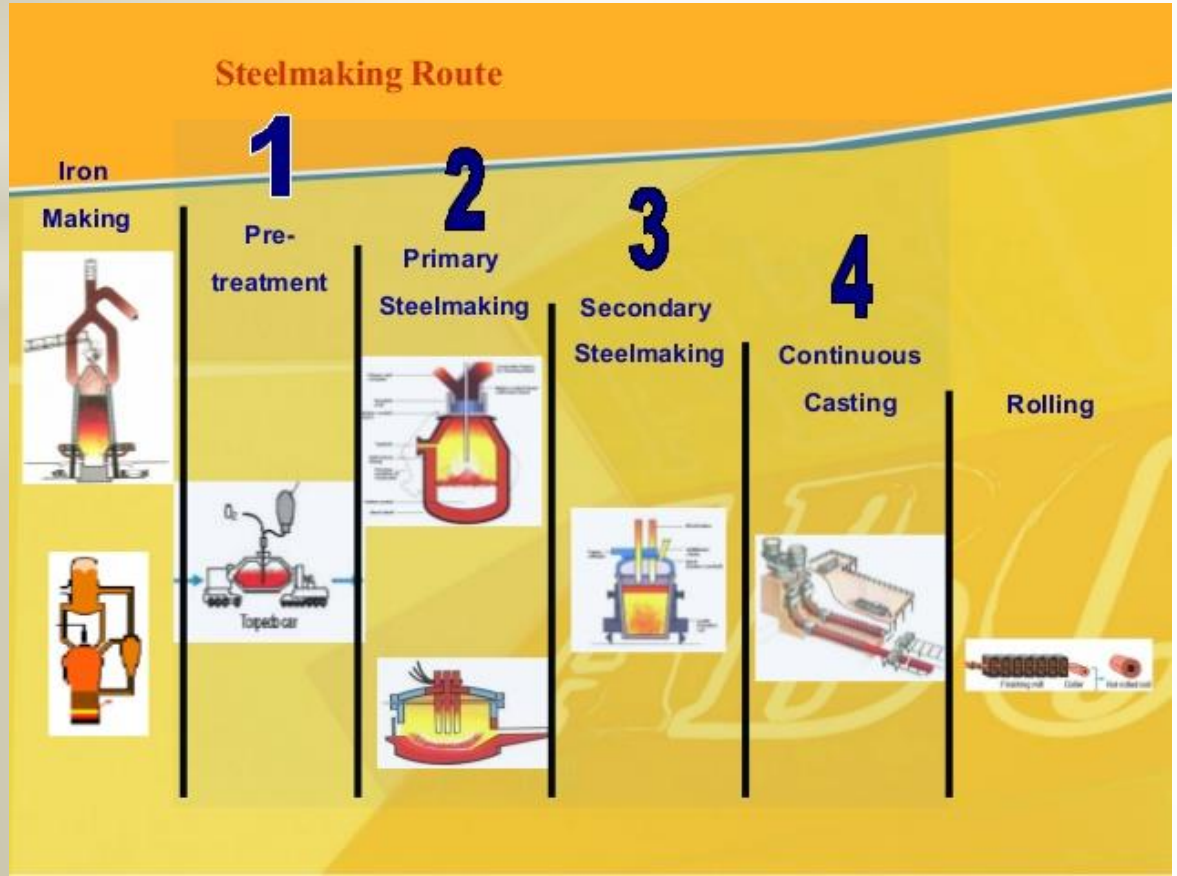
فصل ۷

فولادسازی ثانویه

Secondary Steelmaking

مقدمه

- در سال های اخیر تقاضا برای فولادهای با کیفیت افزایش قابل ملاحظه ای داشته است.
- این فرآیندها که بین مرحله تخلیه و ریخته گری قرار دارند را فرآیند های فولادسازی ثانویه نامیده میشوند.
- عملیات های نهایی مانند: تصفیه، گاززدایی، آلیاژسازی و تنظیم دما در مخازن مجهز



- بنابراین فولادسازی مدرن در دو مرحله انجام میشود:

مرحله اول: **EAF** یا **BOF** برای تولید فولاد خام

مرحله ثانویه: تصفیه نهایی

اهداف تصفیه ثانویه فولاد:

۱- همگن کردن حمام فولاد از لحاظ دما و ترکیب شیمیایی

۲- بهبود بازدهی آلیاژ و کنترل ترکیب آن در محدوده باریک

۳- کربن زدایی

۴- گوگردزدایی، فسفرزدایی، اکسیژن زدایی، کنترل شکل آخال، بهبود تمیزی فولاد، خواص مکانیکی با همسانی بالا

۵- حذف هیدروژن و نیتروژن

۶- دستیابی به دمای ریخته گری تعیین شده و در محدوده باریک

۷- فراهم کردن زمان توقف کافی در حین عملیات و ریخته گری

۸- واسطه ای بین کوره و واحد ریخته گری

Ladle Injection Metallurgy

متالورژی تزریق پاتیلی:

- تولید فولادهای گوگرد پایین توسط کنترل دقیق مورفولوژی آخال های سولفیدی
- رایج ترین پودر تزریق مورد استفاده: سیلیسید کلسیم (۳۰٪ کلسیم)
- عبارتند از CaO، CaO-CaF2، CaO-SiO2، Mg-CaO و CaC2 و ترکیب آنها
- مهمترین هدف: تزریق عمیق ذره ریز دانه به فولاد مذاب
- عوامل اصلی تاثیرگذار روی تزریق:

الف) ماهیت پودر (متاثر از هدف تزریق)

ب) توزیع اندازه ذره

ج) گاز و نسبت پودر به گاز

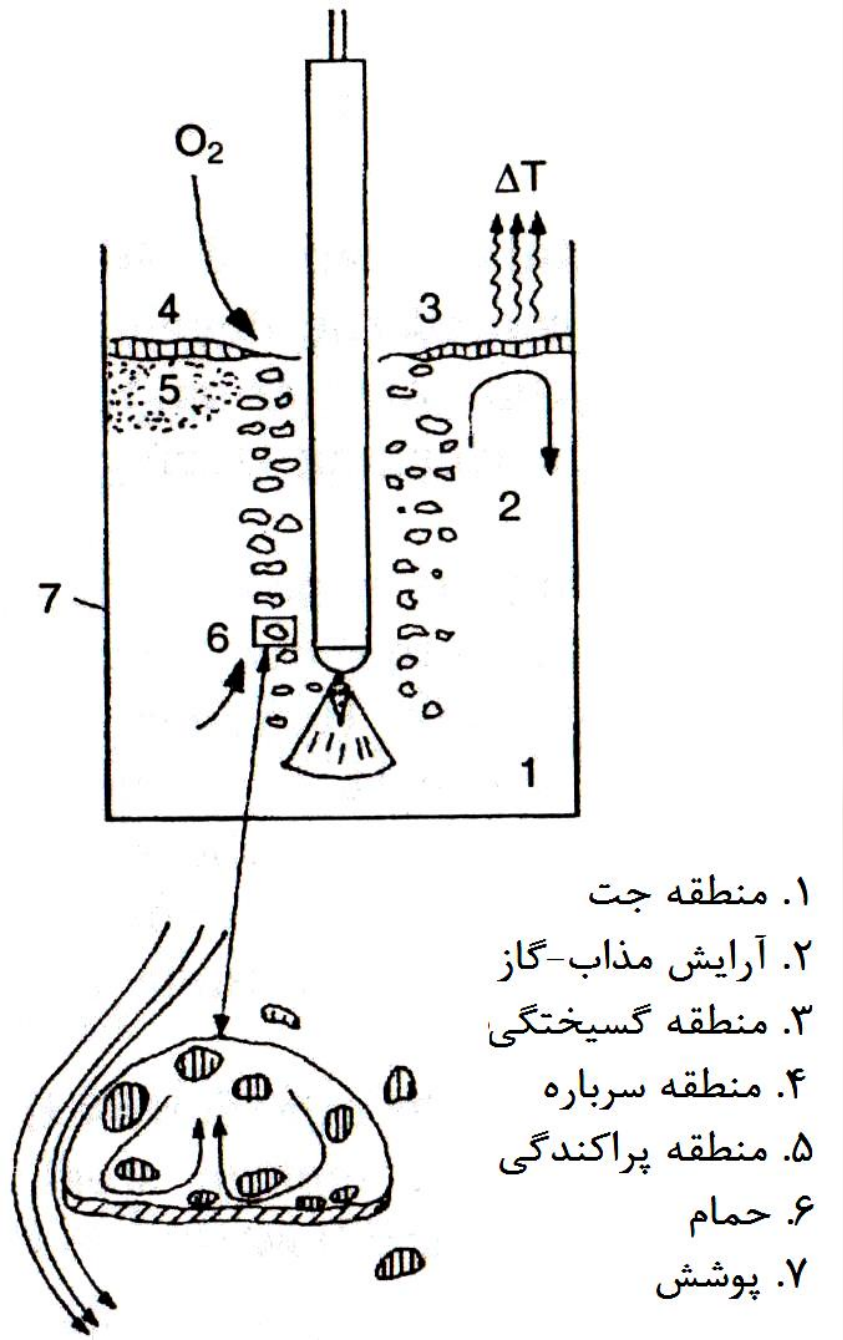
د) عمق تزریق

مناطق واکنش عبارتند از:

الف) منطقه جت در مقابل نازل که پراکندگی سه فاز فلز مذاب-ذره جامد-گاز شکل گرفته است.

ب) ستون حباب، در این منطقه حباب ها، ذرات جامد یا جزئی مذاب و یا واکنش داده و مذاب فولاد صعود میکنند و در یک حالت متلاطم واکنش میدهند برخی از ذرات ممکن است هنوز درون حباب های گازی قرار دارند.

ج) منطقه شکاف در سطح مذاب، در اینجا واکنش با هوا نیز وجود دارد. در منطقه شکاف، ذرات و یا محصولات واکنش به سرباره جذب شده و گاز به سمت اتمسفر خارج میگردد.



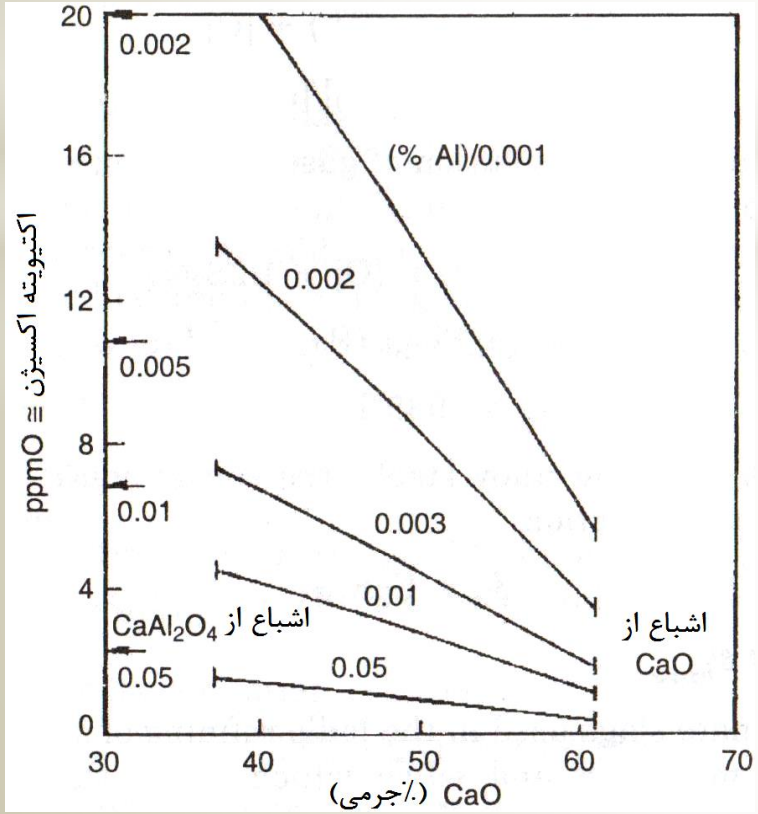
اصول تصفیه در پاتیل توسط سرباره های مصنوعی

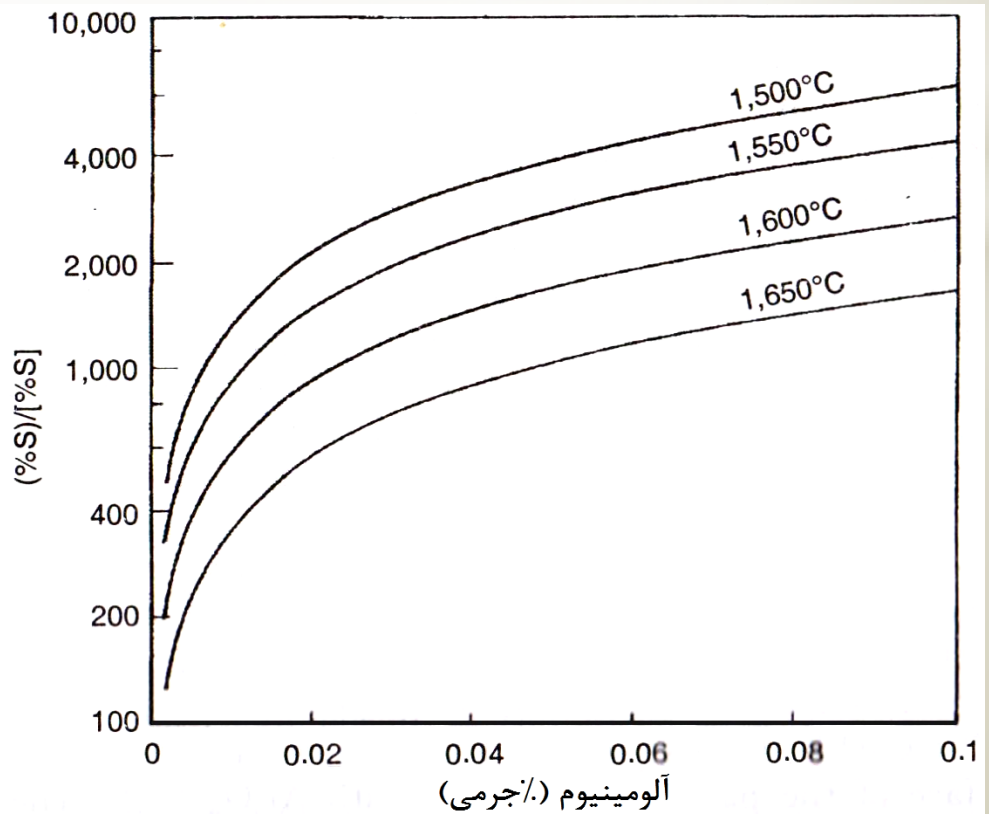
الف) سرباره های آلومینات

واکنش گوگرد زدایی:

$$(CaO)+2/3[Al]+[S] = (CaS)+1/3(Al2O3)$$

امروزه سرباره‌های پایه آلومینات کلسیم بطور گسترده در تصفیه پاتیلی و برای تولید فولادهای خیلی تمیز بکار می‌روند.

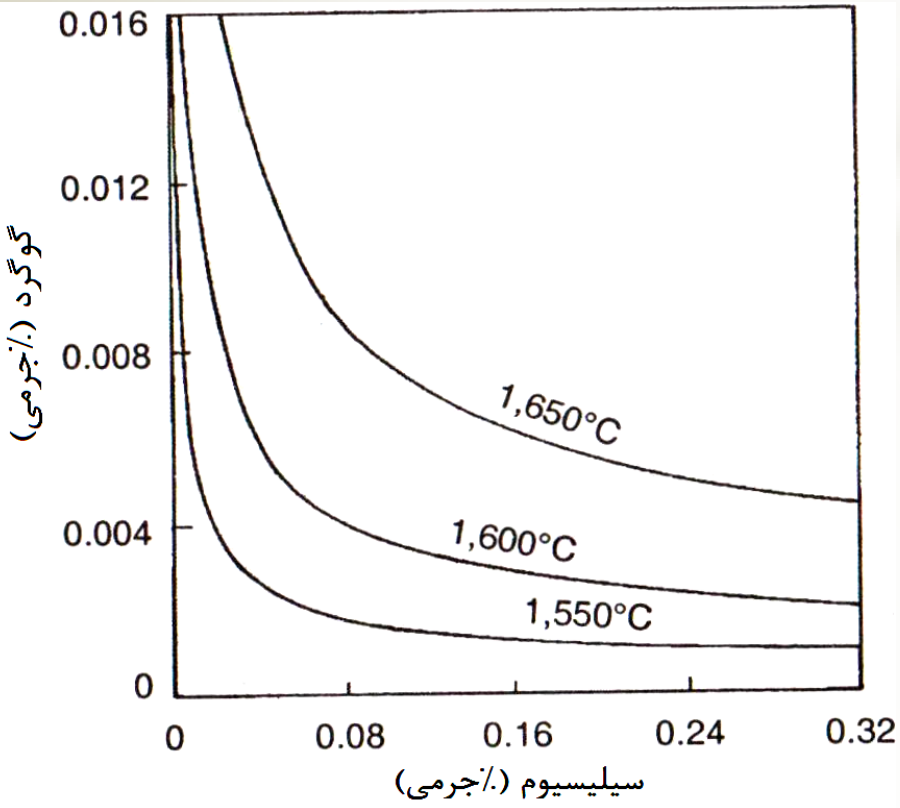




ب) سرباره های آلومینیوسیلیکات

- مورد استفاده در تصفیه پاتیلی فولاد حاوی مقداری منیزیا و سیلیکا است.
- روی نسبت توزیع تعادلی گوگرد و غلظت تعادلی آلومینیوم در فولاد تاثیر میگذارد.

گوگرد زدایی: $(CaO) + [S] + \frac{1}{2}[Si] = (CaS) + \frac{1}{2}(SiO2)$



ج) سرباره فلورسپار

- کارایی آهک در گوگرد زدایی پاتیلی را بهبود میبخشد

د)فسفر زدایی

بزرگترین نسبت توزیع {%P}/ [%P] در حالت استفاده از سرباره اشباع ازآهک و حاوی FeO و غلظت های کم SiO2 و Al2O3 حاصل میگردد.

واکنش فسفرزدایی: [P] + ½[O]1/2[O] = (PO)

و) سرباره ها و فلاکس های کربنات سدیم

برای گوگرد زدایی به روش پاتیلی از فلز داغ به عنوان نمک قلیا شناخته میشود. هدف حذف گسترده گوگرد، سیلیسیوم و فسفر در غلظت های بالای کربن در آهن میباشد.

با افزایش دما، بازیسیته سرباره (Na_2O/SiO_2) به دلیل تلفات بیشتر سدیم از طریق تبخیر شدن کاهش یافته و از اینرو وسعت گوگردزدایی و فسفرزدایی افت خواهد کرد.

کربنات سدیم بعنوان یک اکسید کننده عمل کرده و منجر به تولید Na_2O در فلاکس و نیز محصولات واکنشی Na_2S، SiO_2 و P_2O_5 می‌گردد.

تلاطم و همزدن حمام در پاتیل

روش ها:

الف) همزدن با آرگون

ب) استفاده از خلاء حاصل از سیستم های گردشی (مانند RH یا PH)

ج) استفاده از نیروی الکترومغناطیس (فرآیند ASEA-SKF)

اهداف:

الف) همگن کردن مذاب

ب) بهبود اکسیژن زدایی و شناورسازی آخال ها

ج) بهبود گوگرد زدایی و فسفر زدایی توسط تزریق پاتیلی

د) اختلاط عناصر آلیاژی

پاتیل های همزده با آرگون

گاز آرگون معمولا از طریق لانس بالاسری یا یک توپی متخلل واقع در کف در فولاد مذاب تزریق میشود

در این حالت:

۱) هزینه سرمایه گذاری پایین است

۲) فرآیند ساده بوده و فضای اضافی اشغال نمیکند.

۳) ترکیب و دمای حمام را همگن میکند.

۴) اجازه اضافه کردن سرباره مصنوعی را میدهد.

۵) میتواند پوشش سرباره را شکسته و همزدن سرباره و فلز را بهبود بخشد.

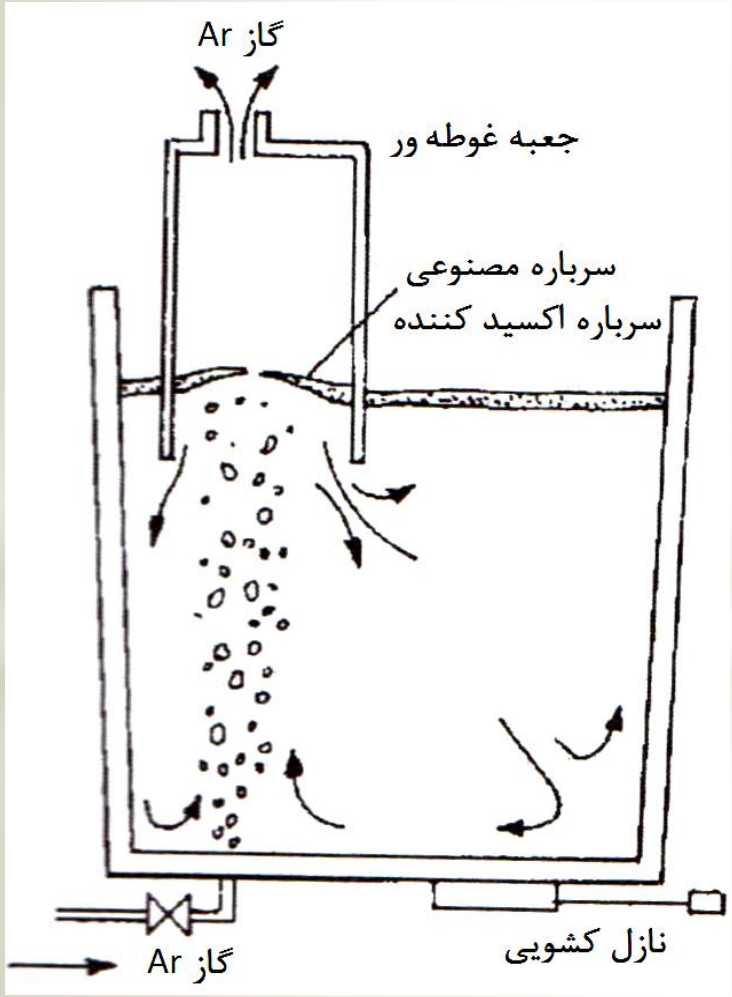
SAB: اختلاط سطحی توسط آرگون وارد شده از یک لوله خرطومی دیرگداز انجام میشود. بنابراین لایه سرباره تمایل به سکون دارد.

Sealed Argon Bubbling

CAD: یک در پوش روی پاتیل قرار میگیرد با این حا ل آخال ها در حین شناور شدن توسط سرباره مصنوعی گرفتار میشوند.

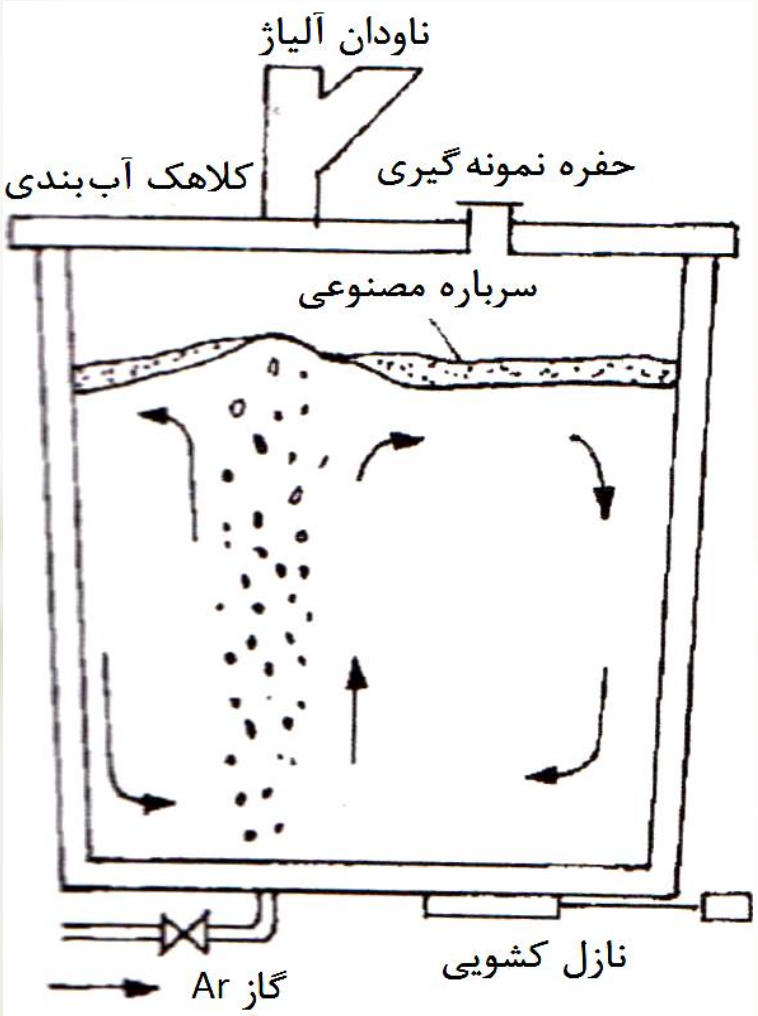
Capped Argon Bubbling

فرآیند SAB



- سرباره مصنوعی دارای یک ترکیب اسمی از $CaO/SiO_2/Al_2O_3$
- ممکن است عناصر آلیاژی نیز از طریق لوله خرطومی اضافه شوند.

فرآیند CAB


ناودان آلیاژ
کلاهک آب‌بندی
حفره نمونه‌گیری
سرباره مصنوعی
نازل کشویی
گاز Ar

گازدایی در خلأ

- **کاربردها:** کاهش مقدار هیدروژن و نیتروژن، کربن زدایی، آلیاژ سازی، همگن سازی دما

- **هیدروژن:** در مذاب فولاد قابل حل است ولی با آهن و عناصر آلیاژی آن ترکیب نمی شود، حین انجماد آزاد شده و به دام می افتد و سبب اشاعه ترک میشود.

$$[H] = k\sqrt{P_{H_2}}$$

عواملی مؤثر: زمان ذوب گیری کوتاه، مقدار اکسیژن بالا در تخلیه، افزودن عناصر آلیاژی و مواد اکسیژن زدا و ...

- **نیتروژن:** این گاز نیز قابل حل شدن در مذاب است.

$$[N] = k\sqrt{P_{N_2}}$$

عناصر آلیاژی می‌توانند سبب افزایش یا کاهش حلالیت نیتروژن شوند.

مثال: کروم حلالیت هیدروژن را به مقدار جزئی ولی حلالیت نیتروژن را به میزان ۶-۵ برابر افزایش می‌دهد.

اکسیژن زدایی با خلاء - کربن:

$$[C]+[O]\rightarrow\{CO\}$$

$$k=\frac{P_{CO}}{[C][O]}$$

- با افت فشار کل و فشار جزئی CO، مقدار اکسیژن می‌تواند کاهش یابد.
- به سبب تشکیل CO، مقدار اکسیژن تعادلی کاهش خواهد یافته و گاز CO به راحتی توسط عملیات خلأ از مخزن واکنش خارج می‌گردد.

فرآیندهای بر پایه خلأ که عموماً کاربردهایی زیر را دارند:

۱- گاززدایی پاتیلی فولاد مذاب توسط پالایش با آرگون

۲- گاززدایی مخزنی و جریانی (Tank and Stream Degassing)

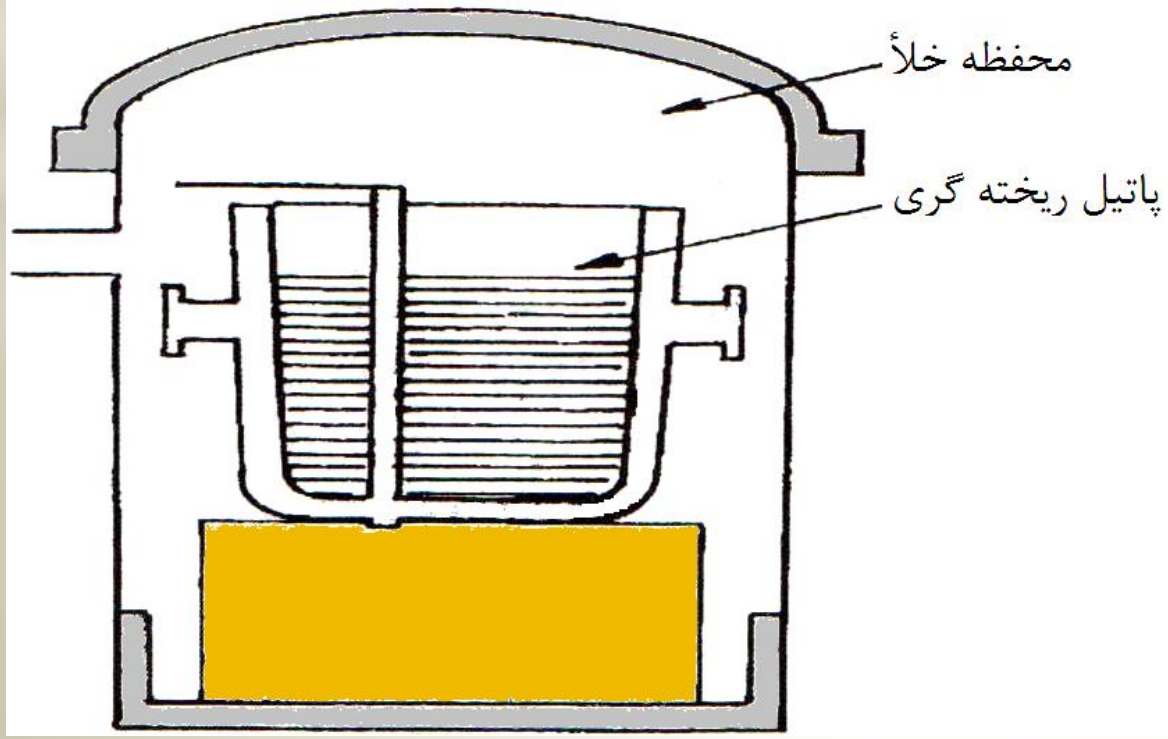
۳- گاززدایی چرخه‌ای (Recirculation Degassing)

۴- فرآیندهای VAD

۵- ذوب‌گیری فلزها و آلیاژهای فعال با قوس الکتریکی مصرف شدنی و مصرف نشدنی

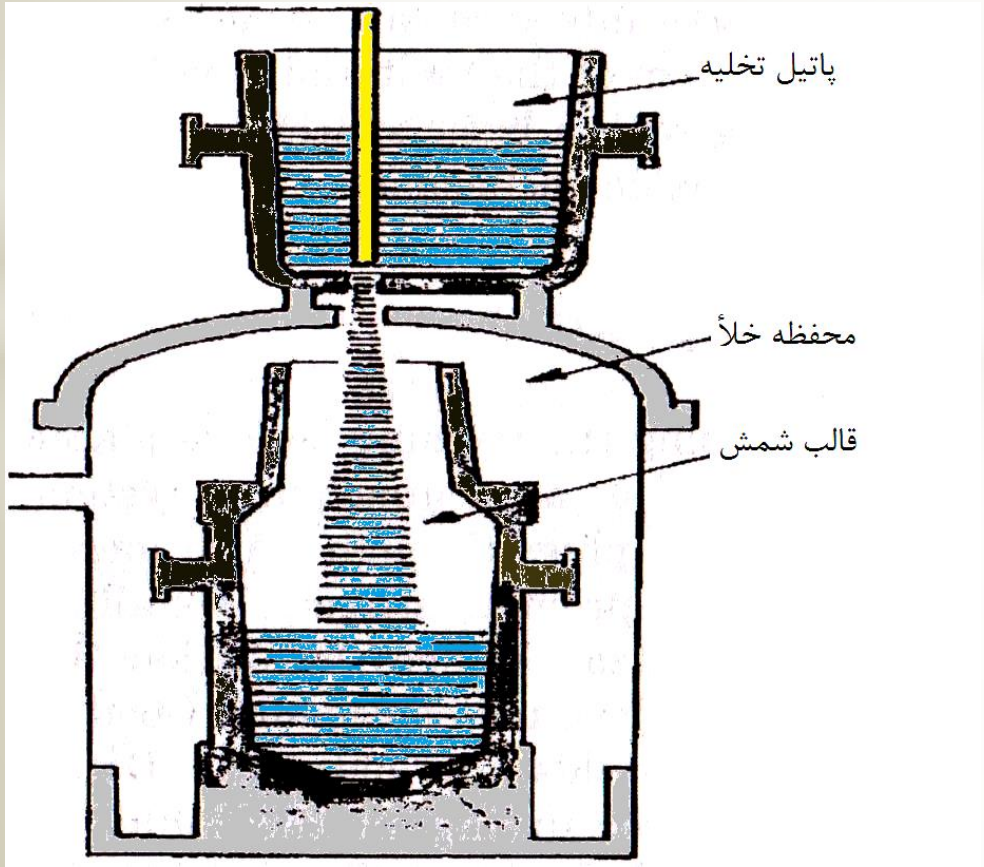
گاززدایی مخزن خلاء (Vacuum Tank Degasser)

- پاتیل ریخته گری در محفظه خلاء و متصل به پمپ خلاء قرار دارد.
- پاتیل به یک تا سه توپی متخلل متصل است که گاز خنثی برای بهبود همزدن درون آن تزریق می شود.
- تمام واکنش های متالوژیکی تحت خلاء انجام می شود که سبب بهبود بازدهی و همگن سازی می شود.
- واکنش‌های متالورژیکی از جمله گاززدایی، اکسیژن‌زدایی، کربن‌زدایی، گوگردزدایی و نیز آلیاژسازی تحت خلأ انجام می‌گیرد.

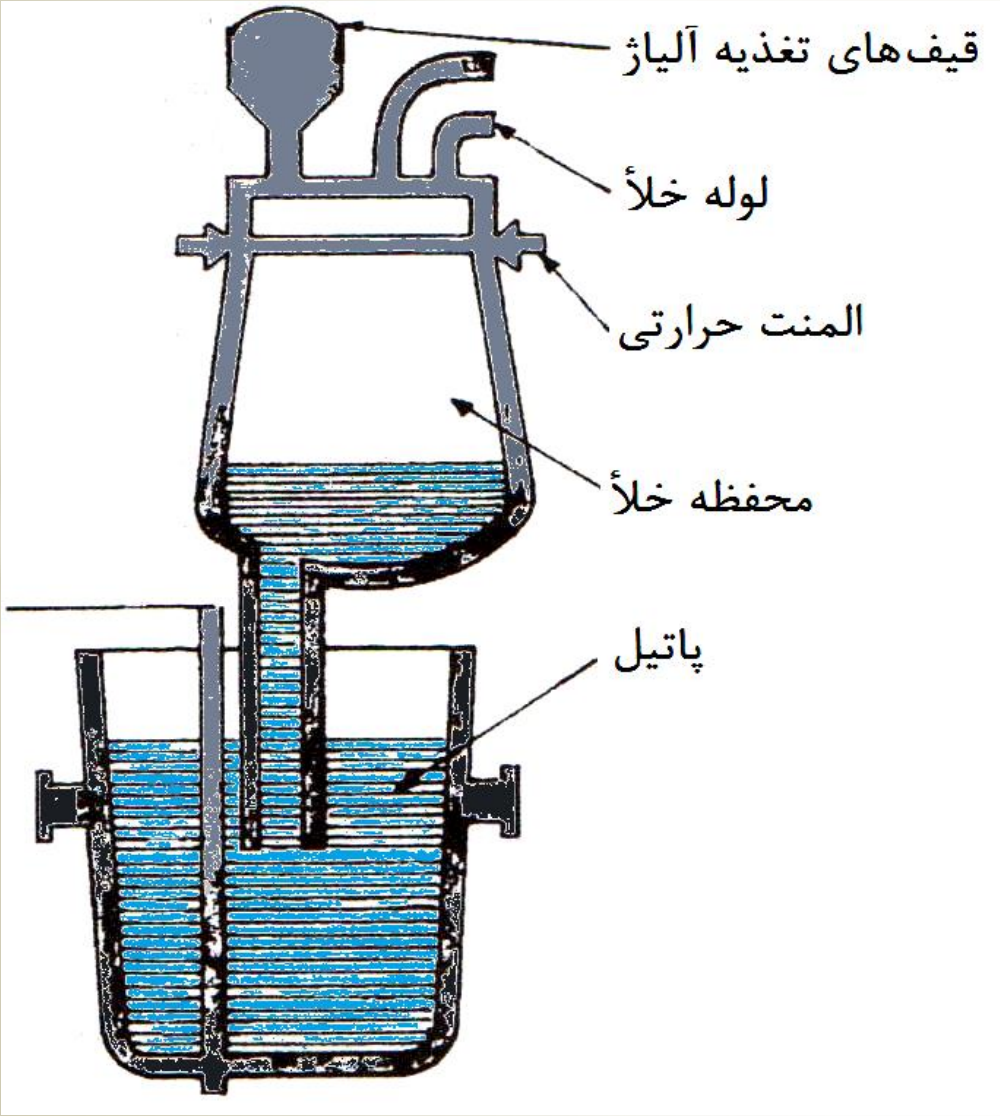


گاززدایی جریانی (Stream Degassing)

- در این فرآیند گاززدایی پاتیل به پاتیل در یک محفظه خلأ انجام می شود.
- محفظه خلأ با نسوز پوشش داده میشود.
- با این روش مقدار هیدروژن به کمتر از 1ppm کاهش می یابد.



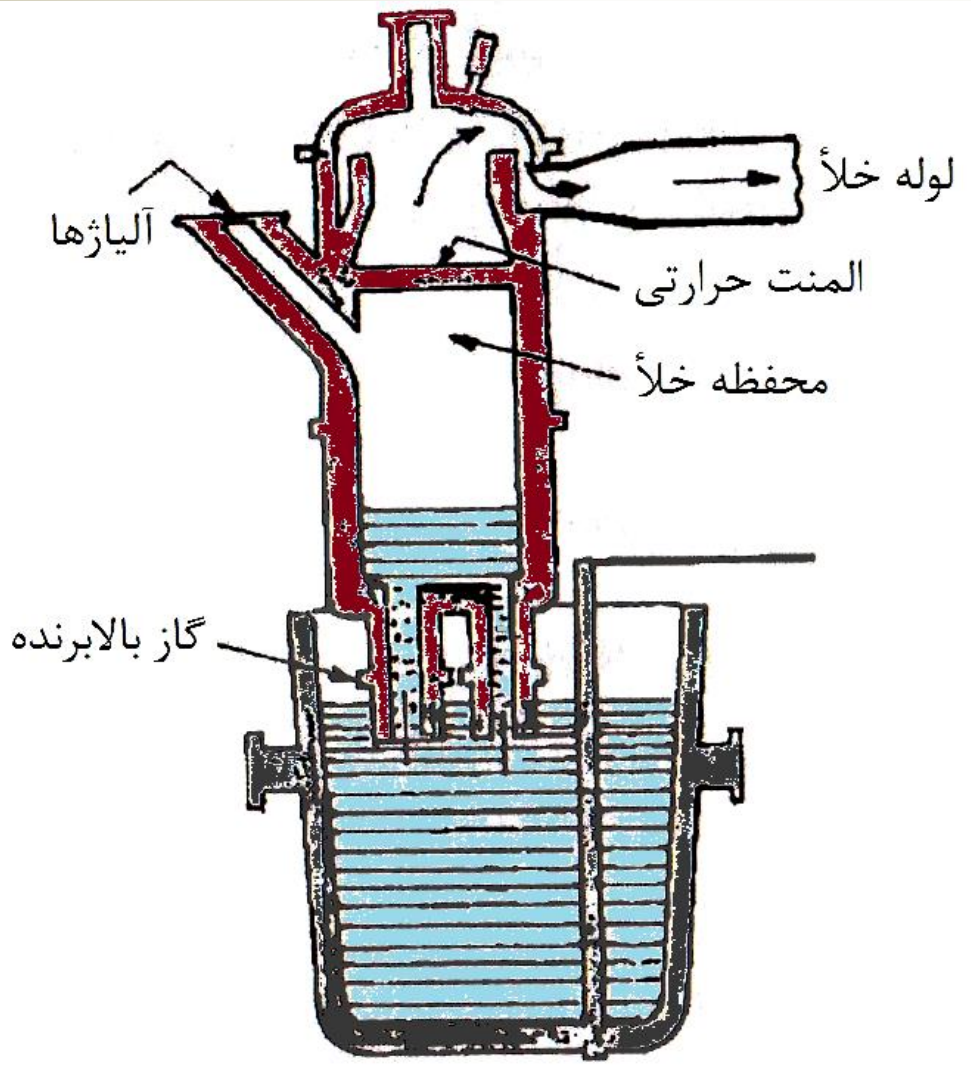
گاززدایی چرخه ای (Recirculation Degassing)



الف) فرآیند DH (Dortmund-Horder)

- در اثر چرخه، فلز از طریق فرو رفتن مخزن گاززدایی به داخل فولاد مذاب موجود در پاتیل، ٪۱۵-۱۰ فولاد پاتیل به داخل مخزن و تا ارتفاع حدود ۳/۰m جریان می‌یابد.
- با بالا رفتن مخزن، فولاد مذاب به پاتیل بر می‌گردد.
- در حالت ایده‌ال، برای گاززدایی ۵۰-۳۰ سیکل لازم است و در این شرایط ۵-۳ برابر وزن فولاد پاتیل، فولاد تحت عمل گاززدایی قرار می‌گیرد.

فرآیند RH (Ruhrstahl-Heraeus)



- در یک مخزن مجهز به دو پایه (لوله خرطومی) که به داخل حمام فولاد فرو می‌روند انجام می‌شود.
- با کاهش فشار سیستم و توسط تزریق گاز خنثی به لوله خرطومی بالابرنده، مذاب به سمت محفظه خلأ بالا رفته و در آنجا کربن‌زدایی و دیگر واکنش‌ها رخ می‌دهد.
- سپس فولاد از طریق لوله خرطومی پایین برنده به داخل پاتیل بر می‌گردد.
- فرو رفتن لوله خرطومی از طریق پایین آمدن محفظه خلأ یا بالا رفتن پاتیل انجام می‌شود.

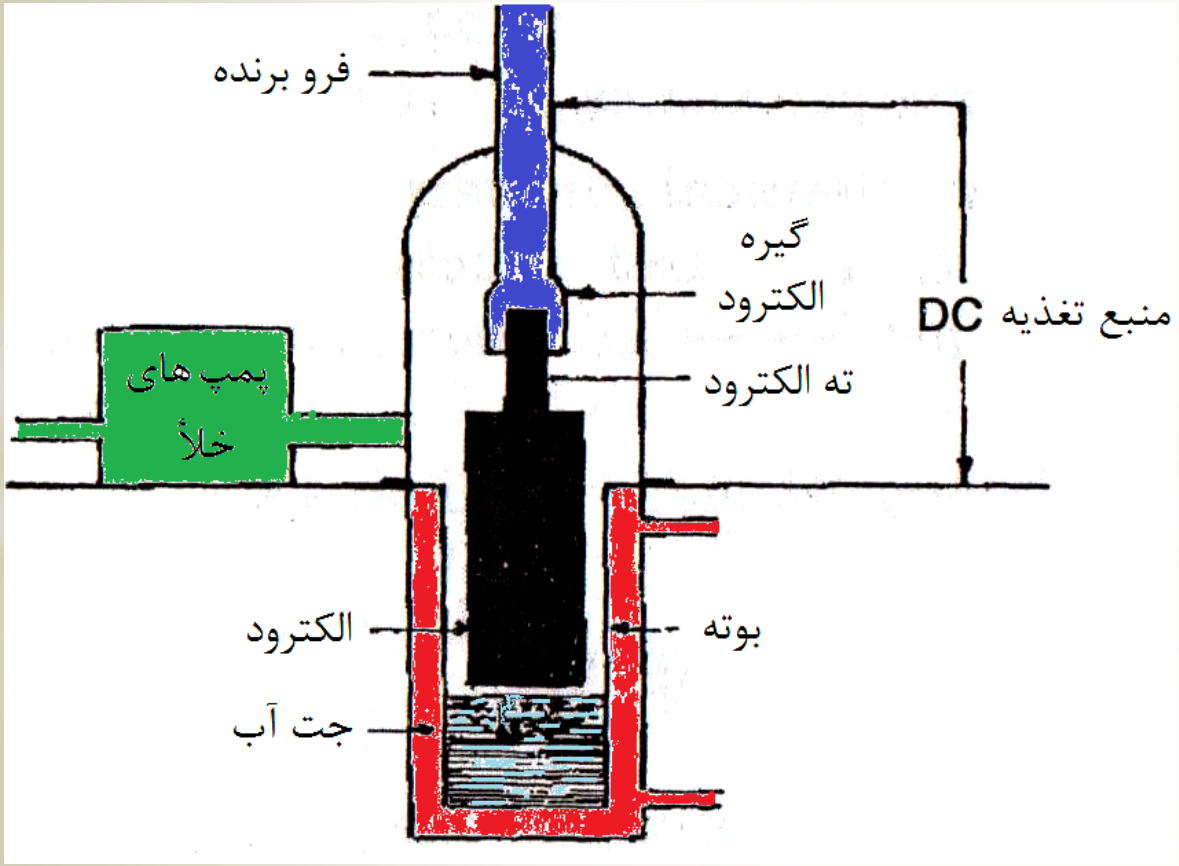
- مخزن فرآیند RH کوچکتر از مخزن DH بوده و بنابراین مقدار فلزی که در هر بار در معرض خلأ قرار می‌گیرد، کمتر است.
- در کارخانجات اخیر، گرم کردن به روش مقاومتی انجام می گردد.
- قطر پایه بالابرنده بزرگتر از پایه پایین‌برنده است. در نتیجه این موضوع منجر به عمق بیشتر فلز در مخزن و افزایش نرخ چرخه جریان خواهد شود.
- امروزه، کربن‌زدایی اجباری در حین فرآیند خلأ- RH و با دمش اکسیژن به داخل محفظه خلأ توسط یک نازل بالاسری آبگرد (RH-OB) انجام می‌شود.
- فرآیند توسط شرکت Kawasaki Steel بعنوان سیستم KTB نامگذاری شد.

تصفیه با ذوب مجدد

الف) فرآیند ذوب مجدد قوسی در خلاء با الکترود مصرف شدنی (CEVAM)

ب) ذوب مجدد سرباره الکتریکی (ESR)

الف) فرآیند ذوب مجدد قوسی در خلاء با الکترود مصرف شدنی(CEVAM)



- این فرآیند شامل ذوب مجدد الکترود استوانه ای که خود قطعه میباشد که ذوب شده و درون بوته مسی آبگرد ریخته میشود.
- فرآیند در محیط خلا انجام میشود.
- بخش قابل توجهی از اکسیژن از طریق واکنش با کربن و تشکیل منواکسید کربن خارج میشود.
- در این فرآیند هیدروژن بینهایت پایین است و نیتروژن نیز تا حدودی به طور کامل حذف شده است.
- هیچ تغییری در مقدار گوگرد و فسفر موجود رخ نمی دهد لذا باید مقدار این عناصر در الکترود اولیه کم باشد.

ب) ذوب مجدد سرباره الکتریکی (ESR)

- از یک الکترود مصرفی استفاده میشود.
- حرارت توسط عبور جریان از یک سرباره قلیایی رسانا ایجاد میشود.
- قطرات مذاب از سرباره داغ عبور کرده و بدین طریق تصفیه میگردد.
- فولاد مذاب تصفیه شده، در زیر سرباره یک حوضچه مذاب ایجاد کرده و به تدریج در بوته منجمد می‌گردد.
- ترکیب سرباره بر پایه سیستم CaF_2-Al_2O_3 است.
- افزودنی‌های دیگر: TiO_2، MgO، BaO، ZrO_2 و SiO_2
- فرآیند ESR با توان AC بیشتر از DC اجرا می‌شود.
- در این فرآیند نسبت قطر الکترود به قطر بوته حدود ۰/۶ تا ۰/۶۵ در مقایسه با نسبت ۰/۸ تا ۰/۸۵ در فرآیند CEVAM می‌باشد.