



**AKADEMIA GÓRNICZO – HUTNICZA**  
*im. Stanisława Staszica*  
w Krakowie



**WYDZIAŁ INŻYNIERII METALI  
I INFORMATYKI PRZEMYSŁOWEJ**

**Prof. dr hab. inż. Andrzej Łędzki**  
**Dr inż. Andrzej Michaliszyn**  
**Dr inż. Arkadiusz Klimczyk**

# **METALURGIA EKSTRAKCYJNA ŻELAZA**

**CZĘŚĆ VI**

**POZAPIECOWA RAFINACJA STALI**

*/do użytku wewnętrznego AGH/*

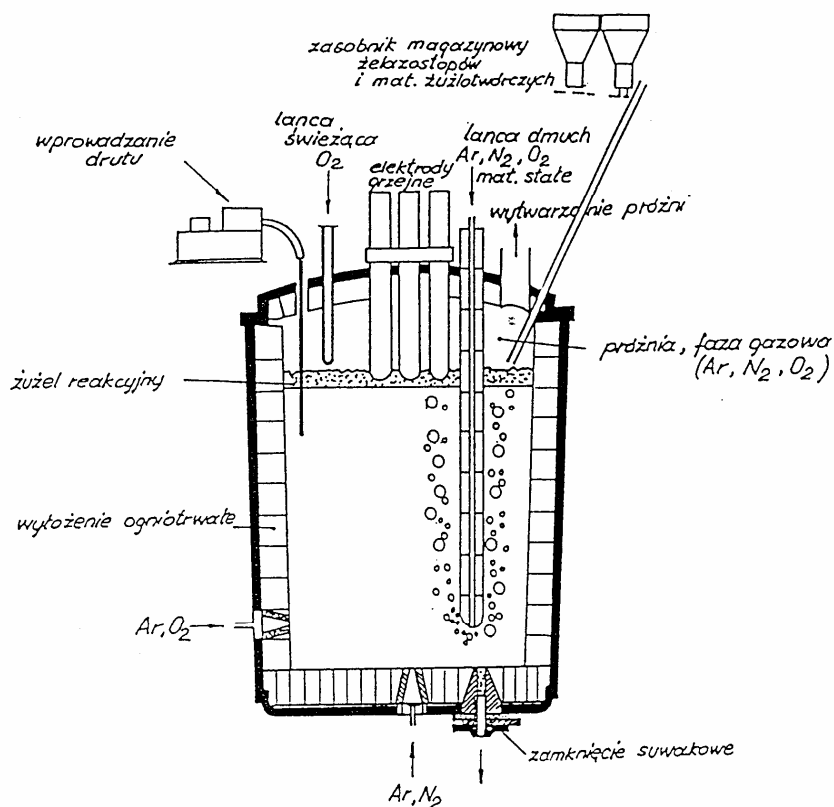
**Kierunek: Metalurgia, Rok: II, Semestr: IV**

---

## POZAPIECOWA RAFIANCJA STALI

We współczesnej metalurgii w związku z ciągłym wzrostem zapotrzebowania na tworzywa metalurgiczne coraz lepszej, jakości oraz ciągłym wzrostem tempa produkcji, wzrasta znaczenie procesów rafinacji pozapiecowej. W związku z tym rola współczesnego agregatu stalowniczego /konwertora, pieca łukowego/ sprowadza się w zasadzie do roztopienia wsadu, nagrzania i świeżenia kąpieli metalowej oraz spustu.

Procesy rafinacyjne stali w kadzi można realizować w wielu opracowanych i wdrożonych do produkcji technologiach. Zazwyczaj zawierają one w sobie szereg procesów, takich jak argonowanie, stosowanie żużli rafinacyjnych, techniki niskich ciśnień, wspomaganych procesami precyzyjnego uzupełniania składu chemicznego drutem rdzeniowym, technikami wdmuchiwania proszków celem głębokiego odsiarczenia stali, oraz podgrzewania ciekłej stali w kadzi rafinacyjnej.



Rys.1. Schemat procesów rafinacyjnych realizowanych w kadzi.

---

Na rysunku 1 przedstawiono następujące elementy procesu technologicznego z zakresu metalurgii pozapiecowej w kadzi rafinacyjnej:

- zastosowanie żużli rafinacyjnych,
- przedmuchiwanie argonem,
- zastosowanie próżni nad ciekłym metalem,
- świeżenie ciekłej stali tlenem,
- stosowanie atmosfery kontrolowanej (argon, azot, tlen),
- uzupełnianie składu chemicznego za pomocą zasobników lub drutem rdzeniowym,
- wdmuchiwanie substancji stałych,
- podgrzewanie łukiem elektrycznym bądź poprzez wdmuchiwanie proszku aluminium lub krzemu i utlenianie ich tlenem, lub wykorzystanie nagrzewania indukcyjnego.

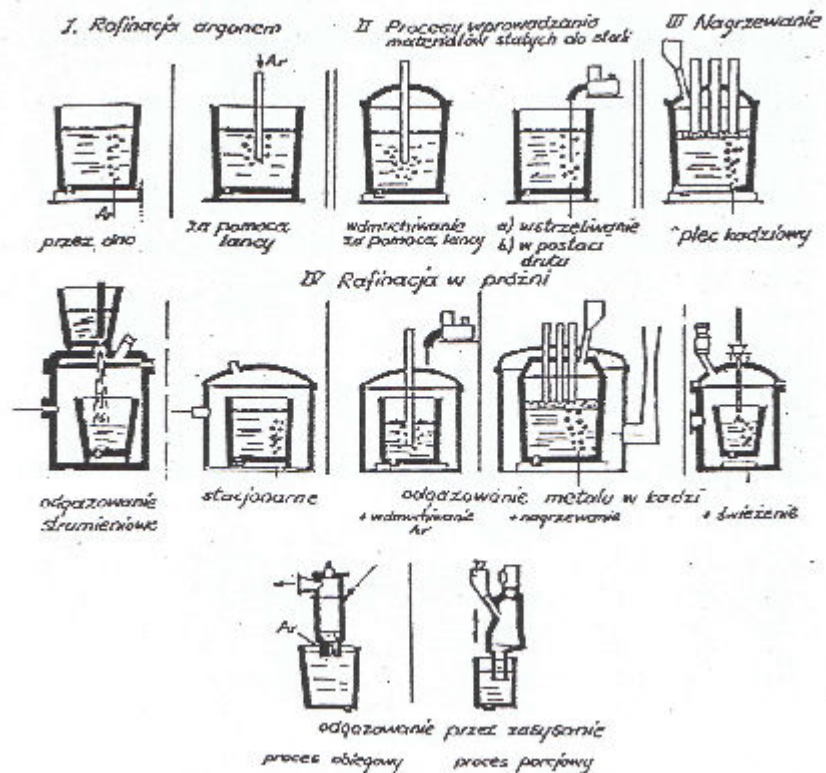
Wymienione powyżej elementy technologiczne mogą mieć zastosowanie w metalurgii kadziowej jako pojedyncze procesy lub połączone razem w wielu kombinacjach mogą stanowić znane i stosowane procesy rafinacji stali w kadzi które poprawiają jakość stali, oraz przyczyniają się do wzrostu wydajności stalowni.

W procesach rafinacji pozapiecowej stali nadaje się cech jakościowych poprzez:

- Uzupełnienie składu chemicznego,
- Oczyszczenie z wtrąceń niemetalicznych,
- Regulacja temperatury stali,
- Odtlenienie stali,
- Odsiarczanie stali,
- Obniżenie zawartości gazów /wodoru i azotu/ w stali.

Przykłady metod jakimi realizuje się powyższe cele przedstawiono na *rys. 2*.

---



Rys.2. Podział metod pozapiecowej rafinacji stali.

### 1. Rafinacja stali argonem w kadzi.

Rafinację stali można realizować stosując do tego celu przedmuchiwanie gazem obojętnym np. argonem, wykorzystując zasadowe żuźle rafinacyjne oraz używając komór w których można wytworzyć niskie ciśnienie.

Najbardziej rozpowszechnionym i prostym procesem rafinacji stali jest argonowanie, proces ten został wypróbowany w 1966 roku i okazał się jednym z najprostszyc zabiegów technologicznych z zakresu metalurgii pozapiecowej. Po raz pierwszy argon był stosowany w niewielkich ilościach do ochrony ciekłej stali przy odlewaniu, oraz wytwarzaniu atmosfer ochronnych w małych piecach do obróbki próżniowej metali. Dopiero po zastosowaniu procesu konwertorowego – procesu argonowo – tlenowego – nastąpił gwałtowny rozwój różnych procesów, w których wykorzystywany był argon. W hutnictwie żelaza zastosowanie argonu obejmuje:

- Procesy rafinacji ciekłej stali argonem w kadzi, wlewnicy lub formie odlewniczej.

- 
- Procesy argonowo – tlenowe, umożliwiające selektywne świeżenie składników ciekłych metali.
  - Fluidyzacyjne procesy argonowe, w których argon jest podstawowym gazem nośnym.

Argon stosuje się w procesach chemicznych i metalurgicznych, wymagających atmosfery obojętnej, np. przy spawaniu w atmosferze argonu brązu, miedzi i stali odpornych na korozję, stopów aluminiowych i aluminiowo – magnezowych, w elektrotechnice, elektronice i technice jądrowej.

Poprzez zastosowanie przedmuchiwania ciekłej stali argonem i innymi gazami obojętymi można osiągnąć:

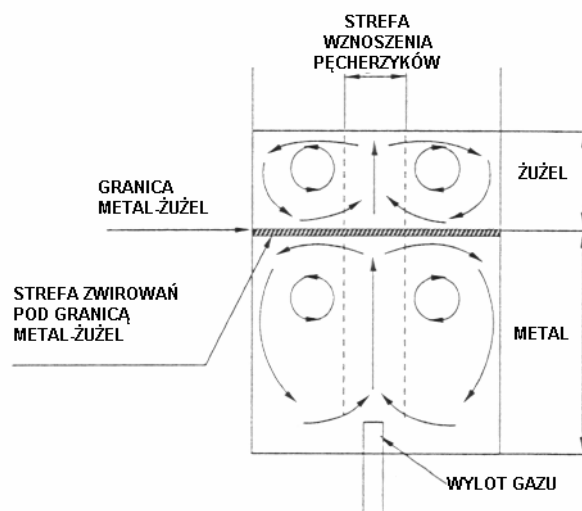
- Zmniejszenie zawartości gazów rozpuszczonych w stali.
- Polepszenie warunków segregacji dla wtrąceń niemetalicznych (mieszanie ciekłej stali wywołane przepływem argonu sprzyja znacznie koagulacji i koalescencji wtrąceń niemetalicznych i możliwości ich wypływania).
- Poprawienie kinetyki reakcji chemicznych, która prowadzi do lepszego wykorzystania dodatków odtleniających i stopowych. Równocześnie osiąga się ujednorodnienie składu chemicznego i wyrównanie temperatury ciekłej stali, które pozwala na odlewanie stali przy niższych temperaturach.
- Korzystne zastosowanie przedmuchiwania przy równoczesnej rafinacji próżniowej w kadzi, przy czym poprawiają się warunki odgazowania i obniża się zawartość wtrąceń niemetalicznych, szczególnie w dolnych warstwach ciekłej stali.
- Korzystne połączenie przedmuchiwania z rafinacją żużłami syntetycznymi, przez co zwiększa się efekt ich oddziaływania np. lepsze odsiarczenie stali, asymilacja w żużlu tlenkowych wtrąceń niemetalicznych.

Do najważniejszych jednak efektów uzyskanych podczas rafinacji stali argonem należą: obniżenie zawartości tlenu w metalu (rys.), głównie przez flotację tlenkowych wtrąceń niemetalicznych, oraz odgazowanie stali tzn. zmniejszenie zawartości wodoru i azotu w metalu.

---

---

Aby osiągnąć właściwe efekty rafinacji poprzez argonowanie, konieczne jest doprowadzenie metalu do takiego stanu ciekłości, który umożliwi rozproszenie pęcherzyków małych rozmiarów w całej jego objętości. Pozostała część metalu w kadzi nie objęta strefą działania argonu, powinna być intensywnie mieszana prądami wtórnymi i konwekcyjnymi (rys.3). W objętości stali w kadzi nie powinny być strefy martwe. Argon jest podawany przez specjalne kształtki gazoprzepuszczalne umieszczone zazwyczaj w połowie promienia dna kadzi. W przypadku zastosowania dwóch lub większej ilości kształtek powinny one być rozmieszczone względem siebie pod kątem  $90^\circ$ , każda z kształtek powinna mieć indywidualny system doprowadzenia argonu z możliwością regulowania jego ciśnienia, gdyż tylko wtedy można zagwarantować właściwy przebieg rafinacji. Przy takim doprowadzeniu argonu do ciekłej stali uzyskuje się najkorzystniejszy rozkład jego pęcherzy i wtórnych strumieni w całej objętości metalu.



Rys.3. Schemat ruchów stali i żużła w kadzi w trakcie argonowania.

Kadz z ciekłą stalą przeznaczoną do rafinacji, ustawia się na specjalnym stanowisku i podłącza doprowadzenie do kształtki gazoprzepuszczalnej. Najczęściej stosuje się kadzie z jedną lub trzema kształtkami, wykonanymi z tego samego materiału ogniotrwałego, co zapewnia bardziej równomierny przepływ pęcherzyków argonu w całej objętości metalu.

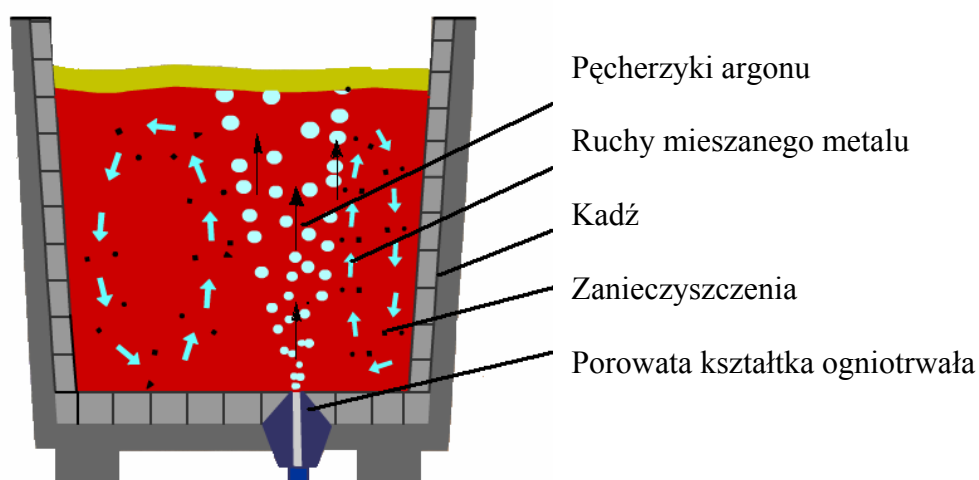
Strumień pęcherzyków argonu, przepływając przez ciekły metal, powoduje m.in. mieszanie, przyspieszenie ruchu wtrąceń niemetalicznych w strefie strumienia i zderzenia oddzielonych pęcherzyków z cząsteczkami wtrąceń niemetalicznych.

---

---

Argon z butli lub odparownika rurociągiem lub metalizowanym węzłem elastycznym doprowadzony jest do wysokociśnieniowego zaworu redukcyjnego i następnie do zaworu redukcyjnego regulującego, z którego przez przepływomierz, zawór odcinający i kształtkę gazoprzepuszczalną wprowadzony jest do kadzi. Szczególnie ważny jest prawidłowy dobór przekroju poprzecznego przewodu doprowadzającego argon od odparownika do kształtki zabudowanej w dnie kadzi.

Przy zbyt małym przekroju tego przewodu którego długość zwykle wynosi kilkanaście metrów, mogą występować nadmierne opory przepływu, które uniemożliwiają doprowadzenie potrzebnej ilości argonu do kształtki, niezbędnej dla właściwego przeprowadzenia procesu rafinacji tali. Ciśnienie argonu doprowadzonego do kształtki gazoprzepuszczalnej niezależnie od oporów przepływu i innych czynników, zależy również od ferrostatycznego ciśnienia metalu na dno kadzi. Ciśnienie argonu doprowadzonego do kształtki stanowi sumę oporów przepływu, ciśnienia zewnętrznego i ferrostatycznego oraz niezbędnego nadmiaru ciśnienia związanego z pracą mieszania metalu. Na rys.4. przedstawiono schemat rozkładu strumieni w kadzi przy przedmuchiwananiu argonem.



Rys.4. Rozkład strumieni przy przedmuchiwananiu stali argonem.

Przy doprowadzeniu argonu do kształtki gazoprzepuszczalnej należy ciśnienie płynnie zwiększać, aby po jej „przebicciu” (pokonaniu oporu przepływu) nie nastąpił gwałtowny wyrzut stali z kadzi i rozerwanie przykrywającej ją warstwy żużla. Następnie ciśnienie należy ustalić na stałym poziomie, przy którym obserwuje się intensywne falowanie powierzchni stali w kadzi, ale nie następuje rozerwanie warstwy ciekłego żużla.

---

---

Źródła strumienia pęcherzyków argonu powinny być tak rozłożone w dnie kadzi, aby wytworzyć dostatecznie duże strefy oczyszczania i powodować łagodną cyrkulację stali w strefie koagulacji. W następstwie tego ruchu następuje ujednorodnienie składu chemicznego stali. Równocześnie do przepływających przez stal pęcherzy gazowych następuje wnikanie rozpuszczonych w niej gazów. Intensywne odgazowywanie stali trwa około 7 minut, po upływie tego czasu, dla usunięcia ze stali cząstek żużla i tlenkowych wtrąceń niemetalicznych, obniża się ciśnienie argonu do poziomu, przy którym ruch metalu w kadzi ma laminarny charakter.

Do wdmuchiwania argonu do kadzi służą specjalne ceramiczne kształtki gazoprzepuszczalne, które muszą charakteryzować się odpowiednimi wymaganiami:

- Argon powinien w ciekłej stali przepływać w postaci dużej liczby pęcherzy, aby uzyskać maksymalne oddziaływanie wdmuchiwanego gazu.
- Kształtka winna umożliwiać wdmuchiwanie pożądanej ilości gazu w określonym czasie, czyli posiadać odpowiednią gazoprzepuszczalność.
- Kształtki muszą się charakteryzować dużą wytrzymałością mechaniczną i termiczną.

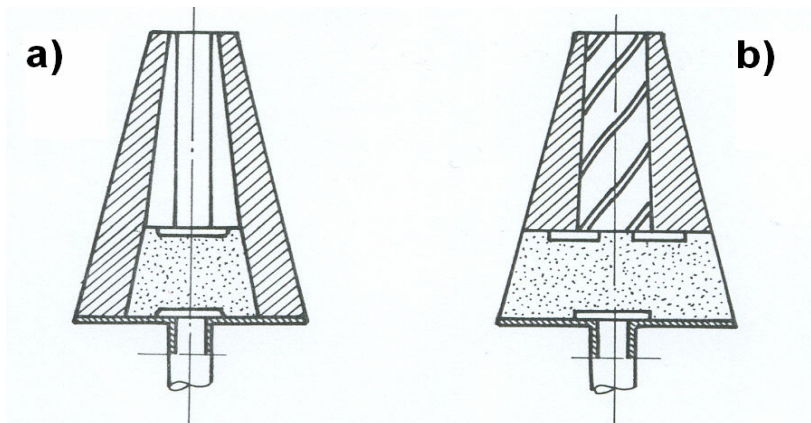
W zależności od przepuszczalności gazu przez kształtkę i wielkości kadzi odlewniczej, konieczne jest umieszczenie w kadzi odpowiedniej liczby kształtek. Kształtkę należy tak uszczelnić, aby gaz obojętny nie uchodził poza kąpiel stalową, co osiągnąć można przez nałożenie na kształtkę płaszcza z blachy lub nałożenie specjalnej powłoki ceramicznej.

Najczęściej stosowanymi materiałami do budowy kształtek są: magnezyt, mulit, szamot i korund. Technologia wytwarzania materiału na kształtki jak i technologia wytwarzania kształtek, musi być tak dobrana aby zapewnić odpowiednią ogniotrwałość, wytrzymałość mechaniczną i trwałość. Trwałość takich kształtek jest silnie zróżnicowana i waha się od kilku do kilkunastu wytopów.

Obecnie najczęściej stosowane są kształtki gazoprzepuszczalne, których schemat ilustruje rysunek. Charakteryzują się one ukierunkowaną porowatością. Argon wdmuchiwany przez taką kształtkę nabiera określonego kierunku przepływu przez ciekłą stal. Np. w wyniku zastosowania kształtki przedstawionej na *rys.5 a)* zbudowanej z równoległych kanalików oddalonych od siebie o pewną odległość, argon będzie powodował specyficzny ruch ciekłego metalu. Kształtka gazoprzepuszczalna przedstawiona na *rys.5 b)* zbudowana ze spiralnie skręconych kanalików będzie powodować wirowy ruch pęcherzyków argonu.

---





Właściwości rafinujące argonu dla usuwania gazów rozpuszczonych w ciekłej stali przy przepływie jego pęcherzy przez stal polegają na tym, że na skutek różnicy ciśnień cząstkowych gazów w tych pęcherzykach i ciśnień cząstkowych odpowiadających zawartości gazów rozpuszczonych w stali następuje wydzielenie się tych gazów do pęcherzyków argonu. Następnie wydzielane są one wraz z argonem do atmosfery. Zakres wydzielania się gazów do pęcherzy argonu wzrasta w miarę zwiększania się ich powierzchni i czasu przepływu przez stal. Badania czystości stali po argonowaniu wykazały korzystny wpływ rafinacji na zmniejszenie liczby makrowtrąceń w metalu.

Ciekła stal po procesie przedmuchiwania argonem charakteryzuje się:

- jednorodnością składu chemicznego i temperatury,
- poprawą płynności metalu co przy równoczesnym obniżeniu temperatury odlewania stwarza korzystne warunki krystalizacji metalu.

Stal po odlaniu charakteryzuje się :

- lepszymi własnościami mechanicznymi,
- mniejszą ilością odpadów w dalszym przerobieniu.

Procesy argonowo- tlenowe, stosowane początkowo do produkcji stali kwasoodpornych i żaroodpornych o bardzo małej zawartości węgla stanowiły swoisty rewolucyjny krok w rozwoju procesów stali i stopów o specjalnych właściwościach.

Obecnie rafinacji stali argonem poddaje się stale wielu gatunków, wytapiane zarówno w piecach łukowych jak i konwertorach. Metalurgia argonowa nabrała szerokiego znaczenia prawie we wszystkich procesach metalurgii pozapiecowej.

---

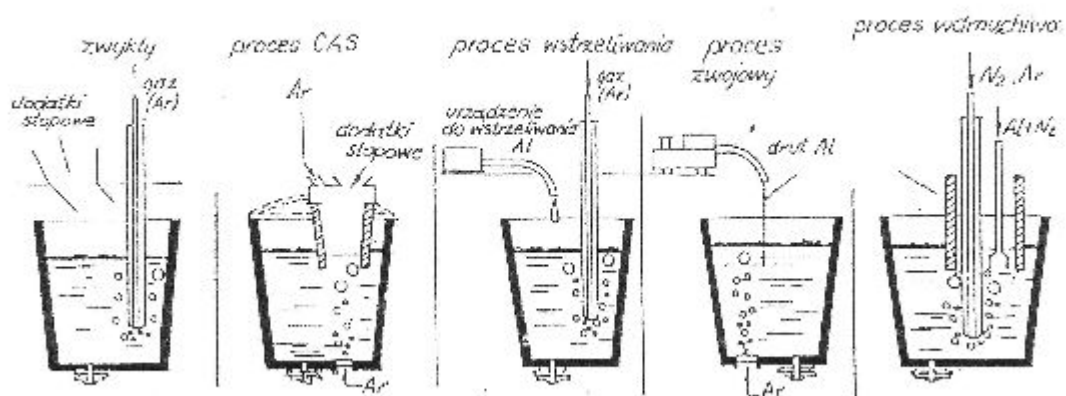
Z dotychczasowych wyników można wnioskować, że technologia ta w najbliższej przyszłości znajdzie szersze zastosowanie ze względu na niskie koszty inwestycyjne i produkcyjne, oraz dobre efekty technologiczne.

Ważnym warunkiem, który należy spełnić przy argonowaniu stali mającym na celu usunięcie ze stali wtrąceń niemetalicznych jest zastosowanie żużla rafinacyjnego zdolnego do asymilacji zanieczyszczeń uniesionych z pęcherzykami argonu do powierzchni do powierzchni stali.

## **2. Procesy wprowadzania materiałów stałych do kadzi.**

Do tej grupy metod zaliczyć można:

- Dodawanie żelazostopów w postaci porcjowej.
- Wdmuchiwanie materiałów za pomocą lancy zanurzeniowej.
- Wstrzeliwanie lub wprowadzanie materiałów w postaci drutu /rys.6./



Rys.6. Metody wprowadzania materiałów stałych do kadzi.

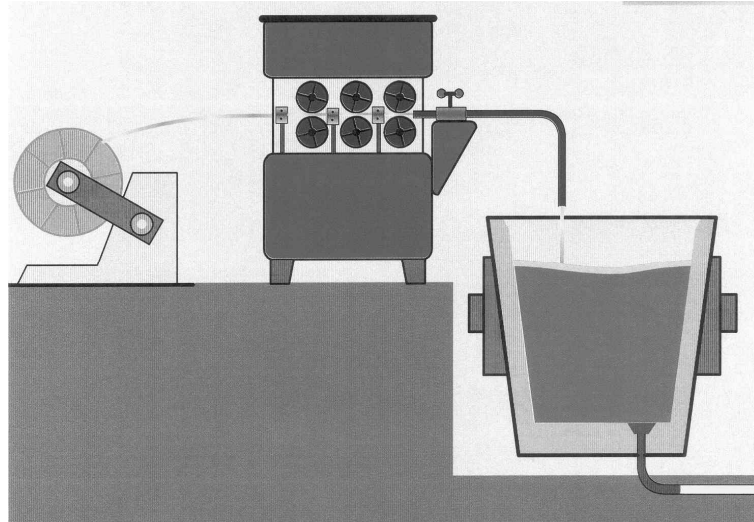
Bardzo skuteczną metodą uzupełniania składu chemicznego stali jest wprowadzanie dodatków stopowych w formie drutu. Druć ten może w swoim rdzeniu zawierać sproszkowane dodatki owinięte cienką blachą stalową. Za pomocą tej metody można podawać również drut aluminiowy. Metoda ta jest bardzo skutecznym sposobem uzupełniania składu chemicznego stali, gdyż zapewnia uzyskanie z dużą dokładnością planowanych zawartości składników stopowych, a sama maszyna umożliwia zautomatyzowanie procesu podawania kontroli i rejestracji ilości wprowadzonych dodatków. Stosowanie wymienionych

---

---

sposobów uzupełniania składu chemicznego stali pozwala na stanowisku rafinacji stali na precyzyjne uzupełnianie jej składu chemicznego. Jednocześnie przedmuchiwanie stali argonem zapewnia równomierne rozprowadzanie dodatków w całej objętości stali.

Na rys. 7. przedstawiony jest schemat podawania druta rdzeniowego do kadzi ze szpuli.



*Rys. 7. Schemat podawania druta rdzeniowego do kadzi.*

Zaletą podawania żelazostopów i modyfikatorów w postaci drutu jest:

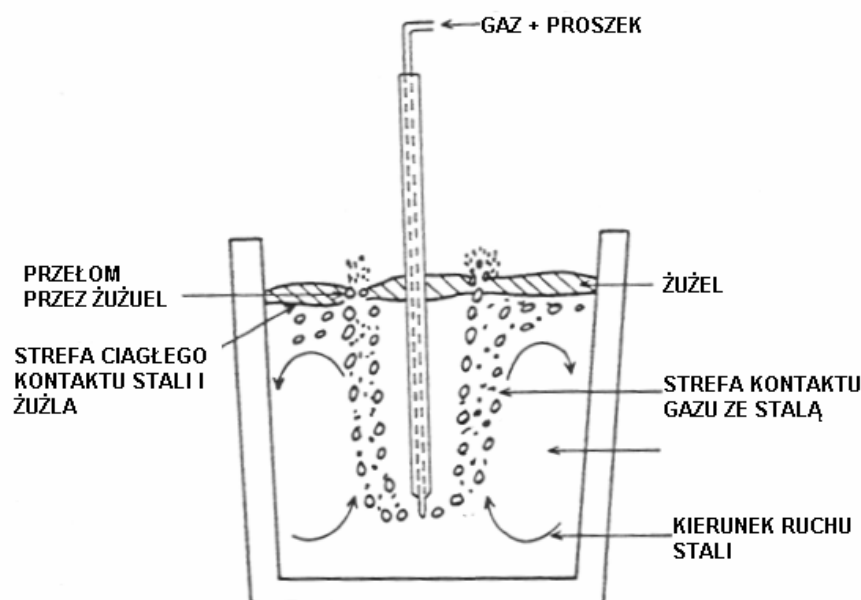
- wzrost uzysku dodatków stopowych,
- niskie koszty inwestycyjne,
- oszczędność czasu potrzebnego na wprowadzenie mniejszej ilości dodatków stopowych,
- wysoka powtarzalność wytopów.

Stosowanie drutu rdzeniowego lub pełnego szczególnie jest polecane w przypadkach:

- wprowadzania małych ilości dodatków stopowych, a szczególnie gdy wymagana jest dokładność i precyzja w ilości pierwiastka stopowego,
  - stosowania małogabarytowych kadzi, przy których standardowe podajniki są zbyt kosztowne i nieprzydatne,
  - wprowadzania pierwiastków stopowych o małej gęstości i dużym powinowactwie do tlenu i azotu.
-

---

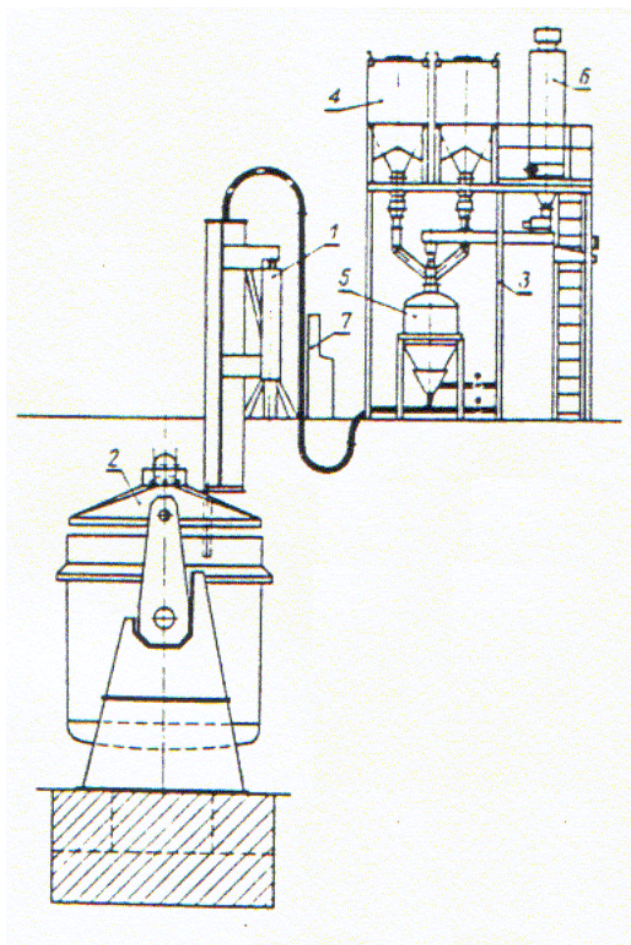
Wprowadzenie dodatków stopowych do ciekłej stali może się również odbywać poprzez wdmuchiwanie sproszkowanych materiałów przy użyciu gazów obojętnych.(rys. 8)



Rys.8. Schemat wdmuchiwania proszków do kadzi.

Urządzenie do wdmuchiwania proszków składa się ze zbiorników na sproszkowane materiały, ciśnieniowych zbiorników z urządzeniami do fluidyzacji proszków, rurociągów, lancy zanurzeniowej, stanowiska dla kadzi z okapem do odciągania zapylnych gazów i uchodzących w czasie wdmuchiwania proszków oraz systemu filtrów do oczyszczania tych gazów. W trakcie podawania sproszkowanych materiałów należy unikać wahań ciśnień w systemie transportującym gdyż w przypadku wystąpienia pulsacji ciekła stal może przedostać się do dysz lancy podającej i w momencie zastygnięcia spowodować jej zatkanie. Występowanie niekorzystnych drgań lancy na skutek zmian ciśnienia może doprowadzić nawet do uszkodzenia całego systemu. Niezbędne jest dobranie właściwego obciążenia gazu nośnego sproszkowanymi dodatkami, musi zostać zachowany odpowiedni stosunek masy wprowadzonych materiałów do masy strumienia gazu nośnego. Stosunek tych mas w metalurgii pozapiecowej powinien mieścić się w przedziale  $10 \text{ kg/h} \div 100 \text{ kg/h}$ . Odpowiednio duże obciążenie gazu nośnego proszkami prowadzi do skrócenia czasu trwania wdmuchiwania materiałów, zmniejszenia stopnia oziębnienia ciekłej stali gazem nośnym, zmniejszenia stopnia zapylenia gazów uchodzących z kadzi oraz zmniejszenia rozprysków wywołanych przepływem pęcherzyków gazowych.

---



1. urządzenie zmiany lancy
2. pokrywa kadzi
3. konstrukcja utrzymująca zbiorniki
4. zbiorniki na materiały odsiarczające
5. zbiornik gazu obojętnego
6. filtry gazów odciągowych
7. pulpit sterowniczy

Rys. 9. Schemat zestawu urządzeń do wdmuchiwania proszków do kadzi.

Dopuszczalna najmniejsza średnica ziaren proszków powinna wynosić ok. 30  $\mu\text{m}$ . Zastosowanie bardzo drobnych ziaren proszków może prowadzić również do zatykania się dyszy lancy i przewodów. Konieczne ciśnienie robocze gazu nośnego jest zależne od rodzaju wdmuchiwanego proszku, jego uziarnienia oraz od charakterystyki układu wprowadzającego proszek.

Metoda wdmuchiwania proszków umożliwia podawanie do kąpieli stalowej bardzo różnych materiałów koniecznych w procesie jej rafinacji, np.:

W celu odsiarczenia podaje się:

- $\text{CaO} + \text{CaCO}_3$ ,
- $\text{CaO} + \text{Al}$ ,
- $\text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{Al}$ ,
- Metale ziem rzadkich.

---

W celu odfosforowania:

- $\text{CaO} + \text{CaF}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

W celu odtlenienia i modyfikowania:

- Al,
- CaSi,
- CaSiBa,
- CaSiMnAl.

W celu uzupełnienia składników stopowych:

- FeSi,
- FeMn
- C,
- SiMn
- Pb + FeSe + Te,
- FeW + SiZr,
- FeB + FeTi + FeZr.

*Ciekle żuźle do rafinacji stali* w metalurgii kadziowej zaczęto stosować już na początku poprzedniego wieku. Prekursorem tej technologii był Perrin, który jako pierwszy zastosował utleniające żuźle rafinacyjne do odfosforowania stali w kadzi.

Wytwarzanie ciekłych żużli rafinacyjnych przy ówczesnym poziomie techniki było dość kłopotliwe, a próby zastąpienia ciekłych żużli syntetycznych, mieszaniem w stanie stałym nie dawały spodziewanych wyników.

W latach sześćdziesiątych do eksploatacji zostały wprowadzone piece łukowe o dużej pojemności, zasilane przy użyciu transformatorów o dużej mocy przypadającej na jednostkę wsadu. Po wprowadzeniu tych pieców do eksploatacji, szczególnie w początkowym okresie napotymano na duże trudności w produkcji dobrej jakości stali stopowych. Trudności te występowały głównie przy produkcji stali podlegającej klasyfikacji na wtrącenia niemetaliczne (stałe łożyskowe, do nawęglania, azotowania, ulepszania cieplnego itp.) Trudności rozwiązano przez zastosowanie na szeroką skalę rafinacji stali w kadzi wapienno-glincowymi ciekłymi żużlami rafinacyjnymi.

---

---

Rafinację stali żużłami rafinacyjnymi prowadzi się głównie w celu jej odsiarczania, oczyszczania z wtrąceń niemetalicznych i obniżeniem zawartości tlenu. Do rafinacji stali używa się żużła na bazie: CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wynika to z tego, że są to żużle o nieutleniającym charakterze, które nie powinny dawać ujemnych skutków w składzie chemicznym stali a surowce do produkcji tych żużli są ogólne dostępne. Czyste produkty wyjściowe do wytwarzania takiego żużła charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia, np.: wapno ma temperaturę topnienia równą 2576°C, a tlenek glinu (korund) 2050°C. Stopienie obu składników pozwala uzyskać żużel, który w zależności od udziału procentowego wymienionych składników posiada niższą temperaturę topnienia niż składniki wyjściowe.

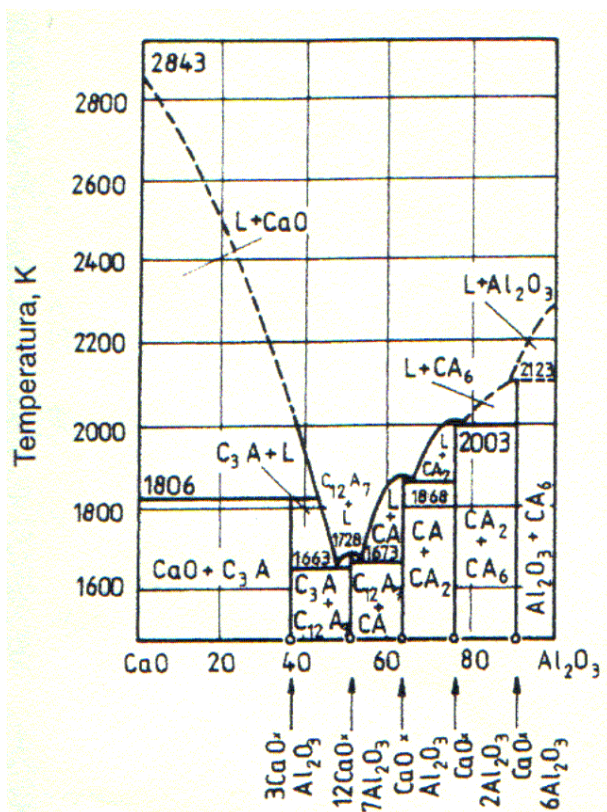
Do rafinacji stali można użyć żużła, który zapewni uzyskanie w gotowej stali, niskiej zawartości siarki i wtrąceń niemetalicznych. Żużlem mogącym spełnić te wymagania jest żużel, którego podstawowymi składnikami są tlenki glinu i wapnia. Żużle używane do rafinacji stali powinny charakteryzować się niską temperaturą topnienia, małą lepkością. Mała lepkość jest niezbędna do łatwego emulgowania żużła.

Wysoka zasadowość żużła pozwala na skuteczne przeprowadzenie procesu odsiarczania, ponadto jego skład chemiczny sprawia, że łatwo przechodzą do niego wtrącenia niemetaliczne.

Na rysunku poniżej przedstawiono układ fazowy CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Widać na nim, że w zakresie zawartości CaO w granicach 54%-55 % oraz 44%-45% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> układ taki posiada temperaturę topnienia w granicy 1400°C, tak więc w zakresie temperatur procesu stalowniczego będzie zachowywał płynność. Powodem tak niskiej temperatury topnienia są powstałe związki chemiczne typu glinianów wapniowych. W czasie procesu wytwarzania żużli glinowo-wapniowych należy pamiętać o stosunku, czyli CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≈1,0 ponieważ odstępstwo od tej wartości powoduje / jak wynika z rys. 10/ wzrost temperatury topnienia układu.

Wykres układu fazowego CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stanowi bazę wyjściową do tworzenia żużli na bazie tlenku glinu i wapnia. Zmiana składu chemicznego żużła w kierunku wzrostu procentowego CaO, powoduje szybki wzrost temperatury topnienia żużła. Wzrost Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powoduje również wzrost temperatury topnienia żużła w sposób mniej gwałtowny, ale przy zawartości 65% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> temperatura topnienia żużła będzie współmierna z temperaturą stali, czyli w zakresie temperatur procesu rafinacji żużel ten będzie gęsty.

---



Rys.10. Wykres układu fazowego CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Żużel rafinacyjny charakteryzuje się dużą lepkością wynikającą z dużej zawartości kompleksów jonowych o dużym promieniu jonowym. Z tego względu teoretycznie żużle rafinacyjne mogą mieć układ chemiczny odpowiadający stosunkowi: CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,8-1,4. W praktyce dla celów rafinacji stosuje się żużle o stosunku: CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,2-1,4 czyli z przewagą procentowego udziału wapna.

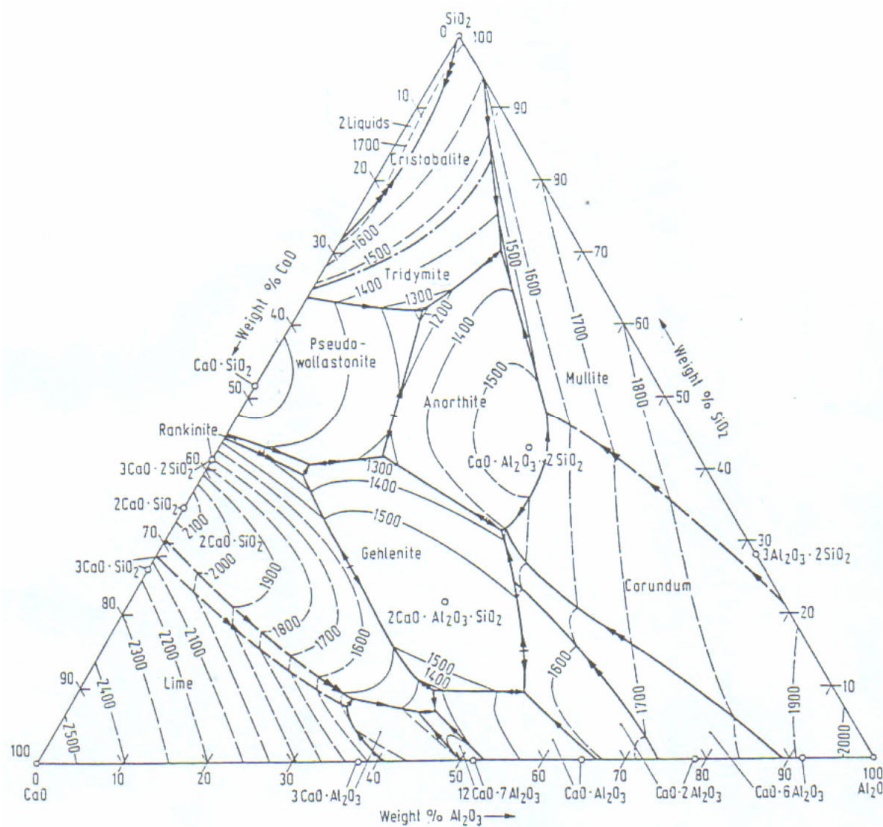
Badając zagadnienia żużli rafinacyjnych należy pamiętać, że istnieje jeszcze grupa żużli zwanych żużłami fluorowymi. Z pomocą tych żużli składających się z wapna, fluorku wapnia można oczyszczać stal. Fluorek wapnia występujący w tych żużłach odznacza się bardzo silnym erozyjnym oddziaływaniem na wyłożenie ogniotrwałe kadzi oraz przy temperaturach procesu metalurgicznego w obecności np.: {SiF<sub>4</sub>}, które wpływają szkodliwie na ekologię.

Innymi ważnymi wykresami dla żużli rafinacyjnych jest układ potrójny CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, /rys.11/ Jest on podstawą do komponowania składu chemicznego żużli.

W rzeczywistych układach fazowych żużli rafinacyjnych bardzo ważnym z punktu widzenia własności żużli jest krzemionka. SiO<sub>2</sub> dostaje się do żużla w wyniku niepełnego odcięcia żużla piecowego. Skład ten powoduje pogorszenie własności rafinacyjnych żużli z



tego względu jego udział powinien być jak najmniejszy i przyjmuje się, że zawartość krzemionki nie powinna przekraczać 10%.



Rys.11. Układ fazowy  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Najczęściej stosowanym sposobem rafinacji ciekłej stali specjalnie przygotowanymi żużłami jest dokładne wymieszanie obu cieczy w kadzi odlewniczej w czasie spustu z pieca.

W trakcie przelewania z dostatecznej wysokości, stali z pieca do kadzi, następuje dokładne wymieszanie się obu tych faz i powstanie pewnego rodzaju emulsji żużła w ciekłej stali. Uzyskana w tym czasie duża powierzchnia styku obu faz sprzyja szybkiemu przebiegowi między nimi reakcji chemicznych, wynikających ze składu chemicznego i stanu fizycznego metalu i żużła. W ciągu krótkiego czasu następuje jednak rozdzielenie obu faz ze względu na różną gęstość i powstawanie napięć międzyfazowych.

Skutki tego procesu zależą od następujących czynników:

- masy metalu przelewane go z pieca do kadzi,
- masy przygotowanego żużła,
- szybkości przelewania metalu z pieca do kadzi,

- 
- różnicy poziomów rynn spustowej pieca i dna kadzi odlewniczej,
  - uzyskanego stopnia wymieszania obu faz,
  - lepkości żużla i metalu,
  - wartości napięć międzyfazowych żużla i metalu.

W czasie wypływanego z metalu kropelek żużla przebiegają procesy powstawania nowych i zmiany rodzaju już istniejących wtrąceń niemetalicznych, a także ich koagulacja i koalescencja. W tym samym czasie przebiegają procesy wymiany składników między metalem i żuzłem, z których szczególnie interesujące są procesy wymiany siarki i tlenu. Mogą zachodzić również zjawiska redukcji niektórych składników żuzli, np. glinu. Od właściwości żuzli zależą w dużej mierze szybkość i kierunek przebiegających reakcji, do których należą: temperatura topnienia, lepkość i wielkość napięcia międzyfazowego (żuzel - metal). Również duże znaczenie ma zawartość i aktywność poszczególnych składników żuzli.

Najczęściej są stosowane żuzle składające się z: 53 - 55% CaO; 40 - 45% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; max 3% SiO<sub>2</sub> i max 0,5% FeO. Masa żuzla stosowanego do rafinacji pozapiecowej wynosi zwykle ok. 4% masy stali.

Obecnie podawanie żuzli rafinacyjnych w czasie spustu jest stosowane sporadycznie, z reguły materiały do utworzenia żuzla rafinacyjnego podawane są po spuście na stanowisku do rafinacji stali. Duże rozwinięcie powierzchni podziału żuzel metal które następuje w czasie podawania żuzla w czasie spustu dokonuje się w tym wypadku przy pomocy przedmuchiwanie stali argonem.

Temperatura topnienia tak dobranych żuzli jest stosunkowo niska i waha się od 1395°C dla eutektyki składającej się z 50% CaO i 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, natomiast dla żuzla składającego się z 56% CaO i 44% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do 1530°C. Do przygotowania żuzla stosuje się materiały zawierające oprócz składników głównych jeszcze pewne zanieczyszczenia. Inne składniki dostają się do żuzli z materiałów ogniotrwałych. Do takich zanieczyszczeń należą: SiO<sub>2</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub> i inne. Pewne ilości tych dodatków, stanowiące 3 + 5% masy żuzli, powodują obniżenie ich temperatury topnienia.

Lepkość rafinacyjnych żuzli zależy od ich składu chemicznego i temperatury. Żuzle składające się z 56% CaO i 44% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w temperaturach ok. 1500 °C mają lepkość rzędu 3P. Bardzo szybki wzrost lepkości następuje przy nieznacznym nawet spadku temperatury. Należy zatem dążyć, aby temperatura żuzla, przed rozpoczęciem obróbki, wynosiła poniżej 1600°C.

---

---

Zawartość  $\text{SiO}_2$  w żuźlu powoduje wyraźny wzrost lepkości, zwłaszcza jeśli jest związana ze zmniejszeniem zawartości  $\text{CaO}$ . Dodatek  $\text{MgO}$  do ok. 7% w temperaturach ok. 1600 °C nie tylko nie powoduje zwiększenia lepkości, lecz nawet jej nieznaczny spadek. Wzrost zawartości  $\text{MgO}$  powyżej 7% powoduje natomiast szybki wzrost lepkości. Jeżeli w żuźlu występują jednocześnie  $\text{MgO}$  i  $\text{SiO}_2$ , to ich wpływ na lepkość częściowo się równoważy, choć jednak przeważa negatywny wpływ  $\text{SiO}_2$ .

Jednym z głównych celów rafinacji stali rafinacyjnymi żuźlami jest zmniejszenie w niej zawartości siarki. Skuteczność rafinacji stali żuźlami rafinacyjnymi zależy w głównej mierze od własności fizykochemicznych żuźli, a więc od ich składu chemicznego, gęstości, temperatury topnienia, lepkości oraz napięcia powierzchniowego. Najkorzystniejsze własności mają żuźle wapienno-glinowe zawierające do 5%  $\text{SiO}_2$  i do 5%  $\text{MgO}$ .

Rafinacyjne żuźle są najczęściej przygotowywane w piecach elektrycznych o wyłożeniu magnezytowym.

Prócz żuźli ciekłych są też stosowane egzotermiczne żuźle w stanie stałym, które po zainicjowaniu reakcji przechodzą w stan ciekły.

Dzięki rafinacji ciekłej stali żuźlami można osiągnąć:

- zmniejszenie zawartości siarki w stali o ok. 60%,
- zmniejszenie zawartości wtrąceń tlenkowych i tlenu w stali,
- zmniejszenie średniej wielkości wtrąceń niemetalicznych o jedną, dwie klasy,
- poprawę własności mechanicznych i plastycznych stali.

### **3. Nagrzewanie stali w kadzi.**

Cele metalurgiczne procesu rafinacji w piecokadzi:

- *Wzrost wydajności* - przesunięcie procesów rafinacji poza piec stalowniczy powoduje wzrost produkcji pieca stalowniczego. Obniżenie temperatury spustu i wykonywanie rafinacji poza piecem pozwala na skrócenie czasu między spustami. Niższa temperatura spustu to także niższe zużycie materiałów ogniotrwałych.
  - *Regulacja temperatury* – możliwość dokładnej regulacji temperatury stali w  $\square$  azo przepu.
  - *Regulacja składu chemicznego* – dodatek żelazostopów w kadzi daje duży uzysk. Można wytwarzać stal o bardzo wąskim przedziale składu chemicznego.
-

- 
- *Odsiarczanie i wzrost czystości stali*- można odsiarczyć stal do wartości poniżej 0,010%S, otrzymać stal o zawartości tlenu poniżej 20 ppm oraz możliwość znacznego obniżenia zawartości wtrąceń niemetalicznych.

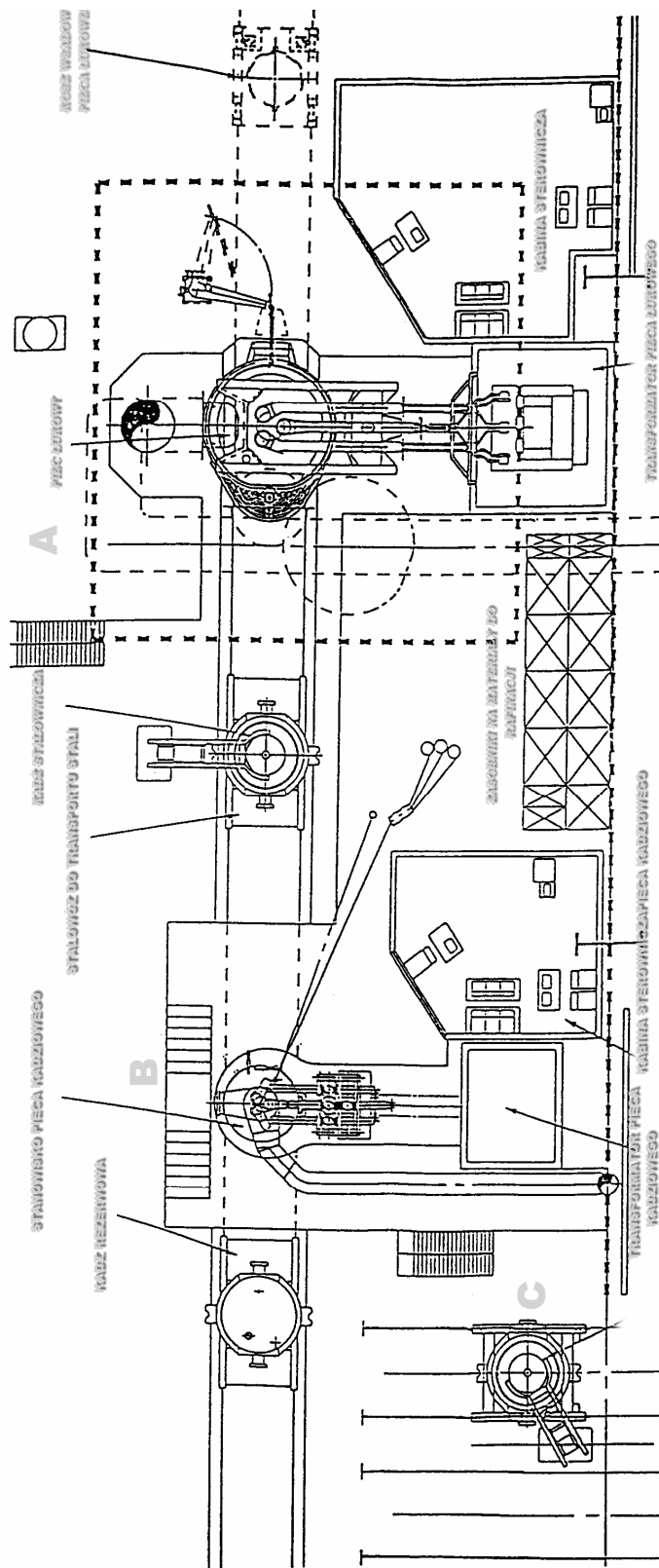
Obróbkę kadziową z podgrzewaniem stali realizuje się najczęściej w urządzeniu zwanym piecem kadziowym zwanym inaczej piecokadzią. Piec kadziowy przypomina piec łukowy. Składa się z kadzi (zwykle) ustawionej na specjalnym wozie, pokrywy (sklepienia) z elektrodami, automatycznego systemu dozowania dodatków stopowych i zwykle maszyny do wprowadzania drutów rdzeniowych. Kolejna istotna różnica polega na tym, że łuk elektryczny służy w tym przypadku do podgrzewania ciekłej stali i dlatego nie są konieczne tak duże moce prądu jak w piecach UHP. Piece kadziowe wyposażone są w mieszanie stali gazem obojętnym przedmuchiwany najczęściej przez korki gazoprzepuszczalne umieszczone w dnie kadzi. Wymagane jest to w celu realizacji procesu nagrzewania stali, uzyskania jednorodnej temperatury i składu chemicznego metalu w całej objętości kadzi, realizacji obróbki kąpieli żużlem rafinacyjnym i umożliwienia wprowadzania dodatków stopowych na powierzchnię stali wolną od żużla, co zwiększa ich uzysk. Na *rys.12* przedstawiono fotografię pieca kadziowego w Hucie Zabrze.



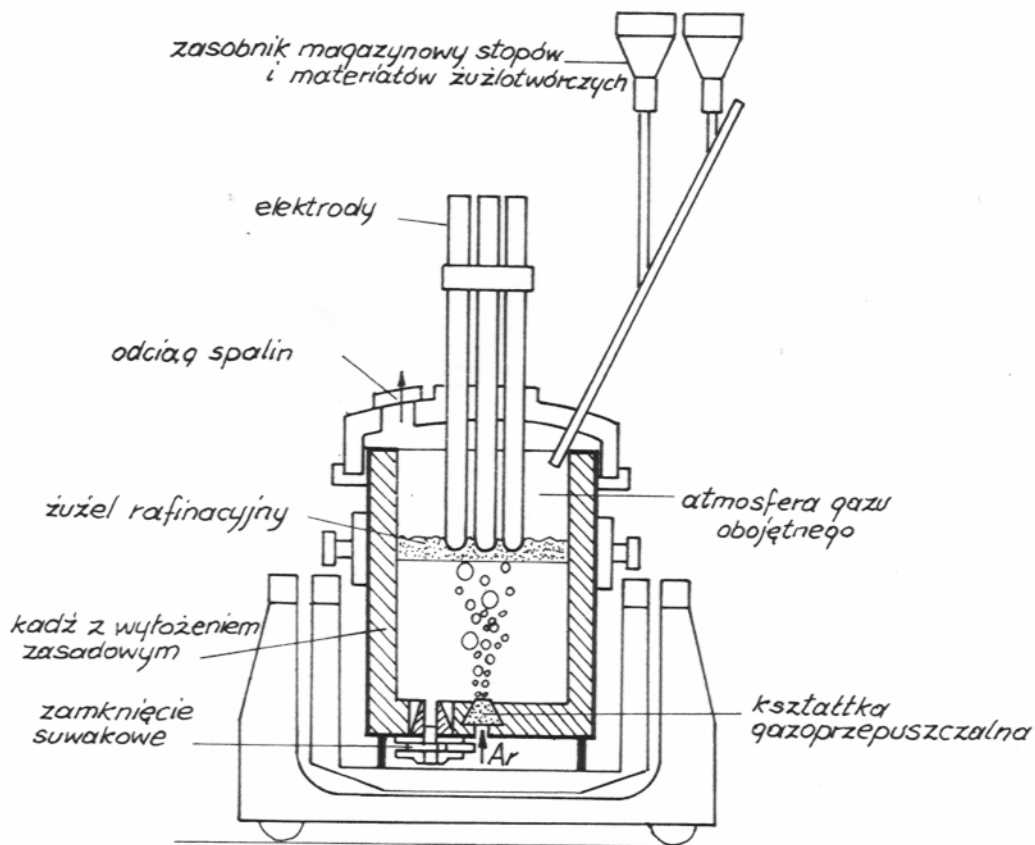
*Rys. 12. Piec kadziowy (LF) w Hucie Zabrze.*

---

Na rys.13. przedstawiono schemat rozplanowania stalowni elektrycznej przy piecu kadziowym. W obszarze A, znajduje się stanowisko elektrycznego pieca łukowego, w którym odbywa się proces roztopienia złomu stalowego oraz grzanie metalu do



odpowiedniej temperatury umożliwiającej spust. Dalej w obszarze **B**, przedstawione jest stanowisko do pozapiecowej rafinacji stali. Elementem transportowym pomiędzy piecem łukowym a stanowiskiem do rafinacji stali jest kadź, przemieszczana za pomocą suwnicy, lub za pomocą stalowozu toczącego się po torach. W tym etapie produkcji stali stanowisko do rafinacji w kadzi przedstawia na rysunku piec kadziowy, który może być zastąpiony stanowiskiem do argonowania, komorą próżniową, urządzeniami VOD lub VAD. Kolejnym etapem produkcji stali jest odlewanie stali, które na schemacie ilustruje obszar **B**. Transport stali w kadzi na stanowisko odlewnicze odbywa się w podobny sposób jak w przypadku transportu kadzi pomiędzy elektrycznym piecem łukowym a stanowiskiem do rafinacji stali. Na rys. 14 przedstawiono schemat pieca kadziowego.



Rys.14. Schemat pieca kadziowego.

Technologia rafinacji stali przedstawia się następująco. Po spuście stali z pieca łukowego do kadzi transportuje się ją suwnicą, bądź wózkiem, na którym spoczywa, na stanowisko pieca kadziowego. Po ustawieniu jej pod pokrywą, podłącza się argon do kształtki gazoprzepuszczalnej umieszczonej w dnie kadzi, a następnie włącza się prąd, który łukiem

---

podgrzewa ciekłą stal. Podczas nagrzewania ciekłej stali jest ona stale przedmuchiwana argonem, co zapobiega z jednej strony nadmiernemu przegrzaniu w górnej jej części, a ponadto argon umożliwia rafinację stali. Intensywność przedmuchiwania gazem obojętnym musi być taka, aby nie nastąpiło odkrycie metalu przez przykrywającą ją warstwą żużła. Ilość stosowanego argonu do przedmuchiwania waha się w granicach 100–150 l/min.

Żużel rafinacyjny w kadzi tworzy się z: wapna, wapna dolomitowego, boksytu, podawanych z zasobników materiałów żużlotwórczych, oraz z tlenków metali znajdujących się w stali, a powstałych z utleniania tlenem w niej rozpuszczonym, np. z utleniania glinu, które zachodzi podczas procesu odtleniania stali glinem. Utworzony żużel chroni zasadowe wyłożenie ogniotrwałe kadzi przed promieniowaniem łuku elektrycznego i jest konieczne do procesu odsiarczania stali oraz asymilacji w nim wtrąceń niemetalicznych. Przyjmuje się że ilość materiałów żużlotwórczych powinna wynosić od 8 do 10 kg/Mg stali, a przy wytopach specjalnych gdzie wymagane jest głębokie odsiarczanie stali do 20 kg/Mg stali. Jak wspomniano żużel ma na celu przede wszystkim dobrze odsiarczyć stal i usunąć z niej tlenkowe wtrącenia niemetaliczne. Dąży się zatem do uzyskania wysokiej zasadowości żużła, uzyskania wysokiej płynności, oraz dobrej asymilacji siarki i tlenkowych wtrąceń niemetalicznych. Te warunki spełnia żużel o składzie:

- 25-35 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 40-60 %  $\text{CaO}$
- do 10 %  $\text{SiO}_2$
- $\text{FeO}$  poniżej 1%

Piec kadziowy po zapaleniu łuku elektrycznego na niskim stopniu napięcia, w czasie podgrzewania stali pracuje przy stałym napięciu i stałym współczynniku mocy. Z reguły średni wzrost temperatury waha się między 2 – 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  przy maksymalnym dopływie energii elektrycznej.

Podczas procesu rafinacji cały czas kontroluje się zawartość żużła pod kątem zawartości  $\text{FeO}$ , ponieważ proces odsiarczania ciekłej stali zależy od niskiej zawartości tlenku żelaza w żużlu, która nie powinna być większa niż 1%. W celu zapewnienia tak niskiej zawartości  $\text{FeO}$  w żużlu podczas całego procesu grzania cyklicznie odtlenia się żużel dodatkami granulowanego aluminium w ilości i odstępach czasowych ustalonych na podstawie praktyki i okresowej analizy żużła.

Po osiągnięciu wymaganej temperatury stali w piecu kadziowym, oraz sygnalizowanym momentem przekazania stali na urządzenie COS, dokonuje się ostatniej fazy

---

---

rafinacji stali, która polega na dokonaniu analizy składu chemicznego metalu i na jej podstawie poprzez system wprowadzenia dodatków stopowych lub w postaci drutów rdzeniowych odtlenia się stal i uzupełnia ostateczny jej skład chemiczny. Po analizie końcowej składu chemicznego i kontrolnym pomiarze temperatury przekazuje się kadełko z metalem do odlewania.

W przypadku stali wysokojakościowych wymagane jest zwiększenie efektu rafinacji przy użyciu większych ilości rafinacyjnego żużla, co pozwala zmniejszyć zawartość tlenu w ciekłej stali do 0,0020% lub mniej, a zawartość siarki do 0,002%. W wyniku zastosowania żużla rafinacyjnego uzyskuje się stal o bardzo małej zawartości tlenkowych wtrąceń niemetalicznych.

Zastosowanie pieca kadziowego w metalurgii stali umożliwiło uzyskanie planowanego, odpowiedniego składu chemicznego, poprzez podawanie bezpośrednio do kadzi żelazostopów w formie kawałkowej, lub drutów rdzeniowych. Stała temperatura, która jest utrzymywana w kadzi i niska zawartość FeO w żużlu oraz niska zawartość tlenu w ciekłej kąpieli metalowej, wpływa na uzyskanie bardzo dokładnego składu chemicznego. W piecu kadziowym zachodzą skuteczne procesy odtleniania dzięki precyzyjnemu podawaniu odtleniaczy, których ilość ustala się na podstawie pomiarów zawartości tlenu w ciekłym metalu. Produkty niepożądane w formie tlenkowych wtrąceń niemetalicznych usuwane są z metalu do żużla dzięki zastosowaniu przedmuchiwaniu stali argonem oraz zastosowaniu żużli rafinacyjnych, asymilujących produkty odtlenienia osadowego.

#### **4. Rafinacja w próżni.**

Ważnym elementem rafinacji ciekłej stali w kadzi jest zmniejszenie zawartości gazów. Obecnie stosowane metody obróbki ciekłej stali w próżni można podzielić na trzy zasadnicze grupy:

- poddawanie działaniu próżni masy ciekłej stali w kadzi odlewniczej umieszczonej w komorze próżniowej,
- poddawanie działaniu próżni strumienia ciekłej stali przepuszczonego przez naczynie próżniowe,
- poddawanie działaniu próżni małych porcji ciekłej stali pobieranych z kadzi i oddawanych z powrotem do niej.

Usuwanie gazów może przebiegać dwoma sposobami: przez odparowanie z powierzchni metalu, lub powstanie we wnętrzu ciekłego metalu pęcherzyków gazu,

---



---

rozrastających się i wypływających z kąpieli metalowej.

Proces odgazowywania stali w próżni jest reakcją składającą się z wielu etapów, do najważniejszego z nich zaliczyć można: przenoszenie składników roztworu na powierzchnie ciekłego metalu, adsorpcja atomów gazu na powierzchnie i desorpcja drobin do rozrzedzonej atmosfery. Metody ułatwiające i przyspieszające przenoszenie rozpuszczonych gazów z wnętrza ciekłego metalu ku jego powierzchni są bardzo ważne. Mieszanie stali w kadzi w czasie rafinacji próżniowej może być prowadzone:

- indukcyjnie,
- poprzez przedmuchiwanie gazami obojętnymi,
- mechanicznie.

W trakcie prowadzenia rafinacji próżniowej temperatura ciekłej stali spada. Spadek ten jest szybszy, niż to ma miejsce w kadzi, gdy stal pozostaje w niej bez jakichkolwiek zabiegów. W czasie wydzielania się gazów zachodzi zjawisko przypominające wrzenie ciekłego metalu. Z wrzącej powierzchni wydzielanie ciepła jest intensywniejsze niż ze spokojnej powierzchni przykrytej warstwą żużla.

Dla zrekompensowania strat ciepła stosuje się:

- przegrzewanie (do odpowiednio wyższej temperatury) stali w czasie procesu wytwarzania w piecu,
- podgrzewanie stali (w czasie procesu) łukiem elektrycznym,
- podgrzewanie stali (w czasie procesu) prądem indukcyjnym.

Najbardziej rozpowszechnioną metodą odgazowania jest umieszczenie kadzi z ciekłą stalą w zbiorniku próżniowym (rys.15.) Mechaniczne pompy próżniowe stosowane w pierwszych urządzeniach zostały zastąpione pompami smoczkowymi charakteryzującymi się nieczułością na zanieczyszczenia mechaniczne usuwanych gazów i pozwalających na bardzo szybkie odprowadzenie dużych ilości gazów. Komory próżniowe są to stalowe naczynia szczelnie zamykane pokrywą.

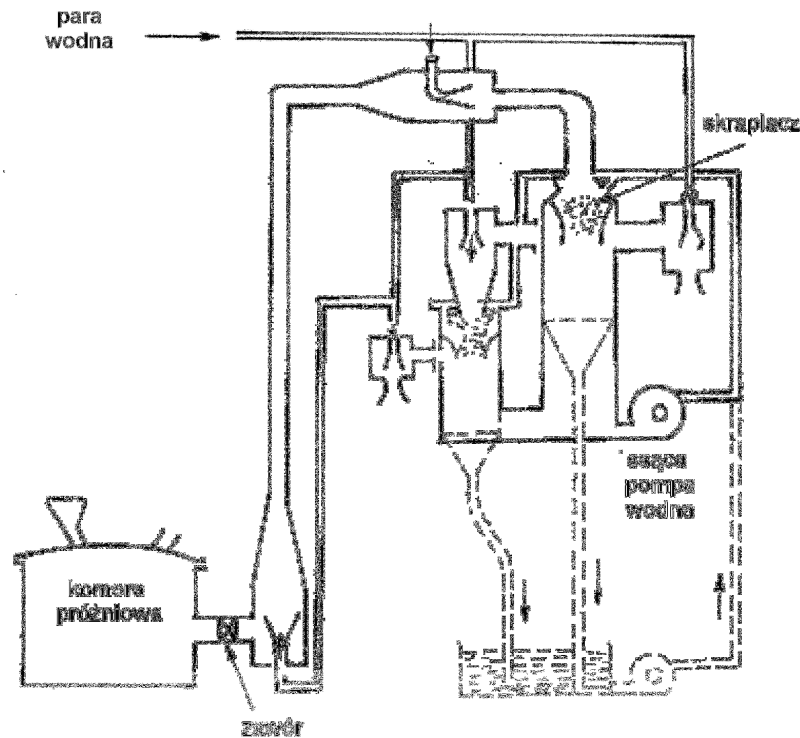
Odgazowywanie w tej metodzie jest możliwe do osiągnięcia tylko przy małych kadziach i małych masach metalu np. odgazowanie 50 Mg stali w kadzi daje już nieznaczne efekty, a przy masie 80 Mg i więcej niemal nie uzyskuje się żadnego rezultatu. W tym przypadku

---

---

konieczne jest zastosowanie dodatkowego mieszania metalu, sposobem najprostszym jest przedmuchiwanie stali obojętnym gazem np. argonem.

Odgazowanie czyli zmniejszenie zawartości rozpuszczonych gazów w ciekłej stali w kadzi, jest jednym z ważnych elementów rafinacji stali. Obniżenie ich zawartości można dokonać poprzez zastosowanie niskich ciśnień nad ciekłą stalą. Na rysunku przedstawiono przykład wytwarzania próżni w komorze.



Rys. 15. Schemat wytwarzania próżni.

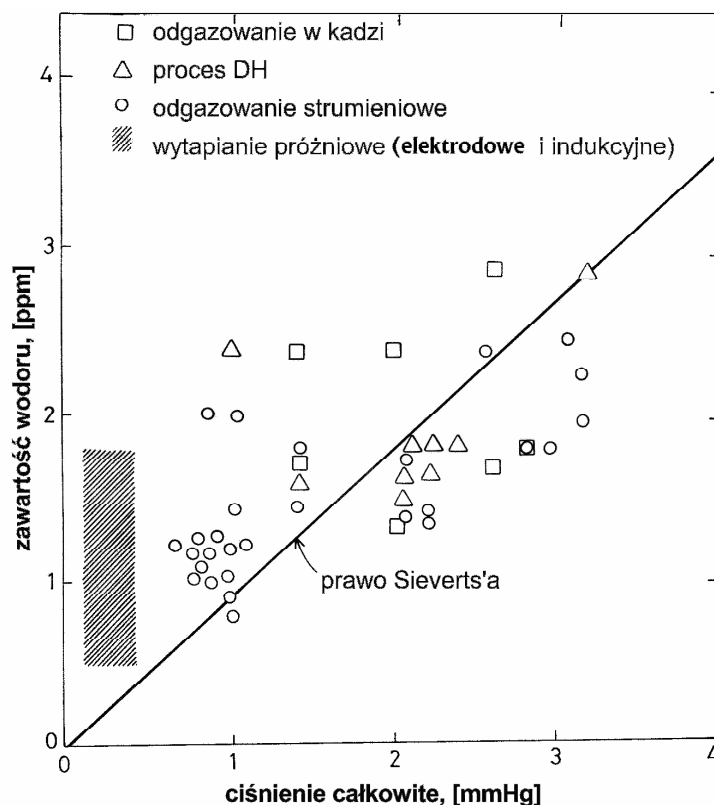
Jednym ze szkodliwych składników jest wodór, gdyż pogarsza własności mechaniczne i plastyczne wyrobów stalowych. Rozpuszczony w stali jest przyczyną powstawania wad, jak pęknięcia powierzchniowe o kształcie płatków śniegu i pęcherzy gazowych w ten sposób naruszając spójność metalu przyczyniając się do pogorszenia własności mechanicznych gotowych wyrobów stalowych. Duża zawartość wodoru powoduje również kruchość przy kuciu i walcowaniu na gorąco.

Zawartość wodoru w ciekłej stali wytapianej różnymi metodami zależy od:

- zawartości wilgoci w materiałach wsadowych,
- zawartość wodoru w atmosferze roboczej pieca,

- szybkość przenoszenia wodoru atmosfery pieca przez żużle metalurgiczne do ciekłej kąpieli metalowej,
- intensywne świeżenie kąpieli metalowej, która przyspiesza przechodzenie rozpuszczonego wodoru z ciekłej fazy metalowej do fazy gazowej.

Z reguły dla szeregu gatunków wytapianej stali poziom zawartości wodoru po spuście jest za duży. W tym celu do obniżenia jego zawartości w stali mają zastosowanie procesy próżniowe. Na *rys.16.* przedstawiono wpływ ciśnienia całkowitego nad ciekłą stalą na zawartość w niej wodoru. Widać z niego że najskuteczniejsze sposoby usuwania wodoru to odgazowanie strumieniowe i przetapianie stali w próżni. Prosta na rysunku określa równowagową zawartość gazów w stali, przy różnych ciśnieniach nad ciekłą stalą. Prawo to mówi że zawartość rozpuszczonego w metalu gazu zależy od iloczynu stałej równowagi reakcji usuwania gazów z metalu i pierwiastka kwadratowego ciśnienia cząstkowego gazu nad metalem.



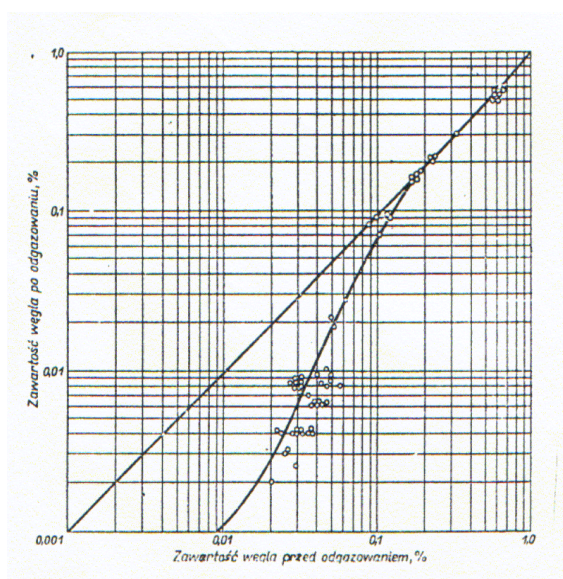
*Rys. 16. Wpływ ciśnienia całkowitego na zawartość wodoru w kąpieli metalowej w czasie próżniowego odgazowania.*

---

Niepożądaną i szkodliwą domieszką stali jest również tlen, dlatego zmniejszenie jego zawartości w stali ma głównie na celu poprawę jej jakości. Obniżenie zawartości tlenu dzięki jego reakcji z węglem w warunkach niskich ciśnień jest skutecznym sposobem odtleniania stali, który ponadto nie powoduje powstawania tlenkowych wtrąceń stali.

Kolejnym procesem rafinacyjnym zachodzącym w środowisku niskich ciśnień w kadzi jest odwęglanie stali. Jest to reakcja utleniania węgla w próżni, którą można najskuteczniej przeprowadzić wtedy, gdy zawartość węgla w stali jest nie mniejsza od 0,1%. Przy zawartości węgla powyżej 0,1% zmniejszenie jego stężenia w stosunku do początkowej zawartości jest nieznaczna. Jeżeli natomiast początkowa zawartość węgla wynosi np. 0,08% a tlenu 0,014%, to po próżniowym odwęglaniu zawartość węgla zmniejszy się ok. 0,03%, co odpowiada 37% początkowej zawartości węgla.

Podczas próżniowego odwęglania uzyskuje się zawartość węgla nawet poniżej 0,01% przy początkowych zawartościach wynoszących 0,05%. Wyniki zaprezentowane na *rys. 17*.



*Rys. 17. Zmniejszenie zawartości węgla podczas odgazowania stali w próżni*

Zmniejszenie zawartości węgla podczas odgazowania ciekłej stali w urządzeniach próżniowych można tłumaczyć zwiększającą się zdolnością odtleniającą węgla w miarę obniżania ciśnienia nad ciekłą stalą, przedstawia to rys. gdzie widoczne jest zmniejszanie równowagowe węgla i tlenu w miarę obniżania ciśnienia. Głębokie odwęglanie stali w warunkach bardzo niskich ciśnień wymaga dodatkowego doprowadzenia tlenu do procesu, co realizowane jest w procesie VOD opisanym w dalszej części.

---

---

*Odgazowanie stacjonarne /komorowe/* jest najprostszą metodą, ale i najmniej skuteczną. Wydzielanie gazów odbywa się po wstawieniu kadzi do komory i wytworzeniu próżni. Wdmuchiwanie argonu od dołu poprawia skuteczność metody poprzez dyfuzję wodoru i azotu do pęcherzyków argonu.

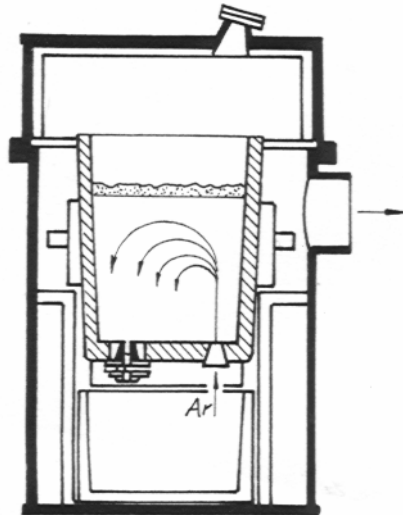
Proces VD jest procesem stacjonarnym polegającym na odgazowaniu metalu w kadzi, przy zastosowaniu mieszania gazem obojętnym. Zastosowanie procesu próżniowego ma na celu odtlenienie i głębokie odwęglenie metalu, co jest możliwe przez zależność reakcji odwęglania od ciśnienia tworzącego się tlenku węgla. W procesie VD odgazowanie następuje w kadzi odlewniczej przez wstawienie jej do oddzielnej komory próżniowej. Dla wzmożenia przebiegu reakcji potrzebne jest intensywne przedmuchiwanie argonem. Szczególne znaczenie zyskał ten proces przy wytwarzaniu stali elektrycznej w kombinacji z procesem przedmuchiwania stali argonem w kadzi.

Technologia odgazowania stali w komorze próżniowej VD, rozpoczyna się od ściągnięcia żużła za pomocą gracy. Następnie kadź z ciekłą stalą zamykana jest w komorze próżniowej i uzyskuje się w niej ciśnienie poniżej 250 Pa. Od tego momentu liczy się czas rafinacji stali w próżni, zalecany na ok. 15 minut. W celu wyeliminowania ciśnienia gazo przepuszczalnego metalu, przez kształtkę gazoprzepuszczalną wprowadza się argon pod ciśnieniem większym niż 0,15 Mpa, przy czym to ciśnienie jest regulowane w oparciu o obserwacje zachowania się ciekłej stali i żużła, ponieważ intensywność wdmuchiwania argonu nie powinna prowadzić do wyrzutów żużła i stali z kadzi.

Po zaplanowanym czasie rafinacji w próżni, napowietrza się komorę próżniową, wyłącza argon, następnie odczeka się ok. 3 minuty, po których dokonuje się pomiaru temperatury i kontroli składu chemicznego stali.

Wytopienie w piecu elektrycznym stali i podaniu jej w kadzi odgazowaniu prowadzi do obniżenia zawartości gazów w metalu.

---



Rys. 18. VD –odgazowanie stali w kadzi, przy zastosowaniu przedmuchiwania argonem.

*Odgazowanie strumieniowe* polega na przelewaniu stali z kadzi do komory próżniowej. Pod działaniem próżni następuje zarodkowanie i wydzielanie pęcherzy gazowych powodujące rozbitcie strugi na drobne krople. Dyfuzyjne wydzielanie gazów odbywa się bezpośrednio z powierzchni kropeł w strudze oraz powierzchni stali w zbiorniku.

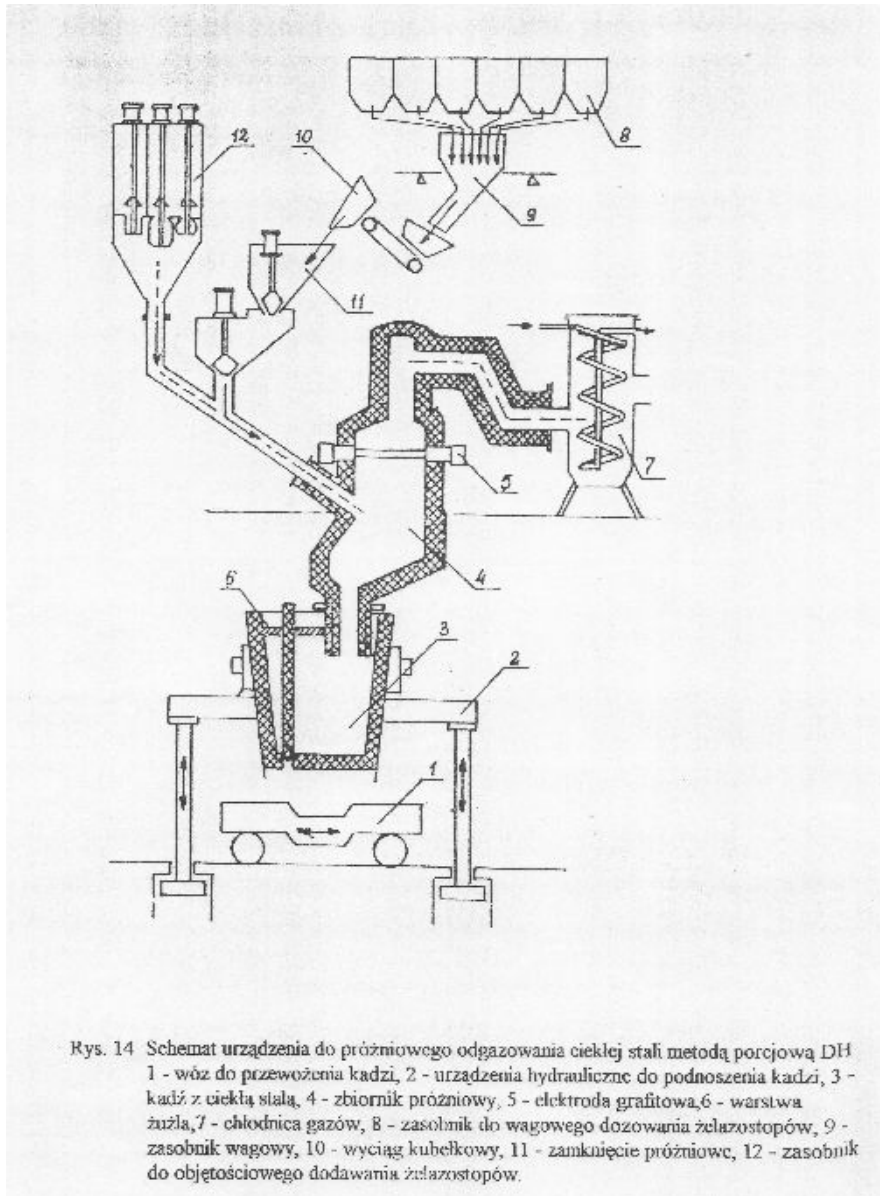
*Obiegowe próżniowe odgazowanie stali.*

W komorowym i strumieniowym odgazowaniu nie można przewidywać /zadawać/ końcowych stężeń wodoru w stali. Metoda polega na odgazowaniu w specjalnej komorze próżniowej małych porcji stali, które w sposób porcjowy lub ciągły są w niej wymieniane.

*Metoda porcjowa DH*

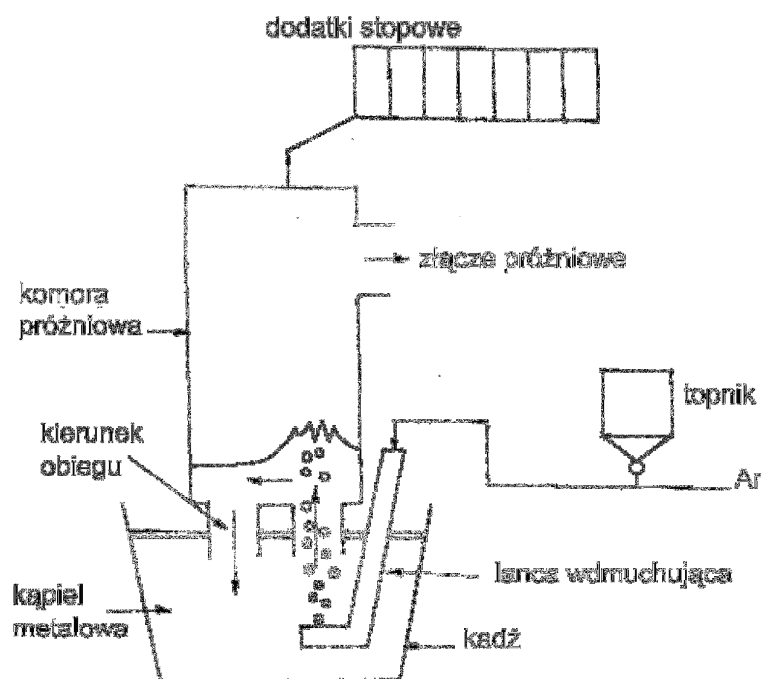
W metodzie tej kadź ze stalą ustawia się na podnośniku hydraulicznym. Poprzez ruch do góry kadzi następuje zanurzenie króćca, zassanie porcji metalu do komory z próżnią, odgazowanie porcji metalu w komorze. Poprzez ruch w dół następuje wypłynięcie z komory odgazowanej porcji metalu do kadzi, itd. Chcąc uzyskać odpowiednią skuteczność odgazowania, z reguły cała masa stali „obiega” 3 razy komorę próżniową.

---



### Metoda ciągła RH

Metoda RH należy do metod rafinacji stali przy wykorzystaniu próżni, jest to metoda odgazowania obiegowego z obiegiem ciągłym, charakteryzująca się możliwością uzyskania przepisowego wymaganego składu chemicznego stali. Rys.19 przedstawia ogólny schemat procesów zachodzących w urządzeniu RH.

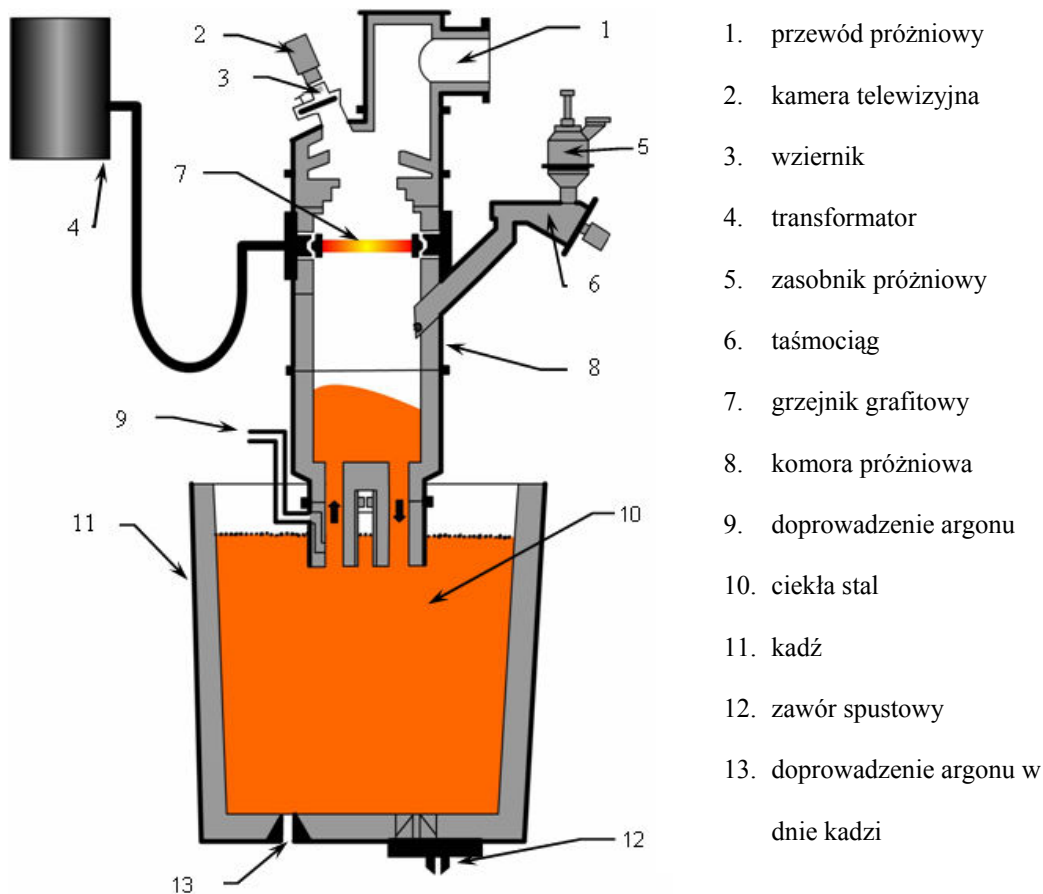


Rys.19.Schemat przedmuchiwania argonem ciekłej stali w urządzeniu RH.

Zastosowanie tej metody rafinacji stali było podyktowane szybkim rozwojem techniki która wymaga stosowania coraz lepszych i doskonalszych pod względem swoich właściwości materiałów. Dzięki zastosowaniu obiegowego odgazowania można przewidzieć końcową zawartość wodoru w stali, dzięki czemu możliwe jest wyeliminowanie w stali pęknięć wodorowych.

Na rys. 20 przedstawiono ogólny schemat urządzenia do odgazowania stali metodą obiegową RH. W nowoczesnych rozwiązaniach wyłożenie ogniotrwałe komory próżniowej wykonane z kształtek magnezytowo-chromitowych podgrzewane jest do temperatury ok. 1550°C przez ogrzewany oporowo pręt grafitowy. Ponadto każde urządzenie ma zautomatyzowany system dodawania żelazostopów i innych dodatków podczas procesu odgazowania stali. Ilość dodawanych składników stopowych wynosi do 0,1% Al, 4,5% Si, ponadto można dodawać Mn, C, Nb, Ti i Cr tylko w ilościach potrzebnych do wyrównania składu chemicznego stali. W celu uzyskania dobrego przemieszania się stali w kadzi po dodaniu pewnej ilości żelazostopów lub innych składników stopowych, powinno się wykonywać obieg stali przez 2 do 4 min. Składniki stopowe dodaje się przeciętnie w ilości 1 do 3% całkowitej masy stali znajdującej się w komorze próżniowej.

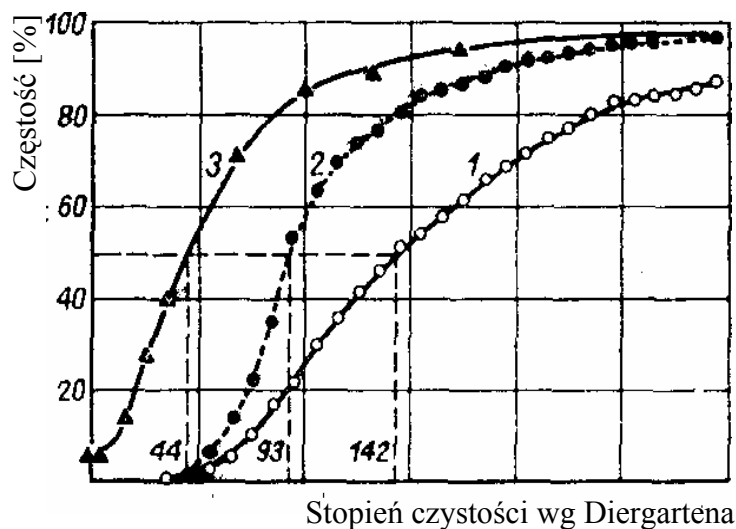




Rys. 20. Schemat urządzenia do odgazowania ciekłej stali metodą RH.

W procesie RH oprócz odgazowania, oczekuje się uzyskanie wielkiej czystości stali.

Wykres na rys.21 przedstawia porównanie uzyskiwania stopni czystości stali przy różnych sposobach rafinacji.



- 1 – wytopy nieodgazowane,
- 2 – wytopy odgazowane w kadzi,
- 3 – wytopy odgazowane metodą RH.

Rys. 21. Stopień czystości stali wg. Diergartena.

---

Z wykresu na rysunku 21 wynika, że stopień czystości stali odniesiony do wtrąceń niemetalicznych jest najniższy dla stali odgazowanej metodą RH i wynosi 44, dla stali odgazowanej w kadzi wynosi 93, a dla stali nieodgazowanej wynosi 142. Stąd wniosek, że czystość stali zwiększa się prawie trzykrotnie po zastosowaniu metody odgazowania RH.

Odgazowanie stali w urządzeniu RH przebiega w sposób następujący. Kadz ze stałą po ustawieniu jej na urządzeniu podnośnikowym podnoszona jest do góry, aż do zanurzenia się króćców w stali na głębokość około 300 mm. Następnie przez dyszę pod ciśnieniem podaje się argon, który wtlacza do komory stal znajdującą się w króćcu i jednocześnie iniekcyjnie zasysa stal z kadzi do króćca. Przez dobranie ciśnienia argonu i jego natężenia przepływu reguluje się szybkość przepływu stali przez komorę próżniową. Ilość argonu około 5÷10% całkowitej ilości gazów wydzielających się ze stali rafinowanej.

Stal po wpłynięciu do komory intensywnie odgazowuje się w następstwie dyfuzyjnego wydzielania się gazów do objętości komory oraz przepływających przez nią pęcherzy argonu. Na powierzchni tych pęcherzy możliwy jest także przebieg reakcji odtleniania stali węglem. Pod koniec odgazowania do komory próżniowej dodawane są dodatki stopowe i odtleniacze. Po dodaniu tych materiałów wymuszony obieg należy utrzymać jeszcze przez 2-4 minuty dla ujednorodnienia składu stali, kadz opuszcza się na dół, resztki stali spływają z komory do kadzi, którą następnie transportuje się do miejsca odlewania.

Składniki stopowe dodaje się przeciętnie w ilości od 1 do 3% całkowitej masy stali znajdującej się w komorze próżniowej. W celu dodawania małych ilości takich składników jak B, Nb, Ti, V instaluje się osobne zbiorniki umieszczone zwykle na ścianie bocznej komory próżniowej.

Otrzymanie stali o określonym składzie chemicznym jest wynikiem precyzyjnego sposobu dodawania składników stosowanych podczas procesu odgazowania stali oraz dokładnego przemieszania się poszczególnych warstw ciekłej stali w kadzi. W procesie odgazowania obiegowego następuje intensywne wydzielanie się pęcherzyków gazowych, gdyż gaz obojętny przyczynia się do szybkiego zarodkowania pęcherzyków innych gazów takich jak: tlenek węgla, wodór lub azot. Intensywne wydzielanie się pęcherzyków powoduje zwiększenie powierzchni reakcji ciekły metal – faza gazowa. Czas przebywania ciekłej stali w komorze próżniowej praktycznie nie wpływa na końcową zawartość wodoru w stali. Duży wpływ na stopień odwodorowania wywiera ilość gazu transportującego oraz wysokość wprowadzenia jego do króćca ssącego. Im niżej umiesci się wlot gazu obojętnego do króćca, tym większy uzyskuje się stopień odgazowania.

---

---

Odgazowanie ciekłej stali metodą RH pozwala na obniżenie zawartości tlenu, np. z ok. 75 p.p.m (0,0075%) przed odgazowaniem do ok. 25 p.p.m. po odgazowaniu. Tak znaczne zmniejszenie zawartości tlenu rozpuszczonego w stali poprawia stopień czystości stali. Zawartość wodoru można zmniejszyć z np. 7 ppm do 1 ppm.

Na podstawie przedstawionej charakterystyki obiegowej metody odgazowania stali można określić jej zalety i wady.

Zalety:

- dobra efektywność odgazowania stali;
- duża szybkość odwodorowania i odtlenienia stali;
- odgazowanie ciekłej stali w komorze próżniowej bez udziału żużla;
- zmniejszenie strat cieplnych stali i równocześnie wyeliminowanie możliwości powstawania narostów w wyniku podgrzewania komory próżniowej do ok. 1550°C;
- możliwość dodawania podczas odgazowania żelazostopów i składników stopowych;
- bardzo precyzyjne określanie składu chemicznego stali;
- możliwość odgazowania ciekłej stali w kadziach o pojemności do 400 Mg;

Wady:

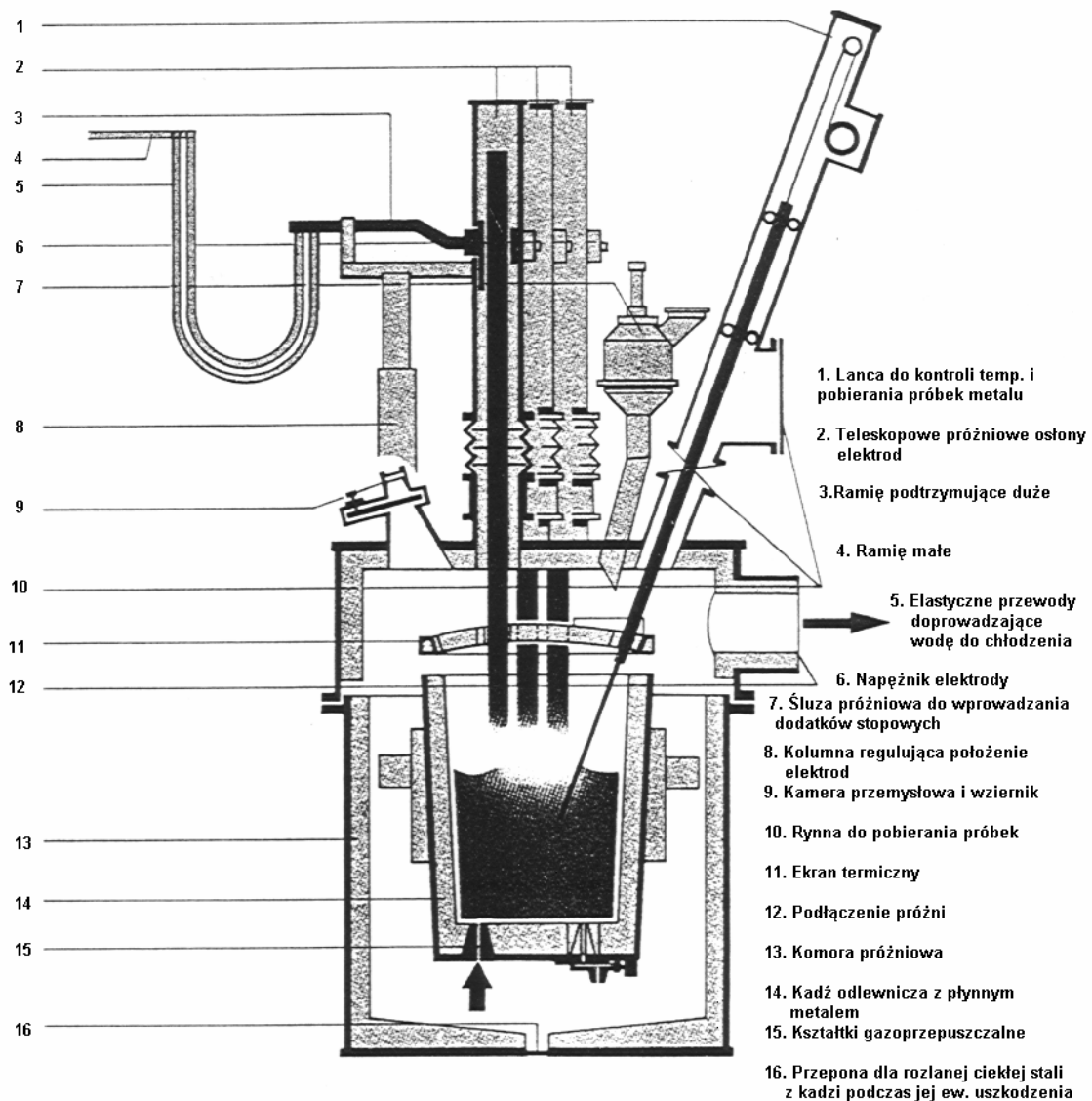
- konieczność stosowania gazu nośnego;
- stosowanie dwóch króćców, z których króciec dopływu ma mniejszą trwałość niż króciec odpływowy;
- duża wysokość urządzenia próżniowego, a przez to duża wysokość hali, w której urządzenie to ma pracować.

*Metoda VAD vacuum-argon-decarburization/*

Jest to rozwinięcie rafinacji stali w komorze próżniowej i piecokadzi. Polega na kompleksowej rafinacji stali w kadzi z podgrzewaniem i odgazowaniem próżniowym.

Kadz umieszczona jest w komorze próżniowej wyposażonej w urządzenia próżniowe oraz nagrzewanie łukowe. Ciekła stal przepłukiwana jest argonem przez kształtkę w dnie kadzi. Proces składa się z następujących etapów: nagrzewanie, odgazowanie, odtlenianie, odsiarczanie, regulacja składu chemicznego, które przebiegają w próżni poniżej 1 Tr. Szczegółowy schemat urządzenia VAD ilustruje rys. 22.

---



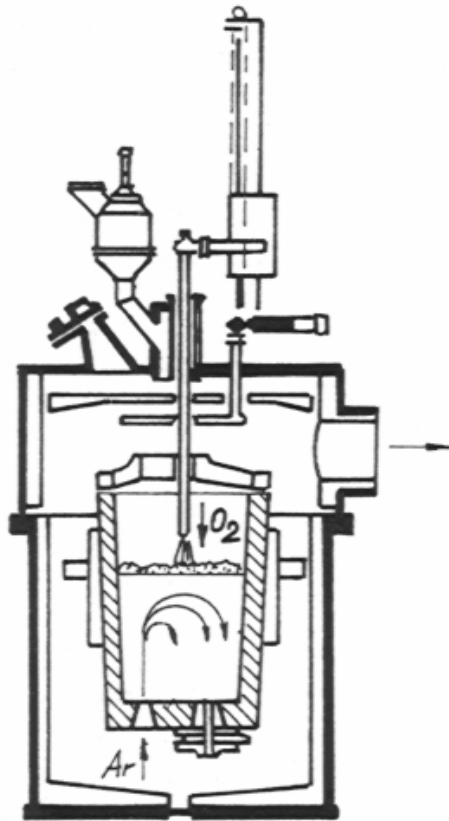
Rys. 22. Urządzenie VAD

Rafinacja stali w urządzeniu VAD, pozwala na uzyskanie stali o wysokiej czystości metalurgicznej, o bardzo niskiej zawartości siarki i tlenkowych wtrąceń niemetalicznych oraz niskiej zawartości gazów szczególnie wodoru. Możliwość podgrzewania stali w trakcie procesu rafinacji pozwala na wydłużenie czasu całej operacji.

*Metoda VOD / vacuum-oxygen- decarburization/* jest rozwinięciem stacjonarnego odgazowania w kadzi. Stosuje się ją do wytwarzania niskowęglowych wysokochromowych stali nierdzewnych, kwaso i żaroodpornych. Polega na świeżeniu w próżni poprzez wdmuchiwanie tlenu z góry lanca z równoczesnym przepłukiwaniem stali argonem przez kształtkę w dnie kadzi.

---

Zadaniem procesu VOD podobnie jak procesu AOD jest wytworzenia stali chromowych z możliwie jak najmniejszą zawartością węgla w stali. Różnica pomiędzy procesem AOD a procesem VOD polega na tym że do usuwania produktu utleniania węgla służy niskie ciśnienie wytwarzane w komorze próżniowej urządzenia. Na rys.23 przedstawiono schemat świeżenia węgla tlenem w próżni metodą VOD.



Rys. 23. Świeżenie węgla tlenem w próżni metodą VOD

W urządzeniu tym świeżenie węgla odbywa się w kadzi odlewniczej umieszczonej w próżni. Stale kwasoodporne i żaroodporne z dużą zawartością chromu wytwarza się z wsadu złożonego ze złomu stopowego z dużą ilością chromu i wysokowęglowego żelazochromu. Straty chromu są minimalne przy stosowanych warunkach świeżenia, zwłaszcza jeżeli po świeżeniu zastosuje się dodatkowo redukcję żużla.

Roztopianie odpowiednio dobranego wsadu odbywa się w elektrycznym piecu łukowym. Po roztopieniu przeprowadza się świeżenie węgla aż do ok. 0,5% C, a następnie odtlenia się żużle, w celu zredukowania utlenionego chromu i spuszcza się stal bez żużla do kadzi, którą umieszcza się w komorze próżniowej, zakłada się na nią pokrywę antyodpryskową i zamyka komorę. Następnym elementem jest rozpoczęcie wytwarzanie próżni dzięki wykorzystaniu

---

---

układu pomp smoczkowych które powinny być tak wydajne, aby w ciągu kilku minut można było osiągnąć w komorze ciśnienie ok. 65 Pa. Przedmuchiwanie stali argonem rozpoczyna się natychmiast po ustawieniu kadzi w komorze próżniowej jeszcze przed zamknięciem pokrywy.

Podawanie tlenu lancą (o ciśnieniu 1 Mpa) na powierzchnię stali rozpoczyna się po osiągnięciu w komorze próżniowej ciśnienia od 2000 do 2500 Pa. Przepływ tlenu wynosi 0,2-0,7 m<sup>3</sup>/(t mm). Całkowita ilość dodawanego tlenu zależy od zawartości krzemu w ciekłym metalu po wstępnym świeżeniu, żądanej końcowej zawartości węgla w stali i masy świeżonej stali.

Przebieg procesu utleniania węgla można obserwować śledząc wskazania instrumentów mierzących ciśnienie oraz ilość i temperaturę uchodzących w czasie świeżenia gazów. Uzyskanie 0,01% zawartości węgla w kąpeli metalowej jest łatwe, a zgar chromu jest znikomy.

Po zakończeniu świeżenia kąpeli tlenem stal wytrzymuje się przez 10 ÷ 15 min w próżni wynoszącej ok. 65 Pa w celu wstępnego odtlenienia węglem znajdującym się jeszcze w roztworze. Pod koniec tego okresu zawartość tlenu w stali wynosi 200 ÷ 250 p.p.m. W czasie wstępnego odtleniania obniża się temperatura stali, która w czasie świeżenia tlenem mogła dojść do 1750 °C. Po zakończeniu procesu wstępnego odtleniania następuje otwarcie pokrywy i już przy normalnym ciśnieniu koryguje się temperaturę ciekłej stali za pomocą dodatków schładzających, przy jednoczesnym zwiększeniu przepływu argonu.

Reakcja odsiarczania jest ostatnią operacją całego procesu. Głębokie odsiarczenie za pomocą żużla rafinacyjnego ma miejsce w próżni wynoszącej ok. 65 Pa., po którym następuje tylko ostateczne odtlenienie osadowe za pomocą silnych odtleniaczy (Al, Ti itp.). Całkowity czas operacji trwa 120 ÷ 140 min. Zużycie tlenu waha się, w zależności od wytapianej stali, w granicach 15 ÷ 20 m<sup>3</sup>/t, zużycie argonu wynosi ok. 0,8 m<sup>3</sup>/t, a zużycie wapna 20 ÷ 35 kg/t.

Zastosowanie świeżenia węgla tlenem w próżni metodą VOD charakteryzuje się :

- Zwiększeniem wydajności elektrycznego pieca łukowego, gdyż wykorzystuje się go tylko do roztopienia i wstępnego świeżenia ciekłego metalu.
  - Wsad może składać się ze stopowego złomu zawierającego chrom, a w przypadku jego braków można wykorzystać dodatek stosunkowo taniego Fe-Cr wysokowęglowego.
  - Otrzymywaniem stali o małej zawartości poniżej 0,02%.
-

- 
- Uzyskiem chromu dochodzącym nawet do 98%, przy przestrzeganiu odpowiednich zasad prowadzenia procesu.
  - Uzyskana stal ma małą zawartość tlenu i wtrąceń, jej skład chemiczny może być dotrzymywany z bardzo niewielkimi odchyłami.

Proces VOD znalazł szerokie zastosowanie przy produkcji stali chromowo-niklowych o bardzo niskiej zawartości węgla. Po rafinacji stali w tym urządzeniu, stal posiada ponadto wysoką czystość metalurgiczną i niską zawartość wodoru.

Przedstawienie charakterystyki typowych urządzeń do pozapiecowej rafinacji stali daje możliwość uzyskania planowanego składu chemicznego stali oraz wysokiej czystości metalurgicznej określanej niską zawartością siarki i tlenkowych wtrąceń niemetalicznych. Dodatkowo w procesach w których stosuje się bardzo niskie ciśnienia nad ciekłą stalą w kadzi można uzyskać niską zawartość gazów, szczególnie wodoru. Urządzenia te pracują w stalowniach, w których zainstalowane są urządzenia do ciągłego odlewania stali, Ważnym zatem problemem oprócz wyżej wymienionych jest uzyskanie wymaganej temperatury stali przesyłanej na urządzenia COS. Niektóre urządzenia pozwalają na podgrzanie ciekłej stali w kadzi, a tym samym wydłużenie planowanego czasu rafinacji. Możliwość wpływania na temperaturę ciekłej stali w tych urządzeniach poprawia rytmikę pracy urządzeń COS przyczyniając się do rytmicznej pracy i wydłużenia ilości wytopów odlanych w sekwencji.

---