

1.

Úvod, historie výroby železa, tavicí agregáty ve slévárnách oceli, organizace tavíren

► 1.1 ÚVOD

Výroba oceli se vyvíjela po staletí a získané empirické poznatky byly předávány z generace na generaci. Teprve koncem 19. století se objevují první pokusy použít vědecké poznatky pro zdokonalení ocelářských pochodů. V této souvislosti lze vzpomenout Thomase, který pochopil vliv fosforu na vlastnosti oceli a řešil odfosfoření jako chemickou reakci mezi kyselými oxidy fosforu a zásaditým oxidem vápenatým. V první polovině minulého století byly formulovány fyzikálně chemické základy výroby oceli. Výroba oceli tím přestala být závislá na empirii a je vybudována na vědeckých základech. V česky psané odborné literatuře shrnul tyto poznatky prof. T. Myslivec v knize Fyzikálně chemické základy ocelářství [1], která se stala učebnicí pro několik generací českých a slovenských metalurgů.

U dnešních metalurgů se neočekává znalost zděděných technologií, ale schopnost tvůrčím způsobem využívat fyzikálně chemické zákonitosti výroby oceli a jejich aplikace do výroby. Na druhé straně nedostává obecná matematická formulace přírodních zákonů, pokud chybí schopnost jejich použití v praxi.

Tato publikace je určena studentům vysokých škol slévárenské specializace, případně i jiných specializací, kde se přednáší metalurgie oceli. Autoři doufají, že kniha bude sloužit i jako pomůcka odborníkům v praxi. Studium předpokládá základní znalosti z fyzikální chemie. Publikace je zaměřena na technologie a zařízení používané v podmínkách výroby oceli ve slévárnách, které se v současné době významně liší od podmínek výroby oceli ve velkých hutních závodech.

Až do šedesátých let minulého století byly ve slévárnách oceli a hutních závodech pro výrobu oceli na odlitky i k odlévání ingotů používány podobné technologie a podobná zařízení. V posledních desetiletích byly zavedeny do velkých hutních podniků technologie zvyšující výrazně výrobnost jednotlivých agregátů. Jeden kyslíkový konvertor nebo vysoce intenzifikovaná oblouková pec spolupracující se zařízením sekundární metalurgie produkuje dnes tolik oceli jako dříve celá ocelárna, a to v jakosti dříve nedosažitelné. Vysoké investiční náklady na taková zařízení kryje vysoká produktivita hutní ocelárny.

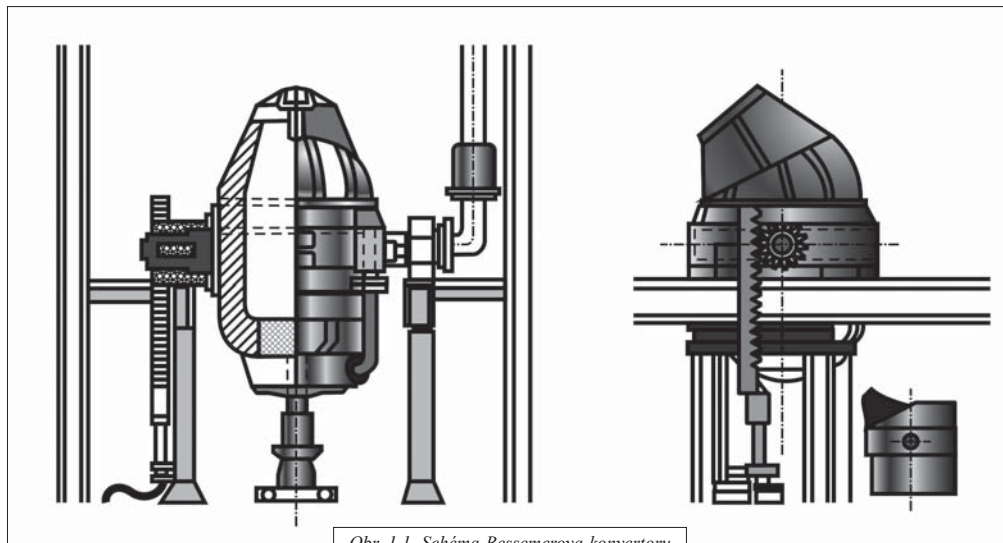
Výroba ocelových odlitků v posledních desetiletích stagnuje. Tavicí kapacita v jedné slévárně oceli činí dnes obvykle desítky tisíc tun (i méně), v hutní ocelárně miliony tun. Denní odběr tekutého kovu v hutních ocelárnách je plynulý, ve slévárnách kolísá podle vyráběného sortimentu a tavicí kapacita je dimenzována na předpokládaný největší odběr tekutého kovu daný sortimentem vyráběných odlitků. V hutních ocelárnách se dnes vyrábí ocel v kyslíkových konvertorech a intenzifikovaných elektrických obloukových pecích s následujícím zpracováním oceli na zařízení sekundární metalurgie. Konvertory a obloukové pece slouží pouze jako tavicí zařízení, ve kterém se ocel oduhlíčí, odfosfoří a ohřeje na předepsanou teplotu. Ostatní operace, které jsou důležité pro řízení jakosti oceli, se provádějí v zařízeních sekundární metalurgie.

Světová roční výroba oceli určené ke tváření (plynule odlévané a ingotové oceli) po roce 2000 přesahuje ve světě miliardu tun, roční výroba oceli na odlitky přesahuje pouze cca 6 milionů tun. U nás se před rokem 1989 ročně vyrábělo více než 300 tisíc tun ocelových odlitků. Tehdejší Československo bylo největším výrobcem ocelových odlitků v Evropě. Po roce 1991 klesla jejich výroba na cca třetinu dřívější produkce. I po roce 2000 se pohybuje kolem 100 tisíc tun. V České republice se vyrábí ocelové odlitky ve více než 20 slévárnách (mimo slévárny přesného liti).

Ve slévárnách slouží k výrobě oceli elektrické obloukové a indukční pece. Tavicí kapacita není obvykle plně využívána a komplexní intenzifikační opatření na obloukových pecích jsou k dispozici jen v největších slévárnách. Požadovaná jakost je ve většině případů dosahována v elektrické peci.

Předložená publikace je věnována výrobě oceli s přihlédnutím k podmínkám ve slévárnách oceli. Druhá až čtvrtá kapitola jsou věnovány fyzikálně-chemickým základům ocelářství. Pátá kapitola je věnována

Revoluci v technologii zkujňování přináší Bessemerův vynález konvertoru v roce 1855. Konvertory umožnily výrobu plávkové oceli s denní produktivitou řádově 10^6 kg. Ve Vítkovicích bylo „bessemerování“ zavedeno v květnu roku 1866. Bessemerovy konvertory byly vyzděny kyselou vyzdívkou, a proto neumožňovaly výrobu oceli z rud bohatých na fosfor. Také zpracování železného odpadu v konvertorech bylo jen omezené. Schéma Bessemerova konvertoru je na *obr. 1.1.*



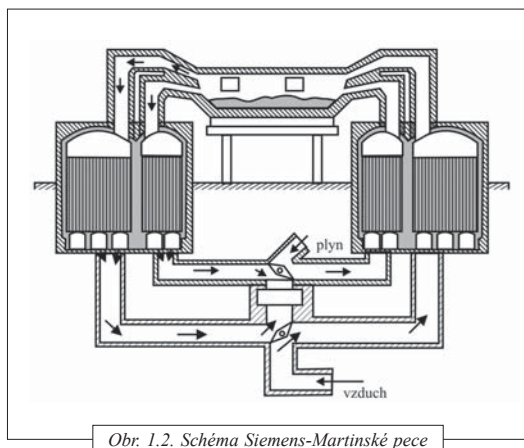
Obr. 1.1. Schéma Bessemerova konvertoru

V roce 1864 jsou uvedeny do provozu první Siemens-Martinské pece, nístějové pece umožňující vyrábět ocel z pevné vsázky. Vysokých teplot plamene se dosahovalo předehřevem vzduchu i topného plynu v regeneračních komorách. Vítkovice zahajují výrobu oceli v těchto pecích v roce 1878. Schéma Siemens-Martinské pece je na *obr. 1.2.*

V roce 1878 patentuje Thomas zásaditou vyzdívkou pro konvertory a zkujňování oceli pod zásaditou struskou na bázi oxidu vápenatého. Následující rok (1879) je „thomasování“ zavedeno v Kladně.

Začátkem 20. století je výroba ušlechtilých ocelí v kelímčích (kelímková ocel) nahrazována výrobou v elektrických pecích. V roce 1902 je uvedena do provozu první oblouková pec (Heroult) a ve stejném roce i první indukční pec (Kjellin). V roce 1908 se zahajuje výroba ušlechtilých ocelí v elektrické Kjellinově peci v Kladně.

V první polovině 20. století dominují ve výrobě oceli Siemens-Martinské pece a konvertory dmýchané vzduchem. Poptávka po ušlechtilých ocelích vedla k rozvoji elektrometalurgie. V roce 1952 je uveden



Obr. 1.2. Schéma Siemens-Martinské pece

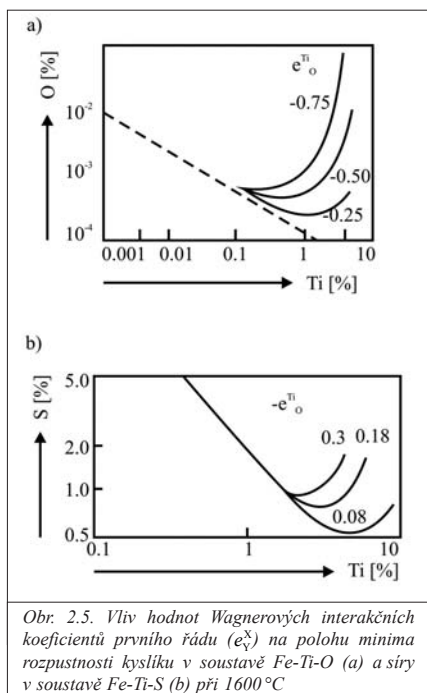
do provozu kyslíkový konvertor dmýchaný horem, tzv. LD pochod. Tím je zahájena výroba oceli pomocí plynného kyslíku (kyslíkových pochodů). V 60. letech se přesunuje vedení některých metalurgických reakcí z pece do pánve a nastává rozvoj sekundární (mimopecní) metalurgie. Podle prognózy pro první desetiletí po roce 2000 bude 50 % oceli vyráběno v kyslíkových konvertorech a 50 % v elektrických obloukových pecích.

Ve slévárnách oceli jsou dnes dominujícími tavicími agregáty elektrické obloukové pece (EOP) a elektrické indukční pece (EIP). Slévárny oceli v ČR používají výhradně EIP kelímkové středofrekvenční.

spojeny zejména se jmény Chipman a Samarin, Žuchovickij, Švarman, Schenck a Steinmetz. Koncem šedesátých let vyjádřili koncentraci prvků v roztoku Banya a Chipman prostřednictvím mřížkového parametru z_x , na kterém je nově zavedený součinitel aktivity Ψ_Y^X koncentračně nezávislý. Použití tohoto nově definovaného součinitele aktivity mělo umožnit vyhnout se stanovování interakčních koeficientů ve zředěných roztocích nebo použití interakčních koeficientů vyšších řádů. Postupně se ukázalo, že zavedení mřížkového parametru nezaručuje v oblasti silně zředěných roztoků koncentrační nezávislost součinitele aktivity Ψ_Y^X . V současnosti je proto nutnost počítat s interakčními koeficienty vyšších řádů podle rovnic (2.30), nebo pro aktivitní koeficient vyjádřený v molárních zlomcích podle rovnice (2.35). Další možnosti je také vyjadřovat koncentrační závislost interakčních koeficientů

$$\ln \gamma_i^j = \varepsilon_i^j \cdot N_j + \rho_i^j \cdot N_j^2 + \tau_i^j \cdot N_j^3 \quad (2.35)$$

2.4.2 SOUČASNÉ PROBLÉMY A VÝZNAM STANOVENÍ INTERAKČNÍCH KOEFICIENTŮ

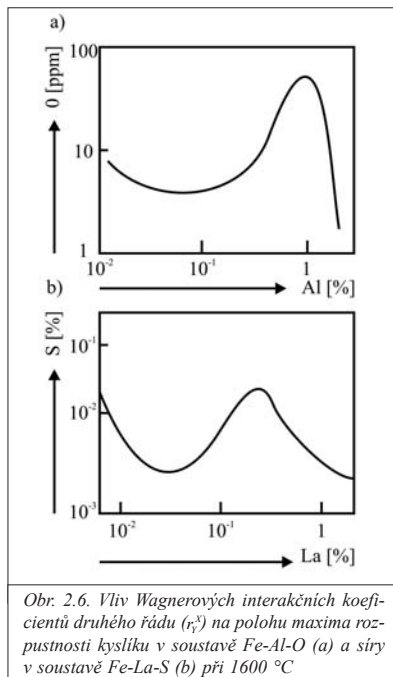


plyvá z obr. 2.5, dochází s rostoucí koncentrací titanu ke snižování v tavenině rozpustného kyslíku a síry. Polohu minima na křivce rozpustnosti je možné odvodit z hodnoty interakčního koeficientu, kdy s rostoucí hodnotou roste i rozpustnost kyslíku nebo síry.

S dalším zvyšováním koncentrace dochází ke zvyšování rozpustnosti, až při určité koncentraci dosáhne na křivce maxima rozpustnosti. Polohu maxima rozpustnosti určuje hodnota interakčního koeficientu druhého řádu (r_Y^X). Pro případ kyslíku je jeho závislost na maximu rozpustnosti v soustavě Fe-Al-O při teplotě 1600 °C znázorněna na obr. 2.6a a pro případ síry je maximum rozpustnosti síry v soustavě Fe-La-S při teplotě 1600 °C uvedeno na obr. 2.6b. Z pohledu dezoxidace (případně odsíření) oceli má největší význam znalost interakčních koeficientů prvního řádu, neboť určují

Problémem zůstává stanovení interakčních koeficientů vyšších řádů umožňujících přesné stanovení průběhu křivek rozpustnosti prvků v roztoku, např. kyslíku, a síry. Hodnota interakčního koeficientu prvního řádu umožňuje stanovit polohu minima rozpustnosti prvku v dané soustavě, zatímco hodnota interakčního koeficientu druhého řádu umožňuje určit polohu maxima na křivce rozpustnosti prvku. Vliv hodnoty interakčního koeficientu prvního řádu e_i^X na polohu minima rozpustnosti kyslíku v soustavě Fe-Ti-O (obr. 2.5a) a minima rozpustnosti síry v soustavě Fe-Ti-S je uveden na obr. 2.5b. Uvedené závislosti jsou platné pro teplotu 1600 °C.

Znalost interakčních koeficientů prvního řádu, respektive minima na křivkách rozpustnosti, umožňuje stanovit a udržovat koncentrace přísadových prvků tak, aby bylo dosaženo minimální koncentrace některých nežádoucích prvků jako např. obsah kyslíku po dezoxidaci oceli hliníkem nebo titámem. Jak vy-



Z předchozího vztahu plyne, že Wagnerův interakční koeficient prvního řádu, který vyjadřuje vliv složky j na složku i , lze stanovit jako parciální derivaci (tj. změnu) parciální molární Gibbsovy energie s koncentrací složky N_j . Z uvedených relací zároveň plyne, že za konstantní teploty a tlaku lze pro interakční koeficient použít též následující vztah

$$\frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial N_j} = \frac{\partial H_i^E}{\partial N_j} - T \frac{\partial \bar{S}_i^E}{\partial N_j} = RT \varepsilon_i^j \quad (3.90)$$

Rovnice (3.90) umožňuje objasnit termodynamickou podstatu interakčního koeficientu, jeho entalpicou a entropickou složku, a v konkrétních případech kapalných a tuhých reálných roztoků podat energetický výklad o této v metalurgii slitin železa významné veličině. Analogickým způsobem je možno objasnit též termodynamický význam a podstatu interakčních koeficientů druhého a koeficientů vyšších řádů (bližší viz kap. 2.4).

Při stanovení závislosti interakčních koeficientů na teplotě lze vycházet z rovnice (3.41) a (3.84). Sloučením obou rovnic se získá vztah (3.91)

$$d\left(\frac{RT \ln a_i}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (3.91)$$

Po úpravě rovnice (3.91) lze vyjádřit závislost aktivity složky „i“ v roztoku na teplotě

$$d(\ln a_i) = -\frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (3.92)$$

Úpravou rovnice (3.92) a dosazením za aktivitu složky „i“ přejde rovnice (3.92) na tvar (3.93)

$$\frac{d(\ln N_i + \ln \gamma_i)}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.93)$$

Při derivaci pro konstantní složení roztoku $N_i = k$ je derivace $d \ln N_i = 0$ a rovnice (3.93) nabývá tvaru

$$\frac{d \ln \gamma_i}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.94)$$

Po dosazení $\ln \gamma_i = \varepsilon_i^i N_i$ udává rovnice (3.95) závislost interakčního součinitele na teplotě

$$\frac{d(\varepsilon_i^i N_i)}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.95)$$

► 3.11 ZÁKLADY KINETIKY METALURGICKÝCH REAKCÍ

V širším slova smyslu pojednává kinetika o rychlosti fyzikálně chemických reakcí. Přitom znalost časového průběhu fyzikálně chemické reakce je potřebná zejména při výzkumu, zavádění a optimalizaci nových metalurgických pochodů, neboť obsahuje též informaci o rychlosti, za kterou se dosahuje rovnovážného, popřípadě kvazirównovážného stavu. Znalost kinetiky metalurgických reakcí, při nichž se velmi často uplatňují reakce fyzikální i chemické, zároveň vytváří možnosti jejich časové predikce. Základní veličinou v kinetice metalurgických reakcí je reakční rychlost. Touto rychlostí se často rozumí počet molů (popřípadě počet atomů) reagující látky nebo počet molů produktu vzniklých za jednotku času v jednotce objemu.

$$\bar{r} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad (3.96)$$

kde V je objem [m^3], Δn značí počet molů reagující látky, nebo produktu [mol], Δt je čas příslušné reakce [s] a \bar{r} je průměrná reakční rychlost, jejíž rozměr a též číselná hodnota jsou odvislé od zvolené soustavy jednotek, přičemž v daném případě je obecný rozměr této rychlosti [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$].

4.

Roztoky kovů, nekovů a plynů v železe, ocelářské strusky

V metalurgické praxi se pracuje s polykomponentními roztoky kovů a strusek. Účelem metalurgických pochodů je měnit chemické složení roztavených kovů s cílem získat požadované chemické složení a požadované vlastnosti. Při těchto reakcích je důležitá role strusek. Reakce probíhají často na mezifázovém rozhraní mezi struskou a kovem a nežádoucí prvky nebo jejich sloučeniny jsou ve strusce absorbovány. Složení kovů a strusek se v metalurgické praxi udává v hmotnostních procentech, pro nízké koncentrace v hmotnostních ppm (part per million), přičemž 1 ppm = 0,0001 %. Roztavené kovy se často nechovají jako ideální roztoky a pro termodynamické výpočty se proto musí místo koncentrací rozpuštěných prvků používat jejich aktivit. Roztoky roztavených kovů a strusek jsou zkoumány na vědeckém základě již od první poloviny minulého století a výsledky zkoumání jsou shrnuty zejména v literatuře [1 až 6].

► 4.1 KYSLÍK V ROZTAVENÉM ŽELEZE

Kyslík je prvek, který se úmyslně přivádí do oceli, aby se odstranily (oxidovaly) některé nežádoucí prvky nebo se snížila jejich koncentrace. Tomuto postupu se říká oxidace. Ve vyrobené oceli na odlitky je naopak nutné následně snížit obsah kyslíku na takovou úroveň, aby při tuhnutí odlitků nedošlo k reakci s uhlíkem za vzniku oxidu uhelnatého. Vzhledem k jeho nepatrné rozpustnosti v roztavené oceli tvoří oxid uhelnatý v odlitcích bubliny, které představují v hotovém odlitku zpravidla již neopravitelnou vadu. Snížení obsahu kyslíku v oceli se obvykle nazývá dezoxidací. K dezoxidaci se používají prvky s vyšší afinitou ke kyslíku, než má železo. Během dezoxidace vznikají oxidy, které jsou v oceli nerozpustné a vyplouvají do strusky. Část oxidů zůstává v oceli jako oxidické vměstky. Přítomnost většího množství oxidických vměstků může být příčinou horších slévárenských vlastností (zabíhavosti), případně zhoršení mechanických a korozních vlastností. Aktivita kyslíku během tuhnutí odlitků ovlivňuje morfologii vměstků (oxidů a sulfidů), a tím i vlastnosti materiálu, zejména houževnatost.

Forma výskytu kyslíku v roztaveném železe byla zkoumána celou řadou autorů. Nejprve se předpokládala výskyt kyslíku v roztaveném železe jako oxid FeO , dále pak výskyt v atomární podobě, aniony O^{2-} až po výskyt ve formě kationtů O^{4+} . V současnosti se jako nejpravděpodobnější forma výskytu kyslíku v roztaveném železe uvažuje kation O^{4+} , nebo pro účely termodynamických výpočtů v atomární podobě.

Kyslík se v železe rozpouští a již při nízkém parciálním tlaku kyslíku dochází k nasycení taveniny kyslíkem. Po nasycení železa kyslíkem se vylučuje na povrchu taveniny oxid železnatý a obsah kyslíku v železe se již dále nezvyšuje a to ani při dalším zvýšení parciálního tlaku kyslíku nad taveninu, viz obr. 4.1. Disociační napětí oxidu železnatého při uvažované teplotě odpovídá parciálnímu tlaku kyslíku v atmosféře obklopující taveninu, při které je železo nasycené kyslíkem. Rozpouštění kyslíku v železe lze popsat rovnicí (4.1)



Rovnovážná konstanta pro rovnici (4.1) je vyjádřena rovnicí (4.2)

$$K = \frac{[\text{O}]}{p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (4.2)$$

Obsah kyslíku v oceli v závislosti na parciálním tlaku kyslíku lze z rovnice (4.2) vyjádřit rovnicí (4.3)

$$[\text{O}] = K' \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}} \quad (4.3)$$

působením dalších složek a chování vodíku tak vykazuje odchylku od Henryho zákona. Pro legované oceli je nutné namísto koncentrací v rovnici (4.10) použít pro vodík Henryho aktivitu, tedy Sievertsův zákon ve tvaru

$$[\%H] = \frac{K_H}{f_H} \cdot \sqrt{p_{H_2}} \quad (4.14)$$

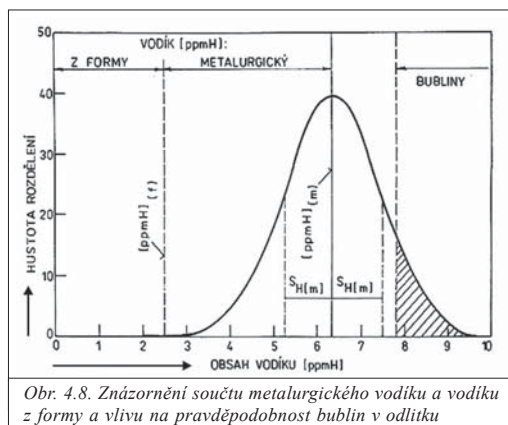
Symbol f_H představuje aktivitní koeficient vodíku v oceli, který lze určit na základě tabelovaných interakčních koeficientů *tab. 4.6*. Výpočet aktivitního koeficientu je – na rozdíl od např. dusíku – usnadněn tím, že pro vodík jsou k dispozici pouze interakční koeficienty prvního řádu.

Ze vztahu (4.14) vyplývá, že s rostoucí hodnotou aktivitního koeficientu f_H klesá za jinak stejných podmínek jeho maximální rovnovážná koncentrace, tj. klesá rozpustnost vodíku v oceli oproti čistému železu, a naopak při poklesu aktivitního koeficientu jeho rozpustnost v oceli roste. Prvky se zápornou hodnotou interakčního koeficientu tedy snižují aktivitu vodíku v roztaveném železe (Sc, Ce, Y, La, Ta, Zr, V), ale zvyšují jeho rozpustnost a naopak. Nejvíce snižují aktivitu vodíku prvky, které tvoří s vodíkem hydridy. Hydridy jsou stabilní jen za teplot pod cca 600 °C. Za vyšších teplot vodík netvoří žádné sloučeniny.

Tab.4.6. Doporučené hodnoty interakčních koeficientů v soustavách Fe-X-H při 1600 °C

X	$e_H^X \cdot 10^4$	X	$e_H^X \cdot 10^4$	X	$e_H^X \cdot 10^4$	X	$e_H^X \cdot 10^4$
Al	130	H	~ 0	Ni	~ 0	Si	270
B	500	Hf	-27	O	57 000	Sn	57
C	640	La	-180	P	110	Ta	-40
Ce	-180	Mn	-14	Pd	62	Ti	-190
Co	18	Mo	29	Rh	80	V	-74
Cr	-20	N		S	80	W	80
Cu	5	Nb	-23	Sb		Y	-260
Ge	110	Na	-196	Sc	-420	Zr	-88

Výsledný obsah vodíku v oceli je dán součtem obsahu vodíku v kovu po odpichu, tzv. metalurgický vodík, a obsahu vodíku, který přechází do kovu z pánve a ze slévárenské formy, viz schematický *obr. 4.8*.



Obr. 4.8. Znáznornění součtu metalurgického vodíku a vodíku z formy a vlivu na pravděpodobnost bublin v odlitku

Z hlediska vzniku bublin v odlitcích se jeví jako kritická hranice obsahu vodíku v ocelích s obsahem uhlíku 0,10 až 0,30 % cca 7 ppm. Při hodnocení kritického obsahu vodíku je však nutné přihlídnout také k pravděpodobnosti rozdělení vodíku v jednotlivých tavbách. Při výrobě oceli na zásaditých elektrických pecích jsou výsledné obsahy vodíku obvykle v intervalu 4 až 6 ppm. Výsledné obsahy vodíku v oceli vyrobené v kyselých indukčních peci se pohybují v intervalu 3,5 až 5 ppm. Nižších obsahů vodíku v oceli lze dosáhnout použitím některých prvků sekundární metalurgie pracujících při sníženém atmosférickém tlaku, např. VD, VOD, VAD, kde je možno dosáhnout obsahů vodíku cca 1-2 ppm.

Pro udávání koncentrace plynů v kovech se používají zejména hmotnostní procenta, nebo $\text{cm}^3/100\text{g}$ kovu, případně ppm ($1 \cdot 10^{-4}\%$). Přepočet těchto jednotek pro vodík nám udává *tab. 4.7*.

Tab. 4.7. Údaje pro přepočet obsahu vodíku

Prvek	$\text{cm}^3/100\text{g}$ kovu	hmot. %	ppm	$\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
H	1	0,000 089 87	0,898	10

Teorie regulárních iontových roztoků

Tato teorie byla rozpracována V. Kožeurovem pro tekuté metalurgické strusky [20]. Kožeurov spatřuje zásadní nedostatek při ocelářských aplikacích Těmkinovy teorie dokonalých iontových roztoků v tom, že se vychází z existence zcela určitých základních strukturních částic strusky, např. iontů (SiO_4^{4-}), (PO_4^{3-}) či (AlO_3^{3-}).

Kožeurov vychází při odvozování termodynamických vlastností strusek z představy, že základními strukturními jednotkami struskových tavenin jsou jen jednoduché ionty. Podle Kožeurova modelu je struska tvořena prostými jednoatomovými kationty: Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , P^{5+} , obklopenými celkovým aniontem kyslíku O^{2-} . Kožeurov předpokládá, obdobně jako Těmkin, pravidelné uspořádání iontů v taveninách, které spočívá v pravidelném střídání kladných či záporných nábojů. Směšovací entropie se proto matematicky vyjadřuje stejným způsobem jako u Těmkina. Avšak směšovací teplo se na rozdíl od Těmkinovy teorie dokonalých iontových roztoků neuvazuje rovné nule, neboť Kožeurov předpokládá rozdílnou povahu vazeb mezi různými kationty a anionty, což se vyjadřuje pomocí koeficientů aktivity.

Ve výpočtech se vychází ze složení strusek v hmotnostních procentech jednotlivých oxidů, které se přepočítávají na počet molů ve 100 g strusky [20].

Celkové množství kationtů pak bude vyjádřeno vztahem

$$\sum n^+ = n_{(\text{FeO})} + n_{(\text{MnO})} + n_{(\text{CaO})} + n_{(\text{MgO})} + n_{(\text{SiO}_2)} + 2n_{(\text{P}_2\text{O}_5)} \quad (4.37)$$

Pro iontový zlomek kationtu „ i “ platí

$$N_{i^+} = \frac{n_{i^+}}{\sum n^+} \quad (4.38)$$

Protože anionty kyslíku jsou jedinými uvažovanými anionty ve strusce, bude jejich aktivita a současně také iontový zlomek roven jedné.

$$a_{\text{O}^{2-}} = N_{\text{O}^{2-}} = 1 \quad (4.39)$$

Počet gram-iontů n_i je roven počtu molů jednotlivých oxidů – s výjimkou $n_{\text{P}^{5+}} = 2n_{(\text{P}_2\text{O}_5)}$ podle reakce $\text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{P}^{5+} + 5\text{O}^{2-}$.

Aktivita libovolného oxidu se vypočítává stejně jako podle teorie strusek dokonalých iontových roztoků, tj. jako součin iontových zlomků kationtu a aniontu kyslíku, avšak s přihlédnutím k příslušnému koeficientu aktivity

$$a_{(\text{FeO})} = N_{\text{Fe}^{2+}} \cdot N_{\text{O}^{2-}} \cdot \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \quad (4.40)$$

V souladu s výše uvedeným pak při respektování $N_{\text{O}^{2-}} = 1$ platí

$$a_{(\text{FeO})} = N_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \quad (4.41)$$

Další vývoj našich představ o struktuře roztavených strusek představují úvahy G. Grigorjana aj. [21] o termodynamické funkci strusky jako fáze s kolektivní elektronovou strukturou, aplikované mimo jiné na výpočet rozdělení prvků mezi kovem a struskou. Praktické zkušenosti dokazují, že pro většinu používaných technologií výroby oceli dovolují existující teoretické představy o iontové struktuře roztavených strusek predikovat výsledky výpočtů s dostatečnou přesností pro praxi.

Uvádějí se však i práce, dokazující, že zejména při obsazích SiO_2 převyšujících 30 až 40 % ve struskách nedávají iontové představy vyhovující interpretaci jejich termodynamických vlastností. Ucelený rozbor těchto představ publikovali Zajcev a Mogutnov [22]. Roztavené strusky jsou v uváděných pracích posuzovány jako asociované roztoky. Strukturními jednotkami pak jsou polymerní seskupení heteromolekulárních komplexů (asociátů) i neasociované molekuly příslušných komponent. Tyto stavební jednotky jsou v dynamické rovnováze, která je v souladu se zákonem aktivních hmot. Charakteristiky uvažovaných reakcí asociace (polymerizace) nejsou závislé na složení soustavy, ve které tyto reakce

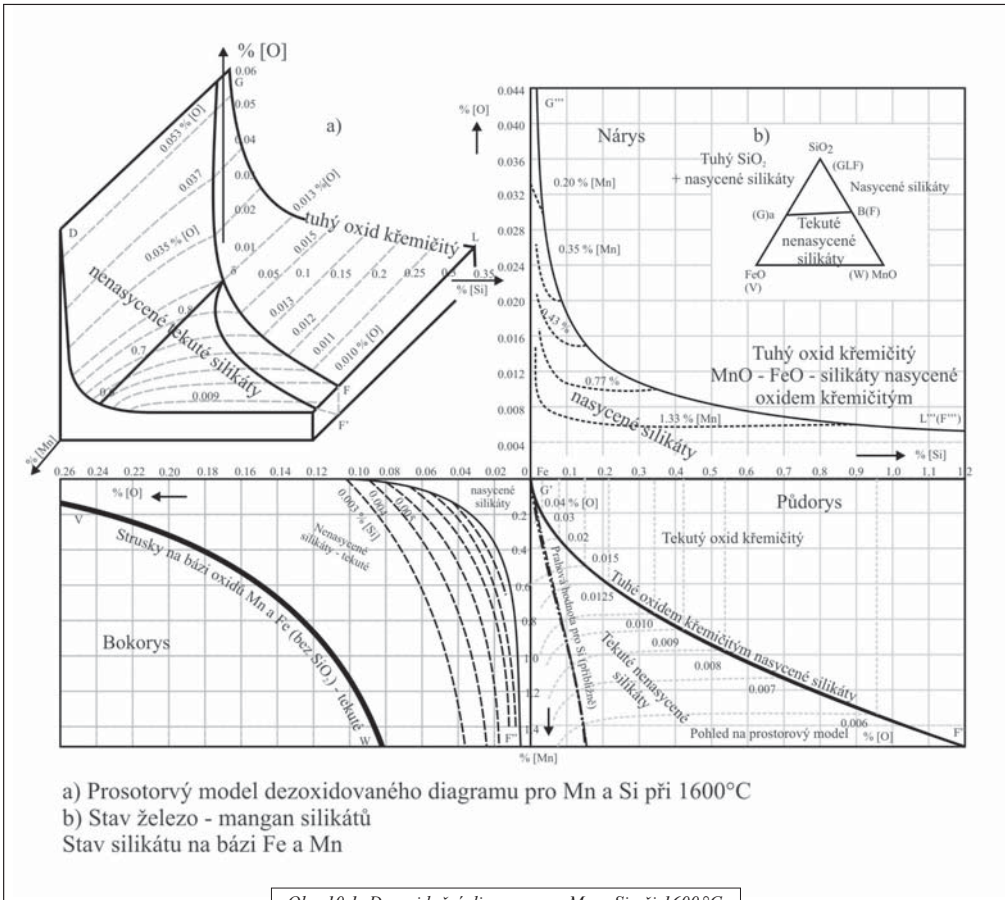
Oxidace manganu v kyselé obloukové peci

Oxidace manganu probíhá v kyselé obloukové peci podle stejných zákonitostí jako v obloukové peci se zásaditou vyzdívkou. Oxid manganatý je považován za zásaditý oxid, jehož aktivita silně závisí na bazicitě strusky, viz *obr. 4.14*. V kyselých struskách je při stejné koncentraci oxidu MnO proto jeho aktivita nižší než ve struskách zásaditých. Aktivitu oxidu manganatého ve strusce je možné stanovit na základě jeho koncentrace (v kyselých struskách s nízkým obsahem Mn cca 15-20 %) a příslušného aktivitního koeficientu γ_{MnO} stanoveného např. s využitím *obr. 4.14*. Reakci manganu se struskou nasycenou oxidem křemičitým lze popsat rovnicí (10.5)



Pro rovnovážnou konstantu rovnice (10.5) byla empiricky stanovena závislost ve tvaru (10.6)

$$\log K = \frac{a_{(\text{MnO})}^2 \cdot [\text{Si}]}{a_{(\text{SiO}_2)} \cdot [\text{Mn}]^2} = -\frac{7100}{T} + 6,92 \quad (10.6)$$

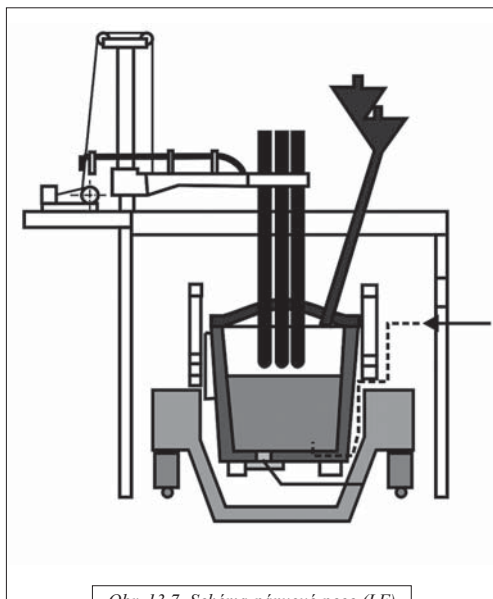


Obsah manganu, který je v rovnováze s oxidem křemičitým, je přímo úměrný druhé odmocnině obsahu křemíku. Podle rovnice (10.6) je rovnovážný obsah manganu v oceli přímo úměrný aktivitě MnO ve strusce a nepřímo úměrný druhé odmocnině aktivity oxidu křemičitého. Podle poměru aktivit oxidu manganatého a druhé odmocniny oxidu křemičitého se upravuje v oceli i rovnovážný obsah

složení a rychlosti tuhnutí nezávisí na způsobu injektáže vápníku, ale jen na jeho obsahu. Při použití plněných profilů jsou menší investiční náklady, vyšší využití vápníku a menší pokles teploty než při zpracování tavby dmýcháním prachových přísad tryskou [16].

▶ 13.3.1.5 PÁNVOVÁ PEC

Často používaným prvkem sekundární metalurgie v ocelárnách je pánvová pec LF (Ladle Furnace). Zavedení ohřevu kovu v pánvi předpokládá plně vytíženou tavírnu s poměrně rovnoměrným odběrem kovu. Bez uvedených opatření lze očekávat po zavedení pánvové pece zvýšení nákladů na výrobu



tekutého kovu. Nejběžnější jsou pánvové pece s přihřevem kovu elektrickým obloukem. Schéma elektrické obloukové třífázové pánvové pece je uvedeno na obr. 13.7. Tento typ pánvové pece se často realizuje rekonstrukcí stávající elektrické obloukové pece [17]. Pro optimální chod pánvové pece je nutné seřadit výkon pecního transformátoru tak, aby rychlost ohřevu taveniny činila cca 5 °C/min. [2]. Pro zajištění teploty a chemické homogenity lázně je během celé úpravy kovu dmýchán inertní plyn (argon, případně i dusík). Dmýchání probíhá zpravidla přes porézní tvárnici umístěnou ve dně rafinační pánve.

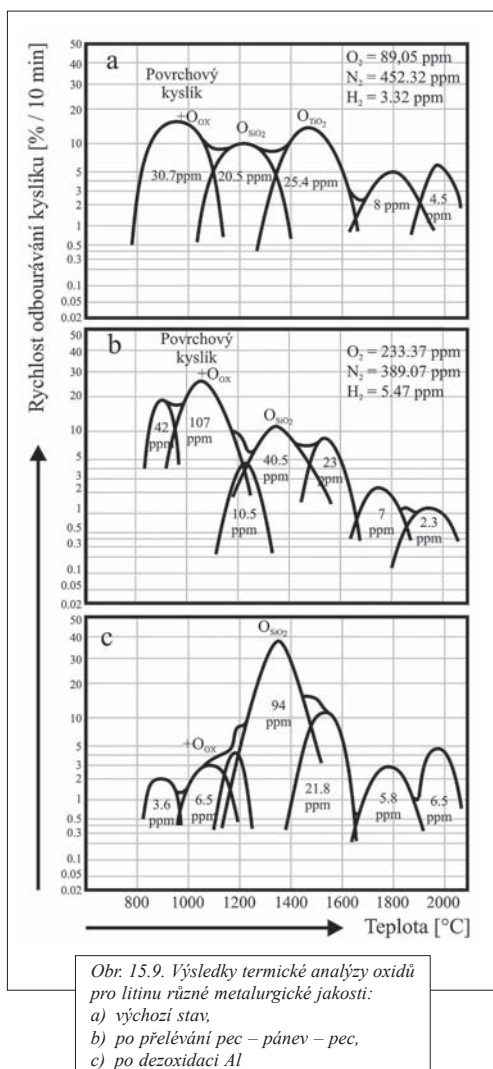
Použití pánvové pece vyžaduje, aby byla pánev osazena šoupátkovým uzávěrem. Ten je před odpichem zasypán, zpravidla chromitovým pískem. Z toho vyplývá, že na začátku lití se při lití odstraňuje zásyp společně s tekutým kovem, a to prolitím nad nádobou na zbytky tekutého kovu. Tato ztráta může činit až 500 kg tekutého kovu. S přihlédnutím k této ztrátě a dalším ztrátám, které vznikají např. v důsledku nemožnosti zcela

uzavřít šoupátkový uzávěr po prvním odlití, vyplývá, že pánvová pec je výhodná pouze při odlévání odlitků těžších než cca 0,5 až 1 tuna [2].

Pánvová pec slouží k přesunu redukční fáze (odsíření) a fáze dohotovení z EOP do pánve. Pro dosažení co nejnižšího obsahu síry během redukce v pánvi, jsou pánvové pece vyzděny dolomitickými nebo magnezitovými stavivými, někdy jsou také z litého žárobetonu.

Zavedení pánvové pece si vyžaduje jak změnu technologie na obloukové peci, tak i změnu organizace práce v tavárně. Elektrická oblouková pec slouží pouze jako agregát, jehož cílem je rychlé roztavení vsázky, oxidace uhlíku a fosforu kyslíkem. Po dosažení požadované (odpichové) teploty následuje odpich. Z obloukové pece se odpichuje neuklidněná ocel zbavená oxidační strusky. Tato technologie umožňuje dosažení nízkého obsahu vodíku v oceli po odpichu. V pánvi se následně provádí částečná dezoxidace kovu a tvorba nové, silně zásadité (rafinační) strusky. Během celé úpravy kovu čítající cca 30 minut se provede odsíření kovu (i pod 0,003 % S), homogenizace teploty a chemického složení. Předností LF je také možnost velice přesného dolegování. Užší rozpětí obsahu jednotlivých prvků dosahované na pánvové peci umožňuje při legování na dolní hranici obsahu prvku dané normou, především u drahých feroslitin a dalších legujících přísad (FeV, FeMo, Ni) podstatně snížit náklady na tavbu. Dmýchání argonu během úpravy kovu zlepšuje podmínky pro odsíření a zároveň také podporuje flotační účinek vměstků, což zlepšuje zejména tekutost oceli.

Nejčastěji jsou používány třífázové obloukové pánvové pece. Stejnoseměrné pánvové pece, pracující na principu stejnosměrné elektrické obloukové pece nejsou příliš rozšířeny. V literatuře jsou uvedeny i příklady indukčního ohřevu kovu v pánvi. Pece pracují na principu elektrické indukční kelímkové pece. V některých případech se pro tyto pece používají tzv. průzařné pánve. Jedná se o pánve vyrobené z nemagnetických materiálů (austenitických nerezavějících ocelí). Plášť pánve je konstruován tak, aby se v magnetickém poli nežhavlil.



Oxid křemičitý je redukován uhlíkem v litinách již při teplotách nad cca 1400-1450 °C. Při poklesu teploty pod 1400 °C může rozpuštěný kyslík opět reagovat s křemíkem za vzniku SiO_2 . Nukleace oxidu křemičitého je podobně jako u grafitu heterogenní [21, 22]. Jak bylo výše uvedeno, slouží jako nukleační zárodky pro SiO_2 oxidy prvků s vyšší afinitou ke kyslíku (Al, Ca, Ba, Ce), které bývají součástí očkovaadel.

Při vysokém přehřátí může nastat případ, kdy jsou vyredukovány uhlíkem i stabilní oxidy a uhlík sníží i koncentraci rozpuštěného kyslíku. V takovém případě litina špatně grafitizuje a metalurgové mluví o „otrávení grafitizačních zárodků“. Náprava v takovém případě může spočívat v několikanásobném přelévání kovu z pánve do pece nebo do pánve. Během přelévání se kov ochladí a při nižší teplotě se „okysličí“, tzn. zvýší se v litině celkový obsah kyslíku [20].

Na obr. 15.9b je analyzovaný vzorek odebraný z litiny po dvojnásobném přelítí. Obsah kyslíku v litině vzrostl téměř na trojnásobek, kdy kyslík byl vázán především na oxid železnatý a manganatý.

Po dezoxidaci litiny hliníkem (obr. 15.9c) se výrazně snížil obsah kyslíku vázaného na oxid železnatý a manganatý a dominantním oxidem v litině se stal oxid křemičitý.

Na rovnováhu kyslíku s křemíkem má velký vliv teplota. Křemík řídí aktivitu kyslíku za nižších teplot do tzv. kritické teploty. Při vysokých teplotách určuje aktivitu kyslíku v litině obsah uhlíku. Termodynamická rovnováha mezi kyslíkem, křemíkem a uhlíkem v závislosti na teplotě je uvedena na obr. 15.10. U litin s kulíkovým grafitem se předpokládá obsah křemíku před modifikací 0,50 až 1,50 % a obsah uhlíku nad 3,5 %. Rovnovážné obsahy kyslíku při obsahu křemíku 0,5 až 1,50 % by se měly v taveninách s obsahem uhlíku 3,5 % pohybovat v oblasti vymezené na obr. 15.10 křivkami $a_{O, Si} - 0,50\% Si$ a $a_{O, Si} - 1,50\% Si$. Kritická teplota je dána průsečíkem křivky pro rovnováhu kyslíku s křemíkem s křivkou pro rovnováhu kyslíku s uhlíkem.

Dezoxidační schopnost jednotlivých prvků v roztažené litině roste také s klesající teplotou. Výjimkou je dezoxidační schopnost uhlíku, která s teplotou klesá pomaleji než u ostatních prvků, které se při dezoxidaci uplatňují. Uhlík je schopen redukovat všechny uvedené oxidy. Podmínkou je dosažení kritické teploty, při které se stává uhlík nejsilnější dezoxidační přísadou. Tato teplota je závislá na složení litiny a oxidů, které při dezoxidaci vznikají.

Redukce oxidů uhlíkem způsobuje snížení počtu nebo úplné odstranění krystalizačních zárodků.

