



تمیزی فولاد عمدتاً توسط وجود آخال های اکسیدی تعیین می شود. رفتار اکسید شدن مجدد فولاد مذاب، بعنوان منبع بالقوه آخال ها قبل از، در طی و پس از عملیات پاتیلی در کارخانه فولاد Sidemar برای سه گرید فولاد بصورت کمی تعیین شد. محاسبه موازنه جرم برای مقایسه ترکیب شیمیائی مورد انتظار و اندازه گیری شده فولاد انجام گرفت. اکسید شدن مجدد کل از واکنش های عناصر محلول محاسبه شد. ناهمسانی در رفتار گریدهای مختلف فولاد مشخص گردید. ترکیبات شیمیائی منتج سرباره ها بصورت محاسبه شده و با ترکیبات شیمیائی اندازه گیری شده مقایسه گردیدند. مقداری از تفاوت های بین ترکیبات محاسبه شده سرباره و مقادیر میانگین اندازه گیری شده تشریح شد. در نهایت، رابطه بین اکسید شدن مجدد و تمیزی داخلی در پایان عملیات پاتیلی توضیح داده می شود.

مقاله

اکسید شدن مجدد در طی عملیات پاتیلی فولاد

ترجمه: محمدحسین نشاطی
شرکت فولاد آلیاژی ایران



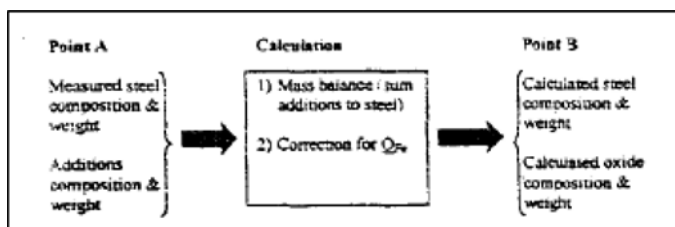
مقدمه

تمیزی داخلی فولاد توسط ترکیب شیمیایی، اندازه، تعداد و توزیع آخال‌های آن تعیین می‌شود [۱]. آخال‌ها بایستی برای اطمینان از قابلیت ریخته‌گری فولاد مذاب به علاوه خواص عملکردی محصول نهائی شدیداً کنترل شوند [۲]. آخال‌ها در طی تخلیه کنورتر [و کوره EAF]، عملیات پاتیلی و ریخته‌گری پیوسته [و شمش ریزی تکباری] تشکیل می‌شوند و می‌توانند اکسید، سولفید و نیتريد باشند. اکسیدها در طی واکنش فلزات محلول فعال و اکسیژن (بصورت محلول در فولاد یا منشاء گرفته از آتمسفر، نسوزها یا سرباره) ایجاد می‌شوند [۳]. فرسایش نسوزها و پخش سرباره هم می‌تواند منجر به منابع آخال‌های جدید شود. اکثر آخال‌های اکسیدی در طی فرآیندهای اکسیژن زدائی و اکسید شدن مجدد پس از آن تشکیل می‌گردند. فرآوری فولاد مذاب شامل اقداماتی است که آخال‌ها را به سرباره منتقل می‌کند، از قبیل همزنی مذاب در پاتیل با گاز آرگون و کنترل الگوی جریان مذاب در تاندیش [۴]. بنابراین، ترکیب شیمیایی سرباره‌های پاتیل، تاندیش و قالب بایستی برای جذب و حل آخال‌ها بهینه شوند، گرچه مصالحه‌ای با وظایف دیگر سرباره نیز ضروری

است [۵].

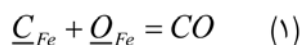
از تشکیل اکسیدهای جدید بایستی اجتناب شود زیرا به داخل مذاب فولاد کشیده شدن این ذرات تمیزی را مختل می‌سازد. از این رو فولاد تا حد کفایت ممکن، مثلاً توسط پوشش جریان فولاد از پاتیل به تاندیش و از تاندیش به قالب با استفاده از نازل‌هایی از مواد نسوز پایدار و بکارگیری سرباره‌های کم مقدار $FeO+MnO$ محافظت می‌شود [۶].

تحقیق حاضر اکسید شدن مجدد فولاد در بین پایان عملیات کنورتر و پایان ریخته‌گری پیوسته را توسط محاسبه موازنه جرم بصورت کمی بیان می‌کند. ترکیب شیمیایی محاسبه شده فولاد با ترکیب اندازه‌گیری شده مقایسه می‌شود. تفاوت‌ها به اکسید شدن مجدد عناصر محلول یا به تجزیه ترکیبات سرباره نسبت داده می‌شوند. مسیرهای فرآیندی مختلف گریدهای فولاد مسبب تغییرات رفتار اکسید شدن مجدد می‌باشند مورد بررسی قرار گرفتند. ارتباط بین اکسید شدن مجدد و تمیزی داخلی (بصورت اندازه‌گیری اکسیژن کل) بررسی شد. این محاسبات می‌تواند به پیشنهادهایی برای بهبود بهره‌وری فرآیند و تمیزی فولاد منتج شود.



شکل ۱- ارائه شماتیک محاسبه موازنه جرم بین دو نقطه A و B

۲- یک تصحیح برای تغییر در انجام می‌شود چون شامل اکسیژن زدائی بجای اکسید شدن مجدد می‌شود و محاسبه موازنه جرم نیز این را در نظر نمی‌گیرد. برای هر گریدهای فولاد تعیین شد که کدام واکنش تعادلی در طی فرآیند را مشخص می‌کند. در هر نقطه، تصحیح بر اساس ترکیب شیمیایی محاسبه شده فولاد و دما در نقطه B می‌باشد. پس از مرحله کنورتر تعادل C-O:



مقدار \underline{O}_{Fe} را برای همه انواع فولاد تعیین می‌کند. معلومات دمای فولاد و کربن محتوی برای محاسبه اکسیژن محلول کافی است [7]. این مورد برای گریدهای LCAK و Ti-ULC پس از تخلیه کنورتر نیز وجود دارد. در طی تخلیه فولاد LCAK, Si, Mn, در چنان مقادیر زیادی اضافه می‌شوند که بر \underline{O}_{Fe} تاثیر می‌گذارند. با استفاده از نرم افزار ترمودینامیکی FactSage [7] مشخص شد که رابطه زیر:

متدولوژی سه گریدهای فولاد بررسی شدند: فولاد کم کربن آرام شده با آلومینیم (LCAK)، فولاد کم کربن آرام شده با سیلیسیم آلومینیم (LC-Ti) و فولاد خیلی کم کربن آلیاژ شده با تیتانیوم (Ti-ULC). چهار نقطه زمانی در فرآیند در نظر گرفته شد: پس از عملیات کنورتر، پس از تخلیه کنورتر، پس از عملیات پاتیلی و پس از ریخته‌گری پیوسته. اگر ترکیب شیمیایی و وزن فولاد در نقطه A معلوم باشد و اگر افزودنی‌ها (ترکیب شیمیایی و وزن) پس از این نقطه نیز معلوم باشد، ترکیب شیمیایی و وزن فولاد در نقطه بعدی B را می‌توان محاسبه نمود (شکل ۱ را ببینید). این کار در دو مرحله صورت می‌گیرد:

۱- محاسبه موازنه جرم توسط جمع کردن افزودنی‌ها به فولاد شروع می‌شود. اطلاع از وزن و ترکیب شیمیایی فولاد در یک نقطه معین فرآیند و وزن و ترکیب شیمیایی افزودنی‌های انجام شده بعد از آن ضروری است. این محاسبه برای ۶۳ ذوب از هر یک از سه گریدهای فولاد مورد بررسی انجام شد.

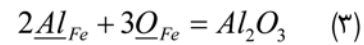


$$\underline{O}_{Fe} = 1874 + 0.112\underline{C}_{Fe} - 0.0063\underline{Mn}_{Fe} - 0.0225\underline{Si}_{Fe} + 0.2782T \quad (۲)$$

اگر غلظت محاسبه شده کمتر از مقدار اندازه گیری شده باشد، برای توجیه این تفاوت باید یک ترکیب در فولاد حل شده باشد. تصور می شود که برعکس واکنش های (۹) - (۳) رخ می دهد و برای کربن، حلالیت عنصر فرض می شود. تشکیل یا تجزیه اکسیدهای کمپلکس امکان پذیر است. این واکنش ها را می توان بصورت ترکیب خطی (۷) - (۳) نوشت. همه واکنش ها شامل تبادل اکسیژن می باشند. اگر واکنش های (۱) و (۹) - (۳) رخ دهند، اکسیژن در فولاد واکنش می کند. اما، بمنظور برابر کردن \underline{O}_{Fe} محاسبه شده و اندازه گیری شده اکسیژن محلول قبلا تصحیح شد. بنابراین، منشاء اکسیژن واکنش کننده باید از محیط فولاد باشد. این فرآیند اکسید شدن مجدد فولاد است و می تواند بصورت مقدار اکسیژن بر هر عنصر مورد نظر بیان شود (شکل ۲). اگر واکنش ها برعکس رخ دهند (۳) - (۹)، اکسیژن برای فولاد تامین می شود، که تصور می شود از سرباره اکسیدکننده منشاء بگیرد. از طرفی این مقدار اضافی \underline{O}_{Fe} باید واکنش کند و بخشی از اکسید شدن مجدد را تشکیل می دهد. نتایج محاسبات که بصورت مقادیر اکسید شدن مجدد عناصر مجزا، مقدار کل اکسید شدن مجدد، کسر اکسید شدن مجدد به علت سرباره و ترکیب شیمیائی سرباره تشکیل شده بین دو نقطه زمانی ارائه شده اند. اکسید شدن مجدد بر حسب مول اکسیژن بر هر عنصر بیان می شود. آن را با استفاده از واکنش های (۱) و (۹) - (۳) می توان بدست آورد و نیز امکان مقایسه مقادیر اکسید شدن مجدد بر هر عنصر را فراهم می کند. اگر مقدار منفی باشد، اکسید شدن مجدد عنصر رخ می دهد. مقدار مثبت تجزیه یک ترکیب اکسیدی را نشان می دهد.

بالاخره، ارتباط بین مقدار اکسید شدن مجدد و تمیزی داخلی فولاد در پایان عملیات پاتیلی مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی برای برخی از ذوب های اضافی که برای آنها اکسیژن کل (Otot) نیز با استفاده از نمونه TOS اندازه گیری شد صورت گرفت: Otot یک اندازه از مقدار اکسیژن محتوی در آخال ها، که عموما ذرات آلومینا هستند می باشد. در کل، داده ها برای تعداد ۲۷ ذوب فولاد LCAK، ۷ ذوب فولاد LCSAK و ۱۸ ذوب فولاد Ti-ULC در این محاسبات مورد استفاده قرار گرفتند.

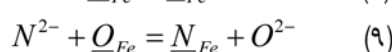
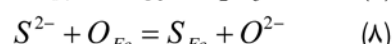
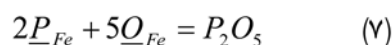
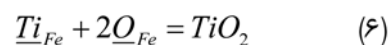
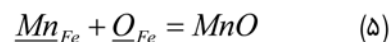
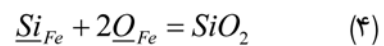
(\underline{Si}_{Fe} , \underline{Mn}_{Fe} , \underline{C}_{Fe}) بر حسب ppm و T بر حسب °C) برآورد خوبی از \underline{O}_{Fe} می دهد. پس از متالورژی پاتیلی و پس از ریخته گری پیوسته، \underline{O}_{Fe} توسط واکنش Al-O تعیین می شود:

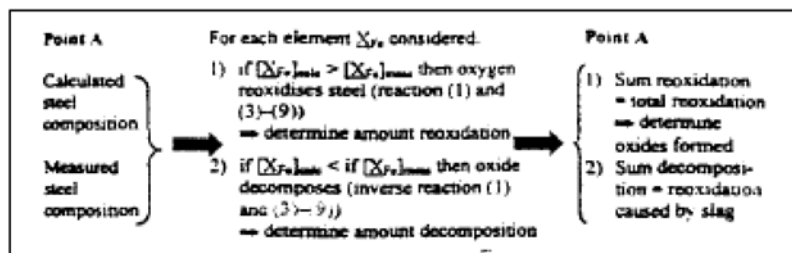


اگر \underline{O}_{Fe} کاهش پیدا کند، ترکیبات اکسیدی تشکیل می شوند. بطور کلی، فرض شد که پایدارترین اکسید تشکیل می شود تا وقتی که یا \underline{O}_{Fe} نهائی فرا برسد یا عنصر واکنش کننده تمام شود.

در مورد دومی پایدارترین اکسید بعدی تشکیل می گردد و این روش تکرار می شود تا \underline{O}_{Fe} نهائی فرا برسد. ترتیب اکسید شدن با استفاده از FactSage کنترل شد. روش برای گرید LCSAK قدری متفاوت بود: تشکیل همزمان \underline{SiO}_2 و \underline{MnO} فرض شد. نسبت $\underline{SiO}_2 / \underline{MnO}$ توسط محاسبات FactSage تایید شد. ترکیب شیمیائی و وزن سرباره از تشکیل اکسیدها علاوه بر آهنک و بوکسیت اضافه شده در شروع عملیات پاتیلی محاسبه شدند (شکل ۱).

این روش محاسبه ترکیب شیمیائی فولاد را پیش بینی می کند اگر هیچ واکنشی متقابلی با محیط رخ ندهد. ترکیب شیمیائی فولاد نیز در هر نقطه برای همه ذوب های مورد بررسی اندازه گیری شد. این کار امکان مقایسه ترکیب شیمیائی اندازه گیری شده و محاسبه شده فولاد را فراهم می کند. اگر غلظت محاسبه شده بیشتر از مقدار اندازه گیری شده باشد، در واقع مقداری از عنصر برای تشکیل اکسیدی که از فولاد زدوده شده واکنش کرده است. برای S و N، واکنش های تبدیلی^۲ با سرباره در نظر گرفته شد. اکسید شدن Fe لحاظ نشد زیرا یک عنصر محلول نیست. واکنش های در نظر گرفته شده (۱) و (۳) هستند و





شکل ۲- تعیین اکسیدشدن مجدد و ترکیب در نقطه A

نتایج

واکنش های بین پایان عملیات کنورتر و پایان تخلیه کنورتر

مقادیر متوسط اکسید شدن مجدد در طی تخلیه کنورتر در جدول ۱ ارائه شده است. به نظر می رسد اکسید شدن مجدد کل با افزودنی های انجام شده ارتباط داشته باشد. FeSi و FeMn اضافه شده به گریدهای LCSAK و LCAK بصورت جزئی اکسید می شوند. تلفات Mn_{Fe} و Si_{Fe} برای گریدهای LCSAK خیلی بیشتر است. گریدهای Ti-ULC عمدتاً تلفات کربن را نشان می دهند. تجزیه ترکیبات سرباره کنورتر محدود است. مقداری نیتروژن توسط فولاد جذب می شود. این احتمالاً بیشتر بعلت تماس با هوا می باشد. فقط فولاد LCSAK سفر را از سرباره احیا می کند. بدلیل آرام کردن^۳ جزئی Mn و Si، اکتیویته اکسیژن فولاد LCSAK برای احیاء P_2O_5 در سرباره بقدر کافی کم است.

روابط بین اکسید شدن مجدد عناصر مورد بررسی قرار گرفت. گریدهای LCAK هیچ رابطه واضحی را نشان نمی دهند. برای گریدهای LCSAK مشخص شد که بین مقادیر اکسید شدن مجدد (مول های اکسیژن بر هر عنصر) Si و Mn رابطه زیر برقرار است:

جدول ۱- اکسید شدن مجدد متوسط فولاد در طی تخلیه کنورتر (*)

Steel	Reoxidation of elements, mole O								Reoxidation, mole O	
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Total	Slag
LCAK	-202	-423	-859	53	-2	0	76	1	-1486	130
LCSAK	-1052	-6253	-5587	462	32	0	128	8	-12892	627
Ti-ULC	-1557	5	-845	-16	4	0	58	1	-2418	68

(*) مقادیر منفی وقوع اکسید شدن مجدد را نشان می دهد؛ مقادیر مثبت تجزیه یک جزء اکسیدی را نشان می دهد.

(۱۰)
 $reoxide. Si_{Fe} = 1.22 reoxide. Mn_{Fe} + 556$
 با $r^2 = 0.46$. علاوه بر این، گریدهای فولاد LCSAK اکسید شدن کل حدود ۵ بار بیشتر از گریدهای LCAK و Ti-ULC را نشان می دهند. از آنجا که C_{Fe} و O_{Fe} در کنورتر فولاد در حال تعادل هستند، آنها با کربنی که در طی تخلیه اضافه شود واکنش می کنند. این مورد برای برخی از ذوب های Ti-ULC وجود دارد. C افزوده O_{Fe} (اکسیژن زدائی فولاد) را تصحیح کرده و با اکسیژن واکنش می کند (اکسید شدن مجدد فولاد). واکنش بین مقدار اضافه شده (kg) C و مجموع اکسید شدن مجدد و تصحیح O_{Fe} در شکل ۳ نشان داده شده است ($r^2 = 0.71$).

قبل از آرام کردن با Al رخ می دهد منطقی است. اکسیدهای تشکیل شده در این مدت توسط سرباره گیری فولاد حذف می شوند و بنابراین فولاد آرام شده امکان احیاء اکسیدهای سیلیسیم و منگنز را ندارد. اکسید شدن مجدد آلومینیم فولاد LCSAK حدود سه برابر کمتر از فولاد های LCAK و Ti-ULC است. این نشان می دهد که واکنش ها با محیط پس از اکسیژن زدائی با آلومینیم، برای مثال بدلیل تفاوت در ترکیب شیمیائی سرباره پاتیل کند می شوند. اکسید شدن مجدد گریدهای Ti-ULC قدری بیشتر از مقدار سایر گریدهای فولاد است. گاززدائی، با استفاده از گاززدای RH، قبل از آرام کردن با آلومینیم انجام می شود. این کار باعث اکسید شدن مجدد C_{Fe} و Mn_{Fe} می گردد. پس از آرام کردن، اکسید شدن مجدد Al_{Fe} و Mn_{Fe} رخ می دهد.

جذب عناصر از سرباره پاتیل محدود می شود. این موضوع بایستی در نظر گرفته شود زیرا اکثرا اکسیدهای پایدار به سرباره مصنوعی پاتیل اضافه می شوند. اکسیدهای ناپایدار ممکن است توسط فولاد آرام شده با Al احیا شوند. برای مثال، اگر MnO و SiO_2 که در طی تخلیه تشکیل می شوند، همراه با سرباره پاتیل منتقل شوند می توانند احیا گردند. بدلیل سرباره گیری پاتیل این موضوع مشاهده نمی شود.

تجزیه P_2O_5 برای گریدهای LCSAK نیز قابل توجه است. از طرفی واکنش متقابل بین سرباره کنورتر باقیمانده غنی از P_2O_5 و فولاد آرام شده جزئی LCSAK رخ می دهد. این همچنین نشانه ای است از اینکه فولاد LCSAK در زمان بین پایان تخلیه کنورتر و آرام کردن فولاد با سرباره واکنش می کند.

(۱۱)

$reoxide.+ corr. Q_{Fe} = -67.72 added C - 1535.3$
سرباره تشکیل شده در همه موارد یک سرباره $MnO-SiO_2$ است گرچه نسبت MnO/SiO_2 (wt-%) تغییر می کند: حدود $75/20$ برای فولادهای LCAK، $90/2$ برای Ti-ULC و $40/60$ برای LCSAK. مقدار سرباره به مقدار قابل توجهی تغییر می کند: در حدود $100 kg$ برای گریدهای LCAK و Ti-ULC و حدود 1 تن برای گریدهای LCSAK. مقدار زیاد سرباره برای گریدهای LCSAK از مقدار بیشتر اکسید شدن مجدد و کاهش شدیدتر Q_{Fe} آنها ناشی می شود. پس از تخلیه کنورتر، سرباره گیری صورت می گیرد. این سرباره با سرباره مصنوعی پاتیل شامل آهنک و بوکسیت جایگزین می شود.

واکنش های بین زمان پایان تخلیه کنورتر و پایان متالورژی پاتیلی

مقادیر میانگین اکسید شدن مجدد در طی عملیات متالورژی پاتیلی در جدول ۲ ارائه شده اند. اکسید شدن مجدد Al_{Fe} برای گریدهای LCAK قابل ملاحظه است. واکنش سایر عناصر محلول مهم نیست. مقدار کلی اکسید شدن مجدد گریدهای LCSAK تقریباً مشابه گریدهای LCAK می باشد. برای این گریدهای فولاد، اکسید شدن مجدد Si_{Fe} خیلی بیشتر از اکسید شدن مجدد Al_{Fe} اهمیت دارد. اکسید شدن مجدد Mn_{Fe} نیز زیادتر است. اما، پس از اکسیژن زدائی فولاد با آلومینیم، تشکیل Al_2O_3 بدلیل اکسید شدن مجدد در مقایسه با تشکیل SiO_2 و MnO خیلی مطلوب تر است. بنابراین فرض اینکه اکسید شدن مجدد Si_{Fe} و Mn_{Fe}

جدول ۲- اکسید شدن مجدد متوسط فولاد در طی عملیات متالورژی پاتیلی

Steel	Reoxidation of elements, mole O								Reoxidation, mole O	
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Total	Slag
LCAK	-162	126	-167	56	-19	-9246	15	15	-9594	212
LCSAK	797	-6781	-941	418	-18	-3225	100	3±	-11055	1349
Ti-ULC	-1423	103	-1247	1	3	-82*6	90	-998	-12995	186

همه گریدهای فولادی ارتباط خوبی را بین اکسید شدن Al_{Fe} و مقدار اضافه شده Al نشان می‌دهند. در عمل، Al_{Fe} برای هر ذوب در پایان عملیات پاتیلی به دقت تنظیم می‌شود و بنابر این اکسید شدن Al همیشه جبران می‌شود. به نظر می‌رسد رابطه بین اکسید شدن مجدد Si_{Fe} و Mn_{Fe} (مول O)

(۱۲)

$$reoxide. Si_{Fe} = 1.28 reoxide. Mn_{Fe} - 5554$$

برای گریدهای LCSAK حفظ شود ($r^2 = 0.42$). این موضوع پیشنهاد می‌کند که اکسید شدن Mn و Si بین زمان تخلیه کنورتر و آرام کردن Al انجام می‌شود.

جدول ۳- ترکیب و مقدار سرباره تشکیل شده محاسباتی در طی عملیات متالورژی پاتیلی

Steel	Slag composition, wt-%								Weight, kg
	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	SO ₂	FeO	
LCAK	46.74	51.04	1.00	0.27	0.53	0.25	0.07	0.06	1296
LCSAK	34.71	30.51	4.93	28.86	0.48	0.03	0.06	0.21	1410
Ti-ULC*	48.36	37.55	7.07	0.04	0.60	0.20	0.02	0.06	1246

* TiO₂ = 6.10 wt-%.

گیری شده، بخصوص برای فولاد Ti-ULC خیلی بیشتر است.

واکنش‌های بین زمان پایان عملیات پاتیلی و پایان ریخته‌گری پیوسته

مقادیر متوسط اکسید شدن مجدد در طی ریخته‌گری پیوسته در جدول ۵ ارائه شده‌اند. Al_{Fe} برای همه گریدهای فولادی مورد بررسی و Ti_{Fe} برای گریدهای Ti-ULC مجدداً اکسید می‌شوند. این عناصر پایدارترین اکسیدها را تشکیل می‌دهند. آنها در آغاز مجدداً اکسید می‌شوند و چنانکه توسط افزودن سایر عناصر مشاهده شد قابلیت تجزیه کردن ترکیبات ناپایدار سرباره را دارند.

ترکیب شیمیایی و وزن محاسبه شده سرباره پاتیل در جدول ۳ ارائه شده‌اند. مقدار سرباره همیشه بیش از ۱ تن است. سرباره‌ها عمدتاً شامل CaO و Al_2O_3 می‌باشند، گرچه مقدار SiO_2 برای فولادهای LCSAK زیاد است. این تفاوت قابل توجه است اگر مقادیر محاسبه شده در جدول ۳ با ترکیبات سرباره پاتیل اندازه‌گیری شده در جدول ۴ مقایسه شوند. در فولاد LCSAK، Si_{Fe} و Mn_{Fe} احتمالاً در طی سرباره‌گیری فولاد مجدداً اکسید می‌شوند. اکسید آنها از سطح پاتیل برداشته می‌شود. مقداری FeO در سرباره محاسبه شده مشاهده می‌شود. این از افزودنی‌های اکسیدی که سرباره پاتیل را می‌سازند نشأت می‌گیرد. FeO ایجاد شده در طی سرباره‌گیری پاتیل و گاززدائی توسط محاسبات قابل تعیین نیست. FeO اندازه

جدول ۴- ترکیب متوسط اندازه‌گیری شده سرباره پاتیل در پایان عملیات پاتیلی

Steel	Slag composition, wt-%								
	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	SO ₂	FeO	TiO ₂
LCAK	46.3	42.8	2.3	2.6	2	0.0	0.0	3.8	0.1
LCSAK	46.1	38.1	1	9.9	2.3	0.0	0.0	1.5	1
Ti-ULC	36.5	40.5	4	2.9	2.3	0.0	0.0	9.1	0.8

جدول ۵- مقدار متوسط اکسید شدن مجدد عناصر بین پایان عملیات پاتیلی و پایان ریخته‌گری

Steel	Reoxidation of elements, mole O								Reoxidation, mole O	
	C	S	Mn	P	S	Al	N	Ti	Total	Slag
LCAK	631	439	76	104	40	-907	35	-1	-906	1324
LCSAK	559	302	142	141	37	-652	49	3	-652	1233
Ti-ULC	333	587	11	110	15	-1500	11	-424	-1924	1167



LCSAK نشان می دهد. انحرافات Otot می تواند ناشی از رفتار اکسید شدن مجدد متفاوت گریدهای فولاد باشد. هیچ رابطه ای بین مقدار کلی اکسید شدن مجدد در طی عملیات متالورژی پاتیلی و تمیزی داخلی را نمی توان استنتاج کرد. آلومینا ترکیب اصلی آخال ها می باشد و بنابراین Otot را تعیین می کند. در نتیجه، همبستگی بین اکسید شدن مجدد Al_{Fe} و تمیزی داخلی را می توان انتظار داشت (شکل ۵). اگر تمام گریدهای فولاد با هم مورد بررسی قرار گیرند، ارتباط بین اکسید شدن مجدد Al و Otot قدری منفی و از نظر آماری قابل توجه است. این را می توان انتظار داشت بعلاوه اینکه فولاد با کمترین Otot (LCSAK) کمترین اکسید شدن مجدد Al محاسبه شده را نشان می دهد. اما، اگر گریدهای فولاد بصورت جداگانه بررسی شوند، این رابطه را نمی توان مشاهده نمود. این نشان می دهد که تنها اکسید شدن مجدد نیست که ممکن است بر تمیزی داخلی تاثیر بگذارد.

بحث

اکسید شدن مجدد جنبه مهمی از فولادسازی است. این واکنش سبب اتلاف عناصر آلیاژی شده و منبع تخریب تمیزی داخلی است. هدف این کار بررسی واکنش های اکسید شدن مجدد در فولاد و نتایج آنها برای تمیزی فولاد بود.

هرچه مقدار افزوده شده Si بیشتر باشد، مقدار اکسید مجدد شده بیشتر است. در گریدهای Ti-ULC، مقدار C_{Fe} مقدار O_{Fe} را پس از کنورتر تعیین می کند. اگر C در طی تخلیه اضافه شود، برای رسیدن اکسیژن محلول جدید با O_{Fe} واکنش می کند. مقدار کل اکسید شدن مجدد برای گریدهای LCSAK نسبت به سایر انواع فولاد به میزان قابل توجهی بیشتر است. این نشان می دهد که تشکیل سیلیکا $[SiO_2]$ و سیلیکات های منگنز خیلی آسان تر از تشکیل CO و MnO است.

جذب C در نتیجه تماس با پودر قالب حاوی کربن یک استثنا است. کربن به آسانی در آهن حل می شود. بنابراین، تجزیه متقابل C ناپیوستگی در اکسید شدن مجدد کل توسط سربراره در نظر گرفته شود. جذب سیلیسیم می تواند به تماس با سربراره تاندیش غنی از SiO_2 نسبت داده شود. مقدار بیشتر اکسید شدن مجدد گریدهای Ti-ULC را می توان توسط تماس آنها با سربراره پاتیل خیلی اکسید کننده توضیح داد.

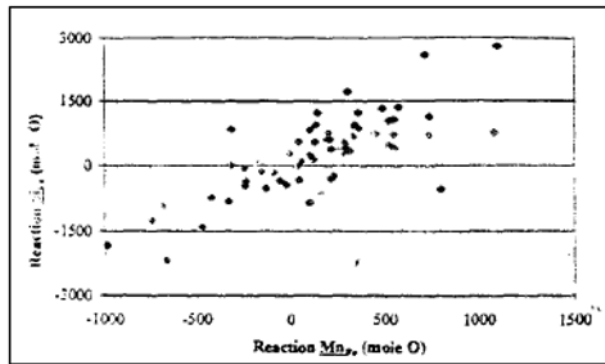
هیچ رابطه ای بین مقدار محتوی عنصر محلول و اکسید شدن مجدد آن بدست نیامد. اما، برای گریدهای فولاد LCSAK، یک رابطه بین واکنش Si و Mn (مول O) مشاهده شد (شکل ۴)

$$reoxide. Si_{Fe} = 1.68 reoxide. Mn_{Fe} - 63 \quad (13)$$

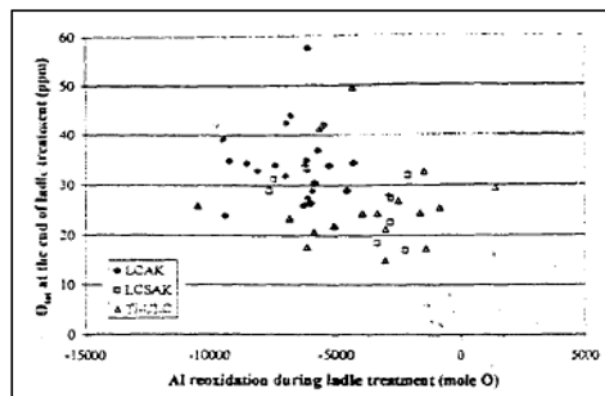
با $r^2 = 0.60$ که بدان معنی است که Si_{Fe} و Mn_{Fe} به یک طریق واکنش می کنند. بعلاوه اینکه Si_{Fe} و Mn_{Fe} در اکثر موارد از سربراره احیاء شدند و بدلیل اینکه Al در فولاد وجود دارد، شیب رابطه آنها (بیان شده در (۱۳)) از (۱۰) و (۱۲) متفاوت است.

رابطه با تمیزی داخلی

Otot در پایان عملیات پاتیلی فولادهای LCAK و LCSAK تفاوت آماری قابل توجهی را در حدود ۳۵ppm برای فولاد LCAK و حدود ۲۵ppm برای فولاد مقدار O_{Fe} توسط تعادل ترمودینامیکی تعیین می شود. هر گونه تامین اکسیژن برای فولاد با عناصری که O_{Fe} را تعیین می کنند واکنش خواهد کرد. این موضوع توسط محاسبات در کل فرآیند نشان داده شد. در طی تخلیه ذوب های LCAK، Mn با اکسیژن از آتمسفر یا از سربراره کنورتر واکنش می کند. سیلیسیم، که در مقادیر کمتری اضافه می شود، تقریباً بطور کامل مجدداً اکسید می شود. ارتباط مشاهده شده بین اکسید شدن مجدد Si و Mn در ذوب های LCSAK، برای گریدهای LCAK قابل توجه نمی باشد. احتمالاً مقدار Si_{Fe} برای تشکیل سیلیکات های منگنز با Mn_{Fe} خیلی کم است. برای ذوب های LCSAK، Si، که قویترین اکسیژن زدا در این نقطه است، بصورت منفرد مجدداً اکسید می شود. اگر Si_{Fe} بقدر کافی کم باشد، Si و Mn برای تشکیل ترکیبات سیلیکات منگنز واکنش می کنند.



شکل ۴- واکنش Si_{Fe} و Mn_{Fe} بین پایان عملیات پاتیلی و پایان ریخته گری فولاد LCSAK.



شکل ۵- رابطه بین اکسید شدن مجدد Al در طی عملیات پاتیلی و Otot در پایان عملیات پاتیلی

باقی می ماند. سیلیکات های منگنز به مقدار جزئی سرباره گیری می شوند. بنابراین، مقادیر اندازه گیری شده SiO_2 و MnO خیلی کمتر از مقادیر محاسبه شده می باشند. پس از اکسیژن زدائی با Al ، فولاد توانائی احیاء کامل MnO و SiO_2 را از سرباره ندارد. در فولاد Ti-ULC، تعادل C-O (۱) به تنظیم O_{Fe} پس از گاززدائی تخصیص می یابد. اندازه گیری شد که فولاد حاوی بیش از ۱۰۰ ppm از O_{Fe} پس از گاززدائی است. بنابراین اکسیژن زدائی نهائی توسط (۱) بدست نمی آید گرچه طبق محاسبات انجام شده باور این بود که بدست می آید. این دلالت می کند بر اینکه اکسید شدن مجدد کربن در عمل بیشتر است، در حالی که اکسید شدن مجدد Al قدری کمتر از مقدار محاسبه شده است. اکسید شدن مجدد Al عامل برزگترین بخش از اکسید شدن مجدد فولاد Ti-ULC است. اکسید شدن مجدد C_{Fe} و Mn_{Fe} در طی فرآیند گاززدائی انجام می شود. یک مقدار

در پایان عملیات پاتیلی، O_{Fe} توسط Al_{Fe} تعیین می شود. آلومینیم قویترین اکسیژن زدای موجود در فولادهاست. هر اکسید شدن مجدد منتج به واکنش با Al_{Fe} می شود. همچنین انتظار می رود که Al قادر به احیاء چند جزء ناپایدار سرباره همچون MnO باشد. اکسید شدن مجدد فولاد LCAK از این رفتار پیش بینی شده پیروی می کند. اما، هیچ جزئی از سرباره احیا نمی شود. گریدهای LCSAK اکسید شدن مجدد قوی Mn_{Fe} و Si_{Fe} را نشان می دهند و ارتباط بین اکسید شدن مجدد Mn و Si در طی تخلیه کنورتر ملاحظه شد. اکسید شدن مجدد Al_{Fe} در مقایسه با فولاد LCAK خیلی کمتر است. مقادیر محاسبه شده MnO و SiO_2 در مقایسه با مقادیر اندازه گیری شده خیلی بالاست. احیاء P_2O_5 منشاء گرفته از سرباره کنورتر باقیمانده در پاتیل، نشان می دهد که فولاد LCSAK همچون زمان تخلیه کنورتر در واکنش با سرباره



اشباع مورد نیاز برای تشکیل آخال های آلومینای درشت تر مقدار کمتری است. این آخال های درشت تر به سهولت بیشتری از فولاد مذاب حذف می شوند. دلیل دوم برای تمیزی بهتر فولادهای LCSAK می تواند خواص بهتر سرباره پاتیل آنها باشد. مقدار کمتر اکسید شدن مجدد Al نشان می دهد که فولاد LCSAK به گونه متفاوتی با محیط خود واکنش می کند. مهمترین واکنش ها برای تمیزی در سطح تماس فولاد / سرباره انجام می شوند. وجود مقدار زیادی سیلیکا (SiO_2) و مقدار کمی FeO می تواند خواص سرباره پاتیل را به مقدار قابل توجهی تغییر دهد. FeO کمتر در سرباره احتمالاً ناشی از احیاء سطح غنی از FeO فولاد پس از سرباره گیری توسط Si_{Fe} و Mn_{Fe} می باشد. این موضوع مقدار SiO_2 و MnO سرباره را افزایش می دهد. این تغییر ترکیب می تواند عامل تغییر خواص سرباره به سمت جذب بهتر آخال، مثلاً توسط اثر آن بر ویسکوزیته و خواص سطحی سرباره باشد.

محاسبات نشان می دهد که تفاوت مسیر فرآیندی سبب رفتار مختلف فولاد می شود. افزودن $FeSi$ و $FeMn$ زیاد در طی تخلیه کنورتر مزیت هائی دارد: می تواند برای تمیزی داخلی مفید باشد و تلفات Al در طی عملیات پاتیلی را کاهش دهد. از طرفی، اکسید شدن مجدد Si و Mn اساساً وجود دارد و P ، یک عنصر نامطلوب از سرباره پاتیل احیا می شود. تغییرات در مسیر فرآیندی نیز می تواند در نظر گرفته شود. سرباره مصنوعی پاتیل شامل افزودنی های اکسیدی و اجزائی است که از فولاد جذب می کند. یک امکان اکسیژن زدائی لایه اکسیدی بالای فولاد قبل از تشکیل سرباره مصنوعی است. روش عملیات مورد استفاده برای فولادهای LCSAK نشان می دهد که این روش فولادسازها را قادر به کاهش FeO سرباره پاتیل به دلیل واکنش متقابل با فولاد می سازد. سرباره پاتیل عمدتاً حاوی CaO و Al_2O_3 است. هر دو جزء به بالای فولاد LCSAK اضافه می شوند. اما Al_2O_3 در سرباره پاتیل فولادهای LCSAK و $Ti-ULC$ ، بطور کلی از اکسیژن زدائی نشات می گیرد. بنابراین، آهک جامد بایستی ذرات جامد آلومینا را جذب کند و با آنها برای تشکیل سرباره مایع واکنش کند. تا زمانی که سرباره سیال نباشد نمی تواند فولاد را از اکسید شدن مجدد محافظت کند و برای جذب آخال مناسب نیست. این موضوع

تفاوت مهم بین ترکیب سرباره پاتیل محاسبه شده و اندازه گیری شده فولادهای $Ti-ULC$ مقدار FeO محتوی آنها است. این مقدار بدلیل فرآیند گاززدائی بالاست (حدود ۱۰٪ وزنی)، اما در محاسبات قابل لحاظ نیست. در همه سرباره های پاتیل مقداری MgO از مواد نسوز حل می شود. این مقدار نیز توسط این محاسبات قابل پیش بینی نیست.

انتظار بر این است که اکسید شدن مجدد بتواند به آسانی در طی ریخته گری پیوسته، مثلاً توسط اشکال در گازبندی نازل غوطه ور یا وقوع پدیده های ناپایدار همچون پر کردن یک تاندیش جدید انجام شود. آنها اغلب بعنوان منابع اکسید شدن مجدد زیاد و تخریب کننده تمیزی داخلی لحاظ می شوند. اکسید شدن مجدد آلومینیم مهمترین واکنش اکسید شدن مجدد است. برخی از اجزاء سرباره، مثلاً MnO و SiO_2 احیا می شوند. آنها هنوز در ادامه روند ثابت فولاد LCSAK واکنش می کنند. این نشان می دهد که آنها به سادگی کربن حل نمی شوند. حلالیت C مطابق است با حدود ۱۰ ppm جذب کربن در فولاد $Ti-ULC$. این یک افزایش قابل توجه برای این گرید فولاد است.

اگر اکسید شدن مجدد سبب تشکیل ناخالصی های جدید شود، در صورت کشیده شده به داخل فولاد اثر قابل توجهی بر تمیزی فولاد وارد می کنند. اگر اکسید شدن مجدد در سطح تماس فولاد/ سرباره رخ دهد، به احتمال خیلی زیاد ذرات بلافاصله توسط سرباره جذب می شوند. آنگاه هیچ اثر قابل تشخیصی بر $Otot$ ندارند. رابطه واضحی بین $Otot$ و اکسید شدن مجدد کل یا اکسید شدن مجدد Al نمی توان یافت. بنابراین، اکسید شدن مجدد Al کمتر تنها دلیل $Otot$ بهتر فولاد LCSAK نیست.

دو دلیل برای تمیزی بهتر گریدهای LCSAK در پایان عملیات پاتیلی می توان طرح کرد. اول وجود سیلیکات های منگنز در فولاد LCSAK پس از تخلیه کنورتر است. آنها احتمالاً به میزان زیادی در طی سرباره گیری پاتیل حذف می شوند. اما، هنوز در طی سرباره گیری تشکیل می شوند و احتمال زیادی دارد که مقداری از آنها هنوز قبل از اکسیژن زدائی Al در فولاد موجود باشند. این موضوع توسط اندازه گیری ترکیب آخال قبل از اکسیژن زدائی تایید شد. Al_{Fe} این آخال ها را احیا خواهد کرد. بنابراین، سیلیکات های منگنز بعنوان جوانه زا برای ذرات Al_2O_3 عمل می کنند. فوق

همچنین می تواند دلیلی برای تلفات Al بیشتر گریدهای LCSAK و Ti-ULC در مقایسه با گریدهای LCSAK باشد. بنابراین، یک اصلاح فرآیند حیاتی می تواند اضافه کردن آهنک و بوکسیت به همه گریدهای فولاد مورد بررسی بلافاصله در اولین فرصت ممکن پس از سرباره گیری پاتیل باشد.

نتیجه گیری

محاسبه موازنه جرم برای بررسی رفتار اکسید شدن مجدد سه گرید فولاد انجام شد. تفاوت های بین ترکیبات شیمیایی محاسبه شده و اندازه گیری شده فولاد به اکسید شدن مجدد نسبت داده شد. فولادهای کم کربن آرام شده با آلومینیم (LCAK) اکسید شدن مجدد کمتری را در طی تخلیه کنورتر نشان می دهند در جایی که C_{Fe} و Mn_{Fe} یا Al_{Fe} اکسیژن محلول را تنظیم می کنند. پس از سرباره گیری سرباره کنورتر، احتمالاً سرباره مصنوعی برای جلوگیری از اکسید شدن مجدد اولیه بقدر کافی سیال نیست. این سبب تلفات زیاد Al در طی عملیات پاتیلی می شود. پس از عملیات پاتیلی، Al_{Fe} اجزاء سرباره را احیا می کند. فولادهای کم کربن آرام شده با سیلیسیم آلومینیم (LCSAK) در طی تخلیه کنورتر به شدت اکسید مجدد می

مراجع:

شوند. بدلیل این فرآیند مقادیر زیادی سیلیکا و سیلیکات های منگنز تشکیل می گردد و در طی سرباره گیری پاتیل این روند ادامه می یابد. سرباره پاتیل مصنوعی در ابتدا سیال است زیرا حاوی آهنک و بوکسیت می باشد. این سیالیت از اکسید شدن مجدد اولیه فولاد در طی عملیات پاتیلی که توسط FeO کم سرباره پاتیل پشتیبانی می شود جلوگیری می کند. پس از عملیات پاتیلی، رفتار تقریباً شبیه گریدهای LCSAK است. افزودن کربن میزان اکسید شدن مجدد فولادهای خیلی کم کربن آلیاژ شده با تیتانیوم (Ti-ULC) را در طی تخلیه کنورتر تعیین می کند، اما این میزان همانند فولادهای LCSAK کاملاً کم است. این روند در طی سرباره گیری فولاد ادامه می یابد. گرچه FeO سرباره پاتیل کاملاً زیاد است، اکسید شدن مجدد Al در طی عملیات پاتیلی با گریدهای LCSAK قابل مقایسه است. پس از عملیات پاتیلی، اکسید شدن مجدد Al بیشتر است، که نشان می دهد $FeOx$ محتوی می تواند مهم باشد. یک رابطه واضح بین اکسید شدن مجدد و تمیزی داخلی نمی توان برقرار کرد. O_{tot} کمتر فولادهای LCSAK می تواند ناشی از وجود سیلیکات های منگنز پس از تخلیه کنورتر یا توسط خواص بهتر سرباره پاتیل آن باشد.

- 1- P. V. RIBOUD and C. GATELLIER: Ironmaking Steelmaking. 1985,12. 79.
- 2- H. SUIITO and R. INOUE: ISIJ Int., 1996, 36. 528.
- 3- F. RAKOSKI: Stahl Eisen. 1994, 114, 71.
- 4- S. SRIDHAR and A. W. CRAMB: Proc, 'Mills symposium', London,UK. Aug. 2002. Carnegie Mellon University (USA)/Imperial College (UK), 93.
- 5- T. GLADNAN: Ironmaking Steelmaking. 1992, 19.457.
- 6- D. MU and L. HOLAPPA: Scaninject VI. 6th Int. Conf on 'Refining processes', Lulea, Sweden. 1992, MEFOS., 265.
- 7- [http:// www.factsage.com](http://www.factsage.com).