فصل دوم:

اصول فیزیکوشیمیایی

مقدمه

- فولاد آلیاژی از آهن و کربن است.
- در طبیعت آهن بصورت اکسیدی وجود دارد.
- اکسیدهای آهن در کوره دمشی (کوره بلند) برای تولید آهن خام احیا می گردند.
- آهن خام مذاب خروجی کوره بلند در کارخانجات فولاد بعنوان چدن مذاب (hot metal) شناخته می شود.
- یک چدن مذاب معمول حاوی:

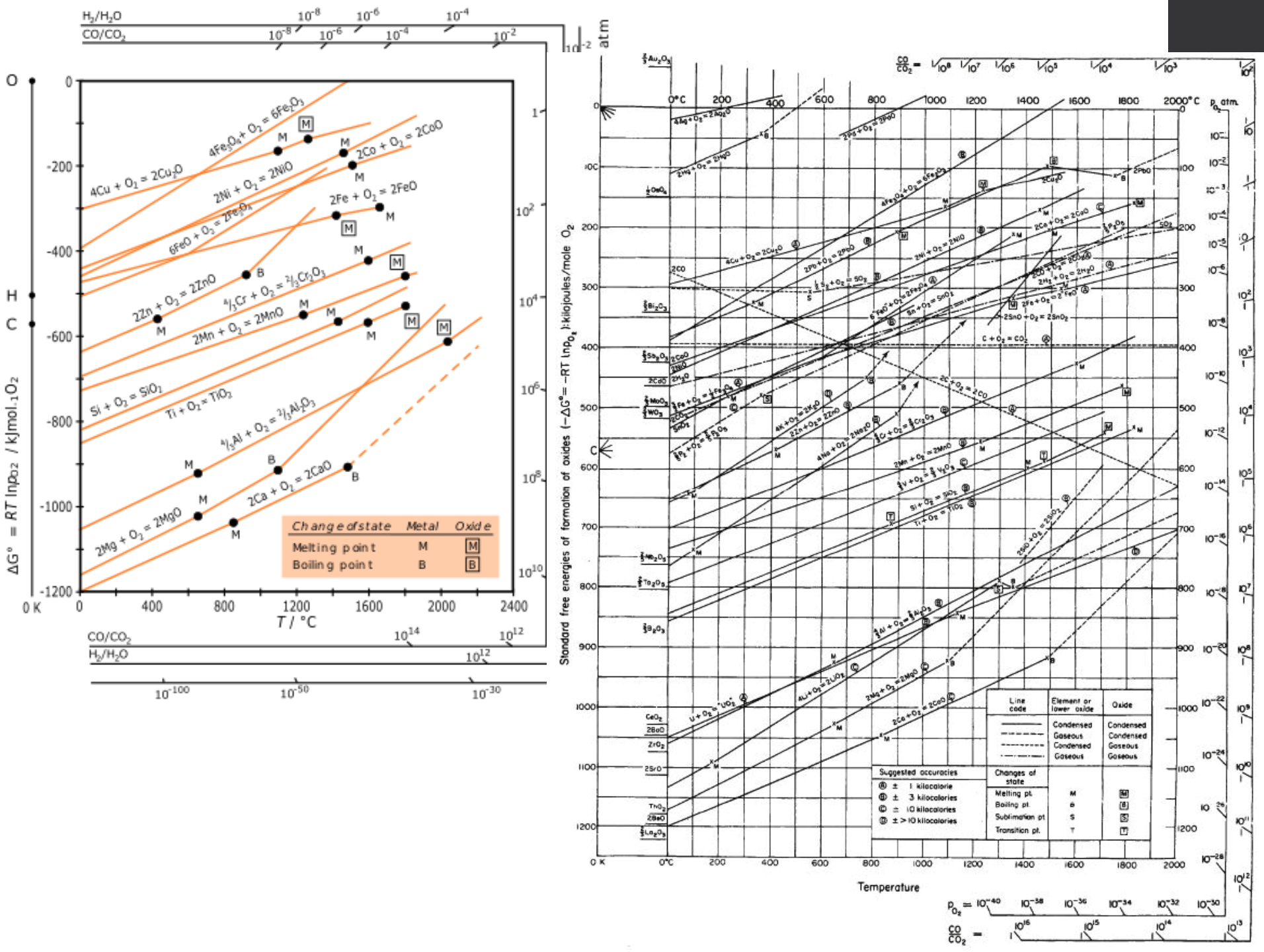
C: 3.5-4.0%
Mn: 0.4-0.5%
Si: 1.0-1.4%
P: 0.22-0.3%
S: 0.06-0.07%

Composition of pig iron:

Constituent	Percentage of composition
1. Iron	92-94
2. Carbon (both free and combined)	4-5
3. Silicon	1-2
4. Manganese	1-2
5. Sulphur and phosphorus	1-2

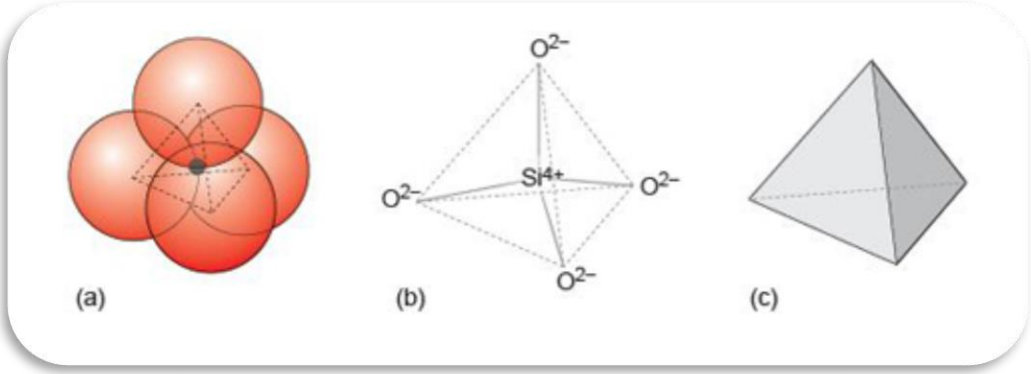
- لازم است کربن، سیلیسیوم، منگنز و فسفر اضافی از چدن مذاب حذف گردند.

- **روش؟؟؟؟**

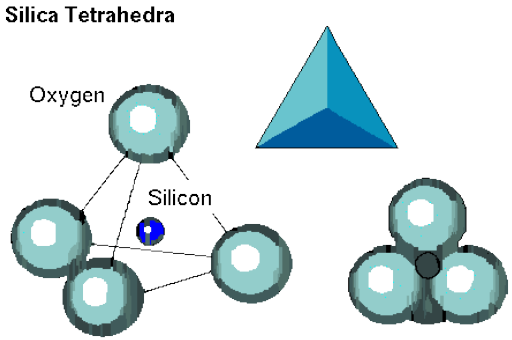

H2/H2O
CO/CO2
ΔG° = RT lnpO2 / kJmol-1O2
T / °C
Standard free energies of formation of oxides (−ΔG° = −RT lnpO2): kilojoules/mole O2
Temperature
atm
Change of state
Metal
Oxide
Melting point
Boiling point
Line code
Element or lower oxide
Oxide
Condensed
Gaseous
Suggested accuracies
Changes of state
Melting pt.
Boiling pt.
Sublimation pt.
Transition pt.
4Cu + O2 = 2Cu2O
4Fe3O4 + O2 = 6Fe2O3
2Ni + O2 = 2NiO
2Co + O2 = 2CoO
6FeO + O2 = 2Fe3O4
2Fe + O2 = 2FeO
2Zn + O2 = 2ZnO
4/3Cr + O2 = 2/3Cr2O3
2Mn + O2 = 2MnO
Si + O2 = SiO2
Ti + O2 = TiO2
4/3Al + O2 = 2/3Al2O3
2Mg + O2 = 2MgO
2Ca + O2 = 2CaO

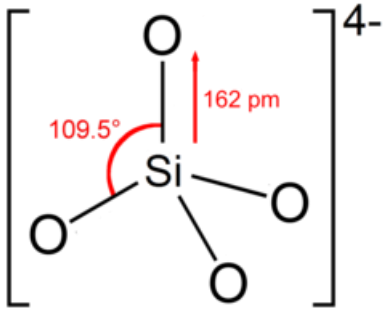
ساختار سرباره های سیلیکاتی

- واحد بنیادی سازنده سیلیکا، چهاروجهی سیلیکات است
- چهار وجهی سیلیکات دارای چهار اتم یا یون اکسیژن که بصورت فشرده یک اتم کوچک سیلیسیوم را احاطه نموده اند.

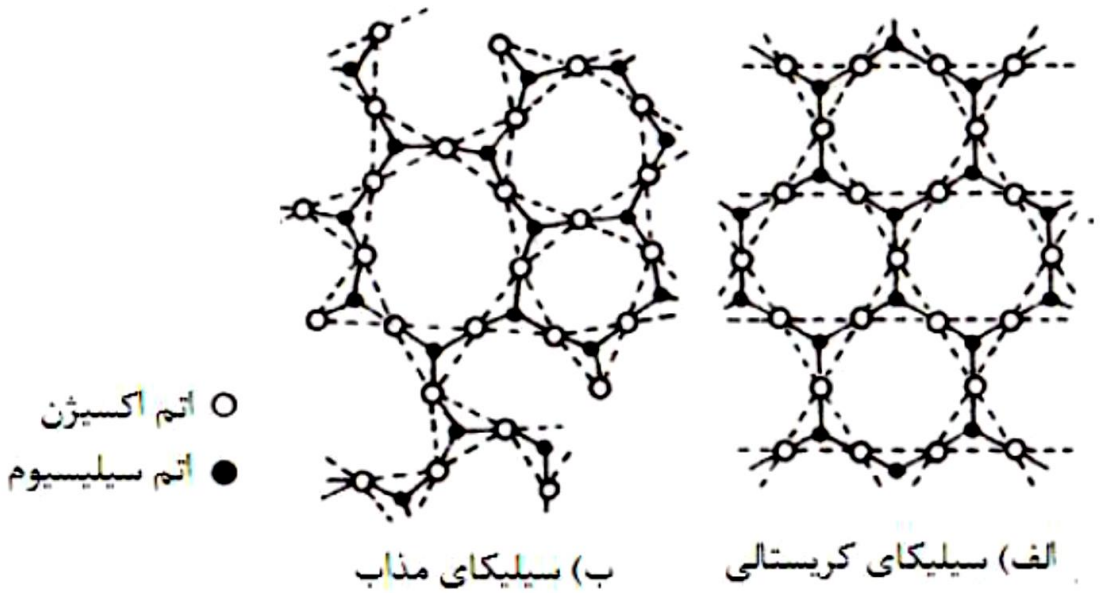


- یک گروه SiO_4 حاوی چهار بار منفی متناسب با اکسیژن خواهد داشت.

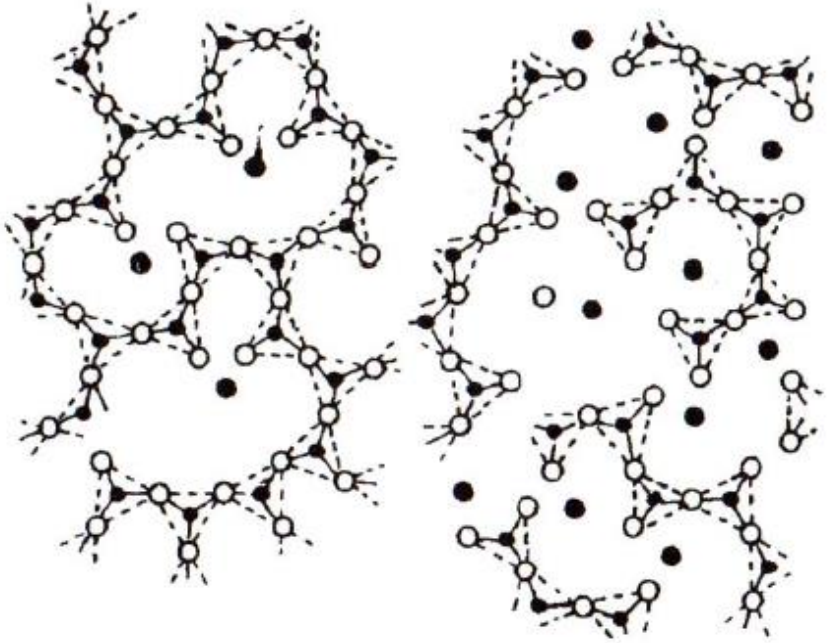




- در سیلیکای مذاب یا شیشه ای، همه یا تقریباً تمام گوشه ها اشتراک را نگه می دارند.
- اتصال مستحکم در همه جهات سبب می شود مذاب ویسکوزیته خیلی بالایی داشته باشد.



- وقتی یک اکسید فلزی مانند آهک یا منیزیا به سیلیکای مذاب اضافه می شود یون هـای اکسیژن اکسید اضافه شده باعث شکسته شدن زنجیره سیلیکا می شوند.
- زمانیکه غلظت این اکسیدهای اضافه شده افزایش یابد شبکه سیلیکا بیشتر می شـکند و در نتیجه ویسکوزیته کاهش می یابد.



عملکرد فلوراید کلسیم در سرباره ها

اثرات فلوراید کلسیم ($CaF2$) در سرباره ها بصورت زیر است:

- ۱-کاهش نقطه ذوب سرباره ها، سرباره هایی با بازیسیته بالاتر را می توان استفاده نمود.
- ۲- کاهش ویسکوزیته
- مقادیر نسبتاً کم $CaF2$ نقطه ذوب فازهایی مانند $Ca2SiO4$ را به مقدار زیادی کاهش می دهد.
- $2CaF_2 + Sio_2 = 2CaO + SiF_4$
- و واکنش کلی:
- $2CaF_2 + Sio_2 = 2CaO + SiF_4$
- ممکن است آب موجود در سرباره توسط افزودن فلورسپار کاهش یابد. در پوشش سیلیکایی کوره هایی که از سرباره های حاوی فلورسپار استفاده می کنند، از طریق تبخیر فلوراید هیدروژن که به سیلیکا حمله می کند می تواند خوردگی شدیدی رخ دهد.

واکنش های مهم در فولادسازی

- مهمترین واکنش های شیمیایی در فولادسازی واکنش اکسیژن بـا آهــن، کربن، منگنز، سیلیسیوم و فسفر و واکنش گوگرد با آهک می باشند.

- $Fe + [O] = (FeO)$
- $[C] + [O] = \{CO\}$
- $[Mn] + [O] = (Mno)$
- $[Si] + 2[o] = (Sio_2)$
- $2[P] + 5[O] = (P_2O_5)$
- $[S] + (CaO) = [O] + (CaS)$

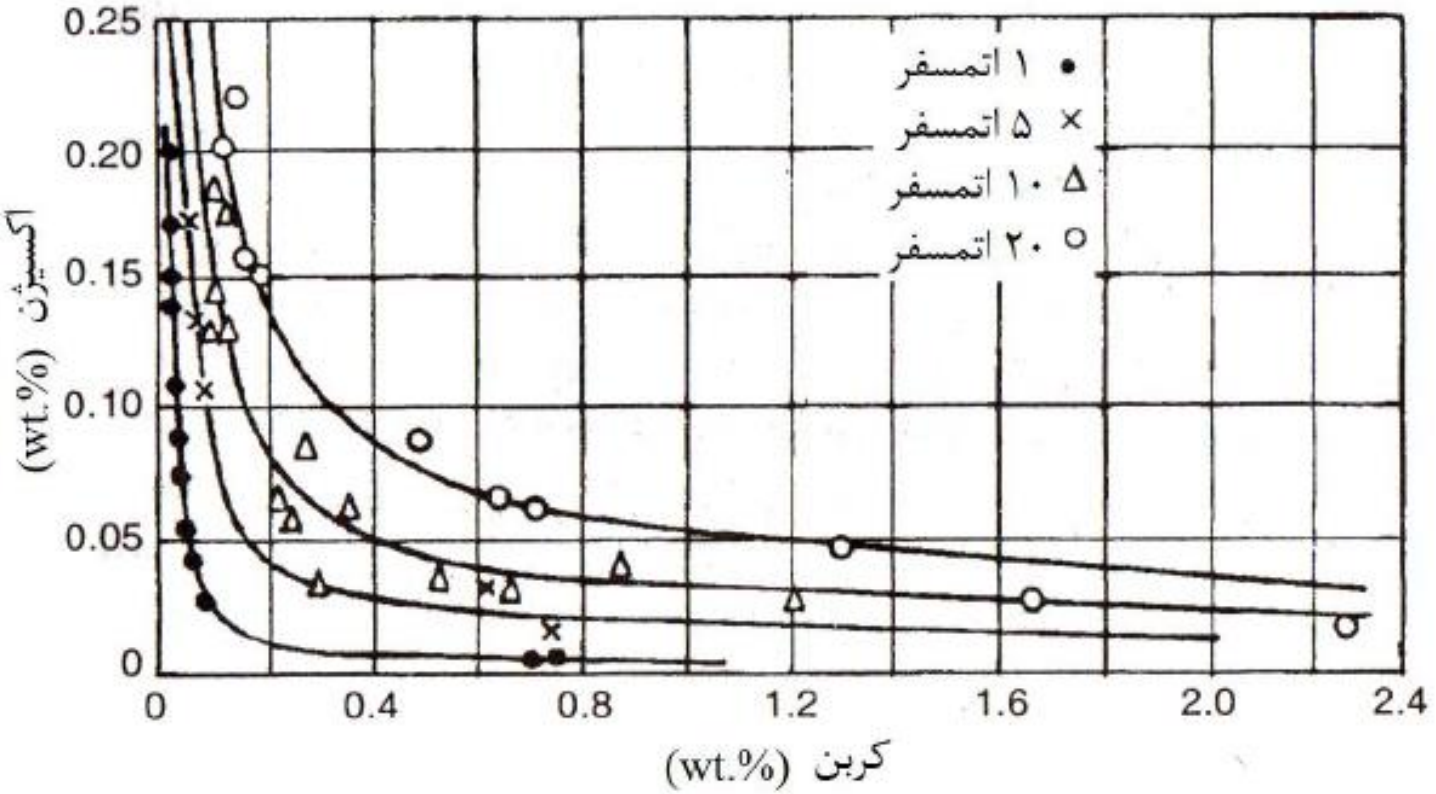
تعادل کربن– اکسیژن

- کربن زدایی از آلیاژ مذاب Fe-C توسط تزریق اکسیژن گازی به مـذاب و یا با افزودن خاکه آهن انجام می شود. اکسیژن طبق واکنش های زیـر در مذاب حل می شود.

- $^1/_2\, O_2(g) = [O]$
- $(FeO) = Fe + [O]$
- $[C] + [O] = \{CO\}$
- $[C] + 2[O] = \{CO_2\}$

- محصول اصلی واکنش منوکسید کربن است اما مقداری CO_2 نیـز تولیـد می شود.

- $k = \frac{\kappa_{co}}{[h_c][h_o]}$


0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0
0
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0
2.4
اکسیژن (wt.%)
کربن (wt.%)
• ۱ اتمسفر
× ۵ اتمسفر
Δ ۱۰ اتمسفر
○ ۲۰ اتمسفر

واکنش منگنز

- اکسیداسیون منگنز یک واکنش سرباره- فلز است

- $K_{Mn} = \frac{(Mno)}{(FeO)[\%Mn]}$ $[Mn] + (FeO) = (MnO) + Fe$

- تأثیر دما بر تعادل منگنز توسط چیپمن بصورت زیر تعیین شد:

- $logK_{Mn} = \frac{6440}{T}$-2.92

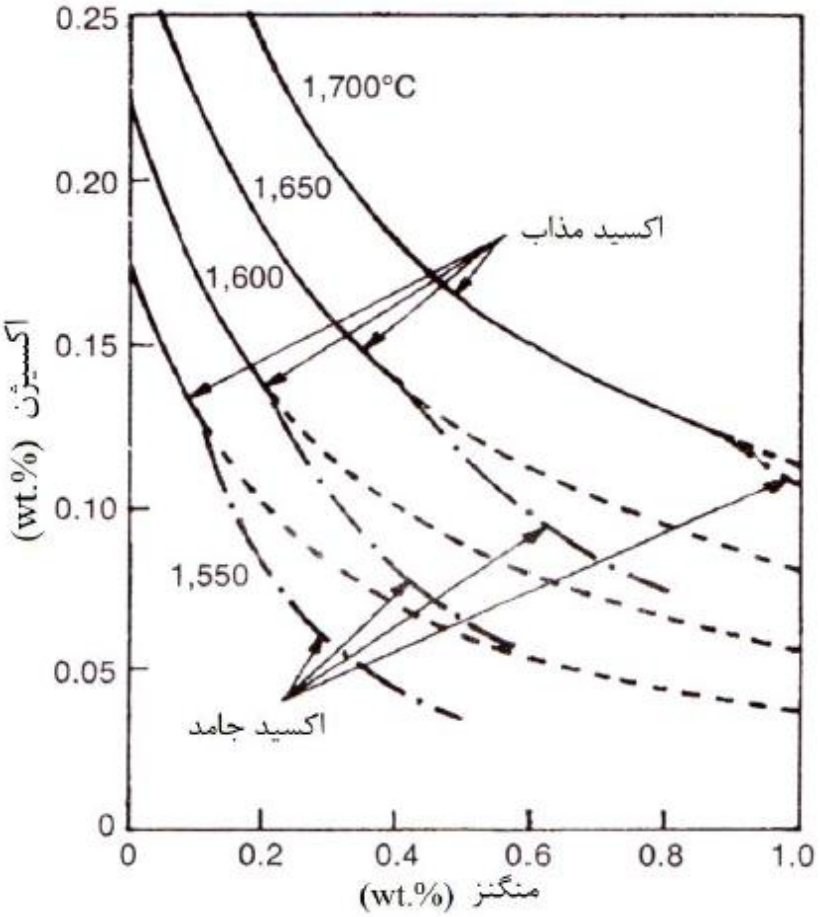
- عواملی که برای مقدار منگنز باقیمانده کمتر در حمام مطلوب هستند.

۱-مقدار منگنز کم در باره کوره

۲- حجم بالای سرباره

۳-FeO بالا در سرباره

- ۴- دمای پایین
- ۵- سرباره شبه قلیایی با نسبت آهک به سیلیکا کمتر از ۲/۲
- ۶- تخلیه کامل یا جزئی سرباره



- در کنورتورهای اکسیژنی قلیایی طی پدیده جوشش کربن در سرباره حاوی (FeO)، ممکن است بازگشت منگنز از سرباره به فلز مذاب رخ دهد. با آهسته شدن سینتیک کربن زدایی، اکسیداسیون مجدد منگنز حمام و انتقال آن به سرباره می تواند انجام شود.

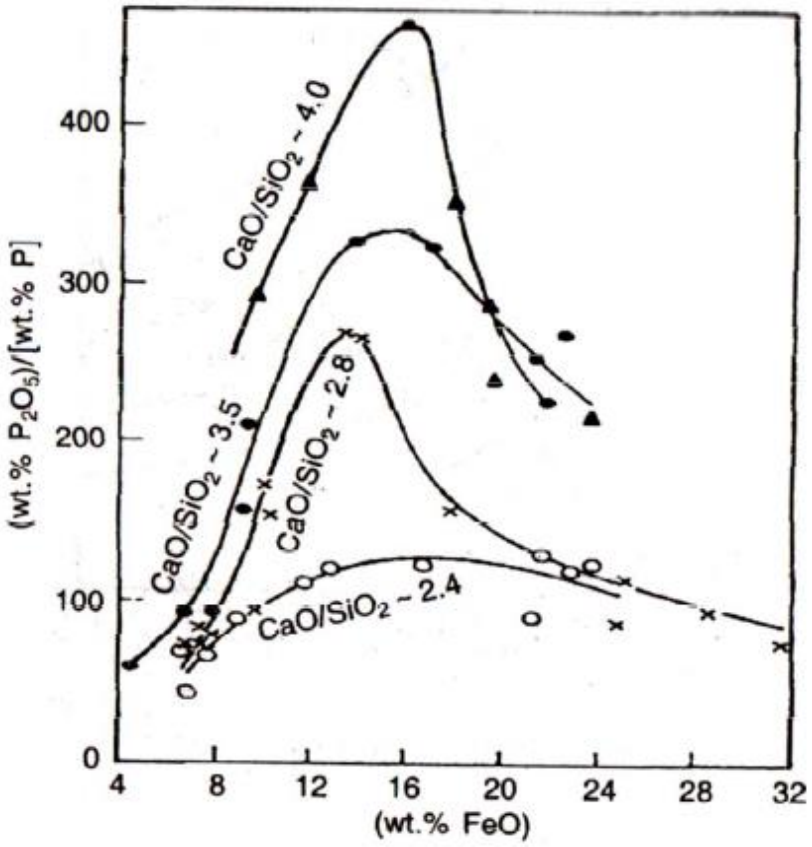
واکنش فسفر

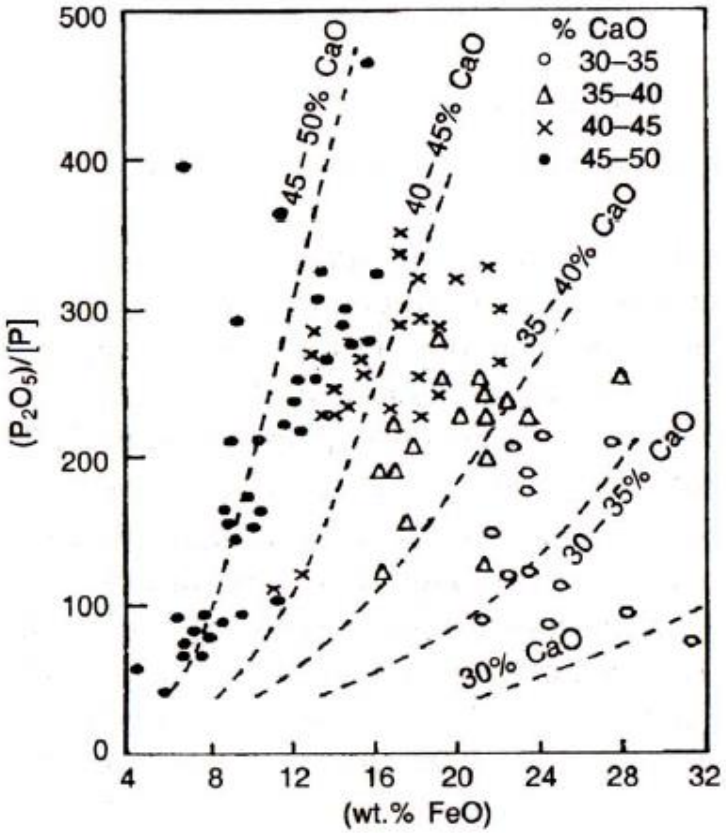
- واکنش های سرباره–فلز مذاب مربوط به اکسیداسیون فسفر:

- $2[P\ ] + 5[O] = (P_2O_S)$
- $(P_2O_S) + 4(CaO) = (4CaO.P_2O_S)$

- پارامترهای مؤثر بر انتقال فسفر از فلز به سرباره عبارتند از:
- ۱–مقدار (FeO) زیاد در سرباره
- ۲– سرباره شدیداً قلیایی، یک سرباره با نسب $CaO/(SiO2)$ بیش از ۲/۲
- ۳– استفاده از دماهای نسبتاً پایین
- ۴– سرباره ای با حجم زیاد و سیالیت خوب
- ۵– حذف سرباره اکسیدی قبل از اکسیژن زدایی، برای جلوگیری از بازگشت فسفر به مذاب.

- به هر حال، برای تولید فولاد با فسفر کم (0/01%P) یا کمتر، بارگیری مواد خام با فسفر پایین ضروری است.
- نسبت توزیع $\frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)}$
- (SiO2) در آن پایین نگهداشته شود.





حذف گوگرد

- **حذف گوگرد از فولاد مذاب با ایجاد موارد زیر تسهیل می گردد:**

۱- بازیسیته بالای سرباره

۲- مقدار (FeO) کم در سرباره

۳- مقدار اکسیژن حل شده

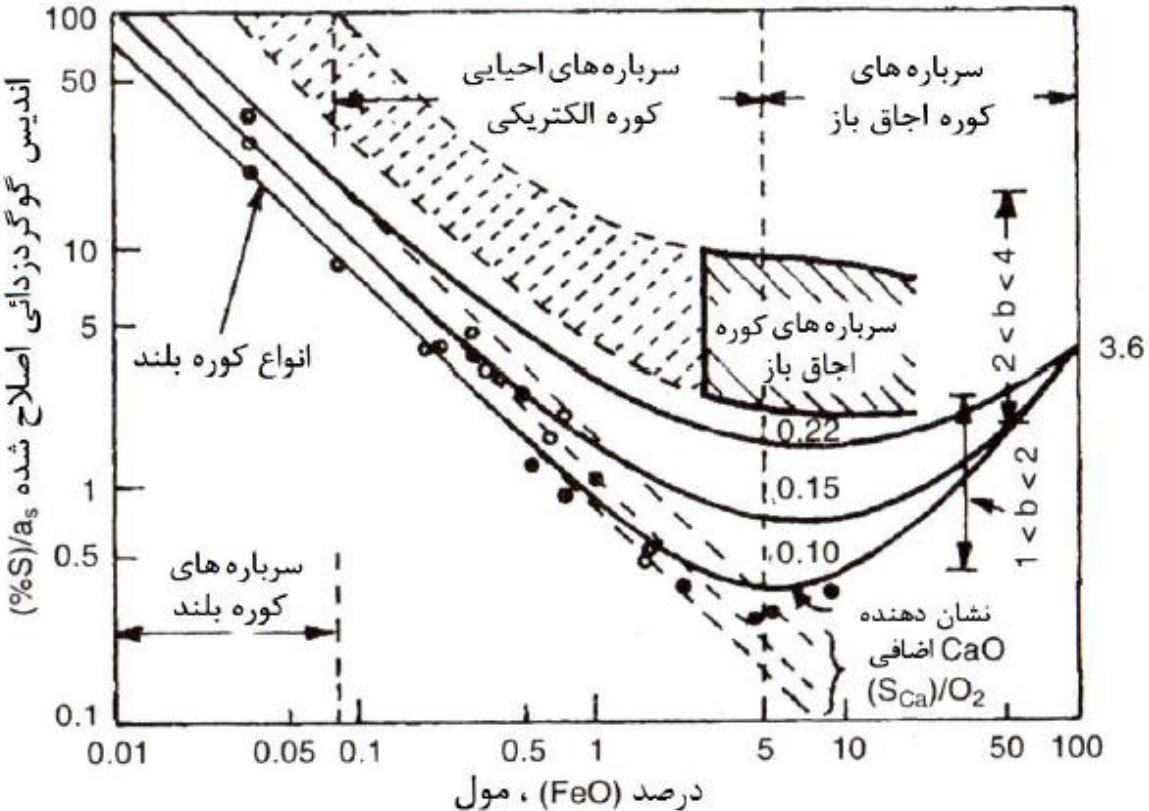
کم در حمام

۴- دمای بالا

۵- سیالیت خوب

۶- اختلاط نرم سرباره و

فلز مذاب



- در هر یک از فرآیندهای فولادسازی فقط تعـدادی از ایـن عوامـل مهیـا خواهند شد.
- در فرآیندهای فولادسازی اکسیژنی قلیایی و کوره قوس الکتریکی شرایط (۱)، (۲) و (۵) به راحتی تأمین می شود.
- ضریب توزیع گوگرد بین سرباره قلیایی و فلز مذاب معمولاً حدود ۴ تـا ۶ است و به ندرت به ۸ تا ۱۰ می رسد.

- مفیدترین راه کنترل گوگرد، پرهیز از استفاده از مواد بار با گوگرد بالا می باشد.
- نحوه انتقال گوگرد از فلز به سرباره:

$$K = \frac{(CaS)[O]}{(CaO)[S]} \qquad (\mathrm{CaO}) + [\mathrm{S}] = (\mathrm{CaS}) + [O]$$

$$K = \frac{(MnS)[O]}{(MnO)[S]} \qquad (\mathrm{MnO}) + [\mathrm{S}] = (\mathrm{MnS}) + [O]$$

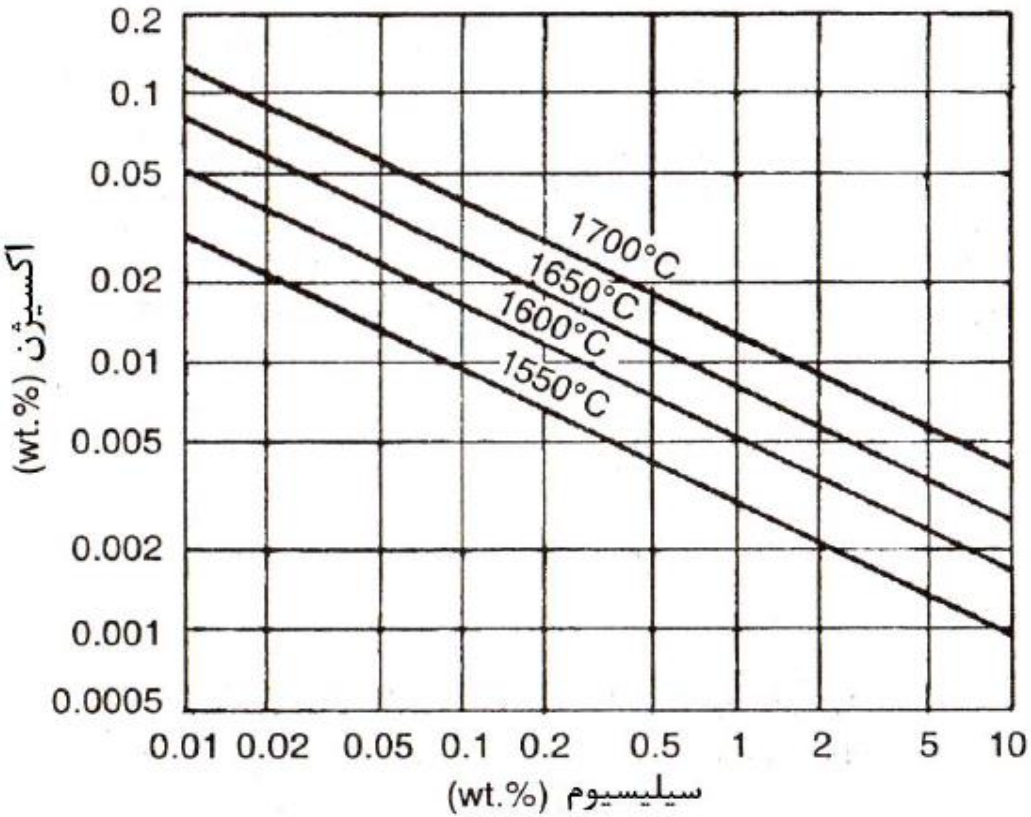
$$K = \frac{(MgS)[O]}{(MgO)[S]} \qquad (\mathrm{MgO}) + [\mathrm{S}] = (\mathrm{MgS}) + [O]$$

- گوگردزدایی با غلظت بالای اکسیدهای قلیایی در سرباره و غلظت پایین اکسیژن در فلز مطلوب می شود.
- کوره های اکسیژنی قلیایی، تلاطم زیاد و اختلاط خوب سرباه و فلز و نیز حضور سرباره های به شدت قلیایی سبب انتقال بهتر گوگرد از فلز به سرباره می شود.

واکنش های سیلیسیوم

- واکنش بین سیلیسیوم و اکسیژن در آهن مذاب با فرض محلول رقیــق می تواند بصورت زیر نوشته شود.

- $[Si] + 2[O] =< SiO_2 >$



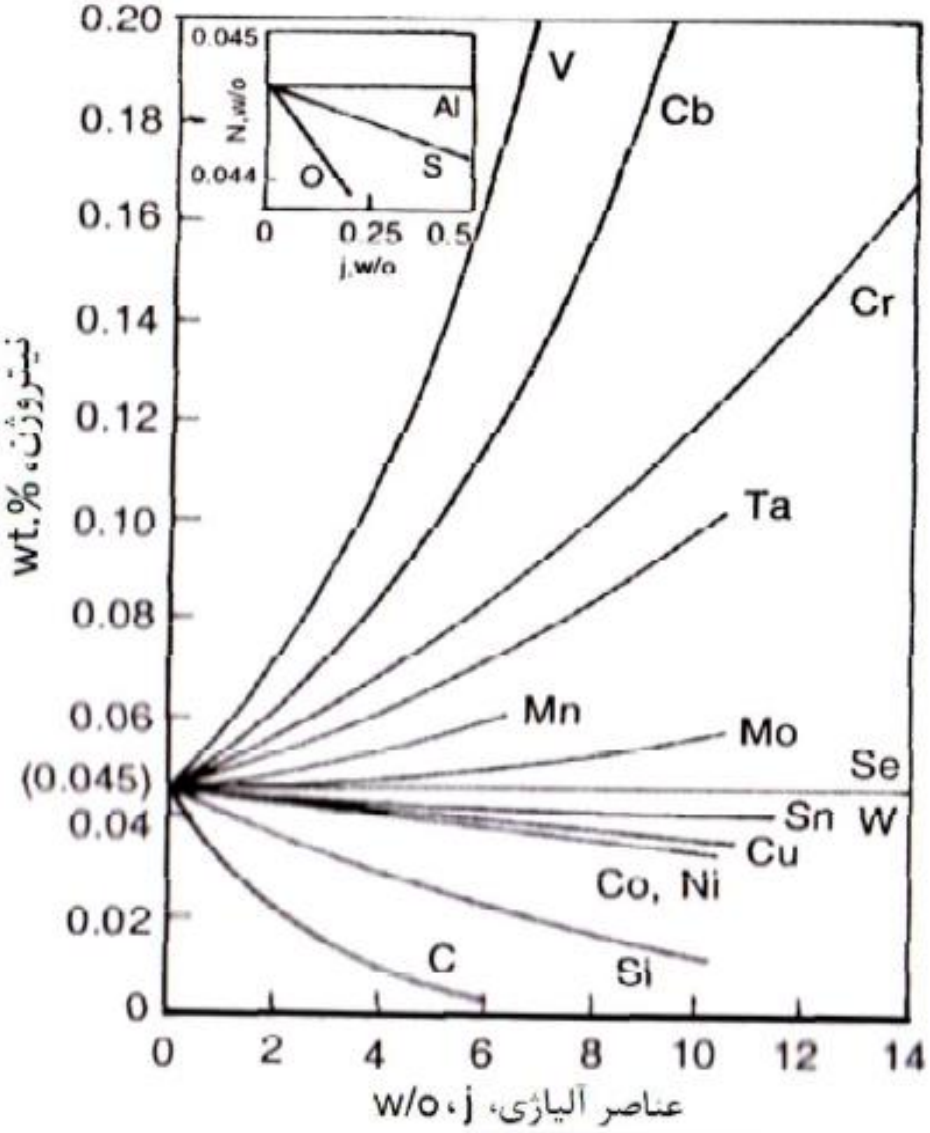
- سیلیسیوم نسبت به منگنز اکسید کننده خیلی قویتری است.
- وقتی Si و Mn باهم برای اکسیداسیون با نسبت های مشخص اســتفاده شوند محصول واکنش ممکن است مذاب 2Mno.SiO2 باشد.

نیتروژن و هیدروژن

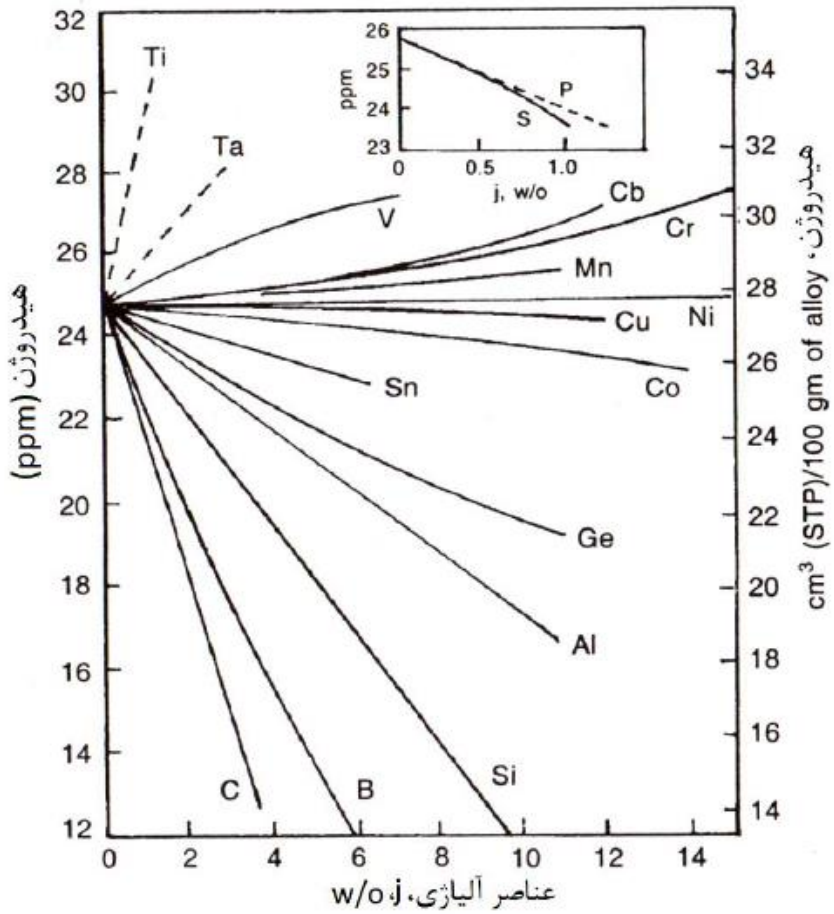
- نیتروژن و هیدروژن هر دو گاز دو اتمی هستند که در آهن مذاب و آهن جامد قابل حل می باشند.
- بر اساس قانون سیورت، حلالیت یک گاز دو اتمی در فلز مذاب متناسب با جذر فشار جزئی آن است.

$$\frac{1}{2}N_{2(g)} = N_{(wt\%)} \qquad k = \frac{[wt\%N]}{P_{N_2}^{1/2}}$$

- عناصر آلیاژی که نیترات های پایدار تشکیل می دهند سبب افزایش حلالیت نیتروژن در آهن مذاب می شوند. منگنز، وانادیوم، نیوبوم و کروم در این گروه هستند.


0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
(0.045)
0.04
0.02
0
wt.% ،نیتروژن
0
2
4
6
8
10
12
14
w/o ،j عناصر آلیاژی
0.045
N, w/o
0.044
0
0.25
0.5
j, w/o
Al
S
O
V
Cb
Cr
Ta
Mn
Mo
Se
Sn
W
Cu
Co, Ni
C
Si

- بیشتر عناصر آلیاژی مرسوم حلالیت هیدروژن در آهن مذاب را کاهش می دهند.
- آلیاژهای آهن حاوی Nb، Ti و Ta از قانون سیورت تبعیت نمی کنند.
- حلالیت هیدروژن در آهن مذاب در حضور این عناصر آلیاژی افزایش مـی یابـد و نشان می دهد یک واکنش شدید بین این عناصر و هیدروژن رخ می دهد.



پایان