

Uloga dezoksidacije u proizvodnji čelika

Sertić, Adriana

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:656531>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET**

Adriana Sertić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, travanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Adriana Sertić

ULOGA DEZOKSIDACIJE U PROIZVODNJI ČELIKA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić

Članovi povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. prof. dr. sc. Mirko Gojić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik
2. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član
3. prof. dr. sc. Zoran Glavaš, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član
4. doc. dr. sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – zamjenski član

Sisak, travanj 2023.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF METALLURGY

◆ FAKULTETSKO VIJEĆE ◆

KLASA: 602-03/23-05/04

URBROJ: 2176-78-23-01- 27

Sisak, 22. ožujka 2023.

Temeljem točke IX. Naputka o završnom radu i završnom ispitu Pravilnika o studiranju na preddiplomskim studijima i diplomskom studiju Metalurškog fakulteta i članka 23. Statuta Metalurškog fakulteta, Fakultetsko vijeće na svojoj 6. redovitoj sjednici u akad. god. 2022./2023. od 22. ožujka 2023. godine (t. 4), a na prijedlog Povjerenstva za nastavu, donosi sljedeću

ODLUKU

o odobravanju teme, imenovanju voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada

I.

Studentici sveučilišnog prijediplomskog studija *Metalurgija* smjer *Industrijska ekologija* u redovitom statusu **ADRIANI SERTIĆ** (0124124647) za voditeljicu završnog rada pod naslovom "Uloga dezoksidacije u proizvodnji čelika" ("The role of deoxidation in steel production") imenuje se **prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić**.

II.

Studentici iz točke I. ove Odluke imenuje se Povjerenstvo za ocjenu i obranu završnog rada u sastavu:

1. prof. dr. sc. Mirko Gojić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – predsjednik,
2. prof. dr. sc. Anita Begić Hadžipašić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – članica,
3. prof. dr. sc. Zoran Glavaš, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet – član,

Za zamjensku članicu imenuje se doc. dr. sc. Ivana Ivanić, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet.

III.

Ova Odluka stupa na snagu danom donošenja čime prestaje važiti Odluka o odobravanju teme, imenovanju voditelja i Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada od 7. rujna 2022. godine (KLASA: 602-04/22-04/14, URBROJ: 2176-78/22-04-157).

IV.

Protiv ove Odluke može se uložiti prigovor Fakultetskom vijeću Metalurškog fakulteta u roku 8 dana od dana primitka iste.

Dostavljeno:

- 1 x Adriana Sertić
- 4 x voditeljica, članovi Povjerenstva
- 1 x Studentska referada
- 1 x Tajništvo
- 1 x pismohrana Fakultetskog vijeća
- 1 x pismohrana

Vršitelj dužnosti dekana
Metalurškog fakulteta

prof. dr. sc. Nikola Mrvac

Handwritten signature

Zahvala

Zahvaljujem se voditeljici završnog rada prof.dr.sc. Aniti Begić Hadžipašić na strpljenju, savjetima i uputama tijekom izrade završnog rada.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima na potpori tijekom studiranja, a najviše se zahvaljujem roditeljima i zaručniku Josipu koji su uvijek bili tu za mene.

Također hvala svim profesorima i kolegama s kojima sam dijelila jedno poglavlje života.

IME: ADRIANA

PREZIME: SERTIĆ

MATIČNI

BROJ: BE 3668/18

Na temelju članka 19. stavak 2. Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu dajem sljedeću

IZJAVU O IZVORNOSTI

Izjavljujem da je moj **završni** / diplomski / doktorski rad pod naslovom:

ULOGA DEZOKSIDACIJE U PROIZVODNJI ČELIKA

izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristio drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni.

Sisak, 27.03.2023.

(vlastoručni potpis)

Izrazi koji se koriste u ovoj Izjavi, a imaju rodno značenje, koriste se neutralno i odnose se jednako i na ženski i na muški rod.

SAŽETAK

ULOGA DEZOKSIDACIJE U PROIZVODNJI ČELIKA

Do danas čelik je najviše korišten metalni materijal, a koristi se i više nego što se ikada koristio. U 21. stoljeću upotreba čelika raste, godišnje se proizvede preko milijardu tona. Prema podacima Svjetskog udruženja za čelik ukupna svjetska proizvodnja sirovog čelika u 2022. godini iznosila je 1878 Mt. Čelik definiramo kao „zeleni materijal“, jer njega recikliramo više od svih drugih materijala. Za višestruku upotrebu „zelenog materijala“ su zaslužna njegova svojstva poput rastezljivosti, žilavosti, čvrstoće, otpornosti na koroziju i toplinu, itd. Primjena mu je u većini djelatnosti, kao npr. u prometu (za izradu mostova, automobila, željezničkih pruga), u medicini (kirurški instrumenti), građevinarstvu (profili, šipke, žice) itd.

Tijekom proizvodnje čelika u oksidacijskim uvjetima, velika količina kisika ostaje u čeliku te se ona mora smanjiti u svrhu eliminiranja grešaka u lijevanim poluproizvodima. Dezoksidacija čelika se odvija dodatkom elemenata koji imaju visok afinitet prema kisiku, poput aluminija, silicija, kalcija itd. Ti elementi se nazivaju dezoksidanti i dodaju se u lonac, a njihova uloga je da otopljeni kisik u čeliku vežu u stabilne okside koji će se kasnije u određenoj mjeri ukloniti iz čelika. U ovom završnom radu opisat će se ukratko postupci proizvodnje čelika, navest će se podjela čelika s obzirom na stupanj dezoksidacije (umireni, poluumireni i neumireni) te će se objasniti postupak i načini dezoksidacije. Također, opisat će se dezoksidacija pojedinim elementima i dati naglasak na važnost dezoksidacije u samome procesu proizvodnje kvalitetnog čelika.

Ključne riječi: čelik, dezoksidacija, sredstva za dezoksidaciju

ABSTRACT

THE ROLE OF DEOXIDATION IN STEEL PRODUCTION

To this day, steel is the most used metal material, and it is used more than ever before. In the 21st century, the use of steel is growing, more than a billion tons are produced annually. According to data from the World Steel Association, the total global production of crude steel in 2022 was 1878 Mt. We define steel as a "green material" because we recycle it more than any other material. The multiple use of "green material" is due to its properties such as elongation, toughness, strength, corrosion resistance and heat resistance etc. It is used in many areas, such as transport (for the construction of bridges, cars, etc.), medicine (surgical instruments), construction industry (profiles, bars, wires), etc.

During the production of steel under oxidizing conditions, a large amount of oxygen remains in the steel and it must be reduced in order to eliminate defects in cast semi – finished products. Deoxidation of steel takes place by adding elements that have a high affinity for oxygen, such as aluminum, silicon, calcium, etc. These elements are called deoxidizers and are added to the ladle, and their role is to bind dissolved oxygen in the steel into stable oxides that will later be removed from the steel to a certain extent. In this bachelor thesis, the steel production procedures will be briefly described, the division of steel according to the degree of deoxidation (killed steel, semi – killed steel and rimmed steel), and the procedure and methods of deoxidation. Also, the deoxidation with individual elements will be described and emphasis will be placed on the importance of deoxidation in the production process of quality steel.

Keywords: steel, deoxidation, deoxidizing agents

Popis slika

Slika 1. Povijesni pregled proizvodnje čelika [6]

Slika 2. Svjetska proizvodnja čelika u razdoblju od 2000. do 2020. godine [4]

Slika 3. Shematski prikaz kisikovog konvertora s pratećom opremom [10]

Slika 4. Elektrolučna peć [14]

Slika 5. Shematski prikaz lonac – peći [15]

Slika 6. VD postupak: a) elektromagnetsko miješanje taline u loncu, b) miješanje inertnim plinom [15]

Slika 7. Poprečni presjek skrutnutog ingota: a) neumireni, b) umireni, c) poluumireni [16]

Slika 8. Sadržaj kisika u čeliku pri različitim stupnjevima dezoksidacije [7]

Slika 9. Aktivitet kisika i dezoksidanata kod temperature 1600°C [7]

Slika 10. Ovisnost dezoksidacije o količini dezoksidanta i temperaturi [18]

Slika 11. Ovisnost dezoksidacije o vrsti i količini dezoksidanta [18]

Slika 12. Promjene sadržaja mangana i kisika u rastaljenom željezu u ravnoteži sa čvrstim produktom dezoksidacije FeO – MnO [7]

Slika 13. Odnos između sadržaja silicija i kisika u rastaljenom željezu zasićenom sa SiO₂ pri različitim temperaturama [7]

Slika 14. Odnos između sadržaja kisika i aluminijskog u rastaljenom željezu u zavisnosti od dodanog dezoksidanta [18]

Slika 15. Shema prikaza uvođenja CaAl – žice u lonac [7]

Slika 16. Promjena sadržaja kisika kod upotrebe različitih sredstava za dezoksidaciju [7]

Popis tablica

Tablica 1. Ukupna globalna proizvodnja sirovog čelika u 2022. u usporedbi s 2021. godinom [2]

Tablica 2. Kemijski sastav ferolegura za dezoksidaciju i legiranje [7]

Tablica 3. Sastav dezoksidanata i produkata dezoksidacije, mas. % [7]

Popis oznaka, kratica i pokrata

a – aktivitet

$a_{[O]}$ – aktivitet kisika otopljenog u metalu

$a_{[FeO]}$ – aktivitet željezovog (II) oksida otopljenog u metalu

ELP – elektrolučna peć

ΔG – promjena slobodne energije (J/mol)

K – konstanta ravnoteže

KK – kisikov konvertor

LD – kisikov konvertor s upuhivanjem kisika (Linz – Donawitz)

L_O – koeficijent raspodjele kisika

M – dezoksidirajući element

R_e – granica razvlačenja (MPa)

R_m – vlačna čvrstoća (MPa)

SM peć – Siemens – Martinova peć

UHP – visokoučinske elektrolučne peći (eng. *Ultra High Power*)

VD – vakumsko otplinjavanje (eng. *Vacuum Degassing*)

VD – OB – vakumsko otplinjavanje – uz upuhivanje kisika (eng. *Vacuum Degassing – Oxygen Blowing*)

[] – otopljen u metalu

() – otopljen u trosci

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. Uvod | 1 |
| 2. Proizvodnja čelika | 2 |
| 2.1. Proizvodnja čelika u kisikovim konvertorima | 5 |
| 2.2. Proizvodnja čelika u elektrolučnim pećima | 8 |
| 3. Sekundarna metalurgija | 12 |
| 3.1. Obrada čelika u lonac – peći | 12 |
| 3.2. Obrada čelika u vakuumu | 12 |
| 4. Dezoksidacija | 13 |
| 4.1. Načini dezoksidacije | 14 |
| 4.1.1. Precipitacijska dezoksidacija | 14 |
| 4.1.1.1. Dezoksidacija manganom | 18 |
| 4.1.1.2. Dezoksidacija silicijem | 19 |
| 4.1.1.3. Dezoksidacija aluminijem | 20 |
| 4.1.1.4. Dezoksidacija s kompleksnim dezoksidantima | 21 |
| 4.1.1.5. Dezoksidacija kalcijem, magnezijem i cirkonijem | 22 |
| 4.1.2. Difuzijska dezoksidacija | 23 |
| 4.1.3. Dezoksidacija pod vakuumom | 24 |
| 4.2. Dodatak sredstva za dezoksidaciju | 24 |
| 5. Zaključak | 27 |
| 6. Literatura | 28 |
| Životopis | 30 |

1. UVOD

Čelik je legura željeza i ugljika sa sadržajem ugljika do 2 mas.%. Materijali s većim udjelom ugljika definirani su kao lijevano željezo. To je daleko najčešće korišteni materijal koji ima raznoliku primjenu, od proizvodnje šivaćih igala do tankera za naftu. Alati potrebni za proizvodnju takvih predmeta također su izrađeni od čelika [1]. Prema podacima Svjetskog udruženja za čelik (eng. *World Steel Association*) ukupna svjetska proizvodnja sirovog čelika u 2022. godini iznosila je 1878 Mt [2].

Najstarija metoda dobivanja čelika je izravna metoda, odnosno dobivanje čelika izravno iz željezne rude. Ova metoda se nastavila usavršavati raznim promjenama u konstrukciji peći i metodama puhanja pa je sve do 14. stoljeća bila jedini način dobivanja čelika [3]. Kvaliteta ovog čelika ovisi o čistoći rude (omogućuje uklanjanje vrlo malo drugih nečistoća iz rude) i količini jalovine (poželjno je da ruda sadrži što manje jalovine, stvaranja troske). Iz tih razloga ovaj način dobivanja čelika s vremenom je postao neekonomičan [3].

Suvremenija proizvodnja čelika počinje u konvertorima (Bessemerov 1856. i Thomasov 1878./79.) i Siemens – Martinovim pećima (1864.). Proizvodnja čelika u SM pećima danas je jedino zastupljena u Ukrajini i Rusiji, dok je u ostatku svijeta postupak napušten [4]. Današnji postupci proizvodnje čelika zasnivaju se na proizvodnji primarne taline u elektrolučnim pećima (ELP) i kisikovim konvertorima (KK), pri čemu se za izradu kvalitetnijih čelika provodi dorada čelika u loncu postupcima sekundarne metalurgije [4,5]. 60 – tih godina prošlog stoljeća počinju se primjenjivati tzv. visokoučinske elektrolučne peći (UHP, eng. *Ultra High Power*), sa snagom transformatora iznad 700 kVA/t uloška, čime se skraćuje izrada taline sa 3 sata na 60 – 80 minuta. Međutim, razvojem postupaka sekundarne metalurgije, odnosno obrade čelika u loncu, danas se ELP uglavnom upotrebljava za taljenje starog željeza, a ostale operacije se provode u loncu [4]. Pod sekundarnom metalurgijom podrazumijevaju se postupci homogenizacije sastava čelika, kontrola troske i nemetalnih uključaka, uklanjanje sumpora i ugljika (ugljik izgara i odlazi u atmosferu) te plinova vodika i dušika itd. [3-5].

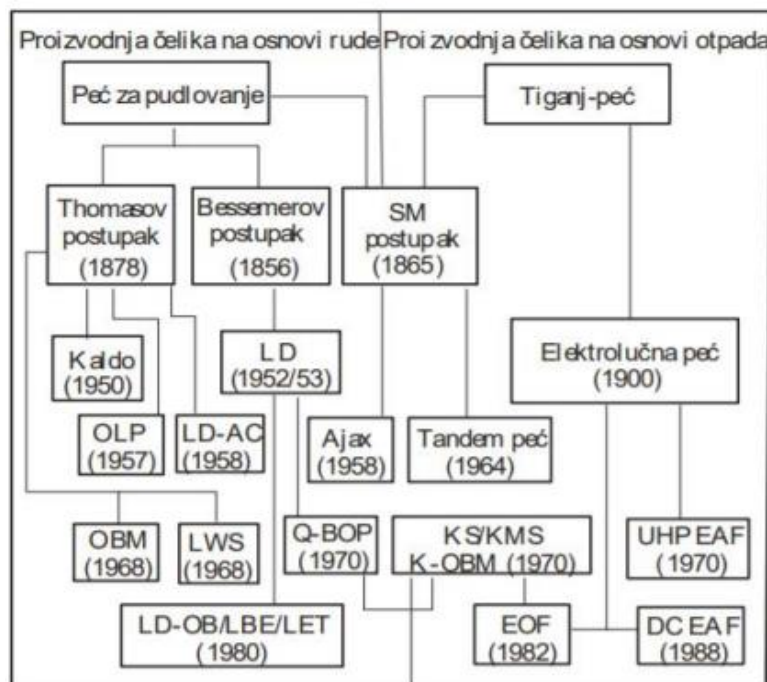
Budući da je proizvodnja čelika oksidacijski proces, značajna količina kisika ostaje u čeliku. S obzirom da kisik negativno utječe na svojstva i kvalitetu čelika, potrebno je smanjiti njegov udio u čeliku. Taj proces naziva se dezoksidacija.

Upravo zbog važnosti samog procesa dezoksidacije u ovom završnom radu će se objasniti pojam, postupak i načini dezoksidacije čelika.

2. PROIZVODNJA ČELIKA

Čelik dobivamo oksidacijskim pročišćavanjem sirovog željeza koje sadrži 3,5 do 4 mas.% ugljika i obično sadrži silicij (0,2 – 0,4 mas.%), mangan (0,3 – 0,5 mas.%), fosfor (do 0,1 mas.%) i sumpor (do 0,03 mas.%). Time se proizvode legure željeza s niskim sadržajem ugljika i s malo drugih elemenata. Željezo pogodno za kovanje dobivalo se već u II. st. pr. Kr. izravnom redukcijom željezne rude s drvenim ugljenom. U XII. st. čelik se dobiva taljenjem sirovog željeza i uklanjanjem nečistoća oksidacijom. Rezultirajući čelični blok je kovan kako bi se uklonila troska. Od sredine XVIII. st. drveni ugljen se počeo zamjenjivati ugljenom i koksom, a 1742. godine Benjanim Huntsman je taljenjem starog željeza uspio proizvesti visokokvalitetni čelik. S vremenom je usavršio mnoge druge proizvodne procese: pročišćavanje u plamenoj peći, taljenje čelika u loncu itd. Henry Bessemer je patentirao oksidaciju rastaljenog sirovog željeza bogatog silicijem u konvertoru 1856. godine [4]. Thomas Gilchrist i njegov bratić Percy Gilchrist razvijaju postupak proizvodnje čelika iz sirovog željeza s povišenim sadržajem fosfora. U procesu koji se industrijski provodi od 1879. godine, rastaljeno sirovo željezo uz dodatak vapna pročišćava se oksidacijom, tj. upuhivanjem zraka u konvertor, pri čemu neželjeni sastojci uz razvijanje topline izgaraju [3-5]. Godine 1865. Paul Edgar Philippe Martin je surađivao s Wilhelmom Siemensom na izgradnji plamene peći s regenerativnim izgaranjem, u kojoj se zajedničkim ulaganjem rastaljenog sirovog željeza i čeličnog otpada proizvodi čelik. Godine 1904. Paul Louis Toussaint Héroult je pustio u rad prvu elektrolučnu peć za proizvodnju čelika. 1949. godine u mjestima Linzu i Donawitzu započinje se s izradom čelika na način da se za pročišćavanje taline bijelog sirovog željeza koristi tehnički čisti kisik upuhivanjem odozgo. Navedeno je rezultiralo uvođenjem tzv. LD (Linz – Donawitz) kisikovih konvertora [4].

Slika 1. prikazuje povijesni pregled proizvodnje čelika.



Slika 1. Povijesni pregled proizvodnje čelika [6]

Danas se čelik proizvodi na dva načina: oksidacijskim pročišćavanjem sirovog željeza u kisikovom konvertoru i taljenjem čeličnog otpada u električnim pećima. Jedino u Indiji, Ukrajini i Rusiji se i dalje koristi Siemens – Martinova peć [4]. Kako bi se poboljšala kvaliteta, čelik iz kisikova konvertora ili iz elektrolučne peći se može obrađivati izvan primarnih agregata prije lijevanja. Ovaj proces, koji se naziva sekundarna metalurgija, provodi se u loncima, pa se sami postupak naziva i metalurgija lonca. Uključuje daljnje uklanjanje neželjenih metalnih i nemetalnih onečišćenja, legiranje i homogenizaciju taline. Postupci obrade su dezoksidacija dodatkom ferossilicija ili aluminijske, pročišćavanje plinom (argon) i vakuumom (smanjenje tlaka iznad taline kako bi se olakšalo otplinjavanje (prvenstveno uklanjanje vodika)), obrada sintetičkom troskom ili mješavinom praha i zagrijavanje taline u loncima. Sekundarna metalurgija može bolje modificirati sastav čelika i postići stalnu kvalitetu, a može proizvesti mnoge vrste modificiranog čelika [4-5].

Čelik dobiva oblik pogodan za daljnju preradu kontinuiranim lijevanjem u gredice, slabove ili blumove, koji se zatim valjanjem, kovanjem ili izvlačenjem prerađuju u gotove proizvode (trake, cijevi, žice, limovi itd.). Razvoj kontinuiranog lijevanja usmjeren je na postizanje manjih presjeka odlivenih komada (dobivanje dimenzija vrlo sličnih konačnoj). Obećavajuća je tehnologija lijevanja tankih traka, koje se mogu dodatno stanjiti redukcijskim valjanjem [4].

Početak 20. stoljeća bilo je mnogo prijedloga za korištenje električne energije u proizvodnji čelika i sirovog željeza. To je dovelo do uvođenja ELP peći (elektrolučnih peći) za recikliranje relativno jeftinog čeličnog otpada. Metalurzi su godinama zrak koji se koristi za izgaranje goriva i oksidaciju nečistoća težili zamijeniti čistim kisikom, što značajno mijenja toplinsku ravnotežu procesa. Konačno, 1950-ih godina, upotreba kisika u proizvodnji čelika postala je uobičajena praksa, posebno uvođenjem LD konvertora. U samo 10 godina od 1960. do 1970. godine svjetska proizvodnja čelika porasla je sa 346 Mt na 603 Mt [7].

Postoji nekoliko procesa pretaljivanja: vakuumsko indukcijsko pretaljivanje, vakuumsko lučno pretaljivanje, pretaljivanje elektronskim snopom i plazma lučna peć. Kako bi se uklonile štetne nečistoće i uravnotežili sastav i temperatura u loncu, čelik se podvrgava vakuumskoj obradi, obradi praškastim ili tekućim sredstvima, elektromagnetskom miješanju, itd. [7]. Svi ovi procesi zajednički se nazivaju "sekundarna metalurgija" ili "postupci završne obrade čelika". Komercijalna izgradnja agregata za sekundarnu metalurgiju započela je početkom 1950-ih, a ovaj način proizvodnje čelika prihvaćen je početkom 1970-ih [7].

Najizraženije razdoblje rasta proizvodnje čelika bilo je od 1950. do 1975. godine, kada je ukupna proizvodnja čelika porasla sa 240 Mt na 700 Mt, odnosno 2,9 puta. Proizvodnja čelika između 1970. i 1995. bila je veća od ukupne proizvodnje čelika do 1970. godine. Tijekom 1950-ih i 1960-ih, proizvodnja čelika rasla je za oko 6% godišnje. Sredinom 1970-ih naftna kriza smanjila je proizvodnju čelika u gotovo svim regijama svijeta. Tijekom hladnog rata proizvodnja čelika u Aziji se povećala, nadoknađujući pad proizvodnje čelika u istočnoj Europi. Između 1985. i 1999. proizvodnja čelika ostala je uglavnom nepromijenjena. U 2006. godini svjetska proizvodnja čelika porasla je za više od 200 Mt. Ukupna svjetska proizvodnja čelika u 2004. iznosila je oko 1,035 Gt, što je povećanje od 8,9% u odnosu na 2003. godinu [7].

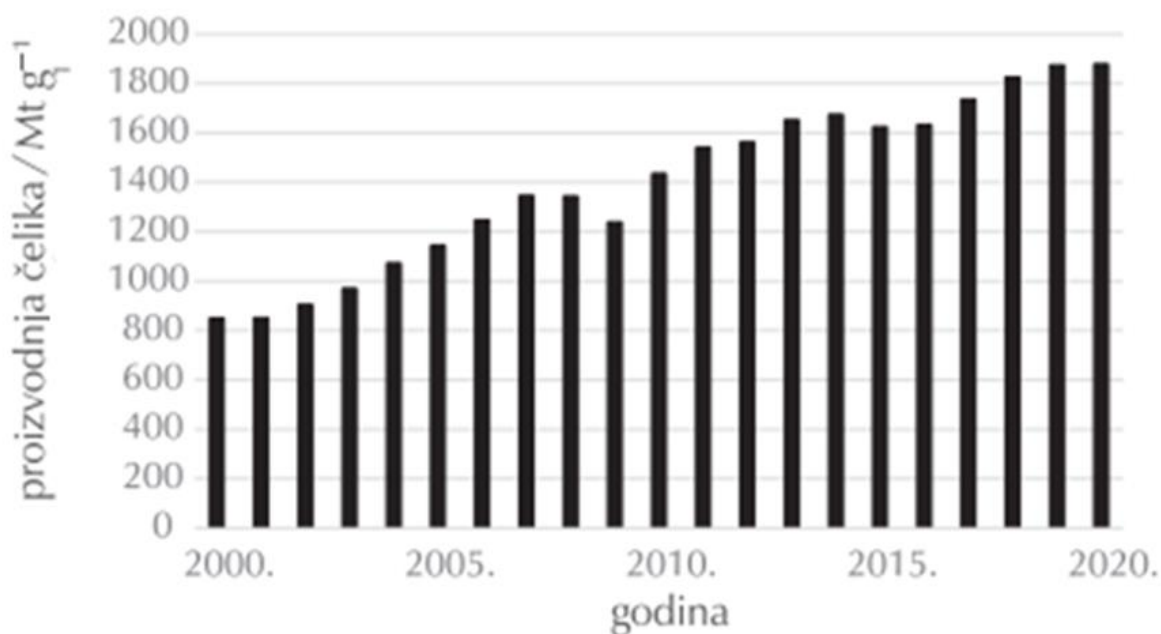
U industrijskoj proizvodnji čelik je najčešće korišten metalni materijal. Globalno gospodarstvo se širi i tako raste potražnja za čelikom, čime se stvara veća potreba za opskrbom [8]. Svjetska proizvodnja sirovog čelika prema izvješćima Svjetskog udruženja za čelik iznosila je 1878,5 Mt u 2022., što je smanjenje od 4,2% u usporedbi sa 2021. godinom kada se proizvelo 1960,4 Mt (tablica 1). U najveće proizvođače u 2022. godini ubrajaju se Kina, Indija, Japan, SAD, Rusija itd. Tako je npr. od 10 najvećih proizvođača najveći porast

proizvodnje sirovog čelika imao Iran u iznosu od 8%, dok je Turska zabilježila najveće smanjenje od 12,9%. Među države s najnižom proizvodnjom sirovog čelika u 2022. godini ubrajaju se Ujedinjeni Arapski Emirati, Alžir, Finska, Slovačka, Kazahstan, Češka, itd. [2]. U tablici 1. je prikazana svjetska proizvodnja čelika u 2022. u usporedbi s 2021. godinom.

Tablica 1. Ukupna globalna proizvodnja sirovog čelika u 2022. u usporedbi s 2021. godinom, Mt[2]

| Rang | | 2022 | 2021 | % 2022/2021 |
|------|----------------------------|----------------|----------------|--------------|
| 1 | Kina | 1 013,0 | 1 034,7 | - 2,1 |
| 2 | Indija | 124,7 | 118,2 | 5,5 |
| 3 | Japan | 89,2 | 96,3 | - 7,4 |
| 4 | SAD | 80,7 | 85,8 | - 5,9 |
| 5 | Rusija | 71,5 | 77,0 | - 7,2 |
| 6 | Južna Koreja | 65,9 | 70,4 | - 6,5 |
| 7 | Njemačka | 36,8 | 40,2 | - 8,4 |
| 8 | Turska | 35,1 | 40,4 | - 12,9 |
| 9 | Brazil | 34,0 | 36,1 | - 5,8 |
| 10 | Iran | 30,6 | 28,3 | 8,0 |
| 11 | Italija | 21,6 | 24,4 | - 11,6 |
| 12 | Tajvan | 20,6 | 23,2 | - 11,2 |
| 13 | Vijetnam | 20,0 | 23,0 | - 13,1 |
| 14 | Meksiko | 18,2 | 18,5 | - 1,6 |
| 15 | Indonezija | 15,6 | 14,8 | 5,2 |
| 16 | Francuska | 12,1 | 13,9 | - 13,1 |
| 17 | Kanada | 12,0 | 13,0 | - 7,8 |
| 18 | Španjolska | 11,5 | 14,2 | - 19,2 |
| 19 | Malezija | 10,0 | 9,1 | 10,0 |
| 20 | Egipat | 9,8 | 10,3 | - 4,6 |
| 21 | Saudijska Arabija | 9,1 | 8,7 | 3,9 |
| 22 | Poljska | 7,7 | 8,5 | - 8,6 |
| 23 | Austrija | 7,5 | 7,9 | - 4,7 |
| 24 | Belgija | 6,9 | 6,9 | 0,4 |
| 25 | Ukrajina | 6,3 | 21,4 | - 70,7 |
| 26 | Nizozemska | 6,1 | 6,6 | - 7,2 |
| 27 | Ujedinjeno Kraljevstvo | 6,1 | 7,2 | - 15,6 |
| 28 | Pakistan | 6,0 | 5,4 | 10,9 |
| 29 | Australija | 5,7 | 5,8 | - 1,9 |
| 30 | Tajland | 5,3 | 5,5 | - 2,9 |
| 31 | Bangladeš | 5,2 | 5,5 | - 5,5 |
| 32 | Argentina | 5,1 | 4,9 | 4,5 |
| 33 | Švedska | 4,4 | 4,7 | - 5,9 |
| 34 | Južna Afrika | 4,4 | 5,0 | - 12,3 |
| 35 | Češka | 4,3 | 4,8 | - 11,0 |
| 36 | Kazahstan | 4,1 | 4,5 | - 8,0 |
| 37 | Slovačka | 3,9 | 4,9 | - 20,4 |
| 38 | Finska | 3,5 | 4,3 | - 18,5 |
| 39 | Alžir | 3,5 | 3,5 | 0,2 |
| 40 | Ujedinjeni Arapski Emirati | 3,2 | 3,0 | 7,1 |
| | Drugi | 37,2 | 39,5 | - 5,7 |
| | Svijet | 1 878,5 | 1 960,4 | - 4,2 |

Promatrajući podatke o svjetskoj proizvodnji čelika u proteklih 20. – tak godina možemo zaključiti da se proizvodnja uvelike povećala. Naime, u 2000. godini proizvedeno je 847,2 Mt, dok je u 2020. godini proizvedeno 1,877 Gt, što upućuje na porast od 121,55% (slika 2) [4].



Slika 2. Svjetska proizvodnja čelika u razdoblju od 2000. do 2020. godine [4]

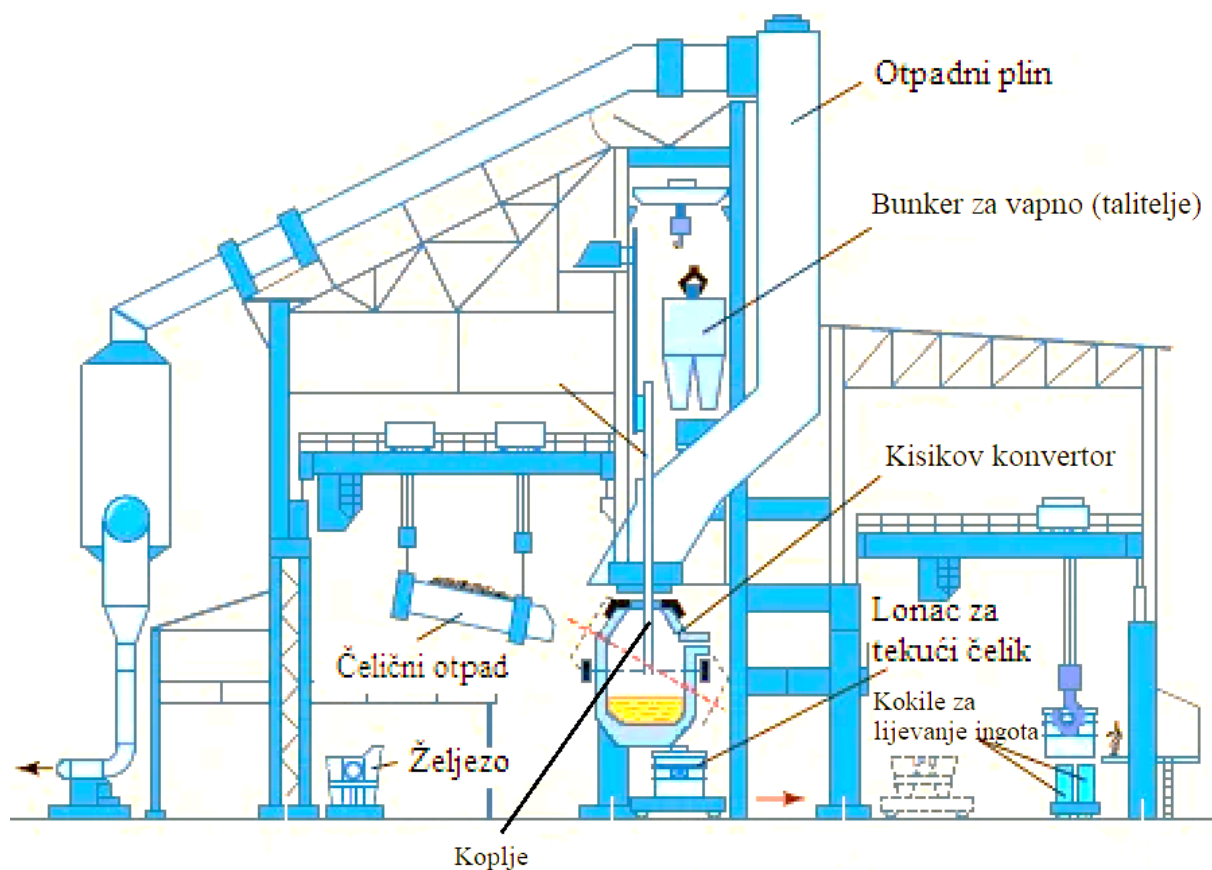
2.1. PROIZVODNJA ČELIKA U KISIKOVIM KONVERTORIMA

Udio svjetske proizvodnje čelika u KK u 2020 godini je 73,2%, a u EU 57,6% [4]. Kisikovi konvertori koriste čisti kisik za pretvaranje taline rastaljenog sirovog željeza iz visoke peći i čeličnog otpada u čelik. U nagibni konvertor obložen iznutra vatrostalnim materijalom uvodi se okomito pomično vodom hladeno koplje, a kroz mlaznicu se upuhuje kisik (slika 3). Korištenje čistog kisika pri visokim brzinama protoka rezultira brзом oksidacijom elemenata sadržanih u sirovom željezu iz visoke peći, zahtijevajući samo oko 20 minuta za rafinaciju jedne taline. Konvertori se razlikuju po veličini, a kapacitet im se obično kreće od 30 do 360 tona.

Kada je kisik u kontaktu sa sirovim željezom iz visoke peći, velika količina topline će se osloboditi zbog egzotermnih reakcija, posebno oksidacije silicija, tako da će korištenje samo željeza iz visoke peći dovesti do toga da temperatura rastaljenog čelika bude previsoka za lijevanje. Stoga se, prije ulijevanja rastaljenog sirovog željeza, u konvertor ubacuje određena količina čeličnog otpada. Za taljenje ovog otpada troši se oko 1423,5 kJ/kg, što učinkovito hladi proces. Tipično konvertorsko punjenje stoga se sastoji od približno 75% tekućeg sirovog željeza i 25% čeličnog otpada. Za to je potrebna pouzdana opskrba sirovog željeza ujednačenog kemijskog sastava, što se može postići samo održavanjem visokih peći u što boljem radu. Sirovo željezo također treba imati optimalan kemijski sastav kao što su sadržaj silicija i

sumpora, za optimizaciju rada kisikovih konvertora te proizvodnju čelika po najnižoj cijeni. Ova međuovisnost zahtijeva da visoka peć i kisikovi konvertori rade u dobro integriranom operativnom sustavu [9].

Kisikov konvertor je cilindrična posuda s otvorom na vrhu (slika 3). Najveći konvertori, kapaciteta 360 tona, imaju promjer oko 8 metara i visinu 11 metara. Izrađeni su od debelih čeličnih ploča i postavljeni na okretno postolje tako da se konvertor može okretati za punjenje, uzimanje uzoraka i ispušt. Vatrostalna obloga se obično izrađuje od magnezijevih opeka, s različitim debljinama i kvalitetom opeke na određenim područjima, ovisno o trošenju na svakom mjestu. Ukupna debljina vatrostalne obloge velikog konvertora prelazi jedan metar. Otvor za ispušt tekućeg čelika nalazi se na gornjem bočnom dijelu konvertora. Koplja za kisik su velike cijevi, promjera približno 300 mm i duljine 21 m u slučaju velikih konvertora. Imaju tri do pet mlaznica na vrhu, blago usmjerenih prema van.



Slika 3. Shematski prikaz kisikovitog konvertora s pratećom opremom [10]

Pravilno vodeno hlađenje ovih koplja je kritično. Dizalica pomiče koplje gore – dolje i prilagođava njegovu udaljenost od tekućeg čelika. Koplje će izdržati oko 150 talina prije nego što treba zamijeniti vrh.

Konvertori su opremljeni velikim sustavima za sakupljanje plina kako bi se izbjeglo ispuštanje plina u halu i kako bi se osiguralo da su plinovi pravilno pročišćeni prije ispuštanja u atmosferu. Temperatura plina na izlazu iz konvertora iznosi oko 1650°C. Sastoji se od približno 90% CO i 10% CO₂, a također sadrži i prašinu željeznog oksida koja se stvara u zoni visoke temperature mlaza kisika.

Konvertori su smješteni u velikim halama ponekad visokim i 80 metara da bi se moglo smjestiti dugačko koplje, sustav za sakupljanje plinova i oprema za dodavanje raznih sirovina. Dizalicama, dugačkim pokretnim trakama i željezničkim tračnicama se osigurava brza opskrba sirovine do konvertora, također i brzi transport tekućeg čelika i troske [9].

Postupak proizvodnje čelika u kisikovom konvertoru počinje provjerom vatrostatne obloge. Ponekad se laserski profiler koristi za određivanje debljine obloge. Konvertor se naginje pod kutom od oko 45° da bi se ubacio čelični otpad i ulilo tekuće sirovo željezo. Mnoge čeličane smanjuju sadržaj sumpora u sirovom željezu prije ulijevanja u konvertor injektiranjem mješavine vapna i magnezija ili kalcijevog karbida. Prije ulijevanja sirovog željeza u konvertor uklanja se eventualno prisutna troska iz visoke peći i troska nastala tijekom odsumporavanja.

Zbog gubitaka (odgora materijala) tijekom procesa upuhivanja kisika, uvijek se ulaže veća količina sirovog željeza i čeličnog otpada nego što se proizvede čelika; na primjer, 1000 kg rastaljenog čelika može se proizvesti iz 1080 kg sirovina, s iskorištenjem od 92,6%. Kemijski sastav, temperatura i masa taline sirovog željeza obično se automatski unose u upravljačko računalo. Dok se upuhuje kisik, konvertor stoji uspravno, a koplje se spušta prema talini. Protok kisika, visina koplja iznad taline i dodavanje vapna obično se kontroliraju automatski. Protok kisika kod velikih konvertora prelazi 800 m^3 u minuti, a potrošnja kisika po toni čelika je oko 110 m^3 . Obično se dodaje oko 70 kg vapna/t čelika na početku upuhivanja kisika; ono se veže sa silicijem i drugim primjesama da bi se stvorila troska od oko 150 kg/t čelika. Dodavanjem kalciniranog dolomita ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) može se povećati sadržaj MgO u troski na oko 6%, čime se smanjuje trošenje magnezitne vatrostatne obloge konvertora.

Reakcija oksidacije u konvertoru postala je burna na točki najvećeg uklanjanja ugljika, to jest, kada je sav silicij nestao, približno osam minuta nakon upuhivanja kisika. U to vrijeme kisik uglavnom reagira s ugljikom i stvara veliku količinu plina CO, koji se miješa s troskom. Pritom je od izrazite važnosti kontrolirati sprječavanje prelijevanja pjenaste troske iz konvertora pri velikim brzinama puhanja. Tipično, u završnim fazama puhanja, malo vodom hladeno senzorno koplje, koje se naziva pod – koplje, uranja se u rastaljeni čelik radi pregleda i uzorkovanja rastaljenog čelika. Rezultati ispitivanja automatski se unose u kontrolno računalo, koje predviđa krajnje točke i isključuje kisik kada temperatura i kemijski sastav dosegnu zadanu razinu [9].

Da bi se tekući čelik mogao ispustiti konvertor se mora nagnuti. Rastaljeni čelik istječe kroz otvor za izlivanje (isput) u lonac ispod konvertora. Temperatura izlivanja čelika podešava se ovisno temperaturi lijevanja čelika, uzimajući u obzir sve očekivane gubitke temperature tijekom obrade i zadržavanja čelika u loncu. Na primjer, čelik s 0,1 mas.% ugljika može se izljevati sa 1596°C , što je 80°C iznad njegove teorijske točke skrućivanja.

Aluminij ili ferosilicij (tj. dezoksidansi) dodaju se u lonac prije ili tijekom izlivanja kako bi se smanjio sadržaj otopljenog kisika u čeliku. Dodaje se i feromangan, budući da se većina mangana u sirovom željezu iz visoke peći oksidirala tijekom procesa upuhivanja kisika, ostavljajući samo oko 0,1 mas.% u čeliku, obično nedovoljno da se zadovolji specifikirani kemijski sastava čelika koji se proizvodi.

Kada se troska pojavi tijekom ispusta čelika, konvertor se skroz okreće, tako da se troska izliva kroz otvor na vrhu u lonac za trosku. Za bolje odvajanje troske od rastaljenog čelika često se koriste posebni uređaji koji detektiraju trosku i zatvaraju ispusni otvor za čelik. Velike čeličane s 3 konvertora mogu proizvesti do 5 milijuna tona rastaljenog čelika godišnje. Popravci i održavanja su vrlo važni jer čelik se proizvodi 24 sata dnevno. Konvertorska obloga

traje približno od 1500 – 3000 talina, nakon toga se zamjenjuje novom. Oblaganje traje manje od tjedan dana [9].

2.2. PROIZVODNJA ČELIKA U ELEKTROLUČNIM PEĆIMA

Udio svjetske proizvodnje u ELP – u 2020. godini iznosi 26,3%, a u EU 42,4% [4]. U elektrolučnim pećima, koristi se električni luk velike struje za taljenje čeličnog otpada i njegovo pretvaranje u tekući čelik određenog kemijskog sastava i temperature [4,11]. Zagrijavanje vanjskim lukom omogućuje bolju toplinsku kontrolu od kisikovog konvertora, gdje se zagrijavanje postiže egzotermnom oksidacijom elemenata sadržanih u talini. To omogućuje dodavanje više legura nego što se može tijekom proizvodnje čelika u kisikovom konvertoru. Međutim, proizvodnja u elektrolučnim pećima nije tako oksidativna kao u kisikovim konvertorima, miješanje troske i tekućeg čelika nije tako intenzivno, stoga je sadržaj ugljika u elektro čeliku obično veći od 0,05%. Pored toga, obično imaju viši sadržaj dušika, koji se kreće oko 40 do 120 ppm u usporedbi s 30 do 50 ppm u čeliku iz kisikovog konvertora. Rastaljeni čelik apsorbira dušik iz zraka u zoni visoke temperature električnog luka, čineći čelik krhkim.

Glavna sirovina za proizvodnju čelika u elektrolučnoj peći je čelični otpad, čija je dostupnost po niskoj cijeni i visokoj kvaliteti od najveće važnosti. Važnost kvalitete otpada postaje očigledna u proizvodnji čelika visoke duktilnosti, kod kojih maksimalni sadržaj rezidualnih elemenata (tj. bakar, nikal, molibden i kositar) treba biti < 0,2% [11]. Većina tih elemenata nalazi se u čeličnom otpadu, a oni se ne oksidiraju tijekom proizvodnje čelika, već se nakupljaju i povećavaju u recikliranom čeličnom otpadu. U tom slučaju, neke čeličane povećavaju udio direktno reduciranog željeza ili krutog sirovog željeza jer te sirovine ne sadrže ili sadrže daleko manje udjele rezidualnih elemenata od čeličnog otpada. Općenito, veći sadržaj ugljika, dušika i rezidualnih elemenata čine elektrolučni postupak manje atraktivnim za proizvodnju niskougljičnog duktilnog čelika [11].

Čelični otpad je osnovna sirovina za proizvodnju čelika u elektrolučnim pećima, a njegova kvaliteta uvelike utječe na uspješnost i ekonomičnost proizvodnje čelika. Stoga je kontrola željeznog i čeličnog otpada od velikog značaja jer željezni i čelični otpad obično sadrže neželjene nečistoće ili zagađujuće organske i anorganske tvari (npr. kositar, arsen, bakar, ulje, boje itd.) [12].

Obično se koristi čelični otpad nastao kao vlastiti tehnološki otpad i čelični otpad kupljen na tržištu. Može se prema podrijetlu podijeliti na [13]:

- ✓ Vlastiti (tvornički) otpad koji nastaje prilikom proizvodnje i prerade čelika, poznatog kemijskog sastava, relativne čistoće, lako se može reciklirati
- ✓ Procesni (novi) otpad nastao tijekom mehaničke obrade čeličnih proizvoda, koristi se i za recikliranje
- ✓ Stari (amortizirani) otpad koji je zapravo najnekvalitetniji otpad, a sastoji se od dotrajalih i neupotrebljivih čeličnih proizvoda

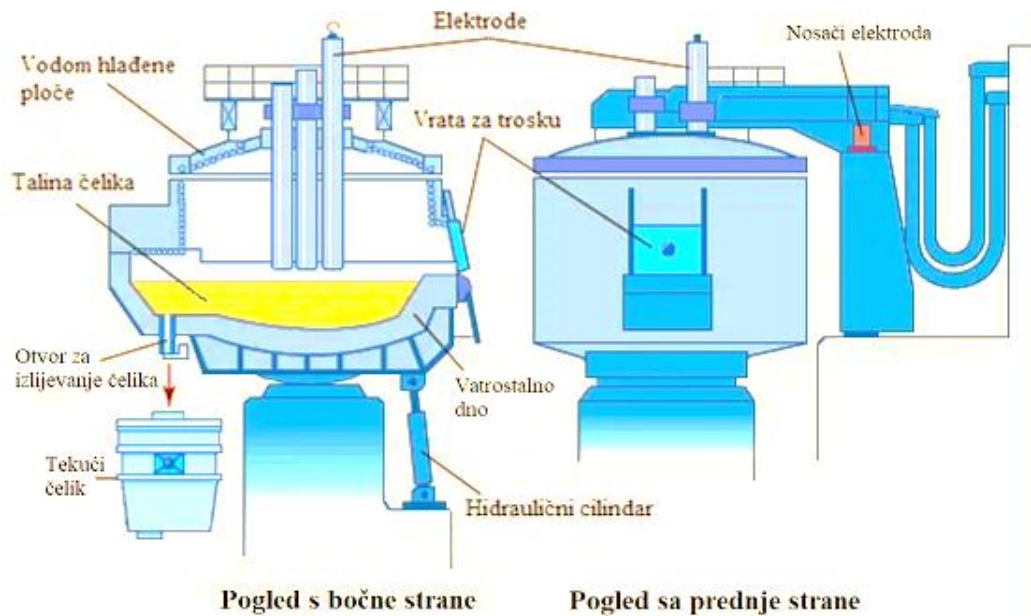
Čelični otpad sakupljaju ovlaštene sakupljači te ga razvrstavaju u nekoliko kvalitetnih razreda ili klasa, nakon čega ga stavljaju na tržište. Obično se razvrstava prema izvoru nastajanja,

stupnju onečišćenja, veličini i debljini komada te pripremi prije ulaganje u peć. Priprema čeličnog otpada je složena te se sastoji od odvajanja opasnih predmeta, rezanja ili lomljenja, prešanja te kombinacije prešanja i rezanja. Uložak za elektrolučnu peć treba imati nasipnu težinu/gustoću od $1 - 2 \text{ t/m}^3$, a to se upravo postiže ranije nabrojenim postupcima pripreme. Veći komadi čeličnog otpada mogu se usitnjavati pomoću tzv. šredera (čekićaste lomilice). Čelični otpad ne smije sadržavati nemetalne materijale poput plastike, gume, betona ili drveta [13].

Čelični otpad nabavljen na tržištu treba biti u skladu s tzv. tehničkim uvjetima za prijem i pripremu čeličnog otpada prema međunarodnoj specifikaciji poput *European Steel Scrap Specification* ili ga proizvođač može pripremiti prema vlastitim kriterijima [13]. Specifikacija obuhvaća oblik otpada, dimenzije i najveću dopuštenu težinu pojedinog komada, nasipnu težinu i štetne primjese. S obzirom na kvalitetu čelični otpad se prema gore navedenoj specifikaciji dijeli u 7 skupina: stari otpad, novi otpad, zdrobljeni ili tzv. šreder otpad, čelična strugotina, laki legirani otpad s visokim sadržajem primjesa, otpad s visokim sadržajem primjesa i fragmentirani otpad iz spalionica komunalnog otpada [13]. Od izrazite važnosti je da čelični otpad ne smije sadržavati onečišćujuće tvari organskog i anorganskog podrijetla u nedozvoljenim količinama s obzirom da te primjese negativno utječu na kvalitetu čelika. Također je važno da čelični otpad ne sadrži radioaktivne materijale, zbog čega se prije ulaza u tvornicu obvezno treba provjeriti razina zračenja otpada [13].

Ovisno o tome kakvi su zahtjevi kvalitete čelika koji se proizvodi, sirovo željezo se ponekad dodaje u uložak uz čelični otpad, što rezultira čelikom veće čistoće zbog niskog sadržaja oligoelemenata [12]. Ugljik igra ulogu u proizvodnji čelika budući da ima veliki utjecaj na kvalitetu čelika i toplinsku ravnotežu procesa. Rafinacijska troska u peći formira se dodatkom vapna. Proizvedeni čelik lijeva se klasično u ingote ili kontinuirano u poluproizvode različitih poprečnih presjeka koji se zatim prerađuju u konačne proizvode procesima valjanja, kovanja ili vučenja [12].

Elektrolučne peći su cilindrične posude izrađene od debelih čeličnih ploča. Zagrijavanje i taljenje sirovina u peći provodi se pomoću tri vertikalno postavljene grafitne elektrode koje ulaze u peć kroz pomični svod (slika 4). Promjer plašta peći kapaciteta od 10, 100, 300 tona iznosi oko 2,5, 6, odnosno 9 m. Peć se naginje pomoću hidrauličkih cilindara prema naprijed za izlivanje čelika i prema natrag za uklanjanje (izlivanje) troske. Dno i zidovi peći do određene visine obloženi su magnezitnim opekama. Čelik se ispušta (izliva) iz peći u lonac kroz otvor u podnici peći [11].



Slika 4. Elektrolučna peć [14]

Peć se nagnje za $\sim 10^\circ$ tijekom ispusta čelika, stvarajući uzak i kratak mlaz taline, što smanjuje gubitak topline i ponovnu oksidaciju rastaljenog čelika. Prije punjenja peći sirovinama ispusni otvor se odozdo zatvara i napuni vatrostalnim pijeskom.

U gornjem dijelu, tj. iznad nivoa taline i troske, zidovi peći obloženi su vodom hlađenim panelima na koje je nanesen tanak sloj vatrostalnog materijala. Svod je također izrađen od vodom hlađenih panela i ima tri kružna otvora za elektrode. Još jedan veliki otvor na svodu, tzv. četvrti otvor, služi za uklanjanje otpadnih plinova. Dodatni otvori u zidovima peći služe za gorionike koji ubrzavaju proces taljenja. Kroz vodom hlađena vrata uvodi se koplje za upuhivanje kisika, uzimaju se uzorci čelika za analizu kemijskog sastava i ispušta troska. Svod zajedno sa elektrodama podiže se pomiče u stranu kako bi se mogao ubaciti čelični otpad, i ostale sirovine u peć.

Između grafitnih elektroda i metalnih sirovina u peći stvara se električni luk. Budući da se pri tome razvijaju vrlo visoke temperature, dolazi do taljenja svih sirovina u peći. Promjer elektroda ovisi o veličini peći; elektrolučna peć od 100 tona obično koristi elektrode promjera 600 mm.

Čeličane sa elektrolučnim pećima su manje i jeftinije za izgradnju od čeličana s kisikovim konvertorima, budući da se uz konvertorske čeličane moraju izgraditi i visoke peći, postrojenja za pripremu rude željeza i koksare za proizvodnju koksa koji reducira rudu željeza da bi se moglo proizvoditi sirovo željezo. Elektrolučne peći su također isplative i pri nižim proizvodnjama kao što je 150.000 t godišnje, dok se kisikovi konvertori i visoke peći isplate samo kada proizvode više od 2.000.000 t rastaljenog čelika godišnje. Također, elektrolučne peći mogu raditi s prekidima, dok visoke peći rade konstantno. Međutim, potrošnja električne energije u elektrolučnim pećima je visoka, zahtijeva 360 do 600 kWh po toni čelika. Elektrolučna peć od 100 tona obično ima transformator od 70 MVA [11].

Nakon izlivanja taline, pomiče se svod u stranu, pregledava se vatrostalna obloga i po potrebi se popravljaju. Mosna dizalica zatim puni peć otpadom pomoću košara koje su otvorene na vrhu za utovar i imaju pomično dno za brzo pražnjenje. Košare se pune na takav način da se osigura amortizacija za teški otpad dok pada na dno peći te da bi se postigla dobra vodljivost taline, mali rizik od loma elektrode i dobra zaštita zidova peći tijekom taljenja. U uložak, tj. punjenje se dodaju ugljik i talitelji tj. vapno koje stvara rafinacijsku trosku. Nakon što se košara isprazni, odnosno sirovine ubace u peć, svod se zajedno sa elektrodama vraća na peć i elektrode se spuštaju u peć. Taljenje počinje s niskom snagom do trenutka prodiranja elektroda u uložak u peći, kako bi se spriječilo pregrijavanje bočnih zidova tijekom taljenja s visokom snagom. Kada se rastale sirovine iz prve košare, ubacuje se sirovine iz druge košare i postupak ponavlja sve dok se sve sirovine ne ubace u peć i rastale (obično 2 – 3 košare).

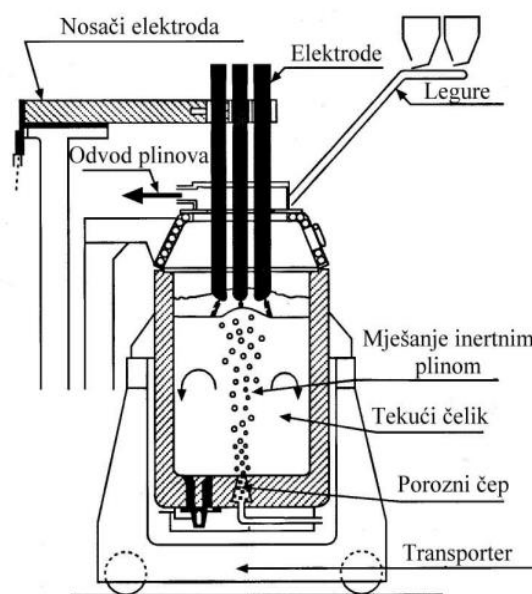
Nakon taljenja, sadržaj ugljika u čeliku je oko 0,25 mas.% veći od konačnog sadržaja, što sprječava pretjeranu oksidaciju taline. U peći se stvara bazična troska, koja se obično sastoji od 55 mas.% CaO, 15 mas.% SiO₂ i 15 do 20 mas.% FeO. Pjenjenje troske obično se postiže injektiranjem ugljika ili mješavine vapna i ugljika, koji reagiraju sa željeznim oksidom u troski i stvara ugljični monoksid. Ova pjena štiti zidove peći i omogućuje rad s dužim električnim lukovima, odnosno taljenje većom snagom. Ako je potrebno, sadržaj ugljika u čeliku može se smanjiti upuhivanjem kisika ili se može povećati injektiranjem ugljika. Uzima se uzorak čelika za analizu kemijskog sastava, i provjerava se temperatura. U današnjim suvremenim elektrolučnim pećima provodi se samo primarna metalurgija, tj. potrebno je rastaliti sirovine i ostaviti ciljani sadržaj ugljika i fosfora, dok će se propisani sadržaji ostalih elemenata ostvariti na lonac-peći, tj. tijekom obrade čelika u loncu (sekundarna metalurgija). Kada su ostvareni ciljani udjeli ugljika i fosfora te propisana temperatura, peć se lagano nagiba prema naprijed. Rastaljeni čelik izliva se kroz otvor na podnici peći u lonac postavljen ispod peći. Prije ispusta čelika iz peći, u lonac se dodaju dezoksidansi i ferolegure radi dezoksidacije, odnosno legiranja taline (završna dezoksidacija i legiranje provest će se na lonac-peći). Obično se ne izliva sav čelik iz peći, odnosno u peći ostaje određena količina tekućeg čelika čime se ubrzava taljenje, tj. proizvodnja sljedeće taline i minimalizira mogućnost ulaska oksidativne troske iz peći u lonac koja je nepoželjna za daljnju obradu čelika u loncu.

Kako bi se smanjila potrošnja električne energije, čelični otpad se može predgrijati koristeći toplinu plinova koji izlaze iz peći. Predgrijavanje otpada na 500°C smanjuje potrošnju električne energije za 40 do 50 kWh/t čelika i smanjuje vrijeme izrade taline i potrošnju elektroda. Kod suvremene elektrolučne peći, primjenom ovih metoda, može smanjiti potrošnju električne energije na samo 360 kWh/t čelika, a potrošnja elektroda na 3 kg/t čelika. Vrijeme izrade taline smanjeno je na oko jedan sat. To znači da se elektrolučna peć po proizvodnji može približiti kisikovom konvertoru. [11].

3. SEKUNDARNA METALURGIJA

3.1. OBRADA ČELIKA U LONAC – PEĆI

Najčešće korišteni proces u sekundarnoj metalurgiji čelika je obrada čelika na lonac – peći (slika 5), koja se provodi pod atmosferskim tlakom. Nakon ispusta, lonac s rastaljenim čelikom stavlja se na transporter i odvodi do ispod vodom hlađenog svoda kroz koji tri elektrode prolaze radi zagrijavanja taline. Kako bi se homogenizirala temperatura i kemijski sastav rastaljenog čelika, pojačala kemijska reakcija između rastaljenog čelika i troske i uklonili nemetalni uključci, inertni plin (argon) miješa talinu u loncu, a uveden je u lonac kroz porozni čep koji je postavljen u podnicu lonca. Odsumporavanje, legiranje, dezoksidacija i modifikacija uključaka se provodi u loncu. Transporterima iz bunkera kroz svod u peć se ubacuju ferolegure i troskotvorne komponente. Metoda lonac – peći se često koristi u kombinaciji s VD postupkom, odnosno obradom čelika u vakuumu [15].

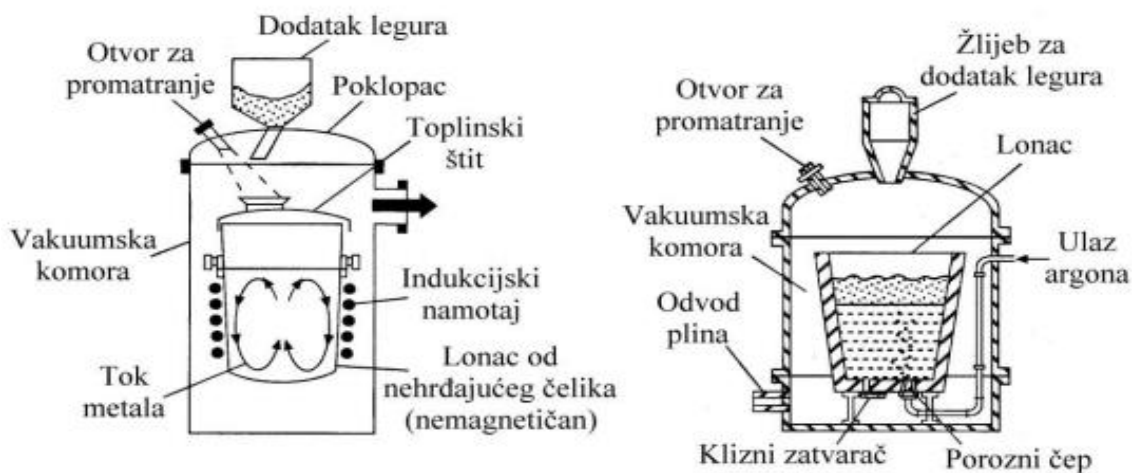


Slika 5. Shematski prikaz lonac – peći [15]

3.2. OBRADA ČELIKA U VAKUUMU

Osnovni postupak vakuumske obrade čelika je VD postupak (engl. *Vacuum Degassing*). Uglavnom se koristi za uklanjanje plinova (npr. vodika) iz čelika. Lonac s rastaljenim čelikom stavlja se u vakuumsku komoru u kojoj je tlak smanjen na $\sim 133,3$ Pa. Miješanjem čelika u loncu poboljšava se otplinjavanje, a provodi se pomoću inertnog plina (argona) koji se upuhuje kroz porozni čep na dnu lonca ili primjenom elektromagnetskog miješanja (slika 6).

U VD-OB (engl. *Vacuum Degassing – Oxygen Blowing*) procesu, čelik se obrađuje pod vakuumom i kisik se može upuhivati kroz poklopac pomoću koplja postavljenog odozgo. Upuhuje se kisik kako bi se postiglo odugljičenje taline i omogućilo kemijsko zagrijavanje taline zbog reakcije s dodanim aluminijem [15].



Slika 6. VD postupak: a) elektromagnetsko miješanje taline u loncu, b) miješanje inertnim plinom [15]

4. DEZOKSIDACIJA

Proizvodnja čelika je proces oksidacije nepoželjnih primjesa i smanjivanja nečistoća u rastaljenom željezu. Tijekom ovog procesa određena količina kisika se otapa u rastaljenom čeliku. Topljivost kisika u čeliku u krutom stanju je vrlo niska. Stoga, tijekom skrućivanja, iz čelika se izdvaja višak kisika. Ovaj višak kisika može uzrokovati greške u lijevanim poluproizvodima jer reagira s ugljikom, manganom, silicijem itd., stvarajući mjehuriće (CO) i nemetalne oksidne uključke. Stvaranje uključaka značajno utječe na mikrostrukturu i homogenost čelika. Mjehurići plina zarobljeni u čeliku nakon skrućivanja djeluju kao pore.

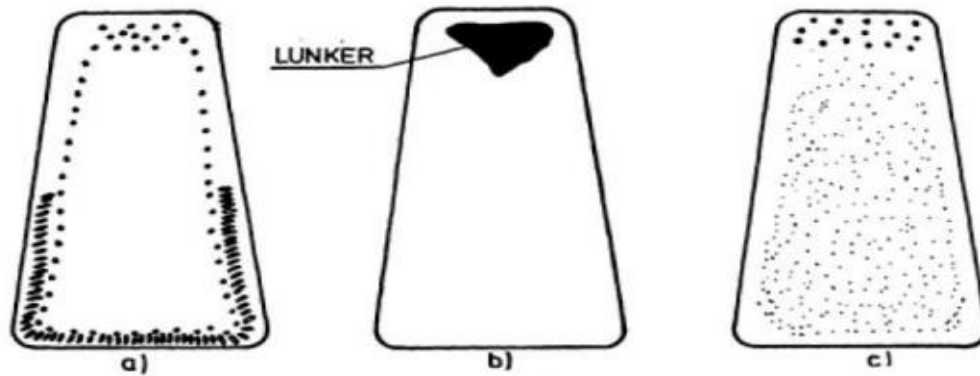
Poželjno je da sadržaj kisika u rastaljenom čeliku bude što niži prije lijevanja. S obzirom na visok sadržaj kisika u čeliku koji se ispušta iz agregata u kojima se provodi primarna metalurgija, tj. kisikovog konvertora i elektrolučne peći, njegov sadržaj treba smanjiti dodavanjem elemenata s visokim afinitetom prema kisiku, kao što su mangan, silicij, aluminij, kalcij itd. Ti se elementi nazivaju dezoksidanti i dodaju se u lonac, a proces se naziva dezoksidacija. Stoga je zadatak dezoksidacije vezati otopljeni kisik u čeliku u stabilne okside i ukloniti te dezoksidacijske produkte što je više moguće iz čelika prije nego što se skrutne.

Treba naglasiti da se kisik nikada ne može potpuno ukloniti iz čelika dezoksidacijom. Razlog tome je što se određena količina reoksidacije događa istovremeno s procesom dezoksidacije. Rastaljeni čelik veže kisik iz atmosfere, oksidacijsku trosku i okside iz vatrostalne obloge. Kada su intenzitet dezoksidacije i brzina reoksidacije jednake, uspostavlja se stacionarni udio kisika u čeliku.

Obično se dezoksidacija provodi u dvije faze. U prvoj fazi, dezoksidant (mangan, silicij, aluminij) se dodaje u lonac dok se čelik ispušta iz peći. Drugi stupanj dezoksidacije odvija se u lonac-peći, što omogućuje preciznu kontrolu udjela kisika otopljenog u čeliku. Provodi se najčešće tako da se uvodi aluminij u obliku žice u talinu. Po potrebi, dodatna dezoksidacija može se provesti na uređaju za vakuumiranje čelika [15].

Dezoksidirani čelici koji su "mirni" tijekom skrućivanja nazivaju se umireni čelici. Reakcija oksidacije ugljika neumirenog čelika je jaka, a tijekom njegovog skrućivanja nastaju mjehurići CO [7].

Na slici 7. je prikazan presjek ingota neumirenog, umirenog, i poluumirenog čelika.



Slika 7. Poprečni presjek skrutnutog ingota [16]

- a) Neumireni
- b) Umireni
- c) Poluumireni

U poluumirenom čeliku dolazi do djelomične dezoksidacije, a preostali kisik uzrokuje da čelik „kuha“ neko vrijeme. U umirenom čeliku sadržaj kisika je ispod ravnotežne razine s ugljikom. Na primjer, čelik dezoksidiran aluminijem može imati ispod 0,0005 mas. % otopljenog kisika.

Čelik koji je djelomično dezoksidiran feromanganom sadrži 0,01 – 0,02 mas. % otopljenog kisika. Poluumireni čelik se dezoksidira do sadržaja kisika blizu ravnotežne razine s ugljikom, najčešće sadržavajući 0,4 – 0,05 mas. % Mn i 0,08 – 0,12 mas. % Si. Poluumireni čelik dezoksidiran silicijem i manganom sadrži 0,005 – 0,007 mas. % otopljenog kisika, a čelik dezoksidiran silicijem, manganom i kalcijem sadrži 0,0025 – 0,0040 mas. % otopljenog kisika, a sa Si/Mn/Ca sadrži 0,0015 – 0,0020 mas. % otopljenog kisika.

Praktične metode dezoksidacije čelika uključuju precipitaciju i difuzijsku dezoksidaciju, obradu sintetskom troskom i obradu pod vakuumom [7].

4.1. NAČINI DEZOKSIDACIJE

4.1.1. PRECIPITACIJSKA DEZOKSIDACIJA

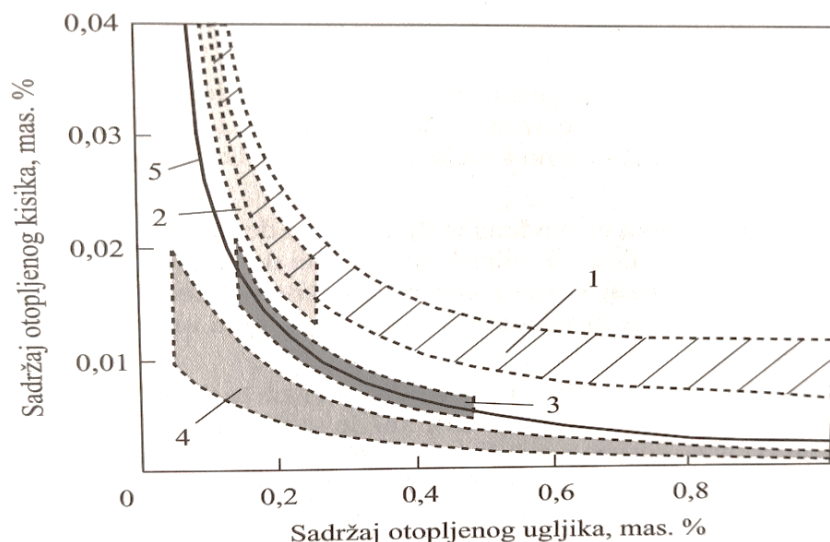
Taložna ili precipitacijska (odnosno volumna) dezoksidacija uključuje dodavanje dezoksidanata koji vežu kisik u okside niske točke tališta čija je gustoća niža od gustoće čelika. Taložna dezoksidacija se odnosi na stvaranje i uklanjanje produkata dezoksidacije, tj. nemetalnih uključaka iz čelika u trosku.

Volumna dezoksidacija je dobila ime po načinu na koji se dodaje dezoksidant (dodaje se u volumen čelika). Kao dezoksidanti koriste se mangan, silicij, aluminij, legure rijetkih zemalja (Ce, La, itd.), kalcij, magnezij itd., a reakcija dezoksidacije je [7]:



gdje je: M – dezoksidirajući element,
 [] – otopljen u metalu i
 () – otopljen u troski

Na slici 8 je prikazan sadržaj kisika u čeliku pri različitim stupnjevima dezoksidacije.



Slika 8. Sadržaj kisika u čeliku pri različitim stupnjevima dezoksidacije [7]

1. Umireni čelik
2. Poluumireni čelik
3. Neumireni čelik
4. Sadržaj kisika u čeliku prije dezoksidacije
5. Ravnotežna krivulja sadržaja kisika i ugljika

Konstanta ravnoteže za reakciju dezoksidacije je [7]:

$$K = \frac{a_{(M_mO_n)}}{a_{[M]}^m a_{[O]}^n} \quad (2)$$

gdje je a – aktivitet.

Što je manji aktivitet nastalih proizvoda dezoksidacije, odnosno što je veći aktivitet dezoksidanata, otopljeni kisik u čeliku je manji [7]:

$$[O] = \sqrt[n]{\frac{a_{(M_mO_n)}}{K a_{[M]}^m}} \quad (3)$$

Koncentracija otopljenog dezoksidanta i kisika tijekom dezoksidacije obično je niska, pa se pretpostavlja da je aktivitet jednak koncentraciji [7]:

$$K = \frac{a_{(M_mO_n)}}{[M]^m [O]^n} \quad (4)$$

gdje je K konstanta ravnoteže.

Reakcija dezoksidacije je egzotermna reakcija. Ravnoteža reakcije dezoksidacije (1) pomiče se ulijevo s porastom temperature, dok se pomiče udesno sa smanjenjem temperature. To zapravo znači da kako temperatura čelika pada tijekom skrućivanja, reakcija oksidacije se nastavlja i novi nastali oksidi mogu ostati u čeliku. Precipitacijskom dezoksidacijom ne možemo dobiti potpuno čisti čelik, ali se koristi zbog jednostavnost i niske cijene.

Dodatkom dezoksidansa (tablica 2) aktivitet otopljenog kisika u čeliku se smanjuje. Moć ili sposobnost dezoksidanata predstavlja aktivitet kisika kod kojeg se ostvaruje ravnoteža s kisikom (slika 9). Sposobnost dezoksidacije pojedinih dezoksidanata razlikuje se prema vrijednosti ΔG produkta dezoksidacije. Što je vrijednost ΔG negativnija, to je veća sposobnost dezoksidanasa.

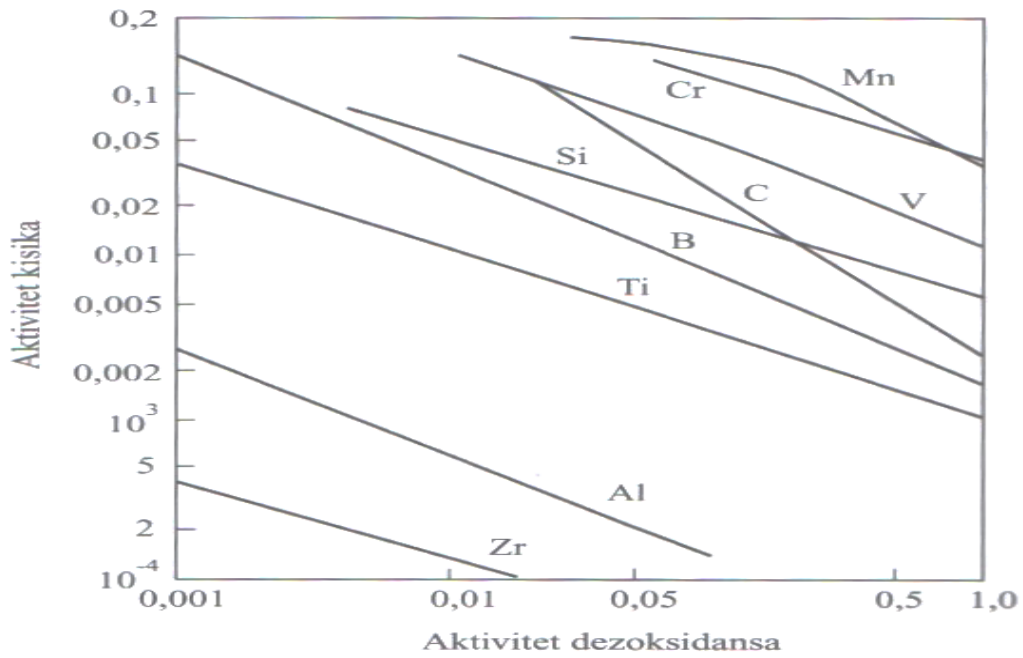
Redosljed djelotvornosti dezoksidansa od slabih do jakih je: Mn, Nb, Si, V, Ti, B, Zr, Al, Mg, Ca. Kao dezoksidansi najčešće se koriste Mn, Si i Al. Ostali elementi se manje koriste kao dezoksidansi, ali se često koriste kao legirajući elementi ili elementi za odsumporavanje. Rastaljeno željezo također se može dezoksidirati ugljikom prema jednadžbi oksidacije ugljika, stvarajući mjehuriće CO i CO₂.



Tijekom skrućivanja čelika važna je ravnoteža dezoksidacije jer je kisik u krutom čeliku gotovo netopljiv, a topljivost dezoksidansa u krutim tvarima niža je od one u rastaljenom željezu [7].

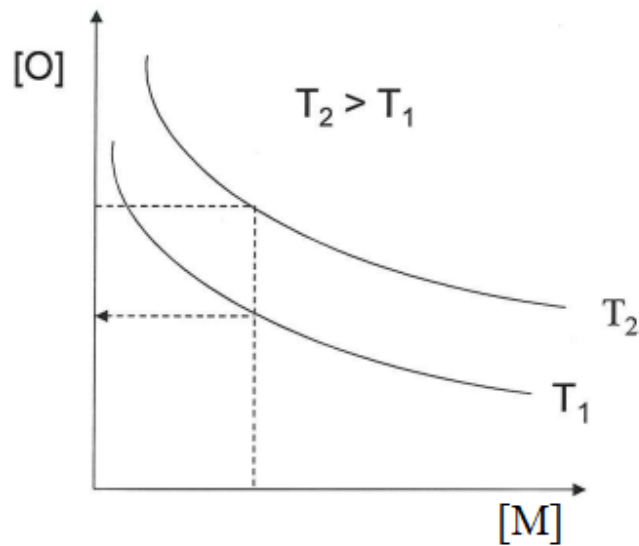
Tablica 2. Kemijski sastav ferolegura za dezoksidaciju i legiranje, mas.% [7]

| Ferolegura | Si | C | Mn | Al | Cr | S _{max} | Ostali |
|--------------------------------|---------|--------|--------|-------|--------|------------------|------------|
| Ferosilicij 45 | 41 – 47 | - | ≤ 0,6 | ≤ 2,0 | ≤ 0,5 | 0,03 | - |
| Ferosilicij 75 | 74 – 80 | - | ≤ 0,4 | ≤ 2,5 | ≤ 0,4 | 0,03 | - |
| Niskougljični feromangan 0,5 | ≤ 2,0 | ≤ 0,5 | ≥ 85 | - | - | 0,03 | - |
| Srednjeugljični feromangan 1,0 | ≤ 2,0 | ≤ 1,0 | ≥ 85 | - | - | 0,03 | - |
| Visokougljični feromangan 75 | ≤ 2,0 | ≤ 7,0 | ≥ 75 | - | - | 0,03 | - |
| Metalni mangan | - | ≤ 0,1 | ≥ 99,7 | - | - | 0,03 | - |
| Silikomangan | 10 – 14 | ≤ 3,5 | ≥ 60 | - | - | 0,03 | - |
| Niskougljični ferokrom 006 | ≤ 0,5 | ≤ 0,06 | - | - | ≥ 65,0 | 0,03 | - |
| Niskougljični ferokrom 025 | ≤ 2,0 | ≤ 0,25 | - | - | ≥ 65,0 | 0,03 | - |
| Srednjeugljični ferokrom 200 | ≤ 2,0 | ≤ 2,0 | - | - | ≥ 65,0 | 0,04 | - |
| Visokougljični ferokrom 800 | ≤ 2,0 | ≤ 8,0 | - | - | ≥ 65,0 | 0,06 | - |
| Dušikov ferokrom 400N | ≤ 1,0 | ≤ 0,06 | - | - | ≥ 65,0 | 0,03 | ≥ 4,0 N |
| Ferotitan 2 | - | ≤ 0,02 | - | - | - | 0,0 | 25 – 35 Ti |
| Silikokalcij 25 | Osnova | ≤ 0,05 | - | 2,0 | - | - | 25 – 30 Ca |

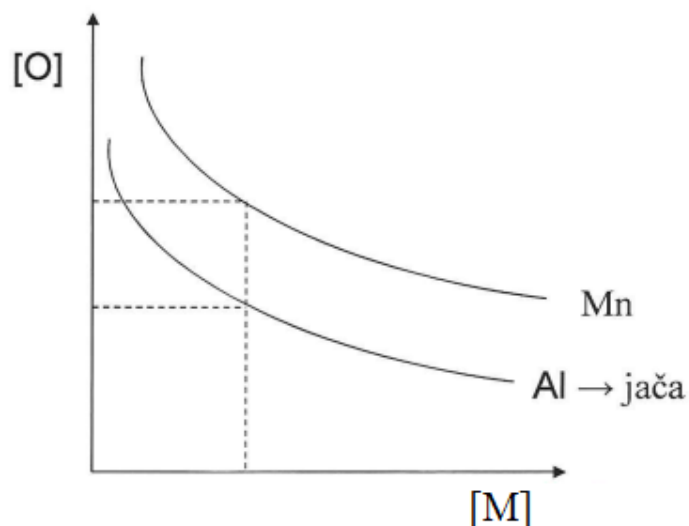


Slika 9. Aktivitet kisika i dezoksidanta kod temperature 1600°C [7]

Slika 10 prikazuje ovisnost efekta dezoksidacije o količini dezoksidanta i temperaturi, a slika 11 prikazuje ovisnost efekta dezoksidacije o vrsti i količini dezoksidanta.



Slika 10. Ovisnost dezoksidacije o količini dezoksidanta i temperaturi [17]



Slika 11. Ovisnost dezoksidacije o vrsti i količini dezoksidanta [17]

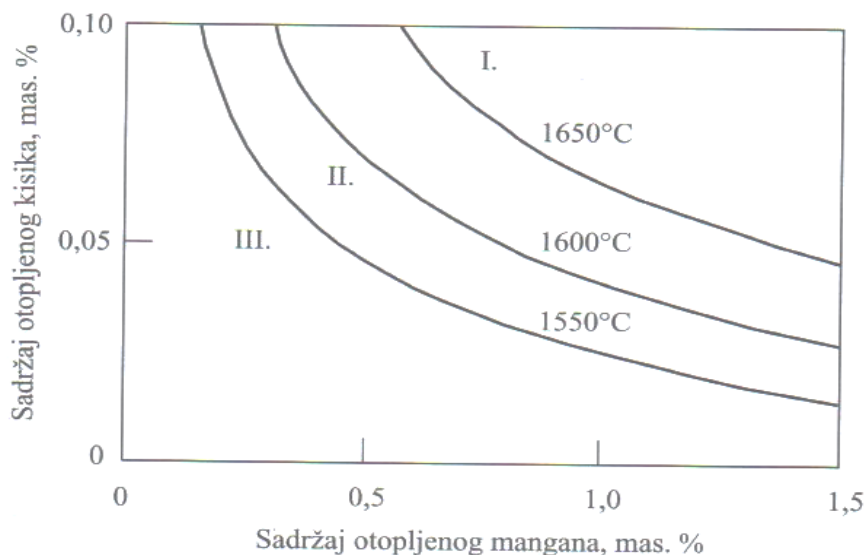
Iz slike 10 je vidljivo da je kod istog dodatka dezoksidanta dezoksidacija slabija na višoj temperaturi, dok slika 11 prikazuje da je kod istog sadržaja dezoksidanta veći efekt dezoksidacije kod jačeg dezoksidanta.

4.1.1.1. DEZOKSIDACIJA MANGANOM

Mangan je relativno slab dezoksidant i ne može značajno smanjiti sadržaj kisika, ali je uvijek prisutan u čeliku. Sadržaj kisika u rastaljenom željezu je 0,15 mas. % na 1600°C i sa 0,2 mas. % mangana, te 0,10 mas. % pri 0,8 mas. % mangana. Mangan ima pozitivnu ulogu u odsumporavanju čelika i povoljno utječe na mehanička svojstva čelika.

Dezoksidacija čelika manganom ne daje čisti MnO, jer željezo također sudjeluje u reakciji da nastanu rastaljeni ili čvrsti produkti dezoksidacije Mn(Fe)O (slika 12) [7]:





Slika 12. Promjene sadržaja mangana i kisika u rastaljenom željezu u ravnoteži sa čvrstim produktom dezoksidacije FeO-MnO [7]

U cijelom rasponu koncentracija MnO i FeO se miješaju i tvore gotovo idealnu otopinu u rastaljenom stanju. Sadržaj MnO u troski ovisi o sadržaju mangana i temperaturi čelika. U prvoj zoni (slika 12), rastaljeni oksidi i rastaljeno željezo koje sadrži otopljeni kisik su u ravnoteži. U području 2, čvrsti kristali miješanih oksida u rastaljenom željezu su u ravnoteži. U trećoj zoni kruto i rastaljeno željezo, kao i čvrsti ili rastaljeni oksidi su u ravnoteži.

Bez obzira na sadržaj mangana, čelik uvijek sadrži ugljik, a sadržaj kisika u čeliku je određen manganom ili ugljikom ili kombinacijom mangana i ugljika. Mangan se u lonac dodaje kao ferolegura, tj. feromangan koji obično sadrži 75 mas. % mangana, (1 – 7 mas. %) ugljika i određenu količinu silicija (do 2 mas. %) [7].

4.1.1.2. DEZOKSIDACIJA SILICIJEM

Silicij je mnogo jači dezoksidans od mangana, a u rastaljenom čeliku stvara silikate ili SiO_2 [7]:

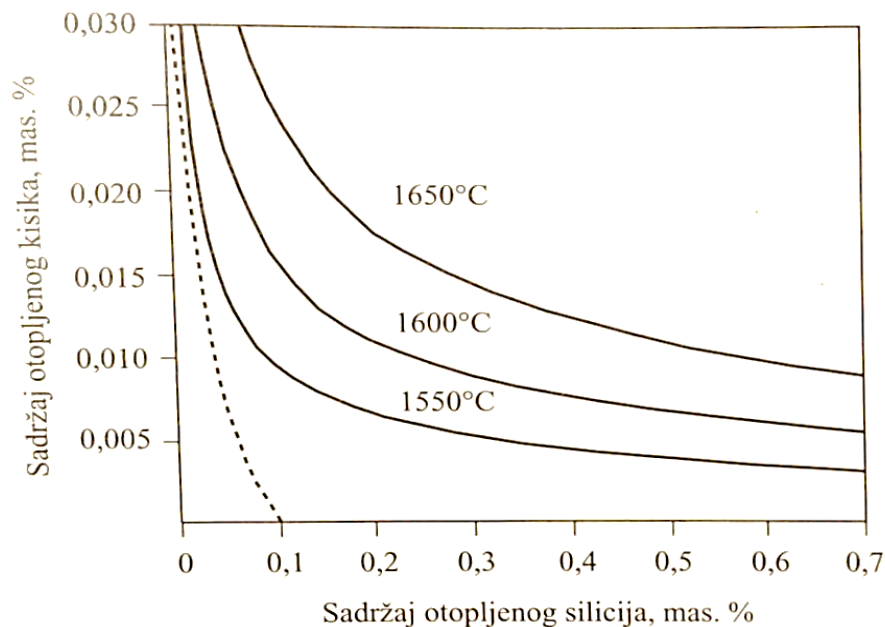


Slika 13 prikazuje odnose koncentracije kisika i silicija u rastaljenom željezu u ravnoteži sa čistim SiO_2 na različitim temperaturama. Snižavanjem temperature postiže se stanje u kojem se osim SiO_2 izlučuje i kruto željezo (isprekidana linija). Ako produkt dezoksidacije nije zasićen sa SiO_2 , tada je $a_{(\text{SiO}_2)}$ manji od 1, a učinak dezoksidacije je bolji jer se ravnoteža reakcije (7) pomiče prema nižim koncentracijama silicija i kisika.

Pri niskom udjelu silicija i visokom udjelu kisika ne nastaje čisti SiO_2 , ali nastaju uključci niske točke tališta FeO i Fe – silikat $x(\text{FeO}) \cdot \text{SiO}_2$, najčešće $2(\text{FeO}) \cdot \text{SiO}_2$ (fajalit). Pri udjelu silicija od 0,1 mas. % udio FeO u produktu dezoksidacije iznosi oko 10%, dok pri udjelu silicija od 0,3 mas. % udio FeO pada na 4%. SiO_2 dobiven dezoksidacijom čelika silicijem kod primjene

bazičnih troski reagira s bazičnim oksidima u troski, tako da je aktivitet SiO_2 nizak, a kapacitet dezoksidacije silicija povećan.

Ako čelik dezoksidiran silicijem sadrži mangan, rezultirajući silikat sadrži određenu količinu MnO , te takvi uključci imaju nižu točku taljenja. Silicij se dodaje čeliku u obliku ferolegure, odnosno kao ferosilicij koji obično sadrži oko 70 mas. % silicija. Kada se čelik dezoksidira istovremeno sa silicijem i manganom, koristi se legura silikomangan koja sadrži 9 – 17 mas. % Si i 50 – 60 mas. % Mn [7].



Slika 13. Odnos između sadržaja silicija i kisika u rastaljenom željezu zasićenom sa SiO_2 pri različitim temperaturama [7]

4.1.1.3. DEZOKSIDACIJA ALUMINIJEM

Aluminij je vrlo jak dezoksidans (jači od silicija), zbog čega se često koristi. Nakon dodavanja aluminija u čeliku ostaje mala količina kisika. Reakcija dezoksidacije je [7]:

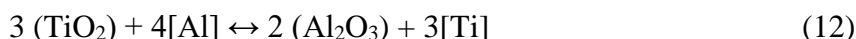
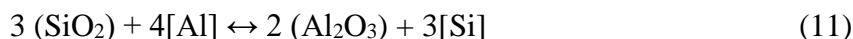


Produkt dezoksidacije nije uvijek Al_2O_3 . Ako se čeliku doda previše aluminija, on će reagirati s oksidima slabijih dezoksidanata. Dezoksidacijom čelika s nižom koncentracijom aluminija nastaju teškotaljivi aluminati s visokim sadržajem Al_2O_3 ili spinel $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Prekomjerno dodavanje aluminija rastaljenom čeliku, tj. kad je $[\% \text{Al}] / [\% \text{O}] \geq 25$, rezultira stvaranjem čistog Al_2O_3 . Talište čistog Al_2O_3 je vrlo visoko, oko 2050 °C.

Zbog niske vrijednosti površinske napetosti na granici faza čelik/uključak, uključci aluminija se lako izdvajaju iz čelika. Osim Al_2O_3 uključaka, dezoksidacijom aluminijem nastaje i aluminijevi nitridi, koji mogu značajno utjecati na proces skrućivanja čelika, posebice na smanjenje veličine zrna.

Aluminij se dodaje čeliku u obliku Al – poluga, Al – šipki ili Al – legura određenog sastava. Kada se aluminijem umiren čelik podvrgne injektiranju Ca – Si žice, uključci aluminata se pretvaraju u Ca – aluminata. Takvi uključci se lakše izdvajaju iz čelika i poprimaju globularni oblik. Aktivitet Al_2O_3 u rastaljenom Ca-aluminatu je manji od jedan, što povećava sposobnost dezoksidacije aluminijem.

Za čelik dezoksidiran aluminijem koji sadrži silicij i titan, ravnoteža između troske i čelika uspostavlja se sljedećim reakcijama [7]:



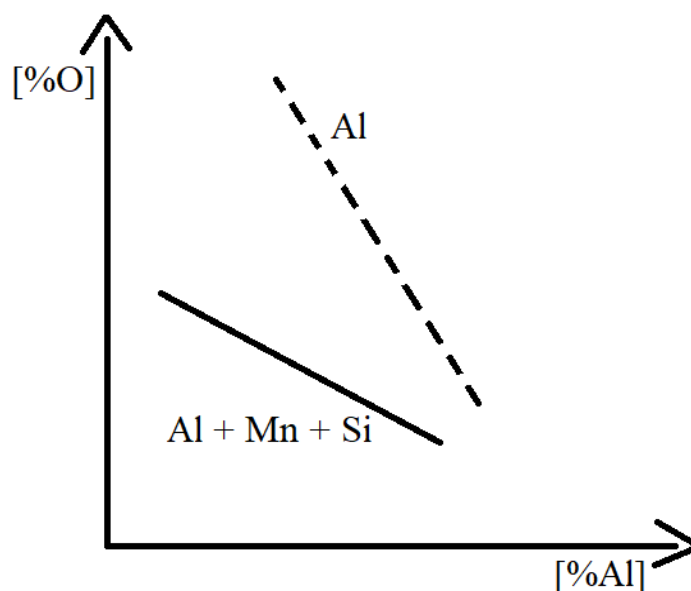
U većini čelika dezoksidiranih aluminijem, sadržaj ukupno otopljenog kisika je manji od 0,002 mas. %, dok je u čelicima za proizvodnju kugličnih ležajeva sadržaj ukupno otopljenog kisika oko 0,0005 mas. %.

Dodavanje 0,01 mas. % aluminija smanjuje sadržaj otopljenog kisika ispod 0,001%. Dodatak aluminija kao dezoksidansa obično se kreće od 0,03 do 0,05 mas. %, tako da se postiže gotovo potpuno vezanje kisika.

4.1.1.4. DEZOKSIDACIJA S KOMPLEKSNIM DEZOKSIDANTIMA

Kada se dva ili više dezoksidansa dodaju rastaljenom čeliku u isto vrijeme, to je kompleksna dezoksidacija. Na primjer, u praksi se mangan, silicij i aluminij često kombiniraju za dezoksidaciju. Razvijeni su i kompleksni dezoksidanti kao što su Si – Mn, Ca – Si, Ca – Si – Al itd. Produkt dezoksidacije sastoji se od različitih oksida. Kompleksna dezoksidacija ima mnoge prednosti u odnosu na jednostavnu dezoksidaciju i često se koristi za postizanje bolje kvalitete čelika:

- ✓ Postizanje nižeg udjela kisika otopljenog u čeliku (slika 14). Ako se za dezoksidaciju koristi samo silicij, odnosno dodaje se FeSi, produkt dezoksidacije je čisti SiO_2 . U tom slučaju jest $(a_{SiO_2}) = 1$. S druge strane, ako se pri dezoksidaciji dodaju silicij i mangan, odnosno u odgovarajućem omjeru FeSi i FeMn, nastaje tekući spoj MnO – SiO_2 . U ovom slučaju $(a_{SiO_2}) < 1$, što znači da je udio otopljenog kisika manji nego u slučaju dodavanja samo FeSi,
- ✓ Produkti dezoksidacije se lako kombiniraju s drugim produktima dezoksidacije ako su u tekućem stanju. Pri tome dolazi do stvaranje većih nakupina koje se brže dižu iz rastaljenog čelika, čime se povećava čistoća čelika,
- ✓ Može se postići da uključci koji su preostali u čeliku nakon skrućivanja imaju bolja svojstva, čime se poboljšava kvaliteta čelika [13].



Slika 14. Odnos između sadržaja kisika i aluminija pri 1600°C u zavisnosti od dodanog dezoksidansa [17]

4.1.1.5. DEZOKSIDACIJA KALCIJEM, MAGNEZIJEM I CIRKONIJEM

Kalcij se dodaje rastaljenom čeliku, pri dubokoj dezoksidaciji, dubokoj desulfurizaciji i modifikaciji uključaka. Jači je dezoksidans od aluminija. Obično se dodaje u obliku Ca – Si legure koja sadrži 30% Ca, 60% Si, a ostalo je aluminij i drugi elementi. Ca – Si legura tali se na temperaturi od 1050°C do 1150°C. Reakcija dezoksidacije može se napisati u sljedećem obliku:



Kalcij je u plinovitom stanju pri temperaturama proizvodnje čelika. Na 1600°C, tlak pare je $p_{Ca} = 182385 Pa$, što je vrlo visoka vrijednost. Ako se dodaje u obliku legure kalcija i silicija, aktivitet kalcija će se smanjiti, čime se smanjuje tlak para. Međutim, i u tim okolnostima kalcij se ne može dodati na površinu taline jer je topljivost kalcija u rastaljenom željezu vrlo niska. Stoga se može očekivati da se silicij otapa mnogo brže od kalcija u rastaljenom čeliku. Ubrzo nakon dodavanja, silicij u tekućoj Ca-Si leguri je smanjen, što dovodi do povećanja tlaka para kalcija. To uzrokuje trenutačnim isparavanjem i gubitkom kalcija [15].

Da bi se to izbjeglo, Ca-Si legura (u obliku žice) injektira se duboko u tekući čelik. Ferostatički tlak taline sprječava stvaranje para kalcija, što omogućuje da kalcij reagira s kisikom (i sumporom) u talini.

Magnezij je vrlo sličan kalciju, odnosno nalazi se u plinovitom stanju na temperaturama proizvodnje čelika te ima nisku topljivost u tekućem čeliku. Slabiji je dezoksidans od kalcija, ali jači od aluminija. U praksi se kalcij češće primjenjuje od magnezija jer pored dezoksidacije i odsumporavanja provodi modifikaciju Al_2O_3 uključaka. Reakcija dezoksidacije magnezijem može se napisati u sljedećem obliku:



Cirkonij je vrlo učinkovit za odsumporavanje i dezoksidaciju. Reakcija dezoksidacije cirkonijem može se napisati u sljedeće obliku:



Cirkonijev sulfid čak je manje štetan od manganovog sulfida. Kao karbidotvorac, cirkonij utječe na usitnjavanje zrna, pa se dodaje niskolegiranom sitnozrnatom čeliku kako bi se poboljšala svojstva samoga čelika [18].

4.1.2. DIFUZIJSKA DEZOKSIDACIJA

Princip difuzijske dezoksidacije temelji se na zakonu raspodjele. Budući da je kisik lako topljiv u troski i čeliku, omjer aktiviteta kisika u čeliku i troski je konstantan pri konstantnoj temperaturi (ako talina ne „ključa“) [7]:

$$L_O = \frac{a_{[\text{O}]}}{a_{(\text{FeO})}} \quad (16)$$

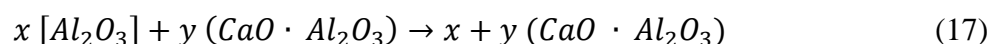
gdje je: L_O – koeficijent raspodjele kisika,

$a_{[\text{O}]}$ – aktivitet kisika i

$a_{(\text{FeO})}$ – aktivitet FeO .

To znači da se čelik može dezoksidirati neizravno korištenjem dezoksidirajuće troske s vrlo niskim sadržajem FeO. Dezoksidansi za dodavanje troski su: koks, slomljene elektrode, ferosilicij, aluminij itd. Ova metoda dezoksidacije koristi se u obradi čelika u loncima [7].

Sa stajališta čistoće, troska je ključna faza jer ima veliki utjecaj na vrstu i sadržaj zaostalih nemetalnih uključaka u gotovom čeliku. Jedno rješenje u proizvodnji čelika je korištenje troske za uklanjanje i apsorpciju uključaka. U tu svrhu koristi se sintetska troska, koja osim što poboljšava učinkovitost dezoksidacije, također pomaže u uklanjanju uključaka. Vezanje Al_2O_3 događa se kada čvrsti uključci Al_2O_3 dođu u kontakt s rastaljenom troskom $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ tada dolazi do apsorpcije i nastaje rastaljeni Ca – aluminati koji su bogati sa Al_2O_3 [7]:



Uključci Ca – aluminata u rastaljenom stanju koaguliraju i tvore veće uključke za koje je vjerojatnije da će isplivati u trosku, osobito kada se talina miješa inertnim plinom.

Čelik se može dezoksidirati sintetskom troskom samo kada je aktivitet željeznih oksida vrlo mali. Aktivitet kisika u čeliku opada, kako se smanjuje aktivitet kisika u troski [7]:

$$a_{[\text{O}]} = L_O a_{(\text{FeO})} \quad (18)$$

Prilikom obrade čelika sintetskom troskom važno je što potpunije pomiješati čelik i trosku. Proces se odvija u loncu. U tu svrhu se koriste sintetske troske visokog baziciteta koje stvaraju povoljne uvjete za odsumporavanje i dezoksidaciju [6].

4.1.3. DEZOKSIDACIJA POD VAKUUMOM

Rastaljeni čelik se može učinkovito dezoksidirati u vakuumu. Pri vakuumskoj obradi čelika, reakcija oksidacije ugljika se preusmjerava na stvaranje mjehurića CO. Učinak dezoksidacije ugljikom povećava se smanjenjem parcijalnog tlaka CO, što se postiže u vakuumu. Na primjer, sadržaj otopljenog kisika u talini čelika koji sadrži 0,1 mas. %C pri temperaturi od 1600°C, vakuumu od $0,1 \cdot 10^{-3}$ bara i konstanti $K_c = 418,69$ iznosi [7]:

$$[O] = \frac{p_{CO}}{K_c[C]} = 2,39 \cdot 10^{-6} \% \quad (19)$$

gdje je: p_{CO} – parcijalni tlak ugljičnog monoksida i

K_c – konstanta ravnoteže oksidacije ugljika.

4.2. DODATAK SREDSTAVA ZA DEZOKSIDACIJU

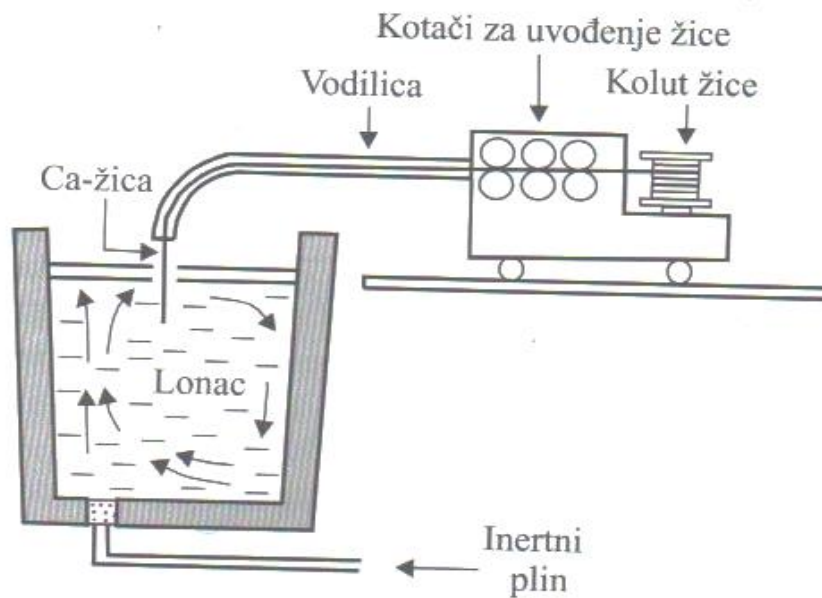
Dezoksidant koji je idealan bi trebao imati veći afinitet prema kisiku od željeza, visoku topljivost u tekućem čeliku, trebao bi biti čist, odnosno ne bi trebao sadržavati primjese koje štetno djeluju na svojstva čelika i cijena mu mora biti prihvatljiva. Produkt dezoksidacije bi trebao imati nisku temperaturu taljenja i trebao bi se lako apsorbirati u trosici. Uvjete koji su navedeni nema ni jedan metalni element.

Ako razmatramo djelovanje dezoksidanta prilikom dezoksidacije nije dovoljno smanjiti samo količinu kisika, već i ukloniti nastale nemetalne uključke (produkte dezoksidacije). Kontrolira se veličina, oblik i distribucija uključaka koji su zaostali u čeliku nakon obavljene dezoksidacije kako bi negativan utjecaj bio što manji na svojstva čelika.

U stvarnim uvjetima izrade čelika produkti dezoksidacije mogu se izdvajati odmah nakon dodatka sredstava potrebnih za dezoksidaciju, dok se talina drži u loncu, te prilikom lijevanja i skrućivanja čelika. Kako bi se dobio čišći čelik, ravnotežni sadržaj kisika bi se trebao smanjiti na najnižu vrijednost koja je moguća dok je čelik u loncu (kako bi izbjegli stvaranje sekundarnih produkata dezoksidacije). Također fizikalne i kemijske parametre bi trebalo kontrolirati, kako bi se postiglo potpuno izdvajanje primarnih produkata dezoksidacije.

U agregatima za primarnu metalurgiju, tj. kisikovim konvertorima i elektrolučnim pećima uvjeti za dezoksidaciju nisu pogodni, jer se gubi znatni dio dezoksidansa. U talinu se dezoksidansi dodaju u čistom obliku (npr. aluminij), ali najčešće se dodaju u obliku ferolegura ili kompleksnih legura. Dodaju se u mlaz čelika koji se izljeva u lonac iz peći, te po potrebi na lonac-peći i uređaju za vakuumiranje čelika.

Dezoksidant se može dodati u čelik u krutom stanju (komadi ferolegura), u prahu (injektiranjem kalcija ili magnezija i injektiranjem inertnog plina kao nosača), „upucavanjem žice“ određenom brzinom u dubinu čelika (slika 15), u obliku "zrnca" koja se ubacuju sa specijalnom opremom [7].



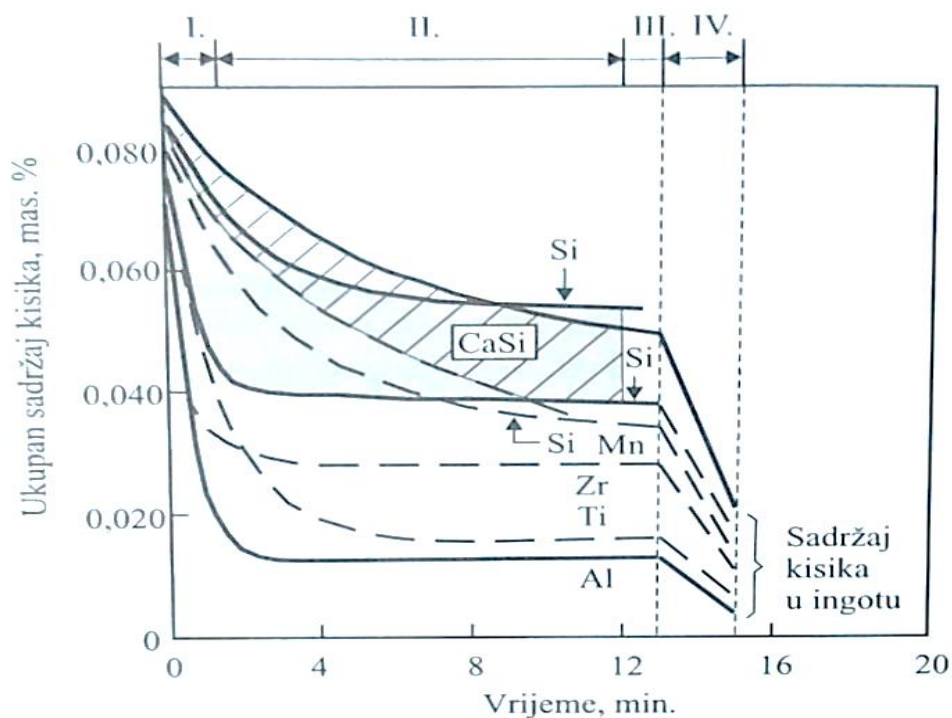
Slika 15. Shematski prikaz uvođenja CaAl – žice u lonac [7]

Kalcij i magnezij se najčešće dodaju u obliku silikokalcija ili zrnatih kalcijevih i magnezijevih karbida. Prosječna potrošnja se kreće od oko 1,0 kg kalcija i oko 0,40 kg magnezija po toni čelika.

Čisti dezoksidansi su skuplji, koriste se u manjim količinama, zahtijevaju manje topline za njihovo otapanje i imaju nižu razinu neželjenih nečistoća. Gubici čistih dezoksidanasa veći su od onih kada se dodaju u obliku ferolegura i mogu se svesti na najmanju moguću mjeru, ako se dodaju u talinu određenom brzinom u obliku posebno dizajniranih žica [7].

Slika 16 prikazuje promjenu sadržaja kisika od trenutka kada je čelik izliven iz elektrolučne peći do trenutka kada se skrutne pri korištenju različitih dezoksidanasa. Taloženje produkata dezoksidacije odvija se u 3 stupnja (tablica 3):

- ✓ Neposredno nakon dodavanja dezoksidanta, smanjenje sadržaja otopljenog kisika je malo, a proces dezoksidacije se događa u loncu u kojem se nalazi talina, što rezultira kontinuiranim smanjenjem sadržaja kisika. Ovako djeluju dezoksidanti na bazi silicija.
- ✓ U početku se primarni produkti dezoksidacije izlučuju velikom brzinom, a dugotrajno zadržavanje čelika u loncu nije pokazalo značajan učinak. Ovako djeluju dezoksidanti na bazi aluminija.
- ✓ U početku se produkti dezoksidacije izlučuju u velikim količinama, ali konačni sadržaj kisika nije prenizak, što znači da se sadržaj otopljenog kisika i uključaka ne smanjuje tijekom zadržavanja čelika u loncu. Ovako djeluje cirkonij kao dezoksidant.



Slika 16. Promjena sadržaja kisika kod upotrebe različitih sredstava za dezoksidaciju [7]

I. Izlijevanje čelika iz peći u lonac

II. Držanje čelika u loncu

III. Transport lonaca

IV. Lijevanje u ingote

Tablica 3. Sastav dezoksidanata i produkata dezoksidacije, mas. % [7]

| Dezoksidant | Sastav dezoksidanata, mas. % | Temperatura taljenja dezoksidanata | Vrsta oksida | Temperatura taljenja oksida, °C |
|-------------|------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Si | 98 | 1420 | SiO ₂ | 1670 |
| Al | 99,5 | 659 | Al ₂ O ₃ | 2050 |
| Ti | 98 | 1800 | TiO ₂ | 1775 |
| Zr | 98,5 | 1857 | ZrO ₂ | 2700 |
| MnSi (7:1) | 87,5 Mn – 12,5 Si | | | |
| CaSi | 32,8 Ca – 62,5 Si – 2,28 Al | | | |
| CaSi | 30,9 Ca – 50,3 Si – 0,11 Al | | | |

5. ZAKLJUČAK

Čelik je legura željeza i ugljika sa sadržajem ugljika do 2 mas.%. Čelik se dobiva oksidacijskim pročišćavanjem sirovog željeza koje sadrži 3,5 – 4 mas.% ugljika, 0,2 – 0,4 mas.% silicija, 0,3 – 0,5 mas.% mangana, do 0,1 mas.% fosfora i do 0,03 mas.% sumpora. Čelik se upotrebljava u skoro svim industrijama, u prometu, građevinarstvu, poljoprivredi i drugim djelatnostima. Neki od oblika proizvoda su limovi, šipke, trake, cijevi, profili itd. S obzirom na stanje isporuke mogu biti toplo valjani, hladno valjani, lijevani, hladno vučeni, toplinski obrađeni. Pojedini čelici imaju izvanredna svojstva kao što su granica razvlačenja, vlačna čvrstoća, žilavost na niskim temperaturama, kemijsku otpornost, otpornost na trošenje. Kvalitetni čelik (odnosi se na legirani i nelegirani) ne zahtijeva toplinsku obradu, ali treba postići kvalitetu površine, strukturu i žilavost pri procesu proizvodnje.

U proizvodnji kvalitetnog čelika vrlo važnu ulogu imaju postupci sekundarne metalurgije (tzv. metalurgija lonca), koji obuhvaćaju homogenizaciju sastava, dezoksidaciju, otplinjavanje, odsumporavanje, odfosforavanje itd.

U 2020. godini je proizvedeno 73,2% svjetskog čelika u kisikovim konvertorima. Oni koriste tehnički kisik za pretvaranje taline rastaljenog željeza iz visoke peći i čeličnog otpada u tekući čelik. Četvrtina svjetskog čelika je proizvedena u elektrolučnim pećima, koja koristi električni luk velike struje za taljenje čeličnog otpada i njegovo pretvaranje u tekući čelik. Glavna sirovina za punjenje elektrolučne peći je čelični otpad.

Proces koji je najčešće korišten u sekundarnoj metalurgiji je metoda lonac – peći. Obrada čelika se provodi pod atmosferskim tlakom. Osnovni postupak vakuumske obrade je VD postupak. Koristi se za uklanjanje plinova (npr. vodika) iz čelika.

Uloga dezoksidacije je vezati otopljeni kisik u čeliku u stabilne okside i ukloniti produkte dezoksidacije. Kisik se ne može potpuno ukloniti iz čelika dezoksidacijom. Razlog je taj da se određena količina reoksidacije događa istovremeno s procesom dezoksidacije. Rastaljeni čelik tako kombinira kisik iz atmosfere, oksidacijsku trosku i okside iz vatrostalne obloge. Kada su dezoksidacija i brzina reoksidacije iste, uspostavlja se stacionarni udio kisika u čeliku.

Dezoksidacija se provodi u dvije faze. U prvoj fazi, dezoksidanti (silicij kao FeSi i aluminij) se dodaju u lonac dok se čelik ispušta iz peći. Druga faza se odvija na lonac-peći čime se omogućuje precizna kontrola udjela kisika koji je otopljen u čeliku. Najčešće se provodi tako da se uvodi aluminij u obliku žice u talinu. Po potrebi dodatna dezoksidacija može se provesti na uređaju za vakuumiranje čelika.

Aluminij je vrlo jak dezoksidant (jači je od silicija), i zbog toga se često koristi. Aluminij se dodaje u obliku Al – poluga, Al – šipki ili Al – legura određenog sastava.

Dezoksidans koji je idealan treba imati veći afinitet prema kisiku od željeza, veliku topljivost u tekućem, također trebao bi biti čist i cjenovno mora biti prihvatljiv. Produkt dezoksidacije treba imati nisku temperaturu taljenja i treba se lako apsorbirati u troski.

Prilikom dezoksidacije nije dovoljno samo smanjiti količinu kisika, već se moraju ukloniti i nemetalni uključci koji su izlučeni, tj. nastali produkti dezoksidacije.

6. LITERATURA

- [1] E. F. Wente, J. Nutting, E. F. Wondris, Steel, Encyclopedia Britannica, London, 10.04.2019., pristupljeno 19.03.2022.
- [2] B. Forder, December 2022 crude steel production and 2022 global crude steel production totals, World Steel Association, 22.12.2022., <https://worldsteel.org/media-centre/press-releases/2023/december-2022-crude-steel-production-and-2022-global-totals/>, pristupljeno 04.02.2023.
- [3] B. Božić, Metalurgija gvožđa, Beogradski univerzitet, Beograd, 1973.
- [4] M. Gojić, I. Ivanić, D. Knežević, Svjetska proizvodnja čelika u razdoblju od 2000. do 2020. godine, Kem. Ind. **71** (2022) 7 – 8, 497 – 506.
- [5] M. Gojić, S. Kožuh, I. Ivanić, M. Bakić, Značajke masovne proizvodnje sirovog čelika u Republici Hrvatskoj od 1954. do 2020. godine, Kem. Ind. **72** (2023) 1 – 2, 87 – 93.
- [6] D. Knežević, Pregled svjetske proizvodnje čelika u razdoblju od 2000. do 2019. godine, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2021.
- [7] M. Gojić, Metalurgija čelika, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2006.
- [8] <https://www.statista.com/statistics/267264/world-crude-steel-production/>, pristupljeno 10.09.2022.
- [9] C. Parrott – Sheffer, E. Rodriguez, Basic oxygen steelmaking, Encyclopedia Britannica, London, 19. svibnja. 2017.
- <https://www.britannica.com/technology/steel/Basic-oxygen-steelmaking>, pristupljeno 16.12.2022.
- [10] <https://cdn.britannica.com/43/1543-004-45F68D85/oxygen-furnace-shop.jpg>, pristupljeno 16.12.2022.
- [11] C. Parrott – Sheffer, E. Rodriguez, „Electric – arc steelmaking“, Encyclopedia Britannica, London, 19.05.2017.
- <https://www.britannica.com/technology/steel/Electric-arc-steelmaking>, pristupljeno 17.12.2022.
- [12] M. Sekulić, Radioaktivnost čeličanske elektropećne troske kao čimbenika njene uporabe u graditeljstvu, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2017.
- [13] D.V. Lukšić, Proces proizvodnje čelika kao čimbenik onečišćenja okoliša radionuklidima, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2018.
- [14] <https://cdn.britannica.com/44/1544-004-153E461C/furnace.jpg>, pristupljeno 17.12.2022.
- [15] Z. Glavaš, A. Štrkalj, Sekundarna metalurgija i kontinuirano lijevanje, skripta, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2015.

[16] N. Horvatek, Sistematizacija visokočvrstnih čelika, završni rad, Sveučilište Sjever, Varaždin, 2019.

[17] V. Grozdanić, Teorija metalurških procesa 2, bilješke s predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, 2013.

[18] S. Kožuh, Specijalni čelici, recenzirani nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODATCI

Ime i prezime: Adriana Sertić

Datum i mjesto rođenja: 19.11.1999., Sisak

Adresa: Gornje Komarevo 15, Sisak 44010

Telefon: 098 – 922 – 1255

E – mail: adrianasertic96@gmail.com

OBRAZOVANJE

2006. – 2014. Osnovna škola Komarevo

2014. – 2018. Tehnička škola Sisak

2018. – 2023. Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij Metalurgija, smjer Industrijska ekologija

OSOBNJE VJEŠTINE

Poznavanje i rad na računalu (Microsoft Office, AutoCAD, Code Blocks, SolidWorks)

Strani jezik: Engleski jezik

Vozački ispit: B kategorija

RADNO ISKUSTVO

Odrađivanje stručne prakse tijekom srednjoškolskog i studentskog obrazovanja: JANAF, d.d.
Teminal Sisak