

**X Naučno/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem
„METALNI I NEMETALNI MATERIJALI“ Bugojno, BiH, 24-25. april 2014.**

SELEKTIVNA OKSIDACIJA METALNIH ELEMENATA IZ TALINE UPRAVLJANA PARAMETRIMA INTERAKCIJE

SELECTIVE OXIDATION OF METALLIC ELEMENTS FROM THE MELT USING CONTROLLED INTERACTION OF PARAMETERS

Pihura Derviš, “Ljevani BiH”, Zenica, BiH

Lamut Jakob

Univerza v Ljubljani, FNT, Oddelek za materiale in metalurgijo, Ljubljana, Slovenija

Mujagić Derviš

Univerzitet u Zenici, Metalurški institut "Kemal Kapetanović" Zenica, BiH

Kategorizacija rada: Stručni rad

SAŽETAK

Samo povezivanjem termodinamičkih i kinetičkih faktora, mehanizma i parametara procesa u talinama na bazi željeza moguće je planirati, zacrtati i voditi procese selektivne oksidacije pojedinih metalnih elemenata, a po potrebi i nemetalnih elemenata, procjenom promjene stanja taline sa termodinamičnog i kinetičkog stanovišta. Navedeni postupak se koristi za ciljano smanjenje pojedinih elemenata u talinama na bazi željeza. Istraživanja pružaju mogućnost uvida u proces selektivne oksidacije sa stanovišta dještva parametara interakcije, koji dijametralno mogu djelovati kod Cr ili Mn, ali i pod utjecajem nemetalnih elemenata npr. C ili Si. Rezultati istraživanja pokazuju da se povoljna ciljana oksidacija odvija u zavisnosti od temperature, sastava taline, troske i načina dovoda kisika. Ocjena odvijanja ciljanog procesa selektivne oksidacije se vrši na osnovu određivanja kritične tačke promjene intenziteta procesa, kod koje se usporava proces ciljane oksidacije jednog, a počinje i povećava oksidacija drugih elemenata u talini.

Ključne riječi: taline na bazi željeza 1, parametri interakcije 2, multireakcijska ravnoteža 3,

ABSTRACT

Just connect thermodynamic and kinetic factors, mechanisms and flow of process parameters in heats ferrous possible to plan , outline and guide the process of selective oxidation of certain metal elements, if necessary, non-metallic elements , estimate changes of the heat with thermodynamic and kinetic point of view. The above procedure is used for targeted reduction of individual elements from heats on ferrous base. Studies provide an insight into the process of selective oxidation from the point - effective interaction parameters, which can operate in complete with Cr or Mn, but also under the influence of non-metallic elements such as C or Si. The results show that the favourable target oxidation takes place depending on the temperature, composition of the heat, the slag and the way oxygen supply. Rating unfolding targeted selective oxidation process is based on the determination of the critical point of change in the intensity of the process, at which slows down the process of oxidation of one target and begins and develops the oxidation of other elements in the heats.

Keywords: ferrous heat 1, interaction parameters 2, multireaction equilibrium 3,

1. UVOD

Pojašnjenje i razriješenje određenih teškoća odnosno pojava u procesu proizvodnje talina na bazi željeza u različitim fazama, koje utječu na kvalitetne karakteristike materijala, se moraju razrješavati u cilju smanjenja procentualnog dijela grješaka i smanjenju gubitaka. Spriječavanje nepoželjnih pojava u proizvodnji, ako imaju uzrok u tehnologiji izrade taline, je povremeno rješavano zanatski, uočavanjem pojedinih vanjskih efekata i poduzimanjem mjera, bez ulaženja u istraživanja ili analitičko rasčlanjivanje, tako da se dođe do srži problema i znanstveno interpretiraju stvari, kako se pojedina pojava ne bi manifestovala ponovno. Znatan udio pojava u talinama ima uzroke u međusobnom djelovanju pojedinih elemenata, kao što su Mn, C, Si, Cr, itd., što se može pripisati djeystvu hemijskog sastava i multi reakcijama između elemenata taline, recipijenta, troske, itd. Pošto se težište razmatranja ograničava na djeystvo samo nekoliko osnovnih kemijskih elemenata iz taline, kao što su C, Mn ili Si, mora se spomenuti da u ovim procesima Mn igra značajnu ulogu posebno ako taline sadrže visoke procenete. U tim slučajevima dolazi do pojave multireakcija elemenata taline, recipijenta, troske, itd, što se odražava na kvalitet. Naime, u tom slučaju se odvijaju fizičko-hemijski procesi, putem tranfera ili difundiranja spomenutih elemenata, a posebno Mn iz taline u materijal recipijenta i obratno [1,2,3,4]. Ovi procesi mogu imati štetno djeystvo na osobine proizvoda, posebno sa niskim sadržajem ugljika. Vrlo je indikativan prodor Mn, tokom izrade taline sa visokim sadržajem Mn, u vatrostalnu oblogu recipijenata kazana ili zagrijevnih peći, posebno na bazi MgO, koju razara i stvara spojeve s MnO, ali i materijal kokile [5,6,7].

Obzirom na to da su u proizvodnji talina na bazi željeza dva ključna faktora kvalitet i ekonomičnost, koji su dijametralno suprotnih stanovišta, traži se često srednje rješenje da se postigne zadovoljenje minimuma normi u pogledu kvalitetnih karakteristika materijala (mehaničke i strukturne karakteristike, čistoća, homogenost, površine, itd) uz optimalnu ekonomičnost proizvodnje. To se postiže, uglavnom na uštrb detaljnih i sveobuhvatnih kvalitetnih karakteristika samog osnovnog materijala.

Objašnjenje određenih pojava od likvacije i segregiranja C, pa do pojave različitih vrsta defekata, samo odnosom sadržaja C i Si, pa i O, može samo ukazivati na vanjsku formu rješavanja i eliminacije procesa nastanka defekata, dok je motorna sila nekih procesa, tokom rada na talini, detaljniji i suptilniji proces, koje treba istraživati putem praćenja parametara interakcije spomenutih osnovnih elemenata.

Literaturni podaci i izvršena istraživanja na pilot talinama na bazi željeza, omogućili su stjecanje uvida u djelovanje pojedinih elemenata putem parametra interakcije, što je dovelo do mogućnosti ne samo empiriskog regulisanja pojava, nego i metalurški stručno djelovanje na pojave na koje djeluju parametri interakcije. Kod toga se pokazao kao najutjecajniji parametar interakcije C, bez obzira na to što prisustvo kisika mijenja kemijski sastav talina. Izračunate vrijednosti parametara interakcije za zasićene i razrijeđene rastvore – taline na bazi željeza ukazuju u tom smjeru da se može utjecati na smanjenje neželjenih pojava u materijalu, kao i na regulisanje sadržaja pojedinih elemenata na različitim temperaturama, odgovarajućim tehnološkim intervencijama.

Tokom istraživanja razvijen vlastiti način odredjivanja kritičnog sadržaja mangana ($[Mn]_k$) kod smanjenja na minimum reakcije oksidacije, za pojave istraživane promjene sadržaja Mn.

2. OSNOVNA RAZMATRANJA

Fizička kemija metalurških procesa ukazuje da se osnovne pokretačke sile toka reakcija moraju prikazivati pomoću vrijednosti kemijskoga potencijala (μ) po jednadžbi:

$$\mu_i = G_i = (\delta G / \delta n_i)_{p,T,n_j (j \neq i)} = \mu_i^0 + RT \ln N_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1)$$

Kemijski potencijal karakterizira trend elementa za izdvajanje ili prelazak u talinu iz druge faze s većom vrijednošću μ_i . Međutim, u postojećim uslovima razvoja tehničkih i tehnoloških pomagala nije moguće vršiti direktno mjerenje vrijednosti μ_i , te se koriste tehnički i tehnološki dostupne metoda mjerenja dostupnih parametara, ugrađenih u jednadžbu (1) kao što su temperatura ili pritisak, na osnovu kojih je moguće, obradom dobijenih rezultata, statističkim praćenjem rezultata i računanjem, utvrditi određene činjenice i uspješno vršiti intervencije u procesu proizvodnje. Na osnovu navedenog proizlazi da je proizvodnja pod utjecajem dva osnovna faktora, kvaliteta i ekonomičnosti, a to je najčešće na uštrb istraživanja, tako da se uglavnom vrše interventna istraživanja koja daju, samo, trenutno zadovoljavajuće rezultate. Samo primjenom razvojnih, aplikativnih ili fundamentalnih istraživanja moguće je doći do trajnijih rješenja za pravazilaženje pojedinih pojava ili problema.

Već sama interventna istraživanja objašnjavaju određene pojave od likvacije i segregiranja C, pa do pojave različitih vrsta defekata, samo odnosom sadržaja C i Si, može samo ukazivati na vanjsku formu rješavanja i eliminacije procesa nastanka defekata, dok su motorne sile nekih procesa, tokom procesuiranja talina, detaljniji i suptilniji procesi, koje treba istraživati putem praćenja parametara interakcije (e^x_y) spomenutih osnovnih elemenata na 1573 K - 1673 K i termodinamičkih karakteristika procesa [1,8].

Međutim istraživanja pokazuju da je utjecaj parametara interakcije (e^x_y) osnovnih elemenata C, Si, Mn, S i P, kao motorne sile procesa, posebno ispitan samo za čelik za temperature 1973 K, ali skoro nikako za gvožđa, kod kojih je sadržaj C i do 4,50%, Si do 3,50 %, te povećan sadržaj Mn, S ili P. Objašnjenja pojave likvacije C, fenomena oksidacije taline tokom izrade talina na 1973 K i na 1573 K - 1673 K, te drugih pojava, ukazuju da parametar interakcije utječe na odvijanja redoks multireakcija, npr. Mn, Si, itd., na širokom području temperatura.

Zbog toga je, u ovom radu, razmatran i istraživan utjecaj parametara interakcije na ponašanje talina željeza sa 4,00% C i Mn, kao i talina samo željeza sa 4,00% Mn sa tragovima C 0,00-0,10%, te pojavu fenomena suprotnog djelovanja temperature i sastava, odnosno parametara interakcije na temperaturama 1573 K - 1673 K, uz izračunavanje parametara interakcije i razmatranja utjecaja ovih vrijednosti za razliku od utjecaja na 1973 K, u laboratorijskom i industrijskom obimu.

Kod navedenih praćenja i istraživanja je kod vrlo niskih sadržaja pojedinih elemenata teže uočiti pojedine efekte djelovanja pojedinih faktora, ali kod povećanih sadržaja C, Mn, itd., moguće je znatno lakše, zbog djelovanja na aktivnost elemenata, pri čemu dolazi i do inverzije utjecaja, što se odražava na predznak vrijednosti parametara interakcije i tok multireakcija.

Parametri interakcije se znatno razlikuju u pogledu vrijednosti. Posebno je veliki i negativan utjecaj Si na rastopljeni O u talini. To se mora pripisati visokoj stabilnosti Si oksida, te snazi i čvrstoći veza između atoma i kisika u talini, iako je to daleko od stvarnih sila koje među molekulama postoje. Pozitivne vrijednosti ukazuju na učinak Si, C i S i obrnuto. To se može pripisati tome da ti elementi imaju veći afinitet do kisika od željeza ili za drugoga, i teže da se istisnu međusobno iz otopine.

Za više komponentne otopine ukupni koeficijent aktivnosti za svaki element će se određivati uslijed djelovanja svake komponente međusobno. Za razrijeđenu otopinu se utvrdio odnos:

$$a'_i = a'_x = [\%X] \cdot f_x \cdot f_x^y \cdot \dots \cdot f_x^z = [\%X] \cdot \log f_x^* = \gamma_o \cdot N_x \quad (2)$$

Ovdje znači da f_x^* cjelokupni koeficijent aktivnosti komponente X se može izraziti kao:

$$\log f_x^* = e^x_x \cdot [\%X] + e^y_x \cdot [\%Y] + \dots + e^z_x \cdot [\%Z] \quad (3)$$

gdje su: f_x^* - koeficijent aktivnosti po Henry-ju; (e_j^i) ili (e_x^y) - parametri interakcije elementa;

Rastopine veće koncentracije Z atoma mogu utjecati na XY veze elemenata, itd., i odstupanje od jednadžbe (3) treba očekivati. U isto vrijeme parametri interakcije su mjera energije veza između rastopljenih atoma elementa X (ili I) i Y (ili J), itd., u odnosu na veze X - Fe i Y - Fe. U razrijeđenim rastopinama energije veze su međusobno neovisne jedne od drugih, ali kao aditiv, kod rastopina viših koncentracija Z atomi mogu utjecati na XY veze, itd.

Općenito (e_x^y) predstavljaju učinak elementa y na Henry-ev koeficijent aktivnosti elementa x, kada su x i y prisutni u razrijeđenom rastopu taline željeza. Kod obrade razrijeđene ili približno zasićene rastopine željeza, kao razrijeđeno stanje taline se može uzeti talina samog željeza odnosno čelika, a kao zasićeno stanje rastopine gvožđa, sa visokim sadržajem C, to se općenito koristi samo za parametre interakcije prvoga reda.

Na osnovu istih prisutnih elemenata ili prisutnih primjesa, može doći do interakcija i do globalnih ukupnih promjena i utjecaja u zavisnosti od ponašanja C u talini, i s mogućnošću pojave likvacije osnovnih elemenata, i elemenata kao što su Cr, itd.

Koeficijent aktivnosti f_x^* ima vrijednost $f_x^* = 1$ kada je pojedini element u talini u takvom stanju razrijeđenosti da se ponaša po Henrijevom zakonu. Predstavljanje koeficijenta aktivnosti u molarnim djelovima se označava sa γ . Odnos oba koeficijenta se izražava kao:

$$f_x^* = (\gamma/\gamma_0) (100 M_x/[100 M_x + [\%x](M_{Fe} - M_x)]) = (\gamma/\gamma_0)(1/[1 + ([\%X]\Delta M)/100 M_x]) \quad (4)$$

gdje su: ΔM : $\Delta M = M_{Fe} - M_x$; γ_0 : koeficijent aktivnosti za vrlo male sadržaje; M_{Fe} i M_x : atomske mase željeza i osnovnog prisutnog elementa;

Jednadžba se da skratiti uvođenjem relacije $k = ([\%X]\Delta M)/100 M_x$), tako da se jednadžba (4) pojednostavi:

$$f_x^* = (\gamma/\gamma_0) [1/(1+k)] \quad (5)$$

U slučaju kada je $k \ll 1$ jednadžba (4) ima oblik $f_x^* = (\gamma/\gamma_0)$. Relacija k je promjenljiva veličina koja zavisi od atomske mase rastvorenog osnovnog elementa i sadržaja elementa (x). Vrijednosti k su izračunate i prikazane u tabeli 1.

Table 1: Pregled vrijednosti relacije k pojedinih elemenata

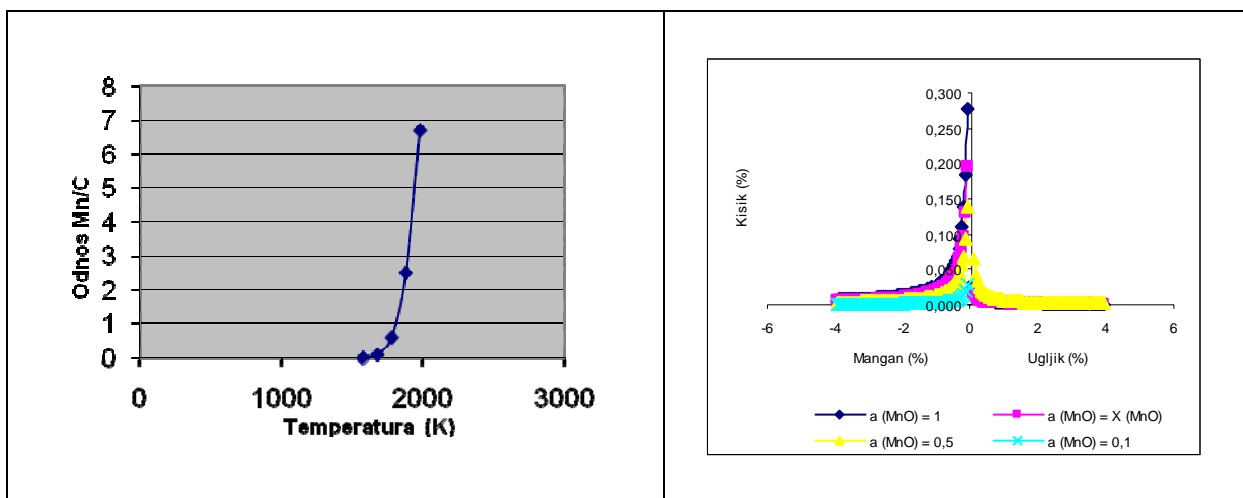
Atomski broj	Elementi	Razlika $M_{Fe} - M_x$	$\frac{M_{Fe} - M_x}{M_x}$	Sadržaji pojedinih elemenata (%)		
				1	5	10
6	C	43,84	3,65	0,0365	0,182	-
8	O	39,85	2,44	0,0024	0,100	-
14	Si	27,79	0,99	0,0099	0,05	0,099
25	Mn	0,92	0,02	0,00017	0,0008	0,0017

Kod razmatranja razrijeđenih rastvora za ocjenu bilo kojeg sastava se može koristiti standardno stanje, na osnovu jednadžbi (1), (2) i (3), po jednadžbi na slici 1. Dobijene vrijednosti ΔG_i^0 pojedinih reakcija mogu se koristiti za izračun vrijednosti parametara interakcije za pojedine elemente u talini.

Parametri interakcije pojedinih elemenata nisu istraživani samo kod talina sistema Fe-X, kada su pojedini elementi u razrijeđenom stanju u talini, nego i kada su taline zasićene i pojedinim elementima u našem slučaju sa C, kao što su taline gvožđa, čiji se sastav simplificira na sistem sistem Fe-C-X. Rastvaranje C u talinama željeza, se istraživalo samo s određenih aspekata za sadržaje Mn ispod 1,00 % i za ta područja su dobijene jednadžbe, kao na primjer za određivanje nasićenosti sa C u sistemu Fe-C-X.

0,30 %, (slika 2). Mjera brzine koja upravlja odvijanjem oksidacije Mn je transport masa (k_{Mn}). Signifikantno smanjenje sadržaja jednog elementa (X_3), u našem slučaju Mn, u suvišku drugog elementa (X_2), se može realizovati kod transporta masa u uslovima kada je $k_{X_3} > k_{X_2}$ i kada su koeficijenti raspodjele elemenata $L_{X_3} > L_{X_2}$. Najvažnije je da raspodjela elemenata između troske i taline, za primjer Mn, bude $L = (Mn)/[Mn]$ u optimalnim uslovima (slike 2, 3 i 4).

Iako su reakcija ciljane oksidacije pojedinih elemenata, kao na primjer Mn, istraživane, samo je reakcija oksidacije Mn za sadržaje Mn do 1,00 % najviše istražena. Savremena istraživanja nastojala su da razjasne neusaglašenosti u rezultatima ranijih ispitivanja u laboratorijskom, pilot [2,3] ili industrijskom obimu, ali samo za sadržaje Mn u talini ispod 1,00 % Mn [4, 5, 6]. Međutim, rezultati, do sada vršenih procesa ciljane selektivne oksidacije Mn pokazuju utjecaj odnosa Mn/O i povećanja količine O_2 u sistemima Mn-O i Fe-C-Mn-Si-O, te (Fe_nO) na povećanje brzine oksidacije [1, 3] (slike 2, 3 i 4).



Slika. 2. Zavisnost odnosa $[Mn]/[C]$ od temperature taline gvožđa

Slika. 3. Zavisnost odnosa $[Mn]/[C]$ od sadržaja $[O]$ u talini za različite vrijednosti aktivnosti MnO u granicama $a(MnO) = 1,0 - 0,1$ na temperaturi 1573 K

Moguće je izraziti temperaturnu zavisnost parametara interakcije jednadžbom (slika 5):

$$e_i^j = (A/T) + B \quad (6)$$

Isto tako je moguće odrediti i vrijednost parametara interakcije (e_j^i) ne samo izračunom preko termodinamičkih karakteristika reakcije nego i iz poznate vrijednosti parametara interakcije (e_i^j) iste reakcije na nekoj drugoj temperaturi.

Principalna zavisnost između parametara interakcije dva elementa je:

$$e_i^j = (M_i/M_j) \cdot e_j^i + (M_j - M_i)/(230 \cdot M_j) \quad (7)$$

Interventno istraživanje korištenjem pojedinih efekata ili pojava i pomoću interpretacije odnosa pojedinih elemenata u talinama može ukazivati na vanjsku formu djelovanja na proces, dok je motorna sila nekih procesa, tokom prerade ili obrade talina, ustvari utjecaj parametara interakcije spomenutih osnovnih elemenata na 1573 K – 1673 K, čak i na 1873 K.

Istovremeno, istraživanja pokazuju da je utjecaj parametara interakcije (e_y^x) osnovnih elemenata C, Si, Mn, S i P, talina na bazi željeza, kao motorne sile procesa, detaljno i posebno ispitan za čelik za temperature oko 1873 K, ali skoro nikako za taline, kod kojih je

sadržaj C do ili preko 4,00%, Si do 3,50 %, te povećan sadržaj Mn, S ili P. Objašnjenje pojave likvacije C, fenomena oksidacije taline gvožđa na temperaturama 1573 K – 1673 K, ili na 1873 K, te drugih pojava, ukazuju da parametar interakcije utječe na odvijanja multireakcija, npr. Mn na obje temperature, uz djelstvo odgovarajućeg istog kinetičkog efekta.

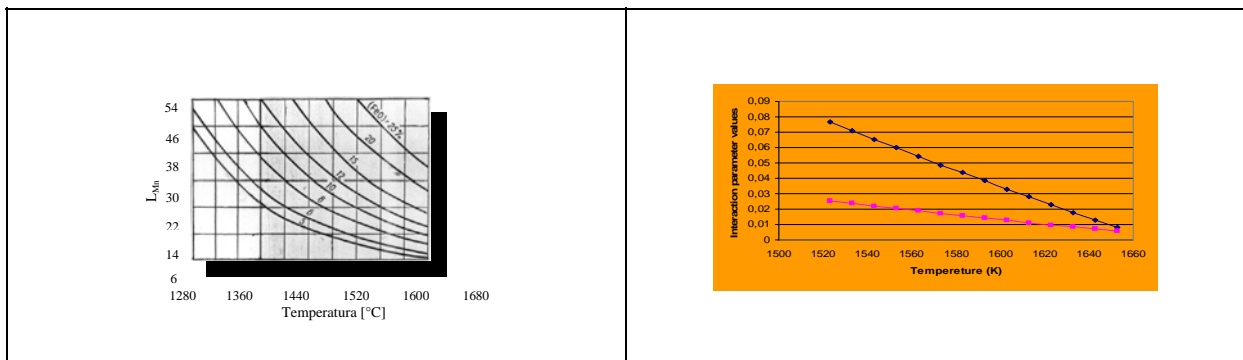
3. METALURŠKE KARAKTERISTIKE CILJANE OKSIDACIJE

Zbog toga je, u ovom radu, razmatran i istraživana utjecaj parametara interakcije na ponašanje talina gvožđa, pojavu fenomena suprotnog djelovanja temperature i sastava, odnosno parametara interakcije na temperaturama 1573 K – 1673 K, te radi poređenja na 1873 K, izračunavani parametari interakcije i razmatran utjecaj ovih vrijednosti za razliku od utjecaja na 1873 K, u laboratorijskom i industrijskom obimu.

Ravnotežna koncentracija kisika u tečnom metalu povezana je sa sadržajem C odnosno Mn, što dovodi do raspodjele ovih elemenata između metalne, plinske faze i troske (slika 4) sa vrijednošću konstanti reakcija K_C i K_{Mn} . Ukoliko se, u bilo kom momentu reakcije oksidacije Mn i C zapazi u talini jednak ravnotežni sadržaj kisika za oba elementa, moguće je napisati jednadžbu uz uslov idealnog ponašanja za $a = N$ i $\gamma = 1$:

$$\frac{[Mn]}{[C]} = \frac{(MnO)}{K_{Mn}} \cdot \frac{1}{K_C} \quad (8)$$

Jednadžbu (8) moguće je razriješiti tako da se dobije K_{Mn} u eksponencijalnom obliku [1,2], odnosno funkcijskom zavisnošću od temperature kao $F(T)$. Temperaturna zavisnost odnosa $[Mn]/[C]$ za temperaturni interval 1573 – 1973 K, pokazuje promjenu vrijednosti od 0,1 (na 1573 K) do 6,8 (na 1973 K) (slika 2).



Slika 4. Zavisnost koeficijenta raspodjele mangana $L_{Mn} = (Mn)/[Mn]$ od temperature taline i komponente (FeO) u troski.

Slika 5. Zavisnost parametara interakcije Mn i O od temperature [$(e_{O}^{Mn}, \blacksquare)$ i $(e_{Mn}^O, \blacklozenge)$]

Odnos $[Mn]/[C]$ zavisi od sadržaja Mn i C u talini, količine puhanog kisika, temperature taline i sastava troske tokom procesa oksidacije. Odnos količina prisutnih Mn i O, utječe na vrijednost parametara interakcije u zavisnosti od temperature i dostižu jednake vrijednosti na temperaturi od oko 1625 K (slika 2). Vrijednost kvocijenta $[Mn]/[C]$ odgovara izračunu po jednadžbi (8). Remećenje ravnotežnog odnosa dovodi do intenzivne oksidacije Mn, a ne C. Pad vrijednosti kvocijenta $[Mn]/[C]$ pomjera ravnotežu u suprotnom smjeru i dovodi do oksidacije C. Sadržaj Mn, kod kojeg intenzitet oksidacije Mn opada, a počne da se oksidira C, se smatra kritičnim sadržajem ($[Mn]_k$). Služi kao kriterij za ocijenu uspješnosti procesa.

Odredjivanje vrijednosti $[Mn]_k$ bazira se na promjeni sadržaja Mn tokom procesa selektivne oksidacije i vrši se uz pretpostavku da se Mn sa sadržajima u granicama između 4,00 – 1,50

% može smatrati područjem intenzivne oksidacije, čije tačke promjene se linearno nižu i oksidacija se odvija prema jednadžbi oblika :

$$-\frac{d[Mn]}{dt} = Q \quad (9)$$

A za sadržaje ispod 1,50 % Mn, u zavisnosti od vrste troske, oksidacija Mn se može najpribližnije izraziti jednadžbom eksponencijalnog oblika:

$$-\frac{d \log[Mn]}{dt} = q \quad (10)$$

Presjek dodirnih tačaka gdje postoji mogućnost primjene jednadžbi (9) i (10) predstavlja prijelaz između dva područja oksidacije i predstavlja kritični sadržaj mangana $[Mn]_k$, koji se dobija, ako se izračunaju vrijednosti za svaki dio intervala između dva uzorkovanja sadržaja Mn i utvrdi tačka kada vrijednost Q u jednadžbi (10) počinje opadati odstupajući od niza variranja razlika sadržaja Mn od 4,00 do 1,50 %.

4. MATERIJALI I METODE

Istraživanje je vršeno uglavnom na obradi literaturnih podataka, te praćenju talina tokom oksidacije, ali i na željezu u cilju dobijanja uporednih rezultata i provjere mjerenja.

Sami opiti su vršeni na talinama u pilot kazanu. Iz pilot kazana su tokom obrade uzimani uzorci taline i troske, te mjerena temperatura. U pilot kazanu je vršeno puhanje kisika na talinu ili u talinu kroz koplje, kao i kombinovano puhanje kisika kroz koplje, uz istovremeno propuhivanje argonom kroz opeku na dnu pilot kazana.

Probe su vršene u cilju praćenja promjena različitih sadržaja Mn u talini, od, uglavnom, početnih sadržaja od 2,00 % Mn, što je trebalo da da najpovoljnije rezultate za izračun parametara interakcije, te u par slučajeva i sa početnih sadržaja ispod 4,00 % Mn.

Kako je na raspolaganju bio samo povećan sadržaj Mn u talinama, izučavan je samo fenomen selektivne oksidacije Mn uz neograničeno snabdijevanja sa O_2 i uz prisustvo Fr_xO na površini taline (slika 4).

Kako se izračun višereakcijske ravnoteže zasniva na principu dostizanja ravnoteže i promjene Gibbs-ove slobodne energije stvaranja oksida (ΔG^0), to teoretski omogućava da se moraju odnosi prikazati sa tri ravnotežne jednadžbe u sistemu Fe-C-Mn-O, koje pokazuju uzajamnu ravnotežu bilo koja dva spomenuta elementa. Od jednadžbi samo su dvije nezavisne. Ravnotežje u sistemu Fe-C-Mn-O pokazuje se kao dvije jednadžbe za razmatranje. Na osnovu tih vrijednosti moguće je grubo izračunavati i vrijednosti parametara interakcije za pojedine temperature (slika 5).

Područja reagovanja plinastog kisika, elemenata talina kao i troske se mogu razmatrati po šemi za pojedine uslove. Kod izvodjenja opita mogućnost redukcije Mn s C je svedena na minimum. Kad kisik ulazi kroz koplje na velikim dubinama ne dolazi do reakcije sa C. Do povećanja temperature taline ne dolazi kod optimalnih količina kisika, a kod nešto većih količina su reakcije brze i kratkotrajne, a oksidacija Mn skoro potpuna, da se može pretpostaviti da ne dolazi do redukcije mangana.

Odvijanje procesa je praćeno mjerenjem temperature, određivanja sadržaja slobodnog kisika, te hemijske analize elemenata uzoraka taline i sadržaja plinova, sastava troske, te vatrostalnog materijala recipijenta. Naknadno su vršena i metalografska i rentgenostrukturalna ispitivanja uzoraka posebno troske.

Hemijskom analizom je određen sadržaj osnovnih elemenata: C, Mn, Si, P i S, te drugih elemenata i to dvojako: klasično i kvantometrom. Komponente troske su određivane dvojako: klasičnim metodama i kvantometrom.

Određivanje sadržaja nemetalnih uključaka su vršena na poliranim šlifovima uzoraka, kao i semikvantitativna analiza:

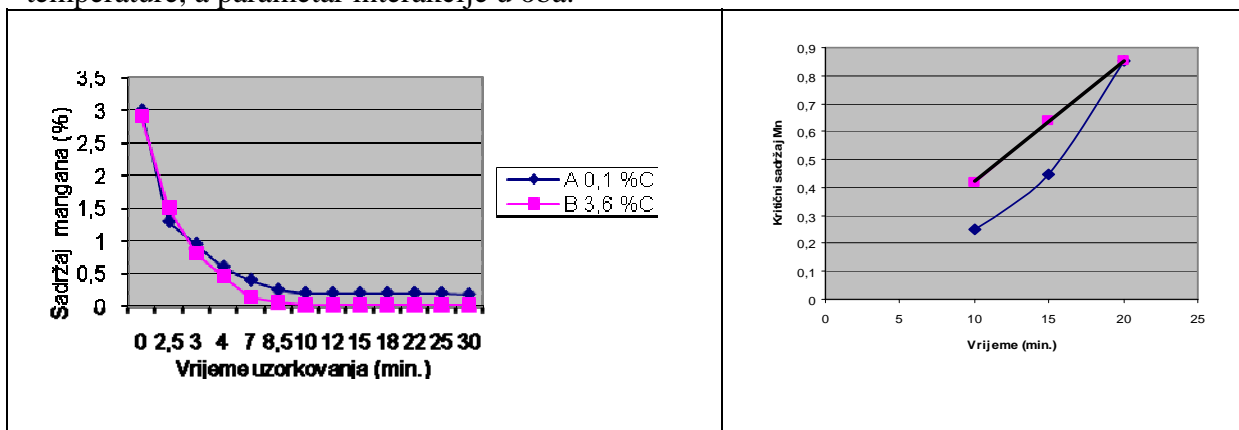
- na optičkom mikroskopu prema standardu ASTM E-45/87 (skala 1);
- REM-EDAX odnosno EMS metodom

Izračun vrijednosti parametara interakcije (e_i^j) za pojedine osnovne elemente vršen je na osnovu izračuna termodinamičkih vrijednosti po jednačbama (1) – (5), te jednačbama (6 - 8), kao i korištenjem literaturnih podataka u cilju provjere rezultata. Izračuni su vršeni za C zasićene i razrijeđene rastope.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Iz slike 6 se vidi da se kod postupka puhanja kisika kroz poroznu opeku postiže maksimalno smanjenje sadržaja Mn, kada praktično ne dolazi do oksidacije C. Termodinamički i kinetički uslovi su u sadjeystvu sa parametrima interakcije elemenata.

Rezultati promjene sadržaja Mn tokom tretmana kisikom talina sa visokim sadržajima Mn od oko 3,60 % prikazani na diagramu slike 6 pokazuju da obje krive promjene sadržaja Mn imaju skoro potpuno isti oblik, bez obzira na različit kemijski sastav. Fenomen da na 1873 K i na 1573 K - 1673 K utječe parametar interakcije (e_i^j) ukazuju na ponašanje reakcije, na primjer Mn na obje temperature i pored istog oblika krive u jednom slučaju presudno utječe faktor temperature, a parametar interakcije u oba.



Slika 6. Promjena sadržaja Mn u nasićenim talinama (3,60 % C, ■) i nenasićenim talinama (0,10 % C, ◆) tokom držanja na temperaturama i to: A. Talina sa 0,10 % C na 1823 K; B. Talina sa 3.60 %C na 1573 K;

Slika 7. Promjene vrijednosti $[Mn]_k$ kod početnih sadržaja $[Mn]$ nižih od 4,00% (■) i 2,00% (◆) i kod puhanja kisika na talinu (10 min.), u talinu (15 min.) i argona kroz porozni kamen (20 min.)

I pored istog oblika krive promjene sadržaja Mn na 1873 i 1573 K, uočavaju se dva dijela linearni i eksponencijalni dio. Linearni dio promjene sadržaja Mn pokazuje intenzivan proces izdvajanja (jednačba 9), dok smanjenje predstavlja eksponencijalni dio krive (jednačba 10), kada počne da se oksidira C, i to se smatra kritičnom vrijednošću sadržaja mangana ($[Mn]_k$). Ova prelomna tačka se može odrediti ako se promjena sadržaja Mn u zavisnosti od vremena nanosi u logaritamskom mjerilu kada se dobije prelomna tačka u presjecištu dvije linije.

Mjerenje slobodnog kisika u talini kisikovom sondom pokazuje u prosjeku sadržaj slobodnog kisika $a_o = 3 \pm 1$ ppm ($1 \cdot 10^{-4}\%$). No, u vezi s nekim drugim elementima, kao S, može utjecati na drugi način, zbog kritičnog omjera $[S]/[O]$ i utjecaja parametara interakcije.

Intenzitet oksidacije Mn na 1573 K je optimalan, uz visok procenat oksidiranog Mn i iznosi preko 80 %, kada se postiže i nizak konačni sadržaj Mn.

Promjenu sastava troske je moguće proučiti preko faznog diagrama FeO-MnO-SiO₂ ali nije razjašnjen put stvaranja primarnim nastankom toga sistema ili iz binarnih sistema.

Pored navedenih pojava interesantan je fenomen prodora Mn iz taline u vatrostalni dolomitni materijal i stvaranje spojeva MnO sa komponentama dolomita, što zahtjeva dodatna istraživanja sistema prelaska Mn u dolomitni materijal i dejstva na komponente opeke i stvaranje spojeva.

Održavanje visokog sadržaj ugljika u talinama tokom procesa promjene sadržaja Mn na 1573 K, kod skoro zasićenih talina s C, mijenja vrijednosti koeficijenta aktivnosti (f) u talinama shodno proračunima po navedenim jednačbama, posebno djelujući i na promjenu predznaka vrijednosti. Izračunate vrijednosti parametara interakcije pokazuju da povećanje sadržaja C i Si povećava i O, što je i omogućilo odvijanje procesa redukcije Mn, posebno u području ispod 1623 K, gdje se pojavljuju komponente troske tipa faznih dijagrama FeO-SiO₂, MnO-SiO₂ itd. Smanjenje sadržaja Mn tokom procesa malo utječe na vrijednost f_O ili f_C , a veća promjena sadržaja Si se kompenzira djelovanjem koeficijenta aktivnosti f_{Si}^{Si} i f_O^{Si} .

Izračunati parametri interakcije elemenata kao što su Mn, Si, O itd. u talinama sa sadržajem C u razrijeđenom stanju u pogledu reda veličine imaju niže apsolutne vrijednosti nego taline nasićene s C.

6. ZAKLJUČCI

1. Selektivnom oksidacijom iste količine početnog sadržaja Mn, na temperaturama 1573 K i 1873 K, postignuta je ista kinetika oksidacije Mn i izdvajanja, iako je u prvom slučaju sadržaj C u talinama bio u prosjeku 3,60%, a u drugom bio 0,10%.
2. Navedena konstatacija se može u prvom slučaju smatrati skoro zasićenim rastopom C sa 3,60% C. Ista kinetika selektivne oksidacije Mn postignuta je u drugom slučaju pod utjecajem djelovanja temperature, ali u razrijeđenom rastopu sa 0,10% C.
3. Pored urađenog znatnog broja radova oksidacije Mn, ali ne i selektivne oksidacije Mn, prvi put je dokazano da se i kod talina sa prosječno 3,60% C i kod rastopa sa 0,10% C, postiže ista kinetika oksidacije Mn, a što do sada nije navedeno u literaturi.
4. Iz vrijednosti kritičnih sadržaja ($[Mn]_k$) za različite početne sadržaje Mn oko 4,00% i 2,00% se uočava da, u procesu selektivne oksidacije npr. Mn, za različite varijante odnosno postupke dovoda plinastog kisika, postignu se približno iste vrijednosti ($[Mn]_k$). Uočava se da se sa intenzitetom dovoda kisika po pojedinim varijantama u manjoj mjeri mijenja i vrijednost ($[Mn]_k$).
5. Na koncu se može konstatovati da prisustvo pojedinih elemenata, kao Si ili C, preko svojih parametara interakcije djeluju na proces selektivne oksidacije elemenata, u ovom primjeru Mn. Slične konstatacije su uočene i kod praćenja promjene sadržaja Si.

7. LITERATURA

- [1] B. Deo, R. Boom, Fundamentals of Steelmaking Metallurgy, Prentice Hall International, New York, 1993.
- [2] Lamut J i Pihura D. "Selektivna oksidacija mangana", Projekat Slovenija – BiH, Ljubljana, 2004
- [3] Pihura D, Lamut J. et al. - 1st International conference on materials and technology, Portorož, 2008,
- [4] Pihura D. "Pregled procesa oksidacije Si, Mn, Pi S" Monografija, Met.inst, Zenica, 1989
- [5] Kammerhofer Van E, Dobrovski F at al. : BHM, 113 (1986) 444-449
- [6] Vincent D i Maklin S.: A new concept in liquid metal treatment; ISID Ltd. Chesterfield., 2000
- [7] Koch et al., Model Investigation of the heat decarburization, Kovine zlit. tehnol.,29(1995) ½, 65-69
- [8] Schürmann E, Wirkung der Eisenbegleitelemente un der Temperatur auf die Kolenstoffsättigung in Gusseisen" Deusches Rocheisen, Salzgitter, 1968.