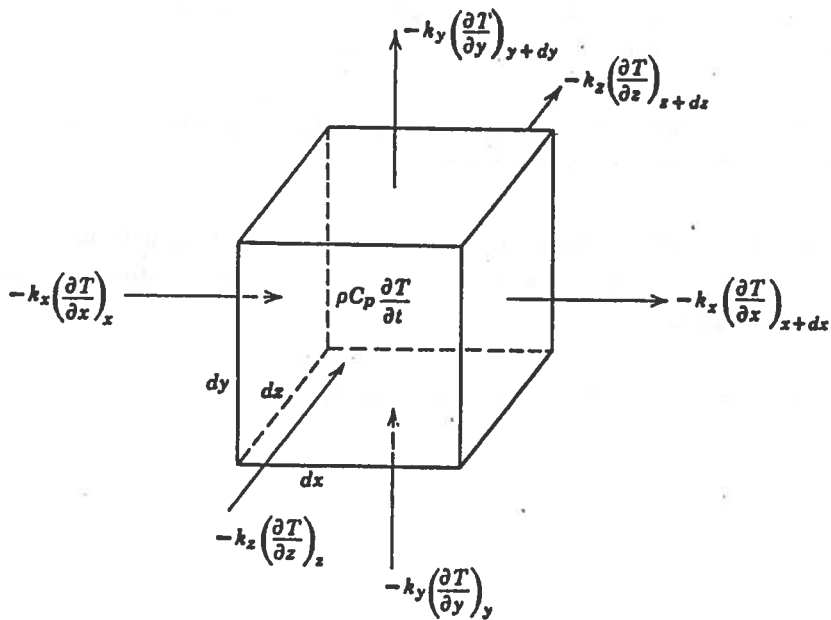
I motsetning til endelig differensers metode benytter endelige elementers metode (forkortes FEM) stykkevis kontinuerlige polynomer for å interpolere mellom nodepunkter. FEM er relativt abstrakt teoretisk og i tillegg kreves et system for å samle og å overføre informasjon mellom elementene.

I flg /38/ kan FEM og FDM benyttet til samme problemstilling kan gi stor forskjell i resultater. Dette skyldes at metodene kan gi forskjellig avbruddsfeil i støpet.

#### **4.3 Matematisk beskrivelse av størkning.**

En vanlig måte å utlede varmeledningsligningen er å ta utgangspunkt i varmebalanse for et kubiske element som vist på figur 4.1

En enkel varmebalanse for dette elementet er gitt ved:



Figur 4.1 Element for beregning av varmebalanse. /39/

$$\{ENERGI\ INN\} - \{ENERGI\ UT\} +$$

$$\{ENDRING\ LATENT\ ENERGI\} = \{ENERGI\ AKKUMULERT\} \quad (4.1)$$

Ligning 4.1 uttrykkes matematisk ved å sette inn uttrykk for varmeledning inn i elementet, endring i varmeproduksjon (som ved størkning) og akkumulert energi i ligning 4.1. Dette gir den generelle ikke-stasjonære varmeledning ligningen (her er forutsatt ingen konvektiv varmetransport):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q}(x, y, z) = \frac{\partial}{\partial t} (\rho H) \quad (4.2)$$

Følgende forutsetninger som forenkler ligning 4.1 antas å gjelde generelt i de beregninger som er gjort for å beskrive størkning av 75% ferrosilisium:

1. Materialet i metall/kokille/seng er isotropt, d.v.s at de termiske egenskaper er like i alle retninger. Dette medfører at  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda$ .
2. Forutsetter at størkningsvarmen legges inn som entalpi  $H$  fordelt over et lite temperaturintervall  $\Delta T$  (for å sikre numerisk stabilitet). Dette medfører at leddet for latent energiendring  $\dot{q} = 0$ .

Entalpi  $H$  settes inn i steden for spesifikk varmekapasitet  $C_p(T)$  som:

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (4.3)$$

3. Med unntak av beregningene av CASE 3 er utstøping i tynne store flak med tykkelse  $\ll$  bredde antatt å gi liten horisontal energistrøm i forhold til den vertikale energistrøm. Dette uttrykkes matematisk ved at:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \sim \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) \ll \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (4.4)$$

4. Varmeledningen er relativ posisjonsuavhengig på et gitt tidspunkt, d.v.s at  $\lambda$  settes utenfor derivasjonstegnet i ligning 4.2. Forutsetningen 3 og 4 forenkler ligning 4.2 til:

$$\frac{\lambda(T) \cdot \Delta T}{\rho \Delta H} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.5)$$

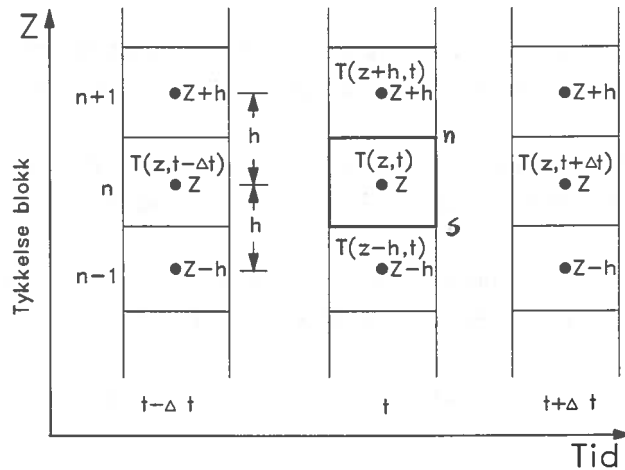
I tillegg til forutsetning 1 - 4 som forenkler varmeledning ligningen er det forutsatt følgende som påvirker modellparametrene og initialbetingelsene:

5. Antar kjente definerte initialbetingelser i et gitt tidspunkt. Det blir ikke forsøkt å inkludere varmetap under ifylling av flytende metall i seng/kokille.
6. Det er ikke regnet med at andre element enn Fe og Si påvirker størkningsforløpet (med unntak av senkning av eutektisk temperatur.)
7. Regner at fasesammensetningen under størkningen skjer under likevektsbetingelser og følger to-fasediagrammet for Fe-Si.
8. For de varmetekniske beregninger antar ingen segregering av silisium i blokken.
9. Emissiviteten  $\epsilon$  antas uavhengig av temperaturen.
10. For CASE 1 og 2 blir varmeovergang fra metall til seng/kokille beskrevet som varmetransport ved varmeledning gjennom et overgangsskikt med kjent tykkelse og varmeledningsevne.
11. For CASE 3 blir i tillegg varmeovergangen fra metall til kokille gitt ved et strålingsledd. (Blokken antas å "se" kokillen).

#### **4.4 Differansemodell for løsning av 1 D størkning.**

En differansemodell for løsning av 1 dimensjonal varmetransport tar utgangspunkt i ligning 4.5.

1. Blokken tenkes delt opp i et sett av horisontale elementer i vertikal retning (z-retning). Varmeledning ligning 4.5 overføres til sett av differanseligninger. Dette gjøres enten ved en utvikling av differensialuttrykkene i ligning 4.5 ved Taylor-rekkeutvikling eller ved en varmebalanse for hvert element. I figur 4.2 beskrives tilstanden i et generelt element (z,t) der T varierer i tid og rom.



Figur 4.2 Oppdeling av element i tid og rom (z-retning)

Temperaturen beregnes i det nye ukjente tidspunktet  $t$ . Dette kalles implisitt løsning eller Crank-Nicolson metode.

2. Differanseuttrykk for  $\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$  og  $\frac{\partial T}{\partial t}$  finnes ved å betrakte en Taylor-rekke utvikling for uttrykkene /18/.

$$\frac{\partial T^2(z, t)}{\partial z^2} = \frac{T(z-h, t) - 2T(z, t) + T(z+h, t)}{h^2} + O(h^2) \quad (4.6)$$

Leddene  $O(h^2)$  markerer avbruddsfeilen og et uttrykk for den feil som gjøres ved å utelate de høyere deriverte ledd ved Taylor-rekkeutvikling. Her er utelatt 3dje ordens ledd.

Tilsvarende differensielle uttrykk for den tidsderivate i ligning 4.5:

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \frac{T(z, t + \Delta t) - T(z, t)}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (4.7)$$

Høyresiden i ligning 4.6 og 4.7 settes inn i ligning 4.5. Ved at punktet mellom pos  $z-h$  (generelt punkt  $n-1$ ) og  $z$  (punkt  $n$ ) betegnes med  $s$  og mellom pos  $z$  og  $z+h$  med  $n$  fås følgende differanseuttrykk:

$$T(z, t) = \frac{\lambda_s \cdot T(z-h, t) + \lambda_n \cdot T(z+h, t) + B(n)}{R(n)} \quad (4.8)$$

der

$$B(n) = \frac{\rho C_p(T) h^2}{\Delta t} \cdot T(z, t - \Delta t) \quad (4.9)$$

og

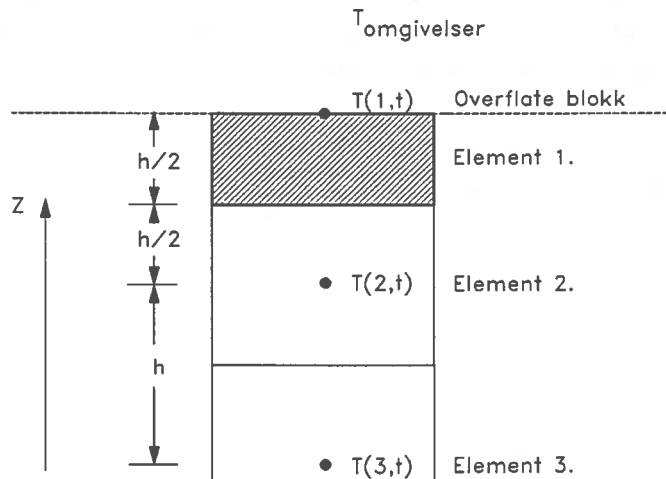
$$R(n) = \frac{\rho C_p(T) h^2}{\Delta t} + \lambda_s + \lambda_n \quad (4.10)$$

En energibalanse over elementet på figur 4.2 ville gitt samme resultat. En har valgt å benytte en matematisk tilnærming med bruk av Taylor-rekker hvor de ulike feilkilder blir gitt eksplisitt.

I tillegg til ligning 4.8-4.10 som beskriver de generelle elementer inne i blokken og støpesengen behøves spesielle ligninger for beskrivelse av grensetilfellene mot overflate av blokk samt nederste element i støpeseng.

Grenseelementet mot overflaten - element 1.

Den enkleste måten å gi en løsning for øverste elementet er å innføre et element av halv lengde. Dette er vist på figur 4.3:



Figur 4.3 Elemenoppsett for element 1 (topp av blokk).

Energibalansen for element 1 blir:

$$(ENERGI\ INN) - (ENERGI\ UT) = (AKKUMULERT\ ENERGI)$$

**VARME INN:**

$$\dot{q}_{inn} = (T(1,t) - T(2,t)) \cdot \frac{\lambda}{h} \quad (4.12)$$

**VARME UT:**

Gitt ved varmeovergang til omgivelser ved konveksjon og stråling:

Varmeovergang ved konveksjon:

$$\dot{q}_{KONVEKSJON} = \alpha_{OMG} \cdot \{T(1, t) - T_{OMG}\} \quad (4.13)$$

Varmeovergang ved stråling er gitt ved Stefan-Bolzmanns strålingslov:

$$\dot{q}_{STRALING} = \epsilon \sigma \{T^4(1, t) - T_{OMG}^4\} \quad (4.14)$$

Et spesielt problem ved strålingsleddet er at det ikke er lineært m.h.t.  $T(1, t)$ . Dette kan løses på flere måter. Det enkleste er å linearisere ved å benytte den kjente  $T(1, t - \Delta t)$  som et 3.grads ledd i ligning (4.14). Den beste løsning for å sikre konvergent løsning er iflg Patankar /37/ å benytte en Taylor-rekke for å finne et liniært uttrykk for  $T(1, t)$

$$\sigma T^4(1, t) \sim 4\sigma \epsilon T^3(1, t - \Delta t) \cdot T(1, t) - 3\sigma \epsilon T^4(1, t - \Delta t) \quad (4.15)$$

**AKKUMULERT VARME:**

Akkumulert varme er for element 1 gitt ved:

$$\dot{q}_{AKKUMULERT} = \{T(1, t) - T(1, t - \Delta t)\} \cdot \frac{h}{2} \cdot \frac{\rho C_p(T)}{\Delta t} \quad (4.16)$$

Ved å sette inn ligning 4.12-4.16 i lining 4.11 kan  $T(1, k)$  gis som:

$$T(1, t) = \frac{T(2, t) + B(1)}{R(1)} \quad (4.17)$$



der:

$$R(1) = 1 + \frac{\rho h^2}{2\lambda(T)} \cdot \frac{\Delta H(T)}{\Delta t \Delta T} + 4\sigma \epsilon T^3(1, t - \Delta t) \cdot \frac{h}{\lambda(T)} \quad (4.18)$$

og  $\alpha_{OMG} \cdot \frac{h}{\lambda(T)}$

$$B(1) = \frac{h^2}{2\lambda(T)} \cdot \frac{\rho \Delta H(T)}{\Delta t \Delta T} \cdot T(1, t - \Delta t) + 3\sigma \epsilon T^4(1, t - \Delta t) \cdot \frac{h}{\lambda(T)} \\ + \sigma \epsilon T_{OMG}^4 \cdot \frac{h}{\lambda(T)} + \alpha_{OMG} \cdot T_{OMG} \cdot \frac{h}{\lambda(T)} \quad (4.19)$$

Grenseelementet nede i seng:

Grensebetingelsene for nederste elementet i sengen settes enkelt til at temperaturen er konstant. Dette begrunnes med målinger som viste at temperaturen selv bare 100 mm ned i seng i forsøk FeSi4 var tilnærmet konstant.

$$T(N, t) = T(N, t - \Delta t) \quad (4.20)$$

Løsning av ligningsystemene:

Ved å sette opp ligning (4.17) for element 1, ligning (4.8) for element 2 til element (N-1) og ligning (4.20) for element N fås et system av N ligninger som har en definert løsning.

Da både  $H(T)$  og  $\lambda(T)$  er temperaturavhengige, egner ligningsystemet seg for en Gauss-Seidel iterativ løsningsmetode./18/ Dette gjøres ved at ligningsene gjennomregnes et antall ganger (itereres). For hver beregning tas den nyeste temperatur i bruk for neste beregning.

Som konvergenskriterium er valgt at differansen mellom den beregnede temperatur i hvert punkt ikke skal overskride en viss størrelse fra en iterasjon til den neste.

#### **4.5 Elementmodellen PATRAN P/Thermal.**

P/Thermal er en ny numerisk modell utviklet for løsning av ikke-lineære varmestrøms-problem /40/.

Modellen har en rekke muligheter m.h.t. løsning av varmeledningsproblemer. Den kan i tillegg til endelige element (FDE) benytte endelige differenser til deløsning.

P/Thermal muliggjør oppbygging av en 3-dimensjonal modell av vilkårlig fasong.

P/Thermal inkluderer et bibliotek med varmetekniske data samt varmeovergangstall.

I fig. /40/ benytter P/Thermal en spesiell løsningsalgoritme kalt SNPSOR-algoritme (Strongly Nonlinear Point Successive Over Relaxation Algorithm). Denne algoritmen er spesielt egnet for store, 3-dimensjonale ikke lineare problemer.

Løsningsalgoritmen kan beskrives som en nesten tids-vandrende løsning. Tidsvandringen starter med et meget kort tidsstepp (eks  $\Delta t = 10^{-4}$  sekund. For hver løsning der konvergens nås med maksimum 3 iterasjoner doubles tidssteppet. Dersom ikke konvergens nås med 3 iterasjoner halveres tidssteppet.

Beregningene der P/Thermal ble benyttet ble kjørt på en Nord500 datamaskin.

#### 4.6 Materialdata for 75% ferrosilisium

TABELL IV.2 Oversikt over lineære dimensjoner (mm) ved beregning av CASE 1-3.

		CASE 1	CASE 2	CASE 3
TYKKELSE METALL		98	105	54
TYKKELSE KOKILLE/SENG		150	140	48
POSIJON	EL 1	31	23	12
	EL 2	52	51	20
	EL 3	68	68	33
	EL 4	98	-	45
POSIJON	EL 1 kok	50	36	18
	EL 2 kok	100	66	33
Tykkelse isolag met/kok		1	1	1
Tykkelse isolag kok/seng		-	-	1

For å kunne beregne størkningsforløpet av en legering er det nødvendig å ha termiske data for materialet i tillegg til forutsetninger og grensebetingelser. Fysiske størrelser er gitt i tabell IV.2. Nødvendig termiske data iflg. ligning 4.27-4.29 er entalpi/spesifikk varme, varmeledning, absolutt emissivitet og varmeovergangskoeffisient mellom overflate blokk og omgivelser. Disse er gitt i tabell IV.3.

TABELL IV.3 Oversikt over data benyttet for numerisk beregning av CASE 1-3.

TERMISKE VERDIER:		ENHET	CASE 1	CASE 2	CASE 3
Varmeovergang overflate	$\alpha_{omg}$	$W/m^2K$	13.7	13.7	13.7
Emissivitet overflate	$\epsilon$	$W/m^2K^4$	0.75	0.75	0.75
Varmeledningsevne FeSi	$\lambda$	$W/mK$	Figur 4.5	Figur 4.5	Figur 4.5
Entalpi FeSi	$H_{FeSi}$	(J/kg)	Figur 4.4	Figur 4.4	Figur 4.4
Tetthet metall	$\rho$	$kg/m^3$	3500	3500	3800
Emissivitet metall/kokille		$W/m^2K^4$			0.95
Cp isolerlag	$C_p$	J/kg K	5	5	5
Tetthet isolerlag		$kg/m^3$	2000	2000	2000
Varmeledningsevne isolerlag		(W/m K)	0.3	0.3	0.3
Varmeledningsevne kokille/seng		(W/m K)	1	50-40	72
Tetthet kokille/seng		$kg/m^3$	2250	7190	8750
Cp kokille		(J/kg K)	Figur 4.4		376-500
Tetthet isolerlag 2		$kg/m^3$	-	-	2000
Varmeledningsevne isolag 2		(W/m K)	-	-	0.3
Cp isolerlag 2		(kJ/kg K)	-	-	5
Tetthet fines-lag 2		$kg/m^3$	-	-	2250
Varmeledningsevne lag 2		(W/m K)	-	-	1
Entalpi 2		(J/kg)	-	-	Figur 4.4
Emissivitet kokille/omgivelser				0.8	0.8

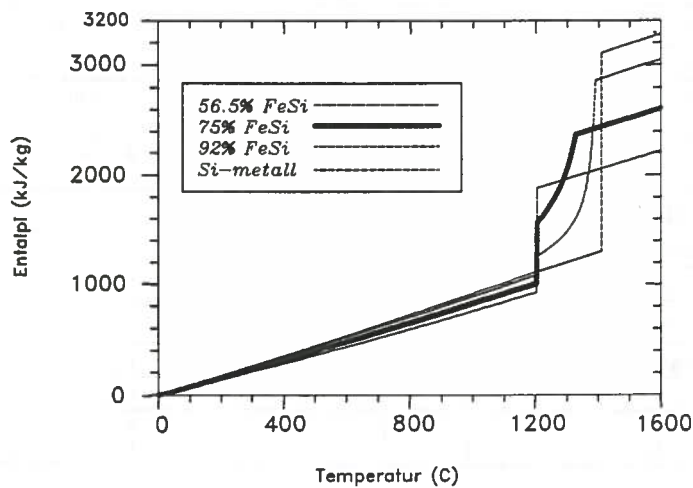
#### 4.6.1 Entalpi og spesifikk varme.

En oppstilling over entalpi for jern-silisiumsystemet er gitt i /41/. På grunnlag av dette ble det laget et PC-program som regner ut entalpi ( $H_{FeSi}$ ) og spesifikk varme ( $C_p$ ) for tokomponentsystemet Fe-Si med silisiuminnhold fra Si = 56.5 % til Si = 100%. ved temperaturer fra 0 - 1600°C.

Beregningene er gjort ut fra følgende fundamentale data gitt i tabell IV.4:

TABELL IV.4 Oversikt over data for entalpi Fe-Si:

Data for entalpiberegning:	Referanse:
$C_p$ Fe(l), Si(l), Si(s)	/42/
$\Delta H_{mix}$ Fe(l), Si(l)	/42/
$\Delta H_{melt}$ Si	/43/
$C_p$ FeSi <sub>2</sub> (s)	/44/
$\Delta H_m$ FeSi <sub>2</sub>	/41/



Figur 4.4 Entalpi for Fe-Si legeringer.

Det er laget en matematisk sammenheng som beskriver likvidustemperatur som funksjon av andel silisium (%Si):

$$T_{liq}(^{\circ}C) = 518.9 + 16.35 \cdot (\%Si) - 0.07545 \cdot (\%Si)^2 \quad (4.30)$$

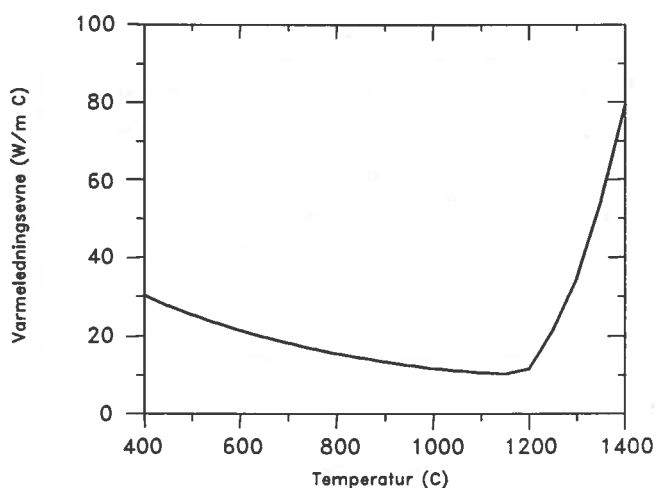
En fordel med modellen er at den gir  $\Delta H_{FeSi}(T)$  i de temperaturer som er spesifisert. Dette gjør at entalpi-data lett lar seg benytte i numeriske modeller. Figur 4.4 viser entalpi for 3 forskjellige jern-silisium legeringer samt for silisium.

#### 4.6.2 Varmeledningsevne $\lambda$

Det var nødvendig å kunne angi en varmeledningsevne for 75% ferrosilisium i fast fase. I tillegg må det estimeres en total varmeledningsevne i tofaseområdet fra 1200°C til 1330°C samt i flytende fase.

Det er funnet flere referanser for varmeledningsevne /45//46//47/ og /48/. Alle verdiene gir rimelig godt samsvar ved 900°C. Etter en vurdering av tilgjengelige data ble varmeledningstallene fra /48/ fra 400°C til 900°C benyttet. Kurven ble ekstrapolert til 1200°C.

I to-faseområdet og i det flytende området ble det antatt høy total varmeledning. Dette skyldes konveksjon av flytende fase. Dersom varmetransport med konveksjon skal beregnes vil det kreve full løsning av Navier-Stokes ligningene. En alternativ måte er å la den konvektive varmestrøm inngå i varmeledningskoeffisienten. Den konvektive varmeledning kan i flytende fase ved støping iflg. /49/ være 5-10 ganger varmeledningskoeffisienten.



Figur 4.5 Benyttet varmeledningsevne i ferrosilisium angitt med basis i data fra /48/ og ekstrapolert til 1200°C. Ved høyere temperatur angis estimerte verdier.

Det ble antatt at det er store termiske gradienter i det flytende ferrosilisiumet i blokken. Spesielt ved kjøling fra topp antas det relativ stor grad av konveksjon i blokken. Det referes til diskusjon om gravimetrisk størkning i kapittel 3.5. Som vist i flere temperatur-tid kurver i kapittel 2 (eks figur 2.20, 2.16 og 2.22) så det ut til å være små gradienter i blokken ved temperaturen over 1300°C. Dette ble tolket som om den konvektive varmestrøm var høy i dette området. Ved temperaturer ned mot 1200°C øker gradientene. Det antas derfor at den konvektive varmestrøm avtar. Av den grunn ble det valgt å la den totale varmeledningsevnen bli økt med økt andel smeltefase fra 1200°C til en faktor 10 ved 1400°C.

Den benyttede totale varmeledningsevne er gitt i figur 4.5.

#### **4.6.3 Total hemisfærisk emissivitet fra overflate FeSi**

Emissivitet  $\epsilon$  for 75% ferrosilisium ble ikke funnet rapportert. Total emissivitet for blanke og sterkt oksyderte overflater ved 1200 C er gitt i tabell IV.5

*Tabell IV.5 Emissivitet  $\epsilon$  for metaller:*

Metall	Blank flate	Oksydert flate	REF
Jern	0.28	0.74	/39/
Kobber	0.02-0.05	0.57	/39/
Stål		0.66	/39/
Stål grov overflate		0.94-0.97	/39/

Ferrosilisium har en overflate som av utseende ligner oksydert stål. På bakgrunn av dette ble det valgt en totalemissivitet på overflate av 75% ferrosilisium  $\epsilon = 0.75$ .

#### **4.6.4 Varmeovergang til omgivelser**

Et problem med å beregne varmeovergangstall er at ikke lufthastigheten over blokken er kjent. I det området av smeltehallen der forsøkene pågikk kan lufthastighet ha vært betydelig p.g.a. naturlig trekk. Varmeovergangstallet fra en horisontal flate vendt oppover kan variere fra  $7.8 \text{ W/m}^2\text{K}$  til  $18 \text{ W/m}^2\text{K}$  avhengig av laminære eller turbulente forhold /50/ ved en temperaturdifferanse på 1200 K.

I ligning 4.18 forutsettes  $H_{omgivelser}$  kjent. I fig. /51/ kan varmeovergangstall fra en plan flate med lufthastighet  $v_{luft} < 5 \text{ m/s}$  beregnes etter formelen :

$$H_{omgivelser} = 5.0 + 3.4 \cdot v_{luft} \text{ (kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C)} \quad (4.31)$$

Et problem med måling i tappehall er at trekkforholdene ikke er kjent. Imidlertid antas det luften har en bevegelse. I beregningen som er gjort er lufthastigheten anslått  $v_{luft}$  til 1 m/s som innsatt gir  $H_{omgivelser} = 13.7 \text{ W/m}^2\text{C}$ .

#### **4.7 Modelloppsett**

##### **Endimensjonal (1 D) modell:**

Som nevnt i forutsetning 10 i avsnitt 4.3 antas varmeovergang fra metall til seng/kokille å kunne beskrives som varmeledning gjennom et skikt med kjent tykkelse og varmeledningsevne.

1 D modellen for CASE 2 i elementform er vist på figur 4.14 (fargebilder bak i kapittelet). Som vist på figuren er denne bygget opp som et sett av "bokser". Mellom metall og kokille er det lagt inn et 1 mm isolasjonslag. Dette laget representerer overgangsmotstanden for varmetransport fra metall til kokille.

Grensebetingelse på underside av kokille er gitt i tabell IV.3.



### **Tre dimensjonal (3 D) modell:**

Simulering av CASE 3 ga større problemer enn ved CASE 1 og CASE 2. Det ble fort klart at forutsetning 4 i avsnitt 4.2 ikke holdt. Problemet ble antatt dels å være horisontal varmetransport i metallet til veggen i kobber-kokillen. Av antatt enda større betydning var horisontal varmetransport i kobber-kokillen. De store "vangene" i kokillen vil akkumulere energi. Dette kan det selvsagt ikke kunne tas hensyn til i en 1 D størkningsmodell. Det må kunne antas betydelig varmeovergang til omgivelsene ved stråling og konveksjon fra kokilleveggen.

Kobberkokillen var plassert på en kald finstoff-seng. Grensebetingelsene nedover var antatt å være den samme som gitt nede i finstoff-seng i CASE 1.

På bakgrunn av overnevnte ble det valgt å lage en 3 D modell av Cu-kokillen. Denne er vist på figur 4.15 (fargebilder bak i kapittelet). Den fysiske likhet mellom modell og kokille ble god.

P.g.a. at formålet med forsøk FeSi 11 med å oppnå en rask størkningshastighet ble det her ikke lagt noe beskyttende skikt i bunn. For å kompensere for dette ble det derfor i modellen lagt inn et stålslagledd mellom underside av metall og overside kokille. I tillegg ble det regnet med stråling fra overside av metall til innsiden av den del av kokilleveggen som "ser" metalloverflaten.

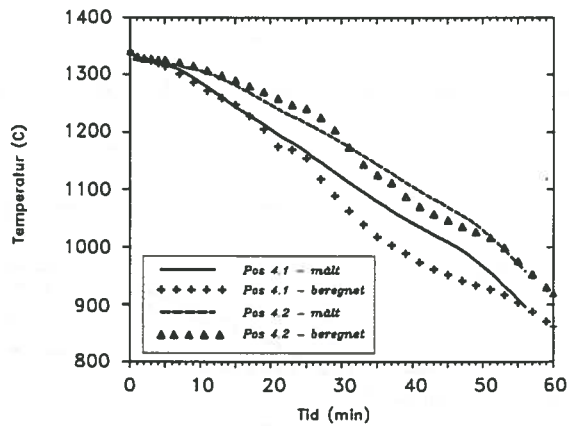
### **4.8 Resultater**

I resultatene er det vist beregnede og målte temperatur-tid kurver for forsøkene FeSi4, FeSi7 og FeSi11. Alle beregninger er gjort med beregningsprogrammet P/Thermal med unntak av forsøk FeSi4 som også er beregnet med programmet StøpeFeSi. I tillegg er avkjølingshastighet og tid gjennom blokk beregnet for disse forsøkene .

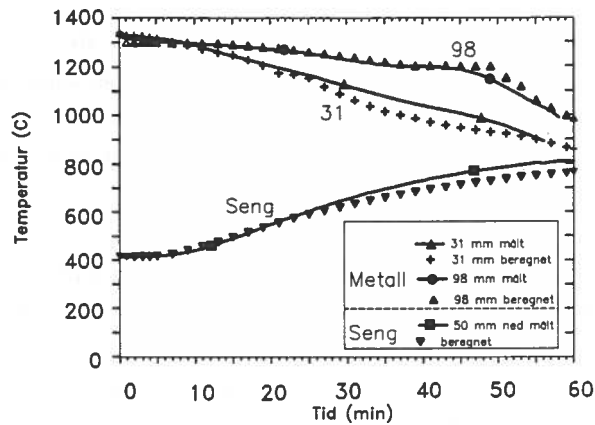
#### 4.8.1 CASE 1 - elementmodell P/Thermal

I figur 4.6 er sammenlignet de målte resultatene fra forsøk FeSi4 med de beregnede i posisjon 4.1 og 4.2. I figur 4.7 er det sammenlignet posisjon 4.1,4.4 og posisjon 50 mm ned i seng. Tilsvarende sammenlignes beregnet og målt temperatur for posisjon 4.1 og 4.4 i metall og posisjon 50 mm ned i seng i figur 4.7.

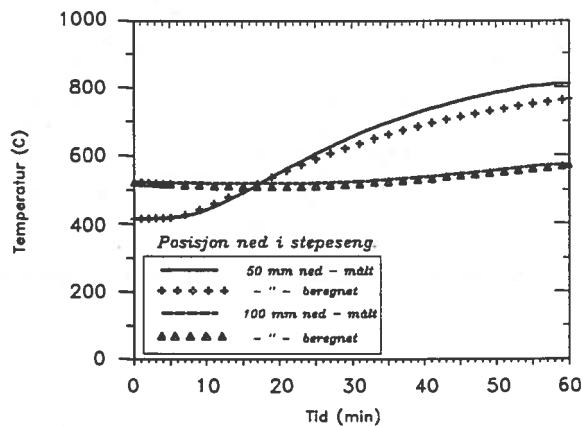
Det bemerkes spesielt at både de målte verdier og den numeriske beregningen gir et langt klarere eutektisk "platå" for posisjon 4.4 enn for posisjon 4.1.



Figur 4.6 Målte og beregnede (P/Thermal) temperaturer i posisjon 4.1 og 4.2



Figur 4.7 Målte og beregnede temperaturer (P/Thermal) i posisjon 4.1 og 4.4



Figur 4.8 Målte og beregnede (P/Thermal) temperaturer i støpesengen.

Målte og beregnede verdier nede i støpesengen er vist i figur 4.8. Beregningene av CASE 1 ble spesielt viktige p.g.a at grensebetingelsene nede i sengen var enkle. I vesentlig grad var avkjølingen bestemt av entalpi i metallet samt den hemisfæriske emissiviteten.

Dette forsøket ble følgelig brukt som referanse i vurdering av varmeledningsevne som beskrevet i kapittel 4.6.2. Som vist på figur 4.6 og 4.7 ser det ut til at forskjellene i temperatur som er målt synes godt samsvarende med de forskjellene som er beregnet. Varmeledningsevnen i sengen ble bestemt ut fra en metodikk gitt i /14/. I dette arbeide er det gitt en modell for beregning av varmeledning i en seng av partikler beregnet ut fra hulromsandel, varmeledning av gass mellom partikler og varmeledning i partiklene. (Som eksempel er varmeledningsevne i en seng med kvarts beregnet til omlag 0.4 W/m K ved 500°C).

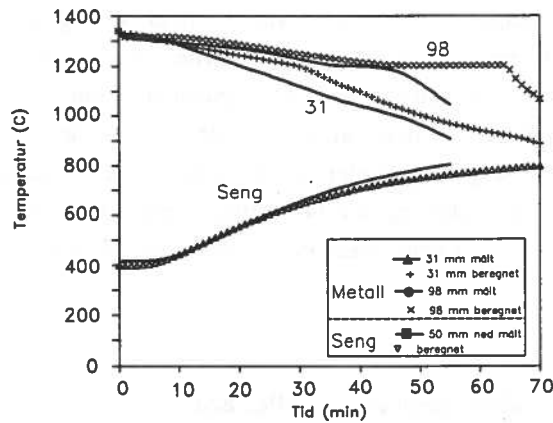
#### **4.8.2 CASE 1 - Differansemodell STØPEFESI**

Flere beregninger ble utført med StøpeFeSi med de data som er gitt i tabell IV.3. Beregningene ga dårlig samsvar med de målte verdier (og med beregningene utført på P/Thermal). Det ble undersøkt om modellen hadde svakheter m.h.t konvergens eller avbruddsfeil på tidsderivert ledd. Omfattende beregninger der tidssteppet ble variert fra 0.1 til 10 sek ga ingen påviselig forskjell i resultatene. Det syntes ikke som om avbruddsfeil på tidsderivert ledd kunne påvirke resultatene.

For å underøke eventuelle konvergensproblemer ble konvergenskriteriet satt meget strengt. (Tallverdi  $T_z^{t+\Delta t} - T_z^t < 0.00001$ ). Det ble heller ikke funnet feil på resultatene som skyldtes manglende konvergens i modellen.

Forskjellen mellom beregningene gjort med P/Thermal og med StøpeFeSi synes å være i hvilken grad den nederste del av blokken blir avkjølt umiddelbart etter begynnende størkning. Avkjøling i øverste del av blokken synes å være relativt lik i begge beregningene. Temperaturøkningen i sengen gir også godt samsvar mellom målte og beregnede verdier.

På figur 4.9 vises målte og beregnede verdier gjort på forsøk FeSi4.

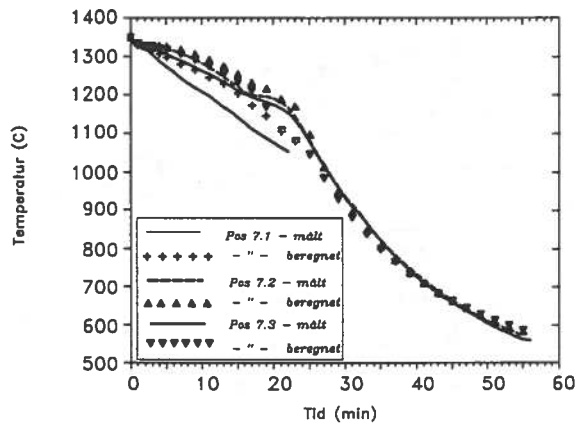


Figur 4.9 CASE1. Temperaturer i metall og seng målt og beregnet ved StøpeFeSi.

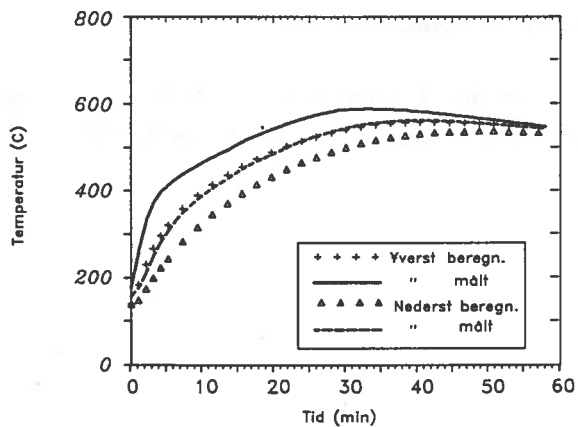
#### 4.8.3 CASE 2 - Elementmodell P/Thermal

En sammenligning av målt og beregnet temperaturutvikling i 3 posisjoner i metallet er vist i figur 4.10. Merk at målinger for posisjon 7.1 blir avbrutt etter 24 min. Dette skyldes brudd på termoelementet.

En sammenligning mellom målt og beregnet temperatur s.f.a. tid i kokille er gitt i figur 4.11. Figuren antyder det er større temperaturforskjeller mellom posisjoner målt enn det som blir beregnet. Spesielt vises en klar forskjell mellom posisjon 7.1 målt og beregnet. Dette kan tyde på at varmeledningen er lavere enn i CASE1. Imidlertid påvirker ikke dette vesentlig den videre beregning av avkjølingsforløpet.

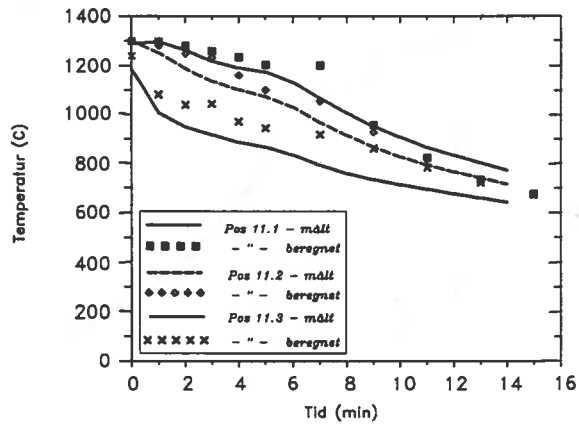


Figur 4.10 Målte og beregnede (P/Thermal) temperaturer posisjon 7.1-7.3



Figur 4.11 Målte og beregnede temperaturer i støpekokille CASE2.

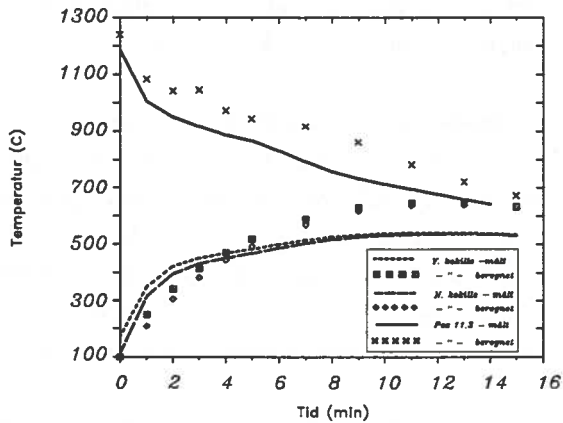
Figur 4.11 viser målt og beregnet temperatur ned i støpekokillen. Det vises et klart avvik mellom målt og beregnet temperatur, spesielt i starten. Dette skyldes i hovedsak to årsaker, det var en gradient i kokillen ved starten av forsøkene mens det ble antatt gradientfritt i modellen. I tillegg kan forutsetningene om et isolerlag være for "strenge".



Figur 4.12 Målte og beregnede temperaturer i metall i CASE3. Beregningene er gjort tre-dimensjonalt ved P/Thermal.

#### 4.8.4 CASE 3 - 3 D beregning på P/Thermal

Temperatur-tid kurver målt i 3 posisjoner i metallet er gitt i figur 4.12. I figur 4.13 er resultater for simulering i pos 11.4 og 2 posisjoner i kokille gitt.



Figur 4.13 Målte og beregnede temperaturer i pos 11.4 og i kokille i CASE 3. Beregningene er gjort tre-dimensjonalt ved P/Thermal.

Som vist på figur 4.12 gir denne beregningen et dårligere samsvar mellom målt og beregnet temperatur-tid enn det som ble oppnådd for CASE1 og CASE2. Et hovedproblem er at under 1000°C blir de beregnede temperaturforskjeller lavere enn de målte. Dette kan tyde på at de benyttede varmeledningsevne er for høy. Et spesielt problem med beregne dette var å bestemme grenseverdier for start av beregning. Det var helt klart at store deler av blokken størknet før metallet var fylt i kokillen. For å kunne simulere dette ble metallet delt i to temperaturområder som utgangstemperatur for beregningene. Forskjellen i hastighet mellom CASE1, CASE2 og CASE3 fremgår av figur 4.17.

Også temperaturer i kokillen ga et avvik mellom målte og beregnede verdier. Den beregnede temperaturen stiger for raskt umiddelbart, men blir seinere forbigått av den målte temperaturen.

Som nevnt i beskrivelsen av P/Thermal er mulighetene for grafisk etterbehandling av informasjon gode. F.eks kan temperaturer i metall og kokille angis ved fargekode som funksjon av tid. I figur 4.16.a-f er temperatur i



blokken/kokillen angitt etter varierende del tidslengde. Dette gir en god visualisering av størkningsforløpet av metallet i kokillen. Legg spesielt merke til den sterke avkjølingen i hjørner og mot kokillebunn.

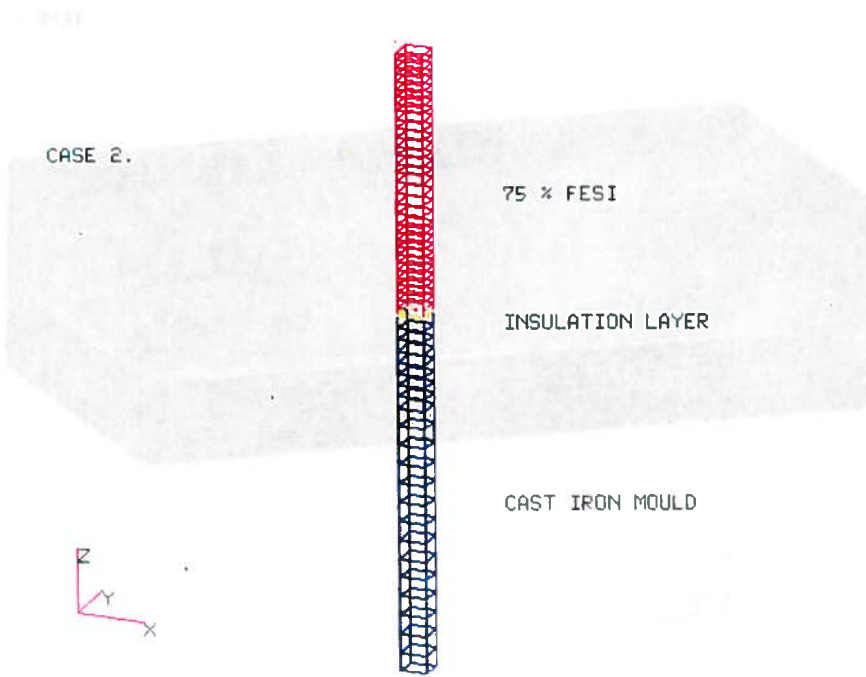
Som viste på figur 4.16 d-e ser det ut som "bølger" i temperaturen på overflaten av metallet. Det så ut som om modellen hadde problem med de meget store gradientene som oppstod, spesielt avkjølingen mot overgang mellom metall og kokille. Dette kunne eventuelt ha vært løst med et strengere konvergenzkriterium. Imidlertid var regnetiden på CASE3 meget lang, omlag 60 CPU-timer på NORD500. Det ble derfor ikke forsøkt å variere konvergenzkriteriene. Temperaturgradientene i disse "bølgene" er relativt små.

Figur 4.16 viser godt at de horisontale varmestømmer nær kokillevegger er betydelige.

#### **4.8.5 Sammenligning av CASE 1 - CASE 3**

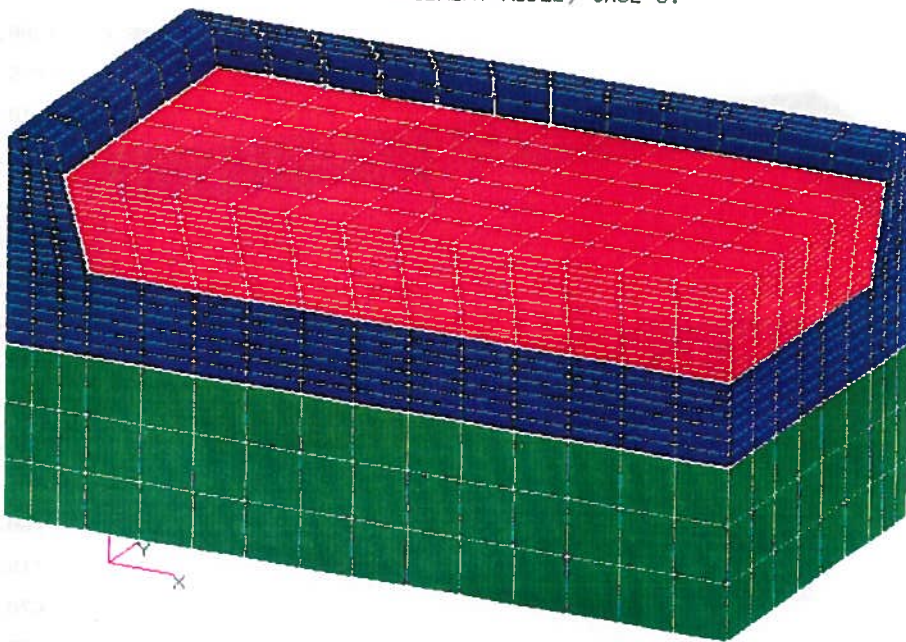
For å gi et inntrykk av variasjon i avkjølingshastighet er 3 posisjoner tegnet inn i figur 4.17. Dette inkluderer både den raskeste posisjon som er målt og beregnet (pos 11.4) og den langsomste beregnede (pos 4.4).

I figur 4.18 er målt og beregnet temperatur målt øverst i støpeseng/kokille i CASE 1-3 angitt.

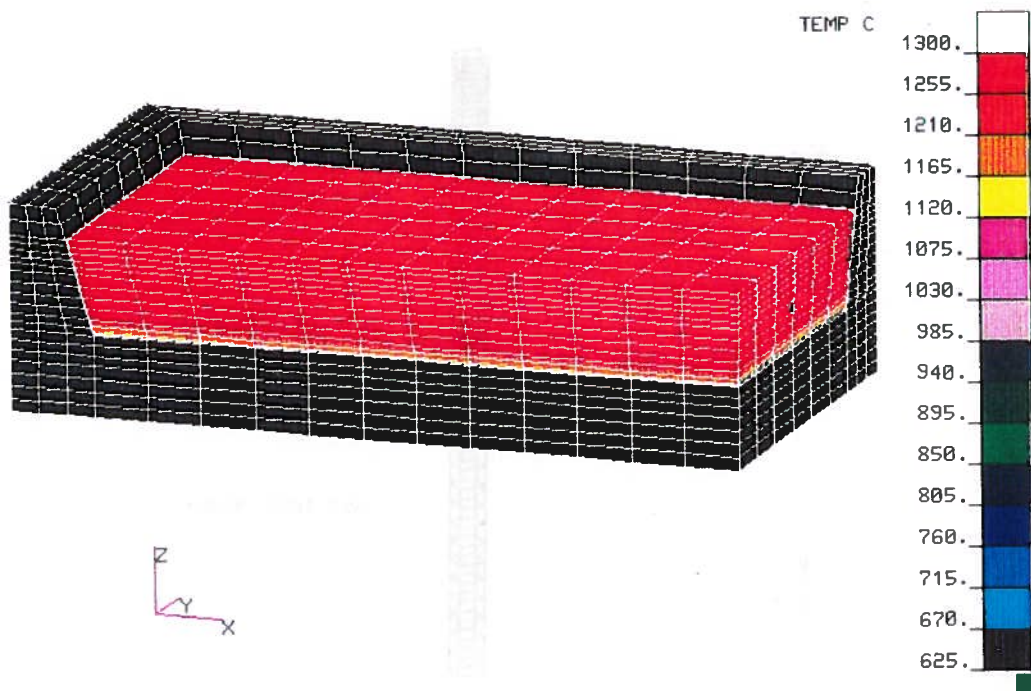


Figur 4.14. Endimensjonal modell for CASE2.

ELEMENT-MODEL, CASE 3.

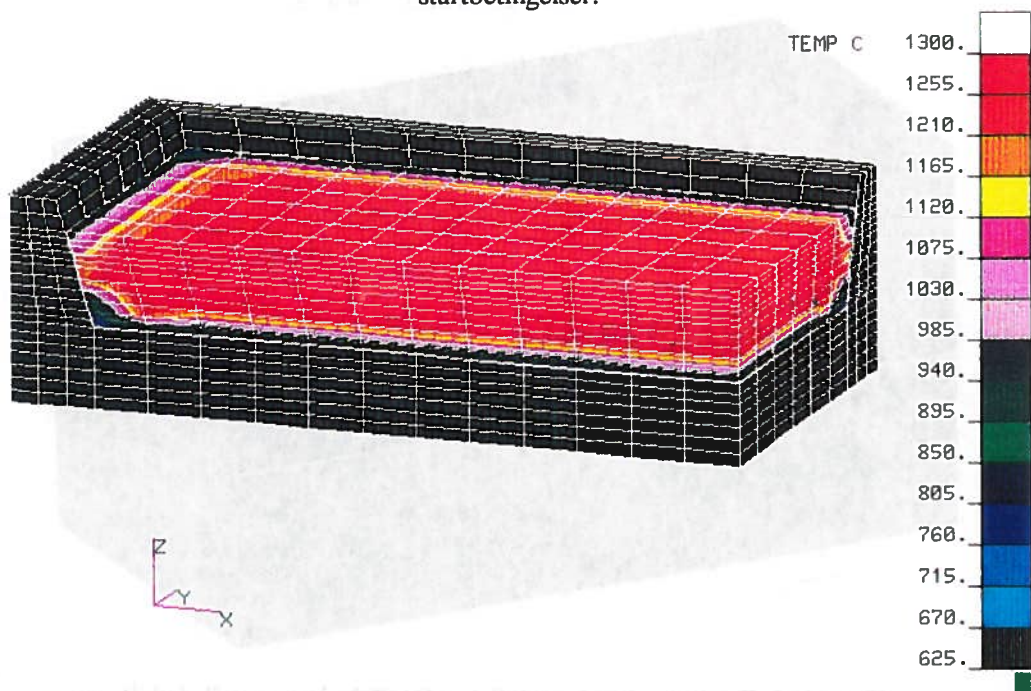


Figur 4.15. Tredimensjonal modell for CASE3 viser metall. kokille og sandseng under kokille.



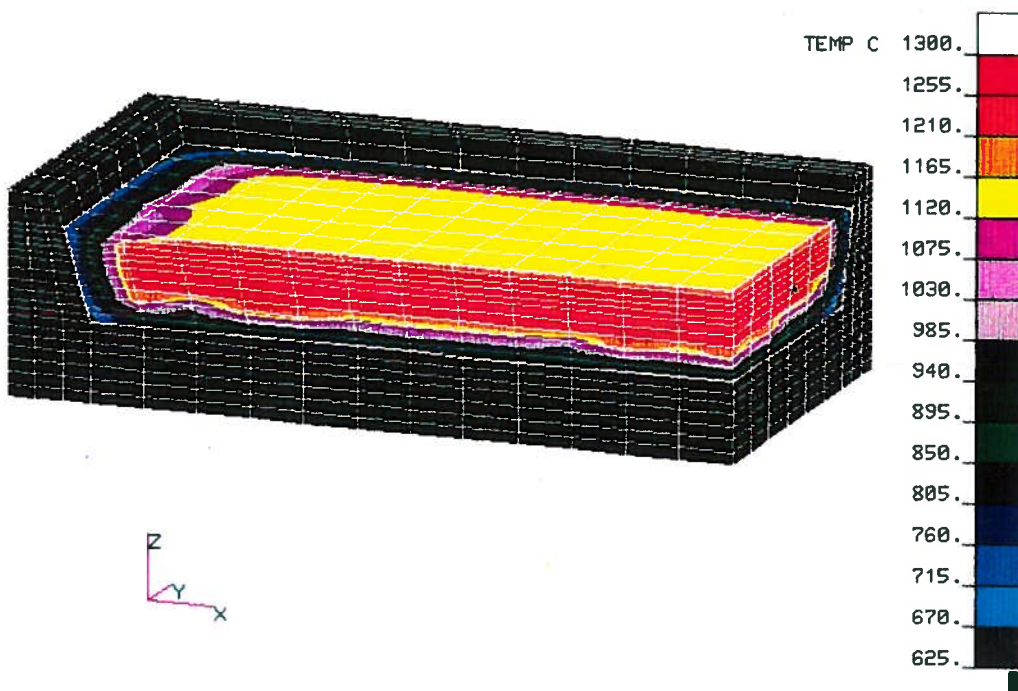
TIME = 0 SEC

Figur 4.16a. Temperaturfordeling ved start (tid = 0 min). Blokken har startbetingelser.



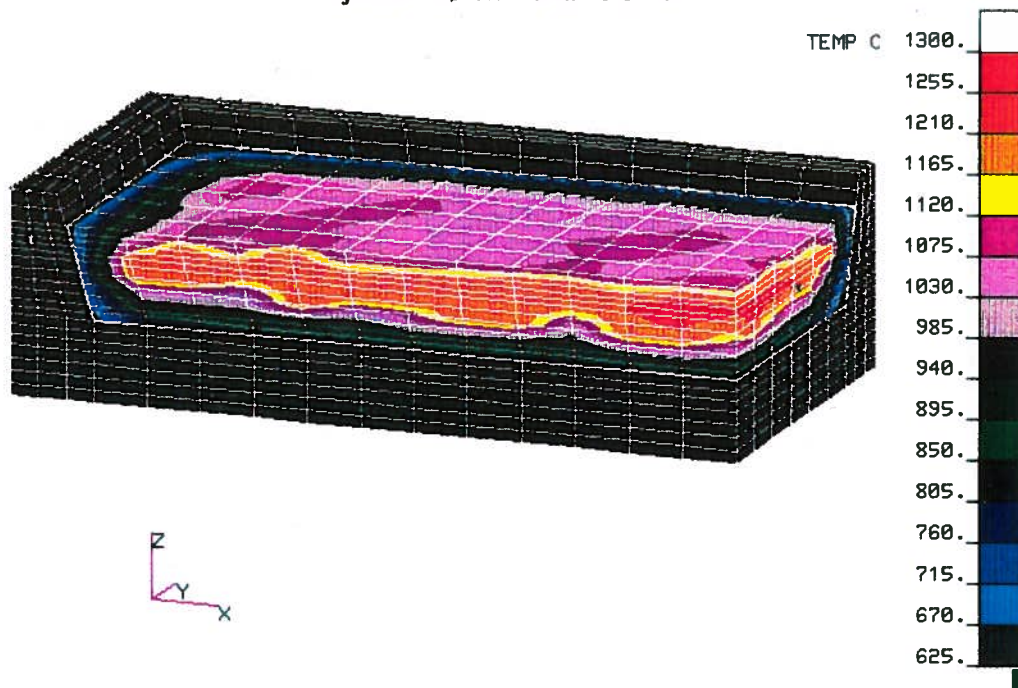
TIME = 1 MIN

Figur 4.16b. Temperaturfordeling etter 1 minutter. Begynnende størkning fra kanter.



TIME = 3 MIN

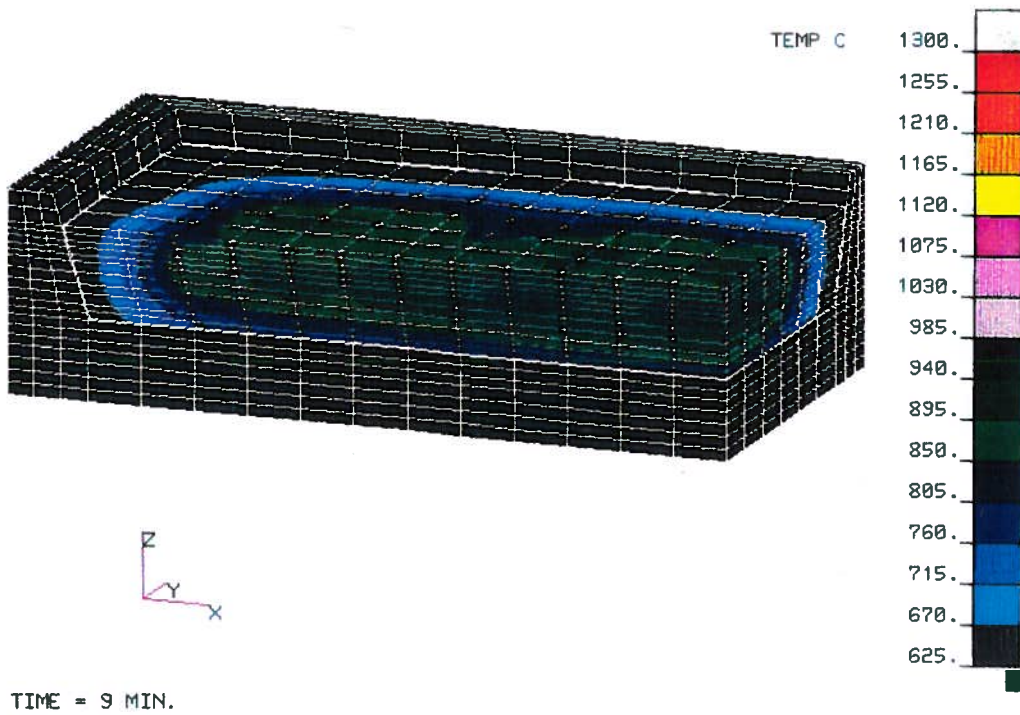
Figur 4.16c. Temperaturfordeling etter 3 minutter. Fremdeles flytende kjerne i største del av blokken.



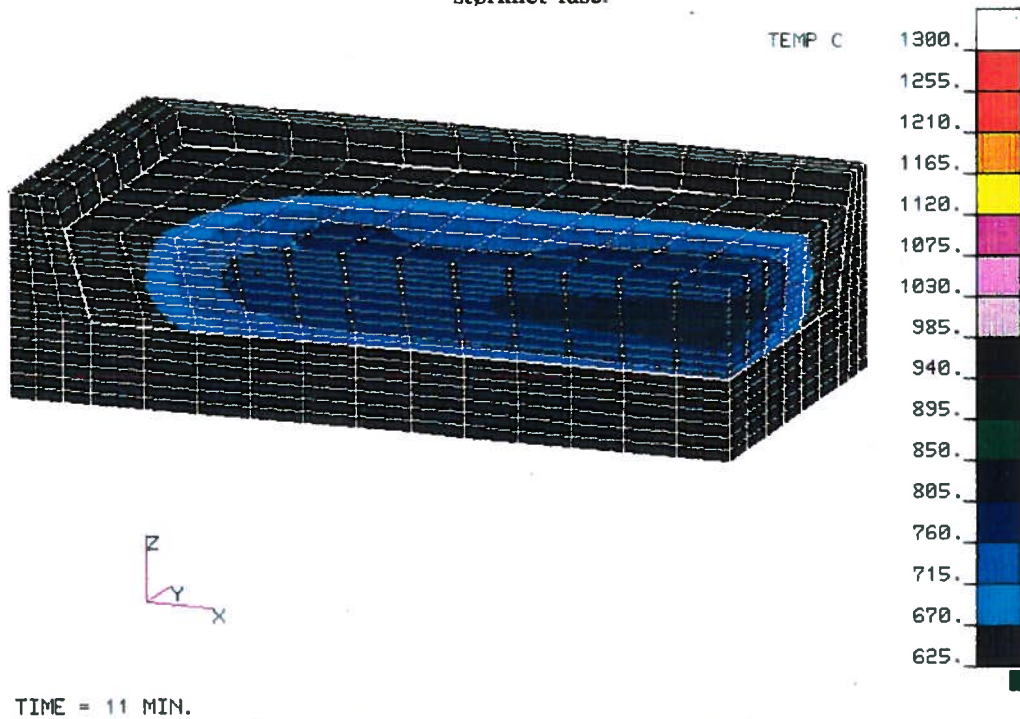
TIME = 5 MIN

Figur 4.16d. Temperaturfordeling etter 5 minutter. En liten restsmelte i senter av blokken.

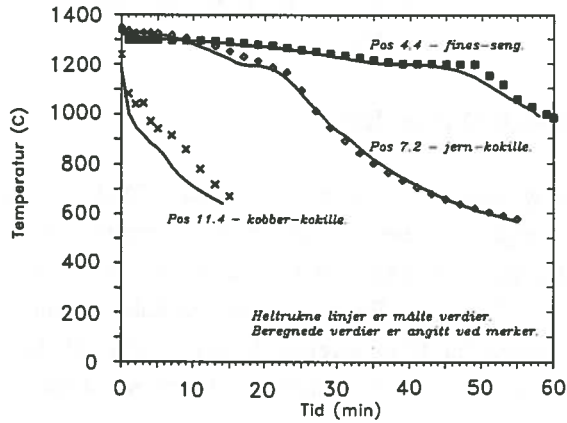




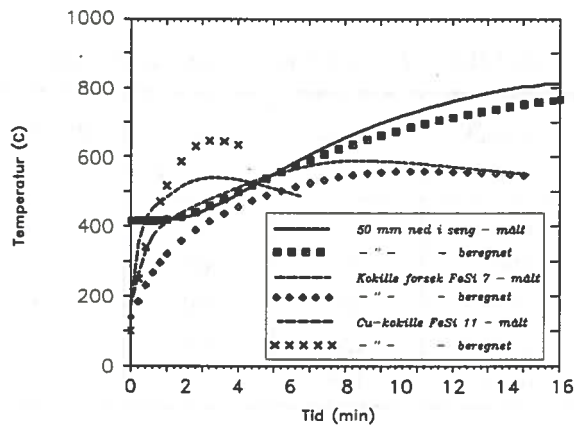
Figur 4.16e. Temperaturfordeling ved 9 minutter. Rask avkjøling av størknet fase.



Figur 4.16f. Temperaturfordeling etter 11 minutter.



Figur 4.17 Sammenligning av målte og beregnede avkjølingshastigheter i metall i CASE 1 - 3.



Figur 4.18 Sammenligning av målte og beregnede avkjølingshastigheter i seng/kokille i CASE 1 - 3.

Figurene 4.17 og 4.18 viser godt variasjonen i avkjølingshastighet som er målt og beregnet i seng og kokiller. Den langsomme avkjølingen i forsøk FeSi4 er på alle

måter lettest å beregne. Dette gjelder både enklere initialbetingelse såvel som enklere grensebetingelser. Figur 4.18 viser at spesielt beregningene av kobber-kokillen gir avvik fra målte verdier.

#### 4.8.6 Vurdering av fysikalske data.

For å vurdere de fysikalske data tas utgangspunkt i CASE1. Dette støpet har den langsomste avkjølingshastigheten. I vurderingen benyttes Biot's tallet gitt ved  $Bi = (\alpha z) / \lambda$ . I tillegg defineres en effektiv varmeovergangskoeffisient for stråling gitt ved  $\alpha_{stråling} = \epsilon \sigma T_{overflate}^3$ . Biot's tall angir forholdet mellom varmeledning i blokken og varmeovergang til omgivelser. Et lavt Biot's tall ( $Bi \ll 1$ ) indikerer at varmeovergang fra overflate til omgivelser begrenser avkjølingshastigheten.

Ved å sette inn varmeledningsevne  $\lambda = 20 \text{ W/m K}$ ,  $\epsilon = 0.75$ ,  $\alpha_{omg} = 13.7 \text{ W/m}^2 \text{ K}$  og  $z = 0.1 \text{ m}$ . Dette gir det Biot's tall for nederste del av blokken. I tabellen er  $\alpha_{total} = \alpha_{stråling} + \alpha_{omg}$ . Resultatene ved varierende overflatetemperatur er gitt i tabell IV.6.

Tabell IV.6 Biot's tall ved varierende overflatetemperatur:

$T_{overflate} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\alpha_{stråling}$ $\text{W/m}^2 \text{ K}$	$\alpha_{total}$ $\text{W/m}^2 \text{ K}$	Biot'tall
600	28	42	0.2
800	52	66	0.3
1000	88	101	0.5
1200	136	150	0.7
1400	199	213	1.1

Overflatetemperaturen vil raskt synke under 1200°C. Her vil varmeovergang til omgivelser være kontrollerende for avkjølingshastigheten. Imidlertid vil varmeledningen være medbestemmende for avkjølingsforløp. Ved tynnere støp vil imidlertid Biot-tallet synke og medfører redusert betydning av varmeledningen.

Tabell IV.6 viser også at strålingen er dominerende for varmeovergangen i CASE1. M.a.o innebærer en feil i beregning av varmeovergangskoeffisient til omgivelser liten betydning. Kritiske fysikalske data for CASE1 blir altså emissivitet, entalpi og varmeledningsevne. P.g.a godt samsvar mellom målinger og beregninger antas forholdet mellom disse å være korrekt.

Ved to-sidig avkjøling kan ikke samme argumentasjon benyttes på CASE2. Ved raskere avkjøling vil imidlertid varmetransport i blokken bli mer bestemmende. En feil varmeledningsevne vil gi dårlig tilpasning mellom målinger og beregninger. Avviket mellom målinger og beregninger i CASE2 (figur 4.10) kan, dersom entalpi og emissivitet antas korrekt, skyldes for høy varmeledningsevne i beregningene fra 1350°C til 1100°C, samt for stor varmeovergangsmotstand fra metall til kokille.

I CASE3 vil varmeledning i blokk være enda mer bestemmende for avkjølingshastighet enn i CASE1 og CASE2. Her er det imidlertid vanskelig å gi en god kvalitativ forklaring på avviket mellom målinger og beregninger ut fra fysikalske data. Den beregnede avkjølingen er noe seinere enn den målte (ref. figur 4.12). Her er imidlertid gradientene i målte og beregnede temperaturer av samme størrelsesorden ned til 1000°C. Ved lavere temperatur synes den benyttede varmeledningsevne å være for høy og dermed gi for små gradienter gjennom blokken. Dette er motstridende til CASE2.

Forskjellen i temperaturen målt og beregnet i kokillen kan tyde på at varmeovergangen fra metall til kokille ikke er konstant over tid. Dersom det etter 4 min oppstår et gap vil varmeovergang til kokille reduseres. Dette vil kunne forklare avviket mellom målt og beregnet temperatur i kokille.

#### **4.9 Beregning av lokal størkningshastighet:**

Lokal størkningshastighet/tid blir benyttet til beregning av kornstørrelser og styrke gjennom støpeblokken i kapittel 5. Størkningshastigheten beregnes fra de



beregnete avkjølingshastigheter gjennom støpeblokken. Tidsdifferansen fra 1330°C til 1200°C avleses. Dette gir størkningstiden i sekunder. Ved å dividere  $130^{\circ}\text{C} \cdot 60\text{sek}/\text{min}$  på tidsdifferansen fås størkningshastighet i  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 4.10 Diskusjon

Ved all numerisk modellering ligger det til grunn antagelser og forenklinger. I tillegg vil feil fysikalske variable gi feil i beregning av størkningsforløp. Denne diskusjonen deles derfor i tre deler, vurdering av de målte resultater som beregningene vurderes opp mot, diskusjon av antagelsene for modelleringer samt en vurdering av de fysikalske data.

#### VURDERING AV MÅLENØYAKTIGHET:

Nøyaktigheten for temperaturmålingene er beskrevet i kapittel 2. Den antatte nøyaktighet på  $\pm 7^{\circ}\text{C}$  er akseptabel for å kunne benyttes som eksempler for numerisk beregning av avkjølingsforløp. Den største feilkilden for målte resultater kan være posisjonering av termoelementet. Posisjonen av hvert termoelement ble målt så nøyaktig som mulig etter hver utstøping. Imidlertid gis muligheter for feil posisjonering på flere mm. I tillegg kommer at termoelementet har en tykkelse på 6 mm. Likedan kan måling av tykkelse av blokken samt fysiske avstander i seng/kokille gi feil.

#### DISKUSJON AV MODELL OG ANTAGELSER:

Det er viktig å forsøke å klargjøre hvilke antagelser som benyttes. Det tas først utgangspunkt i de antagelsene 1-11. Selv om disse antagelsene ligger til grunn for utredningen til FeSistøpe, vil flere av antagelsene implisitt gjelde for P/Thermal. Antagelsene er nummerert som i kap 4.3

1. Materialene antas isotrope. Det synes ikke som om ferrosilisium har noen anisotropi som skyldes struktur el.

2. En vanlig måte å beregne størkning er å legge inn entalpi over et lite temperaturintervall. Denne feilen skal ikke påvirke det totale avkjølingsforløp.
3. Antagelsen om endimensjonal varmemestrøm vertikalt er ikke riktig, spesielt mot kanter. Iflg /9/ vil vertikale varmemestrømmer ikke måles mer enn 300mm fra kant av blokk. Men ved det store forskjeller i avstander til kjølede flate gir små totale varmemestrømmer til kantene. Et unntak er kobberkokille der kokillen leder varme raskt ut til de store veggene i kokillen.
4. Å regne varmeledningsevnen stedsuavhengig kan gi problemer. Dette kan ha gitt problemer for varmeledning fra metall til seng i FeSistøpe. Et annet problem er at varmeledningen fra metall til kokille i CASE3 kan ha vært redusert ved dannelse av et gap etter 4 minutter.
5. Initialbetingelsene for CASE1 og CASE2 synes rimelig godt definert selv om avkjøling av topp og bunn av blokken starter før ferdig ifylling. Denne forutsetningen er tvilsom for CASE3. Her skjedde en stor del av størkningen mens ifylling av kokillen pågikk.
6. Andre elementer utgjør < 2 % av materialet. Denne forutsetningen antas holde.
7. Det viser seg at modellene indikerer klarere eutektisk størkning enn de målte verdiene. Dette kan indikere at ved rask avkjøling kan det skje underkjøling. Imidlertid synes både målinger og modell å "overkjøre" eutektisk størkning i posisjoner med høy varmemestrøm. D.v.s at det ikke synes mulig å termisk måle omvandlingsenergier ved eutektoid omvandling.
8. Det var en relativt stor segregering i blokkene, spesielt i CASE1 (FeSi4). Dette vil gi en forskjell på avkjølingsforløpene, spesielt m.h.t. størkningsvarme i øvre to-faseområde samt ved eutektisk størkning.
9. For metaller vil ofte emissiviteten avta med avtagende temperatur. Emissiviteten er kritisk størrelse for avkjøling i alle tre CASENE.

10. Denne forenkling kunne vært omgått ved å forsøke å bestemme de fysiske forhold i overgang metall/kokille. Det er imidlertid viktig å legge inn en "overgangsmotstand" i overgangen.

11. CASE3 var spesiell med støping uten beskyttende lag mot kokillen.

Generelt er usikkerheten i flere av antagelsene store. Spesielt antagelsene 5 9 og 10 kan gi problemer i beregningen.

Det er ikke funnet årsak til avviket mellom resultatene ved beregning på FeSistøpe og P/Thermal. En mulig årsak kan være at elementoppdelingen i FeSistøpe er for "grov" over overgangen metall/seng. Imidlertid viser resultatene de prinsipielle problemer ved å benytte en ferdig modell uten kildekode.

#### VURDERING AV FYSIKALSKE VERDIER:

Avvik mellom beregning og målte verdier kan også skyldes unøyaktighet i de termiske verdier som er benyttet. Viktigste termiske verdier er varmeledning, entalpi FeSi og emissiviteten. Det henvises her til vurderingen gitt i kapittel 4.8.6.

At de samme termiske verdier gir et "rimelig" samsvar mellom målte og beregnede verdier i alle tre CASENE som vist på figur 4.17 betraktes som en indikasjon på at benyttende verdier og antagelser er rimelig riktige.

## 5 STRUKTUR OG STYRKE AV 75% FERROSILISIUM.

### 5.1 Struktur og kornstørrelse

Definisjoner: Noen begreper som er benyttet er definert her:

- |                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| - Ekvivalent kornstørrelse        | -Kornstørrelse bestemt fra sammenhengen mellom areal av korn og omkrets. Kornstørrelse gis ved en korndiameter. |
| - Lokal størkningstid (LST)       | -Størkningstid i et bestemt punkt i støpet, d.v.s den tidslengden posisjonen er i to-faseområdet.               |
| - Lokal størkningshastighet (LSH) | -Størkningshastighet i et bestemt punkt i støpet, d.v.s avkjølingshastighet i °C/min fra 1330°C til 1200°C.     |

#### 5.1.1 Kornstørrelse teori

Som kornstørrelse for 75% ferrosilisium er det valgt å benytte diameter på silisium-kornene i strukturen. Prosedyren for å beskrive dette er gitt i kap 5.2.3.3.

En viktig forutsetning for forståelsen av strukturen til 75% ferrosilisium er hvorvidt strukturen er en kornstruktur eller en dendrittisk struktur. Det ble gjort forsøk på å etse ut FeSi-fasen for å studere formen på silisium-korn. Dette har ikke lyktes helt. Det ser imidlertid ikke ut til at silisiumet i 75% ferrosilisium foreligger som lange dendrittarmer.

Flemings /52/ har en beskrivelse av ulike korn-strukturer. Ut fra en sammenligning med de ulike kornstrukturer som er beskrevet her ser 75% ferrosilisium ut til å ha en ikke-fasetert kornstruktur uten preferert vekstretning.

Da silisium-kornene ser ut til å være relativt avlange og innta flere fasonger vil det i vurderingen bli benyttet kornvekstteori som for en dendrittisk struktur.

For å gi en kvantitativ vurdering av kornstørrelsene som er målt benyttes teori for kimdannning og vekst for en dendrittisk struktur gitt av Kattamis/53/.

#### 5.1.1.1 Kimdannning

Ved kimdannning er størknede krystaller og smelte i metastabil likevekt. Fri entalpi regnet pr. mol stoff er like stor i begge faser. Ved en liten underkjøling, senking av temperaturen under smeltepunktet blir Gibb's energi for atomer i krystalloverflaten er lavere enn for atomer i omgivende smelte. Reaksjonen vil da gå fra smelte til krystaller, forutsatt at størkningsvarmen blir ledet bort. Atomene finner mer stabile plasser i krystallen enn i smelten, så snart temperaturen synker under smeltetemperaturen. For at reaksjonen skal komme i gang ved en liten underkjøling, må krystallasjonen skje på eksisterende krystaller (heterogen kimdannning).

Like ved smeltetemperaturen antar man at metallatomene i en viss utstrekning inntar en koordinasjon og får en innbyrdes avstand som ligner det en finner i fast tilstand. Dette betegnes som homogen kimdannning.

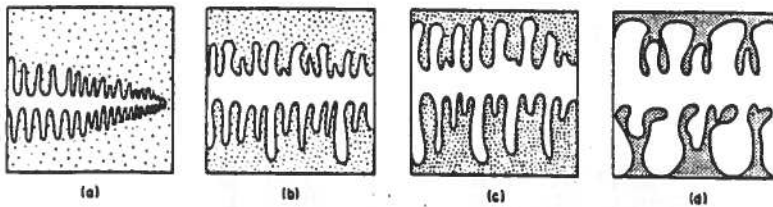
Ved å sette opp uttrykket for fri energi for dannelsen av et kim kan en kritisk kornstørrelse  $r^*$  beregnes. Dette gjøres ved å føre inn grenseflatespenning samt areal i tillegg til Gibb's energi ved overgang mellom flytende og fast fase. Dette gir et uttrykk for den radius som representerer stabile kim /2/. Kim med større radius enn  $r^*$  vil fortsette å vokse. Kritisk radius for kimet er gitt ved:

$$r^* = - \frac{2\gamma T_s}{\Delta H \Delta T} \quad (5.1)$$

Som vist i ligning (5.1) vil økende underkjøling  $\Delta T$  gi lavere  $r^*$  for stabilt kim. Dette øker antall stabile kim i smelten.

### 5.1.1.2 Forgrovning og vekst

Som nevnt vil Flemings teori for dendrittvekst bli benyttet for kornvekst (forgrovning av korn). Eksempel på forgrovning i en dendrittstruktur er vist på figur 5.1.



Figur 5.1. Eksempel på forgrovning av en dendrittstruktur. /52/

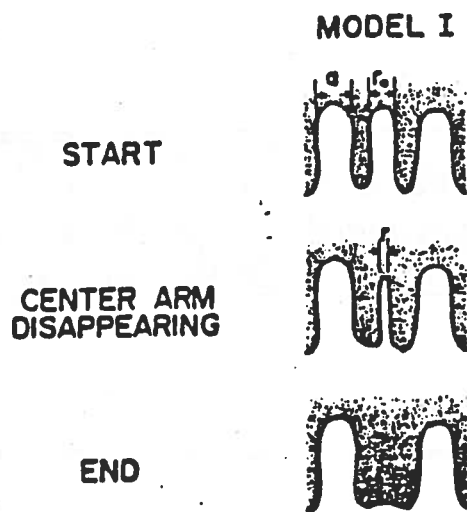
Tre enkle modeller har vært benyttet til å forklare forgrovning hos Flemings. Modell 1 vist på figur 5.2 er undersøkt av Kattamis /1/. I denne modellen sees dendrittarmene som "stenger" med radius  $a$  og med en tynnere "stang" med radius  $r_0$ . (Prinsippene i modellen er skissert her. En fullstendig utledning er gitt i /53/.)

Denne modellen vil bli brukt til å forklare en sammenheng mellom størkningstid  $t_s$  og kornstørrelse.

Fri energi for dannelse av fast fase fra flytende fase er ved smeltetemperatur gitt ved:

$$\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S = 0 \quad (5.2)$$

Ved små endringer i trykk og temperatur kan ligning 5.2 tilnærmet skrives:



Figur 5.2. Modell for forgroving av en dendrittstruktur. /53/

$$dG_l = dV_l dP - S_l dT \quad (5.3)$$

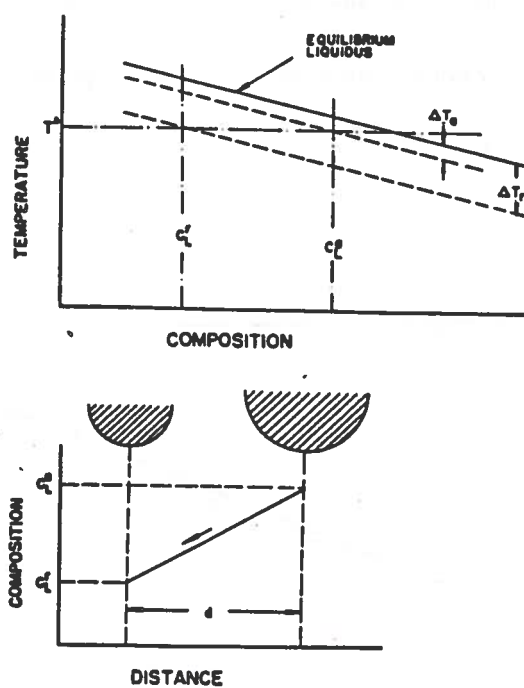
$$dG_s = dV_s dP - S_s dT \quad (5.4)$$

Settes ligning 5.3 lik ligning 5.4 og innføring av  $\Delta V = V_s - V_l$  og  $\Delta S = S_s - S_l$  samt  $\Delta H \approx T_m \Delta S$  fås Clapeyron's ligning:

$$\frac{\Delta T_p}{\Delta P} = \frac{T_m \cdot \Delta V}{\Delta H} \quad (5.5)$$

Denne ligning gir sammenheng mellom trykkøkning  $\Delta P$  og endring i smeltepunkt  $\Delta T_p$

Krumningen på en grenseflate fast/smelte betraktes å p.g.a. grenseflatespenningen gi et ekstra trykk på fast fase. Dette innføres i uttrykk for fri energiendring for fast og flytende fase:



Figur 5.3. Konsentrasjonsgradient mellom to korn av ulik størrelse.

$$\Delta G_l = S_l \Delta T_r \quad (5.6)$$

$$\Delta G_s = S_s \Delta T_r + 2V_s \frac{\sigma}{r} \quad (5.7)$$

I likevekt er  $\Delta G_l = \Delta G_s$ , som gir følgende sammenheng mellom reduksjon i smeltetemperatur og radius av et korn:

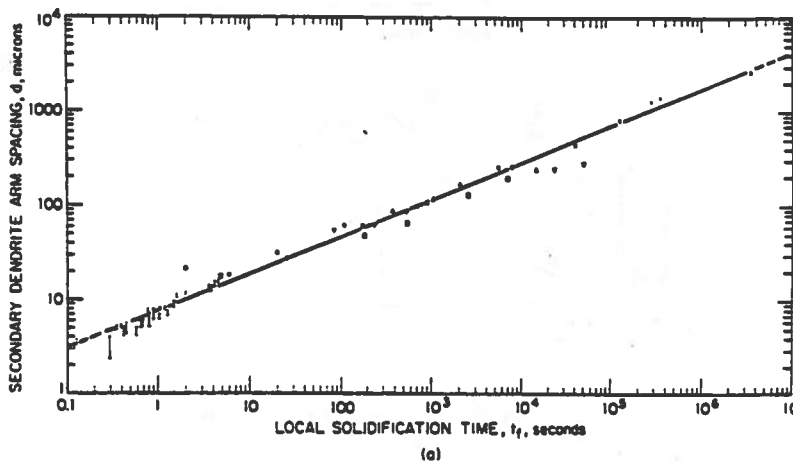


$$\Delta T_r = -\frac{2\sigma V_s T_m}{\Delta H} \cdot \frac{1}{r} \quad (5.8)$$

Ligning 5.8 viser at reduksjonen i smeltetemperaturen  $\Delta T_r$  øker med avtagende  $r$ , m.a.o. store korn vil ha en høyere smeltetemperatur enn små korn. Likevektsskonsentrasjonen i væskefasen like ved kornene blir forskjellig. Det dannes en konsentrasjonsgradient som gir diffusjon av det smeltede materialet fra det lille kornet til et nærliggende større korn. Dette er vist på figur 5.3.

Diffusjon fra utsiden av det mindre kornet til det større på figur 5.3 er gitt ved:

$$j \cong -\rho_l \cdot D_l \cdot \frac{C_l^a - C_l^r}{d} \quad (5.10)$$



Figur 5.4 Eksperimentelle data for aluminium og innsatt ligning 5.12./54/.

Oppløsningsen av den minste kornet kan tilnærmet beskrives ved:

$$j \cong -\rho_l \cdot C_l^r \cdot (1-k) \frac{dr}{dt} \quad (5.11)$$

Ved å anta homogenitet i flytende fase og å integrere fra tid  $t=0, r=r_0$  til  $t=t_c, r=0$  fås et uttrykk for sammenheng mellom avstanden  $d$  mellom korn og størkningstiden  $t_c$ :

$$t_c \cong -\frac{\rho_s H C_l (1-k) m_l}{\sigma D_l T_l} \cdot d \cdot \left( a^2 \cdot \ln \left( 1 - \frac{r_0}{a} \right) + a r_0 \right) \quad (5.12)$$

Ved å anta at dendrittarmavstanden  $d$  er tilnærmet lik dendritt-tykkelsen  $a$ , samt at tiden  $t_c$  beregnes som den tiden som trenges for å løse opp en dendritt med diameter  $r_0 = \frac{1}{2}a$  kan ligning 5.12 skrives:

$$t_c \cong 0.05 \cdot \frac{\rho_s H C_l (1-k) m_l}{\sigma D_l T_l} \cdot d^3 \quad (5.13)$$

Ligning 5.13 vil bli benyttet for å beregne sammenhengen mellom kornstørrelse og størkningstid for strukturen i 75% ferrosilisium.

I 75% ferrosilisium er forholdet mellom volumfraksjonen for *silisium* og  $\zeta_a$  ca 1.4. D.v.s. at forholdet mellom lengdestørrelsene (d.v.s. korn diameter og avstand mellom korn) blir ca 1.1 og at forutsetningene om at kornstørrelsen er lik avstand mellom korn er tilstede.

### 5.1.2 Metodikk for kornstørrelsesmålinger.

Disse forsøkene er rapportert i /27/.

#### 5.1.2.1 Prøvetaking

Som nevnt i kapittel 2 ble det tatt prøver ved hver termoelementplass for kjemisk analyse, metallografiske undersøkelser samt prøver for styrketester og knusetester. I tillegg er det bestemt kornstørrelse og styrke for to støp der temperaturen ikke er målt (lag 8 og Lag 16).

### 5.1.2.2 Metallografi

Preparering av prøvene for metallografiske undersøkelser og kornstørrelsesmålinger er vist gitt i /27/.

Til de metallografiske undersøkelsene er det anvendt et scanning elektronmikroskop (SEM) av type JEOL ISM840 og strukturbildene er dannet med tilbakespredte elektroner (BEI). Lyse og mørke felt i bildet skyldes forskjell i fasenes midlere atomvekt.

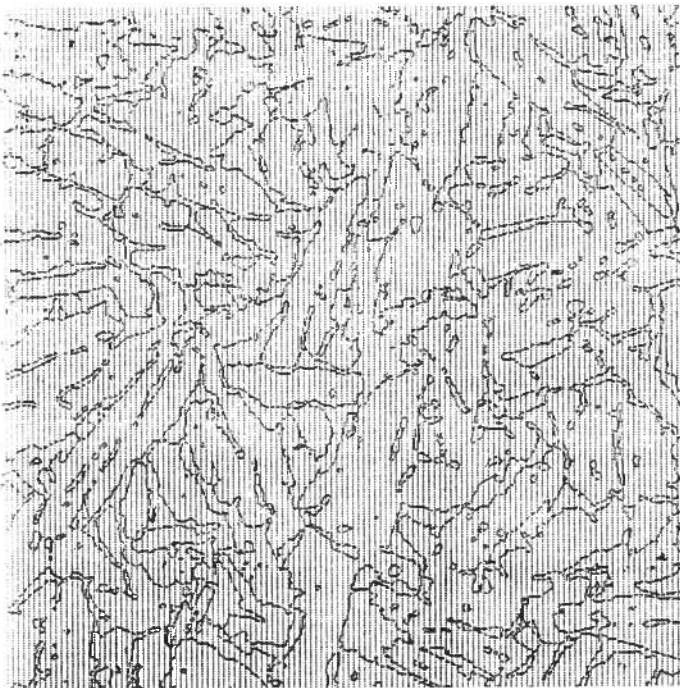
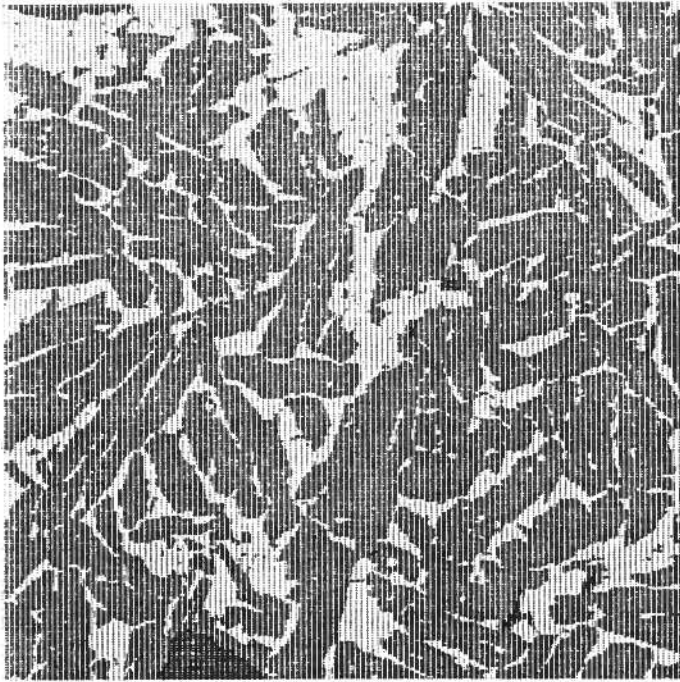
Atomnummer-avhengigheten gir opphav til atomnummer-kontrast. Faser med høy midlere atomvekt blir lyse, mens faser med lavere midlere atomvekt blir mørk. D.v.s. at for 75% ferrosilisium er den lyse fase  $\zeta$ -fase og den mørke er Si-fase.

### 5.1.2.3 Metode for måling av ekvivalent korndiameter

Som nevnt i innledningen til dette kapittelet har silisium i 75% ferrosilisium en svært inhomogen form og størrelse. Størrelsen avhenger av kjølebetingelsene. For å kunne gi et kvantitativt mål for strukturer for 75% ferrosilisium er det derfor definert en såkalt EKVIVALENT KORNDIAMETER. Det eneste som var mulig å måle, var areal samt omkrets av Silisium-kornene.

Til måling av kornstørrelse i 75% ferrosilisium brukes som tidligere nevnt et scanning elektronmikroskop (SEM) med et energidispersivt spektrometer av type LINK SYSTEM AN10000 med tilhørende utstyr for databasert billedanalyse. En ferdig preparert ferrosilisiumprøve plasseres i SEM. Det velges ut et representativt område på prøven. Bildene ble tatt ut på forstørrelse 15, 30 eller 60 ganger som tilsvarer et prøveutsnitt på 6x6 mm, 3x3 mm og 1.5x1.5 mm.

Et backscatter elektronbilde fra det valgte området på prøven, digitaliseres og leses inn til datamaskinens minne. Ferrosilisium har som oftest sprekker. Disse sprekkenes i overflaten vil influere på analyseresultatet og det er ønskelig å eliminere disse. Ved å glatte bildet med en såkalt vektet glatting vil en få en høyere signalintensitet på sprekkenes enn signalintensiteten på porene. Figur 5.5 viser et digitalisert mikroskopbilde av 75% ferrosilisium.



- a) Digitalisert mikroskopbilde av 75 % FeSi  
b) Bilde av fasegrensene mellom Si-fasen og  $\xi$ -fasen i 75 %  
FeSi

*Figur 5.5. Digitalisert mikroskopbilde av 75% FeSi*

Etter glattingen histogramanalyseres bildet. Bildet terskles på en slik måte at nedre terskelverdi for  $\zeta_\alpha$ -fasen legges under signalintensiteten for sprekkeene men over intensiteten for silisium. Øvre terskel for porer legges mellom intensitet for porer og Si. Etter histogramanalysen har en et tretonebilde, hvor Si-fasen,  $\zeta_\alpha$ -fasen og porene opptrer med hver sin farge. Arealfraksjonen av Si-fasen,  $\zeta_\alpha$ -fasen og porene bestemmes.

Ved å foreta en såkalt laplacetransformasjon av tretonebildet etterfulgt av en ny histogramanalyse, får man tegnet opp linjene som viser skillet mellom fasene. Arealfraksjonen av linjene avleses. (Laplacetransformasjonen er en standard rutine på datamaskin. Rutinen benyttes til billedbehandling.). Figur 5.5 viser et bilde av fasegrensene mellom Si-fasen og  $\zeta_\alpha$ -fasen i 75% ferrosilisium.

På bakgrunn av arealfraksjonen for fasene og linjene, matrisestørrelsen for digitalbildet (512 x 512 pixels) samt forstørrelsen på elektronbildet kan størrelsen av silisiumkornene beregnes.

Ved beregning av ekvivalent korndiameter beskriver en samtlige korn med kulefasong. Hos kuler gjelder følgende sammenheng:

$$Diameter D = 4 \times \frac{areal}{omkrets} \quad (5.14)$$

For strukturen er summen av samtlige Si-korns tverrsnitt og lengden av samtlige grenseflater kjent. Bredden av grenseflaten er 1 pixel som er gitt av forstørrelsen.

Ekvivalent korndiameter er da:

$$D_{eq} = 4 \times \frac{\sum areal Si-fase}{\sum lengden av korngrenser} \quad (5.15)$$

#### 5.1.2.4 Metode for bestemmelse av trykkfasthet

Til måling av trykkfasthet ble det benyttet en 60 tonns hydraulisk presse.

Prøvene som ble benyttet var terninger som var kuttet til 40 x 40 x 40 mm. Lasten ble økt med en hastighet på 40 kp/sek til brudd oppsto. Last ved brudd ble deretter avlest i kg.

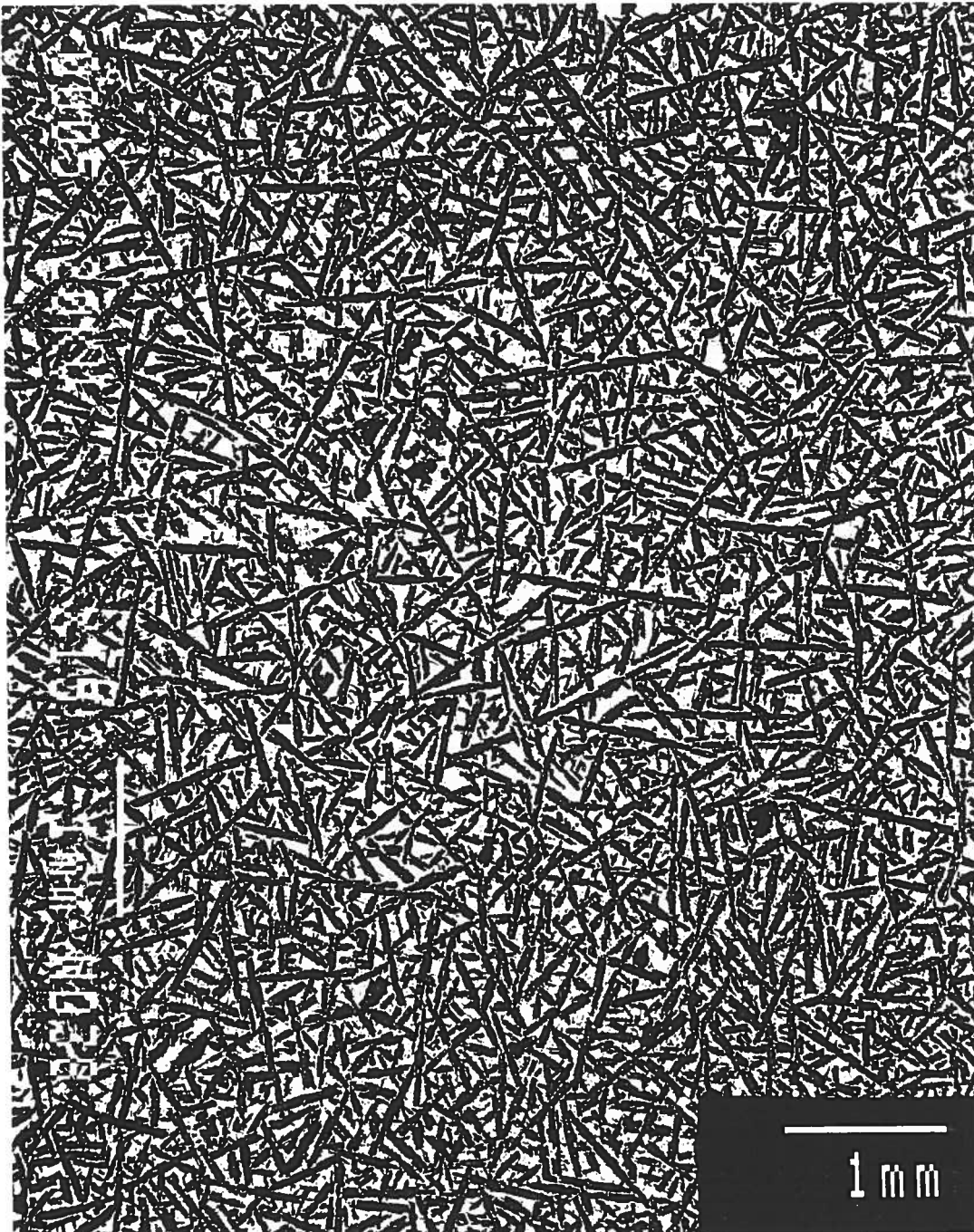
Ved hver termoelementnivå ble det tatt ut tre prøver til trykktest. To av prøvene ble trykket parallellt med størkningsretningen, mens den siste trykkes normalt på størkningsretningen (d.v.s på tvers av blokka). Resultatene, last ved brudd, betegnes som trykkfasthet ( $N/mm^2$ ).

#### 5.1.2.5 Metode for bestemmelse av slitasjetest

Den viktigste styrkeegenskapen for 75% ferrosilisium er som nevnt i innledningen motstand mot å danne finstoff. Under knusing, sikting og håndtering kan det produseres uønsket finstoff. Dette medfører store kostnader og ulemper både for produsent og for brukere av ferrosilisium.

Slitasjestyrken hos materialet måles ved en abrasjonstest. Flere typer abrasjonstester ble vurdert for å teste slitasjeegenskapene i de utstøpte prøvene. Imidlertid er de fleste testene basert på store prøvemengde, ofte fra 10 - 50 kg. Ved måling av slitasjeegenskaper ble det ansett som viktig å måle på prøver med definerte avkjølingsbetingelser. Prøver for slitasjetesting ble derfor saget ut med diamantsag på samme nivå og i umiddelbar nærhet av termoelementene.

Dette ga små prøvemengder og derfor ble Elkem's "Hannover" test valgt /55/. Nødvendig prøvemengde til denne testen er bare 150  $cm^3$ . Testen er utviklet ved Elkem's FOU-senter i Kristiansand. Til testen benyttes en trommel som er 20 cm i diameter og 10 cm dyp. Den er utstyrt med 4 løfteribber plassert på innerperiferien. Rotasjonshastigheten er 2500 r.p.m. Testen utføres på en 150  $cm^3$  prøve i fraksjonen 10-4 mm. Prøven tromles i 5000 omdreininger (2 timer) og siktes deretter på 1 mm sikt. Vektprosenten  $\pm$  1 mm av innveid materiale rapporteres som abbrasjonsstyrke.



*Figur 5.6 Struktur bilde av 75% ferrosilium utstøpt i kop med små korn. Referer vedlagt skala.*

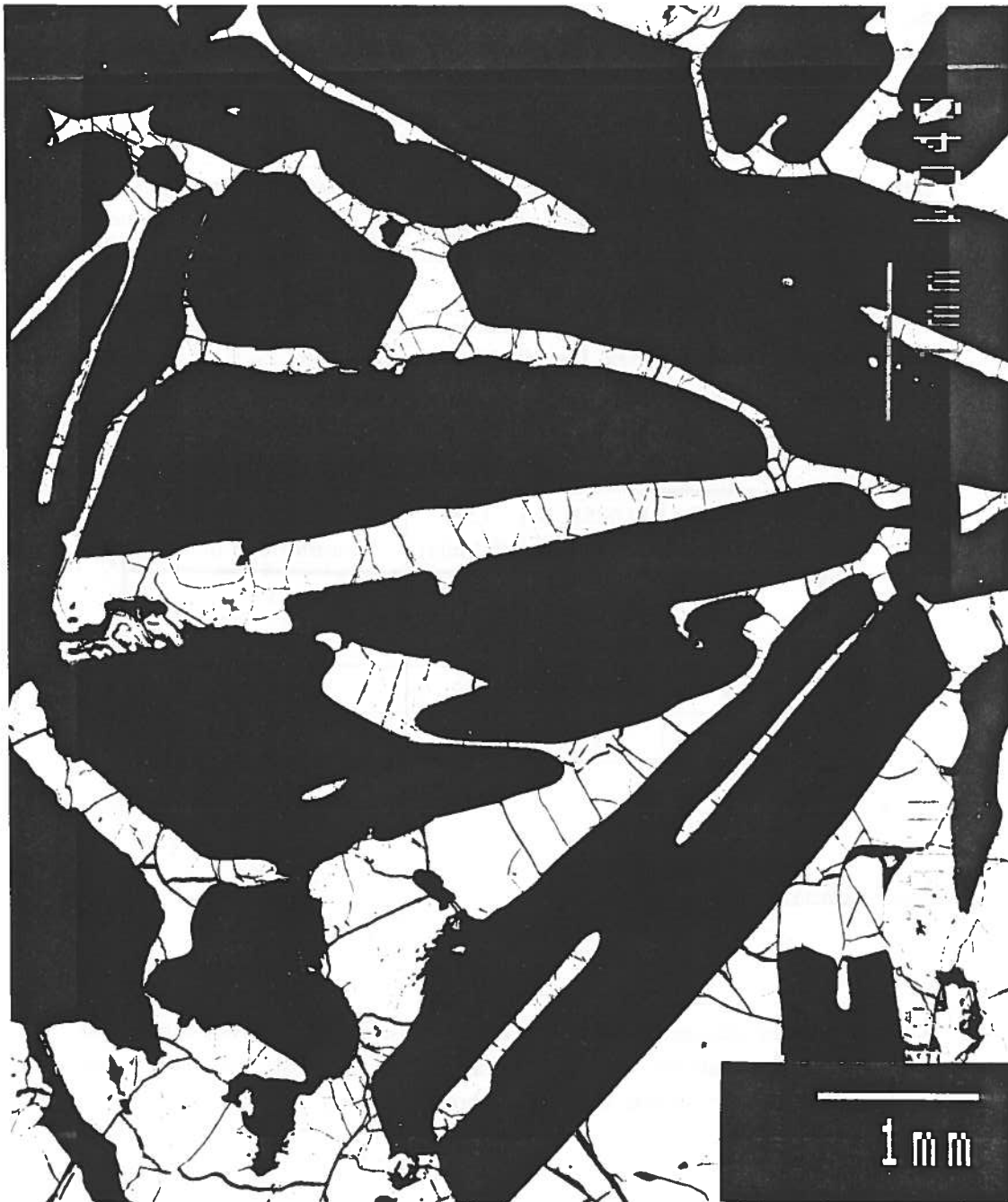


*Figur 5.7 Strukturilde av 75% ferrosilium utstøpt i karusell og vannkjølt.  
Prøve 10.1. Referer vedlagt skala.*





*Figur 5.8* Strukturbilde av 75% ferrosilium utstøpt i finstoffseng. Prøve 3.1.  
Referer vedlagt skala.



Figur 5.9 Struktur bilde av 75% ferrosilium utstøpt i stor isolert blokk. Prøve 9.6 med store korn. Referer vedlagt skala.

## 5.2 Resultater

### 5.2.1 Eksempler på kornstruktur

I figur 5.6- 5.9 er det vist eksempler på struktur ved ulike størkningshastighet.

Det er valgt eksempler ved sterkt varierende størkningshastighet. Forstørrelsen er lik på alle figurene 5.6-5.9. Eksemplene som er valgt er gitt i tabell V.1. Som nevnt representerer den mørke fasen silisium-korn. Den lyse fasen er  $\zeta_\alpha$ -fase.

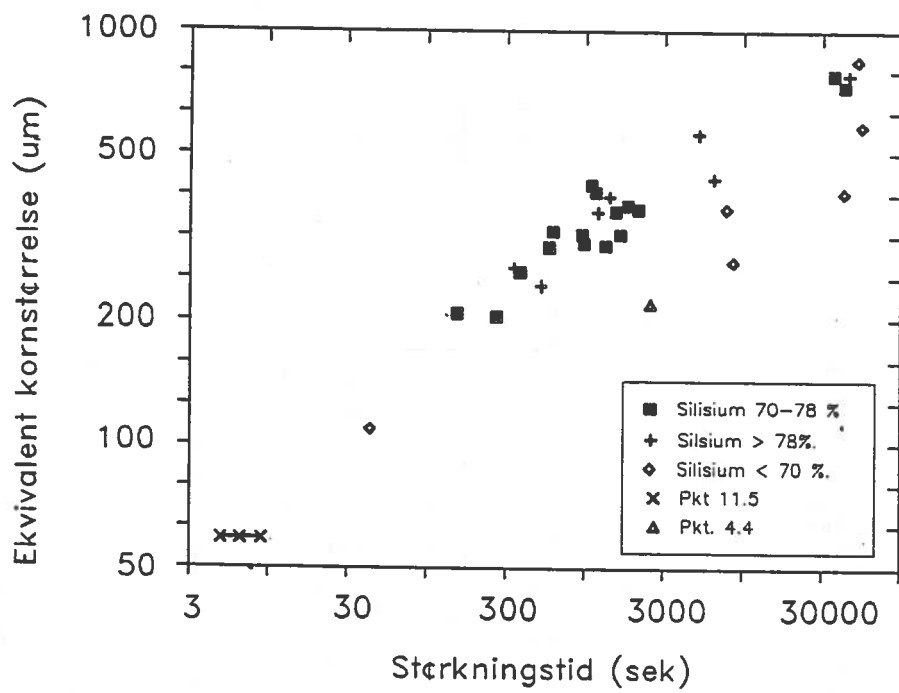
Forskjellen i kornstørrelse fremgår klart av figur 5.6-5.9. Det bemerkes også den store andel sprekker i  $\zeta_\alpha$ -fasen. Det vil siden bli vist at store korn ser ut til å gi et svakere ferrosilisium.

TABELL V.1. Beskrivelse av bilder med varierende kornstørrelse.

FIGUR NR:	POSIJON NR:	LSH: (°C/min)	Ekvivalent kornstørrelse ( $\mu m$ )
5.6	11.5	1170	59
5.7	10.1	20.3	260
5.8	3.1	7.2	422
5.9	9.6	0.21	784

### 5.2.2 Ekvivalent kornstørrelse

Korndiameter fra målinger av ekvivalent kornstørrelse for 75% ferrosilisium er vist i tabell V.2. Tabellen viser ekvivalent kornstørrelse sammen med størkningshastighet, trykkstyrke og slitasje (abrasjonsfasthet).



Figur 5.10. Sammenheng mellom ekvivalent korndiameter og lokal størkningstid.

TABELL V.2. Målte resultater på kornstørrelse og styrke:

STØPEMETODE:	FORSØK NR:	POS. NR:	AVST. FRA TOPP (mm)	LSH (K/min)	LST (sek)	Korn diameter $\mu m$	Trykkfasthet $N/mm^2$	Slitasjestyrke (% -1mm)
LITEN FINSTOFF-SENG	FeSi 1	1.1	44	5.8	1345	302	184 168 199	25.9
		2.1	58	6.7	1164	406		
		2.2	100			341		
	FeSi 3	3.1	40	7.2	1083	422		
		4.1	31	6.5	1200	363		
	FeSi 4	4.2	52	5.0	1560	365		
		4.3	68	4.2	1857	377		
		4.4	90	3.0	2600	219		
		5.1	17	14.8	527	241		
	FeSi 5	5.2	53	4.7	1660	321		
		5.3	75	3.6	2167	369		
JERN-KOKILLE ELKEM KARUSELL	FeSi 7	7.1	23	12.6	619	326	286	13.3
		7.2	51	8.0	975	305		
		7.3	68	8.2	951	320		
STOR BLOKK VANNKJØLT TOPP	FeSi 8	8.1	36	22.0	355	266	215	8.2  15.3
		8.8	243	5.5	1418	395	82	
		8.10	305	1.5	5200	562	220	
		8.11	333	1.2	6500	437	242	
		8.13	325	1.0	7800	370	240	
		8.14	423	0.9	8667	276	160	
STOR BLOKK LANGSOM STØRKNING	FeSi 9	9.1	40	0.17	459	782	243	12.7  51.1  51.8
		9.2	80	0.18	43333	735	152	
		9.3	150	0.18	43333	(780)	155	
		9.5	280	0.14	55714	(780)	77	
		9.6	320	0.21	37143	784	7	
		9.7	410	0.15	52000	850	117	
		9.8	470	0.20	39000		39	
JERNKOKILLE VANNKJØLT TOPP	FeSi 10	10.1	30	20.3	384	260	272	12.6
		10.3	68	13.3	588	299	169	
KOKILLE	FeSi 11	11.2	20	28.5	274	204	276	12.4
		11.3	33	50.4	155	207		
		11.4	45	177.5	44	109		
		11.5	1.5	1170	7	59		

Figur 5.10 viser ekvivalent kornstørrelse som funksjon av lokal størkningstid. I figuren er resultatene markert med ulike symboler for metall med forskjellig kjemisk analyse, resultater med silisiuminnhold under 70 vekt % Si, 70-78 vekt % Si og over 78 vekt% Si. Forskjellen i silisiumanalyse skyldes segregering, og er ikke tilsiktet.

### 5.2.3 Sammenheng kornstørrelse - størkningstid:

En sammenheng mellom korndiameter og størkningstid (og størkningshastighet) er bestemt ved valg av aktuelle punkter i figur 5.10.

Følgende kriterium er lagt til grunn ved seleksjon av punkter:

1. Bare prøver med analyse fra 70 til 78% silisium blir benyttet. Spesielt lavt silisium-innhold kombinert med store korn ser ut til å gi problem med å bestemme kornstørrelsen.
2. Pkt. 4.4 viser et avvik og er undersøkt på nytt. Resultatet er "atypisk" og antas å stamme fra overgangen mellom blokk/resmeltet finstoff-seng. Prøven ble undersøkt på nytt. Det viste seg da at en liten avstand oppover i blokken (ca 5 mm) gir "normale" kornstørrelser (de "nye" kornstørrelsene er tatt med i figur 5.13).
3. Store korn kan representere måleunøyaktighet. Dette skyldes at en ikke får et statistisk utvalg av korn innen billedutsnittet. Dette gir store grenseproblem. I tillegg har disse kornene en størrelse som ligger utenfor det "normale" området.

Etter at disse punktene er tatt ut ble det kjørt en regresjonsanalyse. Det viste seg at ved regresjonsanalyse av størkningstiden mot korndiameter ga et polynom inneholdende konstantledd til en tredjegradsuttrykk ikke vesentlig bedre tilpasning enn ved bare å inkludere tredjegradsleddet. Best tilpasning ( $R^2=0.85$ ) ble oppnådd med følgende uttrykk:

$$\text{Korndiameter} = 31.5 \cdot \text{Størkningstid}^{1/3} \quad (5.16)$$

$$\text{Størkningstid} = 32 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Korndiameter}^3 \quad (5.17)$$

Tid er gitt i sekunder, kornstørrelse er gitt ved korndiameter gitt i  $\mu\text{m}$ .

### 5.3 Beregnede kornstørrelser:

For å beregne sammenheng mellom kornstørrelse og størkningstid benyttes teori for dendrittvekst og ligning 5.13. Flere av faktorene i ligning 5.13 er usikre. I litteraturen opereres det med rene systemer. Konsentrasjonen av diffunderende fase er derfor gitt. Ved kornvekst av silisium i en jern-silisium legering er konsentrasjonen av det diffunderende elementet silisium usikker. Av den grunn opereres det med to konsentrasjoner, total silisium og antatt fri silisium.

Ligning 5.13 kan skrives forkortet som:

$$t_c \cong C_k \cdot d^3 \quad (5.18)$$

Her er:

$$C_k = 0.05 \cdot \frac{\rho_s H C_l (1 - k) m_l}{\sigma D_l T_l}$$

Verdier benyttet i ligning 5.12 for beregning av konstanten  $C_k$  er gitt i tabell V.3. Tabellen refererer også til verdier for  $C_b$ ,  $m_l$  og  $\sigma_l$  som det redegjøres for i det følgende:

#### **Beregninger:**

Temperatur  $T_l$  er antatt lik  $\frac{T_{liq} + T_{ant}}{2}$

Konsentrasjon av silisium  $C_l$ :

Konsentrasjonen av silisium i FeSi kan betraktes både som (I) andel ikke knyttet til  $FeSi_2$ -fase  $N_{Si}^{primær}$  og (II) andel silisium totalt  $N_{Si}^{total}$ . Det regnes med at innholdet av silisium er gjennomsnitt av innholdet ved begynnende størkning og innholdet ved avsluttet størkning. Ved  $T=1538$  K er andelen:

$$I \quad N_{Si}^{primær} = 0.067$$

$$II \quad N_{Si}^{total} = 0.79$$

TABELL V.3. Verdier for beregning av korndiameter ved varierende størkningstid.

Enhet	Navn:	Enhet:	Benyttet verdi:	Referanse:
$t_c$	Størkningstid	[sek]	variabel	
$\rho_c$	tetthet Si	[kg/m <sup>3</sup> ]	2200	/34/
H	Smeltevarme Si	[kJ/kg]	1651.6	/41/
$C_l$	Konsentrasjon Si	[atom andel]	0.067 (I) 0.79 (II)	Se nedenfor
k	Fordelingskoeffisient		0	
$m_l$	Helning likv. linje	[K/atom andel]	903 (I) 968 (II)	
d	korndiameter	[m]	variabel	
$\sigma$	Grensefl. spenning Si - FeSi <sub>2</sub>	[N/m]	0.161	Se nedenfor
$D_l$	Diffusivitet Si i FeSi <sub>2</sub>	[m <sup>2</sup> /sek]	6.7 E-09	/56/
$T_l$	Temperatur	[K]	1265+273	

I fig. /57/ vil strukturen av en væske være relatert til tilsvarende fast fase. I nærheten av smeltetemperaturen vil molekyler eller atomer koordinere seg tilsvarende det en finner hos fast fase. Av den grunn er begge konsentrasjoner benyttet til utregning av  $C_k$  i ligning 5.18.

Helning av likviduskurve ( $m_l$ ) gitt ved  $m_l = \frac{T_{liq} - T_{eut}}{N_{Si}}$

$$I \quad m_l = \frac{1601 - 1480}{2 \cdot 0.067} = 903 \quad (K/N_{Si}) \quad (5.19)$$

$$II \quad m_l = \frac{1601 - 1480}{0.86 - 0.735} = 968 \quad (K/N_{Si}) \quad (5.20)$$

Grenseflatespenning Si(s) - FeSi<sub>2</sub> (l)  $\sigma$ :



TABELL V.4. Verdier brukt for beregning av grenseflatespenning silisium -  $FeSi_2$

Enhet	Navn:	Enhet:	Benyttet verdi:	Referanse:
$\Delta H_m$	Smeltevarme Si	[kJ/kg]	1651.6	/41/
V	molvolum Si	$m^3/kmol$	0.01277	/34/
n	Avogadro's tall	at/mol	6.023E23	
$\sigma$	Grenseflate-spenning	N/m	0.161	

Det er ikke funnet rapporterte verdier for grenseflatespenning  $\sigma$  for Si(s) i jern-silisium. En har derfor beregnet  $\sigma$  etter teori gitt av Turnbull /26/. For rene metall er det gitt en sammenheng mellom grenseflatespenning  $\sigma$  og smelteentalpi  $\Delta H_m$  gitt ved:

$$\sigma = 0.45 \cdot \frac{\Delta H_m}{V^{2/3} n^{1/3}} \quad (5.21)$$

Verdier for beregning av grenseflatespenning  $\sigma$  er gitt i tabell V.4. Ved å sette inn verdier gitt i tabell V.5. fåes en  $\sigma$  på 0.161 N/m.

Beregning av  $C_k$  i ligning 5.18:

Usikkerheten vurderes størst for konsentrasjon av det diffunderende elementet silisium  $C_l$  og diffusiviteten  $D_l$ . Av den grunn er både modell I og II for  $C_l$  benyttet i beregning av  $C_k$ .

RESULTATER:

Ved å Sette inn verdiene i tabell V.3 inn i ligning 5.18, beregnes sammenhengen mellom korndiameter og lokal størkningstid:

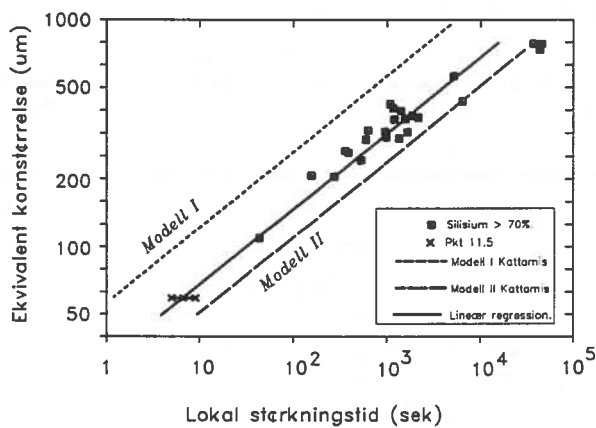
Modell I:

$$d_{FeSi_{2,33}} = 53 \cdot \text{størkningstid}^{1/3} \quad (5.22)$$

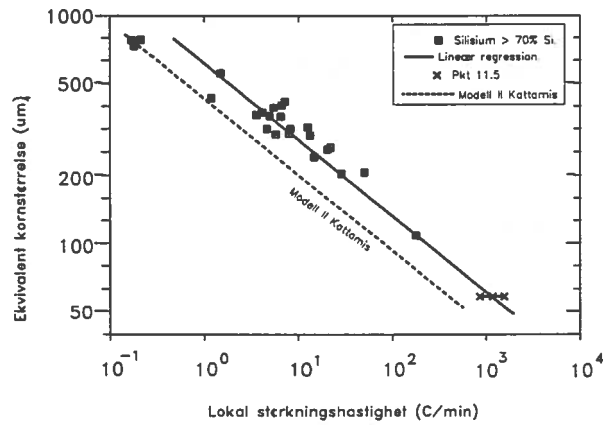
Modell II:

$$d_{FeSi_{2,33}} = 23 \cdot \text{størkningstid}^{1/3} \quad (5.23)$$

Sammenhengen mellom korndiameter og størkningstid for begge modeller er plottet inn på figur 5.11.



Figur 5.11. Ekvivalent korndiameter som funksjon av lokal størkningshastighet.



Figur 5.12. Ekvivalent korndiameter som funksjon av lokal størkningshastighet.

TABELL V.5. Diffusiviteter for silisium i FeSi samt for karbon og hydrogen i stål.

Element	Diffusivitet i væske av:		Benyttet verdi:	Referanse:
Si	Fe 20% Si	Målt	$6.7 \cdot 10^{-9}$	/56/
Si	Si	Beregnet	$4.0 \cdot 10^{-9}$	/58/
C	Stål (1550°C)	Målt	$(18-47) \cdot 10^{-9}$	/56/
H	$6.7 \cdot 10^{-9}$ Stål (1600°C)	Målt	$100 \cdot 10^{-9}$	/56/

I figur 5.11 og 5.12 er målt korntørrelse og beregnet korntørrelse gitt som funksjon av h.h.v størkningstid og størkningshastighet.

Modell I og modell II er vist på figur 5.11. Tilpasningen til de eksperimentelle data er dårligst for modell I, best for modell II. Modell II synes å gi noe for lave korntørrelser i forhold til de eksperimentelle data.

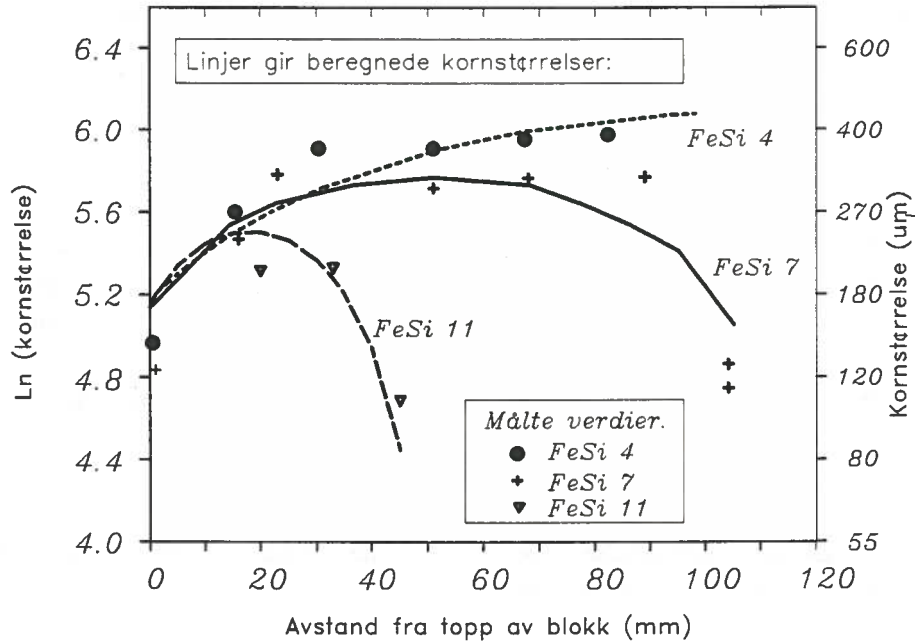
I tabell V.5 er det sammenlignet noen diffusiviteter. Den benyttede diffusiviteten er ikke urimelig sammenlignet med målt egendiffusivitet for silisium. Diffusiviteten er lavere enn interstitiell diffusjon av C og H i stål.

### 5.3.1 Beregnet og målt kornstørrelse gjennom blokk:

Resultatene fra den numeriske beregningen av størkningsforløpet i blokk er benyttet til beregning av kornstørrelse gjennom blokk. For å kunne gi en sammenheng ble det tatt ut beregnet størkningstid i flere posisjoner enn de målte, bl.a temperaturen på begge grenseflatene av blokken. Den eksperimentelle sammenhengen mellom kornstørrelse og lokal størkningstid gitt i ligning 5.16 ble videre brukt for å beregne kornstørrelse gjennom blokken.

Det ble også målt kornstørrelse i noen flere punkter i blokkene enn de posisjoner som lå ved siden av termoelementene.

Beregnete og målte korndiametre er gitt i figur 5.13.



Figur 5.13. Målt og beregnet korndiametre gjennom blokk ved varierende støpehastigheter ved støping i liten finstoffseng (FeSi4), jern-kokille (FeSi 7) og kobber-kokille (FeSi 11).

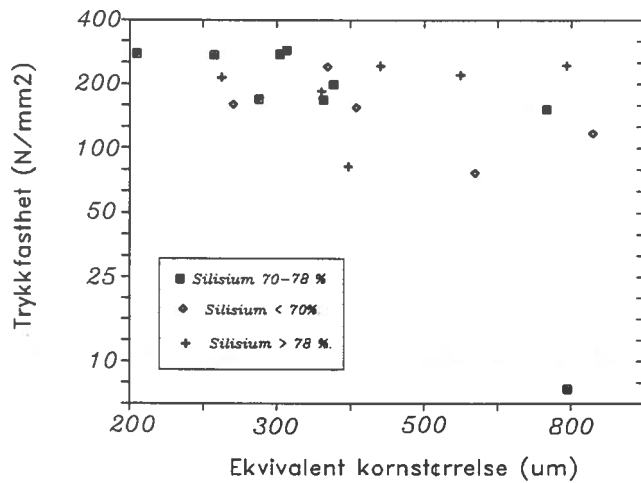
Beregningene gjøres for et endelig antall posisjoner gjennom støpet og det tegnes en kurve mellom disse.

#### 5.4 Styrke hos 75% ferrosilisium:

Som tidligere nevnt er den mest interessante styrkeegenskap for 75% ferrosilisium evnen til *ikke* å danne finstoff, d.v.s materiale med stykkstørrelse < 1-3 mm. Finstoff dannes både ved knusing og ved utrivning ved abrasjon. Som nevnt er det derfor valgt å benytte en knusetest samt en slitasetest (abrasjon).

#### 5.4.1 Trykkstyrke:

Resultatene fra forsøkene med måling av trykkfasthet er vist i tabell V.2. Prøver trykket normalt og parallelt på varmestrømmen ga like resultater. Figur 5.14 viser trykkfasthet som funksjon av ekvivalent kornstørrelse. Resultatene er vist med symboler for forskjelling silisiumsinnhold.

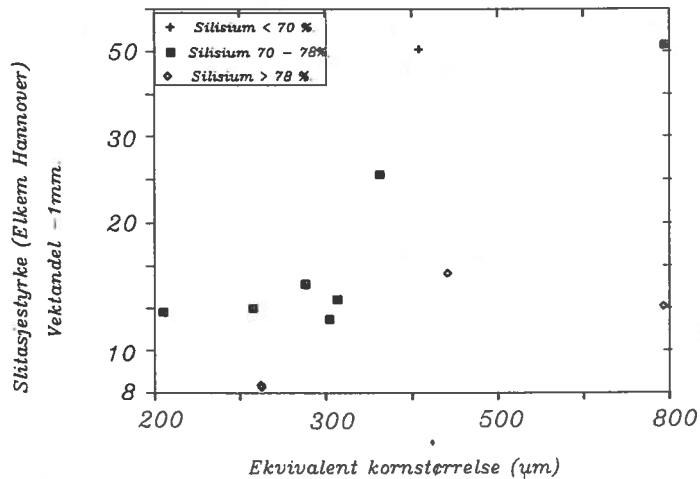


Figur 5.14. Trykkfasthet som funksjon av ekvivalent kornstørrelse.

Figur 5.14 antyder en redusert trykkfasthet ved økende kornstørrelse. Trykkfastheten gir imidlertid ikke markert variasjon med korndiameter, et unntak er trykkfastheten for posisjon 9.5 og 9.6 i forsøk FeSi9. Disse prøvene hadde praktisk talt ingen trykkfasthet.

#### 5.4.2 Abrasjonsstyrke (slitasjemotstand):

Resultatene fra abrasjonstesten er vist i tabell V.2. Figur 5.15 viser sammenhengen mellom slitasjestyrke og kornstørrelse.

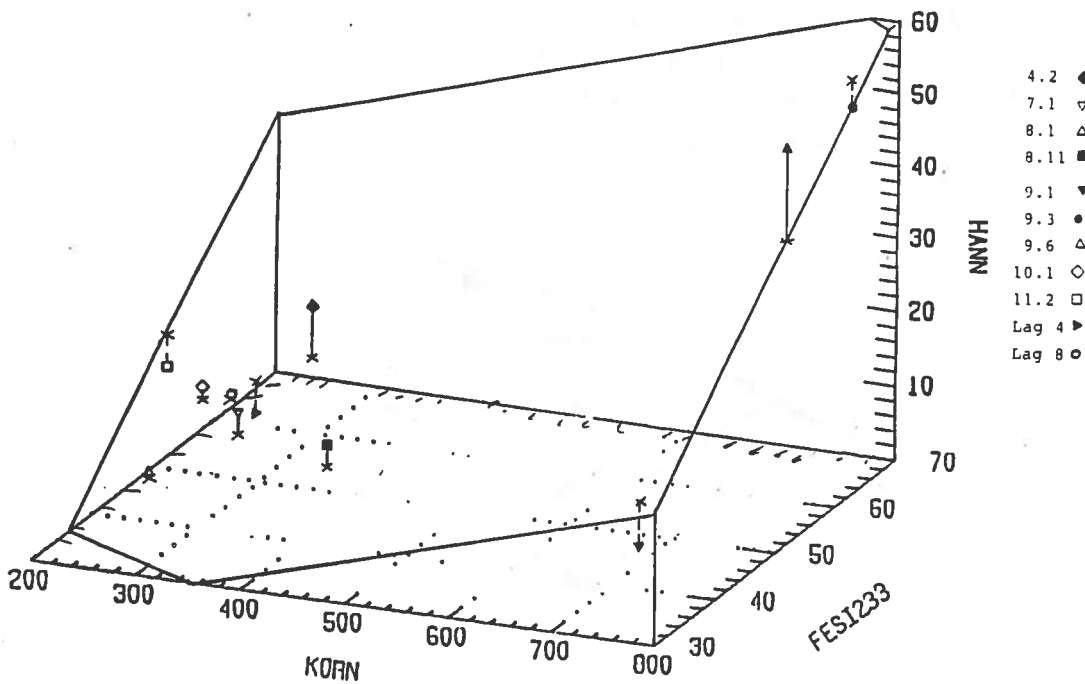


Figur 5.15. Slitasjestyrke (abrasjonsstyrke) som funksjon av ekvivalent kornstørrelse.

På figur 5.15 er resultatene delt i tre områder i.h.t kjemisk analyse, resultater med silisiuminnhold under 70 % Si, mellom 70 og 78 % Si og et resultat over 78 vekt % Si. Analysevariasjonene skyldes segregering og var ikke tilsiktet.

Slitasjestyrken ble undersøkt for å bestemme en mulig sammenheng med alle målte variable. To variable, ekvivalent kornstørrelse og andel  $FeSi_2$ -fase viste å gi klar sammenheng med slitasjestyrke.

Resultatene ga følgende sammenheng mellom slitasjestyrke, ekvivalent kornstørrelse og andel  $\zeta_\alpha$ -fase:



Figur 5.16. Slitasjestykke (abrasjonsstyrke) som funksjon av ekvivalent korndiameter og andel  $\zeta_\alpha$ -fase. Figuren gir forventningsplan for andel  $-1$  mm etter test.

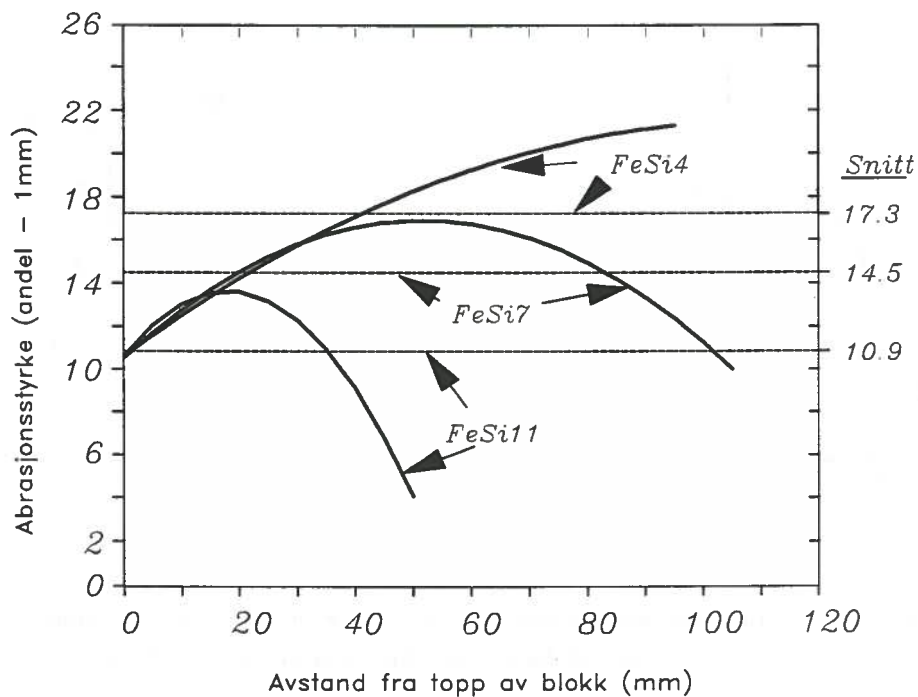
$$\text{Slitasjestykke} = -46.5 + 0.042 \times \text{korndiameter} + 1.06 \times \% \zeta_\alpha \quad (5.24)$$

Slitasjestykken er mengde silisium med stykkstørrelse  $< 1$  mm som er dannet i Elkem Hannover test /55/. Lavere tall indikerer høy slitasjestykke. Ligning 5.24 viser at økende kornstørrelse og økende andel  $\zeta_\alpha$ -fase gir redusert styrke. Tilpasningen for 11 resultater er  $R^2 = 0.91$ . Resultatene er vist på figur 5.16.



#### 5.4.3 Beregnet abrasjonsstyrke (slitasjestyrke) for 75% ferrosilisium:

Ved å benytte beregnede kornstørrelser gitt i figur 5.13, antatt silisiuminnhold på 75% samt ved å benytte ligning 5.24 kan slitasjestyrken gjennom blokkene estimeres. Resultatet av en slik beregning er vist i figur 5.17.



Figur 5.17. Beregnet slitasjestyrke (abrasjonsstyrke) gjennom blokk ved støping i liten finstoffseng (FeSi4), jern-kokille (FeSi 7) og kobber-kokille (FeSi 11).

Figur 5.17 viser beregnet abrasjonsstyrke gjennom blokkene FeSi4, FeSi7 og FeSi11. I tillegg er beregnet gjennomsnitt slitasjestyrke gitt. Figuren illustrerer effekten av tykkelsen i tillegg til betydningen av en kjølede kokille.

## 5.5 Diskusjon

Det synes klart at det eksisterer en sammenheng mellom kornstørrelse og størkningshastighet. Det er tatt utgangspunkt i at kimdannelse ikke er begrensende for antall korn som er dannet.

Metoden for bestemmelse av ekvivalent korndiameter synes å beskrive strukturen bra. Imidlertid har metoden den svakheten at det snittet som blir lagt gjennom det enkelte korn ikke nødvendigvis er lagt gjennom den tykkeste del av kornet. Dette kan bety at kornene er større enn det som målingene viser.

Kattamis modell for å finne sammenhengen mellom kornstørrelse og størkningstid ga rimelig godt samsvar med målte resultat. Sammenhengen mellom kornstørrelse og størkningstid synes å følge en 3'dje rot sammenheng. Usikkerhetene i flere av faktorene for beregning av kornstørrelse ved Kattamis modell er stor. Spesielt gjelder dette diffusiviteten av silisium i FeSi som er målt for 20% FeSi. Dersom den virkelige kornstørrelsen er større enn den målte, vil den målte linjen på figur 5.11 nærme seg modell I. D.v.s. at konsentrasjonen av silisium må vurderes som fri silisium, d.v.s silisium som ikke er i ferd med å posisjoneres i forhold til jern.

Sammenhengen mellom beregnet og målt kornstørrelse i flere blokker synes akseptable. De målte kornstørrelsene har et "flatt" nivå midt inne i blokken. Dette kan skyldes måleunøyaktighet. Det kan se ut til at den beregnede størkningstid på overflate av blokken er noe for lang. Her gir målinger mindre kornstørrelse enn beregnet.

Sammenhengen mellom kornstørrelse, andel  $\zeta_\alpha$ -fase og styrkeegenskaper er gitt. Det er interessant at ikke trykkstyrke varierer vesentlig med kornstørrelsen. Som vist på figur 5.14 gir økende kornstørrelse en reduksjon i trykkstyrken. Trykkstyrken er målt fra 7 til 286 . Imidlertid er det ikke bestemt i hvilken grad avkjøling gjennom område for eutektoid omvandling påvirker trykkstyrken.

Den viktigste styrkeegenskapen, slitasjestyrken, synes å variere sterkt med kornstørrelse og andel  $\zeta_\alpha$ -fase. Målingene her har imidlertid noen svakheter. Resultatene fra støping av stor blokk i forsøk FeSi9 viste tydelig at inne i en blokk kan materialet bli helt ødelagt. Det synes klart at den eutektoide reaksjonen deltrinn I ikke medfører omvandling som antas å avgi energi. Den energien som ble målt (30 kJ/kg) kan derfor skyldes mekanisk arbeid ("selv-knusing"). Denne "selvknusingen" kan bli mer ødeleggende inne i en blokk som er størknet på alle sider. Dette kan forklare ødeleggelsen av blokk i forsøk FeSi9. De store variasjonene i styrke innen samme blokk (fra 12.7% til 51.8% på abrasjons test og fra 7 til 243  $N/mm^2$  på trykktest fra posisjon 9.1 til 9.6) tyder på at kornstørrelse og analyse ikke årsaksforklarer allt. Det ble derfor vurdert om avstand til fri overflate eller tykkelse er en viktig faktor. Det har ikke vært mulig å bestemme denne vurderingen ut fra de målte data, spesielt p.g.a at kornstørrelse og avstand til kjølede flate er koblede via størkningstiden.

Dersom antagelsen om at økt tykkelse gir mulighet for større ødeleggelser ved trinn I av den eutektoide omvandlingen vil den beste støpemetode for å oppnå et sterkt og homogent materiale være støping i tynne lag med kjøling på underside.

Som vist på bilde 3.16.b synes det som om silisium "stopper" sprekker som går gjennom  $\zeta_\alpha$ -fasen. Fra bildene kan det se ut som om silisium har en viss duktilitet og der sprekken går et stykke inn i silisiumkornet før sprekkykkelsen går ned. Dette kan bety at silisium-korn danner en struktur-forsterker. Sammenhengen mellom kornstørrelse, silisium-innhold og styrke kan delvis forklares ut fra betydningen av silisium-kornene i strukturen.

## 6 INDUSTRIELL NYTTEVERDI:

Den industrielle nytteverdi av resultatene kan deles i fire hoveddeler. De tre første punktene er delvis tatt i bruk industrielt.

- **Produktkarakterisering.** Ekvivalent kornstørrelse kan benyttes som et kvalitetetskriterium for ferrosiliumsprodukter. Også beskrivelse av metalliske inneslutninger kan gi en relevant karakterisering av produktet.
- **Forbedring av eksisterende støpeprosesser.** Temperatur-tid resultater samt de termiske data og grensebetingelser er benyttet til beregning av oppvarming og dermed termisk stress for støpekokiller. Vannkjøling er tatt i bruk ved flere smelteverk. Resultatene og muligheter for modellering kan benyttes til å optimalisere størkningsforløpene. Industrielt er resultatene i forsøk FeSi10 (vannkjølt kokille) benyttet til å bestemme et varmeovergangstall for vannkjøling ved bruk av vann/luft-dyse.

Ved å beregne størkningshastighet gjennom en blokk (ved varierende blokktykkelse og kokilletype) kombinert med sammenheng mellom størkningshastighet og styrke kan eksisterende støpeprosesser optimaliseres. Betydningen av å støpe tynne blokker er stor.

- **Oppnå økt innsikt i størkningshastighet i eksisterende prosesser.** Ved å bestemme ekvivalent kornstørrelse i en struktur kan den omtrentlige størkningshastighet bestemmes. Her kan sammenhengen gitt i ligning 5.17 benyttes.

## 7 REFERANSER:

- /1/ JENSEN, B. m.fl.: Forskningsanalyse: Utviklingsmulighete for Norsk Ferrolegeringsindustri *NTNF-prosjekt MB 50.22591*. Kristiansand 26.8.88
- /2/ DAVIES, Victor de Lange.: Støperiteknikk *TAPIR forlag* 1970
- /3/ KUBASCHEWSKI, O.: Referert: THADDEUS, B.M. m.fl.: Binary Alloy Phase Diagram. *Am. Soc. for Metals*, Oct.1986 s 1108.
- /4/ PITON, J. P., FAY, M. F.: Sur Les Changement de Phases des Alliages de Compositions Voisines de  $FeSi_2$ . *Comptes Rendus Academy of Science*, s.514-516 Paris, Feb 19, 1968
- /5/ BOOMGARD, J. van den.: Stability of the high-temperature phase  $FeSi_2$ . *J. Iron and Steel Inst.* p 276-279. April 1972.
- /6/ PRAGMÉN, G.: The Constitution of the Iron-Silicon Alloys. *J. Iron Steel Inst.* 114 1926 s 397-404.
- /7/ SIBORENKO, F.A. m.fl. Sitert av ARONSSON, B.: *Acta Chem Scand.* 14 1960 s 1414-1418
- /8/ HOLDHUS, H. The transformation of the  $\zeta$ -phase in iron-silicon alloys. *J. Iron and Steel Inst.* s.1024-1032 Dec 1962.
- /9/ DeHUFF, J.A.: The Structure of Ferrosilicon. *Electric Furnace Proceedings* s. 167-174 1969
- /10/ DUSAUSOY, Y. m.fl.: Structure Cristalline du Disiliciure de Fer,  $FeSi_2\beta$  *Acta Cryst.* s. 1209-1218 B27 1971
- /11/ ANISDAHL, L. m.fl.: Diffraksjonsundersøkelser av 75wt% ferrosilisium. Delrapport 6 SINTEF rapport STF34 A87078. *NTNF-prosjekt: Struktur og fasthet hos silisiumrike ferrolegeringer.* 1987-06-18.
- /12/ ESPELUND, A.: Om desintegrasjon av teknisk ferrosilisium. *Tidsskriftet Kjemi, Bergv. Metallurgi Bind 27 Nr. 1 30 Jan* s. 13-20 1967
- /13/ Elkem Ferro Alloys. Brosjyre FerroSilicon Products. Elkem Oslo.
- /14/ GEIGER, A.M., FOURIER, D.E.: Transport Phenomena in Metallurgy. Addison-Wesley Publ New York s. 198-206
- /15/ LIANG, H. m.fl. The Solubility of Hydrogen in Molten Iron-Silicon Alloys. *Trans AIME* 1946 vol 167 s 395-402
- /16/ CHRISTENSEN, N., GJERMUNDSSEN, K.: Hydrogen in Ferrosilicon - Analytical Methods and average Hydrogen contents of some commercial Grades. *J.Iron Steel Inst* Nov 1958 s 248-254.

- /17/ GRÅDAHL, S.: Temperaturmåling i smelteindustrien og viderebehandling av måledata på PC. Den 11. konferanse om måleteknikk og kalibrering. NIF-kurs. Sollentuna Sverige 24-26.11.87.
- /18/ CHENEY, W., KINCAID, D.: Numerical mathematics and computing. Brooks/Cole Publishing Company. Sec ed 1985
- /19/ TVEIT, H. mfl.: Størkningsforløp ved utstøping av 75% FeSi i liten finstoff-seng. Delrapport 4 SINTEF rapport STF34 A86136. *NTNF-prosjekt: Struktur og fasthet hos silisiumrike ferrolegeringer.* 1986-12-30.
- /20/ TVEIT, H. mfl.: Størkning av 75% ferrosilisium i støpekarusell. Delrapport 5 SINTEF rapport STF34 A87049. *NTNF-prosjekt: Struktur og fasthet hos silisiumrike ferrolegeringer.* 1987-04-30.
- /21/ TVEIT, H. mfl.: Langsom størkning av 75% ferrosilisium i blokk. Delrapport 7 SINTEF rapport STF34 A87108. *NTNF-prosjekt: Struktur og fasthet hos silisiumrike ferrolegeringer.* 1987-11-18.
- /22/ TVEIT, H. mfl.: Utstøpingsforsøk med 75% ferrosilisium i vannkjølt karusell og kobberkokille. Delrapport 8 SINTEF rapport STF34 A88007. *NTNF-prosjekt: Struktur og fasthet hos silisiumrike ferrolegeringer.* 1988-01-20.
- /23/ Produktkatalog DELAVAN LTD. Widnes, Cheshire, WA8 ORJ, England.
- /24/ ANDERSEN, N. mfl.: Rettet størkning av 75% FeSi. Delrapport 2 SINTEF rapport STF34 A86010. *NTNF-prosjekt: Struktur og fasthet hos silisiumrike ferrolegeringer.* Jan 1986
- /25/ TAKEDA, S., MUTZUZAKI, K.: The Equilibrium Diagram of Fe-Al-Si system. *Tetsu-to-Hagané* 26 1940 s.1-26
- /26/ TURNBULL D. Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals. *J Applied Physics* Vol 21 Oct 1950 s 1022-1028
- /27/ TVEIT, H. mfl.: Struktur og fasthet hos Si og Si-rike ferrolegeringer. Delrapport 9 SINTEF rapport STF34 A88008. *NTNF-prosjekt: Struktur og fasthet hos silisiumrike ferrolegeringer.* 1988-01-20.
- /28/ AUKRUST E. Trends in Steel Developments and Their Impact on Ferroalloy Production. *International Seminar on Refining and Ferro-Alloys.* Trondheim - NORWAY 26-28 Aug 1985
- /29/ FLEMINGS, M.C., NEREO, G.E.: Macrosegregation Part I. *Trans Metallurgical Soc AIME* 239 Sep 1967 s 1449-1461
- /30/ BENNON, W.D., INCROPERA, F.P.: The Evolution of Macrosegregation i Statically Cast Binary Ingots. *Met. Trans* Vol 18B Sep 1987 s 611-614

- /31/ STRANGMAN, T.E., KATTAMIS, T.Z.: Gravity Sgregation During Remelting of Dendritic Alloys. *Met. Trans* Vol 4 sep 1973 s 2219-2221
- /32/ VOLLER, V.: Modelling Solidification Processes. *AIME Proc. Mathematical Modelling of Materials Processing Operations*. Palm Spring Cal Nov/Dec 1987 s 987-1001
- /33/ BECKERMANN, C., VISKANTA, R.: Double-diffusive Convection during Dendritic Solidification of a binary Mixture. *PCH PhysioChem Hydrodyn Pergamom Press* Vol 10 No 2 1988 s 195-213
- /34/ VOLKERT, G.m.fl.: Metallurgie der Ferrolegierungen. *Springer-Verlag Berlin* 1972 s 536
- /35/ SCHEI, A.: International Seminar on Refining and Ferro-Alloys Trondheim - NORWAY Aug. 26-28 1985 s.49-69
- /36/ TUSET, J. Kr.: Principles of Silicon Refining. International Seminar on Refining and Ferro-Alloys Trondheim - NORWAY Aug. 26-28 1985 s.49-69
- /37/ PATANKAR, S.V.: Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. *McGraw-Hill Book Company* New York 1980.
- /38/ LAPIDUS, L., PINDER, P.F.: Numerical Solution of Partial Differential Equations in Science an Engineering *J. Wiley & Sons* New York 1982 kap 2.
- /39/ SZEKELY J., THEMELIS N.J.: Rate Phenomena in Process Metallurgy *Wiley-Interscience* 1971
- /40/ PATRAN P/Thermal Application Module User Manual Version 1.1 F.A.Rockenbach PDA Engineering 2975 Red hill Costa Mesa California 92626 USA Feb 1987
- /41/ RAANESS, O., TVEIT, H.: Varmetoning ved avkjøling og størkning av FeSi-legeringer mellom 56.5 og 100% Si. Intern SINTEF rapport 345109 27.juli 1987
- /42/ KUBASCHEWSKI, O., ALCOCK, C.B.: Metallurgical Thermochemistry Fifth Ed *Pergamon International Library* 1975
- /43/ JANAF Thermochemical Tables Sec.ed. US dep of Commerce. June 1971.
- /44/ ELLIOT, J., GLEISER, M.: Thermochemistry for Steelmaking. *Add.Wesley Publ. Corp.* Vol 1 1960
- /45/ GEL'D, P.V.: Thermal and thermoelectric Properties of Alloys of Silicon with Transition Metals. *Sovjet Physics Techn. Physics* 1957 Vol 2 s.95-99
- /46/ TOULOUKIAN, Y.S. m.fl.: Thermal Conductivity - Metallic Elements and Alloys. *IFI/Plenum* New York 1970

- /47/ KUPROVSKY, B.B., GEL'D, P.V.: from Handbook of Thermophys. Prop. og Solid Materials. *McMillan & Co* New York Vol 2 s.II-1219
- /48/ ELKEM FOU senter. Privat samtale med F. Hagerup-Jensen.
- /49/ BRIMACOMBE, J.K. m.fl.: Continuous Casting Vol II AIME publicaton 1984
- /50/ BAKKEN, J.A.: Metallurgiteknikk I. Kompendium Metallurgisk Institutt. N.T.H. 1986
- /51/ JÜRGENS, W.: Der Wärmeübergang an einer ebenen Wand. Beih. z. Gesundh. Ing, Reihe 1, Nr. 19, Oldenbourg 1924
- /52/ FLEMINGS, M.C.: Solidification Processing *McGraw-Hill Book Company* New York 1974.
- /53/ KATTAMIS, T.Z. m.fl.: Influence of Coarsening on Dendrite Arm Spacing of Aluminium-Copper Alloys. *Trans. Met. Soc. AIME* 249 Oct 1967 s 1504-1511.
- /54/ BOWER, T.F. m.fl.: Measurements of Solute Redistribution in Dendritic Solidification *Trans Metallurgical Soc AIME* Vol 236 May 1966 s 624-634
- /55/ ELKEM STANDARD. Elkem FOU-senter Kristiansand. Norge
- /56/ CALDERON, F.P. m.fl.: Diffusion of Manganese and Silicon in Liquid Iron for the Whole Range of Composition. *Met. Trans.* 2 Dec. 1971 s 3325-3332.
- /57/ DARKEN, L.S., GURRY, R.W.: Physical Chemistry of Metals. *McGRAW-HILL Book Company* 1953 s. 118



## 8 VEDLEGG 1

## "FERRO SILICON CASTING"

— FØLGENDE SYSTEM OG DATABASER ER BENYTTET:

SYSTEM:	DATABASER:	TIDSRUM:
IRS	METADEX	1969-85, 12
	CHEMABS	1967-86, 04

```

? u=
SET ITEMS DESCRIPTION
  1 1815 FERROSILICON
  2 25964 CASTING
  3 9013 SOLIDIFICATION
  4 196 1*(2+3)
  5 138 CAST?(3W)FERRO(W)SILICON
  6 138 CAST?(3W)FERROSILICON
  7 138 5+6
  8 560 CAST?(1W)SILICON
  9 1 SOLIDIFICATION(1W)FERROSILICON
 10 41 SOLIDIFICATION(1W)SILICON
 11 3 FERROSILICON(W)SOLIDIFICATION
 12 82 SILICON(W)SOLIDIFICATION
 13 119 9+10+11+12
 14 8 CASTING(1W)FERROALLOY
 15 0 CASTING(1W)FERRO(W)ALLOY
 16 127 13+14
 17 192 4-16
 18 18 CASTING(1W)FERROSILICON
 19 172 CASTING(1W)SILICON
 20 16 FERROSILICON(W)CASTING

```

```

? p
SET ITEMS DESCRIPTION
 21 215 SILICON(W)CASTING
 22 172 18+19
 23 215 20+21
 24 361 22+23
 25 17819 CAST(W)IRON
 26 1931 CAST(W)STEEL
 27 334 24-(25+26)
 28 330 27-16
? t28/v/1-330

```

Her vises kombinasjon for datasøk for støping av 75% ferrosilisium.

## VEDLEGG 2

TABELL FOR MÅLINGER I FORSØK FESI4 - CASE1.

Pos.nr.	METALL				SENG	
	4.1	4.2	4.3	4.4	Oppe	Nede
Tid (min)	Temp. (°C)					
0	1344	1342	1341	1324	416	523
1	1325	1325	1323	1316	416	523
2	1323	1323	1321	1312	417	523
3	1322	1322	1320	1309	417	523
4	1320	1320	1318	1306	418	522
5	1318	1319	1315	1304	419	522
6	1313	1317	1313	1302	421	522
7	1308	1315	1312	1300	425	522
8	1302	1312	1310	1298	430	522
9	1294	1309	1307	1296	436	521
10	1287	1306	1305	1294	443	521
11	1278	1303	1303	1293	452	521
12	1270	1298	1300	1290	461	521
13	1261	1293	1296	1289	471	521
14	1253	1287	1293	1287	482	520
15	1244	1281	1289	1285	493	520
16	1236	1275	1284	1282	504	520
17	1229	1268	1279	1280	516	520
18	1221	1261	1274	1278	528	520
19	1213	1255	1268	1275	539	520
20	1205	1248	1263	1272	551	520
21	1196	1241	1258	1269	563	520
22	1188	1234	1252	1266	574	520
23	1181	1228	1247	1262	585	521
24	1173	1222	1240	1259	596	521
25	1165	1215	1234	1254	607	521
26	1156	1209	1228	1250	617	522
27	1147	1202	1222	1245	628	523
28	1138	1195	1216	1240	637	523
29	1129	1188	1210	1235	647	524
30	1121	1181	1206	1230	656	525



Målte temperaturer i posisjoner i forsøk FeSi7 - CASE2.

Pos. nr.	METAL			KOKILLE	
	7.1	7.2	7.3	Oppe	Nede
mm fra topp	23	51	68	36	66
Tid (min)	Temp (°C)				
0	1341	1342	1342	175	158
1	1327	1327	1328	258	177
2	1320	1327	1326	330	212
3	1305	1325	1323	372	249
4	1289	1323	1316	397	281
5	1274	1319	1308	413	308
6	1260	1316	1298	427	330
7	1245	1308	1290	439	350
8	1231	1301	1281	449	366
9	1220	1293	1272	460	381
10	1208	1283	1263	469	395
11	1197	1272	1254	478	407
12	1182	1260	1244	487	418
13	1168	1247	1233	496	429
14	1156	1234	1222	504	440
15	1142	1221	1211	513	451
16	1128	1206	1203	521	460
17	1112	1198	1195	529	469
18	1100	1198	1189	536	477
19	1088	1196	1182	542	485
20	1076	1191	1174	549	493
21	1064	1181	1166	555	501
22	1053	1166	1154	561	508
23		1144	1136	566	515
24		1114	1109	571	521
25		1082	1078	576	527
26		1048	1046	580	532
27		1018	1016	583	538
28		989	987	586	542
29		960	958	588	546
30		935	931	589	550

Pos.nr.	7.1	7.2	7.3		
mm fra topp	23	51	68	36	66
Tid (min)	Temp (°C)				
31		915	911	589	553
32		892	890	589	556
33		866	864	589	558
34		843	841	589	559
35		821	820	588	561
36		801	799	587	562
37		783	779	586	562
38		765	760	584	563
39		749	743	583	563
40		732	726	581	563
41		717	711	580	562
42		703	696	578	562
43		690	682	576	561
44		677	669	574	560
45		664	659	572	559
46		652	648	570	558
47		641	637	568	557
48		629	626	566	556
49		619	615	564	554
50		610	605	562	553
51		603	595	559	552
52		595	586	557	550
53		587	577	555	549
54		579	569	553	547
55		571	562	551	546
56		547	558	549	545
57					
58					
59					
60					

Temperatur-tid resultater for forsøk FeSi11 - CASE3:

Pos. nr.	METALL				KOKILLE	
	11.1	11.2	11.3	11.4	Oppe	Nede
Tid (min)	Temp. (°C)					
0	1302	1291	1302	1187	172	113
1	1292	1296	1252	1005	349	314
2	1264	1265	1189	950	424	396
3	1222	1219	1137	917	452	431
4	1193	1190	1101	887	469	452
5	1177	1176	1074	866	485	470
6		1133	1031	833	500	488
7		1068	969	793	514	504
8		1006	914	759	525	516
9		953	867	733	532	525
10		907	826	713	537	531
11		865	793	694	540	535
12		831	764	676	540	536
13		799	740	660	539	536
14		770	716	643	537	534
15					534	532
16					530	528



RETTELSER:

Side	Plass	Står	Skal stå:
1	1. linje	..vært en av viktigste..	..vært en av Norges viktigste..
1	Avsn. 3	..med segregering ble...	...med desintegrering ble...
6	siste linje	$FeSi_{\alpha}$	$\zeta_{\alpha}$
7	1. linje	$FeSi_{\alpha}$	$\zeta_{\alpha}$
10	2. linje	..lavere temperatur..	..lavere enn temperatur..
25	Fig 2.10	Avst pos 7.1 = 33	Avst pos 7.1 = 23
51	2. linje	og 5.4°C pr....	og 6.4°C pr....
74	10.linje	..lineanalyse..	..lineæranalyse...
74	13.linje	topp. Silisium...	bunn. Silisium...
79	1 linje	..I til III knyttet..	..I til III er knyttet..
80-81	fig3.12/3.13	$FeSi_2$ markerer her ikke noen fase, men en Fe-rik rest-smelte med høy tetthet.	
91	siste linje	..temperatur med før..	..temperatur før..
100	lign. (4.12)	skal stå	$\dot{q}_{inn} = (T(1,t) - T(2,t)) \cdot \frac{\lambda}{h} \quad (+.12)$
102	lign. (4.18)	skal stå	$R(1) = 1 + \frac{\rho \lambda^2}{2\lambda(T)} \cdot \frac{\Delta H(T)}{\Delta T} + 4\sigma \epsilon T^3(1,t - \Delta t) \cdot \frac{h}{\lambda(T)} + \alpha_{omg} \frac{h}{\lambda(T)}$
102	lign. (4.20)	skal stå	$T(N,t) = T(N,t - \Delta t) \quad (+.20)$
105	TAB IV.3	kommentar tetthet FeSi	Nøyaktig verdi ref fig 3.2
105	TAB IV.3	Enhet Cp isolerlag	kJ/kg K
108	linje 3	....gravimetrisk størkning	....gravimetrisk segregering
109	kap 4.6.4	$H_{omgivelser}$	$\alpha_{omg}$
118	1. linje	..varierende del tids-lengde..	..varierende tidslengde..
119	Fig 4.18	feil tidsskala	0 til 60 min (som på fig 4.17)
125	linje 15	.. gitt i kap 5.2.3.3.	.. gitt i kap 5.1.3.3.
135	linje 4 nedenfra	2500 r.p.m	2500 r.p.h.
142	TAB V.2.	LST FeSi 9.1	45900
Kap 3 Kap 5	Alle steder	$FeSi_2$	$\zeta_{\alpha}$ . ( $FeSi_2$ forekommer bare i kap. 2.7.2).



$$4\sigma \epsilon T^3(1, t-\Delta t) \cdot T(1, t) - 3\sigma \epsilon T^4(1, t-\Delta t)$$

$$+ \alpha (T(1, t) - T_{\text{omc}}) - (T(1, t) - T(2-t)) \cdot \frac{\lambda}{h}$$

$$= (T(1, t) - T(1, t-\Delta t)) \cdot \frac{h}{2} \cdot \frac{\rho c_p(T)}{\Delta t}$$

$$T(1, t) \cdot \left[ 4\sigma \epsilon T^3(1, t-\Delta t) \cdot \frac{\lambda}{h} - \frac{\lambda}{h} - \frac{h}{2} \frac{\rho c_p(T)}{\Delta t} \right]$$

$$= 3\sigma \epsilon T^4(1, t-\Delta t) + \alpha T_{\text{omc}} - T$$