

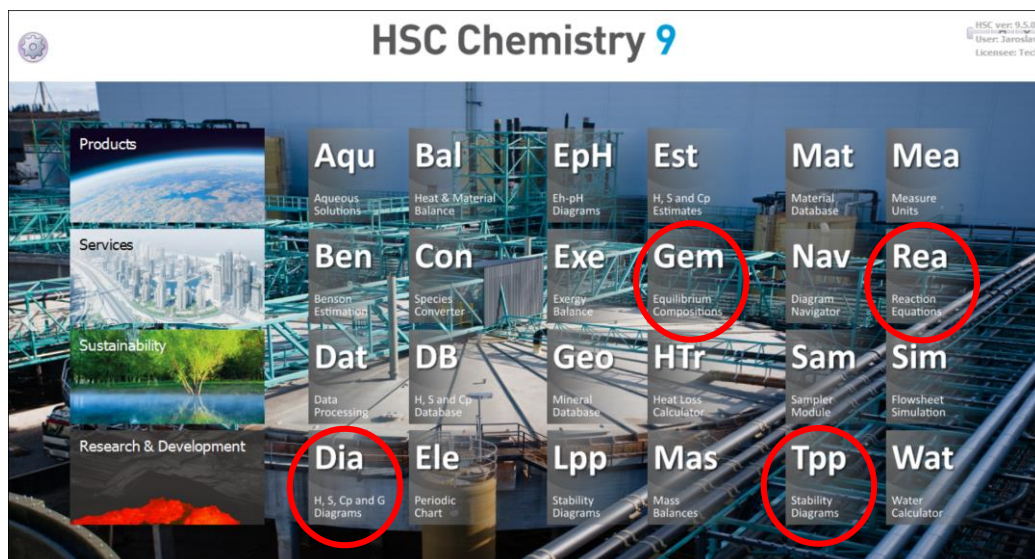
Termodynamické simulácie v rámci APVV projektu

„Vývoj sférických dopadových miest v panvách a medzipanvách určených pre odlievanie vysokokvalitných ocelí“.

Teória:

Pre metalurgické technológie je dôležité poznať stabilitu látok v reakčnej sústave a vplyv parametrov na rovnovážne zloženie. Preto termodynamické výpočty stoja na začiatku pri určovaní charakteristík technologického procesu a umožňujú objasniť vznik majoritných a minoritných produktov. Zmenou základného stavu termodynamickej sústavy je možné nájsť optimálne prevádzkové podmienky procesu výroby a rafinácie ocele, ako sú minimálne obsahy nežiadúcich prímies a inklúzií.

Oblasť plynulého odlievania ocele patrí medzi fyzikálno-chemické procesy, v ktorých prebiehajú nielen fyzikálne javy (napr. prúdenie ocele), ale aj veľké množstvo chemických reakcií. Jednou z najdôležitejších je aj odstraňovanie nekovových vtrúsenín z ocele, čo je zložitým fyzikálno-chemickým rafinačným procesom medzi kovovou taveninou (ocel') a nekovovou fázou (vtrúsenina). Tento rafinačný proces prebieha na rozhraní kov–troska. Na účinnosť rafinácie ocele v priebehu jej plynulého odlievania pôsobí mnoho faktorov, keďže ocel' a trosky sú polykomponentné sústavy. On-line kontrola vzniku a formovania vtrúsenín počas výroby, odlievania a tuhnutia ocele je mimoriadne náročná, keďže monitorovanie a následné vyhodnocovanie tohto procesu je časovo veľmi náročné. Zvyšujúci sa rozvoj počítačovej techniky ponúka účinný a dôležitý nástroj na simuláciu tvorby vtrúsenín a mikrosegregácie. Náročnosť termodynamických výpočtov s rastúcim počtom zložiek v sústave narastá. Pre urýchlenie a spresnenie výpočtov sú vypracované viaceré programy. K základným softvérom pre termodynamické a termochemické výpočty patrí program HSC Chemistry, ktorý je možné využiť aj pri termodynamickom štúdiu rafinácie ocele v priebehu plynulého odlievania ocele. Týmto nástrojom je možné zabezpečiť komplexnosť riešenia v oblasti matematického a fyzikálneho modelovania plynulého odlievania ocele. Na **obr. 1** je znázornený printscreen z programu HSC Chemistry, ktorý sa použil na termodynamické modelovanie.



použité moduly pre projekt APVV

Obr. 1 Použité výpočtové moduly v rámci termodynamického programu HSC Chemistry

Metodika:

Väčšina chemických reakcií prebieha tak, že v rovnovážnom stave koexistujú produkty a reaktanty. Ich množstvo závisí od rovnovážnej konštanty a tá zasa od termodynamických vlastností reagujúcich látok. Pokiaľ ide o vtrúseninu ako novú fázu v ocelovej matrici, jej stabilita sa môže hodnotiť pomocou termodynamických veličín. Reakcia formovania vtrúseniny typu A_xB_y , ktorá je rozpustená v tekutej oceli, závisí od celkovej energie systému a môže byť popísaná pomocou zmeny Gibbsovej energie. Rovnovážny stav charakterizuje zloženie sústavy, ktorému prináleží najnižší energetický stav, t.j. najnižšia hodnota Gibbsovej energie, ktorú uzavretý systém za danej teploty a tlaku môže dosiahnuť. Termodynamické výpočty teda dovoľujú predpovedať rozsah chemickej reakcie a vypočítať maximálny stupeň konverzie reaktantov na produkty. Výpočtové moduly softvéru HSC Chemistry sprostredkovávajú termodynamickú analýzu sústavy, t.j. vyjadrujú stabilitu zložiek a fáz pri konkrétnych podmienkach, analyzujú priebeh chemických reakcií, fázových premien a analyzujú rovnovážne podmienky zadaných sústav.

Zmenu Gibbsovej energie sústavy, v ktorej prebieha pri konštantnej teplote (T) chemická reakcia, popisuje vzťah (1):

$$\Delta_R G_{(T)}^o = \left(\sum_{i=1}^N \nu_i \Delta G_{i(T)}^o \right)_{prod} - \left(\sum_{i=1}^N \nu_i \Delta G_{i(T)}^o \right)_{reakt} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1)$$

$\Delta_R G_{(T)}^o$ = zmena Gibbsovej energie príslušnej chemickej reakcie,

$\Delta G_{i(T)}^o$ = zmena Gibbsovej energie zložiek i (produkt alebo reaktant) pri teplote T (K),

ν_i = stechiometrický koeficient zložiek v reakcii.

Zloženie rovnovážnej zmesi je vyjadrené počiatočným zložením a rozsahom reakcie (alebo stupňom konverzie) podľa vzťahu (2):

$$n_{i,0} + \nu_i \zeta = n_i \quad (\text{mol}) \quad (2)$$

$n_{i,0}$ = počet mólov látky v systéme pred reakciou,

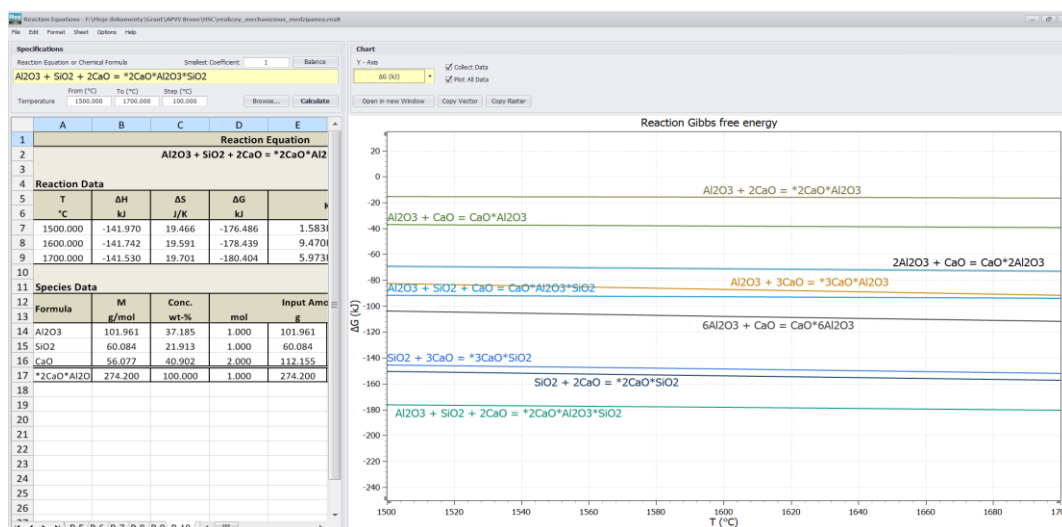
$\nu_i \zeta$ = počet mólov látky i , ktoré sú v reakcii, (ζ + pre produkty, – pre reaktanty),

n_i = počet mólov látky v rovnováhe.

V rámci riešeného projektu sa termodynamické rovnice (1,2) a ďalšie termodynamické vzťahy, ktoré popisujú termodynamický stav sústavy – napr. entalpia H , entropia S , chemický potenciál μ , aktivita a) z programu HSC Chemistry použijú na získanie potrebných údajov pre príslušné chemické reakcie prebiehajúce v procese rafinácie ocele. Aby bolo možné špecifikovať aj mineralogické zloženie vrúsenín, musia sa najprv vypočítať Gibbsove rovnovážné diagramy a na základe stechiometrických výpočtov sa predikujú vhodné fázy. Dôležitým krokom bude špecifikácia systému chemických reakcií s jeho fázami a množstvami. Pre zadefinované podmienky sústavy je možné vytvoriť termodynamické modely na báze sústavy Fe-C-Mn-Si-Cr-Ni-P-S v interakcii so sústavou Fe-Mn-Ti-Si-Ca-Mg-Al-O-N-S v stave solidus a likvidus v intervale teplôt 25°C až 1660°C. Medzi základné modely vrúsenín budú patriť systémy na báze CaO-Al₂O₃, CaO-CaS-MnS, Al₂O₃-Ti₂O₃, Al₂O₃-SiO₂-CaO, TiN-AlN. Termodynamický program vypočíta množstvá produktov v rovnováhe v izotermických a izobarických podmienkach. Zmenou základného stavu termodynamickej sústavy (napr. teplota, množstvo, koncentrácie) bude možné nájsť optimálne podmienky rafinačného procesu, ako sú minimálne obsahy nežiadúcich prímiesí. Pre tvorbu termodynamických modelov sa využijú tieto základné výpočtové moduly programu HSC Chemistry:

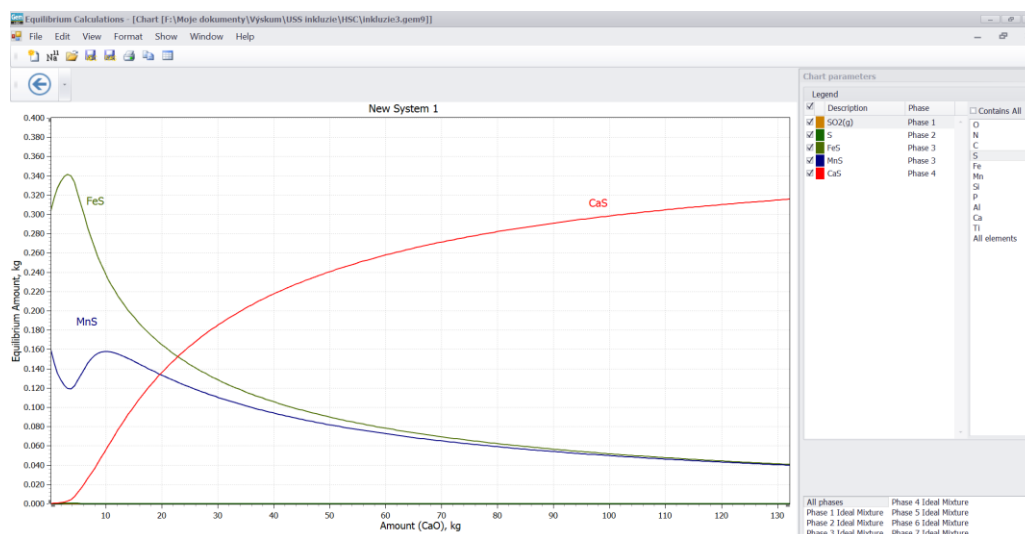
- a) **Reaction Equations** (reakčná rovnováha), pre zvolenú teplotu alebo teplotný rozsah sa po zadaní chemickej reakcie vygenerujú základné termodynamické dáta. Modul Reaction Equations pracuje so štandardnými dátami H_{298K}° , S_{298K}° a C_p , ktoré sú v databáze HSC Chemistry a so základnými vzťahmi pre výpočet teplotnej závislosti prvkov a zlúčenín ($H_{i(T)}^{\circ}, S_{i(T)}^{\circ}, G_{i(T)}^{\circ}$) a chemických reakcií ($\Delta_R H_{(T)}^{\circ}, \Delta_R S_{(T)}^{\circ}, \Delta_R G_{(T)}^{\circ}$, $K_{(T)}$, $\log K_{(T)}$).

Cieľom simulácií bude špecifikácia systému chemických reakcií na rozhraní ocel' – troska v medzipánve a stanovenie reakčného mechanizmu vzniku a stability vtrúsenín.



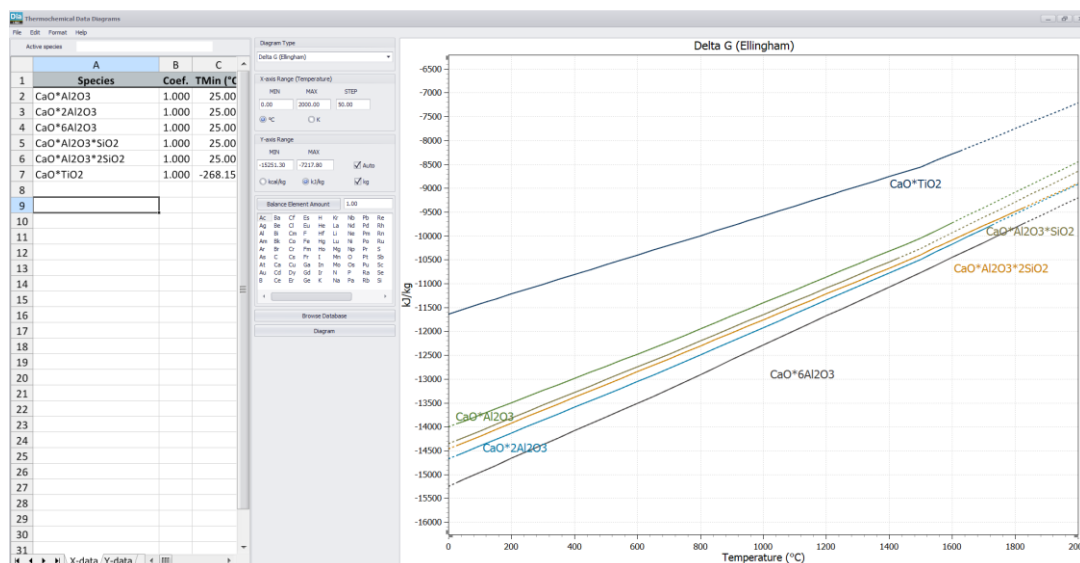
- b) **Equilibrium Compositions** (rovnovážne zloženie), modul počíta pre zadanú viackomponentnú aj heterogénnu sústavu v izotermickom alebo izobarickom nastavení rovnovážne zloženie. Umožňuje sledovať účinok premenných, ako sú teplota, tlak, látkové množstvo, atď. na rovnovážne zloženie analyzovanej sústavy. Základom výpočtu je zadefinovanie východiskových podmienok reakčného systému, zastúpenie reaktantov, produktov a inertných zložiek (množstvo, fáza/skupenstvo) a teploty. Pri zadefinovaní zložiek sústavy je vhodné zvážiť všetky chemické reakcie, ktoré môžu v sústave medzi zložkami prebiehať. Následne sa na základe vybraného algoritmu výpočtu („Criss-Cobble Extrapolation“, „Solvagmix“, „ChemSage“) v závislosti od hodnoty premennej vypočíta rovnovážne zloženie sústavy. Solver program nájde stabilnú kombináciu fáz, pri ktorej sústava dosiahne minimum Gibbsovej energie. Pomocou tohto modulu sa bude simulovať metalurgická čistota ocele s kontrolovaným obsahom a zložením oxidických a sulfidických vtrúsenín v priebehu plynulého odlievania ocele.

Cieľom bude simulácia metalurgickej čistoty ocele s kontrolovaným obsahom a zložením oxidických a sulfidických vtrúsenín v priebehu plynulého odlievania ocele.



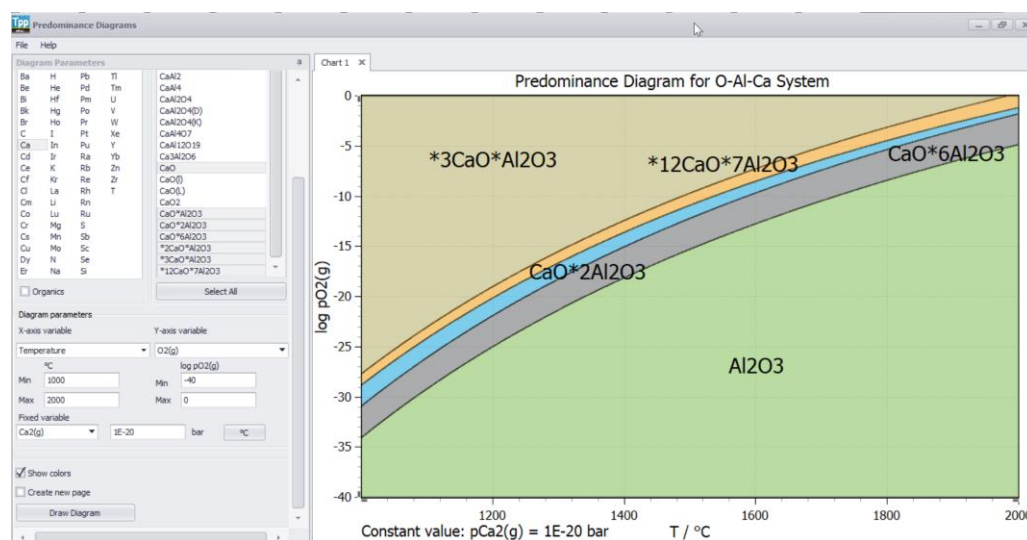
- c) **H, S, C and G Diagrams** (diagramy H, S, C, G), je to modul pre grafické zobrazenie termodynamických závislostí od teploty, v ktorom je možné porovnávať stabilitu látok a vykresliť Ellinghamove diagramy zlučovacích reakcií. Výstupom Ellinghamoveho diagramu sú závislosti $\Delta_f G_i^o = f(T)$, ktoré umožňujú vo vybranom teplotnom intervale rýchlo porovnať hodnoty zlučovacích energií $\Delta_f G_T^o$ jednotlivých zložiek. V tomto module sa bude sledovať stabilita jednotlivých typov vtrúsenín a definuje sa kontrolovaný obsah plynov – H_2 , N_2 , O_2 v oceli.

Cieľom simulácií bude sledovať stabilitu jednotlivých typov vtrúsenín – oxidov, nitridov a sulfidov.



d) **Tpp - Diagrams / Lpp – Diagrams (Phase Stability Diagrams)** (diagramy fázevej stability), pre sústavy prvkov na základe výpočtov chemických rovnováh sa skonštruujú grafy vymedzujúce oblasti stability jednotlivých fáz. Použijú sa hlavne izotermické Kellogove diagramy typu Lpp, ktoré v ternárnom systéme zobrazujú vplyv dvoch reakčných zložiek na stabilitu kondenzovaných fáz sústavy pri zvolenej konštantnej teplote (T). Oblasť stability fáz ohraničujú priamky získané vyjadrením rovnovážnej konštanty chemickej reakcie $K = f(x)$ pri teplote T . V tomto module sa bude simulovať mechanizmus vzniku a segregácie vtrúsenín v priebehu solidifikácie ocele.

Cieľom simulácií bude simulovať mechanizmus vzniku a segregácie vtrúsenín v priebehu solidifikácie ocele.



Použitím týchto výpočtových modulov bude možné termodynamicky modelovať tvorbu a stabilitu nekovových vtrúsenín v priebehu rafinácie a solidifikácie ocele. Bude možné navrhnuť efektívnejšie spôsoby ochrany tekutej ocele v medzipánve a v kryštalizátore a predikovať nové troskové systémy (krycie trosky a liacie prášky) s dobrými rafinačnými vlastnosťami – aj na základe typu vyrábanej ocele.

Termodynamické modelovanie chemických reakcií, ktoré prebiehajú v reálnych podmienkach pri plynulom odlievaní ocele je metódou, ktorej cieľom je čo najpresnejšie predikovať správanie sa reálneho systému. Vo svete je táto metodika v rámci modelovania procesov, ktoré prebiehajú pri plynulom odlievaní ocele používaná len na akademickej úrovni. Cieľom tohto projektu je aplikovať aj termodynamické modelovanie čo najbližšie k reálnym prevádzkovým podmienkam a využiť modely v praxi. Navyiac, využitím modelovania je možné s pomerne nízkymi nákladmi optimalizovať kvalitu vyrábanej

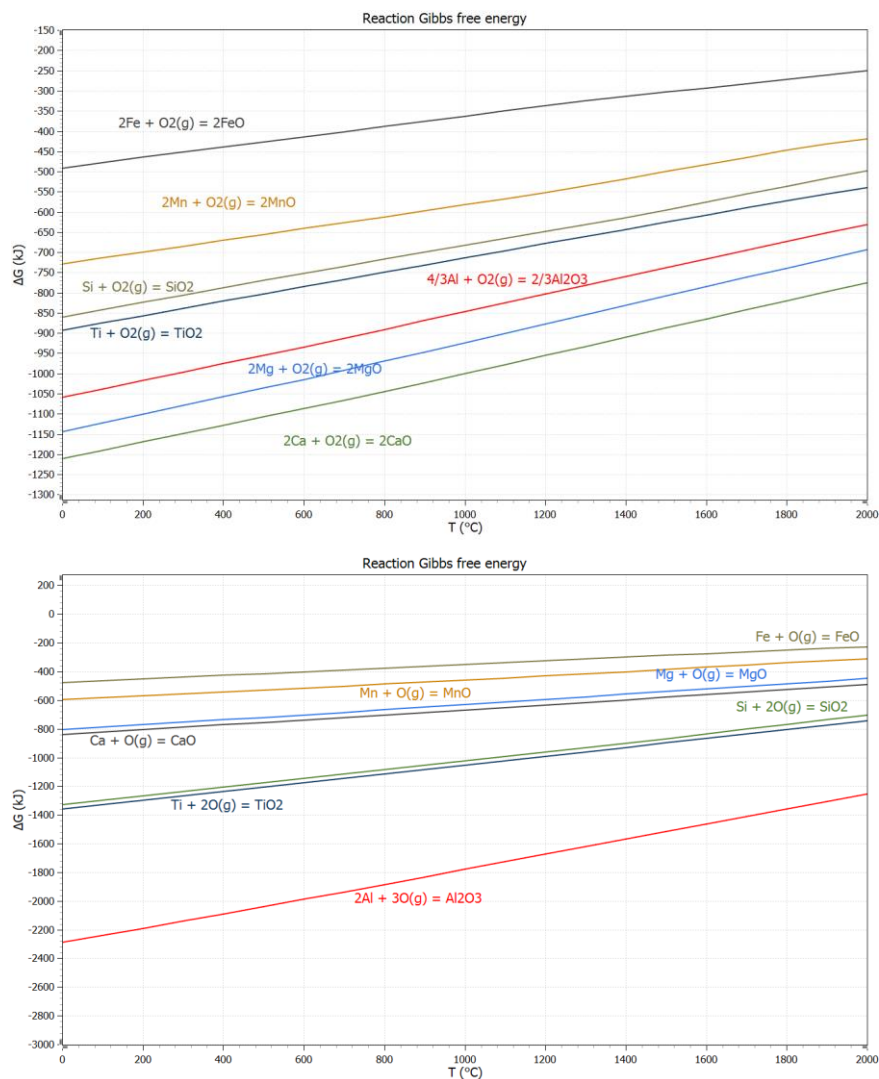
a odlievanej ocele nielen na základe charakteru prúdenia ocele, ale aj na základe prebiehajúcich chemických reakcií, ktoré prebiehajú v interakcii kovovej taveniny s plynnou a troskovou fázou. Riešením projektu sa získajú výsledky, ktoré prinesú obohatenie poznatkov, jednak v oblasti prírodných a technických vied – teórie roztokov, so zameraním na interakcie kovovej a nekovovej taveniny s plynnou fázou a troskou, a jednak v oblasti priemyselnej technológie plynulého odlievania ocele, s cieľom zvýšenia jej úžitkových vlastností.

Výsledky:

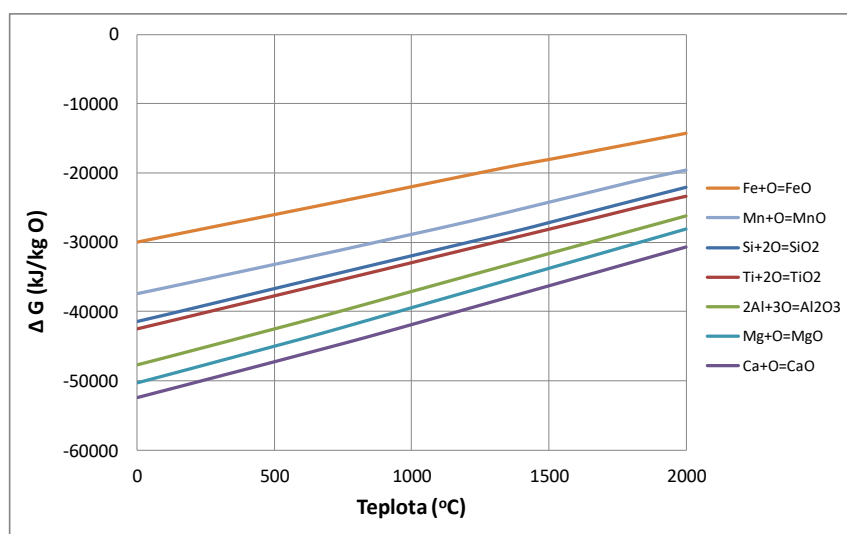
Podmienky vzniku nekovových inklúzií v tekutej oceli sú dané termodynamickými a kinetickými podmienkami, chemickým a mineralogickým zložením navzájom interagujúcich fáz a konkrétnymi postupmi výroby, rafinácie a odlievania ocele. Vo všeobecnosti sa rozdeľujú na:

- oxidické (najmä Al_2O_3 , ale aj spinely na báze MgO , či MnO , SiO_2 , TiO_2 inklúzie),
- sulfidické (najviac zastúpené MnS , FeS , FeMnS , CaS),
- komplexné (napríklad kalcium-alumináty $\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$, alebo $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{TiO}_x$),
- nitridy a karbidy (okrem iných najmä TiN , BN , TiC , NbC).

Najčastejšie zastúpenie a najvýraznejší vplyv na potenciálny výskyt defektov u väčšiny akostí ocelí predstavujú klasické oxidické inklúzie na báze hliníka (Al_2O_3), prípadne ich komplexné zlúčeniny s inými chemickými prvkami. Na **obr. 2** je znázornený Ellinghamov diagram závislosti zmeny štandardných voľných energií (ΔG) vzniku oxidov od teploty, pričom hodnoty ΔG pri každej teplote sú mierou afinity prvkov ku kyslíku v štandardnom stave a čím je hodnota zápornejšia, tým je oxid stabilnejší. Oxidy FeO a MnO sú menej stabilné a oxidy Al_2O_3 , MgO a CaO sú najstabilnejšie oxidy. Hodnoty ΔG sú vyjadrené v jednotke kJ, ale sú vždy vzťahované na konkrétny počet mólov reaktantov a produktov. Horný diagram na **obr. 2** predstavuje prepočet ΔG v kJ/mol O_2 , čo predstavuje štandardné afinitné reakcie vzniku oxidov. V tekutej oceli sa kyslík nachádza v atomárnej forme a v takejto forme aj reaguje s jednotlivými prvkami. V termodynamickom programe HSC Chemistry nie je možné realizovať výpočet štandardných voľných energií (ΔG) na 1 mól atomárneho kyslíka, pri jeho existencii (prítomnosť atomárneho kyslíka) je možné nasimulovať len prepočet na 1 mól vznikajúceho oxidu (dolný diagram na **obr. 2**).

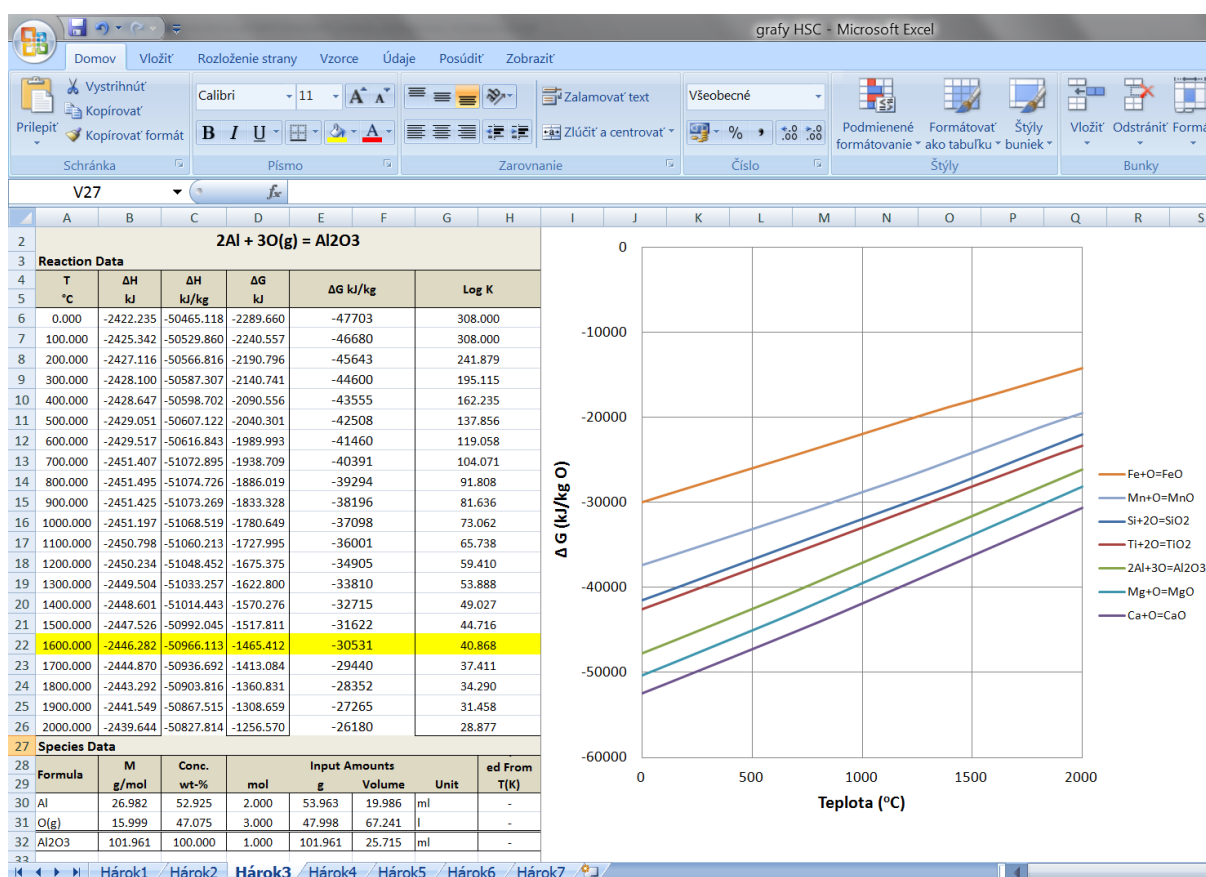


Obr. 2 Ellinghamov diagram závislosti zmeny štandardných voľných energií vzniku oxidov od teploty



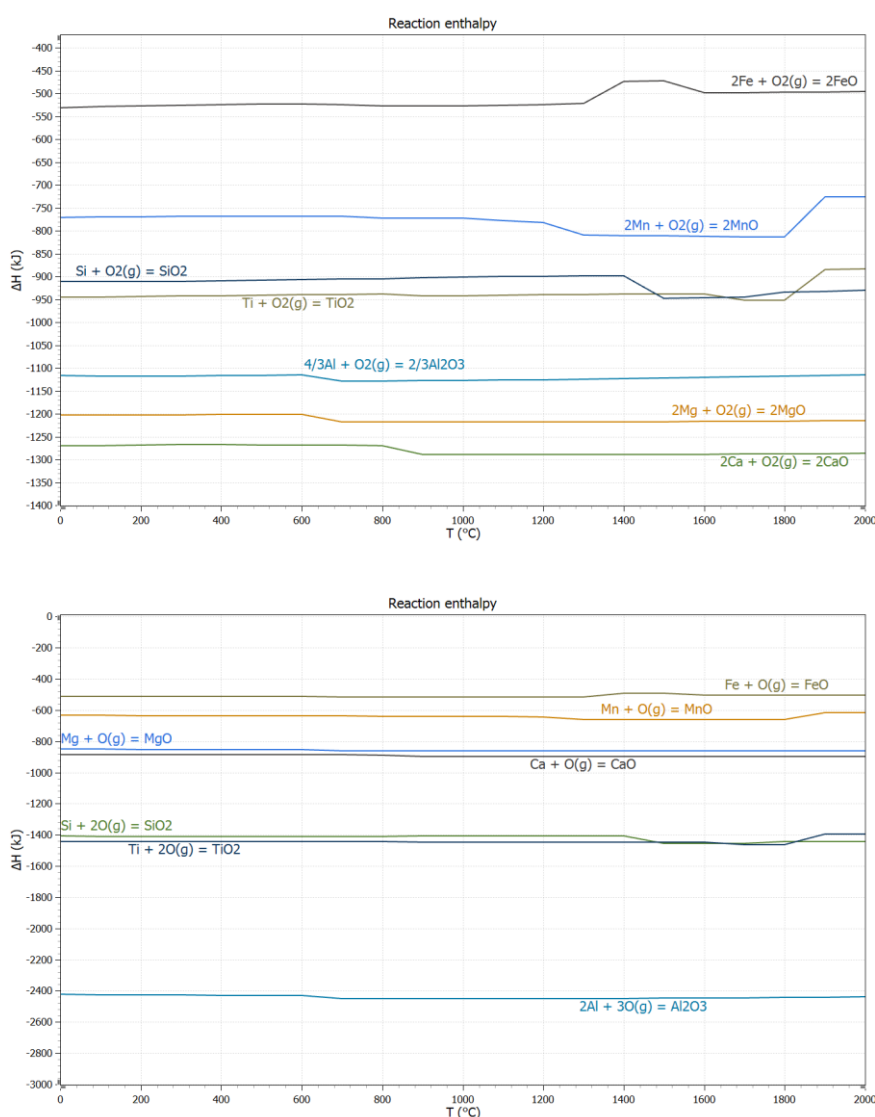
Obr. 3 Ellinghamov diagram závislosti zmeny štandardných voľných energií vzniku oxidov od teploty (prepočet na kJ/kg O)

V tomto prípade sa termodynamicky javí ako najstabilnejší oxid Al_2O_3 , ktorý má najčastejšie zastúpenie a najvýraznejší vplyv na potenciálny výskyt defektov v oceli a vytvára najväčší počet potenciálnych inklúzií. Pre zrozumiteľné využitie termodynamických simulácií boli databázy chemických reakcií z programu HSC Chemistry použité v programe Excel a bol realizovaný prepočet štandardných voľných energií (ΔG) na 1 kg atomárneho kyslíka v tekutej oceli, čo môže byť využité pri tvorbe mechanizmu vzniku inklúzií, **obr. 4**. Na **obr. 3** je znázornený Ellinghamov diagram závislosti zmeny štandardných voľných energií vzniku oxidov od teploty, pričom prepočty boli realizované na kJ/kg atomárneho kyslíka. Z diagramu na **obr. 3** je zrejmé, že prepočtom na kJ/kg atomárneho kyslíka boli dosiahnuté štandardné termodynamické afinity prvkov ku kyslíku, t.j. oxidy Al_2O_3 , MgO a CaO sú najstabilnejšie oxidy. Pomocou chemickej analýzy (vrátane analýzy kyslíka) v tekutej oceli a prepočtov na hmotnostnú jednotku atomárne rozpusteného kyslíka v tekutej oceli bude možné stanoviť mechanizmus vzniku oxidických nekovových inklúzií v tekutej oceli.

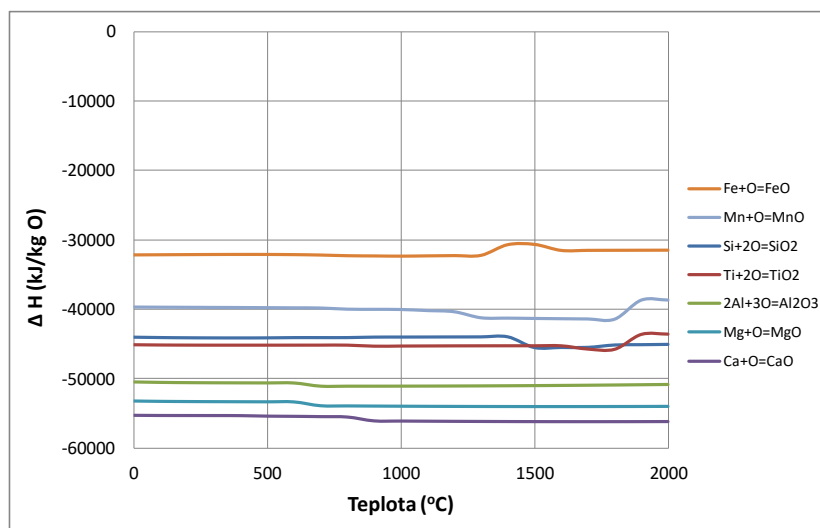


Obr. 4 Program Excel na prepočty štandardných voľných energií vzniku oxidov od teploty v kJ/kg O

Na **obr. 5** je znázornený diagram závislosti zmeny entalpií (ΔH) pri vzniku oxidov od teploty, pričom hodnoty ΔH pri každej teplote predstavujú tepelný efekt reakcií a čím je hodnota zápornejšia, tým viac tepla sa pri vzniku oxidu uvoľňuje. Pri vzniku oxidov Al_2O_3 , MgO a CaO sa uvoľňuje najviac tepla. Podobné prepočty ako boli realizované pri ΔG , boli realizované aj pri ΔH . Na **obr. 6** je znázornený diagram závislosti zmeny entalpií (ΔH) pri vzniku oxidov od teploty, pričom prepočty boli realizované na kJ/kg atomárneho kyslíka. Pomocou chemickej analýzy (vrátane analýzy kyslíka) v tekutej oceli a prepočtov na hmotnostnú jednotku atomárne rozpusteného kyslíka v tekutej oceli bude možné vypočítať tepelnú bilanciu vzniku oxidických nekovových inklúzií v tekutej oceli.



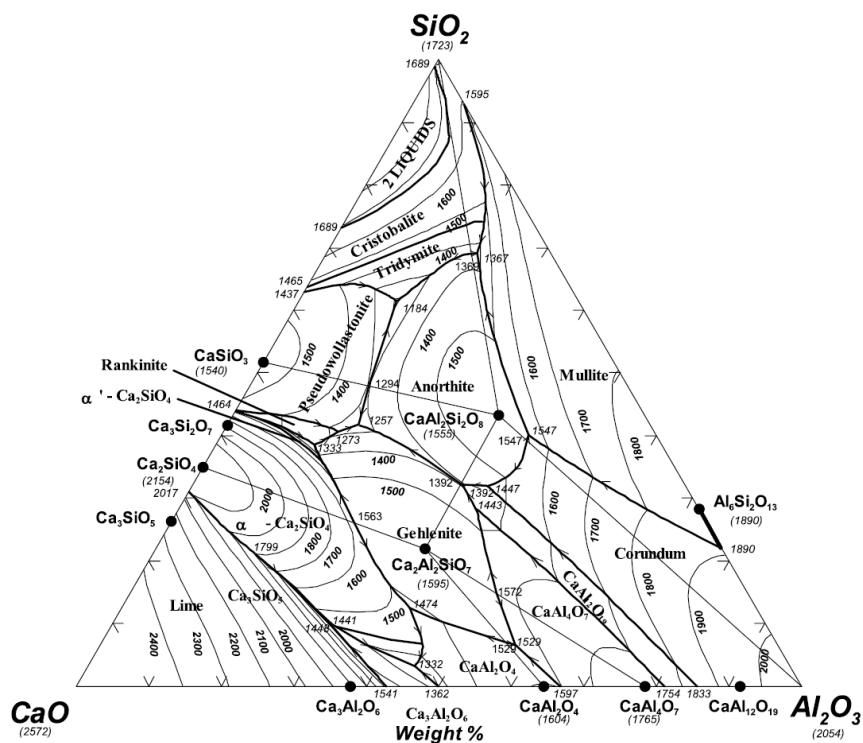
Obr. 5 Diagram závislosti zmeny entalpií pri vzniku oxidov od teploty



Obr. 6 Diagram závislosti zmeny entalpií pri vzniku oxidov od teploty (prepočet na kJ/kg O)

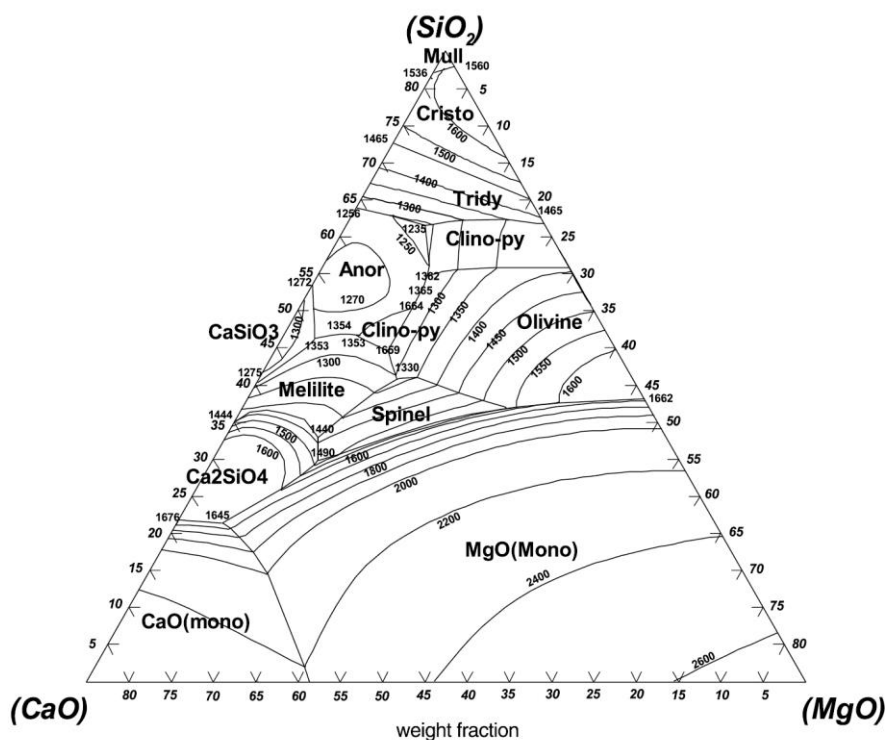
Cieľom simulácií je špecifikácia systému chemických reakcií na rozhraní ocel' – troska v medzipánve a stanovenie reakčného mechanizmu vzniku a stability vtrúsenín. Preto prvým krokom bolo objasnenie vzniku oxidických vtrúsenín a ich stability v tekutej oceli. V tejto súvislosti je okrem iných prvkov najčastejšie uvažovaný najmä sprievodný obsah vápnika v termodynamickom systéme, ktorý v špecifických prípadoch v závislosti od jeho finálneho obsahu spôsobuje čiastočnú transformáciu najviac zastúpených čistých inklúzií na báze hliníka na komplexnú formu výskytu tuhých kalcium-aluminátov v oceli. Práve tieto druhy inklúzií patria do kategórie problémových, keďže zásadne zhoršujú podmienky odlievania prostredníctvom tvorby pevných nárastov na výtokových uzloch (clogging). Pre správne riadenie čistoty ocele je pritom dôležité poznať jednak chemické, ale aj mineralogické zloženie trosiek, ktoré zásadne ovplyvňujú jej vlastnosti. V závislosti od aktuálne riešenej oblasti výskumu sú jednotlivé troskové systémy interpretované pomocou fázových diagramov, pričom medzi najvýznamnejšie patrí trojzložkový systém $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, **obr. 7.** Zásaditou zložkou krycej trosky v medzipánve je CaO, ktorej obsah ovplyvňuje bazicitu trosky, a tým aj jej tekutosť. Obsah CaO predstavuje aj rafinačný účinok pre vytvorenie termodynamicky stabilných chemických zlúčenín, ktoré sa absorbujú v troskovom systéme. So zvyšujúcou sa bazicitou rastie aj tekutosť trosky (neplatí to však absolútne; pri vysokých koncentráciách CaO sa môže vytvárať okrem zastúpenia komplexných zlúčenín na báze CaO aj samostatná fáza CaO s vysokou teplotou tavenia). Kyslú zložku trosky predstavuje SiO_2 , ktorý spôsobuje reoxidáciu ocele a pri reakcii s kovovým Al tvorbu

nekovových inklúzií typu Al_2O_3 . Vlastnosti trosky sa významne menia podľa meniacich sa pomerov jednotlivých zložiek a tým sa mení aj účinnosť požadovaných procesov rafinácie ocele. Nevhodné zloženie trosiek môže smerovať k refosforizácii, k spätnému prechodu síry, reoxidácii chemických prvkov s vysokou afinitou ku kyslíku (najmä Al, Si, Ti) a teda z pohľadu čistoty ocele taktiež ku tvorbe oxidických inklúzií v objeme taveniny.



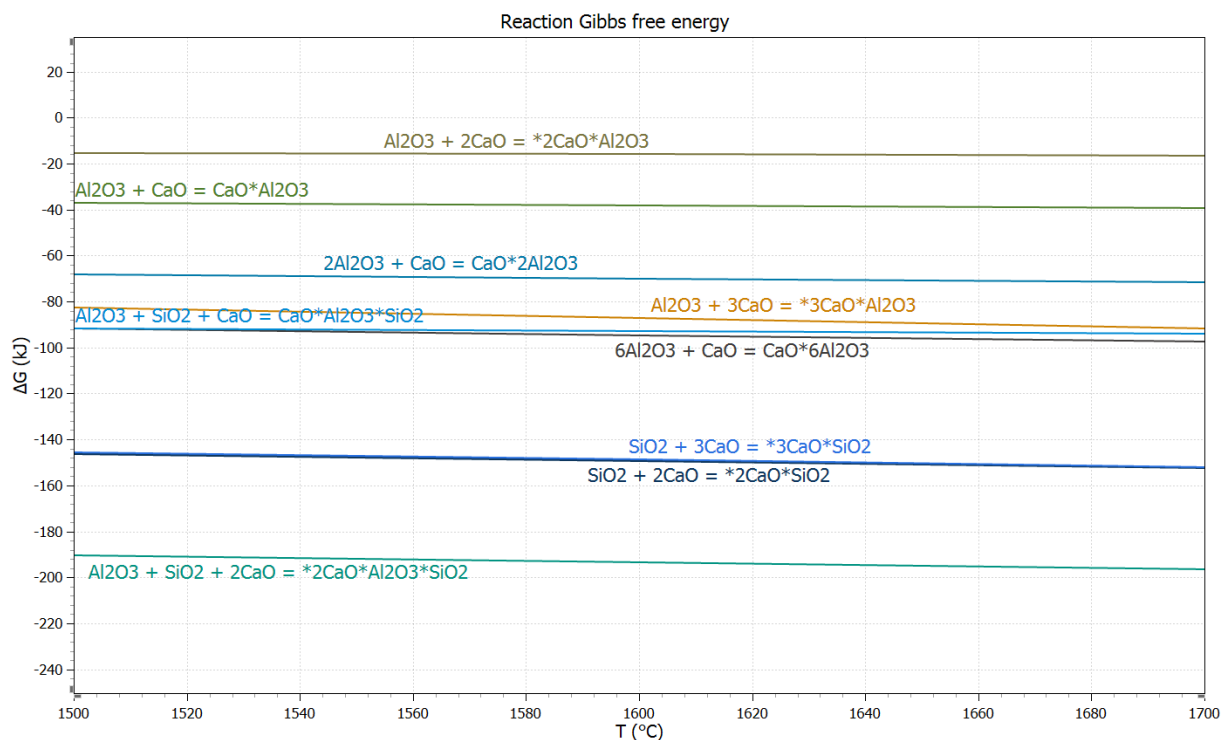
Obr. 7 Ternárna sústava $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

So znižovaním obsahu SiO_2 v používaných zmesiach dochádza k znižovaniu aktivity SiO_2 v troske. FeO a MnO predstavujú nestabilné oxidy, ktoré prenikajú z panvovej trosky a zapríčiňujú zriedenie krycej trosky v medzipanve a spôsobujú reoxidáciu ocele. Pre spomenuté vlastnosti by mali byť obsahy oxidov železa a mangánu minimálne pod cca 0,5 %. Pridávané MgO do trosky v množstve pod 5 % zmierni korózne účinky na magnezitovú pracovnú výmurovku a zvyšuje tekutú oblasť gehlenitu v ternárnom diagrame $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$, t.j. znižuje teplotu tavenia z 1550 °C pod 1390 °C. Preto sa pri používaní zmesí pre medzipanvu veľmi často využívajú aj ternárne sústavy $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, **obr. 8**.



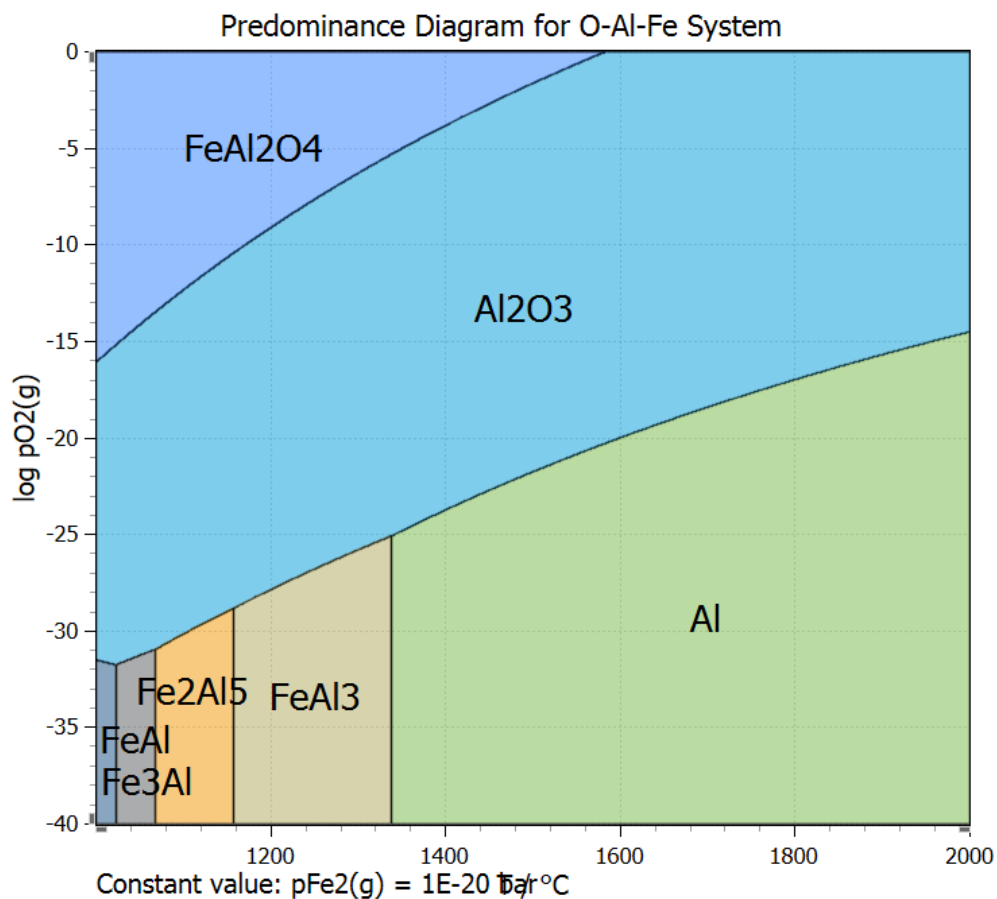
Obr. 8 Ternárna sústava CaO – MgO – SiO₂

Pochopenie mechanizmu vzniku oxidických nekovových inklúzií v tekutej oceli je základným predpokladom pre ich odstránenie a zachytenie do troskového systému. Ako už ukázali ternárne sústavy oxidických zložiek, nielen v troskových systémoch sa väčšinou nachádzajú komplexné zlúčeniny, ale komplexné zlúčeniny sú prítomné aj pri inklúziách. Takéto komplexy vznikajú nielen pri vzájomnej reakcii dvoch (alebo viacerých zložiek) inklúzií, ale hlavne pri rafinačných procesoch sú výsledkom interakcie trosky s tekutou oceľou. Na **obr. 9** je znázornený Ellinghamov diagram závislosti zmeny štandardných voľných energií (ΔG) vzniku komplexných oxidov od teploty, pričom výpočty boli realizované v teplotnom intervale oceliarskych procesov a týkajú sa najviac zastúpených oxidov CaO, Al₂O₃ a SiO₂. Je zrejmé, že najvyššiu stabilitu budú mať komplexy na báze CaO a SiO₂, pričom zachytenie inklúzie typu oxidu Al₂O₃ bude pravdepodobnejšie v interakcii s oxidmi CaO a SiO₂ a vytvorenie komplexnej zlúčeniny 2CaO_xAl₂O_{3x}SiO₂ (gehlenit), ktorá má teplotu tavenia pod 1600 °C, čo je z hľadiska absorpcie a zachytenie do troskového systému reálne.



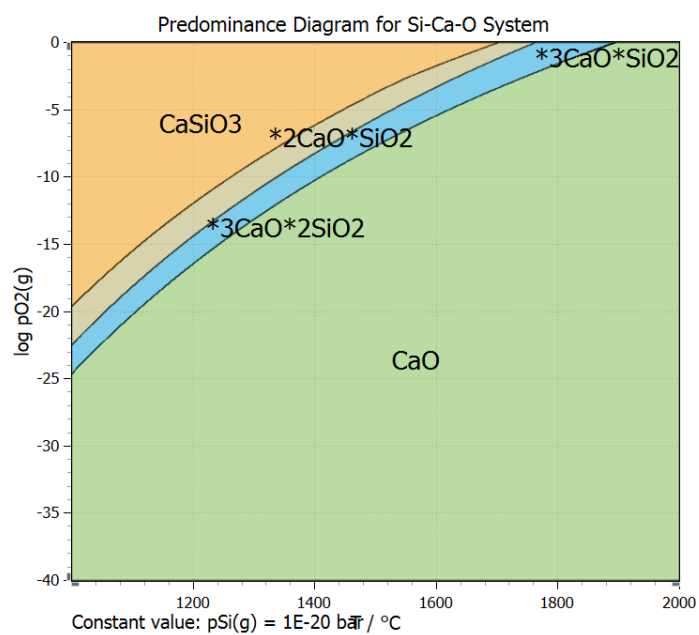
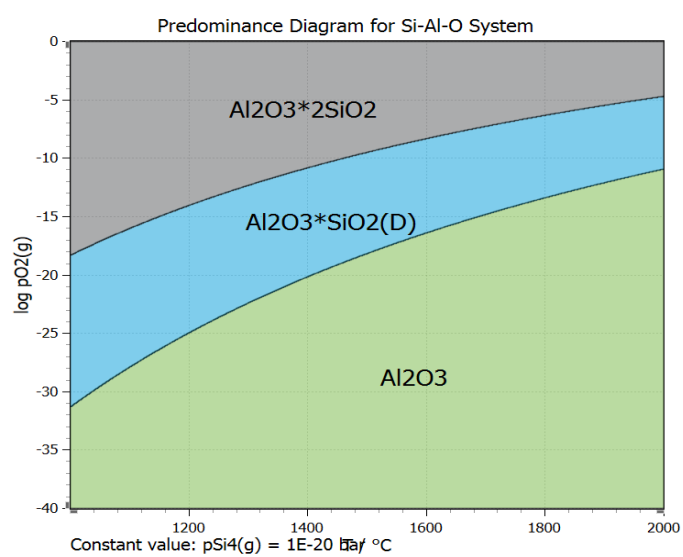
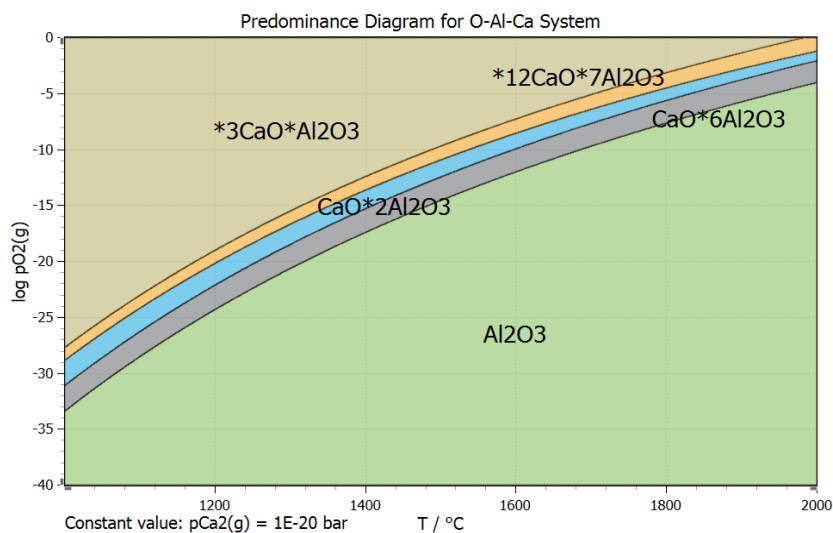
Obr. 9 Ellinghamov diagram závislosti zmeny štandardných voľných energií vzniku komplexných oxidov od teploty

Pre stanovenie mechanizmu vzniku a odstránenia inklúzií je možné využiť aj izotermické Kellogove diagramy typu Lpp, ktoré v ternárnom systéme zobrazujú vplyv dvoch reakčných zložiek na stabilitu kondenzovaných fáz sústavy pri zvolenej konštantnej teplote (T). Výhodou týchto diagramov je možnosť simulovať mechanizmus vzniku a segregácie vtrúsenín nielen pri rafinačných procesoch, ale aj v priebehu solidifikácie ocele. Obmedzením tvorby týchto diagramov je, že sa dajú vytvoriť len z troch zložiek. Pre využitie takýchto diagramov je možné v grafických programoch realizovať prienik viacerých zložiek prostredníctvom tzv. skladania jednotlivých diagramov. Na **obr. 10** je znázornený mechanizmus vzniku inklúzie Al_2O_3 po pridaní hliníka, pričom v neprítomnosti kyslíka sa vytvárajú binárne zlúčeniny na báze Fe – Al a pri zvyšovaní parciálneho tlaku kyslíka vzniká Al_2O_3 a následne aj $\text{FeO}_x\text{Al}_2\text{O}_3$.



Obr. 10 Kellogove diagramy pre oxidické zložky CaO, Al₂O₃ a SiO₂

Na **obr. 11** sú znázornené tri Kellogove diagramy pre oxidické zložky CaO, Al₂O₃ a SiO₂, pričom stabilita samostatných alebo komplexných oxidov je znázornená v teplotnom intervale a pri rôznych parciálnych tlakoch kyslíka. So zvyšovaním parciálneho tlaku kyslíka sa zvyšujú oblasti stability komplexných zložiek, čo je vysvetlené vplyvom aktivných koeficientov jednotlivých oxidov.



Obr. 11 Kellogove diagramy pre oxidické zložky CaO , Al_2O_3 a SiO_2

V rámci termodynamických simulácií boli využité rôzne druhy ocele a krycích trosiek. Základ simulácii bol vytvorený využitím ocele so zložením:

Fe = 98.5 %

C = 0.15 %

Mn = 0.4 %

Si = 0.3 %

P = 0.04 %

S = 0.02 %

Cu = 0.2 %

Ni = 0.2 %

Cr = 0.2 %

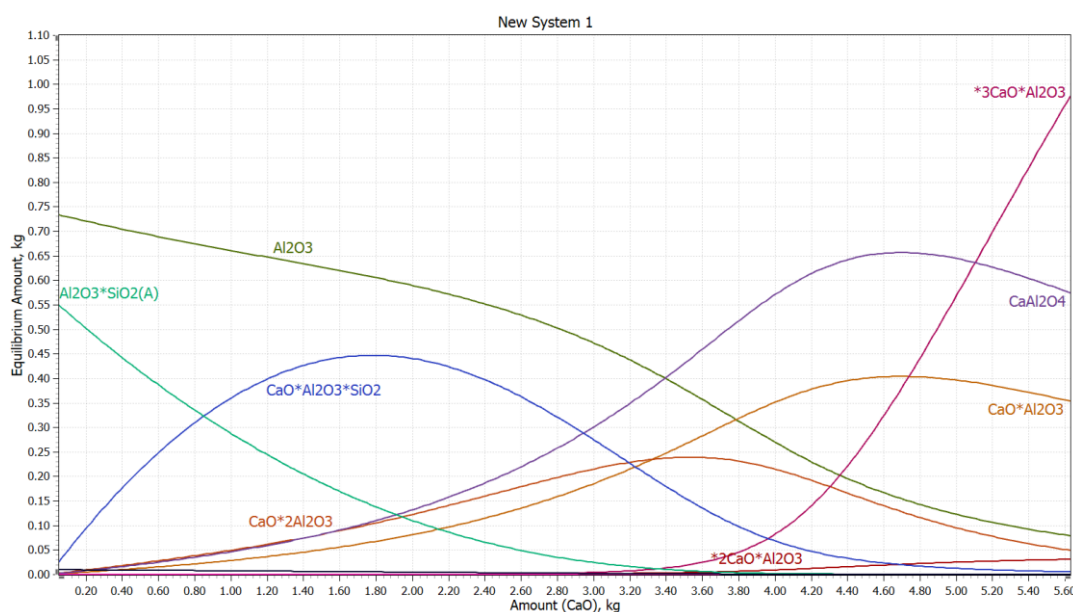
Krycie trosky v medzipanve predstavovali dve rařinačné trosky (trosky ř. 1 a 2) a jednu tepelne-izolačnú (troska ř. 3), **Tab. 1**:

- Lafarge LDSF (troska ř. 1)
- Reactol 4000/2 (troska ř. 2)
- IPC ISOTHERM T 2/15 (troska ř. 3)

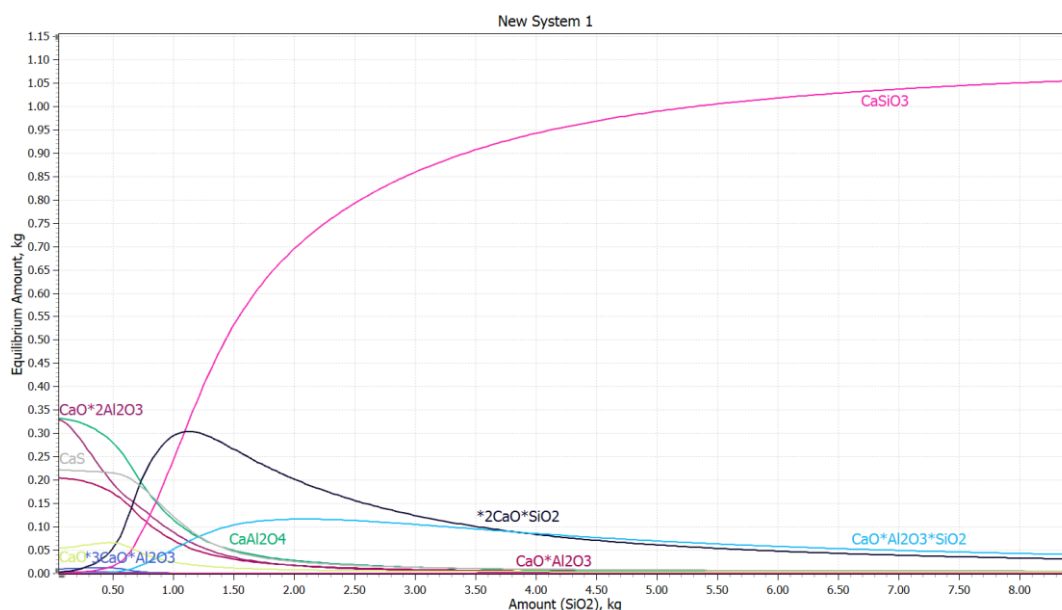
Tab. 1 Parametre použitých trosiek

Číslo trosky		1	2	3
Chemické zloženie [hm. %]	Al ₂ O ₃	45	20	23
	CaO	54	40	11
	SiO ₂	< 3	5,5	40
	MgO	< 2	15	-
	Fe ₂ O ₃	-	0,8	-
	MnO	-	-	2
	C	-	< 0,5	15
	Na ₂ O+K ₂ O	-	-	10

Na **obr. 12** je znázornený Gibbsov rovnovážny diagram pre zachytávanie oxidických inklúzií, ktorý bol namodelovaný v rámci interakcie inklúzie Al_2O_3 s rafinačným troskovým systémom v medzipanve. Ukazuje sa, že so zvyšovaním obsahu CaO v krycej troske bude zachytenie inklúzie Al_2O_3 efektívnejšie, pretože sa budú vytvárať komplexné oxidické zlúčeniny na báze $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, pričom pri najvyšších obsahoch CaO sa najstabilnejšou fázou stáva $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. So zvyšovaním obsahu SiO_2 v krycej troske bude zachytenie inklúzie Al_2O_3 menej efektívne, keďže CaO bude reagovať prioritne s SiO_2 za vzniku stabilnej zlúčeniny CaSiO_3 , **obr. 13**.

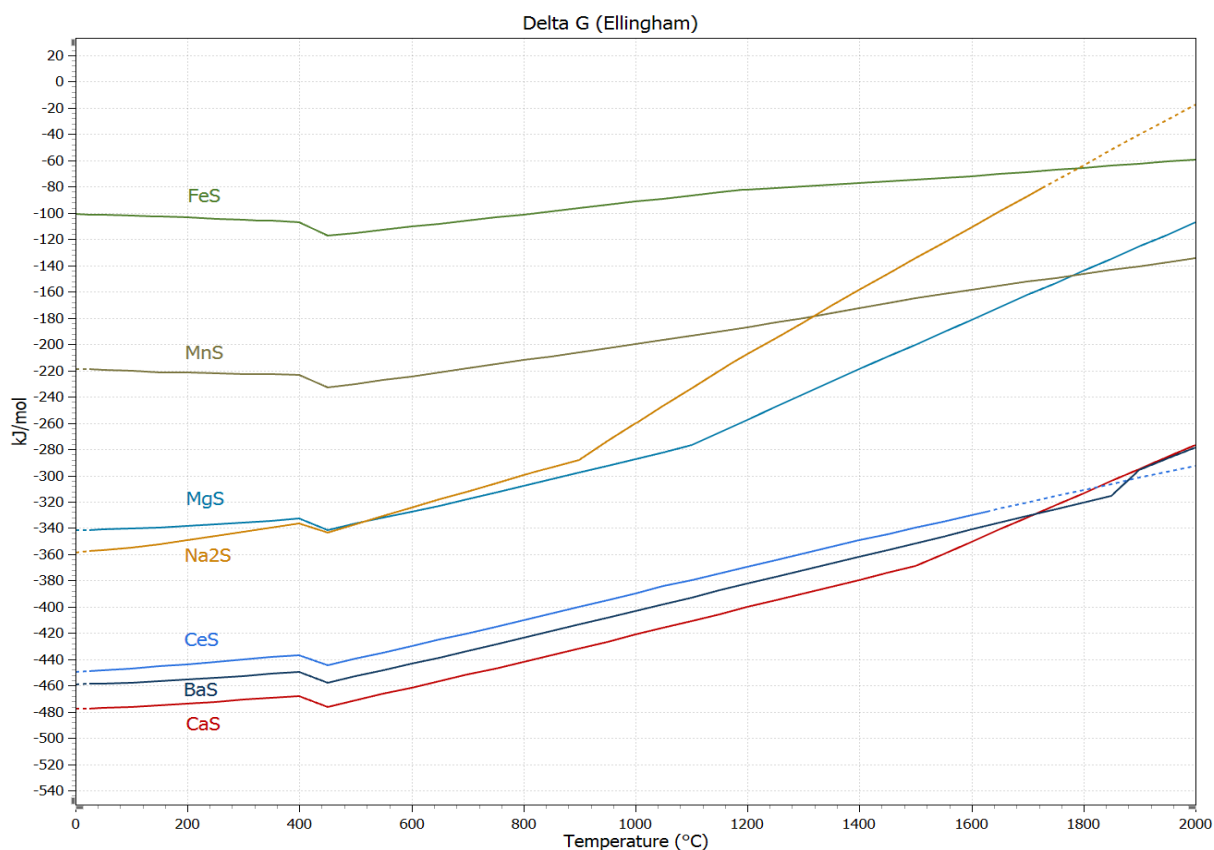


Obr. 12 Gibbsov rovnovážny diagram pre zachytávanie oxidických inklúzií – vplyv CaO



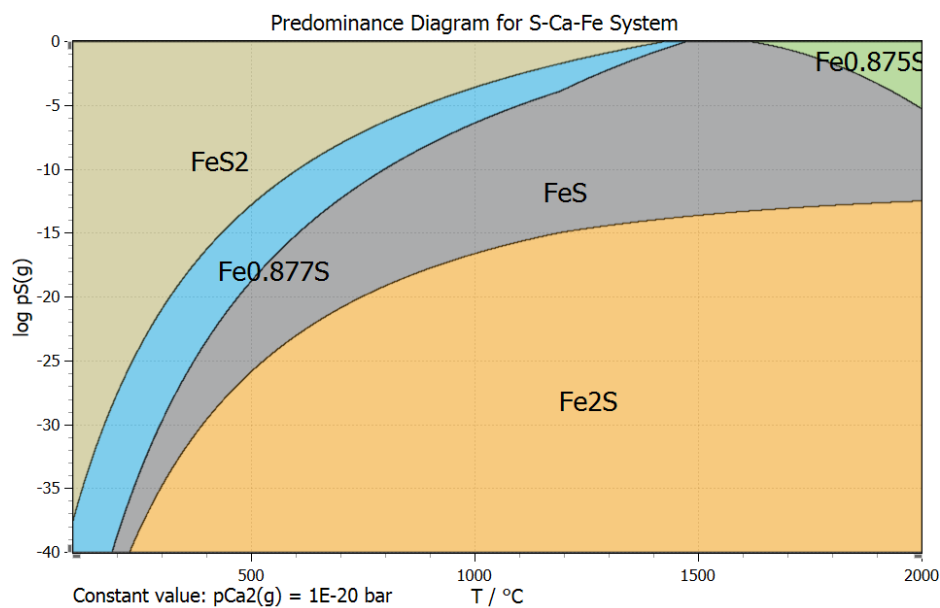
Obr. 13 Gibbsov rovnovážny diagram pre zachytávanie oxidických inklúzií – vplyv SiO_2

Medzi základné modely vtrúsenín budú patriť nielen systémy na báze $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, ale aj systémy na báze CaO-CaS-MnS . Síra je v prvom štádiu v tekutej oceli prítomná vo forme sulfidov FeS a MnS . Sulfidy FeS a MnS sú najmenej stabilné. Vápno alebo vápnik je dôležitým „poskytovateľom“ kyslíkových aniónov, ktoré sú potrebné na prenos síry z kovu do trosky a v kovovej forme má vápnik najvhodnejšie termodynamické podmienky pre reakciu so sírou – vytvára najstabilnejší sulfid CaS , **obr. 14**.



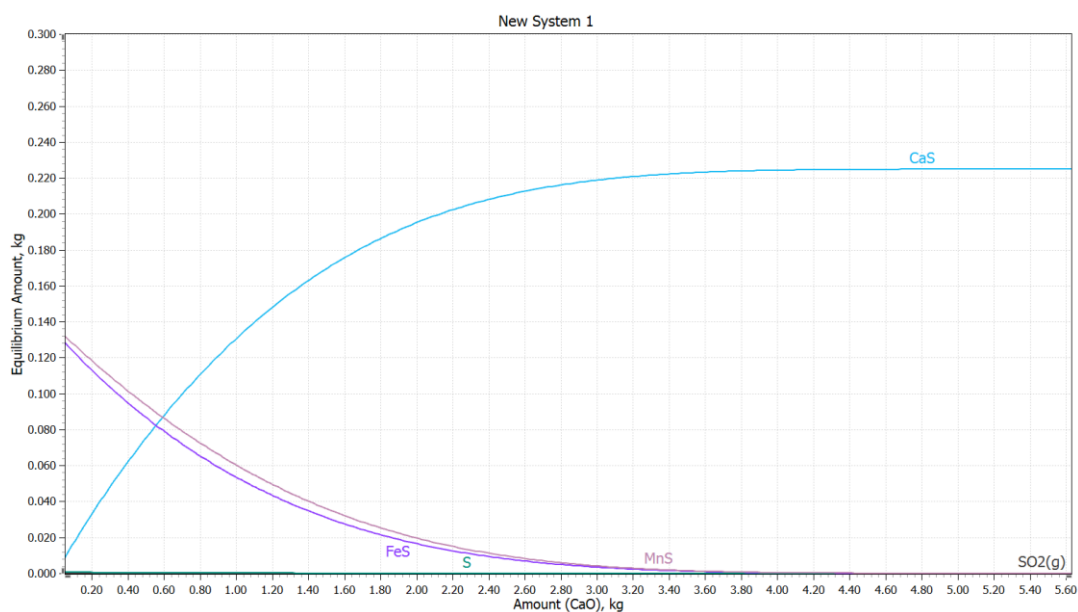
Obr. 14 Znáozornenie štandardnej voľnej energie pre vznik sulfidov pri rôznych teplotách

Na **obr. 15** je pomocou Kellogovho diagramu znázornený mechanizmus vzniku sulfidov na báze Fe-S , pričom zvyšovaním parciálneho tlaku síry sa vytvárajú sulfidy s vyšším obsahom síry (FeS a FeS_2). Sulfid FeS bude najstabilnejší pri teplote oceliarskych procesov.



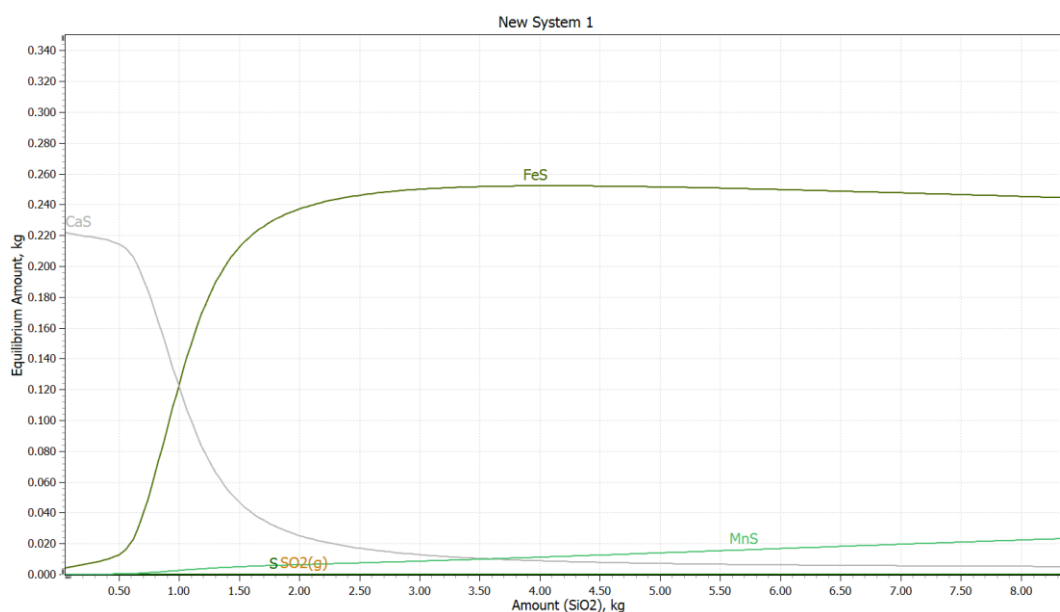
Obr. 15 Kellogov diagram pre vznik sulfidov na báze Fe - S

Na **obr. 16** je znázornený Gibbsov rovnovážny diagram pre zachytávanie sulfidických inklúzií, ktorý bol namodelovaný v rámci interakcie sulfidov FeS a MnS s rařinačným troskovým systémom v medzipanve. Ukazuje sa, že so zvyšovaním obsahu CaO v krycej troske sa bude vytvárať sulfid CaS. Kým sulfidy FeS a MnS majú pomerne nízke teploty tavenia (cca 1200 – 1500 °C), sulfid CaS má vysokú teplotu tavenia (nad 2000 °C), preto jeho zachytenie v troskovom systéme medzipanvy bude závisieť viac od povrchového napätia trosky ako od jej viskozity.



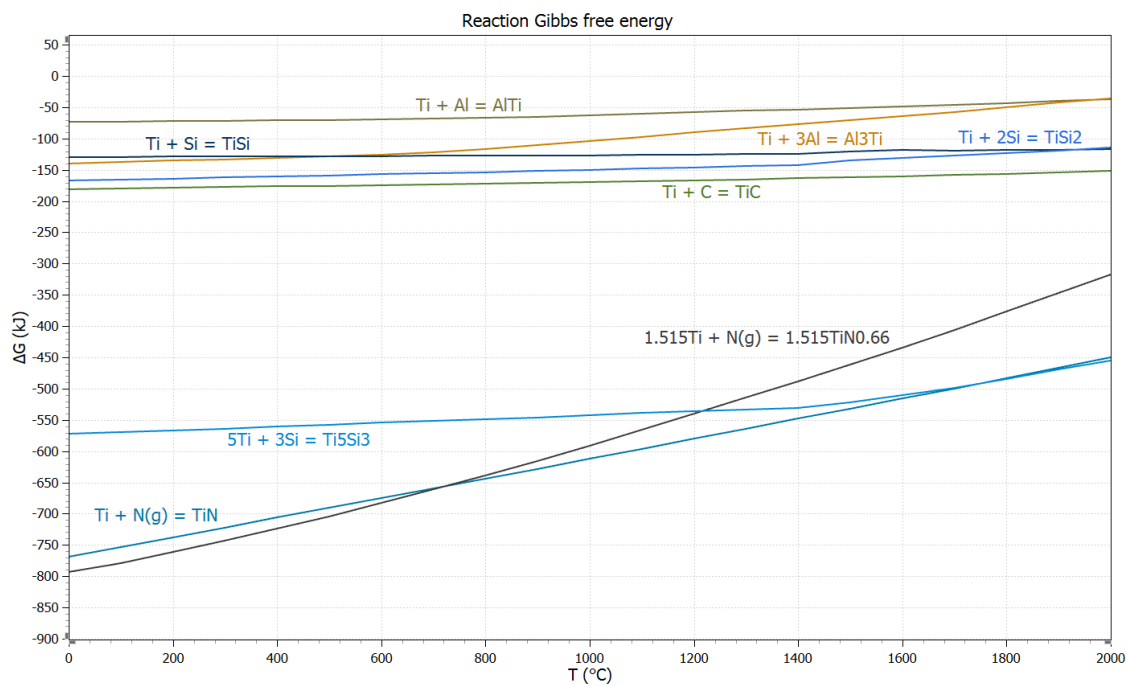
Obr. 16 Gibbsov rovnovážny diagram pre zachytávanie sulfidických inklúzií – vplyv CaO

So zvyšovaním obsahu SiO_2 v krycej troske sa bude rovnovážne zloženie CaS znižovať a v dôsledku toho budú stabilnejšie sulfidy FeS a MnS , t.j. kyslé troskové systémy neumožnia vznik CaS a jeho zachytenie, **obr. 17**. Aj keď krycie trosky v medzipanve majú v kontakte s tekutou oceľou zásaditý charakter, táto troska je zložená aj z tepelno-izolačnej vrstvy, ktorá má spravidla kyslý charakter (vysoký obsah SiO_2). Vrstva na roztavenej oceli by mala byť zásaditá tekutá troska, ktorá je ochranou proti reoxidácií a ľahko asimiluje inklúzie. Druhá, vrchná vrstva by mala byť pevná – prášková prikrývka, ktorá chráni kov pred absorpciou plynov z atmosféry a je dobrým tepelným izolantom. V praxi dochádza pri jednotlivých sekvenciách odlievania k premiešavaniu vrstiev trosky v medzipanve, čo môže zapríčiniť kontakt tekutej ocele s vyšším množstvom kyslých oxidov a dochádza k zníženiu rafinačných účinkov krycej trosky.

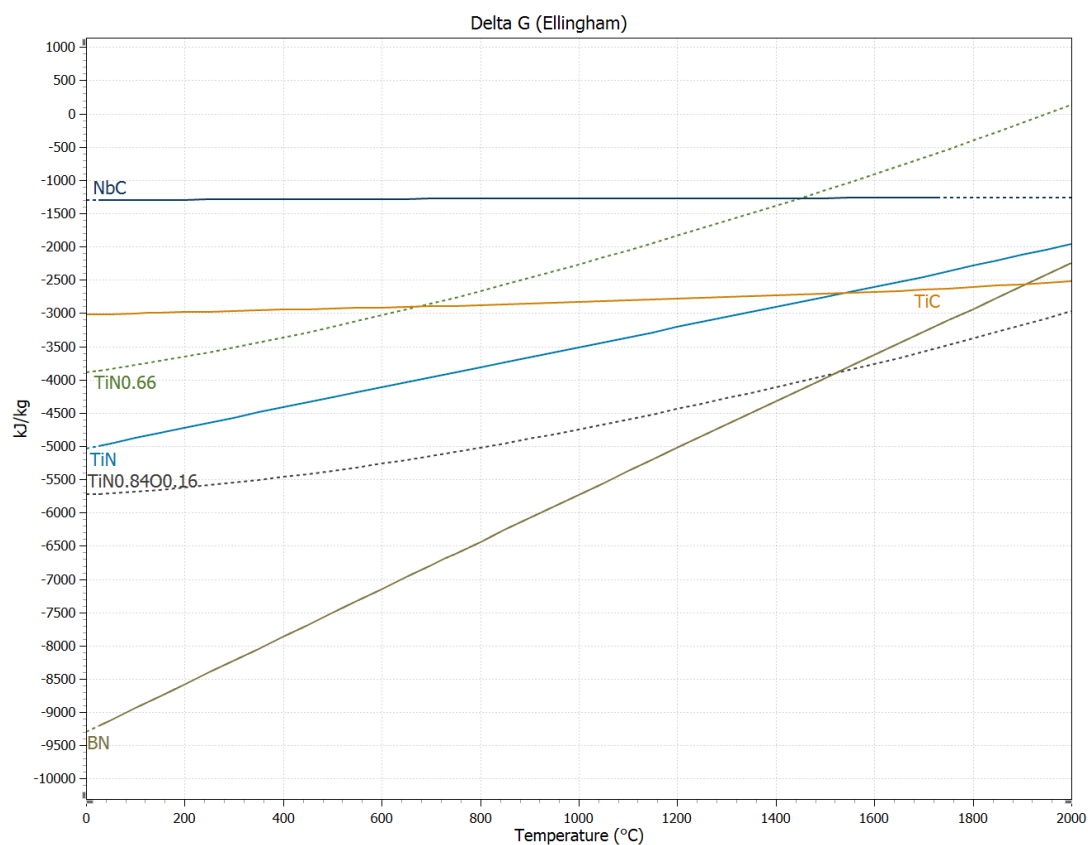


Obr. 17 Gibbsov rovnovážny diagram pre zachytávanie sulfidických inklúzií – vplyv SiO_2

Medzi vtrúseniny v tekutej oceli zaraďujeme aj nitridy a karbidy (okrem iných najmä TiN , BN , TiC , NbC). Práve titán je najčastejším zdrojom týchto vtrúsenín. Na **obr. 18** je znázornený diagram závislosti zmeny voľnej energie (ΔG) pri vzniku zlúčenín titánu od teploty. Na **obr. 19** je znázornený Ellinghamov diagram závislosti zmeny štandardných voľných energií (ΔG) vzniku nitridov a karbidov od teploty. Je zrejmé, že nitridy titánu budú stabilnejšie ako karbidy titánu.

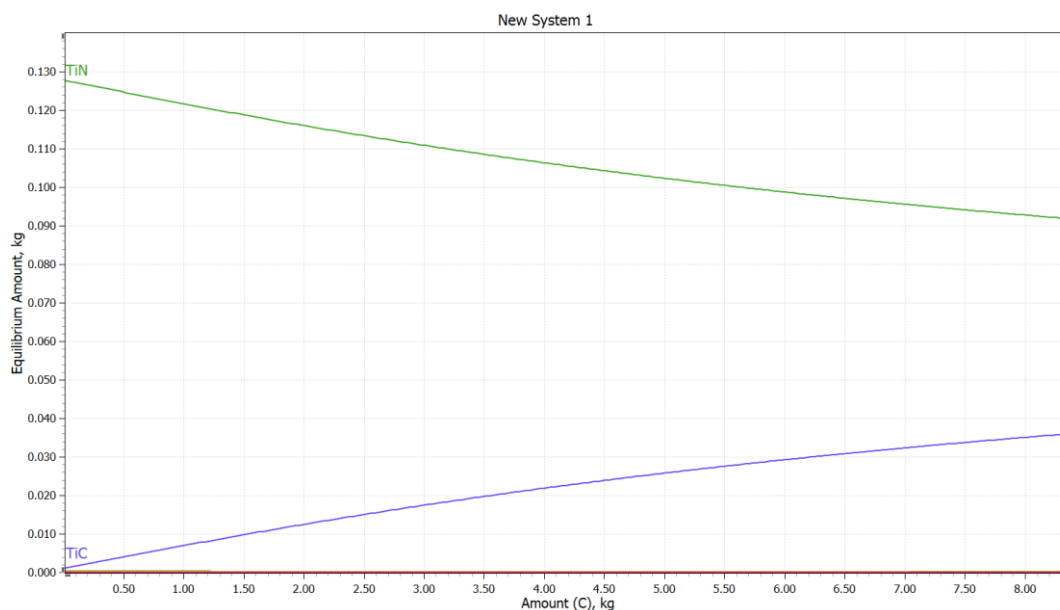


Obr. 18 Závislosť zmeny štandardných voľných energií vzniku zlúčenín Ti od teploty

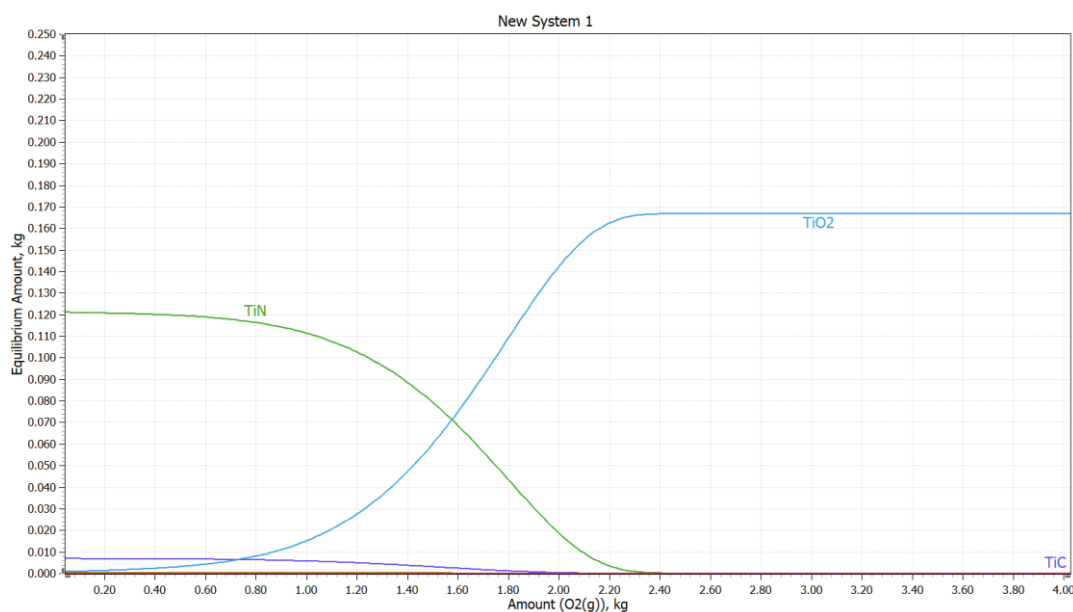


Obr. 19 Ellinghamov diagram závislosti zmeny štandardných voľných energií vzniku nitridov a karbidov od teploty

Na **obr. 20** je znázornený Gibbsov rovnovážny diagram pre rovnovážne množstvo TiN a TiC, ktorý bol namodelovaný v rámci interakcie nitridov a karbidov s rafinačným troskovým systémom v medzipanve. Ukazuje sa, že so zvyšovaním obsahu C v krycej troske sa bude znižovať množstvo vtrúsenín na báze TiN a naopak sa bude zvyšovať množstvo vtrúsenín na báze TiC, čo má priamy súvis s chemickou reakciou vzniku karbidov. Pri odkrytí hladiny ocele v medzipanve a interakcií tekutej ocele s atmosférou, môže dochádzať k vzniku oxidickej vtrúseniny na báze TiO_2 , **obr. 21**.



Obr. 20 Gibbsov rovnovážny diagram pre TiN a TiC – vplyv C



Obr. 21 Gibbsov rovnovážny diagram pre TiN a TiO_2 – vplyv O_2

Závery z termodynamických simulácií:

V rámci termodynamických simulácií v oblasti rafinácie ocele v medzipanve boli získané nasledujúce výstupy:

1. Boli vytvorené základné databázy termodynamických sústav v programe HSC Chemistry, ktoré sa môžu dopĺňať a upresňovať na základe prevádzkových dát a realizovaných experimentov.
2. Databázy termodynamických sústav boli vytvorené v nasledujúcich termodynamických moduloch:
 - reakčná rovnováha
 - rovnovážne zloženie
 - fázová stabilita
3. Boli vytvorené vlastné prepočty v programe Excel na základe databáz chemických reakcií (modul reakčnej rovnováhy) z programu HSC Chemistry.
4. Modelované boli všetky dôležité systémy vznikajúcich inklúzií – monoxidické, komplexné oxidické, sulfidické, karbidy a nitridy.
5. V termodynamických systémoch vznikajúcich inklúzií bol namodelovaný mechanizmus ich vzniku a stability.
6. Termodynamické sústavy umožňujú zmenu chemického zloženia ocele a troskových systémov (krycích trosiek v medzipanve) a tým optimalizovať chemicko-mineralogické zloženie krycích trosiek na konkrétny druh vyrábanej ocele.
7. Termodynamické sústavy umožňujú simuláciu množstva inklúzií v tekutej oceli a stanovenie termodynamických podmienok na ich zachytenie v krycích troskách.
8. Bolo namodelované rovnovážne zloženie pre sústavu oceľ – vtrúsenina – troska, pričom je možné sledovať účinok premenných (t , p , n).
9. Boli získané konkrétne výsledky z termodynamických simulácií:
 - a) vápnik spôsobuje čiastočnú transformáciu najviac zastúpených čistých inklúzií na báze hliníka na komplexnú formu výskytu tuhých kalcium-aluminátov v oceli,
 - b) nevhodné zloženie trosiek môže smerovať k refosforizácii, k spätnému prechodu síry, reoxidácii chemických prvkov s vysokou afinitou ku kyslíku (najmä Al, Si, Ti) a teda z pohľadu čistoty ocele taktiež ku tvorbe oxidických inklúzií v objeme taveniny,
 - c) najvyššiu stabilitu budú mať komplexy na báze CaO a SiO₂, pričom zachytenie inklúzie typu oxidu Al₂O₃ bude pravdepodobnejšie v interakcii s oxidmi CaO a SiO₂

a vytvorenie komplexnej zlúčeniny $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gehlenit), ktorá má teplotu tavenia pod 1600°C , čo je z hľadiska absorpcie a zachytenie do troskového systému reálne,

- d) so zvyšovaním parciálneho tlaku kyslíka sa zvyšujú oblasti stability komplexných zložiek, čo je vysvetlené vplyvom aktivitných koeficientov jednotlivých oxidov,
 - e) so zvyšovaním obsahu CaO v krycej troske bude zachytenie inklúzie Al_2O_3 efektívnejšie, pretože sa budú vytvárať komplexné oxidické zlúčeniny na báze $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, pričom pri najvyšších obsahoch CaO sa najstabilnejšou fázou stáva $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,
 - f) so zvyšovaním obsahu SiO_2 v krycej troske bude zachytenie inklúzie Al_2O_3 menej efektívne, keďže CaO bude reagovať prioritne s SiO_2 za vzniku stabilnej zlúčeniny CaSiO_3 ,
 - g) vápno alebo vápnik je dôležitým „poskytovateľom“ kyslíkových aniónov, ktoré sú potrebné na prenos síry z kovu do trosky a v kovovej forme má vápnik najvhodnejšie termodynamické podmienky pre reakciu so sírou – vytvára najstabilnejší sulfid CaS,
 - h) so zvyšovaním obsahu CaO v krycej troske sa bude vytvárať sulfid CaS. Kým sulfidy FeS a MnS majú pomerne nízke teploty tavenia (cca $1200 - 1500^\circ\text{C}$), sulfid CaS má vysokú teplotu tavenia (nad 2000°C), preto jeho zachytenie v troskovom systéme medzipanvy bude závisieť viac od povrchového napätia trosky ako od jej viskozity,
 - i) so zvyšovaním obsahu SiO_2 v krycej troske sa bude rovnovážne zloženie CaS znižovať a v dôsledku toho budú stabilnejšie sulfidy FeS a MnS, t.j. kyslé troskové systémy neumožnia vznik CaS a jeho zachytenie,
 - j) so zvyšovaním obsahu C v krycej troske sa bude znižovať množstvo vtrúsenín na báze TiN a naopak sa bude zvyšovať množstvo vtrúsenín na báze TiC, čo má priamy súvis s chemickou reakciou vzniku karbidov.
10. Na základe termodynamických simulácií boli vytvorené trendy, ktoré špecifikujú vznik, stabilitu a odstránenie inklúzií v procese plynulého odlievania v medzipanve.
11. V poslednej etape projektu (r. 2026) budú kvantifikované optimálne podmienky rafinačného procesu v medzipanve (napr. minimálne obsahy nežiadúcich prímiesí) a na základe konkrétnych troskových systémov v medzipanve budú modelované konkrétne množstvá odstránených inklúzií.