

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

izv. prof. dr. sc. Zoran Glavaš
doc. dr. sc. Anita Štrkalj

SEKUNDARNA METALURGIJA I KONTINUIRANO LIJEVANJE

Sisak, 2015.

SADRŽAJ

1. SEKUNDARNA METALURGIJA ČELIKA	1
1.1 Uvod	1
1.2 Postupci sekundarne metalurgije	2
1.3 Osnove termodinamike	9
1.3.1 Zakoni termodinamike	10
1.3.1.1 Prvi zakon termodinamike	10
1.3.1.2 Entalpija	11
1.3.1.3 Toplinski kapacitet	11
1.3.1.4 Entalpija reakcije	12
1.3.1.5 Drugi zakon termodinamike	12
1.3.1.6 Entropija	13
1.3.1.7 Treći zakon termodinamike	13
1.3.2 Kemijska ravnoteža	14
1.3.2.1 Gibbsova slobodna energija i kriterij ravnoteže	14
1.3.2.2 Aktivitet i konstanta ravnoteže	14
1.3.3 Promjena standardne slobodne energije za oksidne sustave	16
1.3.4 Odnos aktiviteta i koncentracije u koncentriranim otopinama	18
1.3.5 Odnos aktiviteta i koncentracije u razrijeđenim otopinama	20
1.3.6 Konstanta ravnoteže reakcije	22
1.3.7 Struktura i fizikalno-kemijska svojstva rastaljenih troski	23
1.3.8 Bazicitet i kapaciteti troske	27

1.4	Ispust čelika iz peći	28
1.4.1	Reakcije koje se odvijaju tijekom ispusta čelika iz peći	28
1.4.2	Utjecaj troske iz peći na kvalitetu čelika u loncu	29
1.4.3	Promjena temperature čelika tijekom ispusta iz peći	30
1.5	Lonac	31
1.5.1	Vatrostalna obloga lonca	31
1.5.2	Miješanje tekućeg čelika u loncu	37
1.5.3	Zagrijavanje čelika u loncu	39
1.5.4	Kontrola toka čelika iz lonca tijekom lijevanja	42
1.6	Dezoksidacija tekućeg čelika	45
1.6.1	Termodinamika dezoksidacije tekućeg čelika	45
1.6.1.1	Termodinamika jednostavne dezoksidacije	48
1.6.1.2	Termodinamika kompleksne dezoksidacije	51
1.6.2	Kinetika dezoksidacije tekućeg čelika	54
1.6.2.1	Kinetika reakcije dezoksidacije	54
1.6.2.2	Kinetika uklanjanja produkta dezoksidacije iz tekućeg čelika	55
1.7	Otplinjavanje i odugljičenje tekućeg čelika u vakuumu	58
1.7.1	Termodinamika reakcija tijekom otplinjavanja i odugljičenja	60
1.7.2	Tok fluida i miješanje tijekom otplinjavanja i odugljičenja	63
1.7.3	Kinetika reakcija otplinjavanja i odugljičenja	65
1.7.4	Odugljičenje u procesu proizvodnje čelika s vrlo niskim udjelom ugljika i nehrđajućih čelika	65
1.7.4.1	Proizvodnja čelika s vrlo niskim udjelom ugljika RH-OB postupkom	66

1.7.4.2	Termodinamika odugljičenja taline čelika s visokim udjelom kroma	68
1.7.4.3	Proizvodnja nehrđajućih čelika AOD postupkom	70
1.8	Odsumporavanje čelika u sekundarnoj metalurgiji	71
1.8.1	Termodinamika odsumporavanja	72
1.8.2	Odsumporavanje sintetskom troskom na površini čelika	77
1.8.3	Odsumporavanje praškastim sredstvima	78
1.9	Kontrola fosfora u sekundarnoj metalurgiji	83
1.10	Legiranje čelika	85
1.11	Nemetalni uključci i čistoća čelika	86
1.11.1	Porijeklo uključaka u čeliku	86
1.11.2	Utjecaj uključaka na mehanička svojstva čelika	88
1.11.3	Metode za detekciju uključaka i procjenu čistoće čelika	90
1.11.3.1	Direktne metode	90
1.11.3.2	Indirektne metode	93
1.11.4	Mjere za poboljšanje čistoće čelika tijekom sekundarne metalurgije	93
1.11.5	Modifikacija uključaka	94
2. KONTINUIRANO LIJEVANJE ČELIKA		100
2.1	Uvod	100
2.2	Tipovi uređaja za kontinuirano lijevanje čelika	101
2.3	Osnovi dijelovi uređaja za kontinuirano lijevanje čelika i tijek postupka kontinuiranog lijevanja	103

2.4	Struktura kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda	111
2.4.1	Skrućivanje kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda	111
2.4.2	Segregacije u kontinuirano lijevanim čeličnim poluproizvodima	117
2.4.3	Analiza makrostrukture kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda	122
2.4.4	Analiza mikrostrukture kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda	123
2.5	Razdjelnik	124
2.5.1	Konstrukcija razdjelnika	125
2.5.2	Vatrostalna obloga razdjelnika	127
2.5.3	Detekcija troske iz lonca	130
2.5.4	Zaštita mlaza čelika od lonca do razdjelnika	130
2.5.5	Zaštita taline čelika u razdjelniku	131
2.5.6	Kontrola toka taline iz razdjelnika prema kokili	134
2.5.7	Izljevnici u podu razdjelnika i uranjajući izljevnici	137
2.5.8	Komponente za promjenu toka taline u razdjelniku	139
2.5.9	Filtri u razdjelniku	144
2.5.10	Kontrola temperature taline u razdjelniku	145
2.5.11	Nestacionarno stanje u razdjelniku	147
2.5.12	Začepljenje izljevnika	150
2.6	Kokila i primarno hlađenje	155
2.6.1	Osnovne karakteristike	155
2.6.2	Prijenos topline u kokili	157
2.6.2.1	Prijenos topline kroz sloj livnog praha	158
2.6.2.2	Prijenos topline kroz zazor između žile i kristalizatora	160

2.6.2.3	Prijenos topline kroz stjenku kristalizatora	161
2.6.2.4	Gustoća toplinskog toka u kokili	162
2.6.3	Rast krute kore	166
2.6.4	Kristalizator	169
2.6.5	Kontrola nivoa taline čelika u kristalizatoru	175
2.6.6	Tok taline čelika u kristalizatoru	176
2.6.7	Livni prah	179
2.6.7.1	Tipovi livnog praha	180
2.6.7.2	Svojstva livnog praha	181
2.6.7.3	Potrošnja livnog praha	184
2.6.7.4	Brzina taljenja livnog praha	185
2.6.7.5	Podmazivanje	186
2.6.8	Ulja	187
2.6.9	Oscilacija kokile i oscilacijske linije	188
2.6.10	Prodor i sprječavanje njegovog nastanka	194
2.7	Sekundarno hlađenje	199
2.7.1	Osnovne karakteristike	199
2.7.2	Prijenos topline u zoni sekundarnog hlađenja	201
2.7.2.1	Hlađenje prskanjem vode po površini žile	201
2.7.2.1.1	Prijenos topline pri upotrebi sapnica koje raspršuju samo vodu	202
2.7.2.1.2	Prijenos topline pri upotrebi sapnica koje raspršuju smjesu vode i zraka	203
2.7.2.2	Prijenos topline zračenjem	204
2.7.2.3	Hlađenje žile u kontaktu s valjkom	204

2.7.3	Utjecaj sekundarnog hlađenja i brzine lijevanja na metaluršku duljinu	205
2.7.4	Kontrola sekundarnog hlađenja	207
2.8	Elektromagnetski sustavi za kontinuirano lijevanje	211
2.8.1	Elektromagnetski mješači na uređajima za lijevanje gredica i blumova	211
2.8.1.1	Elektromagnetski mješač u kokili	213
2.8.1.2	Elektromagnetski mješač u zoni sekundarnog hlađenja	214
2.8.1.3	Elektromagnetski mješač u zoni završnog skrućivanja žile	214
2.8.2	Elektromagnetska oprema na uređajima za lijevanje slabova	214
2.8.2.1	Elektromagnetska kočnica	215
2.8.2.2	Elektromagnetski mješač u kokili	217
2.8.2.3	Elektromagnetski mješači izvan kokile	219
2.9	Greške na površini i unutar kontinuirano lijevanih poluproizvoda	220
2.9.1	Pukotine	220
2.9.1.1	Svojstva čelika na povišenim temperaturama	220
2.9.1.2	Naprezanja u žili	224
2.9.1.2.1	Toplinska naprezanja	224
2.9.1.2.2	Mehanička naprezanja	226
2.9.1.3	Vanjske pukotine	226
2.9.1.3.1	Uzdužne pukotine na stranicama	227
2.9.1.3.2	Uzdužne pukotine na kutovima i u blizini kutova	229
2.9.1.3.3	Poprečne pukotine na stranicama	231
2.9.1.3.4	Poprečne pukotine u kutovima	233
2.9.1.3.5	Zvezdaste (mrežaste) pukotine	233

2.9.1.4	Unutarnje pukotine	234
2.9.1.4.1	Pukotine na polovini udaljenosti od površine do centra	234
2.9.1.4.2	Pukotine na trećini udaljenosti od površine do centra	236
2.9.1.4.3	Centralne pukotine	236
2.9.1.4.4	Dijagonalne pukotine	237
2.9.1.4.5	Pukotine nastale tijekom savijanja/izravnavanja žile	237
2.9.1.4.6	Pukotine nastale gnječenjem žile potpornim valjcima	238
2.9.2	Greške zbog zahvaćanja livnog praha i plinova	239
2.9.3	Uleknuća na površini	243
2.9.4	Centralne segregacije	244
2.9.5	Centralna poroznost	245
2.9.6	Plinska poroznost	246
2.10	Automatizacija i kontrola rada uređaja za kontinuirano lijevanje	246
3.	LITERATURA	247

1. SEKUNDARNA METALURGIJA ČELIKA

1.1 Uvod

Način na koji se čelik proizvodio prije 1950. godine znatno se razlikuje od današnjeg. Obrada čelika u loncu, nakon proizvodnje u Siemens-Martinovim pećima, kisikovim konvertorima ili elektrolučnim pećima, bila je ograničena samo na dezoksidaciju te naugljčenje i manji dodatak legura po potrebi. Međutim, s vremenom su se povećali zahtjevi na kvalitetu čelika i konzistentnost njegovih svojstava, što nije bilo moguće ostvariti u navedenim agregatima za proizvodnju čelika. Zbog toga su razvijeni različiti postupci obrade tekućeg čelika u loncu, a poznati su pod nazivom sekundarna metalurgija čelika [1 – 3]. Ti postupci omogućuju homogenizaciju kemijskog sastava čelika u loncu, točan dodatak legiranih elemenata, uklanjanje vodika, dušika, sumpora i ugljika iz čelika, podešavanje temperature čelika, smanjenje udjela nemetalnih čestica u čeliku, postizanje konzistentnih svojstava čelika od taline do taline, povećanje produktivnosti, kontrolu troske i kontrolu oblika nemetalnih čestica u čeliku [3].

U suvremenim čeličanama prisutan je barem jedan postupak sekundarne metalurgije. Uvođenje kontinuiranog lijevanja čelika, koje zahtjeva znatno strožiju kvalitetu tekućeg čelika, dodatni je razlog razvoja postupaka sekundarne metalurgije. Zbog toga se danas u kisikovim konvertorima provodi samo odugljčenje i odfosforavanje sirovog željeza, a u elektrolučnoj peći se tali čelični otpad te provodi odugljčenje i odfosforavanje. Taj dio proizvodnje čelika naziva se primarna metalurgija. Obzirom da se samo dio procesa proizvodnje čelika odvija u konvertoru ili elektrolučnoj peći, uvođenjem sekundarne metalurgije povećava se produktivnost navedenih agregata. Nakon što su provedene navedene radnje u konvertoru ili elektrolučnoj peći, talina se iz konvertora ili elektrolučne peći bez troske ispušta u lonac. U lonac se dodaju dezoksidanti, sintetska troska i određena količina ferolegura. Dezoksidanti se dodaju radi smanjenja udjela kisika u čeliku. Sintetska troska se dodaje radi formiranja reduktivne troske u loncu potrebne za odsumporavanje i bolje iskorištenje naknadno dodanih legura tijekom sekundarne metalurgije. Dodatkom određene količine ferolegura u lonac provodi se predlegiranje, a završno legiranje u cilju postizanja propisanih udjela pojedinih elemenata u čeliku provodi se tijekom sekundarne metalurgije.

Sumpor, fosfor, kisik, vodik i dušik su štetne nečistoće u čeliku. Zaposjedaju intersticijska mjesta u kristalnoj rešetci željeza, zbog čega su poznati kao intersticijski elementi [1]. Ti elementi negativno utječu na duktilnost, čvrstoću i korozijsku otpornost čelika. Pored toga, kisik i sumpor sastavni su dio nemetalnih čestica u čeliku, poznatih pod nazivom nemetalni uključci. Te čestice također štetno djeluju na svojstva čelika i treba ih ukloniti u što većoj mjeri. Poželjno je modificirati njihov oblik i kemijski sastav, tako da budu manje štetni. Ugljik također zauzima intersticijska mjesta u kristalnoj rešetci željeza. Za razliku od prethodno navedenih elemenata, ne smatra se štetnom primjesom i prisutan je u čelicima u udjelu koji ovisi o vrsti čelika koji se proizvodi. Međutim, u pojedinim kvalitetama čelika, kao što su čelici za proizvodnju tankih limova za automobilsku industriju zahtjeva se što je moguće niži udio ugljika (< 30 ppm) [1]. Pored toga, u takvim čelicima udio dušika mora biti < 15 ppm, udio sumpora < 10 ppm, udio fosfora < 15 ppm i udio vodika < 2 ppm [1]. Isto tako udio uključaka mora biti znatno niži nego u uobičajenim kvalitetama čelika. Sekundarna metalurgija omogućuje ispunjenje navedenih zahtjeva.

Povijesno gledano, Perrinov proces obrade čelika sintetskom troskom, koji je otkriven 1933. godine, preteča je moderne sekundarne metalurgije čelika [1]. Postupci otplinjavanja čelika u vakuumu (engl. *Vacuum Degassing-VD*) počeli su se primjenjivati u periodu između 1950. i 1960. godine. Početni cilj je bio smanjenje udjela vodika u čeliku da bi se spriječilo

stvaranje pukotina u velikim ingotima za kovanje. Kasnije, ti su se postupci počeli primjenjivati za smanjenje udjela dušika i kisika u čeliku. Nakon toga, uvedeno je propuhivanje čelika u loncu s inertnim plinom (Ar) kroz porozni čep postavljen u podu lonca (engl. *Inert Gas Purging – IGP*). Primarna svrha je bilo miješanje čelika u loncu i s tim povezana homogenizacija temperature i kemijskog sastava čelika. Pored toga, propuhivanje inertnim plinom omogućilo je brže isplivavanje nemetalnih čestica, tj. uključaka iz tekućeg čelika. Ustanovljeno je da se u nehrđajućim čelicima može postići vrlo nizak udio ugljika ako se upuhuje kisik pod vakuumom ili zajedno s argonom. To je rezultiralo razvojem postupka odugljičenja u vakuumu uz primjenu kisika (engl. *Vacuum-Oxygen Decarburization - VOD*) i postupka odugljičenja pomoću argona i kisika (engl. *Argon-Oxygen Decarburization - AOD*).

Obrada tekućeg čelika sintetskom troskom i injektiranje praškastih tvari u čelik u loncu počeli su se primjenjivati u kasnim 60-tim i ranim 70-tim godinama prošlog stoljeća [1]. Cilj je bio postići vrlo nizak udio sumpora u pojedinim kvalitetama čelika. To je rezultiralo razvojem metalurgije injektiranja (engl. *Injection Metallurgy – IM*). Ustanovljeno je da injektiranje praškastih sredstava na osnovi kalcija, kao što je Ca-Si, može spriječiti začepljenje izljevnik sa Al_2O_3 uključcima tijekom kontinuiranog lijevanja. Pri tome dolazi do modifikacije uključaka, što je od krucijalne važnosti u procesu kontinuiranog lijevanja čelika, ali i za postizanje poboljšanih svojstava.

U procesu proizvodnje čelika bez primjene postupaka sekundarne metalurgije, može se očekivati da će temperatura čelika od peći do kokile pasti za 20 do 40 °C [1]. Tijekom sekundarne metalurgije javit će se dodatni pad temperature za 30 do 50 °C. Prema tome, poželjno je imati opremu koja omogućuje zagrijavanje i prilagodbu temperature čelika. Zbog toga je razvijen postupak otplinjavanja čelika u vakuumu uz elektrolučno zagrijavanje (engl. *Vacuum Arc Degasser – VAD*) i postupak obrade čelika u loncu pod atmosferskim tlakom uz elektrolučno zagrijavanje, tzv. lonac-peć (engl. *Ladle Furnace - LF*).

1.2 Postupci sekundarne metalurgije

Postupci sekundarne metalurgije mogu se svrstati u dvije kategorije [3, 4]:

- postupci sekundarne metalurgije uz primjenu vakuuma,
- postupci sekundarne metalurgije bez primjene vakuuma.

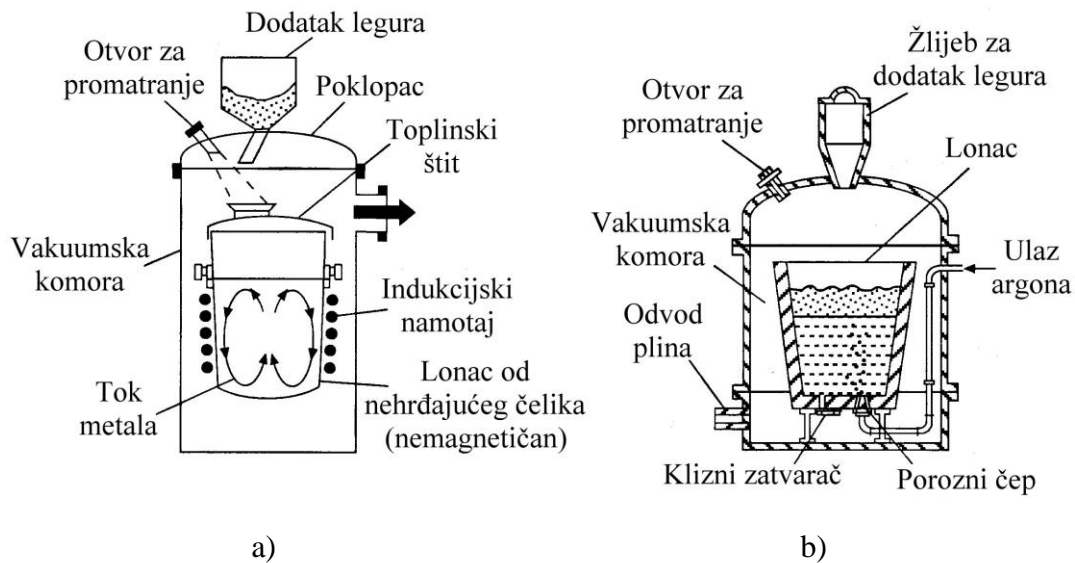
U praksi postoji veći broj postupaka sekundarne metalurgije, te njihovih varijanti. U nastavku su prikazane osnovne karakteristike najčešće upotrebljivanih postupaka.

Postupci obrade čelika u vakuumu mogu se podijeliti u tri kategorije [1, 4, 5]:

- postupci vakuumiranja lonca (VD, VD-OB, VAD, VOD postupak),
- postupci vakuumiranja mlaza (više se ne primjenjuju),
- postupci recirkulacijskog vakuumiranja (RH, RH-OB, RH-KTB postupak).

VD postupak (engl. *Vacuum Degassing – VD*) je osnovni postupak za obradu čelika u vakuumu. Prvenstveno je namijenjen za uklanjanje plinova (prije svega vodika) iz čelika. Lonac s tekućim čelikom smješta se u vakuumsku komoru u kojoj se tlak spušta na ~ 133,3 Pa (~1 torr). Miješanje čelika u loncu provodi se pomoću inertnog plina (Ar) koji se upuhuje kroz porozni čep u dnu lonca ili se primjenjuje elektromagnetsko miješanje (slika 1.1).

Miješanjem se poboljšava otplinjavanje, ali i odsumporavanje jer dolazi do miješanja čelika i troske.



Slika 1.1. VD postupak (vakuumiranje lonca): a) elektromagnetsko miješanje taline u loncu, b) miješanje inertnim plinom (Ar) [2]

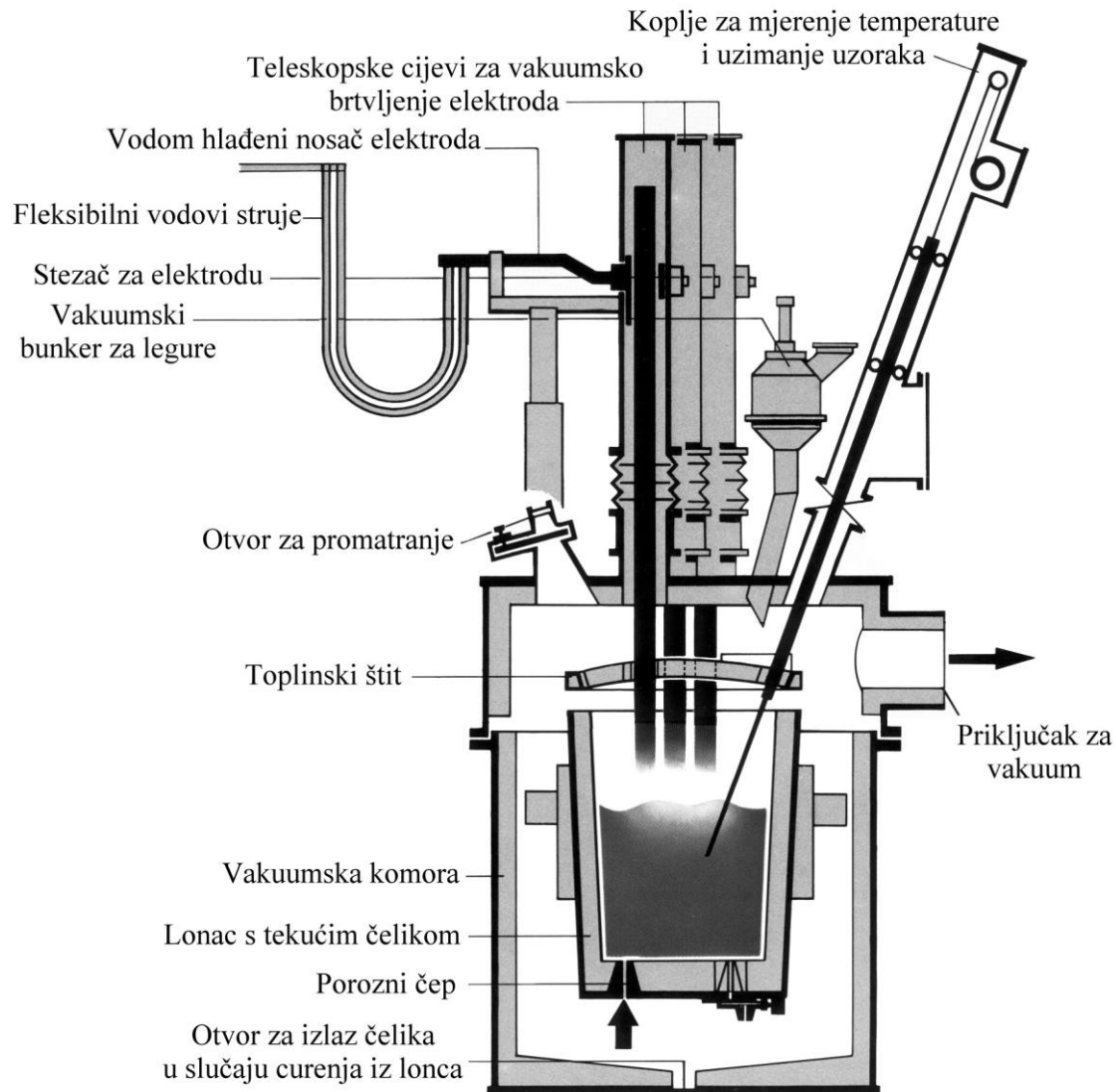
U **VD-OB postupku** (engl. *Vacuum Degassing-Oxygen Blowing*) čelik se obrađuje pod vakuumom uz mogućnost upuhivanja kisika pomoću koplja postavljenog odozgo kroz poklopac. Kisik se upuhuje da bi se provelo odugljičenje taline i omogućilo kemijsko zagrijavanje taline zbog reakcije s dodanim aluminijem.

Tijekom sekundarne metalurgije čelika dolazi do pada temperature taline. Kontrola temperature je vrlo važna za lijevanje čelika. Prema tome, poželjno je da se čelik može zagrijati tijekom obrade postupcima sekundarne metalurgije. Zbog toga je u sklopu postupaka sekundarne metalurgije koji se odvijaju pod vakuumom razvijen **VAD postupak** (engl. *Vacuum Arc Degassing*), a shematski je prikazan na slici 1.2. Primjenjuje se elektrolučno zagrijavanje čelika u loncu pomoću tri grafitne elektrode, kao i na elektrolučnoj peći. Zagrijavanje, otplinjavanje, korekcija troske i dodatak legura provode se bez prekida vakuuma.

Nehrđajući čelici sadrže visok udio kroma. Zbog toga se talina čelika mora legirati s FeCr. Kvaliteta FeCr s visokim udjelom ugljika je jeftiniji izvor kroma od FeCr s niskim udjelom ugljika. Međutim, primjenom FeCr s visokim udjelom ugljika značajno se povećava udio ugljika u talini čelika (na ~ 1 %). Tijekom daljnje obrade udio ugljika mora se sniziti na < 0,03 %. Upuhivanjem kisika uz visoku temperaturu promovira se odvijanje reakcije ugljika s kisikom prije reakcije kisika s kromom. Upotreba vakuuma dodatno pomaže, zbog čega je za proizvodnju nehrđajućih čelika razvijen **VOD postupak** (engl. *Vacuum-Oxygen Decarburization*).

Tijekom obrade čelika u vakuumu, tlak u vakuumskoj komori je vrlo nizak (~ 133,3 Pa, tj. 1 torr), što omogućuje efikasno otplinjavanje. S druge strane, tijekom otplinjavanja taline propuhivanjem s argonom, tlak iznad taline zapravo odgovara atmosferskom tlaku. Čak i tada je otplinjavanje efikasno, jer su parcijalni tlakovi H₂, N₂ i CO u Ar zapravo jednaki nuli. Prema tome, u principu je moguće otplinjavanje taline propuhivanjem s Ar bez upotrebe vakuuma. Međutim, potrošnja i trošak argona bi u tom slučaju bili visoki i proces bi dugo trajao. Zbog toga se ne prakticira za uobičajene čelike. Međutim, odugljičenje talina

nehrđajućih čelika pomoću argona i kisika je popularno (**AOD postupak** – engl. *Argon-Oxygen Decarburization*), o čemu će biti više govora kasnije.



Slika 1.2. Shematski prikaz VAD postupka [1]

Osim otplinjavanja, modernim postupcima obrade u vakuumu može se provesti odsumporavanje, odugličenje, zagrijavanje taline, legiranje i homogenizacija i pri tome postići veća čistoća čelika i modifikacija uključaka. Prilagodba postupka obrade u vakuumu za proizvodnju čelika s vrlo niskim udjelom ugljika je važan smjer razvoja.

Potrebno je istaknuti da sve navedene funkcije nisu jednako važne, odnosno da svaka čeličana treba odrediti prioritete ovisno o svojim ciljevima. To diktira izbor postupka, potrebnu opremu i način rada.

Vrijeme obrade čelika u vakuumu mora biti usklađeno s radom ostalih agregata kako bi se na uređaju za lijevanje mogla lijevati talina na talinu bez prekida (sekventno lijevanje). Preduvjet za brz rad uređaja za vakuumiranje je visok kapacitet vakuum pumpi.

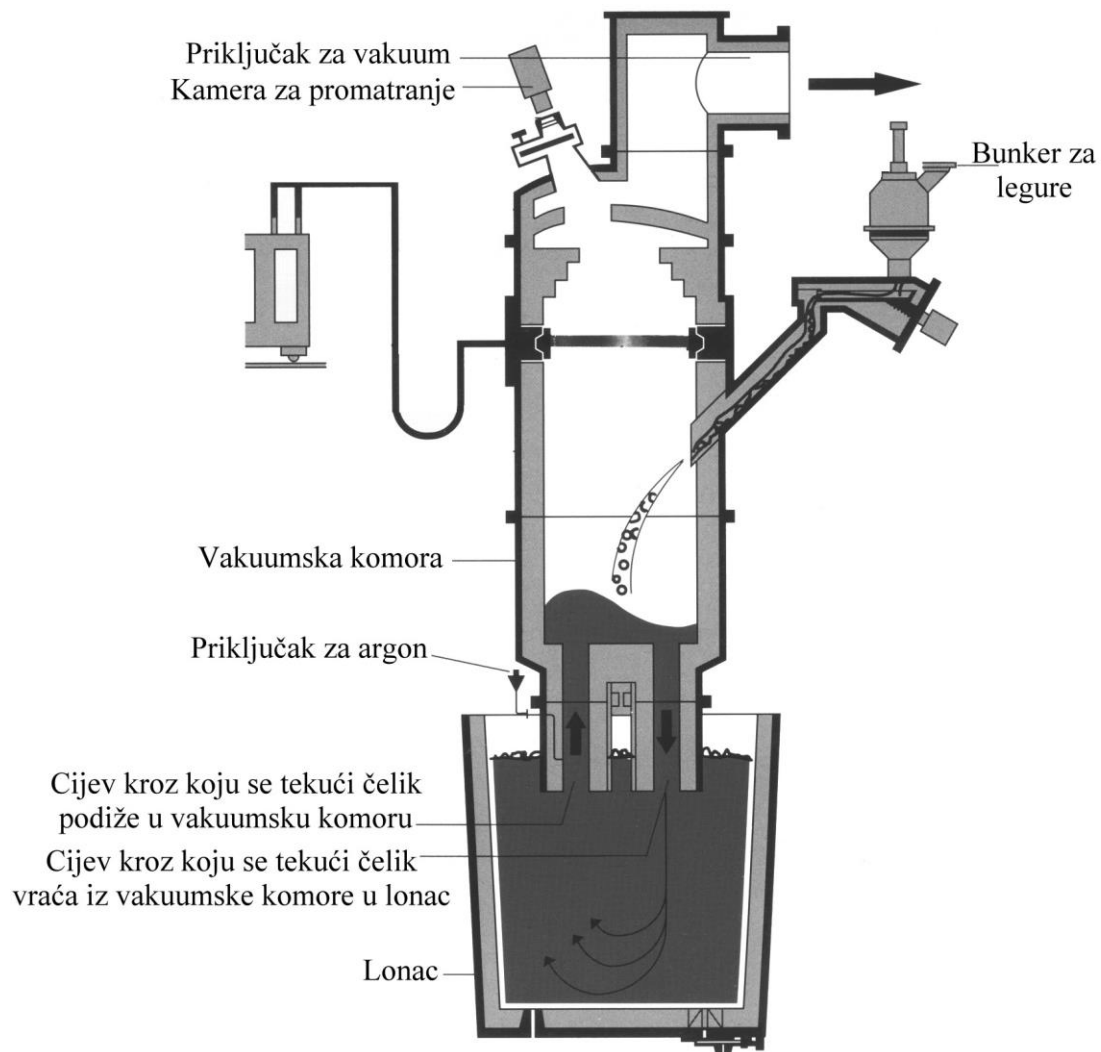
Injektiranjem argona u talinu čelika kroz porozni čep ugrađen u dno lonca potpomaže se homogenizacija, prijenos mase i uklanjanje uključaka. Pri tome izvedba i smještaj poroznog čepa ima značajnu ulogu na ostvarene rezultate. Na pojedinim postrojenjima primjenjuje se upuhivanje praškastih reagensa s plinom radi poboljšanja odsumporavanja.

U ranijim uređajima za vakuumiranje jedan od ciljeva je bila dezoksidacija ugljikom. Danas se ona provodi dodatkom dezoksidanata, kao što su aluminij i FeSi, i to u lonac prije otplinjavanja ili tijekom obrade čelika u vakuumu. Reakcija ugljika s kisikom tijekom vakuumiranja promovira se ako se želi postići visoko odugličenje čelika, povećati intenzitet uklanjanja dušika i vodika ili za oboje.

Troska iz elektrolučne peći ili konvertora predstavlja problem tijekom sekundarne metalurgije čelika. Takvu trosku treba modificirati dodatkom dezoksidanata i CaO da bi se postigli definirani ciljevi tijekom sekundarne metalurgije čelika.

Čestu primjenu za otplinjavanje ima RH postupak (*Ruhrstahl Heraus*) i njegove varijante, kao što su RH-OB postupak (engl. *Ruhrstahl Heraus-Oxygen Blowing*) i RH-KTB postupak (engl. *Ruhrstahl Heraus-Kawasaki Top Blowing*). Ti postupci spadaju u kategoriju recirkulacijskih postupaka otplinjavanja.

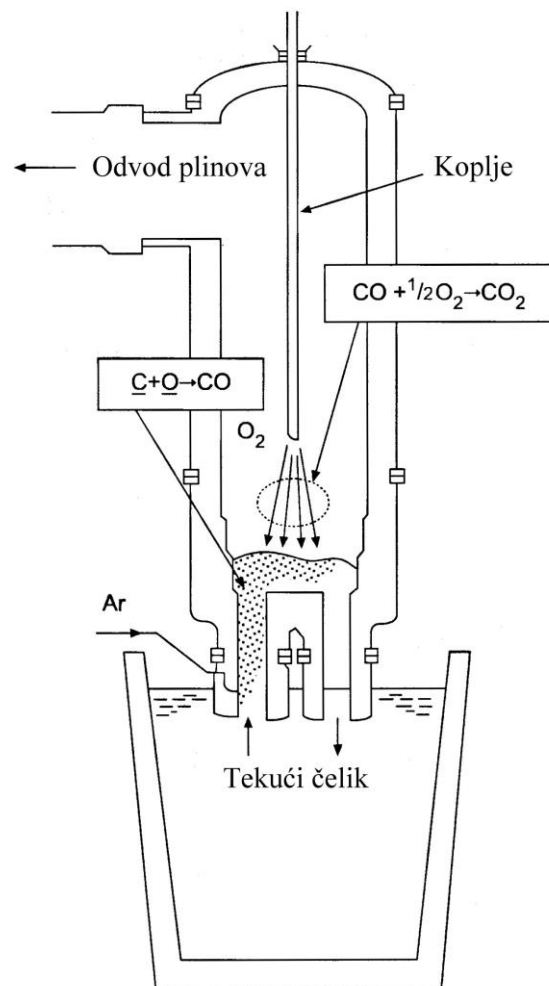
RH postupak shematski je prikazan na slici 1.3. Tekući čelik se nalazi u loncu. Vakuumska komora u donjem dijelu ima dvije cijevi koje su uronjene u talinu čelika u loncu. Argon se injektira u jednu od cijevi. Mjhuri argona imaju pumpajući učinak (snižavaju gustoću čelika), zbog čega se talina čelika iz lonca pod djelovanjem vakuuma podiže u vakuumsku komoru gdje se raspršuje u kapljice i otplinjava, a potom preko druge cijevi vraća u lonac [1 - 3]. Na taj način se uspostavlja cirkulacija taline.



Slika 1.3. Shematski prikaz RH postupka [1]

Cijela vakuumska komora je obzidana vatrootalnim materijalom koji se predgrijava na temperaturu od 1450 do 1500 °C [3]. Postoji mogućnost injektiranja argona kroz porozni čep u dnu lonca, zagrijavanja čelika, dodatka legura, uzorkovanja čelika i promatranja procesa u vakuumskoj komori. Za razliku od postupaka vakuumiranja lonca, kod RH postupka ne dolazi do miješanja čelika i troske u loncu, što znači da troska u loncu ne sudjeluje u metalurškim reakcijama.

Upuhivanjem kisika uz primjenu vakuuma danas se proizvode čelici sa vrlo niskim udjelom ugljika (< 30 ppm) (engl. *Ultra-Low carbon Steel – ULC*). Primjer je **RH-OB postupak** kod kojeg se kisik uvodi u vakuumsku komoru kroz sapnice postavljene na bočnoj strani vakuumske komore. S druge strane, kod **RH-KTB postupka** kisik se uvodi u vakuumsku komoru pomoću koplja postavljenog kroz vrh vakuumske komore (slika 1.4). Kod ovih postupaka generira se dodatna toplina zbog oksidacije CO u CO₂ pomoću upuhanog kisika (naknadno izgaranje). Temperatura taline se može povećati i kemijskim zagrijavanjem, odnosno egzotermnom reakcijom kisika s dodanim aluminijem. Kroz koplje u RH-KTB postupku mogu se injektirati praškasta sredstva za odsumporavanje [3].

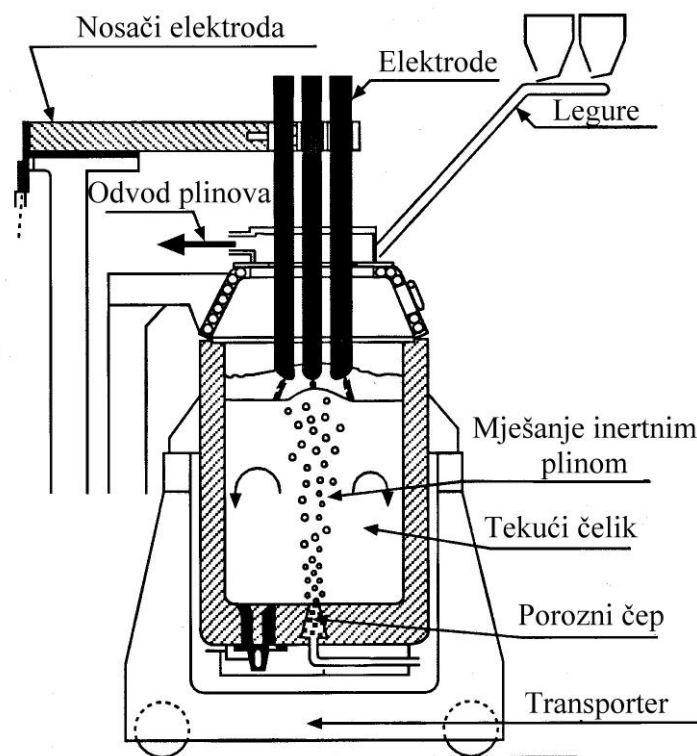


Slika 1.4. Shematski prikaz RH-KTB postupka [2]

Jedan od ciljeva obrade čelika RH ili RH-OB (KTB) postupkom je sniženje udjela kisika otopljenog u čeliku dezoksidacijom s ugljikom prije dodatka aluminija da bi se čelik potpuno umirio. Dezoksidacijom s ugljikom postiže se značajna ušteda obzirom da se smanjuje potreban dodatak aluminija.

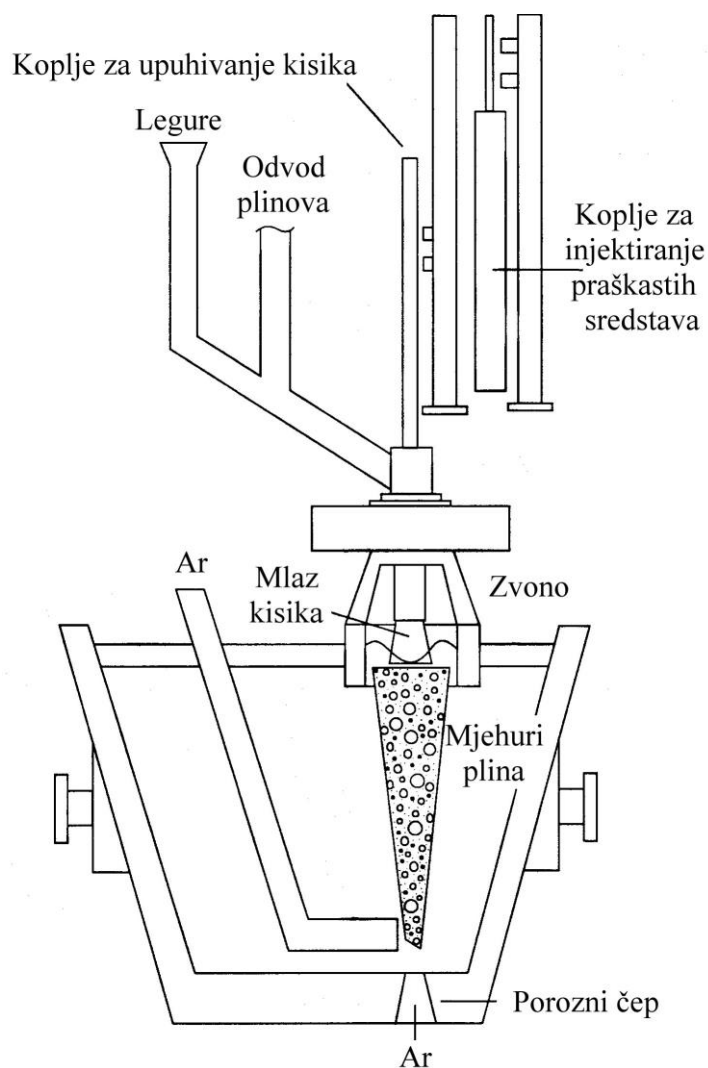
Odabir postupka otplinjavanja ovisi o kvaliteti čelika koji se proizvodi, odnosno ciljevima koji se žele postići. Ako se većinom proizvode čelici koji moraju imati vrlo nizak udio ugljika, preferira se upotreba RH postupka i neke od njegovih varijanti [2]. Npr. udio ugljika od 25 ppm može se postići primjenom RH-OB (KTB) postupka u prihvatljivom vremenu, dok se postupcima vakuumiranja lonca, tj. primjenom VOD postupka tako nizak udio ugljika ne može postići za isto vrijeme. Postupci vakuumiranja lonca i postupci recirkulacijskog vakuumiranja jednako su efikasni za uklanjanje vodika i dušika iz čelika [2].

Lonac-peć (engl. *Ladle Furnace – LF*) je najčešće upotrebljavana oprema (ili postupak) u sekundarnoj metalurgiji čelika (slika 1.5). Obrada čelika na lonac-peći provodi se pri atmosferskom tlaku. Nakon ispusta iz peći, lonac s tekućim čelikom smješta se na transporter i potom postavlja pod vodom hladni svod kroz koji prolaze tri elektrode radi zagrijavanja taline. Radi homogenizacije temperature i kemijskog sastava čelika, intenzifikacije kemijskih reakcija između čelika i troske te uklanjanja nemetalnih uključaka, talina u loncu miješa se inertnim plinom (argonom) koji se uvodi kroz porozni čep postavljen u pod lonca. U lonac-peći provodi se odsumporavanje, legiranje, dezoksidacija i modifikacija uključaka. Ferolegure i troskotvorne komponente dopremaju se iz bunkera preko transportera do lonac-peći i ubacuju u lonac kroz svod. Lonac-peć često se kombinira s VD postupkom.



Slika 1.5. Shematski prikaz lonac-peći [2]

Pored postupaka sekundarne metalurgije koji upotrebljavaju elektrolučno zagrijavanje taline u loncu, razvijeni su postupci sekundarne metalurgije kod kojih se primjenjuje kemijsko zagrijavanje. Najpoznatiji postupak iz te skupine je **CAS-OB postupak** (engl. *Composition Adjustment by Sealed Argon Bubbling with Oxygen Blowing*). Postupak je shematski prikazan na slici 1.6, a provodi se pri atmosferskom tlaku.



Slika 1.6. Shematski prikaz CAS-OB postupka [2]

Glavna karakteristika tog postupka je postojanje vatrostalnim materijalom obzidanog zvona ispod kojeg se dodaju legure u talinu, što omogućuje vrlo precizno legiranje taline. Lonac je postavljen tako da se zvono nalazi iznad poroznog čepa kroz koji se upuhuje inertni plin (argon) radi miješanja. Prije uranjanja zvona u talinu, protok argona se povećava tako da se na površini dobije područje bez troske u koje se uranja zvono [3]. Nakon toga se protok argona smanjuje. Na taj način je površina čelika koja se miješa ograničena na područje ispod zvona. Ako je potrebno dodatno miješanje s argonom, primjenjuje se specijalno konstruirano koplje koje se odozgo uvodi u talinu. Zagrijavanje taline u loncu provodi se injektiranjem kisika kroz koplje koje se uvodi odozgo uz dodatak aluminijsa. Dodatak 1 kg Al/t čelika povećava temperaturu taline za 30 °C [1]. Slična učinak ima i silicij. Međutim, dodatkom silicija nastaje SiO_2 koji je agresivniji prema vatrostalnoj oblozi od Al_2O_3 , koji nastaje kada se dodaje aluminij [3]. Brzina zagrijavanja niskougljičnih čelika iznosi ~ 10 °C/min [2]. Potrošnja aluminijsa iznosi 0,03 kg/t°C [3]. Kroz otvor u koji se uvodi koplje za upuhivanje kisika može se postaviti koplje za upuhivanje praškastih sredstava za odsumporavanje taline.

U tablici 1.1 prikazane su mogućnosti različitih postupaka sekundarne metalurgije. Treba imati na umu da su pojedina postrojenja za sekundarnu metalurgiju zapravo kombinacija nekoliko postupaka. Npr. pojedini suvremeni uređaji za otplinjavanje pod

vakuomom imaju mogućnost upuhivanja kisika i injektiranja praškastih sredstava. Prema tome, na takvim postrojenjima moguće je provesti odsumporavanje i odugljičenje.

Tablica 1.1. Mogućnosti najčešće upotrebljanih postupka sekundarne metalurgije [1, 3]

	Postupak				
	VD	VOD	VAD	RH	LF
Odsumporavanje	Neznatno	Neznatno	Da	Ne	Da
Dezoksidacija	Da	Da	Da	Da	Da
Odugljičenje	Neznatno	Da	Ne	Da	Ne
Uklanjanje dušika	Da	Da	Da	Neznatno	Ne
Uklanjanje vodika	Da	Da	Da	Da	Ne
Zagrijavanje	Ne	Da*	Da	Ne	Da
Legiranje	Neznatno	Da	Da	Da	Da
Homogenizacija	Da	Da	Da	Da	Da
Uklanjanje uključaka	Da	Da	Da	Da	Da
Modifikacija uključaka	Ne	Ne	Da	Ne	Da

* - kemijsko zagrijavanje

U konvertorskim čeličanama najčešće se upotrebljava RH postupak i njegove varijante, premda su ti postupci manje fleksibilni od postupaka vakuumiranja lonca [3]. Međutim, za brzi rad konvertora s kratkim vremenom od ispusta do ispusta, postupci recirkulacijskog vakuumiranja imaju prednost zbog kratkog vremena obrade, brzog odugljičenja do niskih udjela ugljika i visokog iskorištenja legura uz postizanje kemijskog sastava u uskim granicama. To su značajne karakteristike za kvalitete čelika koje se proizvode u konvertorskim čeličanama, posebno u slučaju svih vrsta čelika za duboko izvlačenje i niskolegiranih čelika za limove i trake.

U čeličanama koje su opremljene elektroćučnim pećima preferira se upotreba postupaka vakuumiranja lonca [3]. Proizvodni program uglavnom se sastoji od niskolegiranih, srednjelegiranih i visokolegiranih čelika za gređice i okruglice.

1.3 Osnove termodinamike

Metalurška termodinamika pripada polju kemijske termodinamike koja se primjenjuje za procjenu mogućnosti odvijanja kemijske reakcije. Također omogućuje kvantitativni izračun stanja ravnoteže sustava obzirom na sastav, temperaturu i tlak te određivanje toplinskih efekata reakcija i procesa. Zakoni termodinamike su egzaktni. Prema tome, izračuni zasnovani na njima u principu su točni i pouzdani. Postoji veći broj knjiga koje proučavaju osnove kemijske i metalurške termodinamike. U okviru ovog poglavlja dat je samo kratak pregled, s posebnim naglaskom na teme značajne za sekundarnu metalurgiju čelika.

Sve reakcije i procesi teže ka termodinamičkoj ravnoteži [1, 4]. Ako je dovoljno vremena na raspolaganju, tada je moguće dostizanje ravnoteže. Reakcije i procesi u proizvodnji čelika odvijaju se vrlo brzo zbog visokih temperatura. Kao rezultat toga, neki od njih približavaju se ravnoteži u vrlo kratkom vremenu. Primjeri za to u sekundarnoj metalurgiji čelika prikazani su u narednim poglavljima. Prema tome, za razumijevanje, kontrolu, izvedbu i razvoj metalurških procesa potrebno je dobro poznavati termodinamiku.

Razmatranja u okviru termodinamike zahtijevaju precizne definicije pojedinih pojmova [1, 4]. Npr. sustav je definiran kao bilo koji dio prostora odabran za razmatranje. Ostatak prostora izvan sustava poznat je kao okruženje. Otvoreni sustav izmjenjuje tvar i energiju s okruženjem, dok zatvoreni sustav izmjenjuje samo energiju. Izolirani sustav ne izmjenjuje ništa s okolišem. Stanje sustava u bilo kom trenutku je definirano specificiranjem svih varijabli stanja i svojstava, kao što su temperatura, tlak, volumen, površinska napetost, viskoznost itd. Kompletno navođenje svih svojstava stanja je nepotrebno, jer su mnoga od njih često međusobno ovisna.

Tlak (P), volumen (V) i temperatura (T) najčešće su varijable za opis stanja. Tlak, volumen i temperatura međusobno su povezane varijable. Npr. u slučaju idealnih plinova [1]:

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

gdje je P – tlak (Pa), V – volumen (m^3), n – broj molova u volumenu V , R – opća plinska konstanta ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$). Sa smanjenjem tlaka i povećanjem temperature plin će se po ponašanju približavati idealnom plinu [2].

Između tih varijabli, volumen je svojstvo koje ovisi o količini tvari koja se razmatra. S druge strane, tlak i temperatura ne ovise o masi. Varijabla, kao što je volumen, koja ovisi o količini tvari u sustavu, poznata je kao ekstenzivna varijabla. Varijable, kao što su temperatura, tlak itd., koje ne ovise o masi, poznate su kao intenzivne varijable. Stanje se može karakterizirati varijablama stanja samo kada je sustav u ravnoteži obzirom na te varijable.

Termodinamička ravnoteža je krajnje stabilno stanje sustava u koegzistenciji s okruženjem [1, 5]. Ona zahtijeva postizanje mehaničke, toplinske i kemijske ravnoteže. Mehanička interakcija sustava s okruženjem najčešće se odvija preko tlaka. Prema tome, mehanička ravnoteža zapravo predstavlja jednoličan tlak kroz sustav. Toplinska ravnoteža predstavlja jednoličnu temperaturu kroz sustav, dok kemijska ravnoteža znači jednoličan kemijski potencijal svih komponenti u sustavu. Kad se postigne kemijska ravnoteža, više ne postoji tendencija za daljnju reakciju.

Moguće je da sustav bude u ravnoteži obzirom na neke varijable, ali ne i s obzirom na ostale. To je poznato kao djelomična (parcijalna) ravnoteža.

1.3.1 Zakoni termodinamike

1.3.1.1 Prvi zakon termodinamike

Prvi zakon termodinamike zasniva se na očuvanju energije [1, 4, 6]. Kad postoji interakcija između sustava, porast energije jednog sustava jednak je gubitku energije drugog sustava. Npr. količina topline potrebna za razlaganje nekog spoja na elemente jednaka je toplini nastaloj kada se taj spoj formira iz tih elemenata.

Kad sustav čini određeni rad (w) prema okolišu, određena količina topline (q) apsorbira se u sustavu. Istraživanja su pokazala da u mnogim procesima apsorbirana toplina nije jednaka učinjenom radu, što zapravo odstupa od zakona o očuvanju energije. Da bi te činjenice uskladile sa zakonom o očuvanju energije, uveden je koncept unutarnje energije (E), tj. energije sadržane u sustavu [1]:

$$\Delta E = q - w \quad (1.2)$$

gdje je ΔE - promjena unutarnje energije sustava (J), q - količina topline apsorbirane u sustavu (J), a w – rad sustava (J).

U zatvorenom sustavu unutarnja energija ovisi o tlaku i temperaturi. Apsolutna vrijednost unutarnje energije (E) ne može se odrediti mjerenjem, već samo njena promjena (ΔE).

1.3.1.2 Entalpija

Svaka tvar, u određenom stanju pri određenoj temperaturi ima karakterističnu vrijednost sadržaja topline ili entalpiju (H) [1, 6]:

$$H = E + PV \quad (1.3)$$

Deriviranjem izraza (1.3) dobiva se:

$$dH = (dE + P dV) + VdP = dq + V dP \quad (1.4)$$

Pri konstantnom tlaku (P) $dP = 0$, što znači da je $dH = dq$, odnosno $\Delta H = q$. Prema tome, kod konstantnog tlaka količina apsorbirane topline u sustavu (q) odgovara promjeni entalpije sustava (ΔH) i može se izračunati iz početnog i konačnog stanja, odnosno nije potrebno razmatrati međustanja kroz koje sustav prolazi.

To je vrlo značajno pojednostavljenje. Većina procesa odvija se pri približno konstantnom tlaku. Čak i kad tlak varira, neće se napraviti značajnija pogreška ako se količina apsorbirane topline u sustavu uzme kao promjena entalpije sustava. Vrijednosti promjene entalpije ΔH po molu (J/mol) za različite procese određene su eksperimentalno i dostupne su u literaturi. Prema tome, pomoću tih podataka može se izračunati toplina potrebna za pojedini proces.

Entalpija je ekstenzivno svojstvo (varijabla) sustava i samo se može mjeriti promjena sadržaja topline s promjenom stanja. Standardno referentno stanje je određeno za svaki element, tako da se svaka promjena sadržaja topline elementa odnosi na njegovo standardno stanje. Ta promjena je označena sa ΔH^0 . Prema konvenciji prirodno stanje elemenata na temperaturi od 25 °C (298 K) i tlaku od 101325 Pa uzima se kao standardno (referentno) stanje. Prema toj definiciji, elementi u standardnom stanju ne sadrže toplinu.

Toplina stvaranja spoja je toplina apsorbirana ili oslobođena tijekom stvaranja 1 g (mola) spoja iz njegovih konstituirajućih elemenata u njihovim standardnim stanjima i označava se sa ΔH_{298}^0 .

1.3.1.3 Toplinski kapacitet

Molarni toplinski kapacitet tvari je definiran kao količina topline potrebne da se temperatura 1 mola tvari podigne za 1 K (jedinica J/mol·K). Ako se promatra na jedinicu mase tvari, naziva se specifični toplinski kapacitet (J/kg·K). Radi prikladnosti za praksu, specifični toplinski kapacitet obično se određuje pri konstantnom tlaku i definiran je sljedećim izrazom [1, 4]:

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.5)$$

Vrijednosti C_p ovisi o temperaturi prema sljedećem izrazu [1]:

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (1.6)$$

gdje je T – temperatura (K), dok se koeficijenti a , b i c određuju iz kalorimetrijskih mjerenja C_p na različitim temperaturama. Vrijednosti C_p dostupne su u literaturi.

Integriranjem jednadžbe (1.5) može se odrediti promjena entalpije s promjenom temperature od T_1 na T_2 [6]:

$$H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.7)$$

1.3.1.4 Entalpija reakcije

Promjena entalpije koja prati neku reakciju određuje se na osnovi razlike između entalpija produkata i reaktanata [4, 6].

Za izobarnu i izotermnu reakciju:



promjena entalpije određuje se pomoću sljedećeg izraza [4, 6]:

$$\Delta H = (\Delta H^0 C + \Delta H^0 D) - (\Delta H^0 A + \Delta H^0 B) \quad (1.9)$$

Prema konvenciji, H ima pozitivnu vrijednost za endotermnu reakciju, tj. apsorpciju topline, dok u slučaju egzotermne reakcije, tj. oslobađanja topline H ima negativnu vrijednost.

Učinak temperature prikazan je jednadžbama (1.10) i (1.11) [4, 6]:

$$\Delta H_T^0 = \sum \Delta H_{298}^0(\text{prod}) - \sum \Delta H_{298}^0(\text{reakt}) + \int_{298}^T [\sum C_p(\text{prod}) - \sum C_p(\text{reakt})] dT \quad (1.10)$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta C_p) dT \quad (1.11)$$

1.3.1.5 Drugi zakon termodinamike

Drugi zakon termodinamike može se iskazati na različite načine. U ovom kontekstu, prikladna je sljedeća definicija: „Spontani procesi, tj. procesi koji se odvijaju bez ikakvog

vanjskog utjecaja, kao što je difuzija, slobodna ekspanzija plina, tok topline, itd., nisu termodinamički reverzibilni“ [1].

U reverzibilnom procesu sustav u maloj mjeri izlazi iz ravnoteže i ponovo dostiže novu ravnotežu i to se ponavlja. Prema tome, reverzibilni proces može se definirati kao hipotetski prolaz sustava kroz seriju ravnotežnih stanja. Reverzibilni procesi su vrlo spori i nepraktični. Proces u praksi nisu reverzibilni u strogom značenju tog pojma. Međutim, koncept je vrlo koristan u termodinamici. Reverzibilni proces može se odvijati u suprotnom smjeru po istom putu bez da ostane ikakva trajna promjena u sustavu ili njegovom okruženju.

1.3.1.6 Entropija

Stupanj degradacije energije koji prati spontane, odnosno ireverzibilne procese ovisi o količini generirane topline na temperaturi T i temperaturama između kojih se odvija tok topline.

Iznos q/T je mjera stupnja ireverzibilnosti procesa [1, 4, 6]. Što je izraz q/T veći, ireverzibilnost procesa je veća. Izraz q/T naziva se porastom entropije (jedinica J/mol·K, ili J/K). U potpunom ciklusu sa svim reverzibilnim procesima suma $\sum q/T = 0$.

Za svaki reverzibilni proces koji se odvija izotermno pri konstantnom tlaku promjena entropije definirana je sljedećim izrazom [4, 6]:

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p}{T} dT = C_p d(\ln T) \quad (1.12)$$

1.3.1.7 Treći zakon termodinamike

Prema trećem zakonu termodinamike entropija bilo koje homogene i sređene kristalične tvari koja je u potpunoj unutarnjoj ravnoteži iznosi 0 na temperaturi od 0 K [1, 4, 6]. Prema tome, integral jednadžbe (1.12) ima konačnu (apsolutnu) vrijednost na temperaturi T :

$$S_T = \int_0^T C_p d(\ln T) \quad (1.13)$$

Kao i slučaju entalpije, promjena entropije koja prati neku reakciju određuje se na osnovi razlike između entropije produkata i reaktanata [4, 6]:

$$\Delta S = \sum S(\text{produkata}) - \sum S(\text{reaktanata}) \quad (1.14)$$

Učinak temperature:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \left(\frac{\Delta C_p}{T} \right) dT \quad (1.15)$$

1.3.2 Kemijska ravnoteža

1.3.2.1 Gibbsova slobodna energija i kriterij ravnoteže

Iz kombiniranog oblika prvog i drugog zakona termodinamike Gibbs je izveo izraz za određivanje slobodne energije (G , jedinica J/mol ili J) za reverzibilni proces pri konstantnom tlaku i temperaturi [1, 4, 6]:

$$G = H - TS \quad (1.16)$$

Gibbsova slobodna energija je također poznata kao kemijski potencijal.

Kad se odvija izobarna ili izotermna promjena u sustavu od stanja A u stanje B, promjena slobodne energije određuje se pomoću sljedećeg izraza [4, 6]:

$$G_B - G_A = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.17)$$

Tijekom bilo kojeg procesa koji se odvija spontano pri konstantnom tlaku i temperaturi smanjuje se slobodna energija sustava. Drugim riječima, reakcija je termodinamički moguća kada je $\Delta G < 0$. Međutim, reakcija se ne mora odvijati znatnim intenzitetom na nižim temperaturama ako je prevelika energija aktivacije potrebna da se nadvlada otpor ka odvijanju reakcije. Ako je $\Delta G > 0$ reakcija se neće odvijati spontano. Kada je $\Delta G = 0$ sustav je u ravnoteži.

Kao i u slučaju entalpije, slobodna energija je relativno termodinamičko svojstvo obzirom na standardno stanje koje se označava s ΔG^0 . Promjena standardne slobodne energije s temperaturom je definirana sljedećim izrazom:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1.18)$$

Vrijednosti standardne slobodne energije za reakcije koje se susreću u metalurgiji čelika mogu se naći u termodinamičkim tablicama.

1.3.2.2 Aktivitet i konstanta ravnoteže

Razmotrimo sljedeću izotermnu reakciju koja se odvija na temperaturi T [1]:



U reakciji (1.19) A, B, C i D su općeniti simboli kemijskih tvari, dok a, b, c i d označuju broj molova svake tvari. Riječ izotermna znači da je temperatura na početku reakcije jednaka završnoj (konačnoj) temperaturi (kada je dostignuta ravnoteža). Nije nužno da temperatura ostane nepromijenjena tijekom odvijanja reakcije.

Promjena slobodne energije za reakciju (1.19) može se izraziti na sljedeći način:

$$\Delta G = (c\overline{G}_C + d\overline{G}_D) - (a\overline{G}_A + b\overline{G}_B) \quad (1.20)$$

gdje je \overline{G}_i parcijalna molarna slobodna energija tvari i . Standardno stanje je najstabilnije stanje čiste tvari na istoj temperaturi (T) i pri tlaku od 101325 Pa. Prema tome, standardno stanje može biti čista krutina ili tekućina ili idealni plin pri tlaku od 101325 Pa. Ako se u eksponentu oznake varijable nalazi simbol $^{\circ}$, to znači da se radi o standardnom stanju.

Detaljnijom analizom može se dobiti sljedeći izraz:

$$\overline{G}_i - G_i^{\circ} = RT \ln a_i \quad (1.21)$$

gdje je G_i° slobodna energija tvari i u njenom standardnom stanju, $a_i = \frac{f_i}{f_i^{\circ}}$ aktivitet tvari i

pri parcijalnoj molarnoj slobodnoj energiji \overline{G}_i , f_i fugacitet tvari i u promatranom stanju, f_i° fugacitet tvari i u njenom standardnom stanju. U slučaju idealnih plinova, fugacitet je jednak parcijalnom tlaku.

Prema definiciji, aktivitet $a_i = 1$ kada se tvar i nalazi u svom standardnom stanju. Ako su svi reaktanti i produkti u svojim standardnim stanjima, onda za reakciju (1.19) slijedi:

$$\Delta G^{\circ} = (cG_C^{\circ} + dG_D^{\circ}) - (aG_A^{\circ} + bG_B^{\circ}) \quad (1.22)$$

gdje je ΔG° promjena standardne slobodne energije reakcije (1.19) na temperaturi T . Kombinacijom jednadžbi (1.20) do (1.22) dobiva se:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (1.23)$$

ili

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \quad (1.24)$$

gdje je Q kvocijent aktiviteta.

Jednadžba (1.23) može se derivirati pretpostavljajući izotermne uvjete, tj. istu temperaturu reaktanata i produkata. Ako se pored toga pretpostavi da se radi o izobarnoj reakciji, tj. da su početni i konačni tlak isti i da je sustav u termodinamičkoj ravnoteži, tada je $\Delta(G)_{P,T} = 0$. Uzimajući to u obzir iz jednadžbe (1.24) slijedi:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln [Q]_{\text{e}} = -RT \ln K \quad (1.25)$$

gdje je K vrijednost kvocijenta aktiviteta u ravnoteži, odnosno konstanta ravnoteže.

Jednadžba (1.23) je osnova za procjenu mogućnosti odvijanja reakcije. Reakcija je spontana i moguća ako je $\Delta(G)_{P,T} < 0$. Reakcija nije moguća ako je $\Delta(G)_{P,T} > 0$. Jednadžba (1.25) upotrebljava se za izračun uvjeta ravnoteže reakcije.

Termodinamičke procjene i izračuni mogu se načiniti ako su zadovoljeni sljedeći uvjeti:

- proces bi se trebao odvijati izotermno (tj. početna i završna temperatura trebale bi biti iste) i treba poznavati temperaturu,
- potrebno je poznavati promjenu standardne slobodne energije reakcije (ΔG°),

- potrebno je poznavati odnose aktiviteta i koncentracije za sve tvari u procesu.

Obzirom da promjene tlaka koje se susreću u metalurgiji ne utječu značajno na termodinamička svojstva, uvjet da tlak treba biti konstantan nije važan u situacijama s kojima se obično susrećemo. Zbog toga, uvjet $P = \text{konst.}$ bit će izostavljen u daljnjem razmatranju.

1.3.3 Promjena standardne slobodne energije za oksidne sustave

U sekundarnoj metalurgiji čelika prvenstveno se susrećemo s formiranjem ili razlaganjem anorganskih oksida [1]. Zbog toga treba ukratko razmotriti slobodne energije oksidnih sustava.

Standardne slobodne energije stvaranja spojeva iz elemenata su poznate za sve anorganske spojeve koji su značajni u sekundarnoj metalurgiji čelika. Nazivaju se standardne slobodne energije formiranja (stvaranja) spojeva (ΔG_f^0) i dostupne su u mnogim knjigama koje se bave metalurškom termodinamikom.

Razmotrimo nastajanje oksida iz elemenata prema sljedećoj reakciji:



gdje M označava metal, a X i Y su općeniti simboli za stehiometriju oksida.

Standardne slobodne energije formiranja nekih oksida prikazane su u dijagramu na slici 1.7. Prikazani dijagram omogućuje da se usporede stabilnosti oksida. Npr. Al_2O_3 je stabilniji od SiO_2 , jer je slobodna energija nastajanja Al_2O_3 negativnija od slobodne energije nastajanja SiO_2 , dok je CaO stabilniji od Al_2O_3 . Stabilnost oksida može se dodatno povećati ako su prisutni u obliku spojeva [1]. Npr. $MgCr_2O_4$ nastao reakcijom $MgO + Cr_2O_3$ je stabilniji od MgO , jer mu je vrijednost ΔG^0 negativnija [1].

Ako su metal, kisik i oksid u svojim standardnim stanjima, tada promjena slobodne energije ovisi o temperaturi prema sljedećem izrazu:

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T\Delta S_f^0 \quad (1.27)$$

gdje su ΔH_f^0 i ΔS_f^0 standardna entalpija i entropija nastajanja spoja (u ovom slučaju oksida).

Prema Kirchoffovom zakonu, u odsutnosti bilo kakve fazne pretvorbe između T i T_1 :

$$\Delta H_f^0(\text{na } T) = \Delta H_f^0(\text{na } T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_p^0 dT \quad (1.28)$$

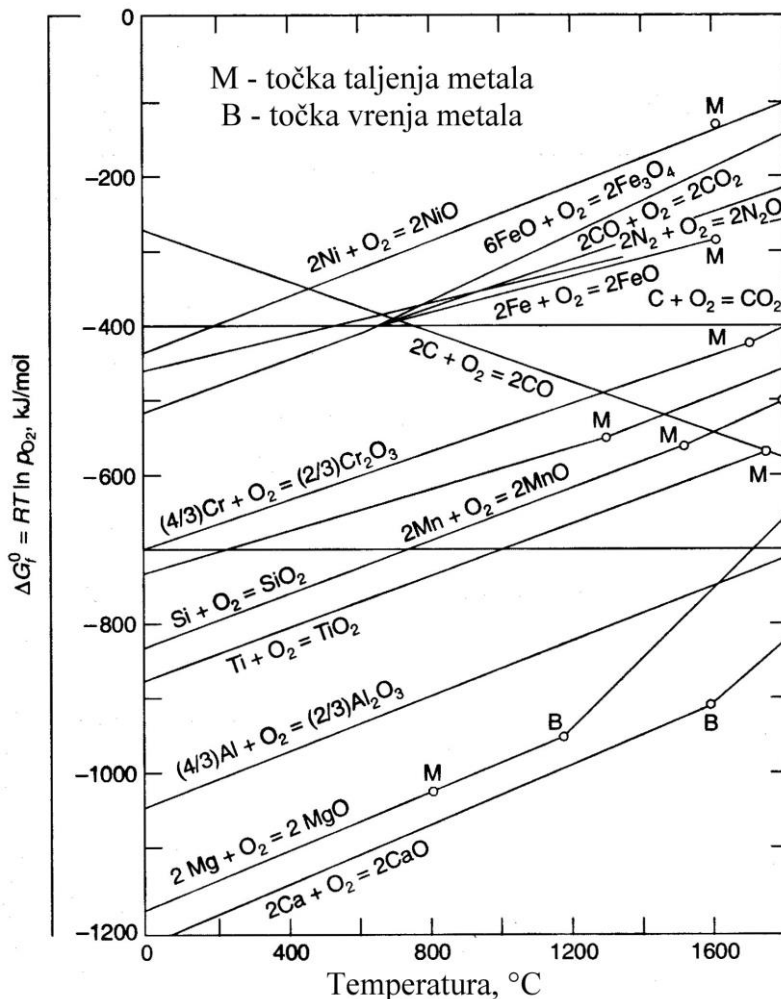
$$\Delta S_f^0(\text{na } T) = \Delta S_f^0(\text{na } T_1) + \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \quad (1.29)$$

gdje je ΔC_p^0 predstavlja razliku specifičnih toplinskih kapaciteta produkata i reaktanata u standardnim stanjima. Budući da su vrijednosti ΔC_p^0 uglavnom vrlo male, može se

pretpostaviti da zapravo ΔH_f^0 i ΔS_f^0 ne ovise o temperaturi. To omogućuje da se ovisnost ΔG_f^0 o temperaturi izrazi na sljedeći način:

$$\Delta G_f^0 = A + BT \quad (1.30)$$

gdje su A i B konstante.



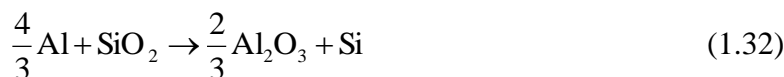
Slika 1.7. Standardna slobodna energija nastajanja nekih oksida [5]

Jednadžba (1.30) je aproksimativna. Sljedeći izraz znatno preciznije prikazuje ovisnost ΔG_f^0 o temperaturi T :

$$\Delta G_f^0 = A + BT + CT \ln T \quad (1.31)$$

Iako jednadžba (1.31) preciznije opisuje ovisnost ΔG_f^0 o temperaturi, znatno češće se u literaturi navode podatci za jednadžbu (1.30).

Za reakciju:



$\Delta G^0 = \Delta G_f^0(2/3\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta G_f^0(\text{SiO}_2)$ ima negativnu vrijednost, što znači da je reakcija moguća ako su svi reaktanti i produkti u svojim standardnim stanjima (tj. u obliku čistih tvari). Međutim, ako se ne nalaze u obliku čistih tvari (npr. prisutni kao otopina u tekućem željezu ili troski), tada ΔG^0 ne pruža dovoljno točnu informaciju, već treba odrediti ΔG pomoću jednadžbe (1.23). To zahtijeva poznavanje aktiviteta kao funkcije sastava.

1.3.4 Odnos aktiviteta i koncentracije u koncentriranim otopinama

Grubo rečeno, aktivitet je mjera „slobodne“ koncentracije komponente u otopini, tj. koncentracije koja je raspoloživa za kemijsku reakciju [1, 5]. Prema definiciji, aktivitet je bezdimenzijska veličina. U metalurškim procesima, plinovi se ponašaju kao idealni i molekule su slobodne. Prema tome, aktivitet komponente i u plinskoj smjesi je jednak njenoj koncentraciji. Numerički, prema konvenciji, $a_i = p_i$, gdje je p_i parcijalni tlak komponente i u atmosferi.

Sastav otopine može se značajno promijeniti tijekom obrade samo ako se brzo odvija miješanje i prijenos mase. Difuzija u krutom stanju je vrlo spor proces. Prema tome, tijekom kratke obrade sastav otopine neće se promijeniti. Npr. čestica CaO ostati će u tom obliku sve dok se ne otopi u troski. Tijekom obrade čelika CaO može biti prekriven drugom krutom fazom, kao što je npr. Ca_2SiO_4 ili CaS. U tom slučaju kruti CaO ostaje u čistom obliku i njegov aktivitet, prema definiciji, iznosi 1, jer je to njegovo standardno stanje.

Međutim, tekući čelik sadrži različite koncentracije nečistoća i legiranih elemenata. Tekuća troska je također otopina oksida različitih sastava. Prema tome, za proračune ravnoteže potrebno je poznavati odnose aktiviteta prema koncentraciji.

Kao što je već prethodno rečeno, čisti oblik elementa ili spoja predstavlja njihovo konvencionalno standardno stanje. Npr. čisto željezo je konvencionalno standardno stanje za tekući čelik i $a_{\text{Fe}} = 1$ za čisto željezo. Slično, čisti SiO_2 je standardno stanje za trosku koja sadrži SiO_2 . U konvencionalnom standardnom stanju, idealna otopina slijedi Raoultov zakon [1, 4]:

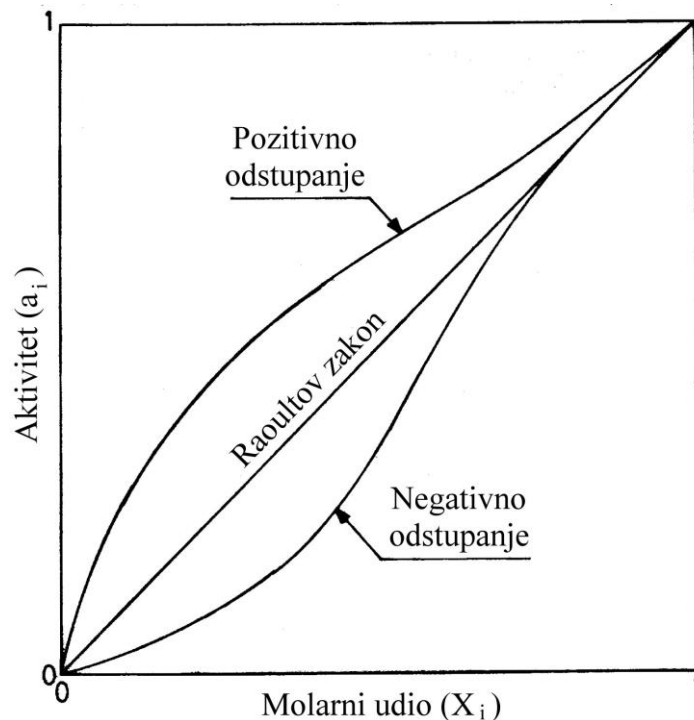
$$a_i = X_i \quad (1.33)$$

gdje je X_i molarni udio otopljenog elementa i u otopini. Npr. ako tekući čelik sadrži krom i nikal, X_{Cr} se određuje na sljedeći način:

$$X_{\text{Cr}} = \frac{\frac{[\% \text{Cr}]}{M_{\text{Cr}}}}{\frac{[\% \text{Cr}]}{M_{\text{Cr}}} + \frac{[\% \text{Ni}]}{M_{\text{Ni}}} + \frac{[\% \text{Fe}]}{M_{\text{Fe}}}} \quad (1.34)$$

gdje [% i] označava maseni udio komponente i u otopini, a M_i molarnu masu komponente i .

Većina realnih otopina ne slijedi Raoultov zakon. One pokazuju pozitivno ili negativno odstupanje od Raoultovog zakona. Za binarnu otopinu (tj. otopinu koja sadrži dvije komponente, npr. Fe + Ni ili CaO + SiO_2) to je prikazano na slici 1.8. Npr. rastaljene otopine Fe-Mn, Fe-Ni, FeO-MnO su idealne [1]. Rastaljeni Fe-Si, CaO- SiO_2 , FeO- SiO_2 , MnO- SiO_2 itd. pokazuju negativno odstupanje [1]. Tekući Fe-Cu pokazuje pozitivno odstupanje. Što je odstupanje negativnije, jača je povezanost komponenti. Pozitivno odstupanje ukazuje na slabu povezanost komponenti.



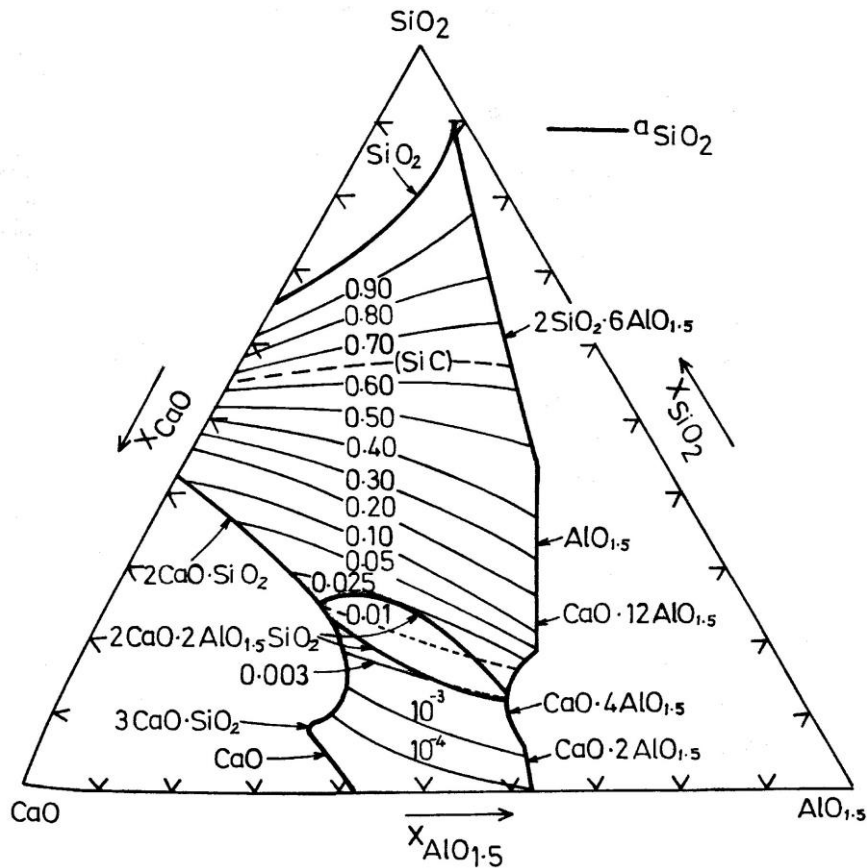
Slika 1.8. Raoultov zakon i realni sustavi koji pokazuju pozitivno i negativno odstupanje [1]

Odstupanja od Raoultovog zakona kvantificirana su pomoću parametra koji se naziva koeficijent aktiviteta komponente i u otopini (γ) [1, 4]:

$$\gamma = \frac{a_i}{X_i} \quad (1.35)$$

Prema definiciji, rastaljene troske su koncentrirane otopine, jer je minimalna koncentracija bilo koje okside komponente veća od nekoliko masenih postotaka. Prema tome, odnosi aktivitet-koncentracija u troskama slijede prethodne jednačbe. Odnosi aktiviteta i koncentracije u dvokomponentnom sustavu grafički se prikazuju kao na slici 1.8. Međutim, industrijske troske su višekomponentni sustavi. Prema tome, konstruiranje dijagrama aktivitet-koncentracija je vrlo kompleksno i razlikuje se od onog za binarnu otopinu.

Na slici 1.9 prikazane su vrijednosti aktiviteta SiO_2 u trokomponentnom sustavu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na $1550\text{ }^\circ\text{C}$. Na sličan način mogu se konstruirati dijagrami koji prikazuju vrijednosti aktiviteta CaO ili Al_2O_3 . Za ostale temperature potrebno je konstruirati zasebne dijagrame. Polje koje predstavlja tekuću trosku omeđeno je likvidus linijama. U tom dijagramu Al_2O_3 je označen kao $\text{AlO}_{1,5}$, jer su molekularne mase CaO , SiO_2 i $\text{AlO}_{1,5}$ slične (45, 60 i 51). Prema tome, skala molarnog udjela je približno slična skali masenog udjela. Podatci za aktivitet troske mogu se naći u literaturi. Međutim, podatci se moraju uzeti s rezervom jer su troske višekomponentni, a ne trokomponentni sustavi.



Slika 1.9. Aktivitet SiO_2 u trokomponentnom sustavu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na $1550\text{ }^\circ\text{C}$. Talina na različitim lokacijama na likvidusu je zasićena sa spojevima kao što je prikazano [1]

1.3.5 Odnos aktiviteta i koncentracije u razrijeđenim otopinama

Tekući čelik spada u razrijeđene otopine, jer je koncentracija otopljenih elemenata (ugljika, kisika itd.) u većini slučajeva manja od 1 mas. %. Izuzetak predstavljaju visokolegirani čelici. Otopljeni elementi u razrijeđenim dvokomponentnim otopinama slijede Henryev zakon [1, 4, 5]:

$$h_i = \gamma_i^0 \cdot X_i \quad (1.36)$$

gdje je γ_i^0 konstanta poznata kao konstanta Henryevog zakona za otopljeni element i u binarnoj (dvokomponentnoj) otopini. Odstupanja od Henryevog zakona pojavljuju se kada se povećava koncentracija otopljenog elementa.

Prema tome, aktiviteti otopljenih elemenata u tekućem čeliku određuju se prema Henryevom zakonu, a ne prema Raoultovom zakonu. Obzirom da se nastoje dobiti vrijednosti direktno u masenim postotcima, uzima se maseni postotak, a ne molarni udio.

Ako otopljeni element i u dvokomponentnoj Fe- i slijedi Henryev zakon tada je:

$$h_i = [\% i] \quad (1.37)$$

gdje je h_i aktivitet otopljenog elementa i , a $[\% i]$ – maseni udio otopljenog elementa i .

U slučaju kada otopljeni element i ne slijedi Henryev zakon tada je:

$$h_i = f_i \cdot [\% i] \quad (1.38)$$

gdje je f_i koeficijent aktiviteta otopljenog elementa i u otopini u tzv. standardnom stanju od 1 mas. %. To je zbog toga jer je pri udjelu od 1 mas. % $h_i = 1$ ako se slijedi Henryev zakon.

Koeficijent aktiviteta u tzv. standardnom stanju od 1 mas. % može se odrediti pomoću sljedećeg izraza:

$$f_i = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^0} \quad (1.39)$$

gdje je γ_i Raoultov koeficijent aktiviteta.

Tekući čelik sadrži više otopljenih elemenata u razrijeđenom stanju (npr. ugljik, mangan, sumpor, fosfor itd.). Ustanovljeno je da otopljeni elementi u višekomponentnoj otopini međusobno reagiraju jedni s drugima i prema tome utječu na aktivitet ostalih otopljenih elemenata. Ako je u razrijeđenom višekomponentnom sustavu A otapalo (željezo u slučaju tekućeg čelika), a B, C, ..., i, j itd. su otopljeni elementi, tada se koeficijent aktiviteta komponente određuje pomoću sljedećeg izraza:

$$\log f_i = e_i^B \cdot [\% B] + e_i^C \cdot [\% C] + \dots + e_i^i \cdot [\% i] + e_i^j \cdot [\% j] + \dots \quad (1.40)$$

gdje su e vrijednosti konstante. e_i^j je koeficijent interakcije i opisuje utjecaj otopljenog elementa j na koeficijent aktiviteta otopljenog elementa i (f_i). e_i^i je koeficijent samointerakcije i njegova vrijednost je različita od nule samo kada binarni sustav Fe- i odstupa od Henryevog zakona. U tablici 1.2 prikazane su vrijednosti koeficijenta interakcije za nekoliko uobičajenih elemenata otopljenih u tekućem željezu.

Tablica 1.2. Koeficijenti interakcije (e_i^j) nekoliko uobičajenih elemenata u tekućem željezu na ili blizu 1600 °C [5]

i	j							
	Al	B	C	Cr	Mn	Mo	N	Si
Al	0,043	-	0,091	-	-	-	-0,015	0,056
C	0,043	0,24	0,243	-0,023	-0,012	-0,008	0,11	0,08
Cr	-	-	-0,114	-0,0003	0,004	0,002	-0,182	-0,004
H	0,013	0,058	0,06	-0,0024	-0,002	0,003	-	0,027
Mn	-	-0,024	-0,054	0,004	0	0,005	-0,091	-0,033
Mo	-	-	-0,14	0	0,005	0,0121	0	0,048
N	0,1	0,094	0,13	-0,046	-0,020	-0,011	0	0,048
Ni	-	-	0,032	0	-0,008	-	0,015	0
O	-1,17	-0,31	-0,421	-0,055	-0,021	0,005	-0,14	-0,066
P	0,037	0,015	0,13	-0,018	-0,032	0,001	0,13	0,099
S	0,041	0,134	0,111	0,01	-0,026	0,003	0,01	0,075
Si	0,058	0,20	0,18	-0,0003	-0,015	2,36	0,092	0,103
Ti	-	-	-	-0,055	-0,043	-	-2,06	2,1
V	-	-	-0,14	0,012	0,006	-	-0,4	0,042

Negativne vrijednosti interakcijskih koeficijenata rezultiraju smanjenjem koeficijenta aktiviteta otopljenog elementa i u otopini (f_i), dok pozitivne vrijednosti djeluju suprotno. Smanjenjem koeficijenta aktiviteta elementa u otopini otežava se njegovo uklanjanje [1].

1.3.6 Konstanta ravnoteže reakcije

Razmotrimo ravnotežu sljedeće reakcije koja se odvija na konstantnoj temperaturi i tlaku [4, 6]:



Stanje ravnoteže je definirano sljedećom termodinamičkom relacijom koja uključuje aktivite reaktanata M i N i aktivite produkata U i V:

$$K = \frac{(a_U)^u \cdot (a_V)^v}{(a_M)^m \cdot (a_N)^n} \quad (1.42)$$

gdje je K konstanta ravnoteže koja se može odrediti iz promjene standardne slobodne energije koja prati reakciju (jednadžba 1.25).

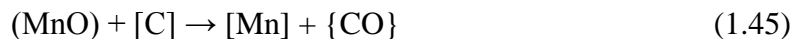
$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.43)$$

Budući da ΔG^0 ovisi samo o temperaturi, konstanta ravnoteže također ovisi samo o temperaturi. U egzotermnim reakcijama ΔH ima negativnu vrijednost, što znači da se konstanta ravnoteže K smanjuje s porastom temperature. Utjecaj temperature na konstantu ravnoteže K je suprotan u slučaju endotermne reakcije.

Za ΔG^0 u J, $R = 8,314 \text{ J mol/K}$ i zamjenom \ln sa \log dobiva se:

$$\log K = -\frac{\Delta G^0}{19,144T} \quad (1.44)$$

Kao primjer, razmotrimo ravnotežu sljedeće reakcije koja se odvija između tekuće troske i niskolegiranog čelika:



gdje zagrade () označuju da je MnO otopljen u troski, zagrade [] označuju da su ugljik i mangan otopljeni u željezu, a zagrade { } ukazuju da se radi o plinskoj fazi.

Konstanta ravnoteže za reakciju (1.45) je:

$$K = \frac{[\% \text{Mn}] \cdot p_{\text{CO}}}{(a_{\text{MnO}}) \cdot [\% \text{C}]} \quad (1.46)$$

gdje je p_{CO} parcijalni tlak CO, $a_{(\text{MnO})}$ je aktivitet MnO u troski, dok su [%Mn] i [%C] maseni udjeli mangana, odnosno ugljika u čeliku, koji su u biti ekvivalentni njihovim aktivitetima jer su vrijednosti koeficijenata aktiviteta f_{Mn} , i f_{C} blizu 1.

Pomoću podataka iz termodinamičkih tablica za standardne slobodne energije nastajanja spojeva i slobodne energije otapanja ugljika i tekućeg mangana u tekućem željezu, promjena standardne slobodne energije koja prati reakciju (1.45) je:

$$\Delta G^0 = 230,56 - 147,32T, \quad \text{J} \quad (1.47)$$

iz čega se može odrediti konstanta ravnoteže K :

$$\log K = -\frac{12,043}{T} + 7,695 \quad (1.48)$$

Za trosku baziciteta $B = 3$ koja sadrži 5 % MnO, $a_{(\text{MnO})} = 0,088$; na 1600 °C konstanta ravnoteže iznosi $K = 18,42$. Na osnovi tih podataka iz jednadžbe (1.46) proizlazi da je u ravnoteži troska-metal umnožak $[\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{C}] = 1,62$ pri tlaku CO od 101325 Pa.

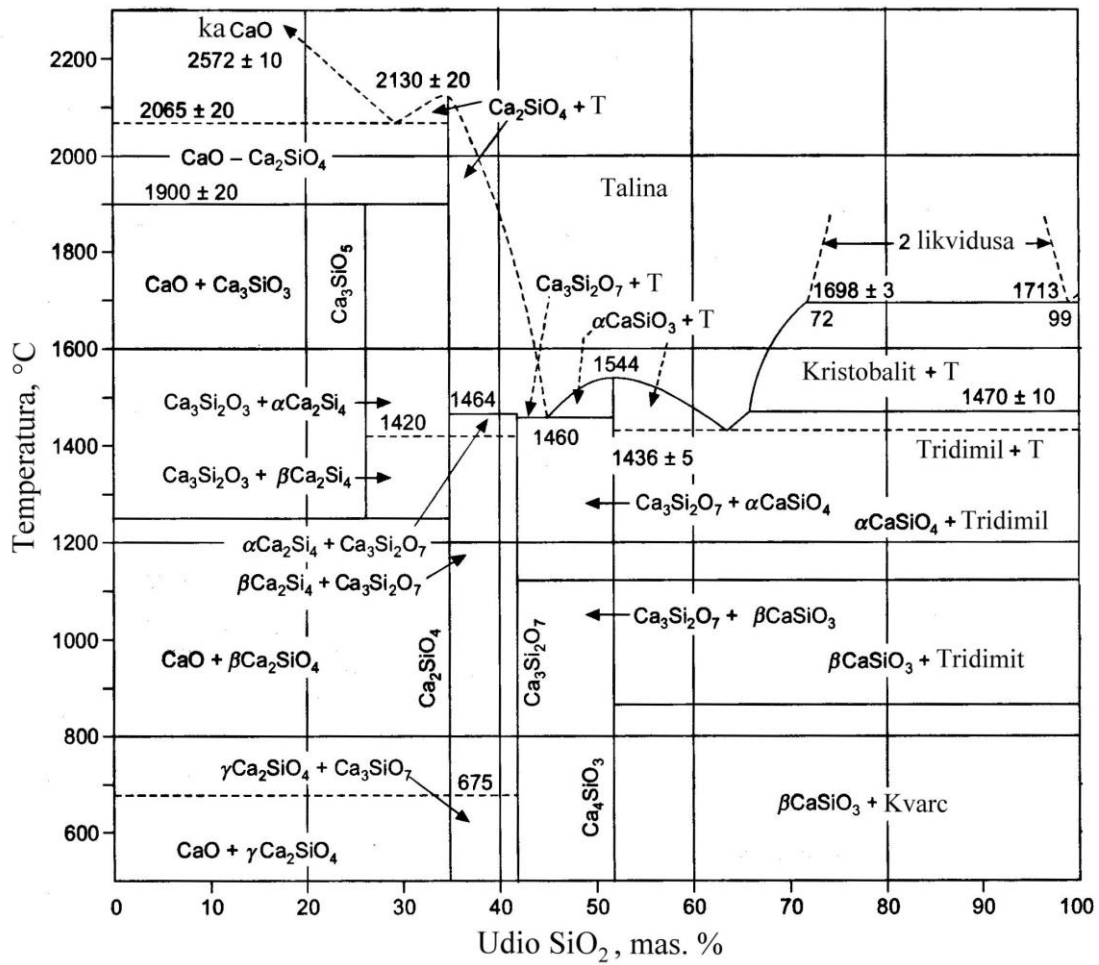
1.3.7 Struktura i fizikalno-kemijska svojstva rastaljenih troski

Točke taljenja oksida koji se najčešće susreću su: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2050$ °C, $\text{CaO} - 2600$ °C, $\text{FeO} - 1371$ °C, $\text{MgO} - 2800$ °C, $\text{MnO} - 1785$ °C i $\text{SiO}_2 - 1710$ °C [5]. Temeljna istraživanja tekućih troski uglavnom su provedena na binarnim sustavima MO-SiO₂, gdje je MO bazični oksid (CaO, Na₂O, MgO, FeO itd.), a SiO₂ kiseli oksid. U metalurgiji čelika najvažniji talitelj je CaO, a dodaje se da bi se rastalili kiseli oksidi (SiO₂, Al₂O₃) itd.) i dobila tekuća troska prihvatljivo niske temperature (> 1300 °C).

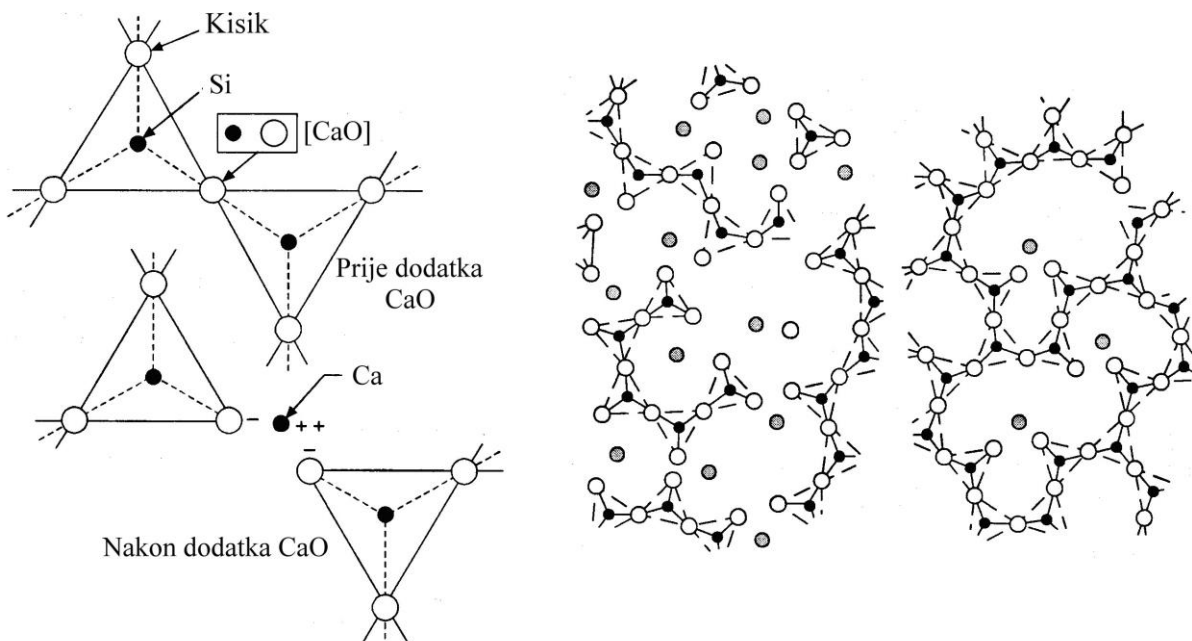
Na slici 1.10 prikazan je fazni dijagram binarnog sustava CaO-SiO₂. Niske likvidus temperature dobivaju se u područjima srednjeg sastava. Kruta faza se sastoji od niza kristaličnih CaO-SiO₂ spojeva. Usporedbom slika 1.9 i 1.10 može se vidjeti značajno proširenje polja koje predstavlja tekuću trosku u trokomponentnom sustavu CaO-SiO₂-Al₂O₃ u odnosu na dvokomponentni sustav CaO-SiO₂. Daljnje sniženje likvidus temperature moguće je u višekomponentnoj troski pomoću odgovarajućih dodataka.

Troske su otopine iona, odnosno sastoje se od pozitivno nabijenih iona (kationa) i negativno nabijenih kompleksnih silikatnih, aluminatnih i fosfatnih iona koji se nazivaju anioni [6].

Osnovni gradivni element u SiO₂ i silikatima je SiO₄⁴⁻ tetraedar, a sastoji se od jednog atoma silicija u centru tetraedra koji je povezan sa četiri atoma kisika koji se nalaze na vrhovima tetraedra (slika 1.11) [5, 6]. Svaki atom kisika je povezan s dva atoma silicija. U krutom čistom SiO₂ tetraedri su međusobno povezani u trodimenzionalnu kristaličnu mrežu. Nakon taljenja čistog SiO₂ ostaje uređenost kratkog doseg, ali nestaje uređenost dugog doseg.



Slika 1.10. Fazni dijagram CaO-SiO₂ sustava [5]



Slika 1.11. Shematski prikaz kidanja mreže silikata dodatkom CaO, odnosno otapanjem metalnih oksida u talini silikata [5, 6]

Kationi (Ca^{+2} , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} itd.) su jednostavni i pokretljivi, dok su anioni (SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} , PO_4^{3-} itd.) kompleksni i manje pokretljivi. Prema tome, dodatak metalnih oksida, kao što su FeO, CaO, MgO rastaljenom SiO_2 rezultira kidanjem mreže silikata (slika 1.11). Kationi su raspršeni u pokidanoj mreži silikata. U MO- SiO_2 talinama omjer atoma O/Si > 2 , što znači da je dio atoma kisika povezan s dva atoma silicija, a dio samo s jednim atomom silicija [6].

U visokobazičnim troskama s molarnim omjerom $\text{MO/SiO}_2 > 2$ dolazi do potpunog kidanja mreže silikata na pojedinačne SiO_4^{4-} tetraedre koji su pomiješani sa kationima M^{2+} i nešto kisikovih iona O^{2-} [6]. Prema tome, bazični oksidi (CaO, MgO, MnO, FeO itd.) kidaju mrežu, dok kiseli oksidi (SiO_2 , P_2O_5 itd.) stvaraju mrežu. Spojevi Al_2O_3 , Fe_2O_3 i Cr_2O_3 ponašaju se kao bazični oksidi pri visokim koncentracijama, a pri niskim koncentracijama djeluju kao kiseli oksidi. Zbog toga se nazivaju amfoternim oksidima [5].

Pri niskim koncentracijama fosfora u čeličanskim troskama, fosfatni ioni PO_4^{3-} uključeni su u mrežu silikata [6]. U čeličanskim troskama sumpor egzistira u obliku sulfidnog iona S^{2-} . Sulfatni ioni SO_4^{2-} prisutni su u troski samo ako su izrazito oksidativni uvjeti i nije prisutno željezo ili bilo koji drugi metal koji se može oksidirati [6].

Sa sve većim i većim dodatkom metalnog oksida MO u rastaljeni SiO_2 postepeno se povećava kidanje mreže silikata. Kompleksni anioni postaju sve manji (tablica 1.3). Najjednostavniji ion SiO_4^{4-} pojavljuje se samo ako je molarni udio MO veći ili jednak 66,7 %.

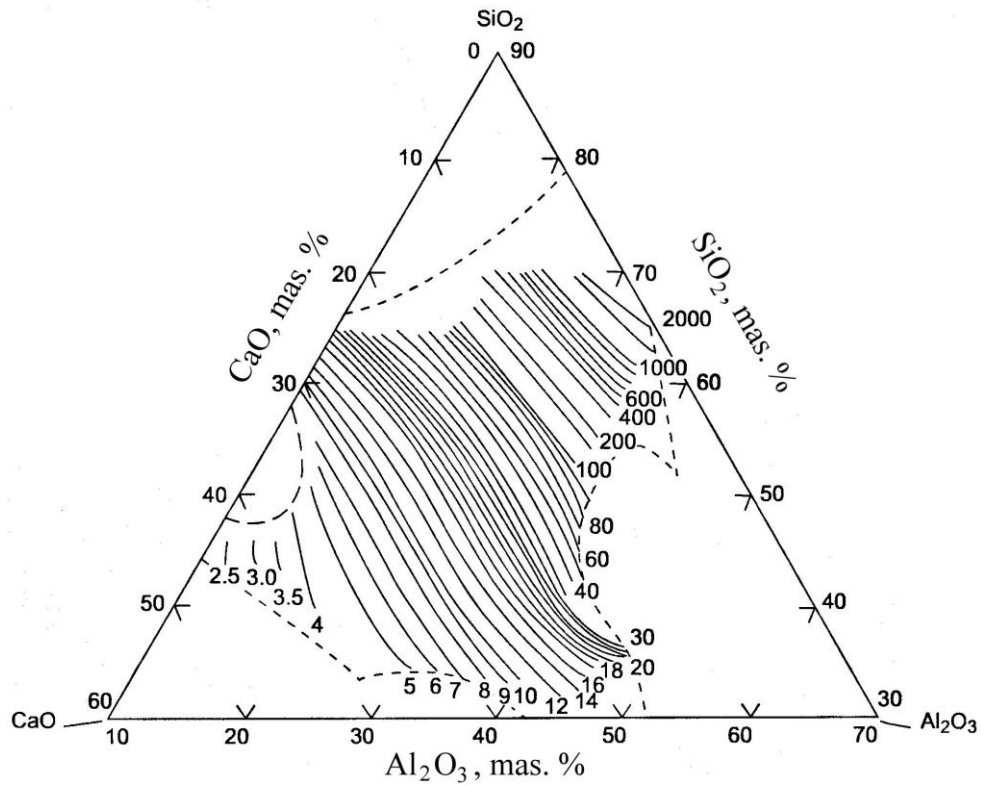
Tablica 1.3. Dominantni zasebni silikatni ioni pri određenim sastavima [5]

Sastav	Molarni % MO	Omjer Si/O	Zasebni ion
$2\text{SiO}_2 + \text{MO}$	33,3	2/5	$\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ ili $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$
$\text{SiO}_2 + \text{MO}$	50,0	1/3	$\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ ili $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$
$\text{SiO}_2 + 2\text{MO}$	66,7	1/4	SiO_4^{4-}

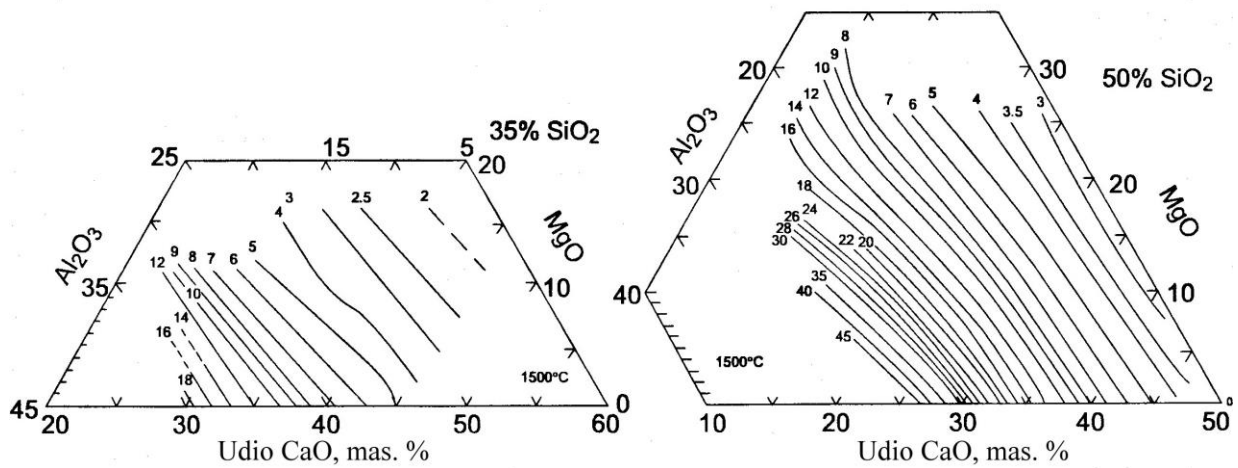
Dokaz da dolazi do progresivnog kidanja mreže silikata je smanjenje viskoznosti MO- SiO_2 talina s porastom koncentracije metalnog oksida MO. U tekućim troskama anioni su većih dimenzija od kationa zbog čega se teže kreću, odnosno promoviraju viskozni tok. Porastom koncentracije MO smanjuje se veličina aniona i smanjuje viskoznost.

Sve navedene spoznaje mogu se primijeniti i na znatno kompleksnije rastaljene troske. Jedina razlika je da bi pored SiO_4^{4-} iona mogli biti prisutni i AlO_4^{5-} , PO_4^{3-} te FeO_4^{5-} ioni kada je molarni udio MO veći od 66,7 % [5].

Gustoća i viskoznost tekućeg čelika ne varira značajnije sa sastavom i temperaturom [5]. Gustoća troski također ne varira značajno sa sastavom i temperaturom. Međutim viskoznost troske može značajno varirati s promjenom sastava i temperature (slike 1.12 i 1.13).



Slika 1.12. Utjecaj sastava CaO-SiO₂-Al₂O₃ troske na njenu viskoznost pri 1500 °C (vrijednosti su u poazima) [6]



Slika 1.13. Utjecaj sastava CaO-MgO- Al₂O₃-SiO₂ troske na njenu viskoznost pri 1500 °C kod 35 % i 50 % SiO₂ u troski (vrijednosti su u poazima) [6]

Na slikama 1.12 i 1.13 može se vidjeti da s porastom udjela CaO i MgO te smanjenjem udjela SiO₂ i Al₂O₃ opada viskoznost troske.

1.3.8 Bazicitet i kapaciteti troske

Troska ne uklanja samo nemetalne komponente, već djeluje i kao rafinacijsko sredstvo. Iz toga proizlazi i dobro poznata stara tvrdnja: „dobra izrada čelika nije ništa drugo nego dobra izrada troske“ [5].

CaO je najčešće upotrebljavani talitelj. Pored toga, CaO je vrlo efikasan bazični oksid za uklanjanje sumpora i fosfora iz tekućeg čelika. Bazicitet troske raste s povećanjem udjela bazičnih oksida. Obzirom da je bazicitet značajan parametar koji utječe na rafinacijska svojstva troske, u čeličanama mu se uvijek posvećuje velika pažnja.

Postoji veći broj izraza za određivanje baziciteta troske. Najjednostavniji izraz za određivanje baziciteta troske koja sadrži nizak udio fosfora je tzv. V omjer [5, 6]:

$$V = \frac{\text{mas. \% CaO}}{\text{mas. \% SiO}_2} \text{ u troski} \quad (1.49)$$

Bazicitet kalcij-aluminatnih troski koje se upotrebljavaju u procesu rafinacije čelika u lonac-peći može se odrediti pomoću sljedećeg izraza [6]:

$$B = \frac{(\text{mas. \% CaO}) + 1,4(\text{mas. \% MgO})}{(\text{mas. \% SiO}_2) + 0,6(\text{mas. \% Al}_2\text{O}_3)} \quad (1.50)$$

Pored klasičnih izraza za određivanje baziciteta, za karakterizaciju troske upotrebljava se i indeks poznat kao suvišak baze (B) [5]:

$$B = \text{MO} - 2 \text{SiO}_2 - 4\text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (1.51)$$

Takav koncept uzima u obzir stvaranje spojeva, kao što su $2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ itd. Slobodna koncentracija MO za koju se pretpostavlja da sudjeluje u reakcijama dobivena je tako da je oduzet dio koncentracije MO koji je vezan u spojeve.

Prethodno navedeni izrazi omogućuju određivanje baziciteta na osnovi sastava rastaljene troske. Međutim, u praksi troske u čeličanama često sadrže neotopljeni CaO i MgO. Kemijske analize uzoraka takvih troski, bez korekcije za neotopljeni CaO i MgO, daju nerealne bazicitete koji su znatno viši od onih u rastaljenom dijelu troske.

Pored baziciteta, vrlo važno svojstvo troske je sulfidni kapacitet (C_S), koji je zapravo definiran kao sposobnost rastaljene troske da apsorbira sumpor [1, 5]:

$$C_S = (\% S) \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{S}_2}^{1/2}} \quad (1.52)$$

gdje je (%S) maseni udio sumpora u troski u ravnoteži s plinom, dok su p_{O_2} i p_{S_2} parcijalni tlakovi O_2 i S_2 u plinu. Sulfidni kapacitet troske ovisi samo o njenom sastavu i temperaturi, što omogućuje grafički ili tabelarni prikaz njegovih vrijednosti.

Na istom principu definiran je izraz za fosfatni kapacitet troske (C_P) [5]:

$$C_P = \frac{(\text{mas. \% PO}_4^{3-})}{(p_{\text{P}_2})^{1/2} (p_{\text{O}_2})^{5/4}} \quad (1.53)$$

1.4 Ispust čelika iz peći

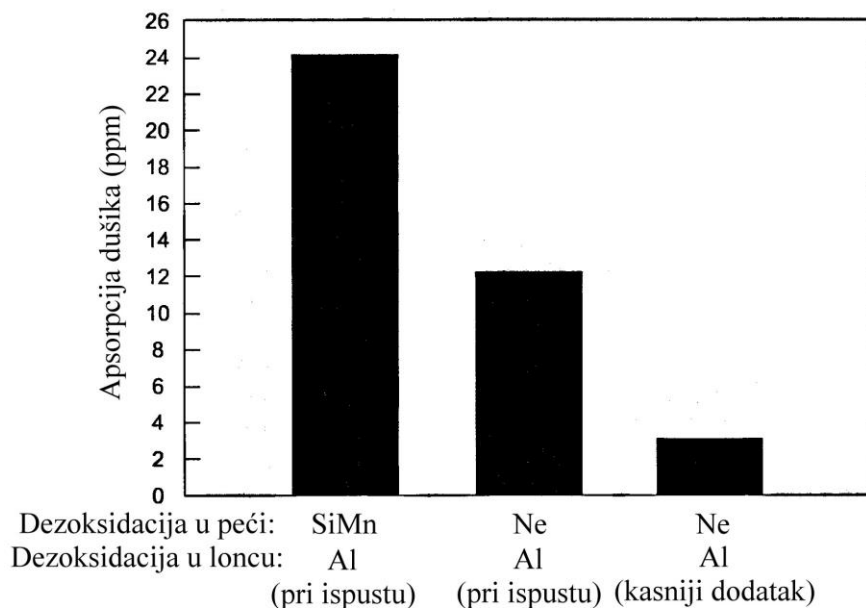
1.4.1 Reakcije koje se odvijaju tijekom ispusta čelika iz peći

Tijekom ispusta čelika iz agregata u kome je provedena primarna metalurgija (taljenje, odugljičenje i odfosforavanje) u lonac, mjehuri zraka prodiru u čelik na mjestu gdje mlaz čelika ulazi u talinu u loncu [2]. Pored toga, apsorpcija zraka značajno se povećava ako dođe do kidanja mlaza čelika pri ispustu i stvaranja kapljica, jer se povećava kontaktna površina između čelika i zraka. Tanki mlaz pri niskoj brzini može se vrlo lako pokidati. Količina zraka apsorbiranog u čeliku raste sa povećanjem visine s koje mlaz čelika pada u lonac. Međutim, teško je pouzdano procijeniti količinu zraka apsorbiranog u mlaz čelika tijekom ispusta zbog niza pretpostavki koje treba napraviti.

Dušik sadržan u zraku koji je čelik zahvatio apsorbirati će se u tekućem čeliku ovisno o opsegu odvijanja sljedeće reakcije u desnom smjeru:



Dobro je poznato da površinski aktivni elementi, kao što su kisik i sumpor usporavaju kinetiku apsorpcije dušika u čelik [1, 2]. Što je viša koncentracija otopljenog kisika i/ili sumpora u čeliku, niža će biti apsorpcija dušika. To je prikazano na slici 1.14, gdje se može vidjeti utjecaj dezoksidacije na apsorpciju dušika tijekom ispusta čelika iz elektrolučne peći.



Slika 1.14. Utjecaj načina dezoksidacije na apsorpciju dušika u čeliku tijekom ispusta iz elektrolučne peći [2]

Određeni udio dušika u čeliku može potjecati od dodatka petrol-koksa u tekući čelik tijekom ispusta iz peći, a cilju povećanje udjela ugljika. Pored toga, izvor dušika mogu biti i određene ferolegure, prije svega FeTi, FeV te niskougljični i srednjeugljični FeCr.

Sredstva koja se dodaju u lonac često sadrže vlagu koja reagira s tekućim čelikom prema sljedećoj reakciji:



Iz prethodne reakcije može se zaključiti da će vezanje vodika biti znatno izraženije u slučaju potpuno dezoksidiranog čelika u kom je nizak udio otopljenog kisika. Vodik može potjecati iz ferolegura, prvenstveno FeMn [2]. Povećani udio vlage u atmosferi također rezultira povećanjem udjela vodika u čeliku [1].

Zbog zahvaćanja zraka, u čeliku se tijekom ispusta iz peći u određenoj mjeri povećava i udio kisika zbog čega je potreban veći dodatak sredstava za dezoksidaciju (najčešće aluminij i FeSi). Obzirom da se čelik nakon ispusta iz peći obrađuje na lonac-peći (i eventualno na uređaju za vakuumiranje), povećava se mogućnost da nemetalni uključci koji nastaju pri dezoksidaciji (prvenstveno Al_2O_3) isplivaju u trosku. Vezanje kisika iz zraka je znatno veći problem ako se pojavi tijekom lijevanja, jer nastali uključci obično nemaju dovoljno vremena na raspolaganju da isplivaju u trosku, što u konačnici negativno utječe na kvalitetu čelika. Zbog toga se tijekom lijevanja mora spriječiti kontakt čelika sa zrakom.

1.4.2 Utjecaj troske iz peći na kvalitetu čelika u loncu

Tijekom ispusta čelika iz peći tj. agregata u kom se provodi primarna metalurgija, neizbježno je da određena količina troske iz peći dospije u lonac. Ta troska obično sadrži 40 do 60 % CaO , 10 do 28 % SiO_2 , 5 do 35 % FeO , 1 do 8 % MnO , 1 do 3 % P_2O_5 , 2 do 8 % MgO , 1 do 2 % Al_2O_3 , 0 do 2 % CaF_2 , 0,1 do 0,2 % S te manje udjele ostalih komponenti (npr. Cr_2O_3 , TiO_2 itd.) [5]. Obzirom da sadrži visoku koncentraciju oksida FeO i MnO , ne može se (u neobrađenom obliku) upotrijebiti kao rafinacijska troska [2]. Za uklanjanje sumpora iz čelika udio oksida u troski mora biti što niži. Redukcijom, odnosno dezoksidacijom troske smanjuje se udio FeO i MnO u troski. U tu svrhu u trosku se dodaje sredstvo koje je mješavina Al i pečenog vapna ili vapnenca [7]. Pored toga sredstva, za redukciju, odnosno dezoksidaciju troske u praksi se upotrebljava i mješavina Al-CaO- Al_2O_3 ili CaC_2 [3].

Pored toga, iskorištenje ferolegura bit će lošije u slučaju oksidativne troske. Zbog toga se u praksi primjenjuju različite metode da se minimalizira količina troske koja iz peći ode u lonac tijekom ispusta. Npr. na elektrolučnim pećima upotrebljava se ekscentrični ispusni otvor (engl. *eccentric bottom taphole* – EBT). Postavljanjem elektromagnetnog senzora oko ispusnog otvora također se smanjuje prijenos troske iz peći u lonac. Kad troska poteče kroz ispusni otvor dolazi do značajne promjene signala zbog različitih elektromagnetskih indukcija troske i čelika [5].

Ako troska iz peći dospije u lonac, doći će do oksidacije aluminijskog i silicijevog sredstava koja se dodaju u lonac putem reakcija s manje stabilnim oksidima (npr. s FeO ili MnO) prisutnim u troski iz peći [2]. Još jedan negativan učinak troske iz peći je povrat fosfora iz troske u čelik, posebno kad je čelik potpuno dezoksidiran [2]. Visoka koncentracija oksida željeza u troski iz peći je glavni faktor za zadržavanje fosfora u troski [5]. Prema tome, kad se troska dezoksidira fosfor se vraća iz troske u metal. Povećanje udjela fosfora u čeliku zbog povrata iz troske koja potječe iz peći $\Delta[\%P]$ može se odrediti iz sljedeće jednadžbe [2]:

$$\Delta[\%P] = (\%P) \frac{m_{pt}}{m_{\xi}} \quad (1.56)$$

gdje je (%P) - udio fosfora u troski iz peći, m_{pt} – masa troske iz peći koja je dospjela u lonac, a m_{ξ} – masa tekućeg čelika u loncu.

U slučaju izrade niskougljičnih čelika u elektrolučnoj peći, tipična vrijednost za (%P) je 0,3, odnosno 0,003 za $\Delta[\%P]$ [2]. U tom slučaju iz jednadžbe (1.56) proizlazi da je omjer

$m_{pv}/m_{\epsilon} \sim 0,01$. Prema tome, kad se primjene odgovarajuće mjere za sprječavanje prekomjernog ulaza troske iz peći u lonac, prosječna količina troske koja je iz peći dospjela u lonac iznosi ~ 1 % od količine čelika u loncu.

Istraživanja su pokazala da je veća vjerojatnost povrata fosfora u čelik kad se vrijednost baziciteta troske ($\%CaO/\%SiO_2$) iz peći koja je dospjela u lonac kreće oko 2 ili je još niža te kada je udio oksida željeza u njoj ~ 17 % ili niži [2]. Ako je udio oksida željeza u troski ~ 25 % ili viši, a bazicitet troske > 2 do 2,5, povrat fosfora u čelik je znatno manji [2].

U slučaju kad se čelik iz peći ispušta u lonac bez zaštite od atmosfere (otvoreni mlaz) i dodaje se samo FeMn i mala količina aluminijsa, čelik nije dovoljno dezoksidiran da bi došlo do povrata fosfora iz troske u čelik. Zapravo, u nekim slučajevima, kod udjela mangana u čeliku od 0,3 do 0,6 %, udio fosfora u čeliku će se smanjiti za $\sim 0,001$ % zbog miješanja troske iz peći s čelikom tijekom ispusta.

1.4.3 Promjena temperature čelika tijekom ispusta iz peći

Tijekom ispusta iz peći u lonac dolazi do promjene temperature čelika. Obično je prisutan pad temperature. Manji pad temperature prisutan je zbog prijenosa topline s površine mlaza čelika na okolni zrak konvekcijom i zračenjem [1]. Dodatci ferolegura i sredstava za dezoksidaciju u lonac radi legiranja i dezoksidacije čelika utječu na njegovu temperaturu u loncu. U tablici 1.4 prikazan je utjecaj različitih dodataka u lonac na promjenu temperature čelika zagrijanog na 1650 °C.

Tablica 1.4. Utjecaj dodatka koksa za naugljičenje i ferolegura na promjenu temperature čelika u loncu zagrijanog na 1650 °C [2]

Dodatak radi povećanja udjela elementa za 1 % u čeliku pri iskorištenju 100 %	Promjena temperature čelika, ΔT , °C
Koks	- 65
FeCr (50 %), visok C	- 41
FeCr (70 %), nizak C	- 28
FeMn, visok C	- 30
FeSi (50 %)	~ 0
FeSi (75 %)	+ 14

U tablici 1.4 može se vidjeti da je FeSi koji sadrži 75 % Si jedina ferolegura čijim se dodatkom ne smanjuje temperatura čelika u loncu, već dolazi do povećanja. Razlog tome je činjenica da je otapanje silicija u tekućem željezu egzoterman proces.

Kad se određuje utjecaj dodatka dezoksidanata u lonac na promjenu temperature čelika, potrebno je uzeti u obzir toplinu koja se oslobađa tijekom odvijanja reakcije dezoksidacije. Npr. ako se čelik koji sadrži 600 ppm kisika dezoksidira s aluminijem, toplina oslobođena tijekom reakcije dezoksidacije rezultira povećanjem temperature čelika za 19 °C [2]. To znači da će u konačnici, kad se uzmu u obzir toplinski gubitci tijekom ispusta iz peći i dodatak ostalih sredstava u lonac, smanjenje temperature navedenog čelika biti manje za 19 °C.

Pored ferolegura i dezoksidanata, u lonac se dodaje sintetska troska. Sintetska troska je dostupna na tržištu od različitih proizvođača, a glavna komponenta je CaO. Primjer kemijskog sastava sintetske troske: 68 do 70 % CaO, 14 do 17 % Al_2O_3 , 5 do 10 % MgO, 1,5 do 2,5

% SiO₂ i 8 do 10 % CaF₂ CaF₂ snižava viskoznost troske. Dodatkom sintetske troske u loncu se formira CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂ troska s visokim udjelom CaO i značajnim udjelom Al₂O₃ koja omogućuje bolju dezoksidaciju, odsumporavanje i kontrolu udjela aluminija otopljenog u čeliku tijekom obrade na lonac-peći. Tipičan sastav troske na lonac-peći je: 50 do 56 % CaO, 20 do 25 % Al₂O₃, 7 do 9 % MgO, 6 do 12 % SiO₂, 1 do 2 % (FeO + MnO), 0,3 % TiO₂, uz određeni udio CaF₂ i manji udio sumpora i fosfora [1, 5]. Obzirom da se sintetska troska dodaje u krutom stanju u lonac i da je za njeno taljenje potrebna određena energija, doći će do pada temperature čelika (tablica 1.5).

Tablica 1.5. Promjena temperature čelika u loncu kao rezultat dodataka različitih troskotvornih komponenti u količini od 1kg/t čelika [2]

Dodatak (1 kg/t čelika)	Promjena temperature čelika, ΔT, °C
SiO ₂	- 2,5
CaO	- 2,0
MgO	- 2,7
CaO·MgO (dolomit)	- 2,3
CaO·Al ₂ O ₃ (Ca-aluminat)	- 2,4
CaF ₂	- 3,2

Na temperaturu čelika u loncu tijekom ispusta iz peći utječe i vatrostalna obloga lonca. Apsorbirati će dio topline od čelika jer ima nižu temperaturu od njega. To u konačnici rezultira padom temperature čelika.

Sve promjene temperature čelika koji nastaju zbog ispusta iz peći u lonac potrebno je uzeti u obzir da bi se mogla odrediti odgovarajuća temperatura ispusta, odnosno odgovarajuće pregrijanje iznad likvidus temperature. Likvidus temperatura čelika koji sadrže < 0,5 %C može se odrediti pomoću sljedeće jednadžbe:

$$T_L = 1537 - 73,1 \cdot [\%C] - 2,5 \cdot [\%Al] - 1,5 \cdot [\%Cr] - 4 \cdot [\%Mn] - 5 \cdot [\%Mo] - 3,5 \cdot [\%Ni] - 30 \cdot [\%P] - 14 \cdot [\%Si] - 45 \cdot [\%S] - 4 \cdot [\%V], \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1.57)$$

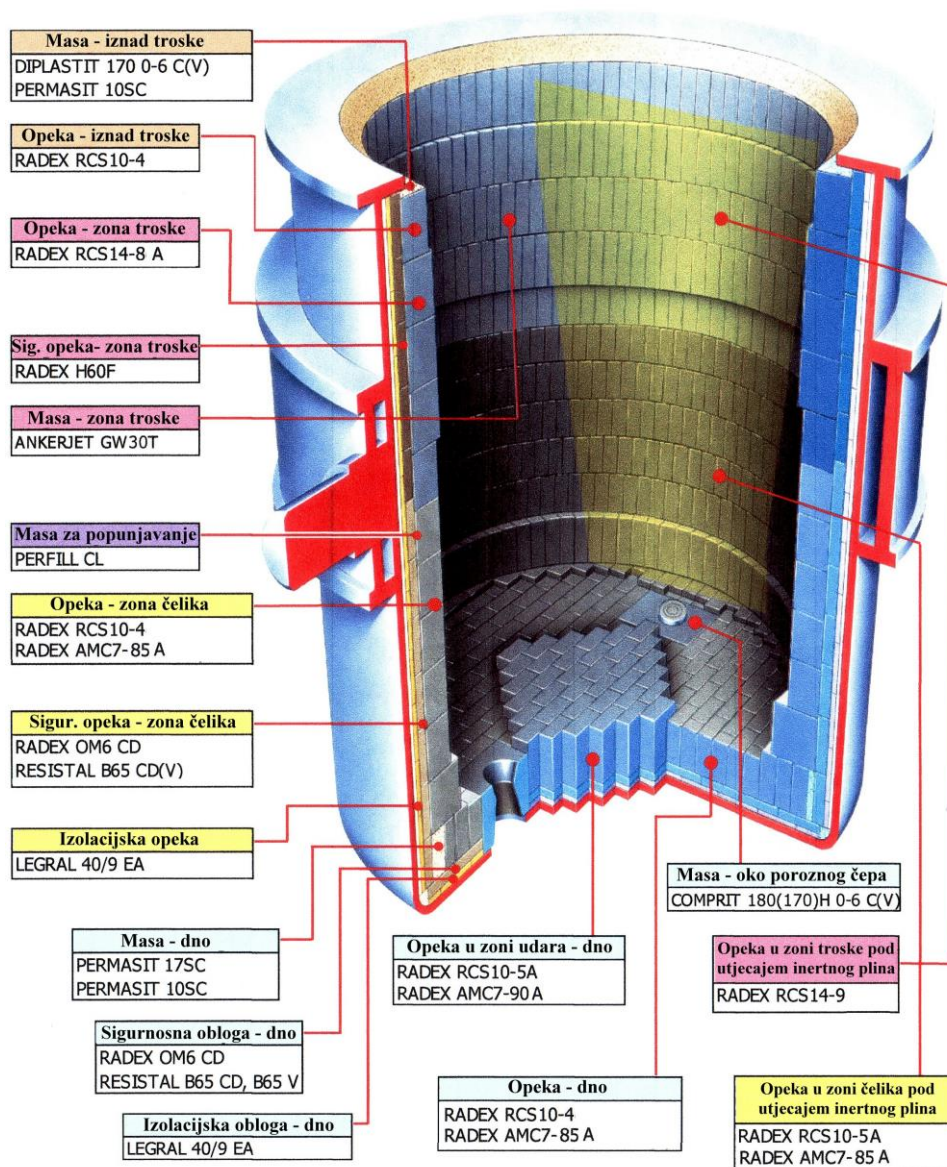
1.5 Lonac

1.5.1 Vatrostalna obloga lonca

Zbog visoke temperature tekućeg čelika i troske, lonac je iznutra obzidan vatrostalnim materijalom koji mora biti stabilan i inertan [1, 5]. U protivnom će doći do stvaranja nepoželjnih nemetalnih uključaka koji mogu završiti u čeliku, što negativno utječe na njegovu kvalitetu. Ta se mogućnost povećava upotrebom vakuuma i visokih temperatura. Radni vijek vatrostalne obloge je od velike važnosti i prije svega ovisi o koroziji tj. kemijskom djelovanju tekućeg čelika i troske te eroziji tekućim čelikom i troskom.

Vatrostalni obzid lonca sastoji se tri sloja. Radna obloga je u direktnom kontaktu s tekućim čelikom i troskom, a iza nje se postavlja sigurnosna obloga. Treći sloj je izolacijska obloga koja se postavlja između sigurnosne obloge i čeličnog plašta lonca.

Za radnu oblogu bočnih stranica i poda lonca najčešće se upotrebljava magnezitna (MgO) ili visokoaluminatna opeka (Al₂O₃) (slika 1.15).



Naziv	Kemijski sastav, mas. %					
	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	C (ili ostalo)
Diplastit 170 0-6 C(V)	-	70	3,2	20	1,2	2,1 % TiO ₂
Radex RCS10-4	95	0,1	2,4	1,2	0,7	6
Radex RCS14-8A	97,8	0,1	1,2	0,5	0,3	14
Radex H60F	60,4	6,3	0,9	1,4	12	19 % Cr ₂ O ₃
Ankerjet GW30T	89	0,6	4	5,3	0,7	-
Perfill CL	69	0,8	1	20,3	3,8	-
Radex AMC7-85A	7,5	81,5	0,3	1,6	0,2	7
Radex OM6 CD	92	1	2	4	1	-
Resistal B65 CD(V)	0,2	68	-	24	3,6	3,1 % TiO ₂
Legral 40/9EA	0,2	43	0,3	51	1,3	1,7 % TiO ₂
Permasit 10SC	93,4	0,4	1,4	1,9	0,8	-
Permasit 17SC	69,3	25,7	1	0,9	0,6	-
Radex RCS10-5A	96,8	0,1	1,7	0,7	0,6	10
Radex AMC7-90A	6,5	84	0,1	1,5	0,2	7
Comprit 180H 0-6 C(V)	-	95	4	0,6	0,5	0,3 % TiO ₂
Radex RCS14-9	98,4	0,1	0,8	0,4	0,2	14

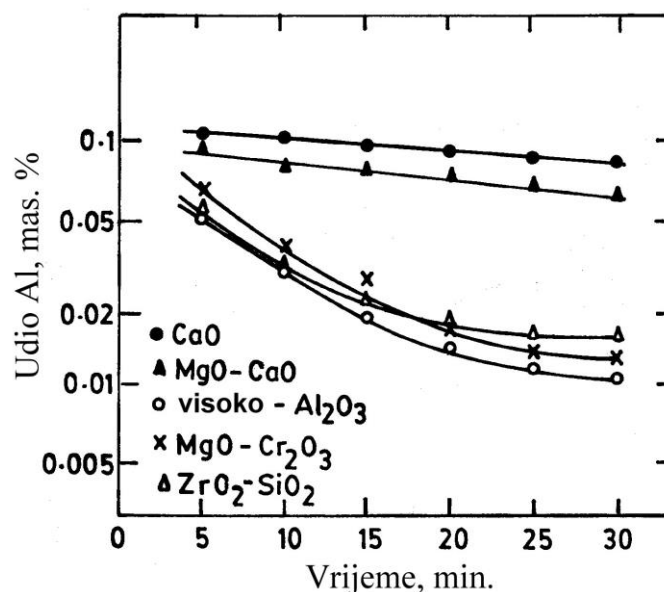
Slika 1.15. Primjeri vatrostalne obloge lonca [8]

U gornjem dijelu, tj. u zoni troske za radnu oblogu bočnih stranica upotrebljavaju se magnezitne opeke koje sadrže ~ 10 % ugljika (poželjno što više u obliku grafita) i manje udjele aluminijskog oksida, magnezija ili kroma da bi se minimalizirala oksidacija ugljika. Ugljik ima izvrsnu otpornost na trosku (reducira oksid željeza u troski, koji je glavno korozivno sredstvo) i visoke temperature, zbog čega smanjuje trošenje vatrostralne obloge [9]. Aluminij, magnezij ili krom reagiraju s ugljikom pri čemu nastaju karbidi koji su otporniji na oksidaciju od samog ugljika, a ujedno se i povećava čvrstoća opeka [9].

Pored magnezitnog i visokoaluminatnog vatrostralnog materijala, za radnu oblogu lonaca u sekundarnoj metalurgiji upotrebljava se još dolomitni (CaO-MgO), magnezitno-kromitni (MgO-Cr₂O₃) i cirkonski (ZrO₂) vatrostralni materijal [1, 2]. Kao i kod ostalih materijala, kao vezivo za izradu opeka upotrebljava se katran ili smola. Pored toga, primjenjuje se i direktno vezivanje pečenjem opeka na visokoj temperaturi.

Dolomit se sastoji od CaO i MgO. Obje komponente mogu reagirati s vlagom iz atmosfere pri čemu nastaju hidrati i karbonati. Pri tome je CaO znatno reaktivniji od MgO i određuje brzinu formiranja hidrata u dolomitnim opekama. Stvaranje hidrata prati porast volumena koji može biti i veći i od 100 %, zbog čega dolazi do raspadanja opeke [1]. Prema tome, hidratacija dolomitnih opeka mora se spriječiti tijekom proizvodnje, skladištenja i transporta. Katran ili smola koji se upotrebljavaju kao vezivo za izradu opeka značajno sprječavaju hidrataciju i na taj način omogućuju komercijalnu upotrebu dolomitnih opeka. Međutim, navedena veziva su problematična s ekološkog aspekta. Zbog toga je najnoviji trend direktno vezanje pečenjem na visokoj temperaturi bez upotrebe karbonatnih materijala. Hidratacija se može spriječiti impregnacijom s voskom i/ili skladištenjem opeka u zabrtvljenom spremniku. Nečistoće, tj. ostale komponente u dolomitu pored CaO i MgO, negativno utječu na čistoću čelika, zbog čega njihov udio ne smije biti veći od 3 % [1].

Potrebno je istaknuti da su CaO i MgO stabilniji oksidi od Al₂O₃ na temperaturama proizvodnje čelika, jer imaju negativniju vrijednost ΔG_f^0 (slika 1.7). Prema tome, primjenom dolomitne vatrostralne obloge mogu se postići niži udjeli kisika i sumpora u čeliku tijekom sekundarne metalurgije nego u slučaju primjene visokoaluminatne vatrostralne obloge. Na slici slika 1.16 može se vidjeti utjecaj vatrostralne obloge na promjenu udjela aluminijskog oksida u čeliku s vremenom.



Slika 1.16. Promjena udjela aluminijskog oksida u čeliku s vremenom na temperaturi 1600 °C u slučaju primjene različitih vatrostralnih obloga [1]

Značajno smanjenje udjela aluminijskog otopljenog u čeliku u slučaju primjene visokoaluminatne, magnezitno-kromitne ($MgO-Cr_2O_3$) i cirkonske vatrostralne obloge s povišenim udjelom SiO_2 (ZrO_2-SiO_2) rezultat je reakcije aluminijskog otopljenog u čeliku s Cr_2O_3 i SiO_2 iz vatrostralne obloge, jer aluminij ima veći afinitet prema kisiku od kroma i silicija.

Istraživanja su pokazala da je prirodni dolomit superiorniji od MgO , jer sadrži CaO koji je znatno snažniji desulfurant od MgO [1]. U tablici 1.6 prikazane su prednosti i nedostaci nekoliko vatrostralnih materijala koji se upotrebljavaju u sekundarnoj metalurgiji čelika.

Tablica 1.6. Prednosti i nedostaci pojedinih vatrostralnih materijala [1]

Vatrostalni materijal	Svojstvo					Cijena
	Inertnost prema čeliku	Onečišćenje okoliša	Otpornost na hidrataciju	Otpornost na toplinski šok	Otpornost na bazičnu trosku	
Kvarcni pijesak	x	◆	☺	☺	x	☺
Cirkonski	x	◆	☺	☺	x	☺
Visokoaluminatni	◆	☺	☺	☺	x	☺
Magnezit (nepečeni)	☺	◆	☺	x	☺	x
Magnezitni sa C	◆	◆	☺	☺	☺	x
Magnezitno-kromitni	◆	x	☺	◆	x	x
Sintetski dolomit	☺	☺	x	◆	☺	x
Prirodni dolomit	☺	☺	x	◆	☺	☺

x – loše, ◆ -srednje, ☺ - dobro

Šamot je jeftin i ima nizak toplinski kapacitet. Tijekom zagrijavanja, SiO_2 u šamotu podliježe nizu pretvorbi, odnosno prolazi kroz niz alotropskih modifikacija koje prati nepovratna ekspanzija, što potpomaže tijesno povezivanje opeka. Međutim, SiO_2 nije stabilan u prisutnosti čelika dezoksidiranog aluminijem te bazične troske, zbog čega se ne upotrebljava za radnu oblogu lonaca u sekundarnoj metalurgiji čelika.

Za sigurnosnu oblogu lonca upotrebljava se vatrostalni materijal koji sadrži visok udio MgO . Pored toga, sigurnosna obloga može biti načinjena i od materijala koji sadrži ~ 65 % Al_2O_3 i ~ 25 % SiO_2 . Magnezitno-kromitni vatrostalni materijal je pogodan za sigurnosnu oblogu u zoni troske. Izolacijska obloga lonca najčešće se izrađuje od materijala koji sadrži 40 do 50 % Al_2O_3 i 40 do 50 % SiO_2 .

U modernoj sekundarnoj metalurgiji čelika na lonac se postavlja čelični poklopac koji je iznutra obložen vatrostalnim materijalom, jer se na taj način smanjuje pad temperature čelika i troske u loncu. Poklopci na loncu obično su obloženi visokoaluminatnim vatrostalnim materijalom koji sadrži > 85 % Al_2O_3 [1, 5].

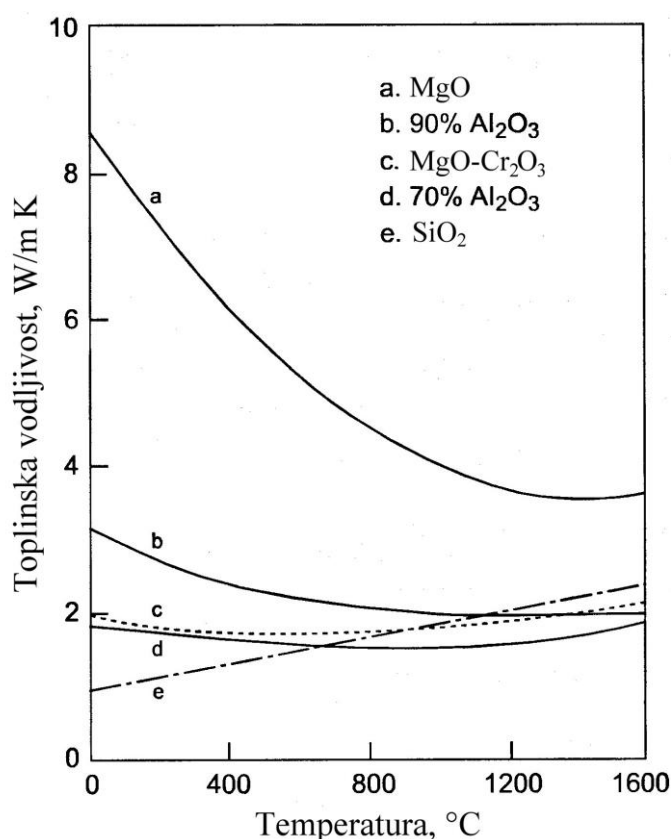
Poželjno je da vatrostalna obloga lonca ima nisku toplinsku vodljivost, jer su u tom slučaju manje topline gubi provođenjem kroz opeke, tj. zidove i pod lonca [1, 5]. Međutim, niska toplinska vodljivost znači veći toplinski šok, zbog čega se povećava mogućnost ljuštenja površine opeke. Dodatkom grafita (10 % ili više) povećava se toplinska vodljivost.

Toplinska svojstva različitih vatrostralnih materijala koji se upotrebljavaju za oblaganje lonca prikazana su u tablici 1.7 i na slici 1.17. Na slici 1.17 može se vidjeti da magnezitni vatrostalni materijal ima znatno veću toplinsku vodljivost od ostalih vatrostralnih materijala.

Pored toga, magnezitni vatrostalni materijal ima viši kapacitet akumulacije topline od ostalih materijala (tablica 1.7).

Tablica 1.7. Kapacitet akumulacije topline po jedinici volumena različitih vatrostalnih materijala na 1200 i 1500 °C u odnosu na magnezitni vatrostalni materijala (=100 %) [2]

Materijal	Temperatura	
	1200 °C	1500 °C
70 % Al_2O_3	83 %	85 %
50 % Al_2O_3	79 %	82 %
Šamot	73 %	74 %



Slika 1.17. Toplinska vodljivost vatrostalnih materijala koji se upotrebljavaju za oblaganje lonca [2]

Zbog relativno visoke toplinske vodljivosti vatrostalnih materijala koji se upotrebljavaju u loncu, vatrostalna obloga lonca mora se predgrijati prije ispusta čelika u njega da bi se izbjegli preveliki gubitci temperature čelika tijekom ispusta i naknadne obrade. Temperatura površine vatrostalne obloge koja dolazi u kontakt s tekućim čelikom trebala bi biti zagrijana na temperaturu > 800 °C, što ovisi i o veličini lonca [5]. Predgrijavanjem se produžuje radni vijek vatrostalne obloge, jer je manji toplinski šok zbog zagrijavanja i hlađenja.

Vatrostalna obloga lonca mora se polako predgrijavati, posebno u slučaju kad je potpuno hladna. Brzo zagrijavanje vatrostalne obloge lonca treba izbjeći jer [2]:

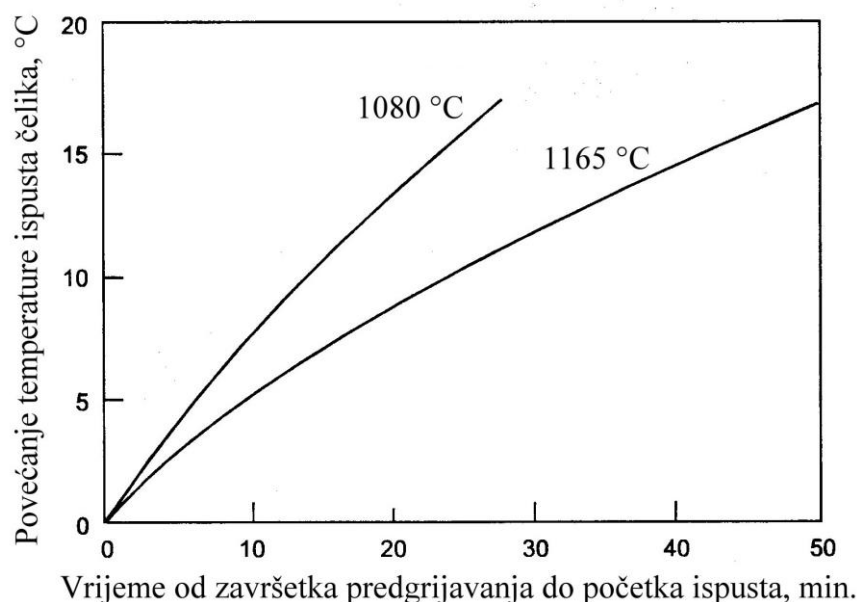
- rezultira neravnotežnim temperaturnim profilom u oblozi, odnosno većom temperaturnom razlikom između površine koja se direktno zagrijava i hladne površine (do plašta lonca),
- uzrokuje vrlo visoka naprezanja u oblozi,
- otpornost na toplinske šokove obloge može biti nedovoljna da izdrži veliku brzinu zagrijavanja.

Vatrostalna opeka s nižom poroznosti je otpornija na koroziju tj. kemijska djelovanja tekućeg čelika i troske i eroziju tekućom troskom i čelikom [1]. Međutim, toplinska vodljivost opeke s nižom poroznosti je veća od toplinske vodljivosti porozne opeke, zbog čega će pad temperature tekućeg čelika i troske biti veći. Pored toga, opeke veće gustoće imaju nižu otpornost na toplinski šok u odnosu na porozne opeke.

U primarnoj metalurgiji čelika glavno korozivno sredstvo je visokooksidirana troska koja sadrži FeO, SiO₂ i MnO [9]. Za razliku od primarne metalurgije čelika, troske u sekundarnoj metalurgiji su dezoksidirane i sadrže visok udio CaO i Al₂O₃.

Sljedeća mjera toplinskog stanja lonca je ukupni toplinski kapacitet vatrostalne obloge [2]. Tijekom predgrijavanja vatrostalna obloga postepeno apsorbira toplinu. Zbog toga je potrebno određeno vrijeme da se dostigne maksimalni toplinski sadržaj, odnosno da se vatrostalna obloga dobro zagrije po čitavom presjeku. Toplinski gubitci čelika bit će manji što je opeka bolje zagrijana po čitavom presjeku. U usporedbi sa šamotom, gubitci temperature bit će veći u slučaju visokoaluminatne ili dolomitne vatrostalne obloge, jer imaju veći toplinski kapacitet.

Nakon predgrijavanja lonac se transportira do peći. Tijekom transporta pada temperatura vatrostalnog materijala (slika 1.18), što treba uzeti u obzir pri određivanju temperature s kojom će se čelik ispustiti iz peći.

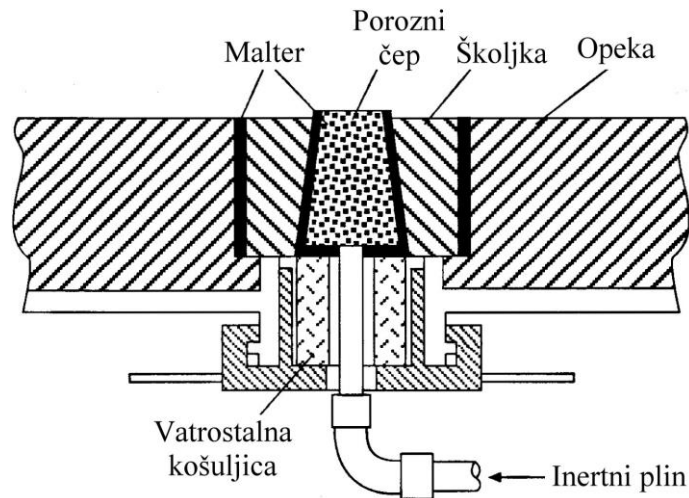


Slika 1.18. Utjecaj vremena proteklog od završetka predgrijavanja vatrostalne obloge lonca do početka ispusta čelika iz peći u lonac na povećanje temperature ispusta čelika. Vatrostalna obloga u jednom slučaju zagrijana na 1080 °C, a u drugom slučaju na 1165 °C [2]

1.5.2 Miješanje tekućeg čelika u loncu

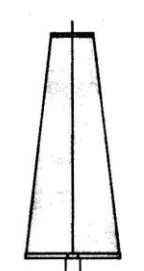
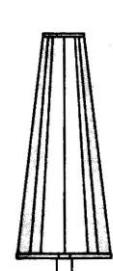
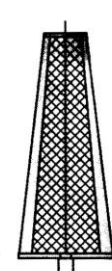

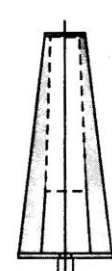
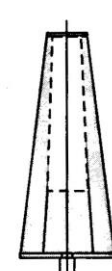
Miješanje čelika u loncu postiže se propuhivanjem taline sa inertnim plinom, tj. argonom. Time se poboljšava homogenost temperature i kemijskog sastava čelika u loncu, odsumporavanje, otapanje ferolegura te se ubrzava dezoksidacija i uklanjanje nemetalnih uključaka [1, 2, 5].

Kod umjerenih protoka, tj. $< 0,6 \text{ Nm}^3/\text{min.}$, argon se u talinu uvodi kroz porozni čep u obliku krnjeg stošca koji se izvana postavlja u pod lonca (slika 1.19) [2]. Za veće protoke upotrebljavaju se koplja koja se odozgo okomito uranjaju u talinu. U sekundarnoj metalurgiji znatno se više primjenjuju porozni čepovi, koji se izrađuju od visokoaluminatnog ili magnezitnog vatrostalnog materijala, a obloženi su metalnim plaštom. U manje lonce ugrađuje se jedan porozni čep, a u velike lonce dva porozna čepa [1].



Slika 1.19. Porozni čep postavljen u pod lonca [2]

Na slici 1.20 prikazani su različiti tipovi poroznih čepova.

Porozni čep	Jednokomponentni čepovi			Višekomponentni čepovi	
					
Nasumične pore	Usmjerene pore			Nasumične i usmjerene pore	
Visoka poroznost	Pojedinačni otvori	Mreža kanala	Kontinuirani otvori		

Slika 1.20. Različiti tipovi poroznih čepova [5]

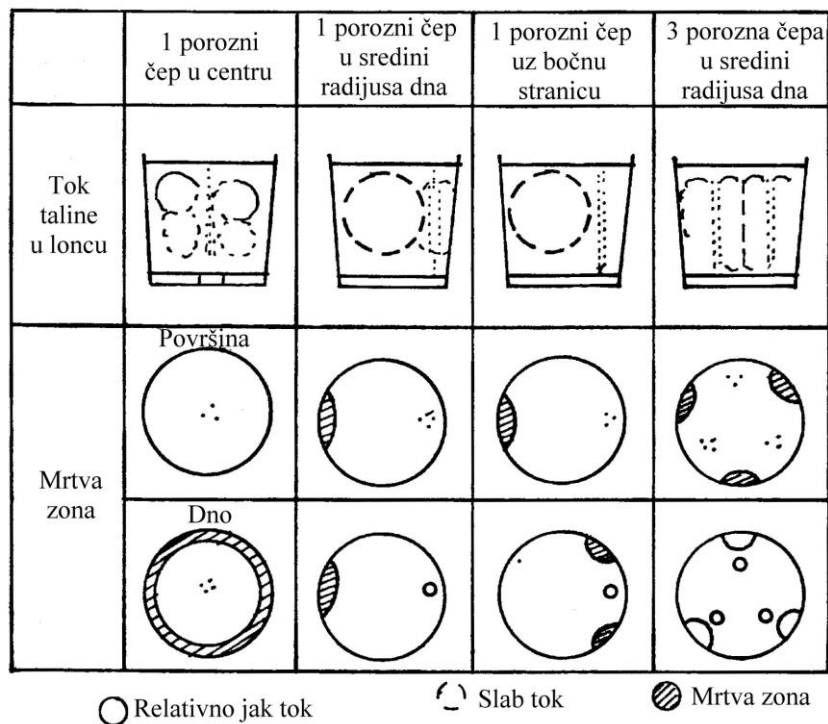
Porozni čep mora imati odgovarajuću propusnost za plinove, trajnost, ekonomičnost i sigurnost u radu. Tijekom primjene može se oštetiti, npr. zbog penetracije tekućeg čelika u njega ili ljuštenja površine u kontaktu s talinom. Porozni čep se mijenja nakon određenog vremena primjene, oštećenja ili istrošenosti.

U pojedinim čeličanama upotrebljava se elektromagnetsko induksijsko miješanje u loncu [2]. Takvih miješanjem postiže se bolja homogenost čelika (posebno u blizini dna lonca), a moguća je i promjena smjera miješanja, što je korisno kod dodavanja ferolegura. Pored toga, ne dolazi do kidanja sloja troske na površini taline čelika u loncu, što znači da se čelik ne izlaže okolnoj oksidativnoj atmosferi. Iako su prednosti očite, širu primjenu elektromagnetskog miješanja ograničavaju visoki troškovi opreme.

Vrijeme potrebno da se ostvari 95 %-tna homogenizacija temperature i kemijskog sastava definirano je kao vrijeme miješanja [1, 2, 5]. Ono ovisi o protoku argona, temperaturi i masi čelika, dubini injektiranja argona, tlaku plina na površini taline i promjeru lonca. Povećanjem protoka argona poboljšava se miješanje i smanjuje vrijeme miješanja. Povećanjem visine taline u loncu (H) skraćuje se vrijeme miješanja, s tim da je $H/D < 2$, gdje je D promjer lonca [1].

Položaj poroznog čepa u dnu lonca također utječe na vrijeme miješanja. Pri bilo kojem protoku argona vrijeme miješanja je najkraće kada se porozni čep nalazi na polovini udaljenosti od centra do bočne stranice lonca, tj. u sredini radijusa dna lonca [1, 2]. Pomicanje poroznog čepa prema sredini ili bočnoj stranici lonca rezultira povećanjem vremena miješanja.

Ako se porozni čep postavi u centar dna lonca, u donjem dijelu lonca (posebno u kutovima) stvaraju se tzv. mrtve zone (engl. *dead zone*), odnosno područja u kojima talina miruje ili se vrlo sporo giba, što u konačnici rezultira dužim vremenom miješanja [2]. Ekscentrično postavljen porozni čep u podu lonca omogućuje intenzivniju cirkulaciju metala kroz cijeli lonac, čime se smanjuje stvaranje mrtvih zona i skraćuje vrijeme miješanja. Utjecaj broja i položaja poroznih čepova na geometriju i veličinu mrtvih zona prikazan je na slici 1.21.



Slika 1.21. Tok taline u loncu ovisno o položaju i broju poroznih čepova [1]

Miješanje u loncu utječe i na odvijanje reakcija između metala i troske. Kemijske reakcije između tih faza odvijaju se na graničnoj površini čelik-troska. Prema tome, intenzitet reakcija proporcionalan je veličini granične površine. Istovremeno, da bi se te reakcije mogle odvijati potrebno je transportirati reaktante do granične površine i produkte reakcija transportirati od granične površine. To se postiže procesom koji se naziva prijenos mase. Prijenos mase predstavlja prijenos kemijskih tvari od mjesta više ka mjestu niže koncentracije (npr. iz unutrašnjosti čelika ka graničnoj površini čelik-troska). Miješanje koje se dešava u unutrašnjosti čelika daleko od granične površine također je proces prijenosa mase. Brzina odvijanja reakcija na graničnoj površini čelik-troska je znatno veća od brzine prijenosa reaktanata i produkata reakcija do i od granične površine [1, 2]. Prema tome, intenzitet odvijanja tih reakcija prvenstveno ovisi o prijenosu mase reaktanata do granične površine i produkata od granične površine troska-tekući čelik. Zbog toga, da bi se poboljšalo odsumporavanje čelika potrebno je povećati graničnu, odnosno kontaktnu površinu između troske i čelika i prijenos mase reaktanata na i produkata reakcija od granične površine. Kad se čelik u loncu miješa argonom povećava se granična površina tekući čelik-troska jer se stvara emulzija čelika i troske (troska je u obliku kapljica raspršena u čeliku) te se povećava prijenos mase, čime se u konačnici poboljšava odsumporavanje. Isti učinak miješanje ima i na odsumporavanje čelika.

Istraživanja su pokazala da se prijenos mase između metala i troske usporava ako porozni čep nije postavljen u centar dna lonca [2]. Povećanjem protoka argona kroz porozni čep postavljen u centru dna lonca povećava se stvaranje emulzije čelik-troska, a time i kontaktna površina između njih. Ekscentrično postavljen porozni čep dovodi do stvaranja zone bez troske na površini čelika (tzv. „oka“) u blizini bočne stranice lonca. Zbog toga se smanjuje stvaranje emulzije čelik-troska. Prema tome, konačni odabir lokacije poroznog čepa treba odrediti ovisno o tome koji je učinak miješanja važniji u dotičnom procesu: dobro miješanje radi homogenizacije temperature i kemijskog sastava ili intenzivnije odsumporavanje. U većini slučajeva potreban je kompromis.

1.5.3 Zagrijavanje čelika u loncu

Da bi se dobila željena struktura lijevanih poluproizvoda i izbjegao nastanak greški tijekom lijevanja, potrebno je pažljivo kontrolirati temperaturu čelika sve do ulaza u kokilu. Za kontinuirano lijevanje čelika potrebno je više pažnje posvetiti kontroli temperature nego kod lijevanja ingota. Prema tome, kontrola i podešavanje temperature čelika su vrlo značajni faktori u metalurgiji čelika.

Temperatura tekućeg čelika pada od peći do kokile zbog toplinskih gubitaka tijekom ispusta iz peći, obrade čelika u loncu i ispusta iz lonca. U nekadašnjoj metalurgiji čelika, prije pojave sekundarne metalurgije, ukupan gubitak temperature čelika kretao se od 20 do 40 °C [1]. Obradom čelika u loncu, tj. primjenom sekundarne metalurgije produžuje se vrijeme zadržavanja čelika u loncu, zbog čega pad temperature čelika može biti i do 100 °C [1]. Ispuštanje čelika iz peći u kojoj se provodi primarna metalurgija s višom temperaturom je jedan od načina da se kompenzira tako velik gubitak temperature čelika. Međutim, takav pristup ima niz negativnih učinaka, kao što je brže trošenje vatrostalne obloge, niže uklanjanje fosfora, veći gubitak (odgor) metala, duži rad peći itd.

Zbog navedenih razloga pojedini postupci sekundarne metalurgije imaju mogućnost zagrijavanja čelika u loncu (npr. lonac-peć, VAD postupak). Time se eliminira potreba za visokim temperaturama ispusta čelika iz peći. Pored toga, moguća je znatno bolja i fleksibilnija kontrola temperature čelika. Također omogućuje dodavanje veće količine

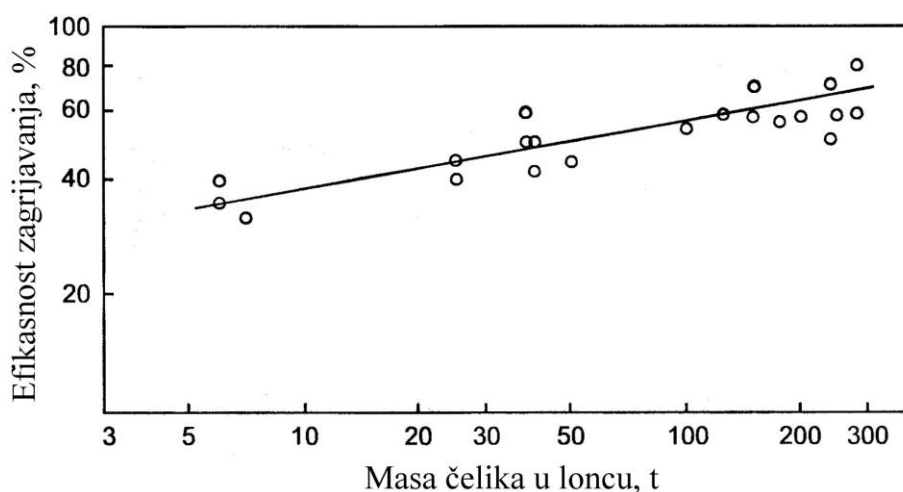
dodataka u lonac. Najčešće se primjenjuje elektrolučno zagrijavanje (kao na elektrolučnim pećima), a potom slijedi kemijsko zagrijavanje. Zagrijavanje plazmom i indukcijsko zagrijavanje rijetko se primjenjuju.

Kod primjene elektrolučnog zagrijavanja taline u loncu efikasnost se povećava ako se talina miješa u loncu, jer se na taj način smanjuju temperaturni gradijenti u talini čelika. Efikasnost elektrolučnog zagrijavanja može se odrediti pomoću sljedeće formule:

$$\eta = \frac{\Delta T_{\text{stvarni}}}{\Delta T_{\text{teorijski}}} = 0,22 \frac{\Delta T_{\text{stvarni}}}{E} \quad (1.58)$$

gdje je $\Delta T_{\text{stvarni}}$ - stvarni porast temperature čelika u loncu ($^{\circ}\text{C}$), $\Delta T_{\text{teorijski}}$ – teorijski porast temperature čelika kod 100 % toplinske efikasnosti ($^{\circ}\text{C}$), a E – potrošnja energije (kWh/t). Toplinski kapacitet tekućeg čelika iznosi 0,22 kWh/t $^{\circ}\text{C}$. Prema tome, za 1 t tekućeg čelika $\Delta T_{\text{teorijski}} = E/0,22$.

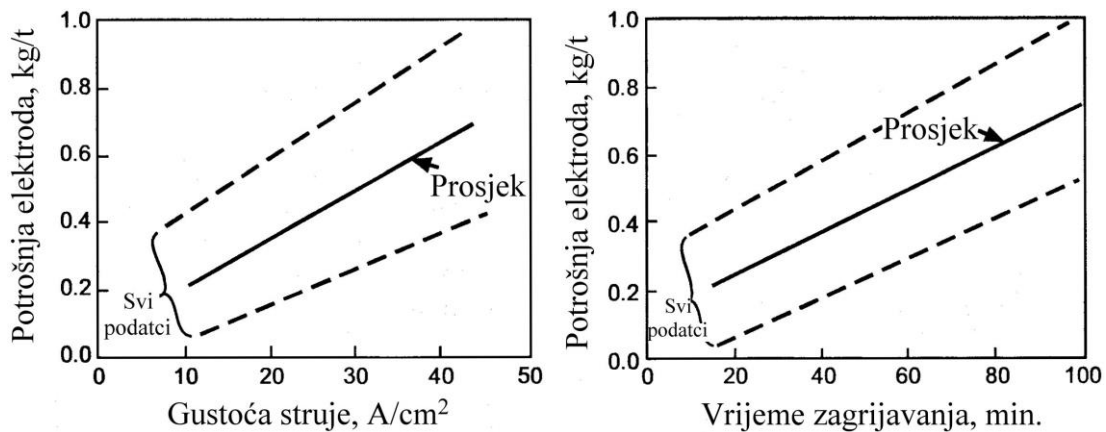
Efikasnost zagrijavanja povećava se s porastom mase taline (slika 1.22). Da bi se minimalizirala potrošnja vatrostalnog materijala, vremena zagrijavanja u lonac-peći trebaju biti što je moga kraća (tipično oko 15 min.) [1]. Daljnje mjere za skraćenje vremena zagrijavanja i minimalizaciju erozije vatrostalnog materijala su: upotreba transformatora velike snage (npr. 35 do 40 MW za zagrijavanje 200 do 250 t čelika u loncu), uranjanje električnog luka u sloj troske, miješanje čelika u loncu argonom kroz porozni čep postavljen u dno lonca i odgovarajuća debljina sloja troske (~1,3 puta dužina električnog luka) [2].



Slika 1.22. Utjecaj mase čelika u loncu na efikasnost zagrijavanja [2]

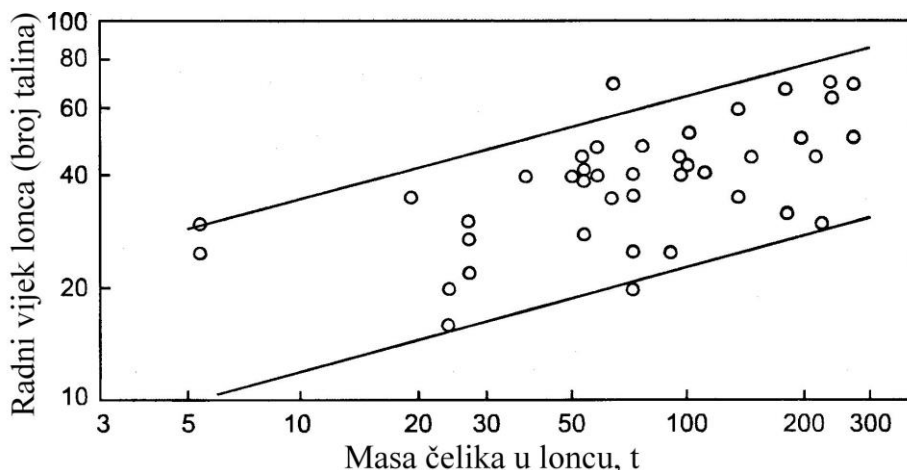
Vatrostalnu oblogu livnog lonca treba zaštititi od djelovanja električnog luka. Zbog toga električni luk treba biti uronjen u trosku. Isti učinak može se postići formiranjem pjenušave troske dodatkom CaC_2 ($\text{CaC}_2 + 3\text{FeO} \rightarrow \text{CaO} + 3\text{Fe} + 2\text{CO}$) [3]. Pjenušava troska također smanjuje buku koja nastaje pri radu elektroda.

Potrošnja elektroda na lonac-peći raste s porastom gustoće struje (A/cm^2) i vremena zagrijavanja (slika 1.23).



Slika 1.23. Utjecaj gustoće struje i vremena zagrijavanja na potrošnju elektroda [2]

Radni vijek lonca povećava se, odnosno potrošnja vatrostralne obloge lonca smanjuje se s porastom mase taline u loncu koja se zagrijava (slika 1.24) [2]. Potrošnja vatrostralne obloge lonca u velikoj mjeri ovisi o specifičnim uvjetima proizvodnje. Kao što je već rečeno, uranjanjem električnog luka u trosku smanjuje se potrošnja vatrostralnog materijala.



Slika 1.24. Utjecaj mase zagrijavane taline čelika u loncu na radni vijek lonca [2]

Kemijsko zagrijavanje zahtjeva dodatak aluminija i/ili silicija, koji se potom oksidiraju pomoću kisika injektiranog kroz koplje [2]. Temperatura čelika povećava se jer se oslobađa toplina zbog odvijanja sljedećih egzotermnih reakcija:



Reakcijom (1.59) oslobađa se 27000 kJ/kg aluminija, odnosno 28500 kJ/kg silicija u Fe-75%Si oksidacijom prema reakciji (1.60) [2]. Ako je toplinska efikasnost 100 %, temperatura taline u loncu može se povećati za 50 °C kad se 1 Nm³O₂/t čelika injektira zajedno sa 1,46 kg Al/t čelika, odnosno kada se 1,2 Nm³O₂/t čelika injektira zajedno sa 1,85 kg Fe-75%Si/t čelika [2]. Nakon kemijskog zagrijavanja s aluminijem i kisikom preporučuje se dodatak sintetske troske u lonac i propuhivanje argonom da bi se poboljšalo isplivavanje Al₂O₃ uključaka i njihovo otapanje u troski.

U odnosu na elektrolučno zagrijavanje, prednosti kemijskog zagrijavanja su niži kapitalni troškovi i brže zagrijavanje taline (do 10 °C/min.) [1]. Nedostaci su viši radni troškovi i teža kontrola temperature čelika te otopljenog aluminija u čeliku [1].

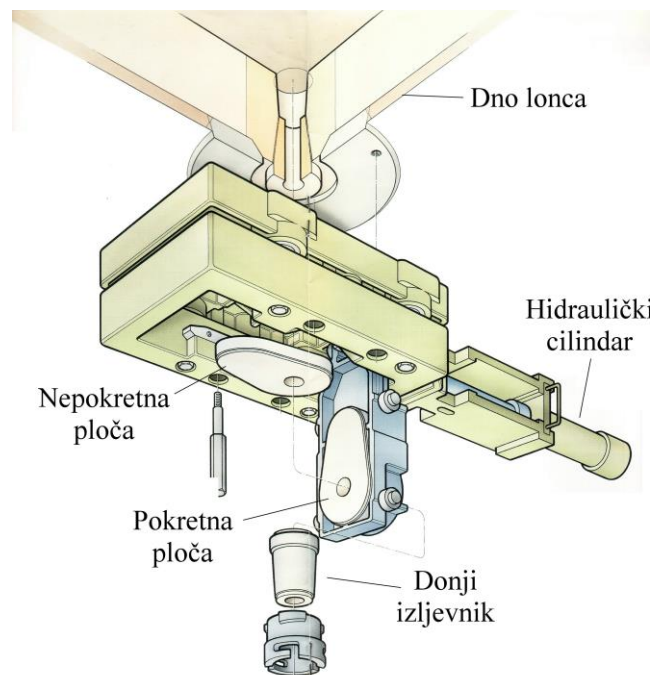
Uzimajući u obzir sve do sada navedeno, ukupna promjena temperature čelika od peći do kokile je suma sljedećih temperaturnih promjena:

- gubitak temperature mlaza čelika zračenjem i konvekcijom tijekom ispusta iz peći i iz lonca tijekom lijevanja,
- gubitak temperature tijekom zadržavanja i obrade u loncu zbog provođenja kroz vatrostalnu oblogu lonca te gubitak zračenjem s gornje površine taline,
- gubitak ili porast temperature zbog endotermnog ili egzotermnog otapanja dezoksidanata, ferolegura i troskotvornih komponenti dodanih pri sobnoj temperaturi (npr. otapanje FeMn ili FeSi s niskim udjelom silicija je endoterman proces, dok je otapanje FeSi s visokim udjelom silicija egzoterman proces),
- porast temperature zbog egzotermnih reakcija dezoksidacije (također i reoksidacije),
- porast temperature zbog zagrijavanja.

Brzina kojom se gubi toplina iz lonca ovisi o veličini lonca. Kad se tekući čelik nalazi u manjem loncu brži je gubitak topline, odnosno temperature čelika, jer je u tom slučaju veći omjer površine i volumena.

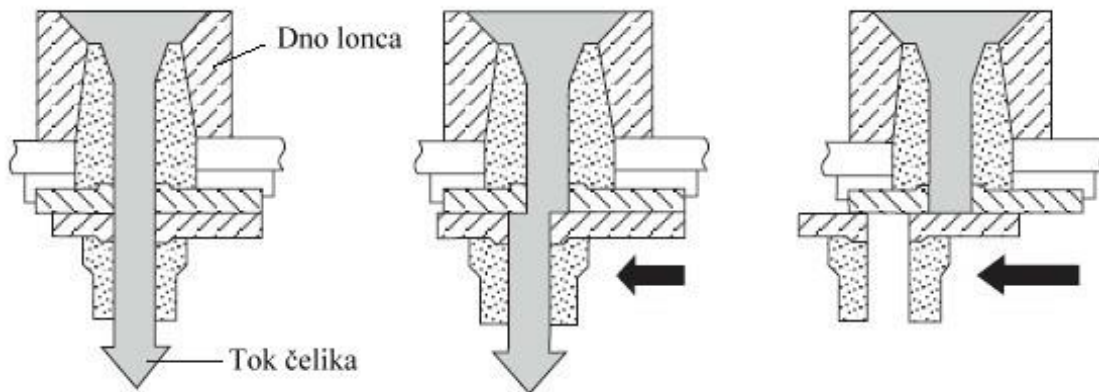
1.5.4 Kontrola toka čelika iz lonca tijekom lijevanja

Tijekom lijevanja čelik se ispušta kroz otvor u dnu lonca. Tok čelika kontrolira se pomoću kliznog zatvarača (slika 1.25).



Slika 1.25. Komponente kliznog zatvarača na loncu [10]

U otvor u podu lonca ugrađen je izljevnik od vatrostonog materijala na koji je s donje strane postavljena gornja (nepokretna) ploča tako da se otvor u izljevniku u potpunosti poklapa s otvorom u ploči. Druga, odnosno donja ploča također ima otvor i pomiče se naprijed-nazad po gornjoj ploči pomoću hidraulike. Intenzitet toka čelika iz lonca ovisi u kojoj se mjeri otvori u gornjoj i donjoj ploči poklapaju (slika 1.26). Kada se otvori u gornjoj i donjoj ploči uopće ne poklapaju, čelik ne izlazi iz lonca. Najveći intenzitet toka čelika je u slučaju kada se otvori u pločama potpuno poklapaju.



Slika 1.26. Shematski prikaz rada kliznog zatvarača na loncu [9]

Izljevnici su izloženi jakoj eroziji jer kroz njih teče tekući čelik velikom brzinom. Erozijom odvojene čestice vatrostonog materijala mogu dospjeti u čelik gdje djeluju kao nemetalni uključci i smanjuju njegovu čistoću, a time i kvalitetu. Zbog toga se značajna pažnja mora posvetiti vatrostonim materijalima od kojih se izrađuju izljevници. Gornji izljevnik najčešće se izrađuje od vatrostonog materijala koji sadrži visok udio Al_2O_3 i određeni udio C. Kemijski sastav jednog takvog materijala je: 90 % Al_2O_3 , 4 % SiO_2 , 4 % C [9]. Za donji izljevnik mogu se upotrijebiti vatrostoni materijali koji sadrže visok udio Al_2O_3 ili materijali koji sadrže povišen udio Al_2O_3 te određeni udio SiO_2 i C (npr. 60 % Al_2O_3 , 31 % SiO_2 , 4 % C).

Ploče moraju izdržati oštre toplinske šokove. Pored toga, moraju biti otporne na eroziju jer kroz otvore na njima prolazi tekući čelik. Zbog toga se za izradu fiksne i pokretne ploče upotrebljavaju materijali vrlo visoke vatrostonosti koji sadrže visok udio Al_2O_3 ili ZrO_2 s ili bez dodatka ugljika (tablica 1.8).

Nakon svake taline moraju se očistiti otvori u izljevnicima i pločama od zaostalog čelika i troske pomoću kisika. Potom se provjeravaju izljevници i ploče i mijenjaju po potrebi. Ploče se ponekad moraju mijenjati nakon samo jedne taline, a nekad izdrže 10 do 20 talina, što ovisi o kvaliteti čelika u loncu i/ili kvaliteti vatrostonog materijala od kojeg su izrađene [9].

Prije nego se lonac stavi na uređaj za predgrijavanje vatrostonne obloge, klizni zatvarač se zatvara, a otvor u gornjem izljevniku i otvor u gornjoj ploči ispunjavaju se vatrostonim pijeskom da se spriječi ulaz tekućeg čelika u njih prije otvaranja kliznog zatvarača na uređaju za lijevanje i na taj način olakša otvaranje lonca. Posebno je pogodan cirkonski pijesak zbog visoke temperature sinteriranja, a mogu se upotrebljavati i drugi vatrostoni pijesci. Kad se na uređaju za lijevanje pomakne donja ploča u kliznom zatvaraču, tako da se otvor u njoj potpuno poklapa s otvorom u gornjoj ploči, tj. kada se otvori klizni zatvarač, pijesak izlazi iz otvora u gornjem izljevniku i otvora u gornjoj ploči i potom iz lonca kreće mlaz čelika. Ako

prethodne radnje nisu pravilno provedene i čelik ne krene iz lonca, navedeni otvori se otvaraju mehaničkim putem ili pomoću tehničkog kisika.

Tablica 1.8. Kemijski sastavi i svojstva nekoliko vatrostalnih materijala za izradu fiksne i pokretne ploče u kliznom zatvaraču na loncu [9]

	Vatrostalni materijal					
	A	B	C	D	E	F
Al ₂ O ₃ , %	89,3	96	0,4	72,6	71,6	0,4
SiO ₂ , %	9,7	1	0,7	4,5	6	0,6
ZrO ₂ , %	-	3	94,8	8	7	83,4
MgO, %	-	-	0,1	-	-	-
C, %	-	-	-	13,6	11,8	12
Poroznost, %	15,2	2,1	14,6	6	4	5
Gustoća, g/cm ³	2,98	3,98	4,8	3,07	3,2	4,4
Otpornost na toplinske šokove	Dobra	Vrlo loša	Dobra	Povoljna	Povoljna	Povoljna
Otpornost na eroziju čelikom	Loša	Izvrсна	Izvrсна	Dobra	Dobra	Vrlo dobra
Performanse	1	3	3	3	3,5	4

Postoji još nekoliko faktora o kojima ovisi da li će čelik sam krenuti iz lonca nakon otvaranja kliznog zatvarača ili će biti potrebna pomoć operatera [6]. S povećanjem vremena zadržavanja čelika u loncu (tj. vremena proteklog od ispusta čelika iz peći do otvaranja lonca na uređaju za lijevanje) smanjuje se mogućnost da će čelik sam krenuti iz lonca nakon otvaranja kliznog zatvarača, jer se zbog dužeg izlaganja tekućem čeliku povećava mogućnost djelomičnog sinteriranja vatrostalnog pijeska u otvoru u gornjem izljevniku i gornjoj ploči. Problemi se mogu pojaviti i s loncima koji se nakon određenih popravaka vrte u proizvodni proces, što se može povezati s neadekvatnim predgrijavanjem. Što je više vremena proteklo od prestanka miješanja taline u loncu do otvaranja lonca na uređaju za lijevanje, manja je mogućnost da će čelik sam krenuti iz lonca. Ako se čelik u loncu miješa pomoću argona koji se uvodi odozgo u talinu kroz koplje umjesto odozdo kroz porozni čep, također se može pojaviti problem s otvaranjem lonca na uređaju za lijevanje.

1.6 Dezoksidacija tekućeg čelika

Proizvodnja čelika je proces selektivne oksidacije nečistoća u tekućem željezu. Tijekom tog procesa u tekućem čeliku se otapa određena količina kisika. Topljivost kisika u krutom čeliku je vrlo mala. Prema tome, tijekom skrućivanja čelik odbacuje višak kisika. Taj suvišni kisik dovodi do stvaranja grešaka u lijevanim poluproizvodima, jer reagira s ugljikom, manganom, silicijem itd. pri čemu nastaju mjehuri (uglavnom CO) i nemetalni oksidni uključci (FeO-MnO, SiO₂, Al₂O₃ itd.). Stvaranje CO značajno utječe na strukturu i homogenost lijevanog čelika. Zarobljeni mjehuri u čeliku nakon skrućivanja djeluju kao poroznost.

Očito je da udio kisika u tekućem čeliku mora biti nizak prije lijevanja. Obzirom da čelik koji se ispušta iz agregata u kom se provodi primarna metalurgija ima visok udio kisika (može biti i > 1000 ppm), njegov udio treba sniziti dodatkom elementa koji imaju visok afinitet prema kisiku, kao što su mangan, silicij, aluminij, kalcij itd. (u obliku FeMn, FeSi, SiMn, Al, CaSi). Navedeni elementi nazivaju se dezoksidantima i dodaju se u lonac, a postupak se naziva dezoksidacija. Prema tome, zadatak dezoksidacije je da otopljeni kisik u čeliku veže u stabilne okside i da te produkte dezoksidacije ukloni iz čelika u što je moguće većoj mjeri prije skrućivanja čelika.

Potrebno je naglasiti da se dezoksidacijom kisik nikada ne uspije u potpunosti ukloniti iz čelika. Razlog za to je činjenica da se tijekom dezoksidacije istovremeno odvija i određena reoksidacija. Tekući čelik veže kisik iz atmosfere, oksidativne troske i oksida iz vatrostatne obloge [1]. Stacionarni udio kisika u čeliku uspostavlja se kad su jednake brzine dezoksidacije i reoksidacije.

Dezoksidacija se obično provodi u dvije faze [1]. U prvoj se fazi dezoksidanti (najčešće mangan, silicij i aluminij) dodaju u lonac tijekom ispusta taline čelika iz peći. Druga faza dezoksidacije provodi se na lonac-peći i omogućuje preciznu kontrolu udjela kisika otopljenog u čeliku. Najčešće se provodi uvođenjem aluminija u obliku žice u talinu čelika. Ako se provodi otplinjavanje čelika nakon obrade na lonac-peći, druga faza dezoksidacije u tom slučaju provodi se na uređaju za vakuumiranje čelika. Kod proizvodnje čelika koji sadrže do ~ 0,2 % ugljika rezidualni udio aluminija u čeliku kreće se od 0,02 do 0,04 %, a rezidualni udio silicija od 0,25 do 0,35 %.

1.6.1 Termodinamika dezoksidacije tekućeg čelika

Otapanje kisika u tekućem čeliku može se prikazati pomoću sljedeće jednadžbe [1]:



gdje [O] označava kisik otopljen u metalu kao atomni kisik.

Konstanta ravnoteže za reakciju (1.61) je:

$$K_O = \frac{h_O}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (1.62)$$

gdje p_{O_2} označava parcijalni tlak kisika u plinskoj fazi, a h_O aktivitet otopljenog kisika u tekućem čeliku u standardnom stanju od 1 mas. %. Konstanta ravnoteže K_O ovisi o temperaturi prema sljedećoj jednadžbi:

$$\log K_{\text{O}} = \frac{6120}{T} + 0,15 \quad (1.63)$$

Aktivitet otopljenog kisika u tekućem čeliku u standardnom stanju od 1 mas. % (h_{O}) može se odrediti pomoću sljedeće jednadžbe:

$$h_{\text{O}} = [f_{\text{O}}] \cdot [\% \text{O}] \quad (1.64)$$

gdje je $[\% \text{O}]$ maseni udio otopljenog kisika, dok f_{O} predstavlja koeficijent aktiviteta otopljenog kisika u čeliku u standardnom stanju od 1 mas. %. U binarnom sustavu Fe-O:

$$\log f_{\text{O}} = 0,17 \cdot [\% \text{O}] \quad (1.65)$$

Navedene relacije omogućuju da se u stanju ravnoteže pri tlaku p_{O_2} procjeni $[\% \text{O}]$ u tekućem željezu.

Međutim, kisik nastoji formirati stabilne okside sa željezom. Prema tome, tekuće željezo postaje zasićeno sa $[\text{O}]$ kad započne formiranje oksida tj. kada su tekuće željezo i oksid (troska) u ravnoteži. Teorijski taj oksid se označava kao Fe_xO , gdje je $x \sim 0,985$ kod temperature od $1600 \text{ }^\circ\text{C}$. Radi jednostavnosti uzima se da je $x = 1$ i spoj se označava sa FeO.

Za reakciju:



konstanta ravnoteže je:

$$K_{\text{Fe}} = \frac{(a_{\text{FeO}})}{[a_{\text{Fe}}] \cdot [h_{\text{O}}]} \quad (1.67)$$

gdje je $[a_{\text{Fe}}] = 1$, dok (a_{FeO}) označava aktivitet FeO u oksidnoj fazi tj. troski. U slučaju čistog FeO, $(a_{\text{FeO}}) = 1$.

Konstanta ravnoteže K_{Fe} ovisi o temperaturi prema sljedećoj jednadžbi:

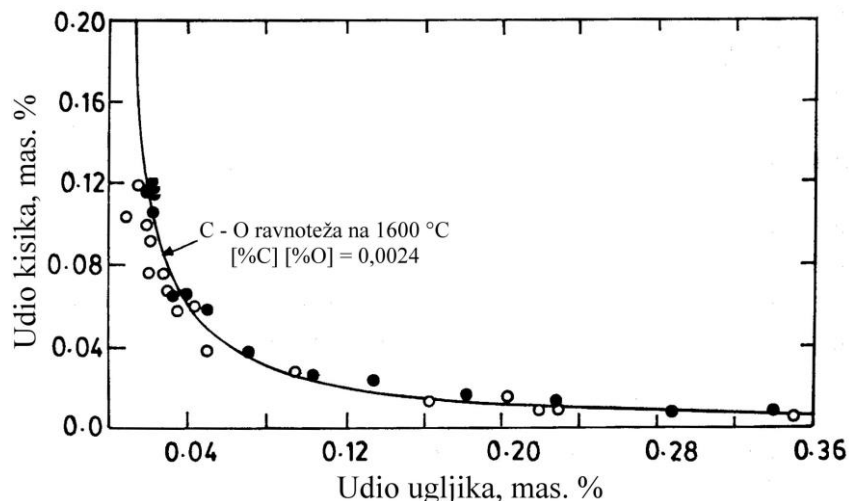
$$\log K_{\text{Fe}} = \frac{6150}{T} - 2,604 \quad (1.68)$$

U slučaju čistog FeO, tj. kad se troska sastoji samo od FeO, pomoću prethodnih relacija može se izračunati da topljivost, tj. koncentracija kisika u tekućem željezu koje je u ravnoteži s troskom iznosi 0,18 % na $1550 \text{ }^\circ\text{C}$, 0,227 % na $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ i 0,252 % na $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Pri tim koncentracijama željezo je zasićeno kisikom. Ako se troska ne sastoji samo od FeO, već su prisutni i ostali oksidi, u tom slučaju je $(a_{\text{FeO}}) < 1$, zbog čega se smanjuje koncentracija kisika u tekućem željezu koje je u ravnoteži s troskom. Npr. koncentracija kisika u tekućem željezu na $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ koje je u ravnoteži s FeO-SiO₂ troskom koja sadrži 40 mol. % SiO₂ iznosi 0,1 %. Prema tome, smanjenjem aktiviteta nastalog produkta dezoksidacije smanjuje se udio kisika otopljenog u čeliku.

Tradicionalna metoda za određivanje udjela kisika u čeliku je kemijska analiza kod koje se uzorak krutog čelika zagrijava u grafitnom lončiću na $\sim 2000 \text{ }^\circ\text{C}$ pod vakuumom ili u inertnoj atmosferi visoke čistoće [1]. Uzorak čelika se tali i kisik iz čelika vrlo brzo reagira s grafitnim lončićem pri čemu nastaje CO. Količina CO mjeri se odgovarajućim instrumentom i iz nje se određuje udio kisika u uzorku čelika. Tom tehnikom određuje se ukupni udio kisika

u čeliku, koji je suma otopljenog kisika u čeliku i kisika vezanog u uključke. Međutim, tijekom procesa proizvodnje čelika važnije je poznavati udio otopljenog kisika u tekućem čeliku od ukupnog udjela kisika. Pored toga, bitno je da se taj podatak može dobiti direktnim mjerenjem u talini čelika. Zbog toga su razvijene tzv. kisikove sonde, tj. uređaji koje mjere udio kisika otopljenog u tekućem čeliku. Točnije rečeno, uređaj mjeri aktivitet kisika otopljenog u čeliku, a rezultat prikazuje kao udio kisika otopljenog u čeliku uzimajući da je koeficijent aktiviteta kisika jednak 1. Navedeni uređaj istovremeno mjeri i temperaturu čelika. Mjerenje se jednostavno provodi i vrlo je slično mjerenju temperature. Senzori se također mogu upotrijebiti samo jedanput, tj. imaju jednokratnu upotrebu. Postoji više proizvođača navedenog uređaja. Najpoznatiji nosi naziv „CELOX[®]“, a razvila ga tvrtka Heraeus Electro-Nite.

U čistom tekućem željezu topljivost tj. koncentracija kisika može se odrediti pomoću jednadžbe (1.62) ili (1.67). Međutim, u tekućem čeliku prisutan je niz elemenata koji mogu reagirati s kisikom, kao što su ugljik, silicij i mangan. Topljivost kisika u tom slučaju ovisi o reakcijama s navedenim elementima. Udio ugljika u čeliku u peći značajno utječe na udio kisika u čeliku. Što je udio ugljika veći, niži je udio kisika (slika 1.27), jer ugljik otopljen u čeliku reagira s kisikom otopljenim u čeliku prema sljedećoj reakciji:



Slika 1.27. Ovisnost udjela kisika otopljenog u čeliku o udjelu ugljika u čeliku na 1600°C [2]

Konstanta ravnoteže za reakciju (1.69) je:

$$K_{CO} = \frac{P_{CO}}{[h_C] \cdot [h_O]} \quad (1.70)$$

Ovisnost konstante K_{CO} o temperaturi može se prikazati sljedećom jednadžbom:

$$\log K_{CO} = \frac{1160}{T} + 2,003 \quad (1.71)$$

Budući da su maseni udjeli ugljika i kisika vrlo niski, aktiviteti otopljenog ugljika i kisika u tekućem čeliku u standardnom stanju od 1 mas. % (h_C i h_O) mogu se zamijeniti njihovim

masenim udjelima. Uzimajući da je $p_{\text{CO}} = 101325 \text{ Pa}$ i da temperatura iznosi npr. $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, primjenom jednadžbi (1.70) i (1.71) može se odrediti da je pri tim uvjetima:

$$[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}] = 0,0024 \quad (1.72)$$

1.6.1.1 Termodinamika jednostavne dezoksidacije

Dezoksidanti se dodaju direktno u talinu čeliku. Produkt dezoksidacije, koji se može sastojati od jednog oksida ili više njih, formira se u obliku precipitata.

Kad se dezoksidacija provodi dodatkom samo jednog dezoksidanta, naziva se jednostavnom dezoksidacijom. Reakcija dezoksidacije može se prikazati u sljedećem obliku [1]:



gdje M označava dezoksidant, a M_xO_y predstavlja produkt dezoksidacije. Konstanta ravnoteže za reakciju (1.73) može se odrediti pomoću sljedećeg izraza:

$$K'_M = \frac{(a_{\text{M}_x\text{O}_y})}{[h_M]^x \cdot [h_O]^y} \quad (1.74)$$

Iz jednadžbe (1.74) može se zaključiti da se udio kisika otopljenog u čeliku može smanjiti povećanjem količine dezoksidanta ili smanjenjem aktiviteta produkta dezoksidacije u trosci. Ako je produkt dezoksidacije čisti oksid (SiO_2 , Al_2O_3 itd.) tada je $(a_{\text{M}_x\text{O}_y}) = 1$. Budući da su maseni udjeli dezoksidanta (M) i kisika (O) vrlo niski, aktiviteti otopljenog kisika i dezoksidanta u tekućem čeliku u standardnom stanju od 1 mas. % (h_M i h_O) mogu se zamijeniti njihovim masenim udjelima. To omogućuje da se jednadžba (1.74) pojednostavi:

$$[\% \text{M}]^x \cdot [\% \text{O}]^y = \frac{1}{K'_M} = K_M \quad (1.75)$$

gdje je K_M konstanta dezoksidacije. Ona predstavlja mjeru topljivosti spoja M_xO_y u tekućem čeliku na promatranoj temperaturi.

Promjena konstante dezoksidacije K_M s temperaturom može se prikazati sljedećom jednadžbom:

$$\log K_M = -\frac{A}{T} + B \quad (1.76)$$

gdje su A i B konstante koje se mogu izračunati iz podataka dostupnih u literaturi. Iz jednadžbe (1.76) proizlazi da se s porastom temperature T povećava $\log K_M$, a prema tome i K_M . Drugim riječima, topljivost M_xO_y u tekućem čeliku povećava se s porastom temperature. Budući da se dezoksidacijom želi smanjiti udio kisika u tekućem čeliku sa što je moguće manjim dodatkom dezoksidanta, porast temperature štetno utječe na termodinamiku procesa dezoksidacije.

Dezoksidacija tekućeg čelika najčešće se provodi s manganom, silicijem i aluminijem. Na osnovi jednadžbe (1.73) mogu se napisati reakcije dezoksidacije tekućeg čelika navedenim elementima:



Konstante dezoksidacije za ove reakcije mogu se napisati na osnovi jednadžbi (1.74) i (1.75). U tablici 1.9 prikazane su vrijednosti konstante dezoksidacije za nekoliko dezoksidanata.

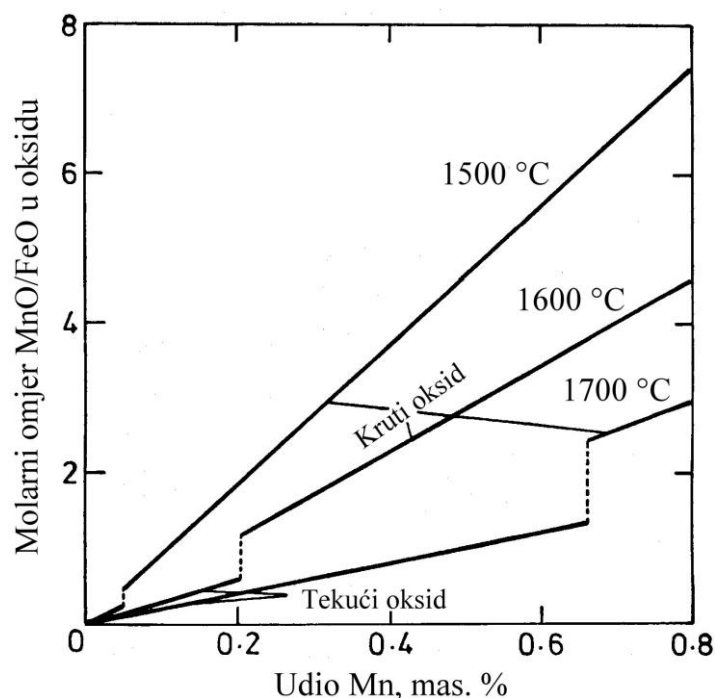
Tablica 1.9. Vrijednosti konstante dezoksidacije K_M za nekoliko dezoksidanata [5]

Dezoksidant (M)	Produkt dezoksidacije	Područje koncentracije dezoksidanta (M), mas. %	$\log_{10}K_M$	K_M na 1600 °C
Al	Al_2O_3	$>10^{-5}$	$-\frac{64000}{T} + 20,57$	$2,51 \cdot 10^{-14}$
Si	SiO_2		$-\frac{30110}{T} + 11,4$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
Mn	FeO-MnO (l)	$< 0,2$	$\log K_{\text{Mn}} = -\frac{6440}{T} + 2,93$	0,3102
			$\log K_{\text{Mn-Fe}} = -\frac{6525}{T} + 2,948$	0,29
	FeO-MnO (s)	$> 0,2$	$\log K_{\text{Mn}} = -\frac{6990}{T} + 3,01$	0,19
			$\log K_{\text{Mn-Fe}} = -\frac{6980}{T} + 2,91$	0,15
Ca	CaO		$-\frac{32903}{T} + 7,56$	$9,84 \cdot 10^{-11}$
C	CO (g)		$-\frac{1160}{T} - 2,003$	$2,39 \cdot 10^{-3}$
Mg	MgO		$-\frac{32027}{T} + 8,47$	$2,35 \cdot 10^{-9}$
Ce	Ce_2O_3		$-\frac{68500}{T} + 19,6$	10^{-17}
Ti	Ti_3O_5	0,0004 do 0,4	$-\frac{90727}{T} + 29,15$	$5,45 \cdot 10^{-20}$
	Ti_2O_3	$> 0,4$	$-\frac{55751}{T} + 17,90$	$2,06 \cdot 10^{-12}$

Ako je maseni udio dezoksidanta (M) u tekućem čeliku npr. 0,1 %, pomoću podataka iz tablice 1.9 može se odrediti da maseni udio kisika u čeliku na 1600 °C iznosi 0,413 % ako

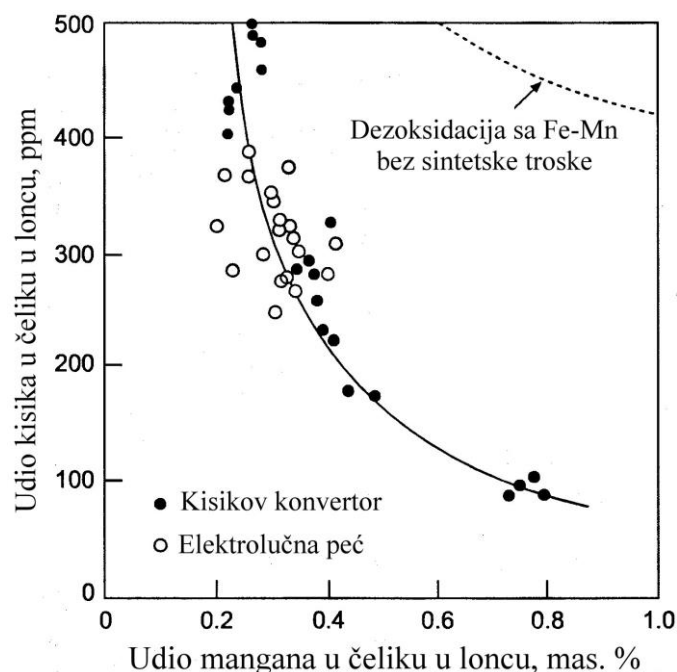
je mangan dezoksidant, 0,0145 % ako je silicij dezoksidant, $1,35 \cdot 10^{-3}$ % ako je aluminij dezoksidant i $9,84 \cdot 10^{-10}$ ako je kalcij dezoksidant [5]. Prema tome, od svih promatranih dezoksidanata u ovom slučaju kalcij je naj snažniji, a mangan najslabiji dezoksidant. Silicij je snažniji dezoksidant od mangana, dok je aluminij snažniji dezoksidant od silicija. To se može zaključiti i iz stabilnosti pojedinih oksida (dijagram na slici 1.7). CaO je stabilniji spoj od MnO, SiO₂ i Al₂O₃, jer ima nižu ΔG^0 vrijednost. Što je veća stabilnost oksida koji nastaje dodatkom dezoksidanta od stabilnosti FeO to je element jači dezoksidant.

Kad se dodaje samo jedan dezoksidant, u većini slučajeva nastaje samo jedan oksid kao produkt dezoksidacije. Izuzetak je dezoksidacija s manganom, jer je u tom slučaju produkt dezoksidacije kruti ili tekući spoj FeO-MnO promjenjivog sastava [1, 5]. Razlog tome je činjenica da je mangan slab dezoksidant, jer stabilnost (MnO) nije značajno veća od stabilnosti (FeO) (slika 2.1) [1]. Dakle, kad se čelik dezoksidira s manganom, u reakciji dezoksidacije sudjeluje i željezo. Kruti FeO-MnO spoj nastat će pri višim udjelima mangana u čeliku te višim molarnim udjelima MnO i nižim molarnim udjelima FeO u navedenom produktu dezoksidacije (slika 1.28).



Slika 1.28. Sastav tekućeg ili krutog FeO-MnO spoja u ravnoteži s tekućim željezom koje sadrži mangan i kisik [1]

Dodatkom sintetske troske poboljšava se dezoksidacija, jer se otapanjem produkata dezoksidacije u troski snižava njihov aktivitet [2]. Na slici 1.29 može se vidjeti da je dezoksidacija čelika s manganom znatno efikasnija u prisutnosti sintetske troske.



Slika 1.29. Djelomična dezoksidacija čelika sa FeMn i sintetskom troskom tijekom ispusta iz peći u lonac. Čelik sadrži $< 0,003\%$ Al i $< 0,003\%$ Si [2]

Za razliku od uobičajenih dezoksidanata, kalcij i magnezij u plinovitom su stanju na temperaturama proizvodnje čelika. Na $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $p_{\text{Mg}} = 2,53\text{ MPa}$, a $p_{\text{Ca}} = 182385\text{ Pa}$ [1]. Pored toga, imaju nisku topljivost u tekućem čeliku. Topljivost magnezija iznosi $0,1\%$ pri $p_{\text{Mg}} = 2,53\text{ MPa}$ i $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Topljivost kalcija iznosi $0,032\%$ pri $p_{\text{Ca}} = 182385\text{ Pa}$ i $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zbog niske topljivosti i izrazito reaktivne prirode tih elemenata, teško je eksperimentalnim putem odrediti ravnotežne odnose između njih i otopljenog kisika u čeliku. U praksi se kalcij češće primjenjuje od magnezija, jer pored dezoksidacije i odsumporavanja omogućuje modifikaciju Al_2O_3 uključaka (stvaraju se tekući kalcijevi aluminati). U čelik se dodaje u obliku legure sa silicijem i/ili aluminijem, jer ti elementi povećavaju njegovu topljivost u tekućem željezu [6].

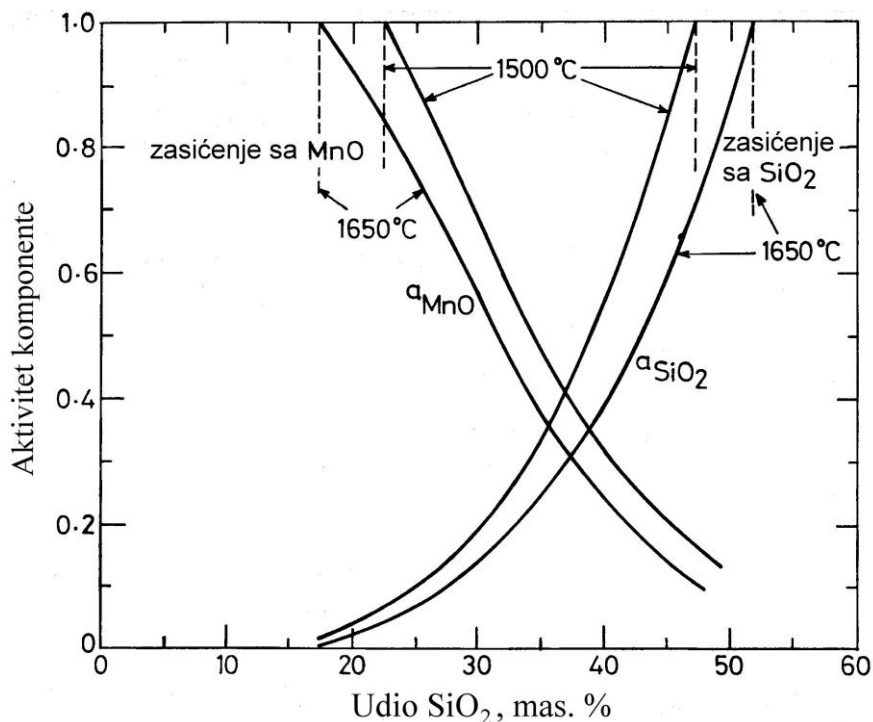
1.6.1.2 Termodinamika kompleksne dezoksidacije

U slučaju kad se u tekući čelik istovremeno dodaju dva ili više dezoksidanata, govorimo o kompleksnoj dezoksidaciji. Npr. često se u praksi kombinira dezoksidacija s manganom, silicijem i aluminijem. Pored toga, razvijeni su i kompleksni dezoksidanti, kao što npr.: Si-Mn, Ca-Si, Ca-Si-Al itd. Produkt kompleksne dezoksidacije sastoji se od više oksida. Kompleksna dezoksidacija nudi niz prednosti u odnosu na jednostavnu dezoksidaciju i vrlo često se primjenjuje radi postizanja bolje kvalitete čelika [1]:

- postiže se niži udio kisika otopljenog u čeliku. Ako se dezoksidacija provodi samo sa silicijem, odnosno dodatkom FeSi, produkt dezoksidacije je čisti SiO_2 . U tom slučaju je $(a_{\text{SiO}_2}) = 1$. S druge strane, ako se dezoksidacija provodi istovremenim dodatkom silicija i mangana, tj. dodatkom FeSi i FeMn u odgovarajućem omjeru, dolazi do stvaranja tekućeg spoja MnO-SiO₂. U tom slučaju je $(a_{\text{SiO}_2}) < 1$, što znači da je udio kisika otopljenog u čeliku niži nego u slučaju kada je dodan samo FeSi,

- produkt dezoksidacije, ako je u tekućem stanju, lako se povezuje s ostalim produktima dezoksidacije. To rezultira stvaranjem većih nakupina koje brže isplivavaju iz tekućeg čelika, zbog čega se povećava čistoća čelika,
- mogu se dobiti bolja svojstva uključaka koji ostaju u čeliku nakon skrućivanja, što rezultira poboljšanjem kvalitete čelika.

Za termodinamičke proračune u slučaju kompleksne dezoksidacije, pored vrijednosti konstante dezoksidacije K_M i koeficijenata interakcije e_i^j , potrebno je poznavati odnose aktiviteta i sastava u dvokomponentnim ili trokomponentnim sustavima oksida koji se proučavaju. Na slici 1.30 prikazan je odnos aktiviteta i sastava u sustavu MnO-SiO₂.



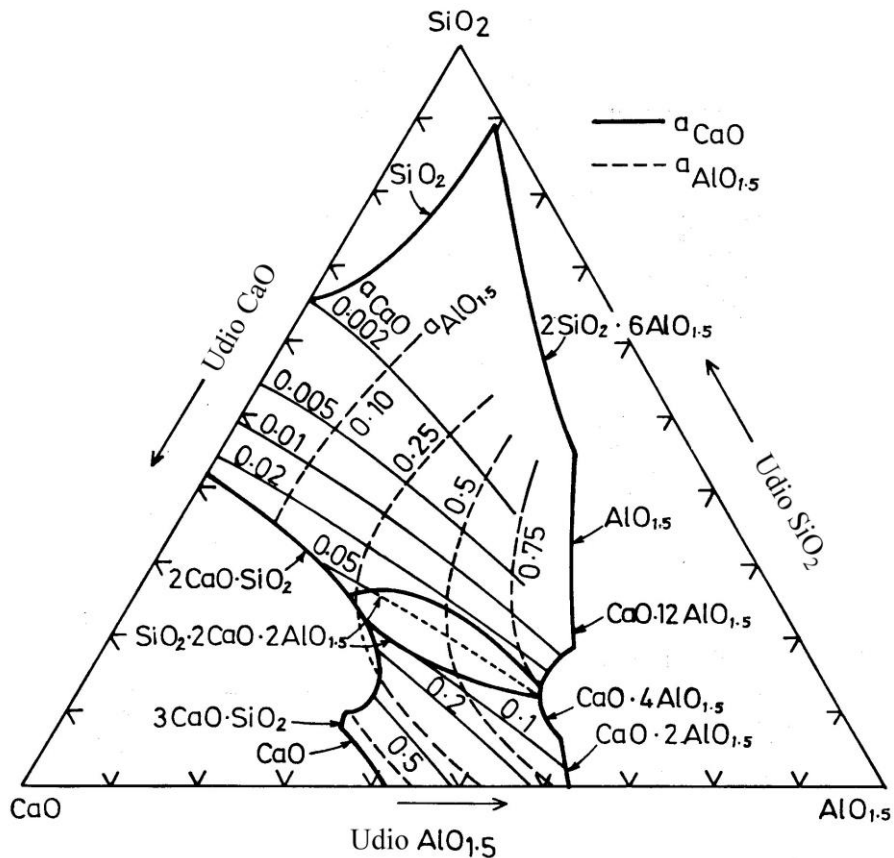
Slika 1.30. Odnos aktiviteta i sastava u sustavu MnO-SiO₂. Standardna stanja su čisti kruti MnO i čisti β -kristobalit [2]

Na slici 1.31 prikazane su vrijednosti aktiviteta CaO i Al₂O₃ u trokomponentnom sustavu CaO-SiO₂-Al₂O₃ na 1550 °C. Vrijednosti aktiviteta SiO₂ u trokomponentnom sustavu CaO-SiO₂-Al₂O₃ na 1550 °C prikazane su na slici 1.9. Aktiviteti su određeni samo u području gdje je troska u tekućem stanju. Kod kompleksne dezoksidacije, željeni produkt dezoksidacije trebao bi biti u tekućem stanju.

Termodinamički proračuni kompleksne dezoksidacije trebali bi dati podatke o masenim udjelima dezoksidanata i kisika koji su ostaju u tekućem čeliku kada se dostigne ravnoteža te podatke o sastavu produkta dezoksidacije koji je u ravnoteži s dezoksidantima i kisikom u tekućem čeliku. Međutim, takve proračune teško je točno provesti, jer odnosi aktiviteta i sastava u sustavima oksida (tj. troskama) nisu dostupni u obliku jednadžbi. Pored toga, treba uzeti u obzir koeficijente interakcije elemenata jer se radi o višekomponentnom sustavu.

Dobro je poznato da se dodatkom SiMn, tj. zajedničkim dodatkom silicija i mangana može postići niži udio otopljenog kisika u čeliku nego kada se dezoksidacija provodi samo s jedim od navedenih elemenata. Kad se uz SiMn doda manja količina aluminija, postiže se još

niži udio kisika u čeliku. Npr. takvom dezoksidacijom može se udio otopljenog kisika u čeliku koji sadrži 0,8 % Mn i 0,2 % Si sniziti na ~ 50 ppm, što je duplo manji udio nego kad se dezoksidacija provede samo sa SiMn [2]. Produkt dezoksidacije kad se čelik dezoksidira sa SiMn + Al je tekući manganov aluminosilikat $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$, dok dezoksidacijom samo sa SiMn nastaje tekući manganov silikat $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ ili kruti SiO_2 , što ovisi o temperaturi te udjelu silicija i mangana u čeliku. Pri višim udjelima mangana, nižim udjelima silicija i nižim temperaturama nastaje tekući manganov silikat $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$. Aktiviteti MnO i SiO_2 u troski su niži u slučaju nastajanja manganovog aluminosilikata $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$, što u konačnici rezultira nižim udjelom kisika u čeliku.



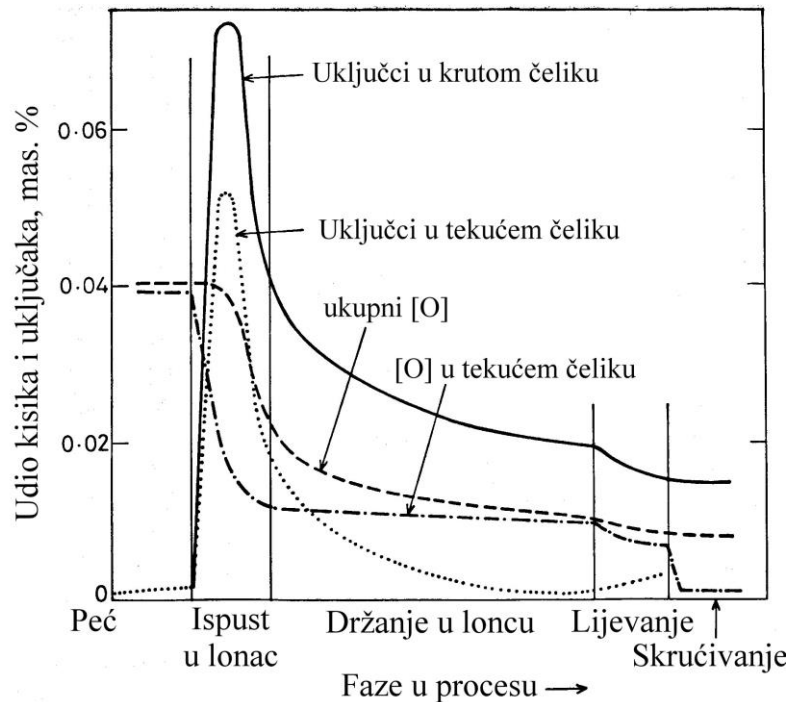
Slika 1.31. Aktivitet CaO i Al_2O_3 u trokomponentnom sustavu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na $1550\text{ }^\circ\text{C}$ [1]

Dezoksidacijom čelika sa Si + Mn + Ca udio otopljenog kisika u čeliku može se sniziti na 15 do 20 ppm, što je niže nego u slučaju dezoksidacije sa Si + Mn + Al (25 do 40 ppm kisika) [2, 4]. Za usporedbu, dezoksidacijom samo s aluminijem udio otopljenog kisika u čeliku može se sniziti na 2 do 4 ppm, što rezultira umirenim čelikom [2, 4]. Međutim, u tom slučaju produkt dezoksidacije je kruti Al_2O_3 . Poželjno je da nemetalni uključci nastali dezoksidacijom budu u tekućem stanju na temperaturama proizvodnje čelika da bi se izbjeglo začepljenje izljevnika na uređaju za lijevanje. Obradom aluminijem dezoksidiranog čelika s Ca-Si prevode se Al_2O_3 uključci u tekuće kalcijeve aluminat.

1.6.2 Kinetika dezoksidacije tekućeg čelika

Pored otopljenog važan je i ukupni udio kisika u čeliku, koji predstavlja sumu otopljenog kisika i kisika vezanog u uključke. Čak iako je udio otopljenog kisika nizak, prisutnost dezoksidacijskih produkata u čeliku rezultira uključcima, što nije poželjno. Produkte dezoksidacije treba ukloniti iz tekućeg čelika prije njegovog skrućivanja. Prema tome, potrebno je razmotriti kinetiku reakcije dezoksidacije i kinetiku uklanjanja produkata dezoksidacije iz tekućeg čelika [1].

Na slici 1.32 prikazana je promjena udjela kisika i uključaka u čeliku od ispusta iz peći do skrućivanja. Dezoksidanti su dodani tijekom ispusta čelika iz peći u lonac. Udio kisika otopljenog u čeliku brzo se smanjuje tijekom dezoksidacije u loncu i nastavlja se dalje smanjivati, što ukazuje na brzu kinetiku reakcije. Ukupni udio kisika u čeliku je veći od udjela kisika otopljenog u čeliku i sporije se smanjuje, jer je uklanjanje uključaka iz tekućeg čelika dugotrajan proces. Udio uključaka u tekućem čeliku u loncu je prilično visok tijekom dezoksidacije, nakon čega se smanjuje zbog izdvajanja produkata dezoksidacije. Budući da je topljivost kisika u krutom čeliku niska, otopljeni kisik u čeliku tijekom skrućivanja dovodi do stvaranja dodatnih uključaka. Prema tome, udio uključaka u skrutnom čeliku uvijek će biti veći od udjela uključaka u tekućem čeliku.



Slika 1.32. Promjena udjela kisika i uključaka u čeliku od ispusta iz peći do skrućivanja [1]

1.6.2.1 Kinetika reakcije dezoksidacije

Kinetika reakcije dezoksidacije sastoji se sljedećih koraka [2]:

- otapanje dezoksidanta u tekućem čeliku,
- kemijska reakcija između kisika otopljenog u čeliku i dezoksidanta na faznoj granici,

- nukleacija produkta dezoksidacije,
- rast nukleusa (produkta dezoksidacije), prvenstveno difuzijom.

Mehanizam otapanja dezoksidanta u tekućem čeliku ovisi o njegovoj temperaturi taljenja. Najčešće primjenjivani dezoksidanti, FeMn, FeSi, i Al tale se na temperaturama < 1500 °C. Prema tome, oni se tale i otapaju. Brzina taljenja ovisi o potrebnoj toplini za taljenje te prijenosu topline do dezoksidanta. Otapanje FeMn je endoterman proces. S druge strane, otapanje FeSi je blago egzoterman proces. Međutim, temperatura taljenja FeSi je viša od temperature taljenja FeMn. Prema tome, sumarno promatrajući, oba će se možda taliti istim intenzitetom. Aluminij se tali brže jer ima znatno nižu temperaturu taljenja.

Brzina otapanja dezoksidanta u čeliku ovisi o hidrodinamici taline, gustoći, temperaturi taljenja i toplinskoj vodljivosti dezoksidanta, veličini dodanog dezoksidanta te pregrijanju taline [1]. Pored toga, potrebno je uzeti u obzir toplinski učinak reakcije dezoksidacije.

Nakon taljenja, otapanje dezoksidanta zahtijeva njegovo miješanje i homogenizaciju u tekućem čeliku. To ovisi o slobodnoj konvekciji u talini, tj. intenzitetu prijenosa tekuće faze zbog razlika u gustoći te miješanju taline iz ostalih izvora, npr. pomoću argona. Proces otapanja može se produžiti ako se oko otapajućeg dezoksidanta formira stabilni oksidni film.

Dezoksidacija uključuje stvaranje nove faze, tj. produkta dezoksidacije procesom nukleacije i rasta. Brzina nukleacije, tj. stvaranja produkata dezoksidacije koji mogu spontano rasti bit će veća što je vrijednost ΔG za reakciju dezoksidacije negativnija. S porastom udjela dezoksidanta i kisika u talini povećava se brzina nukleacije produkta dezoksidacije. Zbog toga se na početku dezoksidacije, kad je u talini prisutan najviši udio dezoksidanta i kisika, brzo smanjuje udio otopljenog kisika u čeliku. Nakon toga opada brzina kojom se smanjuje udio kisika otopljenog u čeliku jer se smanjuje udio dezoksidanta i kisika u talini. Rast produkata dezoksidacije odvija se vrlo brzo i to uglavnom pomoću difuzije kisika i dezoksidanta na graničnu površinu produkt dezoksidacije-talina čelika. Velika brzina rasta produkata dezoksidacije može se povezati s velikim brojem nukleusa tj. produkata dezoksidacije ($\sim 10^5$ do 10^7 nukleusa/cm³) [1]. Očito je da se reakcija dezoksidacije odvija vrlo brzo jer se svi prethodno navedeni koraci odvijaju velikom brzinom.

1.6.2.2 Kinetika uklanjanja produkta dezoksidacije iz tekućeg čelika

Ukupni udio kisika u tekućem čeliku smanjuje se znatno sporije od udjela kisika otopljenog u čeliku. To upućuje da je uklanjanje produkata dezoksidacije iz taline čelika spor proces i ima vrlo velik utjecaj na čistoću čelika.

Rast produkata dezoksidacije difuzijom odvija se vrlo velikom brzinom. Proračuni pokazuju da produkti dezoksidacije mogu doseći veličinu od 1 do 2 μm [1]. Razlog tako male veličine je vrlo velik broj nukleusa, tj. produkata dezoksidacije u talini, zbog čega je ograničen rast svakog od njih. Međutim, istraživanja su pokazala da u čeliku može biti velik broj uključaka čija je veličina veća i od 50 μm . Prema tome, očito je da i ostali mehanizmi rasta imaju značajnu ulogu.

Kinetika uklanjanja produkata dezoksidacije iz tekućeg čelika sastoji se od sljedećih koraka [1]:

- rast,
- gibanje kroz tekući čelik prema površini ili stijenci lonca,
- isplivavanje na površinu ili adhezija (prianjanje) na stjenku lonca.

Osim difuzijom, rast produkata dezoksidacije može se odvijati Ostwaldovim sazrijevanjem. Prema tom mehanizmu veće čestice dezoksidacijskog produkta rastu na račun manjih. Taj mehanizam ne doprinosi značajnije rastu produkata dezoksidacije.

Produkti dezoksidacije su lakši od tekućeg čelika zbog čega se kreću prema površini taline u loncu. Brzina isplivavanja produkata dezoksidacije (v) u mirujućoj talini definirana je Stokesovim zakonom:

$$v = \frac{gd^2(\rho_1 - \rho_s)}{18\eta} \quad (1.80)$$

gdje je g - gravitacijsko ubrzanje, d – promjer čestice, ρ_1 – gustoća tekućeg čelika, ρ_s – gustoća krute čestice, a η viskoznost tekućeg čelika. Ta jednadžba može se upotrijebiti i za gibanje mjehura plina ili kapljica tekućine ako su male veličine (< 1 mm). Iz jednadžbe (1.80) može se zaključiti da se brzina isplivavanja produkata dezoksidacije povećava s porastom njihove veličine, porastom razlike u gustoći između tekućeg čelika i produkta dezoksidacije te smanjenjem viskoznosti tekućeg čelika. Očito je da će se produkti dezoksidacije različitih veličina gibati različitim brzinama. Velike čestice znatno će brže isplivavati od manjih čestica. Tijekom tog procesa, čestice, tj. produkti dezoksidacije međusobno se sudaraju tj. kolidiraju. Zbog toga dolazi do povezivanja čestica, tj. stvaranja jedne čestice nakon sudara. To je mehanizam rasta Stokesovom kolizijom koji značajno doprinosi rastu produkata dezoksidacije.

Ako se talina u loncu miješa argonom kroz prozni čep u dnu lonca, u talini se stvaraju vrtložne struje koje zahvaćaju produkte dezoksidacije. Obzirom da vrtložne struje imaju različite brzine i smjerove, međusobno se sudaraju čime se povećava mogućnost sudaranja produkata dezoksidacije, što rezultira njihovim sjedinjenjem i rastom. Pored toga, povećanjem količine i veličine mjehura argona u tekućem čeliku povećava se intenzitet uklanjanja uključaka. Razlog za to je pričvršćivanje produkata dezoksidacije na mjehure argona, što u konačnici omogućuje da i manji uključci brže isplivavaju iz tekućeg čelika. Prema tome, miješanjem taline u loncu argonom poboljšava se izdvajanje produkata dezoksidacije, tj. uključaka iz taline. Pri tome treba imati na umu da postoji optimalni intenzitet miješanja, iznad kojeg se učinak smanjuje (slika 1.33).

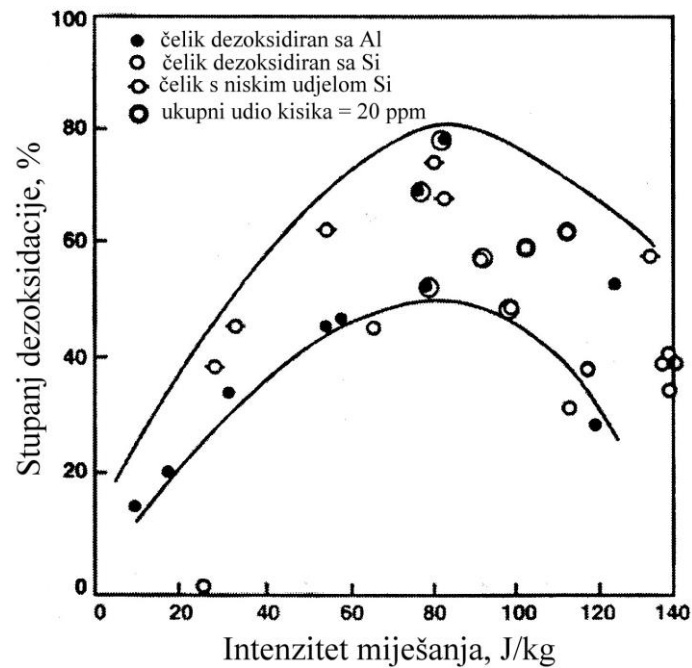
Prejako miješanje taline u loncu rezultira zahvaćanjem produkata dezoksidacije, odnosno troske s površine taline u loncu, zbog čega se produkti dezoksidacije ponovo vraćaju u tekući čelik. Pored toga, tijekom prejakog miješanja može doći do izlaganja čelika zraku, što rezultira ponovnom oksidacijom. Potrebno je uzeti u obzir da se povećava i erozija vatrostalne obloge lonca. Kontroliranim miješanjem čelika argonom pri niskom protoku u trajanju 4 do 8 min. je uobičajena praksa za poboljšanje uklanjanja uključaka [6].

Osim rasta kolizijom, produkti dezoksidacije mogu rasti i aglomeracijom tj. stvaranjem nakupina [5]. Takav rast bolje se odvija ako su produkti dezoksidacije u tekućem stanju. Očito je da u tom slučaju kompleksna dezoksidacija ima značajnu prednost, jer produkt dezoksidacije može biti u tekućem stanju.

Uzimajući u obzir navedena razmatranja, može se objasniti zašto se tijekom odvijanja reakcije dezoksidacije u velikom opsegu vrlo malo produkata dezoksidacije tj. uključaka uklanja iz čelika (slika 1.32). Razlog za to je mala veličina produkata dezoksidacije, zbog čega ne isplivavaju brzo. Nakon toga čestice brzo rastu jer se međusobno sudaraju, čime se pospešuje njihovo isplivavanje. To rezultira značajnim smanjenjem udjela uključaka u čeliku.

Za uklanjanje produkata dezoksidacije iz čelika vrlo je važan odnos površinske napetosti taline i produkta dezoksidacije [11]. Da bi uklanjanje uključaka iz čelika bilo bolje, površinska napetost na graničnoj površini tekući čelik-produkt dezoksidacije treba biti što veća, te talina ne smije kvasiti produkt dezoksidacije. Npr. Al_2O_3 ima visoku napetost

granične površine i čelik ga gotovo uopće ne kvasi. Potpuno drugačija situacija je sa SiO_2 . Zbog toga Al_2O_3 čestice brže isplivavaju iz tekućeg čelika od SiO_2 čestica.



Slika 1.33. Utjecaj miješanja na stupanj dezoksidacije [1]

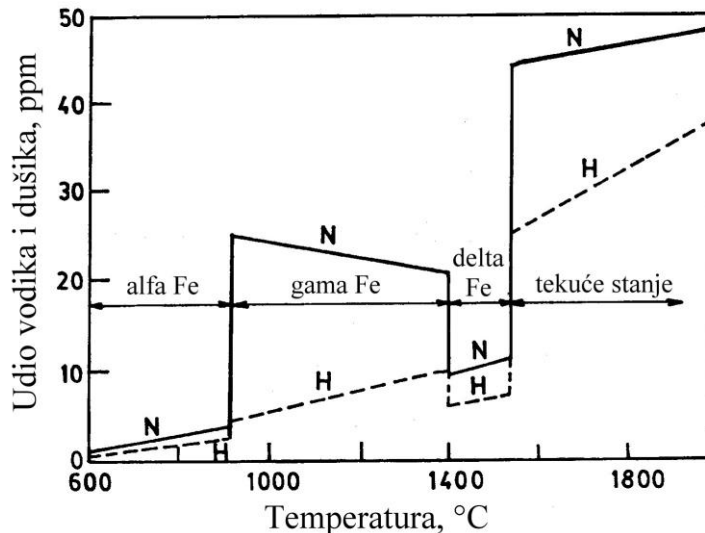
Da bi se proizveo čist čelik nakon dezoksidacije s niskim udjelom kisika, potrebno je zadovoljiti sljedeće uvjete:

- produkt dezoksidacije treba biti kemijski vrlo stabilan i po mogućnosti u tekućem stanju,
- talinu u loncu treba miješati argonom,
- sile na graničnoj površini tekuće čelik-produkt dezoksidacije moraju biti povoljne za uklanjanje produkata dezoksidacije.

1.7 Otplinjavanje i odugljičenje tekućeg čelika u vakuumu

Tijekom proizvodnje čelik dolazi u kontakt s plinskom fazom koja ga okružuje. Zbog toga se plinovi otapaju u čeliku. Količina plina otopljenog u čeliku ovisi o temperaturi i parcijalnom tlaku plina u plinskoj fazi [11]. Značajna pažnja posvećuje se udjelu kisika, vodika i dušika u tekućem čeliku zbog njihovog utjecaja na kvalitetu čelika.

Plinovi, vodik, dušik i kisik otapaju se kao atomni H, N i O u tekućem čeliku [1, 5]. Međutim, njihova topljivost u krutom čeliku je vrlo niska. To se jasno može vidjeti na dijagramu na slici 1.34, koji prikazuje topljivost vodika i dušika u čistom željezu pri čemu tlak svakog plina iznosi 101325 Pa. U prethodnoj cjelini je razmatran kisik.



Slika 1.34. Utjecaj temperature na topljivost dušika i vodika u željezu pri čemu tlak svakog plina iznosi 101325 Pa [1]

Kad tekući čelik skrućuje, suvišak dušika može reagirati s pojedinim elementima što rezultira stvaranjem stabilnih nitrida (npr. nitridi aluminijska, silicij i kroma). Topljivost dušika u tekućem željezu povećavaju aluminij, vanadij, krom, niobij i mangan, a smanjuju ugljik, nikel, bakar, kisik i sumpor [11]. Elementi koji povećavaju topljivost dušika u tekućem željezu stvaraju nitride. To znači da smanjuju aktivitet dušika u tekućem željezu. S druge strane, elementi koji smanjuju topljivost dušika povećavaju koeficijent aktiviteta dušika u tekućem željezu. Čelik proizveden u kisikovom konvertoru obično sadrži 30 do 50 ppm N [11]. Tijekom proizvodnje čelika u elektrolučnoj peći dolazi do disocijacije dušika iz atmosfere u području električnih lukova. Zbog toga je udio dušika u čeliku proizvedenom u elektrolučnoj peći još veći i kreće se od 80 do 160 ppm [11].

Na slici 1.34 može se vidjeti da je topljivost vodika u čeliku niža od topljivosti dušika. Čelik proizveden u kisikovom konvertoru obično sadrži 1,5 do 2 ppm H, dok čelik iz elektrolučne peći obično sadrži 4 do 7 ppm H [11]. Međutim, za razliku od nitrida, hidridi su termodinamički nestabilni. Zbog toga suvišak vodika u krutom čeliku rezultira stvaranjem mjehura plina H_2 u porama (tj. šupljinama) koji difundira van iz čelika u atmosferu, jer vodik ima visoku difuzivnost čak i u krutom čeliku zbog male veličine i atomne mase. U relativno tankim presjecima, kao što su proizvodi dobiveni valjanjem, difuzija vodika odvija se prilično brzo. U tom slučaju smanjuje se suvišak vodika u čeliku, što u konačnici smanjuje tendenciju ka stvaranju visokog tlaka plina u mjehurima.

Međutim, difuzija vodika nije tako efikasna u debelim presjecima, npr. kontinuirano lijevanim poluproizvodima. Pored toga, takav čelik sadrži više vodika jer je potpuno umiren

(dezoksidiran). Zbog svega toga čelik koji skrućuje odbacuje vodik koji se potom akumulira u njemu u obliku mjehura. Mjehuri ostaju zarobljeni u čeliku zbog velike brzine skrućivanja. Tlak plina u mjehurima može biti vrlo visok. Zbog toga može doći do stvaranja pukotina u kontinuirano lijevanim poluproizvodima. Tijekom npr. toplog valjanja, kombinacija visokih naprezanja i visokog tlaka plina u mjehurima blizu površine može rezultirati stvaranjem finih pukotina u površinskom području. Da bi se to izbjeglo razvijeni su procesi otplinjavanja čelika u vakuumu.

Vodik smanjuje duktilnost čelika. Prema tome, udio vodika mora biti nizak u čelicima koji moraju imati visoku čvrstoću i žilavost.

Dezoksidacijom čelika dodatkom dezoksidanata nastaju produkti dezoksidacije koji utječu na kvalitetu čelika. Obradom čelika u vakuumu promovira se reakcija ugljika s kisikom i u tom slučaju se kisik uklanja kao CO. Takva dezoksidacija rezultira čistim čelikom. Pored toga, ujedno se smanjuje i udio ugljika u čeliku.

Dušik utječe na žilavost čelika, povećava sklonost ka pucanju čelika zbog napetosne korozije i uzrokuje „starenje“ čelika. Zbog hladnog otvrdnjavanja čelika dušikom nije moguća opsežnija deformacija u hladnom stanju bez periodičnog žarenja. U čelicima za duboko izvlačenje udio dušika mora biti što niži. Pored toga, udio dušika mora biti vrlo nizak u hladno valjanim čelicima s vrlo niskim udjelom ugljika ($C \leq 30$ ppm) koji imaju visoku sposobnost oblikovanja, a namijenjeni su za automobilsku industriju (engl. *Ultra-Low Carbon Steel – ULC*).

Potrebno je istaknuti da postoje područja gdje dušik ima koristan učinak na svojstva čelika. Dobro je poznato da izlučivanje finih aluminijevih nitrida (AlN) rezultira usitnjavanjem zrna čelika, što u konačnici povoljno utječe na njegova svojstva. Učinci očvršćivanja krute otopine i precipitacijskog očvršćivanja iskorišteni su u proizvodnji čelika visoke čvrstoće. Dodatkom dušika povećava se stabilnost i otpornost austenitnih nehrđajućih čelika na jamičastu koroziju. Dušik reagira s pojedinim legirnim elementima, kao što su aluminij, bor, krom, niobij itd., pri čemu nastaju nitridi ili karbonitridi.

Vodik se apsorbira u tekućem čeliku tijekom primarne metalurgije i to iz vlage i vode koja potječe iz sirovina i atmosfere. Zbog toga godišnje doba može utjecati na prosječni udio vodika u čeliku. Dušik se apsorbira iz zraka. Tijekom proizvodnje čelika apsorpcija vodika i dušika nastoji se što više smanjiti. Apsorbirani vodik i dušik nastoje se ukloniti iz tekućeg čelika različitim postupcima. Potrebno je napomenuti da se apsorpcija dušika u velikoj mjeri može kontrolirati tijekom primarne metalurgije i ispusta čelika iz peći u lonac, što je već prethodno objašnjeno.

Određivanje ukupnog udjela dušika i ukupnog udjela vodika u čeliku slično je određivanju ukupnog udjela kisika u čeliku. Uzorak krutog čelika tali se u grafitnom lončiću u struji čistog argona. Pri tome se iz čelika oslobađa N_2 i H_2 koji se potom određuju spektrometrijski. Na tržištu su dostupni emisijski spektrometri koji pored udjela legirnih elemenata mogu odrediti i udio dušika u čeliku.

Na tržištu je dostupan uređaj koji omogućuje određivanje udjela vodika u tekućem čeliku, a naziva se „Hydris[®]“ i razvila ga je tvrtka Heraeus Electro-Nite. Princip određivanja vodika obuhvaća uranjanje jednokratnog senzora u talinu. U talinu se kroz jednokratni senzor uvodi nosivi plin dušik koji potom kruži između pneumatske jedinice i tekućeg čelika i veže vodik u talini. Plin koji se sastoji od dušika i vodika sakuplja se pomoću jednokratnog senzora i prosljeđuje na analizu pneumatskoj jedinici. U trenutku kada se ostvari ravnoteža između vodika u plinu i vodika u talini zaustavlja se mjerenje. Na osnovi parcijalnog tlaka vodika u plinu dušik-vodik koji izlazi iz čelika nakon postizanja ravnoteže određuje se udio vodika u tekućem čeliku pomoću Sievertsovog zakona ($[\% H] = K_H \sqrt{p_{H_2}}$). Sustav automatski izračunava udio vodika s visokom točnošću.

1.7.1 Termodinamika reakcija tijekom otplinjavanja i odugljičenja

Uklanjanje vodika i dušika iz tekućeg čelika tijekom vakuumiranja odvija se prema sljedećim reakcijama [1, 4, 5]:



gdje [H] i [N] označavaju vodik i dušik otopljen u čeliku kao atomni vodik, odnosno dušik.

Konstante ravnoteže za reakcije (1.81) i (1.82) su:

$$K_{\text{H}} = \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{h_{\text{H}}} \quad (1.83)$$

$$K_{\text{N}} = \frac{p_{\text{N}_2}^{1/2}}{h_{\text{N}}} \quad (1.84)$$

gdje p_{H_2} označava parcijalni tlak vodika u plinskoj fazi, p_{N_2} označava parcijalni tlak dušika u plinskoj fazi, h_{H} je aktivitet otopljenog vodika u tekućem čeliku u standardnom stanju od 1 mas. %, dok je h_{N} je aktivitet otopljenog dušika u tekućem čeliku u standardnom stanju od 1 mas. %. Ako su udjeli vodika i dušika u čeliku vrlo niski i podvrgavaju se Henryevom zakonu, može se uzeti da je $h_{\text{H}} = [\% \text{H}]$, odnosno da je $h_{\text{N}} = [\% \text{N}]$. Uzimajući to u obzir iz jednadžbi (1.83) i (1.84) slijedi:

$$[\% \text{H}] = \frac{p_{\text{H}_2}^{1/2}}{K_{\text{H}}} \quad (1.85)$$

$$[\% \text{N}] = \frac{p_{\text{N}_2}^{1/2}}{K_{\text{N}}} \quad (1.86)$$

gdje su K_{H} i K_{N} konstante ravnoteže koje ovise o temperaturi [1]:

$$\log K_{\text{H}} = \frac{1905}{T} + 1,591 \quad (1.87)$$

$$\log K_{\text{N}} = \frac{518}{T} + 1,063 \quad (1.88)$$

Iz jednadžbi (1.85) i (1.86) proizlazi da se udio plina u tekućem čeliku može smanjiti ako se smanji parcijalni tlak tog plina u atmosferi koja okružuje tekući čelik. Prema tome, plinovi otopljeni u čeliku počinju se iz njega izdvajati ako se čelik podvrgne niskom tlaku, tj. djelovanju vakuuma.

Pored parcijalnog tlaka plina, učinak otplinjavanja ovisi i o kemijskom sastavu čelika [3]. Npr. krom smanjuje aktivitet dušika, a ugljik ga povećava (tablica 1.2). Prema tome, dušik je teže ukloniti iz talina čelika s visokim udjelom kroma (npr. nehrđajućih čelika), a lakše se uklanja iz talina koje sadrže visok udio ugljika.

Otplinjavanje čelika u praksi obično se provodi pri tlaku od 133,3 Pa, odnosno 1 torra (1 torr = 1 mmHg = 133,3 Pa). Uzimajući da je $p_{H_2} = 133,3$ Pa, odnosno da je $p_{N_2} = 133,3$ Pa pomoću jednadžbi (1.85) do (1.88) može se izračunati da ravnotežni udio vodika otopljenog u čeliku na 1600 °C iznosi 0,88 ppm, a ravnotežni udio dušika otopljenog u čeliku na 1600 °C iznosi 16,4 ppm.

Aproksimacija $h_H = [\%H]$, odnosno $h_N = [\%N]$ vrijedi u slučaju niskougljičnih i mikrolegiranih čelika. U slučaju visokougljičnih i visokolegiranih čelika potrebno je uzeti u obzir utjecaj legiranih elemenata na h_H i h_N .

Vakuumiranjem se ne može ukloniti kisik iz čelika na način kao što se uklanjanju vodik i dušik, jer je potreban vrlo nizak parcijalni tlak kisika u plinskoj fazi koji se ne može ostvariti u praksi [11]. Zbog toga se kisik uklanja reakcijom sa ugljikom. Pri tome se zapravo istovremeno uklanjaju kisik i ugljik.

Uklanjanje ugljika i kisika iz tekućeg čelika tijekom vakuumiranja odvija se prema sljedećoj reakciji [1, 5]:



Konstanta ravnoteže za reakciju (1.89) je:

$$K_{CO} = \frac{P_{CO}}{h_C \cdot h_O} \rightarrow h_C \cdot h_O = \frac{P_{CO}}{K_{CO}} \quad (1.90)$$

Ovisnost konstante K_{CO} o temperaturi može se prikazati sljedećom jednadžbom:

$$\log K_{CO} = \frac{1160}{T} + 2,003 \quad (1.91)$$

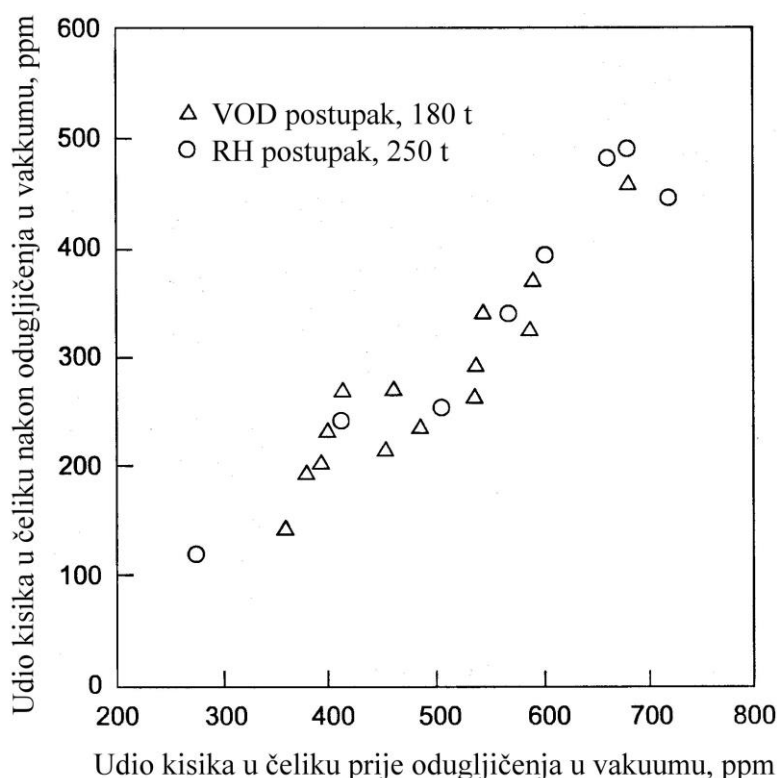
Budući da su maseni udjeli ugljika i kisika vrlo niski, aktiviteti otopljenog ugljika i kisika u tekućem čeliku u standardnom stanju od 1 mas. % (h_C i h_O) mogu se zamijeniti njihovim masenim udjelima [%C] i [%O]. Iz jednadžbe (1.90) može se vidjeti da se smanjenjem parcijalnog tlaka CO smanjuje umnožak [%C] · [%O]. Ako je maseni udio ugljika 0,05 %, $p_{CO} = 133,3$ Pa i temperatura 1600 °C, primjenom jednadžbi (1.90) i (1.91) može se odrediti da ravnotežni udio kisika otopljenog u čeliku iznosi samo 0,62 ppm. Ako je udio kisika u čeliku 25 ppm, $p_{CO} = 10132,5$ Pa, tada ravnotežni udio ugljika u talini čelika iznosi 9,5 ppm, što je zaista niska vrijednost.

U praksi se vakuumiranjem ne postižu tako niski udjeli ugljika i kisika u čeliku. Iako je tlak u vakuumskoj komori 133,3 Pa, udjeli ugljika i kisika koji se ostvaraju nakon vakuumiranja odgovaraju parcijalnom tlaku CO od 6079,5 do 8106 Pa [2]. Razlozi zbog kojih se ne postižu ravnotežni uvjeti koji odgovaraju ostvarenom vakuumu od 133,3 Pa povezani su s nastankom i izdvajanjem mjehura CO [11]. Pored toga, na udio kisika koji se postiže vakuumiranjem utječe i količina kisika koja iz vatrostalne obloge ili troske prelazi u tekući čelik tijekom vakuumiranja.

Da bi u talini čelika nastao mjehur CO, tlak u njemu mora biti minimalno jednak tlaku plinske atmosfere iznad čelika uvećanom za ferostatički tlak taline iznad mjehura i tlak za

savladavanje površinske napetosti čelika [11]. Kad je tlak plinske atmosfere iznad tekućeg čelika znatno manji od sume ferostatičkog tlaka i tlaka za savladavanje površinske napetosti čelika, daljnjim povećanjem vakuuma ne postiže se značajnije povećanje dezoksidacijske sposobnosti ugljika [11]. Prema tome, za uspješno otplinjavanje čelika nije potreban izrazito veliki vakuum. Tlak od ~ 133,3 Pa zadovoljava u većini slučajeva. Utjecaj ferostatičkog tlaka taline može se umanjiti miješanjem čelika tijekom vakuumiranja.

Na slici 1.35 može se vidjeti da se vakuumiranjem ne postiže smanjenje udjela kisika u čeliku kao što se može očekivati iz stehiometrije reakcije (1.89). Razlog za to je reakcija troske sa čelikom tijekom vakuumiranja, zbog čega kisik iz troske prelazi u čelik. Prema tome, ugljik otopljen u čeliku reagira sa kisikom otopljenim u čeliku, ali i s nestabilnim oksidima u troski, kao što je FeO i MnO prema sljedećim reakcijama [2, 6]:



Slika 1.35. Udio kisika u čeliku prije i nakon odugljičenja u vakuumu [2]

Tijekom odugljičenja u vakuumu prienos kisika iz troske u čelik bit će veći što je veći početni udio ugljika u talini [2]. Ako početni udio ugljika u čeliku iznosi 200 ppm ili manje, ne odvija se vezanje kisika iz troske tijekom odugljičenja u vakuumu i udio ugljika se smanjuje prema stehiometriji reakcije (1.89).

Sumarno rečeno, otplinjavanjem u vakuumu vodik se brzo uklanja i često se dostiže približno ravnotežni udio. Međutim, dušik se puno teže uklanja zbog kinetičkih razloga. Početni udio dušika obično se može sniziti za 10 do 35 % [1]. Moguće je da udio dušika bude nešto viši ako su u čeliku prisutni stabilni nitridi, kao što je AlN. Reakcijom [C] sa [O] u

vakuumu mogu se postići niski udjeli ugljika u čeliku (≤ 30 ppm). Takvi čelici koriste se za limove od kojih se izrađuju karoserije automobila.

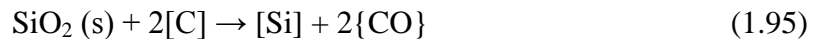
Pored prethodno analiziranih glavnih reakcija, tijekom otplinjavanja u vakuumu odvijaju se i sporedne reakcije, kao što su razlaganje uključaka, interakcije taline s vatrostalnom oblogom lonca i isparavanje [1, 5].

Pretpostavimo da se u talini čelika tijekom vakuumiranja nalaze uključci npr. AlN. Razlaganje tih uključaka odvija se prema sljedećoj reakciji:



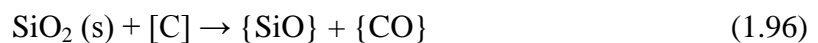
Pod utjecajem vakuuma smanjuje se udio dušika otopljenog u čeliku [N], čime se pospješuje razlaganje AlN.

Razlaganje oksidnih uključaka može se odvijati pomoću ugljika otopljenog u čeliku. Npr.:



Sniženje tlaka CO tijekom vakuumiranja potpomaže odvijanje prikazane reakcije u desno. Očito je da razlaganje uključaka tijekom vakuumiranja ovisi o njihovoj stabilnosti. Npr. znatno je teže razložiti Al_2O_3 uključak od SiO_2 uključka. Može se zaključiti da se tijekom vakuumiranja može očekivati određeno smanjenje udjela uključaka u čeliku.

Zbog sniženog tlaka tijekom vakuumiranja može doći i do reakcija tekućeg čelika s vatrostalnom oblogom:



Prethodnim reakcijama uvijek nastaje jedna ili više plinovitih komponenti. Prema tome, sniženjem tlaka favorizira se odvijanje navedenih reakcija u desno.

Pojedini elementi imaju visoke tlakove para, zbog čega se može očekivati određeni gubitak tih elemenata tijekom vakuumiranja. To je u skladu s rezultatima iz prakse, gdje je ustanovljen određeni gubitak mangana tijekom obrade u vakuumu, nakon čega slijedi željezo. Sakupljena prašina na izlazu iz vakuumske komore uglavnom se sastoji od MnO i FeO. Pored tih komponenti, ustanovljena je prisutnost određenih udjela cinka, bakra, kositra, olova, arsena, sumpora, silicija i aluminija.

1.7.2 Tok fluida i miješanje tijekom otplinjavanja i odugličjenja

Priroda gibanja fluida i intenzitet turbulencija tijekom obrade tekućeg čelika u vakuumu od velike su važnosti, jer značajno utječu na miješanje, prijenos mase, uklanjanje uključaka, potrošnju vatrostalne obloge, zahvaćanje troske i reakciju s atmosferom [1].

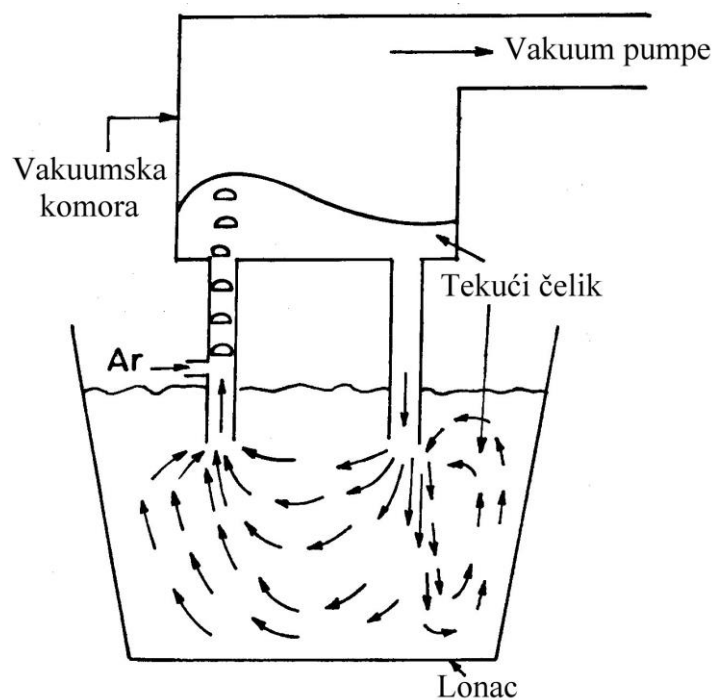
Mjehuri koji se podižu kroz tekući čelik su jedini ili najvažniji izvor miješanja. Mjehuri su plinovi nastali tijekom otplinjavanja (CO , N_2 i H_2) te injektirani argon. Injektiranje argona kroz porozni čep značajno doprinosi uspješnosti procesa otplinjavanja.

Tlak u vakuumskoj komori je vrlo mali u usporedbi sa ferostatičkim tlakom taline u loncu. Zbog toga dolazi do vrlo velike ekspanzije mjehura kada dospiju do vrha taline u loncu. Kao rezultat toga, veliki broj kapljica metala biva odbačen u vakuumsku komoru.

Tijekom vakuumiranja lonca u kom se nalazi tekući čelik i troska, argon se uvodi kroz porozni čep postavljen u pod lonca. Međutim, postoje određene razlike u odnosu na klasično miješanje taline argonom npr. u lonac-peći [1]. Tijekom vakuumiranja lonca tlak plina iznad taline je blizu nule. Druga razlika je u tome što mjehuri argona tijekom dizanja kroz talinu sa sobom nose CO , N_2 i H_2 mjehure. Zbog navedenih faktora dolazi do značajne volumne ekspanzije mjehura, posebno kada se približe gornjoj površini taline.

Kao što je već rečeno, zbog znatne volumne ekspanzije mjehura plina tijekom podizanja kroz talinu dolazi do značajnog prskanja kapljica taline na njoj površini, koje potom odlaze u vakuumsku komoru. Intenzitet tog prskanja povećava se s porastom intenziteta propuhivanja taline argonom i porastom veličine mjehura. Obzirom da je na površini tekućeg čelika prisutna troska, zbog prskanja dolazi do stvaranja emulzije metal-troska.

Na slici 1.36 shematski je prikazan tok taline tijekom otplinjavanja RH postupkom.



Slika 1.36. Shematski prikaz toka taline tijekom otplinjavanja RH postupkom [1]

Brzina otplinjavanja povećava se s porastom intenziteta cirkulacije tekućeg čelika kroz vakuumsku komoru [1]. Intenzitet recirkulacije varira od 10 do 100 t/min. [1]. Brzina cirkulacije tekućeg čelika povećava se s povećanjem protoka argona injektiranog u cijev kroz koju se talina iz lonca podiže u vakuumsku komoru. Položaj i broj otvora za injektiranje argona u cijev kroz koju se talina iz lonca podiže u vakuumsku komoru, kao i dubina uranjanja te cijevi i cijevi kroz koju se talina vraća natrag u lonac iz vakuumske komore ne utječu značajnije na intenzitet cirkulacije tekućeg čelika. U suvremenom RH postupku argon se također injektira u talinu kroz porozni čep u dnu lonca radi boljeg miješanja.

Kod svih postupaka otplinjavanja u vakuumu treba imati na umu da povećanje protoka argona kroz porozni čep povećava intenzitet otplinjavanja, ali istovremeno se povećava i razvijanje plina. Zbog toga se povećava tlak u vakuumskoj komori, što zahtijeva povećanje intenziteta odsisavanja, odnosno intenzivniji rad opreme za vakuumiranje da bi se održao dovoljno nizak tlak u komori.

Također treba istaći da se tijekom propuhivanja tekućeg čelika u loncu argonom kroz porozni čep postavljen u dno lonca također odvija otplinjavanje i bez primjene vakuuma. Međutim tako otplinjavanje nije efikasno bez primjene vakuuma [1]. Potrošnja argona u tom slučaju bi bila vrlo visoka i neekonomična.

1.7.3 Kinetika reakcija otplinjavanja i odugljičenja

Reakcije otplinjavanja i odugljičenja odvijaju se između tekućeg čelika i plina. Reakcija se sastoji od sljedećih kinetičkih koraka:

1. prijenos otopljenog vodika, dušika, ugljika i kisika iz tekućeg čelika na graničnu površinu plin/tekući čelik,
2. kemijske reakcije na graničnoj površini plin/tekući čelik (reakcije 1.81, 1.82 i 1.89),
3. prijenos plinovitog H_2 , N_2 i CO s granične površine u plin,
4. nukleacija, rast i izdvajanje mjehura plina,
5. miješanje u tekućem čeliku,
6. miješanje u plinu.

Koraci 4 i 6, tj. prijenos mase i miješanje u plinskoj fazi odvijaju se vrlo brzo i ne kontroliraju intenzitet odvijanja reakcije. Nasuprot tome, kinetički koraci 1 i 5 su spori i kontroliraju intenzitet reakcije. Zbog toga se miješanjem ubrzava odvijanje reakcije.

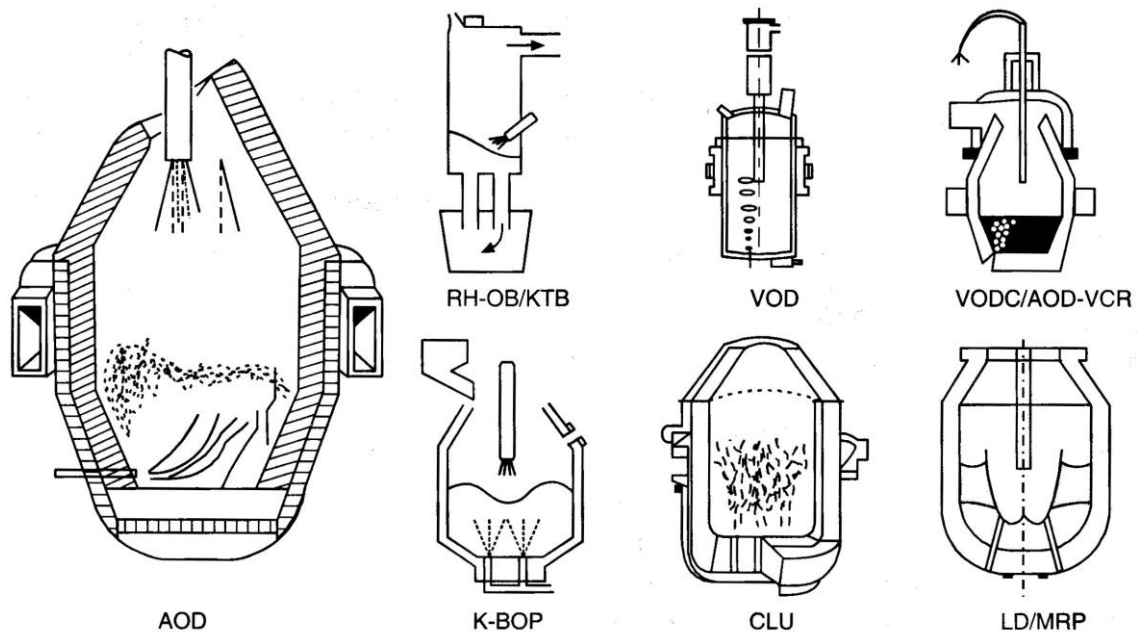
Kinetika apsorpcije i desorpcije dušika, tj. otplinjavanja je specifična zbog čega ju treba posebno razmotriti. Dušik se teže uklanja iz tekućeg čelika od vodika. Sporo uklanjanje dušika povezuje se s nižim koeficijentom difuzije tog elementa u odnosu na vodik, te prisutnosti sumpora i kisika u tekućem čeliku [1 – 3]. Kao površinski aktivni elementi, kisik i sumpor zaposjedaju graničnu površinu tekući čelik-plin i na taj način otežavaju odvijanje reakcije apsorpcije i desorpcije dušika. Zbog toga se apsorpcija dušika (npr. tijekom ispusta iz peći u lonac) znatno smanjuje ako je visok udio kisika i sumpora u čeliku [1, 2]. S druge strane, desorpcija, tj. izdvajanje dušika iz tekućeg čelika znatno se bolje odvija ako je udio kisika i sumpora nizak u čeliku. Prema tome, za uklanjanje dušika iz čelika važno je prethodno dobro dezoksidirati i odsumporiti talinu [1, 2]. Pored toga, potrebno je uzeti u obzir i utjecaj ostalih elemenata kemijskog sastava. Elementi koji povećavaju aktivitet dušika u talini olakšavaju njegovo uklanjanje (tablica 1.2).

1.7.4 Odugljičenje u procesu proizvodnje čelika s vrlo niskim udjelom ugljika i nehrđajućih čelika

Prije razvoja postupaka sekundarne metalurgije, odugljičenje čelika provodilo se u peći gdje se provodilo i taljenje. Za proizvodnju nehrđajućih čelika upotrebljava se FeCr s visokim udjelom ugljika, jer je puno jeftiniji od FeCr s niskim udjelom ugljika. Međutim, u tom slučaju povećava se udio ugljika u čeliku. To je nepoželjno, jer udio ugljika u

nehrđajućim čelicima treba biti $< 0,03 \%$ [1, 5]. Budući da krom stvara stabilne okside, uklanjanje ugljika oksidacijom u CO povezano je s istovremenom oksidacijom kroma u tekućem čeliku. Termodinamička mjerenja pokazala su da se gubitci kroma mogu značajno smanjiti ako se oksidacija ugljika odvija pri višoj temperaturi taline [1]. Budući da smanjenje parcijalnog tlaka CO dodatno potpomaže oksidaciju ugljika, za proizvodnju nehrđajućih čelika razvijeni su VOD i AOD postupak. Kisik se upuhuje u talinu čelika pod vakuumom u VOD postupku ili zajedno s argonom bez vakuuma u AOD postupku. Time elektrolučna peć postaje samo agregat za taljenje, a odugljičenje se odvija VOD ili AOD postupkom. Danas se prakticira odugljičenje pod vakuumom kako za ugljične tako i za čelike s vrlo niskim udjelom ugljika. Zbog toga se na RH postupak može postaviti oprema za injektiranje kisika, čime postaje RH-OB postupak. Postavljanjem opreme za injektiranje kisika na uređaj za vakuumiranje lonca (VD postupak) dobiva se VOD postupak. Za velikoserijsku proizvodnju nehrđajućih čelika, kisikov konvertor je pogodniji agregat od elektrolučne peći za primarnu metalurgiju. Kombinacija konvertora i VOD postupka rezultira je nastankom VODC postupka (engl. *Vacuum-Oxygen Decarburization Converter*) [1, 3].

Postupci za proizvodnju nehrđajućih čelika shematski su prikazani na slici 1.37.



Slika 1.37. Shematski prikaz postupaka za proizvodnju nehrđajućih čelika [5]

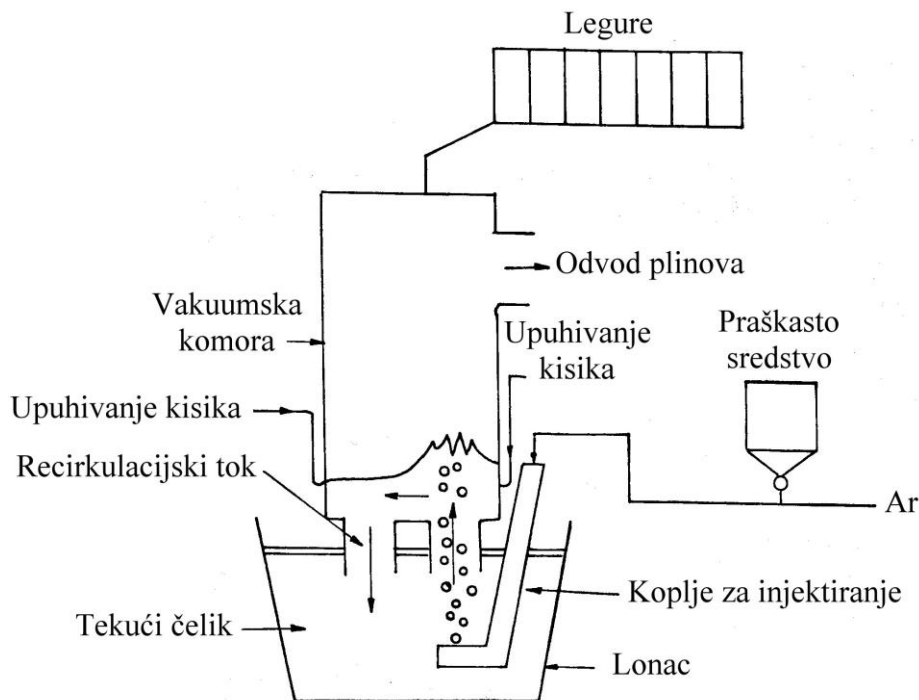
1.7.4.1 Proizvodnja čelika s vrlo niskim udjelom ugljika RH-OB postupkom

Sve veći zahtjevi za hladno valjanim čeličnim limovima poboljšanih mehaničkih svojstava rezultirali su porastom proizvodnje čelika s vrlo niskim udjelom ugljika ($C < 20$ ppm). Primjenom konvencionalnog RH postupka vrijeme potrebno da se dostigne tako nizak udio ugljika je vrlo dugo, zbog čega je potreban niži udio ugljika u čeliku koji se ispušta iz agregata u kom je provedena primarna metalurgija. Međutim takav pristup rezultira prekomjernom oksidacijom tekućeg čelika i gubitkom željeza koji u obliku oksida odlazi u trosku.

Zbog navedenih razloga potrebno je ubrzati odugljičenje u RH postupku. To je postignuto upuhivanjem kisika tijekom otplinjavanja. Tako modificirani RH postupak nosi

naziv RH-OB (eng. *Ruhrstahl Heraeus - Oxygen Blowing*). Tvrtka Nippon Steel Corp. iz Japana razvila je taj postupak 1972. godine za odugljičenje nehrđajućih čelika. Kasnije je taj postupak upotrijebljen za proizvodnju čelika s vrlo niskim udjelom ugljika. Cilj je smanjiti udio ugljika u čeliku sa ~ 300 ppm na 10 do 20 ppm za 10 min. [1, 5]. Prema tome, primjena RH-OB (KTB – *Kawasaki Top Blowing*) postupka omogućuje da se čelik ispusti iz elektrolučne peći ili konvertora s višim udjelom ugljika, čime se smanjuje vrijeme izrade čelika u navedenim agregatima i povećava iskorištenje željeza (niži udio FeO u troski) [2].

U skladu sa općim trendom razvoja postupaka sekundarne metalurgije za sve primjene tj. otplinjavanje, odugljičenje, odsumporavanje, uklanjanje uključaka te podešavanje temperature i kemijskog sastava, RH-OB postupku naknadno je dodana oprema za injektiranje praškastih sredstava. Takav postupak nosi naziv RH-PB (engl. *Ruhrstahl Heraeus - Powder Blowing*) i shematski je prikazan na slici 1.38. Tijekom upuhivanja kisika dodaje se aluminij. Dodatkom aluminija čelik se dezoksidira. Pored toga, oksidacija aluminija rezultira oslobađanjem topline, zbog čega se povećava temperatura taline. Dodatak 1 kg Al/t čelika povećava temperaturu taline za 30 °C [1]. Brzina zagrijavanja od 10 °C/min postignuta je injektiranjem 0,2 Nm³ O₂/min·t [1].



Slika 1.38. Shematski prikaz RH-PB postupka [1]

RH-PB postupak omogućuje upuhivanje različitih praškastih komponenti. Ako se kroz koplje postavljeno 2 do 3 m iznad površine taline upuhuje 20 do 60 kg/min. praha željezne rude može se postići udio ugljika u čeliku ispod 5 ppm [2].

Istraživanja su pokazala da kod vrlo niskih udjela ugljika u čeliku, udio kisika u njemu ne utječe značajnije na brzinu odugljičenja. Međutim, pri udjelima ugljika u čeliku > 200 ppm brzina odugljičenja gotovo se proporcionalno povećava s porastom udjela otopljenog kisika u čeliku zbog upuhivanja kisika. To ukazuje da je upuhivanje kisika efikasno samo kod visokih udjela ugljika.

1.7.4.2 Termodinamika odugljičenja taline čelika s visokim udjelom kroma

Krom, kao i željezo, kad se oksidira može imati dvije valencije, tj. Cr^{2+} i Cr^{3+} [1]. Vjerojatno još i danas postoji dilema da li je krom prisutan u troski kao CrO ili Cr_2O_3 ili u nekom drugom obliku. Istraživanja su otkrila da krom pokazuje različite $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ omjere u troski kao i željezo, ovisno o potencijalu kisika i bazicitetu troske. U redukcijskim ili u kiselim troskama, dominantni oksid kroma je CrO . U oksidirajućim ili u bazičnim troskama dominantni oksid kroma je Cr_2O_3 . Tijekom perioda oksidacije u VOD ili AOD postupku može se pretpostaviti da je troska zasićena s oksidom kroma, jer je vrlo mala količina troske po toni čelika. Ako je udio kroma u čeliku iznad 8 %, stabilni produkt dezoksidacije je Cr_3O_4 [1]. Istraživanja su pokazala da Cr_3O_4 koegzistira u ravnoteži s tekućim oksidom u temperaturnom području od 1650 do 1705 °C [1]. Prema tome, odugljičenje se odvija prema sljedećoj reakciji:



Konstanta ravnoteže za reakciju (1.100) je:

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^4 \cdot [h_{\text{Cr}}]^3}{[h_{\text{C}}]^4} \quad (1.101)$$

jer je aktivitet Cr_3O_4 jednak 1. Jednadžba (1.101) može se napisati u sljedećem obliku:

$$4 \log h_{\text{C}} = 3 \log h_{\text{Cr}} + 4 \log p_{\text{CO}} - \log K \quad (1.102)$$

Uvrštavanjem $h_i = f_i \cdot [\% i]$, gdje je f_i – koeficijent aktiviteta komponente i , jednadžba (1.102) može se napisati u sljedećem obliku:

$$4 \log [\% \text{C}] + 4 \log f_{\text{C}} = 3 \log [\% \text{Cr}] + 3 \log f_{\text{Cr}} + 4 \log p_{\text{CO}} - \log K \quad (1.103)$$

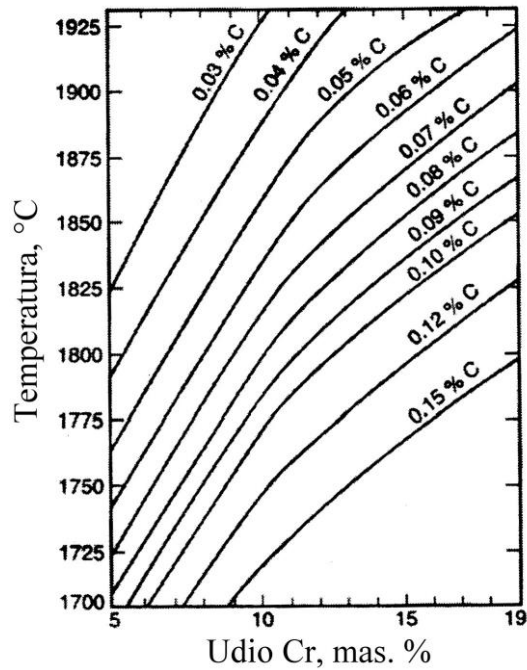
Obzirom da su prethodne jednadžbe kompleksne, odnosno otežana je njihova primjena razvijene su jednostavnije jednadžbe:

$$\log ([\% \text{Cr}]/[\% \text{C}]) = - 13800/T + 8,76 - 0,925p_{\text{CO}} \quad (1.104)$$

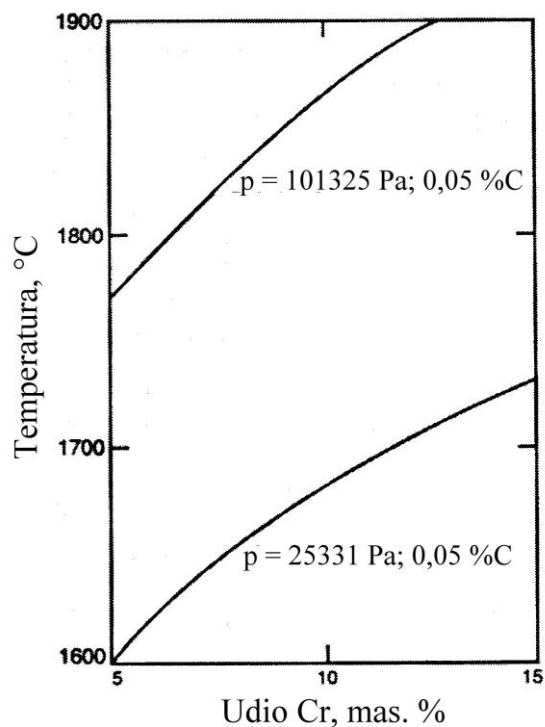
Primjenom jednadžbe (1.104) konstruiran je dijagram na slici 1.39 za slučaj $p_{\text{CO}} = 101325 \text{ Pa}$. Može se vidjeti da je potrebna vrlo visoka temperatura ako se želi dobiti manje od 0,04 %C pri udjelu kroma iznad 15 %. Pri nižim temperaturama bio bi velik gubitak kroma. Međutim, sniženjem p_{CO} to je moguće postići pri znatno nižoj temperaturi (slika 1.40).

Budući da nehrđajući čelik sadrži povišen udio nikla i da on utječe na aktivitet ugljika i kisika, jednadžba (1.104) je modificirana:

$$\log ([\% \text{Cr}]/[\% \text{C}]) = - 13800/(T + 4,21[\% \text{Ni}]) + 8,76 - 0,925p_{\text{CO}} \quad (1.105)$$

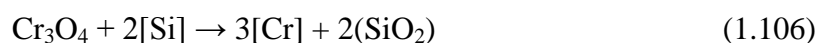


Slika 1.39. Odnos udjela kroma, udjela ugljika i temperature u kisikom zasićenoj talini čelika pri $p_{\text{CO}} = 101325 \text{ Pa}$ [1]



Slika 1.40. Utjecaj tlaka i temperature na udio kroma u kisikom zasićenoj talini čelika pri 0,05 %C [1]

U zadnjoj fazi proizvodnje nehrđajućih čelika VOD ili AOD postupkom provodi se redukcija oksida kroma iz troske dodatkom FeSi, čime se krom iz troske vraća natrag u tekući čelik [1 – 3, 5, 6]. Reakcija se može napisati u sljedećem obliku:



Konstanta ravnoteže za reakciju (1.106) je:

$$K = \frac{[h_{Cr}]^3 \cdot (a_{SiO_2})^2}{[h_{Si}]^2 \cdot (a_{Cr_3O_4})} \quad (1.107)$$

Aktiviteti SiO_2 i Cr_3O_4 u troski ovise o bazicitetu troske. Za praktičnu primjenu razvijena je sljedeća jednadžba:

$$\log[\%Cr]_{troska} = 1,283 \log [\%Cr] - 0,748 \log [\%Si] - 1,709 \log V - 0,923 \quad (1.108)$$

gdje je V bazicitet troske $(CaO + MgO)/SiO_2$.

1.7.4.3 Proizvodnja nehrđajućih čelika AOD postupkom

AOD postupak (engl. *Argon-Oxygen Decarburization*) shematski je prikazan na slici 1.37. U konvencionalnom AOD postupku nije se primjenjivalo upuhivanje kisika odozgo. Na većini današnjih AOD reaktora (konvertora) instalirana je oprema za upuhivanje kisika odozgo. Smjesa $Ar + O_2$ upuhuje se kroz sapnicu koja je postavljena na bočnoj stranici u donjem dijelu reaktora. Razrjeđenjem kisika s argonom snižava se parcijalni tlak CO, što potpomaže preferirano odvijanje reakcije ugljika s kisikom i uklanjanje CO bez oksidacije kroma u talini. Na početku procesa, kad je visok udio ugljika u talini dominira upuhivanje kisika odozgo kroz koplje. Smjesa plinova koja se upuhuje kroz bočno postavljenu sapnicu sadrži visok udio kisika. Međutim, kako odugljičenje napreduje, smanjuje se upuhivanje kisika i povećava upuhivanje argona. Kod proizvodnje nehrđajućih čelika koji sadrže dušik, umjesto argona upotrebljava se dušik. Pored toga, moguće je upotrijebiti i CO_2 umjesto argona, jer se CO_2 ponaša kao inertni plin u kombinaciji s kisikom u AOD postupku. Izgaranjem nastalog CO smanjuje se njegov udio u izlaznom plinu te se povećava temperatura taline. Istraživanja su pokazala da se 75 do 90 % energije dobivene izgaranjem CO iskoristi za zagrijavanje taline.

Pri kraju procesa, kada je dostignut ciljani udio ugljika, upuhuje se samo argon da bi se poboljšalo miješanje i promovirale reakcije troske s tekućim čelikom. U toj fazi dodaje se FeSi i ostali dodatci po potrebi. Silicij reducira okside kroma iz troske. Ako je potrebno dodatno sniziti udio sumpora, troska se uklanja i potom formira nova redukcijaska troska uz miješanje s argonom. Prema potrebi dodaju se ferolegure i sredstva za hlađenje, jer temperatura taline prelazi 1700 °C zbog reakcija oksidacije.

Sljedeći trend je provođenje daljnje sekundarne rafinacije taline nakon obrade u AOD konvertoru i to u lonac-peći ili u vakuumu. Time se želi smanjiti vrijeme obrade taline u AOD konvertoru i poboljšati kvaliteta. Obradom u vakuumu potpomaže se postizanje vrlo niskih udjela ugljika i niskih udjela dušika u feritnim nehrđajućim čelicima.

1.8 Odsumporavanje čelika u sekundarnoj metalurgiji

Osim u čelicima za obradu na automatima (tzv. brzoreznim čelicima), sumpor se smatra štetnom primjesom u čeliku je uzrokuje stvaranje toplih pukotina. Prije nekoliko desetljeća, maksimalno dozvoljeni udio sumpora u uobičajenim čelicima koji su lijevani u ingote iznosio je 0,04 % [1]. U čelicima koji se lijevaju na uređajima za kontinuirano lijevanje, dozvoljeni udio sumpora iznosi 0,02 % [1]. Međutim, danas nije neuobičajeno da se za pojedine kvalitete čelika zahtijeva da udio sumpora ne bude veći od 0,005 %. Pored toga, postoje zahtjevi i za čelike s vrlo niskim udjelom sumpora, tj. < 10 ppm (0,001 %) (npr. za cijevi u naftnoj industriji).

Sumpor ima neograničenu topljivost u tekućem željezu. S druge strane, topljivost sumpora je vrlo ograničena u krutom željezu: u γ željezu iznosi 0,55 % na 1350 °C, u α željezu iznosi 0,015 % na 300 °C, a pri sobnoj temperaturi iznosi 0,001 do 0,002 % [11]. Budući da se tijekom skrućivanja i hlađenja čelika smanjuje topljivost, sumpor se izlučuje po granicama zrna u obliku sulfidnog eutektika (FeS) koji ima nisku temperaturu taljenja. Ako je prisutan kisik, nastaju oksisulfidi koji imaju još nižu temperaturu taljenja. Sulfidi izlučeni po granicama zrna slabe vezu između zrna, čime se povećava mogućnost nastanka pukotina tijekom skrućivanja i plastične prerade („crveni lom“). Oblik izlučenih sulfida također znatno utječe na svojstva čelika. Znatno pogodniji oblik dobiva se ako se čelik obradi kalcijem.

Većina sumpora u sirovom željezu potječe iz koksa i željeznih ruda. Može se efikasno ukloniti pomoću troske samo u redukcijskim uvjetima. Zbog toga se tijekom proizvodnje sirovog željeza u visokoj peći može u određenoj mjeri utjecati na udio sumpora. Vrlo malo sumpora može se ukloniti tijekom primarne metalurgije čelika zbog oksidirajućih uvjeta. Izuzetak predstavlja elektrolučna peć, gdje se može proizvesti čelik s niskim udjelom sumpora kroz rafinaciju u dva koraka.

Obzirom na konstante zahtjeve za što nižim udjelom sumpora u čeliku i nemogućnosti da se to postigne već u visokoj peći tijekom proizvodnje sirovog željeza, tekuće sirovo željezo odsumporava se u loncu tijekom transporta u čeličanu. Tim procesom sumpor se može sniziti na 0,01 %, zbog čega je sastavni dio procesa proizvodnje čelika u integralnim željezarama.

Udjeli sumpora < 0,01 % mogu se ostvariti tijekom sekundarne metalurgije čelika upotrebom sintetske troske uz miješanje argonom. Međutim, jedino se injektiranjem praškastih sredstava, kao što je Ca-Si, u talinu uz dobro miješanje može proizvesti čelik s vrlo niskim udjelom sumpora. Pored toga, za postizanje tako niskih udjela sumpora udio otopljenog kisika u čeliku također mora biti vrlo nizak. Prema tome, duboko odsumporavanje je povezano s dubokom dezoksidacijom. Oba ta uvjeta mogu se ispuniti upotrebom aluminija u kombinaciji s kalcijem ili elementima rijetkih zemalja. Pored toga, injektiranjem odgovarajućih sredstava mogu se modificirati uključci u čeliku, čime se dodatno poboljšavaju svojstva čelika.

Kao što je već rečeno u prethodnoj cjelini, sumpor i kisik otopljeni u tekućem čeliku otežavaju uklanjanje dušika iz čelika tijekom obrade u vakuumu. Prema tome, niski udjeli dušika u tekućem čeliku mogu se postići pri niskim udjelima sumpora i kisika. To je dodatni korisni učinak dubokog odsumporavanja prije ili tijekom obrade u vakuumu.

Da bi se postiglo što bolje odsumporavanje tijekom sekundarne metalurgije čelika, potrebno je minimalizirati ulaz troske iz peći u lonac tijekom ispusta čelika. Troska iz peći sadrži okside, kao što su FeO, SiO₂, P₂O₅ i MnO. Ti oksidi su nestabilni u prisutnosti dezoksidiranog čelika, posebno kad se čelik i troska miješaju. Kao rezultat toga, fosfor, kao nepoželjna primjesa u određenoj mjeri vraća se u čelik. I ostali navedeni elementi vraćaju se u čelik, samo što njihov povrat nije štetan. Dezoksidanti dodani u lonac djelomično se troše za dezoksidaciju troske iz peći, čime se smanjuje raspoloživa količina za dezoksidaciju čelika. Ta troska također uzrokuje trošenje vatrostalne obloge lonca. Prema tome, trosku koja dospije

iz peći u lonac treba modificirati odgovarajućim dodatcima (prvenstveno CaO te u određenoj mjeri Al, SiO₂, Al₂O₃ i CaF₂) da bi bila pogodna za odsumporavanje.

1.8.1 Termodinamika odsumporavanja

Na temperaturama proizvodnje čelika sumpor je stabilan plin u obliku S₂. Teorijski, otapanje sumpora u tekućem željezu može se prikazati sljedećom jednačbom [1]:



Konstanta ravnoteže za reakciju (1.109) je:

$$K = \frac{h_S}{p_{S_2}^{1/2}} \quad (1.110)$$

gdje je p_{S_2} parcijalni tlak sumpora u plinskoj fazi, a h_S aktivitet otopljenog sumpora u čeliku u standardnom stanju od 1 mas. %.

Ovisnost konstante ravnoteže o temperaturi može se izraziti pomoću sljedeće jednačbe:

$$\log K = \frac{6535}{T} - 0,964 \quad (1.111)$$

Aktivitet sumpora neznatno odstupa od Henryevog zakona i može se izjednačiti s masenim udjelom do 0,5 %S. Prisutnost ostalih elemenata u rastaljenom željezu utječe na aktivitet sumpora. Ugljik, silicij, aluminij i fosfor povećavaju aktivitet sumpora, a bakar, mangan i krom smanjuju [11]. Obzirom da sirovo željezo sadrži visok udio ugljika i da visok aktivitet sumpora otopljenog u željezu djeluje povoljno na odsumporavanje, sirovo željezo može se uspješnije odsumporiti od čelika.

Uklanjanje sumpora iz tekućeg čelika ne može se provesti upuhivanjem kisika, odnosno oksidacijom u SO₂, niti uvođenjem vodika, odnosno stvaranjem H₂S [6]. Da bi se sumpor uklonio iz tekućeg željeza potreban je dodatak tvari koja sa sumporom stvara sulfid koji nije topljiv u željezu, a taj sulfid treba preći u drugu krutu, tekuću ili plinovitu fazu. Taj proces može se napisati u sljedećem općem obliku:

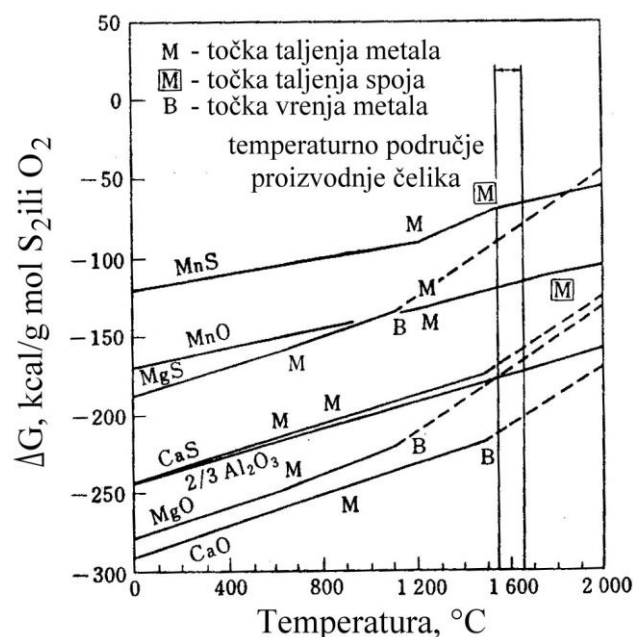


Tvar M može biti neki element koji se otapa u željezu, ili element, odnosno spoj čije je otapanje u željezu gotovo jednako nuli. U prvom slučaju nastaje vlastita sumporom bogata faza koja se izlučuje iz tekućeg željeza. U drugom slučaju uspostavlja se ravnoteža raspodjele tijekom kontakta željeza koje sadrži sumpor s drugom fazom.

Konstanta ravnoteže za reakciju (1.112) može se napisati u sljedećem obliku:

$$K = \frac{a_{MS}}{h_S \cdot h_M} \quad (1.113)$$

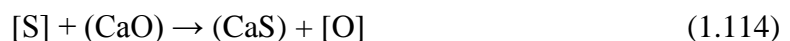
Iz prethodne jednadžbe može se zaključiti da je odsumporavanje efikasnije što je niži aktivitet nastalog sulfida u odnosu na aktivitet tvari koje reagiraju. Konstanta ravnoteže je direktno povezana s promjenom standardne slobodne energije reakcije nastanka sulfida (ΔG^0). Zbog toga je odsumporavanje efikasnije što je veća razlika standardnih slobodnih energija željeznog sulfida i nastalog MS sulfida. Vrijednost ΔG^0 najnegativnija je u slučaju nastajanja sulfida kalcija, barija i cerija, što znači da su ti elementi najefikasniji za odsumporavanje. Poslije njih dolaze magnezij, natrij i mangan, s tim da imaju znatno slabiji učinak. Potrebno je naglasiti da elementi koji imaju visok afinitet prema sumporu imaju još viši afinitet prema kisiku i da stvaraju stabilne sulfide, odnosno okside (slika 1.41). Prema tome, oni su snažni dezoksidanti i desulfuranti. Od svih navedenih elemenata kalcij se najviše upotrebljava za odsumporavanje zbog visokog afiniteta prema sumporu i ekonomske prihvatljivosti. Potrebno je imati na umu da kalcij prvo reagira s kisikom, a potom sa sumporom otopljenim u čeliku zbog većeg afiniteta prema kisiku.



Slika 1.41. Standardna slobodna energija nastajanja nekih oksida i sulfida [3]

Za prvi slučaj odsumporavanja, tj. nekim metalom otopljenim u tekućem željezu, u metalurgiji čelika u obzir dolaze samo cerij i mangan. Ostali elementi isparavaju na temperaturama proizvodnje čelika i ne otapaju se u tekućem željezu. Elementi, kao što su npr. nikal, kobalt, volfram, molibden i bakar, čiji sulfidi imaju viši tlak para od željeznog sulfida ne mogu djelovati odsumporavajuće.

Za proizvodnju čelika znatno su važnije reakcije sumpora otopljenog u čeliku s pojedinim komponentama iz troske koje imaju visoku mogućnost vezanja sumpora, kao što je CaO. U tom slučaju u krajnjoj liniji dolazi do ravnoteže u raspodjeli sumpora između metala i troske, pa jednadžba (1.112) poprima sljedeći oblik:



Konstanta ravnoteže za reakciju (1.114) može se napisati u sljedećem obliku:

$$K = \frac{a_{\text{CaS}} \cdot h_{\text{O}}}{h_{\text{S}} \cdot a_{\text{CaO}}} \quad (1.115)$$

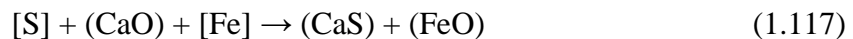
Može se zaključiti da se udio sumpora u čeliku smanjuje s porastom vrijednosti konstante ravnoteže i aktiviteta CaO u troski, te sniženjem aktiviteta CaS u troski i aktiviteta kisika otopljenog u čeliku (h_O). Prema tome, obzirom što su oksidi stabilniji od sulfida, za efikasno odsumporavanje potrebno je najprije provesti dezoksidaciju taline, odnosno ostvariti reducirajuće uvjete [11]. Ako tekući čelik nije dovoljno dezoksidiran, ili ako dođe do reoksidacije, moguć je povratak sumpora iz troske u tekući čelik [11]:



Za dobro odsumporavanje udio aluminija u čeliku mora biti $> 0,02 \%$ [1]. Obradom čelika u vakuumu smanjuje se udio kisika u čeliku, čime se stvaraju pogodni uvjeti za postizanje vrlo niskih udjela sumpora [3]. Pored toga, tijekom vakuumiranja lonca prisutno je snažno miješanje čelika i troske, što potpomaže odsumporavanje.

Aktivitet CaO u čeličanskim troskama nije direktno poznat [11]. Međutim, bazicitet troske može se povezati s aktivitetom CaO, a on se može odrediti pomoću kemijske analize troske [11]. Uzimajući to u obzir, očito je da se za efikasno odsumporavanje zahtijeva visok bazicitet troske.

Reakcija odsumporavanja može se napisati i u sljedećem obliku:

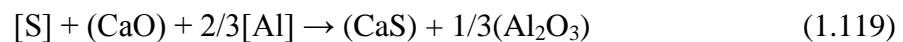


Konstanta ravnoteže za reakciju (1.117) može se napisati u sljedećem obliku:

$$K = \frac{a_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{FeO}}}{h_{\text{S}} \cdot a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{Fe}}} \quad (1.118)$$

Iz jednadžbe (1.118) proizlazi da je za dobro odsumporavanje, pored prethodno navedenih uvjeta, potreban nizak aktivitet FeO u troski. Zbog toga se mora minimalizirati prijenos oksidativne troske iz peći u lonac tijekom ispusta čelika. Za efikasno odsumporavanje sumarni udio nestabilnih oksida u troski, kao što su FeO i MnO mora biti što niži (poželjno ispod $< 1 \%$). Ako je udio FeO i MnO povišen potrebno je reducirati, odnosno dezoksidirati trosku dodatkom sredstva koje je mješavina aluminija i pečenog vapna [7]. Pored toga sredstva, za redukciju, odnosno dezoksidaciju troske u praksi upotrebljava se i mješavina Al-CaO-Al₂O₃ ili CaC₂ [3].

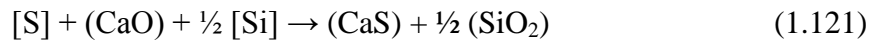
Iz reakcije 1.114 može se vidjeti da se tijekom odsumporavanja sa CaO povećava udio kisika u čeliku. Da bi odsumporavanje bilo efikasno potrebno je kisik vezati u stabilne okside [11]. Elementi prisutni u čeliku, kao što su aluminij, silicij, mangan i ugljik mogu vezati kisik. Pri tome aluminij ima najveći afinitet prema kisiku. Uzimajući to u obzir sumarna reakcija odsumporavanja može se napisati u sljedećem obliku [6]:



Konstanta ravnoteže za reakciju (1.119) je:

$$K = \frac{a_{\text{CaS}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{1/3}}{h_{\text{S}} \cdot a_{\text{CaO}} \cdot h_{\text{Al}}^{2/3}} \quad (1.120)$$

Analogan utjecaj imaju i drugi dezoksidanti, kao npr. silicij [11]:

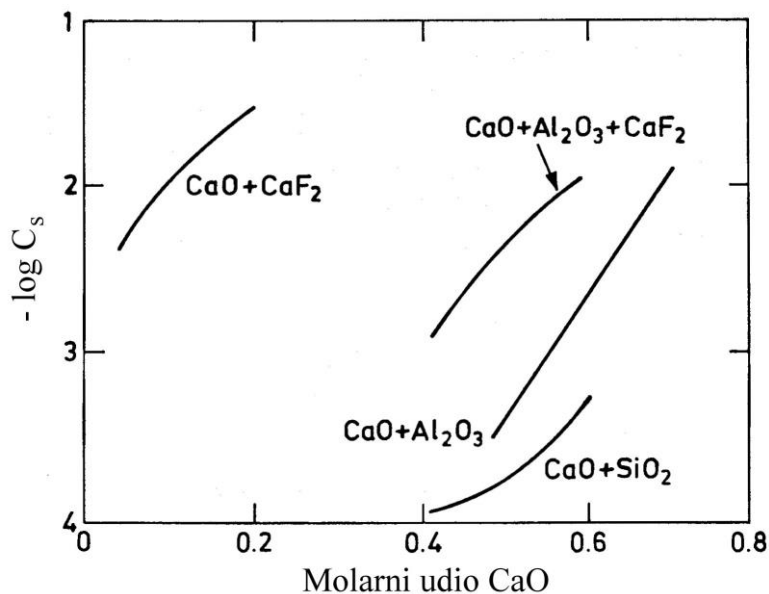


Aktivitet nastalog CaS u troski ovisi o njenom sastavu. Troske iz sustava CaO-SiO₂-Al₂O₃ imaju dobru topljivost za sulfide [11]. Na temperaturi od 1500 °C topljivost CaS u navedenim troskama iznosi od 20 do 30 %, a na temperaturi od 1600 °C topljivost je gotovo dvostruko veća. To ukazuje da se odsumporavanje poboljšava s porastom temperature.

Pored baziciteta, vrlo važno svojstvo troske je sulfidni kapacitet (C_s), koji je zapravo definiran kao sposobnost rastaljene troske da apsorbira sumpor [1, 5]:

$$C_s = (\%S) \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{S}_2}^{1/2}} \quad (1.122)$$

gdje je (%S) maseni udio sumpora u troski u ravnoteži sa plinom, dok su p_{O_2} i p_{S_2} parcijalni tlakovi O₂ i S₂ u plinu. Što je viša vrijednost sulfidnog kapaciteta troske, veća je sposobnost odsumporavanja troske. Sulfidni kapacitet troske ovisi samo o njenom sastavu i temperaturi, što omogućuje grafički ili tabelarni prikaz njegovih vrijednosti. Na slici 1.42 prikazane su vrijednosti sulfidnog kapaciteta za nekoliko različitih troski značajnih za sekundarnu metalurgiju. Očita je superiornost CaO-CaF₂ troski.



Slika 1.42. Sulfidni kapacitet nekoliko troski na 1600 °C [1]

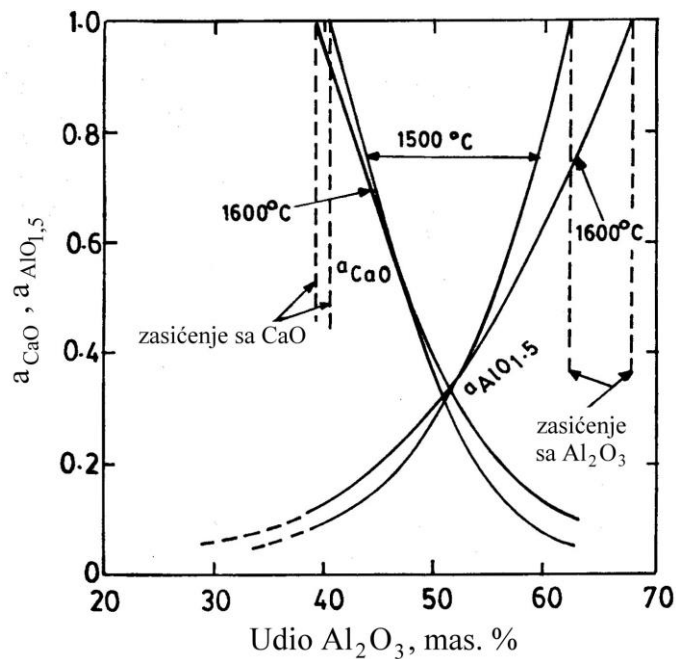
Sljedeći važan parametar koji govori o uspješnosti odsumporavanja je koeficijent raspodjele sumpora između troske i čelika (L_s):

$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]} = \frac{C_s}{h_o} \quad (1.123)$$

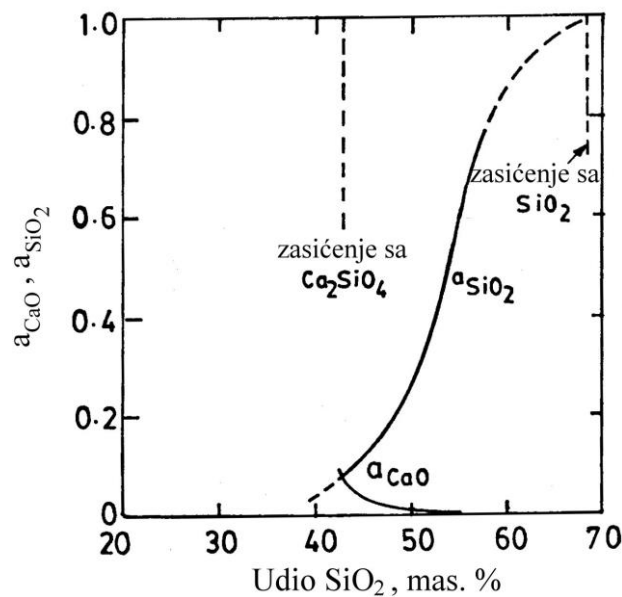
gdje je (%S) maseni udio sumpora u troski, a [%S] maseni udio sumpora u čeliku. Cilj je ostvariti što višu vrijednost. Porastom temperature poboljšava se odsumporavanje i povećava

se vrijednost parametra L_S , jer se CaO brže otapa u troski i povećava se brzina difuzije sumpora iz čelika na graničnu površinu metal-troska.

Sastav troske značajno utječe na efikasnost odsumporavanja. Na slikama 1.43 i 1.44 prikazani su odnosi aktiviteta i koncentracije u CaO-Al₂O₃ i CaO-SiO₂ troskama. Ako maseni udio CaO u troski iznosi 50 %, a temperatura 1600 °C iz slike 1.43 proizlazi da aktivitet CaO u CaO-Al₂O₃ troski iznosi 0,33. Pri istim uvjetima aktivitet CaO u CaO-SiO₂ troski iznosi samo 0,01 (slika 1.44). Općenito rečeno, aktivitet CaO je 10 do 20 puta veći u CaO-Al₂O₃ troski nego u CaO-SiO₂ troski kod sastava troske koji su značajni za sekundarnu metalurgiju [1]. Prema tome, za odsumporavanje čelika CaO-Al₂O₃ troske su znatno superiornije od CaO-SiO₂ troski. To se očituje i na sulfidni kapacitet troske (slika 1.42).

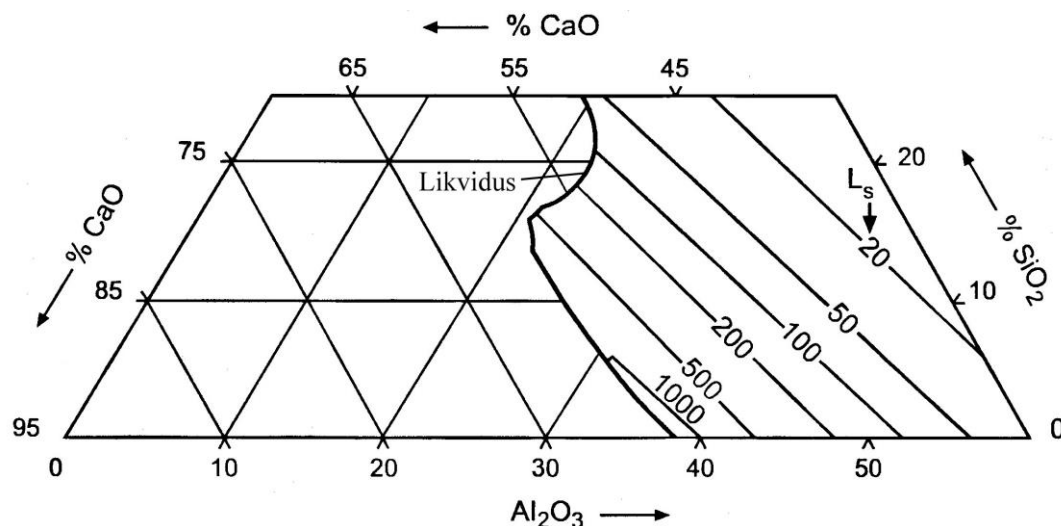


Slika 1.43. Odnos aktiviteta i koncentracije u CaO-Al₂O₃ sustavu na 1500 i 1600 °C [1]



Slika 1.44. Odnos aktiviteta i koncentracije u CaO-SiO₂ sustavu na 1600 °C [1]

Područja sastava troske koja rezultiraju visokom vrijednosti L_S prilično su ograničena (slika 1.45). Efikasnost odsumporavanja ovisi o postizanju tih sastava troski. Ciljani sastavi trebali bi biti blizu granice zasićenja troske sa CaO (50 do 60 % CaO). CaO se neće potpuno otopiti ako se dodaje u trosku iznad granice topljivosti, tj. zasićenja. To rezultira prezasićenom i nehomogenom troskom koja ima manju sposobnost prihvaćanja sumpora (i fosfora) [11]. Takva troska sadrži krute čestice CaO i zbog toga ima višu viskoznost, što otežava miješanje i prijenos mase. Time se smanjuje efikasnost odsumporavanja.



Slika 1.45. Koeficijent raspodjele sumpora (L_S) između CaO-Al₂O₃-SiO₂ troski koje sadrže 5 % MgO i čelika koji sadrži 0,03 % Al na temperaturi 1600 °C (L_S treba pomnožiti sa faktorom $(\%Al/0,03)^{2/3}$ u slučaju drugačijeg udjela Al u čeliku) [2]

Prisutnost CaF₂ u troski značajno poboljšava odsumporavanje. Npr. pri usporedivim udjelima CaO, aktivitet CaO u CaF₂-CaO troski je znatno veći nego u Al₂O₃-CaO i SiO₂-CaO troski, jer CaF₂ znatno otapa okside i snižava viskoznost troske [1]. To rezultira višim vrijednostima sulfidnog kapaciteta troski koje sadrže CaF₂. Ujedno se povećava koeficijent raspodjele sumpora između troske i čelika (L_S).

1.8.2 Odsumporavanje sintetskom troskom na površini čelika

Odsumporavanjem tekućeg čelika sintetskom troskom koja se nalazi na njegovoj površini u većini slučajeva može se osigurati dovoljno nizak udio sumpora. Izuzetak su čelici kod kojih udio sumpora mora biti vrlo nizak (npr. 10 ppm). U tom slučaju odsumporavanje se provodi praškastim sredstvima.

Sintetske troske sadrže visok udio CaO, te određeni udio Al₂O₃, MgO, SiO₂ i CaF₂. Primjer kemijskog sastava sintetske troske: 68 do 70 % CaO, 14 do 17 % Al₂O₃, 5 do 10 % MgO, 1,5 do 2,5 % SiO₂ i 8 do 10 % CaF₂. Izdržljivost magnezitne obloge lonca povećava se ako je u troski prisutan određen udio MgO (5 do 10 %) [3]. Dodatkom sintetske troske u loncu se formira CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-CaF₂ troska.

Sintetska troska dodaje se u lonac tijekom ispusta čelika iz peći, pri čemu se tali. Obzirom da čelik iz peći sadrži visok udio kisika i da je za efikasno odsumporavanje potreban što niži udio kisika otopljenog u čeliku, uz sintetsku trosku treba dodati dezoksidante, prvenstveno aluminij. Reakcijom aluminija s kisikom otopljenim u čeliku nastaje Al₂O₃ koji

odlazi u trosku. Ta reakcija je egzotermna. U određenom opsegu aluminij također reagira sa SiO_2 iz troske.

Mlaz čelika iz peći uzrokuje snažno miješanje s troskom. Tijekom tog procesa troska reagira sa čelikom i u određenoj mjeri se odvija odsumporavanje. Na kraju ispusta čelik u loncu je dezoksidiran, a na vrhu se nalazi rastaljena troska koja se uglavnom sastoji od CaO i Al_2O_3 te manjih udjela SiO_2 , MgO i CaF_2 . U troski može biti prisutan FeO i MnO , ako je troska iz peći dospjela u lonac. U cilju što efikasnijeg odsumporavanja, udio FeO i MnO u troski mora biti što niži ($\text{FeO} + \text{MnO} < 1\%$). Miješanjem čelika s troskom pomoću argona koji se uvodi kroz porozni čep u dnu lonca povećava se kontaktna površina čelika sa troskom. To omogućuje intenzivnije odvijanje odsumporavanja.

Stupanj zasićenja troske s CaO predstavlja omjer masenog udjela CaO u troski s masenim udjelom CaO potrebnim da se postigne zasićenje troske s CaO . Najveća vrijednost sulfidnog kapaciteta troske postiže se kad stupanj zasićenja troske s CaO iznosi 1 [1]. Niže ili više vrijednosti rezultiraju padom sulfidnog kapaciteta troske.

Reakcija odsumporavanja sastoji se od sljedećih kinetičkih koraka [1]:

- prijenos sumpora otopljenog u čeliku na graničnu površinu troska-čelik,
- prijenos CaO iz troske na graničnu površinu troska-čelik,
- kemijska reakcija na graničnoj površini troska-čelik ($[\text{S}] + (\text{CaO}) \rightarrow (\text{CaS}) + [\text{O}]$),
- prijenos CaS s granične površine troska-čelik u trosku,
- prijenos kisika s granične površine troska-čelik u čelik,
- miješanje u troski,
- miješanje u čeliku.

Kao što je već rečeno, reakcije na visokim temperaturama, posebno na temperaturama proizvodnje čelika, uglavnom su kontrolirane prijenosom mase, prije nego reakcijom na graničnoj površini. Obzirom da se prijenos mase poboljšava miješanjem, time se poboljšava i odsumporavanje. Da bi se postiglo efikasnije miješanje čelika i troske, argon se može uvoditi kroz koplje odozgo umjesto kroz porozni čep [3]. Pored toga, mjehuri argona izbacuju kapljice tekućeg čelika u trosku, nakon čega one padaju kroz trosku [1]. Na taj način se stvara emulzija čelika i troske, čime se povećava kontakt tekućeg čelika s troskom, što u konačnici rezultira efikasnijim odsumporavanjem. Istraživanja u laboratorijima pokazala su da se udio kisika otopljenog u čeliku koji nastaje tijekom odsumporavanja (reakcija 1.114) treba što više snižavati putem reakcije s aluminijem, silicijem itd. ako se želi ostvariti efikasno odsumporavanje.

1.8.3 Odsumporavanje praškastim sredstvima

Injektiranje praškastih sredstva, tj. reagensa u čelik uvedeno je 70-tih godina prošlog stoljeća. Primarni cilj je bio povećanje efikasnosti odsumporavanja tekućeg čelika. Proces injektiranja praškastih sredstava mogu se podijeliti u dvije skupine [1]:

- kontinuirano injektiranje krutih praškastih sredstava u tekući čelik zajedno sa inernim plinom (argonom) kroz koplje uronjeno odozgo u talinu,
- kontinuirano injektiranje žice punjene praškastim sredstvima u tekući čelik.

Kemijski sastavi uobičajenih praškastih sredstava za odsumporavanje prikazani su u tablici 1.10.

Tablica 1.10. Kemijski sastav praškastih sredstava za odsumporavanje [1, 11]

Sredstvo	Kemijski sastav	Injektirana količina, kg/t
Ca-Si	30 % Ca, 62 % Si, 8 % Al	2 do 4
CaO-CaF ₂	90 % CaO, 10 % CaF ₂	3 do 6
CaO-Al ₂ O ₃ -CaF ₂	70 % CaO, 20 % Al ₂ O ₃ , 10 % CaF ₂	2 do 5
CaC ₂	80 % CaC ₂ , 15 % CaO (50 % Ca)	1 do 3

Dodatak kalcija u tekući čelik rezultira dubokom dezoksidacijom, dubokim odsumporavanjem i modifikacijom uključaka. Obično se dodaje kao Ca-Si legura koja sadrži 30 % Ca i 60 % Si, a ostatak čini aluminij i ostali elementi. Tali se na 1050 do 1150 °C [1].

Na temperaturama proizvodnje čelika kalcij se nalazi u plinovitom stanju (temperatura taljenja iznosi 839 °C, a temperatura vrenja je 1500 °C) [1, 3]. Na 1600 °C tlak para $p_{Ca} = 182385$ Pa, što je prilično visoka vrijednost [1]. Zbog toga dolazi do trenutnog snažnog isparavanja. Vrlo mala količina kalcija moći će reagirati s talinom ako se doda kao takav.

Aktivitet kalcija snižava se ako se dodaje u obliku Ca-Si legure, a time i tlak para. Npr. u Ca-Si leguri koja sadrži 33 % Ca i 67 % Si aktivitet kalcija je $< 0,1$, a tlak para je < 101325 Pa [1]. Na osnovi tih podataka moglo bi se zaključiti da se kalcij može dodati na površinu taline. Međutim, topljivost kalcija u tekućem željezu je vrlo niska ($0,025 \pm 0,008$ % na 1600 °C) [1]. Zbog toga se može očekivati da će se silicij puno brže otopiti od kalcija u tekućem čeliku. Prema tome, ubrzo nakon dodatka, tekuća Ca-Si legura osiromašit će se silicijem, zbog čega će porasti tlak para kalcija (p_{Ca}). To rezultira trenutnim isparavanjem i gubitkom kalcija.

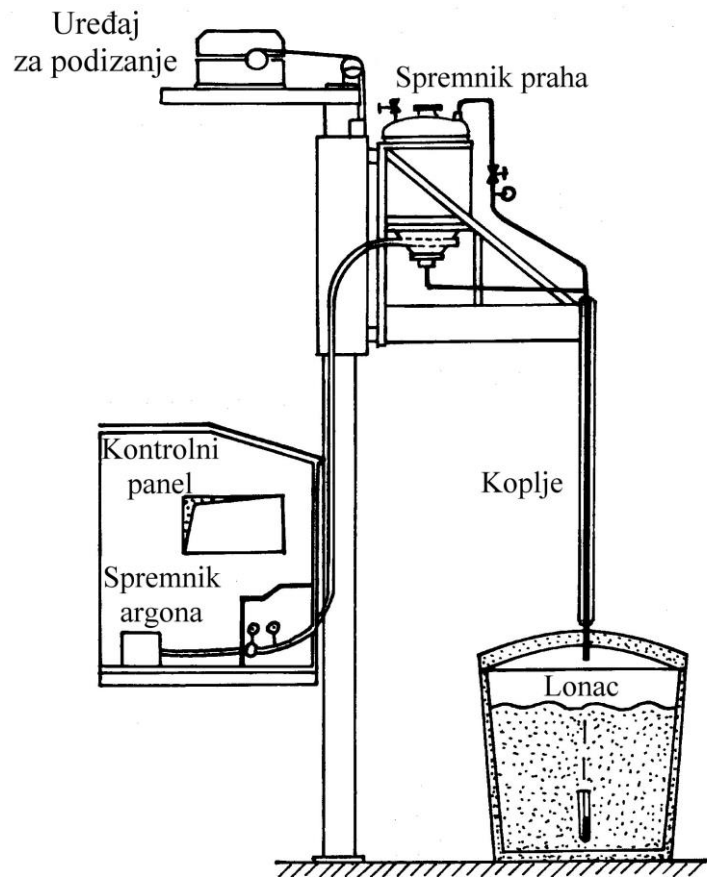
Navedeni problem riješen je na zadovoljavajući način injektiranjem Ca-Si legure u tekući čelik na dubinu od najmanje 1 do 1,5 m čime se zbog ferostatičkog tlaka sprječava nastajanje para kalcija [1]. Time je omogućeno da kalcij reagira s kisikom i sumporom u čeliku. Čak su i u tom slučaju prisutni određeni gubici kalcija. U cilju postizanja što većeg iskorištenja kalcija, brzinu uvođenja čelične žice punjenje s Ca-Si legurom trebalo bi podesiti tako da se žica tali pri dnu lonca [3].

TN postupak, koji je razvila tvrtka Thyssen Niederrhein iz Njemačke, je prvi komercijalni postupak za injektiranje praškastih sredstava [1]. Nekoliko godina nakon toga razvijen je SL postupak za injektiranje praškastih sredstava (engl. *Scandinavian Lancers*) [1]. Osim za odsumporavanje, navedeni postupci mogu se primijeniti za odfosforavanje, legiranje i modifikaciju uključaka.

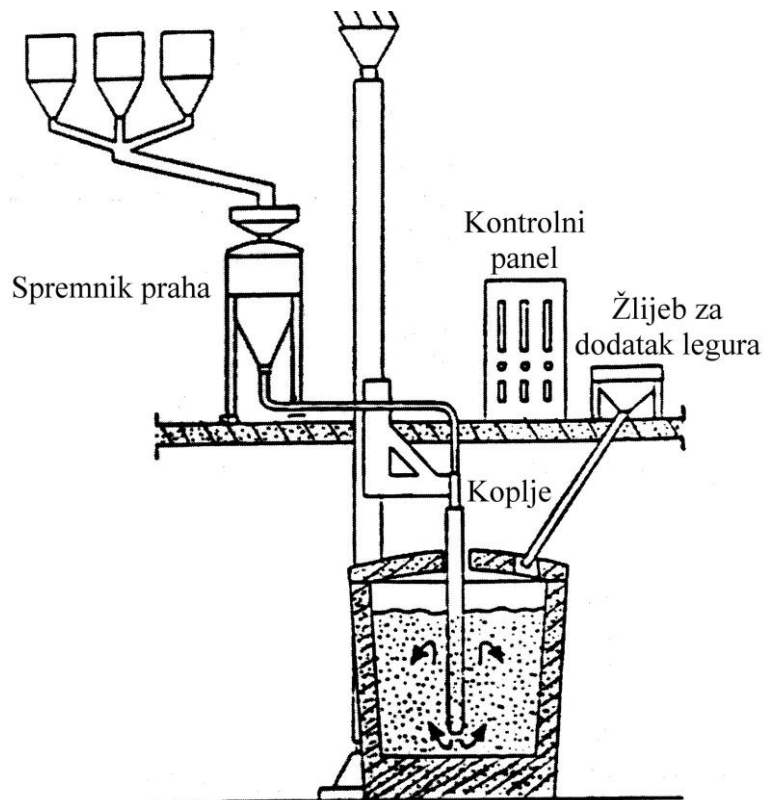
Na slici 1.46 shematski je prikazan TN postupak, a na slici 1.47 prikazan je SL postupak. Kruto praškasto sredstvo miješa se s inertnim plinom (Ar) u spremniku i prevodi u fluidizirano stanje, a potom se pod djelovanjem tlaka u spremniku potiskuje kroz koplje u talinu čelika. Koplje je uronjeno u talinu na dubinu $\sim 0,3$ m od dna lonca [3]. Injektirani inertni plin i praškasto sredstvo dižu se kroz talinu. Inertni plin miješa talinu, što je od ključnog značaja za efikasnost odsumporavanja.

Koplje se sastoji od metalne cijevi obložene vatrostalnim materijalom. Odabir vatrostalnog materijala za koplje je važan jer utječe na stupanj odsumporavanja. Upotrebljava se visokoaluminatna ili bazična obloga, tj. dolomitna, krom-magnezitna ili magnezitna vatrostalna obloga [1].

Karakteristika TN postupka je da su spremnik i koplje integralna jedinica koja se može pomicati prema gore i prema dolje. S druge strane, kod SL postupka spremnik je zasebna stacionarna jedinica koja je pomoću fleksibilnog crijeva povezana s kopljem.

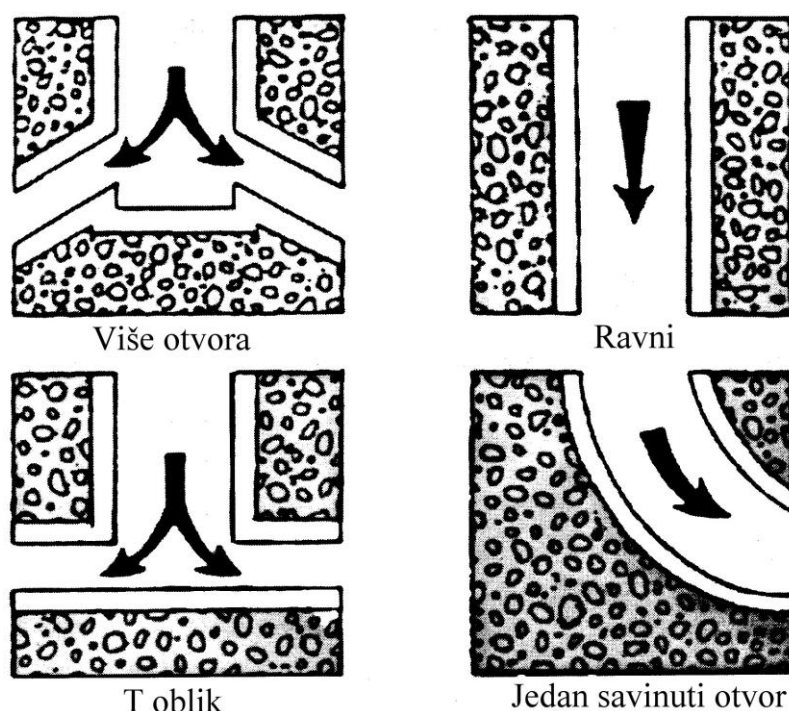


Slika 1.46. Shematski prikaz TN postupka za injektiranje praškastih sredstava [1]



Slika 1.47. Shematski prikaz SL postupka za injektiranje praškastih sredstava [1]

Konstrukcija i dimenzije izlaznog otvora na koplju značajno utječu na intenzitet injektiranja. Tipični oblici prikazani su na slici 1.48. Ako u sustavu za injektiranje postoje značajne fluktuacije tlaka, može doći do penetracije čelika u koplje i začepljenja. Pravilnom izvedbom izlaznog otvora na koplju može se značajno smanjiti pojavljivanje začepljenja.



Slika 1.48. Shematski prikaz izvedbi izlaznog otvora na koplju za injektiranje praškastih sredstava [1]

Pored injektiranja praškastih sredstava odozgo, razvijeni su i alternativni načini injektiranja kroz dno ili bočnu stranicu lonca [1]. Međutim, injektiranje praškastih sredstava odozgo je znatno više zastupljeno u praksi.

Prilikom injektiranja praškastih sredstava mora se obratiti pažnja da ne dođe do kidanja sloja troske na površini taline i izlaganja čelika atmosferi, jer se u tom slučaju odvija reoksidacija i vezanje dušika iz atmosfere. Protok inertnog plina u procesu odsumporavanja praškastim sredstvima je manji nego kod odsumporavanja sintetskom troskom na površini čelika. Zbog toga se tijekom odsumporavanja praškastim sredstvima ne stvara emulzija troske i čelika na površini kao kod odsumporavanja sintetskom troskom [1]. Pored toga, značajnu ulogu ima i vatrostalna obloga lonca. Reakcije vatrostalne obloge lonca s troskom, tekućim čelikom i praškastim sredstvom mogu rezultirati reoksidacijom. Otopljeni kalcij i silicij u čeliku reagira sa SiO_2 iz obloge, što rezultira porastom udjela kisika u talini. Dolomitna obloga je stabilna i najpovoljnija za postizanje niskih udjela sumpora u čeliku (< 40 ppm) [1].

Za efikasno odsumporavanje praškastim sredstvima bitno je da se čestice praškastog sredstva odvoje od mjehura argona i odu u talinu odmah nakon izlaza iz koplja [1]. Ako čestice praškastog sredstva ostanu u kontaktu s mjehurima inertnog plina, samo su djelomično u kontaktu s tekućim čelikom, čime se smanjuje efikasnost odsumporavanja. Čestice praškastog sredstva lakše se odvajaju od mjehura inertnog plina ako su krupnije jer imaju veći moment. Pored toga, značajan je i omjer čestica i inertnog plina.

Tijekom injektiranja praškastih sredstava važno je izbjeći začepljenje koplja tekućim čelikom. Porastom brzine smjese inertnog plina i praškastog sredstva smanjuje se mogućnost začepljenja koplja. Međutim, i uz nižu brzinu smjese inertnog plina i praškastog sredstava

može se spriječiti začepljenje koplja ako u smjesi ima dovoljno sitnih čestica praškastog sredstva [1]. Obzirom da imaju veću gustoću od inertnog plina, značajno povećavaju moment mlaza, a time se smanjuje mogućnost začepjenja koplja. Osim navedene prednosti, sitnije čestice praškastog sredstva lakše se prevode u fluidizirano stanje. Glede utjecaja na intenzitet odsumporavanja, velikom specifičnom površinom sitnijih čestica kompenzira se njihovo teže odvajanje od mjehura inertnog plina. Zbog navedenih razloga danas se obično primjenjuju praškasta sredstva granulacije do 0,1 mm, a gornja granica je 1 mm [1]. Tipično vrijeme injektiranja iznosi 10 min. [1].

Potrebno je imati na umu da su sitna praškasta sredstva vrlo reaktivna [3]. Lako reagiraju sa zrakom tijekom skladištenja i rukovanja. Oksidacija praškastog sredstva, kao što je Ca-Si, može biti tako brza da se njegova temperatura podigne iznad točke zapaljenja, što rezultira spontanom izgaranjem zbog egzoternosti reakcije. Vapno i sredstva koja sadrže vapno reagiraju s vlagom. Prema tome, potrebno je poduzeti odgovarajuće mjere da se spriječi kontakt praškastih sredstava s atmosferom.

Injektiranjem praškastih sredstava postiže se brže odsumporavanje i niži udjeli sumpora u čeliku u odnosu na odsumporavanje sintetskom troskom na površini čelika, jer se povećava kontakt sredstva za odsumporavanje i tekućeg čelika. Zbog toga se tim postupcima danas posvećuje značajna pažnja. Potrebno je naglasiti da je odsumporavanje praškastim sredstvima zapravo rezultat kombiniranog djelovanja praškastih sredstava i reakcije tekućeg čelika s troskom na njegovoj površini. Iz toga proizlazi i značaj sastava troske na površini čelika, odnosno sprječavanje prijenosa oksidativne troske iz peći u lonac tijekom ispusta čelika.

Iz prethodnog razmatranja može se zaključiti da je za postizanje vrlo niskih udjela sumpora u čeliku potrebno sljedeće [1]:

- dolomitna vatrostalna obloga lonca,
- smanjiti što je više moguće ulaz oksidativne troske iz peći u lonac (maksimalno 5 kg/t čelika),
- čelik mora biti umiren, odnosno dezoksidiran aluminijem,
- na površini čelika u loncu treba formirati sintetsku trosku visokog sulfidnog kapaciteta i povoljne viskoznosti,
- injektiranje praškastog Ca-Si treba iznositi 8 do 10 min., pri čemu protok praškastog sredstva treba iznositi 0,1 do 0,3 kg/t čelika i minuti, a protok argona treba biti 0,001 do 0,003 Nm³/min,
- korisno je kontrolirati udio kisika otopljenog u čeliku,
- nakon injektiranja, blago miješanje argonom u trajanju od nekoliko minuta povoljno djeluje na homogenizaciju i uklanjanje uključaka,
- bolji rezultati postižu se primjenom koplja s više otvora na dnu nego samo s jednim otvorom,
- dubina uranja koplja u talinu čelika treba iznositi barem 1,5 m.

Osim injektiranja pomoću inertnog plina, praškasti Ca-Si može se injektirati u talinu pomoću čelične žice, čiji promjer obično iznosi 9 do 13 mm [3]. Injektiranjem praškastih sredstava može se postići efikasno odsumporavanje i modifikacija uključaka [1]. Injektiranjem čelične žice napunjene praškastim Ca-Si postiže se samo modifikacija uključaka [1]. Međutim, primjenom žice postiže se veće iskorištenje i točniji dodatak. Prema tome, svaki od tih načina ima svoje prednosti i nedostatke, a odabir načina injektiranja ovisi o učincima koji se žele postići.

1.9 Kontrola fosfora u sekundarnoj metalurgiji

Fosfor pogoršava plastična svojstva čelika i žilavost stvarajući krte pruge (međuslojeve) bogate fosforom između kristalnih zrna, što se naročito manifestira na niskim temperaturama. Zbog toga njegov udio u čeliku treba biti što niži. Pri tome treba uzeti u obzir da fosfor ima visoku topljivost u čeliku [5].

Za uklanjanje fosfora iz čelika potrebni su oksidativni uvjeti, što je suprotno uvjetima potrebnim za uklanjanje sumpora iz čelika. Zbog toga udio fosfora u čeliku treba svesti u propisane granice tijekom primarne metalurgije. Ako se pravilno provede odfosforavanje u peći, udio fosfora u čeliku ispuštenom iz peći može iznositi oko 0,01 % (100 ppm) ili manje, što je zadovoljavajuće za većinu čelika (obično se ograničava na 0,025 do 0,03 %) [1, 5]. Tijekom sekundarne metalurgije može doći do manjeg povećanja udjela fosfora u čeliku ako je u loncu prisutna troska iz peći, jer sadrži veću količinu P_2O_5 . Čak i u tom slučaju udio fosfora ostaje u prihvatljivim granicama za većinu čelika. Međutim, sve više se povećavaju zahtjevi za čelicima s vrlo niskim udjelom fosfora (< 40 ppm) [1]. To zahtijeva odfosforavanje sirovog željeza koje se ulaže u agregate u kojima se provodi primarna metalurgija, zatim intenzivno odfosforavanje tijekom primarne metalurgije, a u nekim slučajevima i odfosforavanje tijekom sekundarne metalurgije. U loncu se fosfor uklanja pomoću troske na površini čelika ili injektiranjem praškastih sredstava, što je češći slučaj.

Oksidacija fosfora otopljenog u čeliku odvija se pomoću sljedećih reakcija:

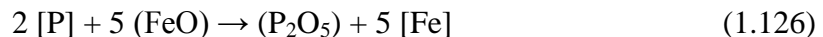
a) kisikom iz plinovite faze:



b) kisikom otopljenim u metalu:

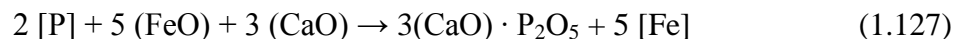


c) Fe-oksidima iz troske:



U svim slučajevima oksidaciju otopljenog fosfora prati oslobađanje topline, a to je najviše naglašeno kod oksidacije plinovitim kisikom. Nastali P_2O_5 je nestabilan na temperaturama proizvodnje čelika, zbog čega ga treba prevesti u stabilne fosfate [11]. To se postiže formiranjem bazične troske dodavanjem vapna. Glavna komponenta vapna CaO reagira sa P_2O_5 i stvara se stabilni spoj $3CaO \cdot P_2O_5$.

Reakcija odfosforavanja tekućeg čelika može se napisati u sumarnom obliku kako slijedi [11]:



Konstanta ravnoteže za reakciju (1.127) je:

$$K = \frac{a_{CaO \cdot P_2O_5}^3 \cdot h_{Fe}^3}{h_P^2 \cdot a_{FeO}^5 \cdot a_{CaO}^3} \quad (1.128)$$

Prema tome, za postizanje niskog udjela fosfora u čeliku potreban je visok aktivitet FeO i CaO u troski. Međutim, što je viša koncentracija FeO u troski, niža je koncentracija CaO, što negativno utječe na sposobnost odfosforavanja troske. To znači da treba postići optimalni udio FeO u troski, a on se kreće od 15 do 18 % [11].

Osim što direktno sudjeluje u procesu odfosforavanja, FeO ubrzava otapanje CaO u troski, tj. pospješuje nastajanje homogene troske [11]. Međutim, mogućnost reguliranja udjela FeO u troski znatno je manja nego CaO, jer udio FeO ovisi o udjelu ugljika u čeliku.

Iz konstante ravnoteže za reakciju odfosforavanja može se vidjeti da je za postizanje niskog udjela fosfora u čeliku potreban nizak aktivitet spoja $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ u troski. Zbog toga se troska povremeno ispušta iz peći tijekom primarne metalurgije i dodaje vapno radi formiranja nove troske i povećanja aktiviteta CaO u troski. Pored toga, na visokim temperaturama postoji mogućnost povrata fosfora iz troske u čelik ako troska koja sadrži fosfor nije u dovoljnoj količini ispuštena iz peći. Uklanjanje fosfora provodi se na niskim temperaturama (1540 do 1560 °C). Miješanjem se ubrzava odfosforavanje čelika.

Treba imati na umu da visok udio FeO u troski potreban za efikasno odfosforavanje rezultira povećanjem udjela kisika otopljenog u čeliku, jer je udio kisika otopljenog u čeliku približno proporcionalan aktivitetu FeO u troski [5]. Prije dezoksidacije čelika treba ukloniti tu trosku, jer će u protivnom doći do povrata fosfora iz troske u čelik. Ako se ne provede dezoksidacija, nije moguće ostvariti efikasno odsumporavanje. Dakle može se zaključiti da je odfosforavanje u loncu povezano s tehnološkim problemima i potrebno ga je provesti tijekom primarne metalurgije.

Međutim, postoje kvalitete čelika kod kojih se zahtijeva da udio fosfora bude < 40 ppm, što je teško ostvariti tijekom primarne metalurgije u konvertoru ili elektrolučnoj peći. U takvim slučajevima odfosforavanje se provodi u lonac-peći. Čelik se zajedno s troskom ispušta iz peći u lonac. Tijekom ispusta iz peći, u lonac se dodaje ~ 10 kg/t čelika mješavine koja se sastoji od 42 % CaO, 43 % Fe_2O_3 i 15 % CaF_2 [3]. Umjesto CaF_2 može se dodati $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ [3]. Na taj način u loncu se formira troska koja se sastoji od 40 % CaO, 35 % FeO, 8 % SiO_2 , 5 % MgO, 2 % MnO i 10 % CaF_2 [3]. Da bi se postiglo efikasno odfosforavanje, pored niske temperature, potrebno je vrlo intenzivno miješanje čelika i troske pomoću argona u periodu od ~ 10 min. Argon se može upuhivati kroz koplje odozgo, jer se na taj način postiže efikasnije miješanje troske i čelika nego u slučaju upuhivanja kroz porozni čep koji se nalazi u podu lonca. Nakon toga treba u potpunosti ukloniti trosku iz lonca da se fosfor na višim temperaturama ne vrati u čelik. Dodatkom sintetske troske potrebno je formirati novu trosku u loncu pogodnu za odsumporavanje. Pored toga, čelik treba dezoksidirati aluminijem.

1.10 Legiranje čelika

Metali i legure mogu se dodati u tekući čelik u različitim fazama procesa proizvodnje, npr. u peć, tijekom ispusta čelika iz peći u lonac, u lonac-peć, tijekom obrade u vakuumu itd. Kad će se dodati ovisi o procesu proizvodnje, logistici čeličane i određenim karakteristikama dodataka, kao što su točka taljenja, isparljivost i osjetljivost na oksidaciju. Npr. FeSi i FeMn dodaju se tijekom ispusta čelika iz peći, a ostale legure dodaju se u narednim fazama sekundarne metalurgije. Elemente koje imaju veći afinitet prema kisiku od željeza (npr. aluminij, silicij, mangan, krom, vanadij) treba dodavati u lonac. S druge strane, molibden i nikal imaju niži afinitet prema kisiku od željeza, zbog čega se mogu dodati u peć u kojoj se provodi primarna metalurgija, bez opasnosti od značajnijeg gubitka.

Ferolegure mogu se svrstati u dvije skupine [2]:

- ferolegure s temperaturom taljenja nižom od temperature tekućeg čelika (npr. FeMn, SiMn, FeSi, FeCr),
- ferolegure s temperaturom taljenja višom od temperature tekućeg čelika (npr. FeV, FeMo, FeW).

Kad se ferolegura doda u tekući čelik, zbog lokalnog pothlađenja oko čestice ferolegure formira se skrtnuta kora od čelika [2]. S vremenom se čelična kora rastali i ferolegura se zagrije do svoje točke taljenja. Potpuno otapanje ovisi o konvekcijskom prijenosu topline u talini čelika i veličini dodanih komada ferolegure.

Ferolegure s temperaturom taljenja višom od temperature tekućeg čelika sporije se otapaju od ferolegure s temperaturom taljenja nižom od temperature tekućeg čelika. Brzina njihovog otapanja ovisi o prijenosu mase u tekućem čeliku. Zbog toga njihova veličina treba biti između 3 i 10 mm da bi se ostvarilo dobro miješanje, brzo otapanje i visoko iskorištenje [2]. Kompaktne praškaste mješavine ferolegura, kao što su FeV, FeW i FeMo, brže se otapaju od krutih komada slične veličine.

Ferolegure i ostale legure mogu se dodati u tekući čelik na nekoliko načina: ubacivanjem vreća u kojima se nalaze ferolegure, odnosno legure, ubacivanjem pomoću lopate ili mehaniziranog žlijeba, dodatkom u obliku žice, injektiranjem u praškastom obliku itd.

Elementi koji imaju manju gustoću čelika ili imaju ograničenu topljivost u čeliku, visok tlak para i visok afinitet prema kisiku dodaju se pomoću šuplje čelične žice ispunjene tim elementima [2]. Ta metoda također se upotrebljava za dodatak toksičnih elemenata ili kad su potrebni vrlo mali dodatci. Punjena žica omogućuje vrlo precizan dodatak legirnog elementa ili legure u tekući čelik i postizanje kemijskog sastava unutar vrlo uskih granica. Npr. FeB ili telur mogu se precizno i malim količinama dodati pomoću punjene žice. Prekomjerni dodatci tih elemenata mogu rezultirati krhkošću čelika u toplom stanju [2].

Tijekom sekundarne metalurgije čelika aluminij se obično dodaje u obliku žice. Time se postiže više iskorištenje, bolja kontrola udjela aluminijskog u čeliku i poboljšava čistoća čelika [2].

Otapanjem silicija u tekućem čeliku oslobađa se toplina. Ako se FeMo, FeNb ili FeCr koji se pomoću šuplje čelične žice injektiraju u tekući čelik modificiraju dodatkom manje količine silicija, poboljšava se njihovo otapanje [2].

1.11 Nemetalni uključci i čistoća čelika

Uključci su nemetalne čestice u strukturi čelika. Nastaju reakcijom metala (npr. željeza, mangana, aluminijska itd.) i nemetala (npr. kisika, sumpora, dušika, ugljika itd.). Prema kemijskom sastavu nemetalni uključci se mogu podijeliti u nekoliko skupina [12, 13]:

- oksidi (jednostavni - FeO, MnO, Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂; složeni - FeO·Fe₂O₃, FeO·Al₂O₃, FeO·Cr₂O₃, MgO·Al₂O₃, 2FeO·SiO₂, itd.),
- sulfidi (FeS, MnS, CaS, MgS),
- oksisulfidi (MnS·MnO, Al₂O₃·CaS, FeS·FeO itd.),
- nitridi (TiN, AlN, ZrN itd.),
- fosfidi (Fe₃P, Fe₂P itd.),
- karbidi (Fe₃C, WC, Mn₃C itd.).

Većina uključaka u čeliku su oksidi i sulfidi. Oksidi potječu od dezoksidacije ili se izlučuju tijekom skrućivanja [3]. Osim toga, mogu nastati ako čelik dođe u kontakt s kisikom iz zraka (reoksidacija). Sulfidi se izlučuju tijekom skrućivanja po granicama zrna, jer je topljivost sumpora u krutom čeliku niža nego u tekućem čeliku. Ujedno ti tipovi uključaka imaju najštetniji utjecaj na svojstva čelika. Ako uključak sadrži više od jednog spoja (npr. različite okside, okside i sulfide) nazivaju se kompleksnim uključcima (npr. silikati, oksisulfidi, karbonitridi itd.). Uključci nitrida mogu biti prisutni u specijalnim čelicima, kao što nehrđajući i alatni čelici, koji sadrže elemente s visokim afinitetom prema dušiku. Ovisno o temperaturi taljenja, uključci u čeliku mogu biti u tekućem ili krutom stanju. Uključci koji nastaju kao krute faze mogu imati različite oblike. Uključci koji nastaju kao tekuće faze globularnog su oblika. Uključci koji nastaju na vrlo niskim temperaturama (npr. FeS) u tankim filmovima taline u međudendritnim područjima raspršeni su između zrna.

Zahtjevi za povećanje čistoće čelika povećavaju se iz godine u godinu, jer uključci utječu na mehanička svojstva i otpornost na koroziju čelika [1]. Zbog toga se danas primjenjuju različite mjere u cilju proizvodnje „čistog“ čelika (engl. *Clean Steel Production*). Međutim, nije moguće proizvesti čelik koji uopće ne sadrži uključke. Broj uključaka obično se kreće u granicama od 10¹⁰ do 10¹⁵ po toni čelika [1]. Čistoća čelika ovisi i o načinu na koji se analizira. Većina uključaka je vrlo malih dimenzija i ne mogu se detektirati uobičajenim metodama ispitivanja.

Može se zaključiti da je „čistoća čelika“ neodređen i relativan pojam. Da li se neki čelik može smatrati „čistim“ ili ne ovisi o mjestu njegove primjene i zahtijevanim svojstvima. Na osnovi toga može se odrediti maksimalno dozvoljena veličina uključaka, raspodjela te prihvatljiva svojstva uključaka.

1.11.1 Porijeklo uključaka u čeliku

Uključci u čeliku potječu iz sljedećih izvora [1, 7, 12, 13]:

- izlučivanje zbog reakcija u tekućem čeliku (dezoksidacija, reakcije tijekom hlađenja i skrućivanja čelika),
- mehanička i kemijska erozija vatrostalnih materijala i ostali materijali s kojima čelik dolazi u kontakt,
- apsorpcija kisika prilikom kontakta čelika sa zrakom (reoksidacija).

Ovisno o izvoru iz kojeg potječu, nemetalni uključci mogu se klasificirati u dvije skupine [1, 7, 12 - 14]:

- endogeni i
- egzogeni.

Endogeni uključci su produkti dezoksidacije ili uključci izlučeni tijekom hlađenja i skrućivanja čelika, a nastaju zbog kemijskih reakcija [7, 13, 14]. Produkti dezoksidacije, kao što su Al_2O_3 i SiO_2 rezultat su reakcije između dodanog aluminija ili silicija i otopljenog kisika u talini čelika. Al_2O_3 uključci su dendritnog oblika kad nastaju u okruženju s visokim udjelom kisika i lako formiraju trodimenzionalne klasterne. SiO_2 uključci su kuglastog oblika, jer su u tekućem ili staklastom stanju u talini čelika i također formiraju klasterne.

Tijekom hlađenja i skrućivanja čelika povećava se koncentracija otopljenog kisika, dušika i sumpora u talini čelika zbog ograničene topljivosti navedenih elemenata u krutom čeliku. Istovremeno se s padom temperature smanjuje topljivost navedenih elemenata u tekućem čeliku [13]. Zbog toga dolazi do kemijskih reakcija u talini i izlučivanja uključaka, kao što su oksidi, sulfidi i u određenoj mjeri oksisulfidi. Mogu se pojaviti i nitridi i karbidi. Prema tome, pokretačka sila za stvaranje uključaka je prezasićenje taline čelika pojedinim otopljenim elementima, zbog čega se odvijaju određene kemijske reakcije i izlučivanje produkata reakcija [1]. Uzrok prezasićenja taline čelika u loncu je dodatak dezoksidanata. Sulfidi se izlučuju u međudendritnim područjima tijekom skrućivanja i često nukleiraju na postojećim oksidima u talini čelika [13].

MnS je tipičan primjer sulfidnog uključka i gotovo se uvijek može pronaći u čelicima zbog prisutnosti povišenog udjela mangana u čeliku [15]. U slučaju kad udio mangana u čeliku nije dovoljan, nastaje FeS, koji zbog niske temperature taljenja značajno smanjuje mogućnost tople prerade čelika. Temperatura taljenja MnS iznosi $1655\text{ }^\circ\text{C}$ i znatno je viša od temperature taljenja FeS ($985\text{ }^\circ\text{C}$). Osim toga, MnS se plastično deformira tijekom tople plastične prerade. Razlikuju se tri tipa MnS čestica [15]. Tip I su globularne čestice nasumično raspodijeljene u metalnoj osnovi čelika s visokim udjelom kisika. Sferičnog su oblika, jer se izlučuju kao tekuće globule bogate sumporom i kisikom tijekom skrućivanja čelika. Ako nastaju u ranijoj fazi skrućivanja mogu formirati duplex uključke sa MnO. Tip II MnS uključaka ima štapićast oblik i u obliku klastera izlučuju se po granicama zrna. Formiraju se u talini između dendrita i obično se pronalaze u čelicima koji su jako dezoksidirani aluminijem. Tip III MnS uključaka ima nepravilne oblike različite veličine i nasumično su distribuirani. Mogu se pronaći u umirenim čelicima s visokim udjelom aluminija, ugljika, silicija i fosfora. MnS uključci su plastični i izdužuju se tijekom vruće plastične prerade. Zbog toga dolazi do anizotropije mehaničkih svojstava. Izduženi MnS uključci predstavljaju mjesta na kojima dolazi do zarobljavanja i akumuliranja vodika, što može rezultirati nastajanjem vodikom induciranog raspucavanja i sulfidnog naponskog raspucavanja čeličnih proizvoda. Modifikacijom uključaka, tj. dodatkom kalcija ili elemenata rijetkih zemalja može se postići kuglast oblik MnS uključaka i takav zadržati tijekom tople prerade čelika [15].

Endogeni uključci su malih dimenzija, prisutni su u velikom broju, prilično jednolično raspoređeni i tipični su za čelik u kom se pojavljuju [1, 13]. Ne mogu se potpuno eliminirati iz čelika, ali treba smanjiti njihov volumni udio i prosječnu veličinu.

Egzogeni uključci potječu od reoksidacije čelika i interakcije tekućeg čelika s okolišem (zahvaćanja troske, mehanička ili kemijska erozija vatrostalnog materijala) [1, 7, 13, 14]. Većih su dimenzija, složenog sastava, nepravilnog oblika, manje brojni su u odnosu na endogene uključke, sporadične su distribucije, odnosno nisu dobro raspršeni kao endogeni

uključci i znatno štetnije utječu na svojstva čelika od endogenih uključaka zbog velikih dimenzija [13]. Egzogeni uključci mogu djelovati kao mjesta za heterogenu nukleaciju oksida i sulfida [1].

Tijekom reoksidacije, dezoksidacijski elementi u čeliku, kao što su aluminij, silicij, kalcij itd. reagiraju s kisikom iz zraka. Pri tome nastaju nemetalni uključci koji su za jedan do dva reda veličine veći od uključaka koji nastaju tijekom dezoksidacije [7, 13]. Zbog toga treba spriječiti kontakt čelika sa zrakom, posebno tijekom lijevanja. Pored toga, do reoksidacije može doći ako aluminij u čeliku reagira sa SiO_2 , FeO , MnO ili nekim drugim oksidom iz troske ili vatrostalnog materijala koji je manje stabilan od Al_2O_3 . To rezultira većim Al_2O_3 uključcima. Zbog toga je vrlo važno da udio FeO , MnO i SiO_2 u troski i vatrostalnoj oblozi bude što manji.

Tijekom manipulacije i lijevanja, tekući čelik može zahvatiti razne nemetalne komponente. To može biti troska, pokrovni prah u razdjelniku, livni prah te komadići vatrostalne obloge peći, lonca ili razdjelnika.

Uključci koji potječu od erozije vatrostalnog materijala većih su dimenzija od uključaka koji su rezultat zahvaćanja troske. Vatrostalna obloga lonca i razdjelnika na uređaju za kontinuirano lijevanje čelika sadrži visok udio MgO . Pored toga, livni prah i izolacijski prah u razdjelniku također sadrže MgO . Kad je tekući čelik koji je dezoksidiran aluminijem u kontaktu s materijalima koji sadrže MgO , moguće je odvijanje reakcije između MgO i aluminijskog otopljenog u tekućem čeliku kojom nastaje spoj $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ [12]. Navedeni spoj je vrlo nepovoljan jer nije deformabilan. U krutom je stanju na temperatura proizvodnje čelika i stvara klastere s ostalim uključcima [12]. Klasteri se neće stvarati ako umjesto navedenog spoja nastaje MgO ili deformabilni spoj $\text{CaO}\text{-MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ako su u čeliku prisutni veliki MgO uključci nepravilnog oblika, oni potječu iz vatrostalne obloge lonca ili razdjelnika [9].

Egzogeni uključci mogu nastati i kemijskim reakcijama, npr. stvaranje oksida ako modifikacija uključaka dodatkom kalcija nije pravilno provedena [7, 13]. Nije uvijek lako identificirati porijeklo uključaka, jer npr. uključci koji sadrže CaO mogu također potjecati od zahvaćene troske.

1.11.2 Utjecaj uključaka na mehanička svojstva čelika

Uključci štetno djeluju na mehanička svojstva čelika. Izrazito štetno djelovanje imaju na prijelomnu žilavost, dinamičku čvrstoću i sposobnost oblikovanja čelika u vrućem stanju [1]. Faktori odgovorni za to mogu se klasificirati u dvije skupine:

- geometrijski faktori: veličina, oblik, raspodjela i ukupni volumni udio uključaka,
- svojstva uključaka: sposobnost deformacije i modul elastičnosti na različitim temperaturama, koeficijent toplinske ekspanzije.

Između čelika i uključka postoji neslaganje. Zbog toga se oko uključka koncentriraju naprezanja, koja se mogu povećati tijekom primjene vanjske sile za vrijeme obrade ili tijekom primjene čelika. Ako lokalna naprezanja postanu visoka, dolazi do stvaranja mikropukotina. Širenje mikropukotina dovodi do loma. Istraživanja su pokazala da lom mogu uzrokovati samo veliki uključci, zbog čega je uveden pojam kritična veličina uključka [1]. Zbog toga se uključci dijele prema veličini na:

- makrouključke i
- mikrouključke.

Prisutnost makrouključka u čeliku trebalo bi izbjeći zbog njihovih štetnih učinaka. Međutim, prisutnost mikrouključaka može se tolerirati, jer ne djeluju uvijek štetno na svojstva čelika, čak mogu imati i koristan učinak [1]. Npr. mogu ograničiti rast zrna, povećati granicu razvlačenja i tvrdoću, zatim mogu djelovati kao mjesta nukleacije za izlučivanje karbida, nitrida itd.

Kritična veličina uključka ovisi o brojim faktorima. Grubo rečeno, kreće se od 5 do 500 μm [1]. Npr. kritična veličina uključaka u čelicima za limove za automobilsku industriju i duboko izvlačenje iznosi 100 μm , dok u čelicima za kuglične ležajeve iznosi samo 15 μm [13]. S porastom granice razvlačenja čelika, veličina uključka koja se može tolerirati, tj. kritična veličina uključka smanjuje se. U čelicima visoke čvrstoće mogu se tolerirati samo vrlo mali ukljucci.

Prema tome, cilj je proizvesti čelik koji ne sadrži niti jedan makrouključak (tj. ukljućak veći od kritične veličine uključka). Tehnološki gledano, to je teško ostvariti bez značajnog povećanja proizvodnih troškova. Prema tome, određeni broj makrouključaka bit će prisutan u čeliku. Zbog toga treba poduzeti određene mjere da se smanji njihov štetan učinak kontrolom njihove veličine, oblika i svojstava. To je poznato kao modifikacija uključaka. Da bi proveli modifikaciju uključaka, potrebno je poznavati kako različiti faktori povezani s ukljućcima utječu na svojstva čelika [1]:

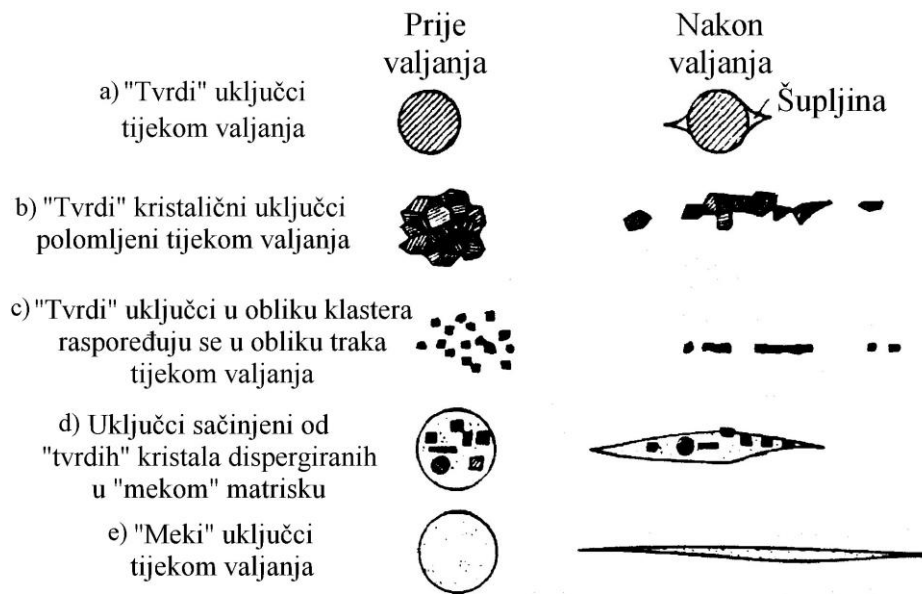
- prijelomna žilavost značajno se smanjuje s porastom volumnog udjela uključaka i njihove dužine. Poželjan je kuglast oblik uključaka. Krhki ukljucci ili ukljucci koji su slabo povezani s čelikom rano se raspadaju pod djelovanjem naprezanja, što rezultira stvaranjem praznina na graničnoj površini čelik/uključak.
- dinamička čvrstoća čelika visoke čvrstoće smanjuje se ako su prisutni ukljucci na površini ili ispod površine, posebno kad ti ukljucci imaju niži koeficijent toplinske ekspanzije od čelika. To rezultira naprezanjima u čeliku koja dovode do oštećenja,
- sposobnost oblikovanja čelika u vrućem stanju smanjuje se ako su prisutni ukljucci koji imaju nisku deformabilnost (tj. povećanu krhkost na temperatura vruće plastične prerade),
- anizotropija svojstava čelika javlja se zbog različite orijentacije izduženih uključaka duž smjera plastične prerade ili zbog izduženja uključaka tijekom plastične prerade,
- makroukljucci sulfida povećavaju strojnu obradivost čelika.

Prema tome, ako su u čeliku prisutni makroukljucci, njihova veličina i broj trebaju biti što manji. Pored toga, poželjno je da budu kuglastog oblika s dobrom sposobnosti deformacije pod djelovanjem naprezanja.

Ukljucci imaju različitu sposobnost deformacije [1]. Ukljucci Al_2O_3 i kalcijevi aluminati ($x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$) nisu deformabilni na temperaturama vruće plastične prerade čelika. Složeni oksidi tipa $\text{AO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ nisu deformabilni na uobičajenim temperatura vruće plastične prerade čelika, ali se mogu deformirati na višim temperaturama ($> 1200\text{ }^\circ\text{C}$). Silikati nisu deformabilni na sobnoj temperaturi, ali se mogu deformirati na višim temperaturama. Stupanj deformacije ovisi o njihovom kemijskom sastavu. Ukljucci FeO , MnO i $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ plastični su na sobnoj temperaturi. Međutim, na temperaturama $> 400\text{ }^\circ\text{C}$ počinju gubiti plastičnost. Ukljucci MnS imaju visoku sposobnost deformacije do $1000\text{ }^\circ\text{C}$, a nakon toga im opada plastičnost. Čisti SiO_2 nije deformabilan na temperaturama do $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

Očito je da morfologija uključaka u čeliku nakon plastične prerade u velikoj mjeri ovisi o njihovom mehaničkom ponašanju tijekom prerade, tj. da li su oni „tvrđi“ ili „meki“ u

odnosu na metalnu osnovu čelika. Ponašanje različitih tipova uključaka tijekom deformacije shematski je prikazano na slici 1.49.



Slika 1.49. Shematski prikaz morfolologije uključaka prije i nakon deformacije [13]

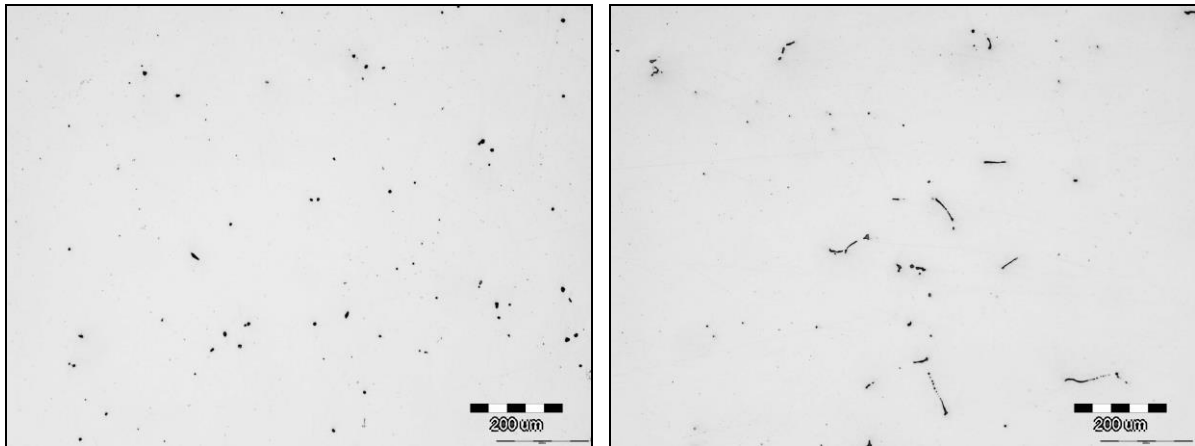
Formiranje traka (slika 1.49b i c) povećava usmjerenost mehaničkih svojstava, te štetno djeluje na žilavost čelika. Najštetniji učinak na žilavost imaju uključci koji se deformiraju s metalnom osnovom (slika 1.49d).

1.11.3 Metode za detekciju uključaka i procjenu čistoće čelika

Za analizu i kontrolu čistoće čelika primjenjuju se direktne metode, koje su točne ali i skupe, te indirektno metode, koje su brze i jeftine, ali dobiveni rezultati mogu poslužiti samo kao relativni indikatori čistoće čelika [7, 13].

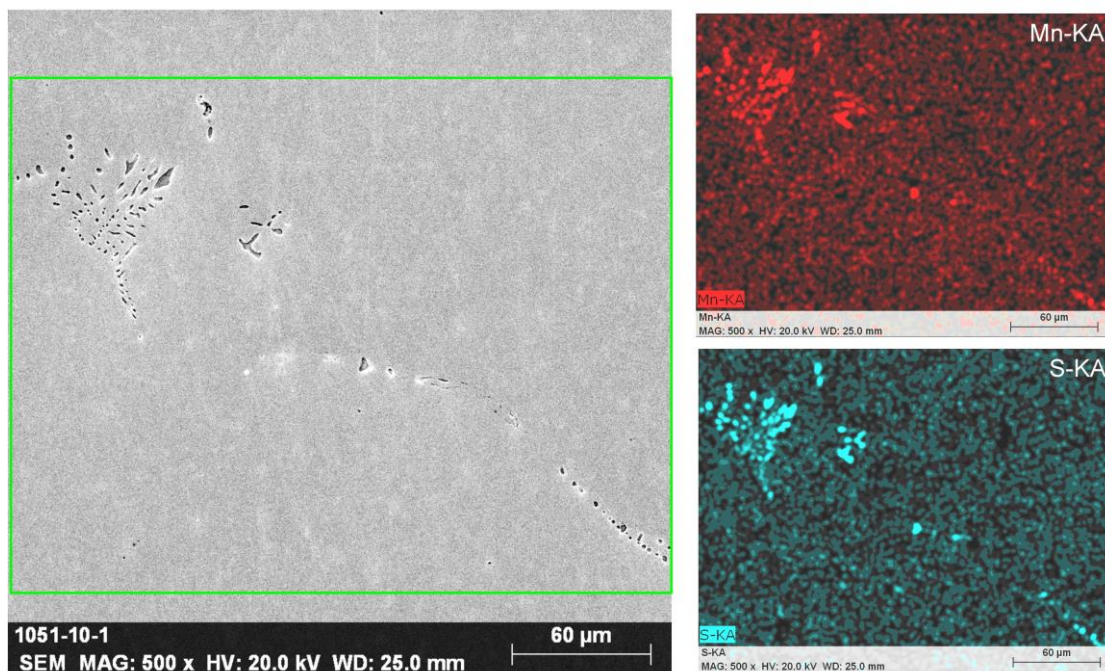
1.11.3.1 Direktne metode

Postoji veći broj direktnih metoda za evaluaciju čistoće čelika [7, 13]. Učlučci na presjeku krutog uzorka čelika najčešće se analiziraju pomoću metalografskog mikroskopa s digitalnom kamerom i sustavom za automatsku obradu slike (slika 1.50). To je najjednostavniji način analize uključaka. Međutim, analiza se provodi u dvije dimenzije, a uključci su trodimenzionalni. Ta metoda ne može pružiti podatak o kemijskom sastavu uključaka i njihovoj morfologiji.

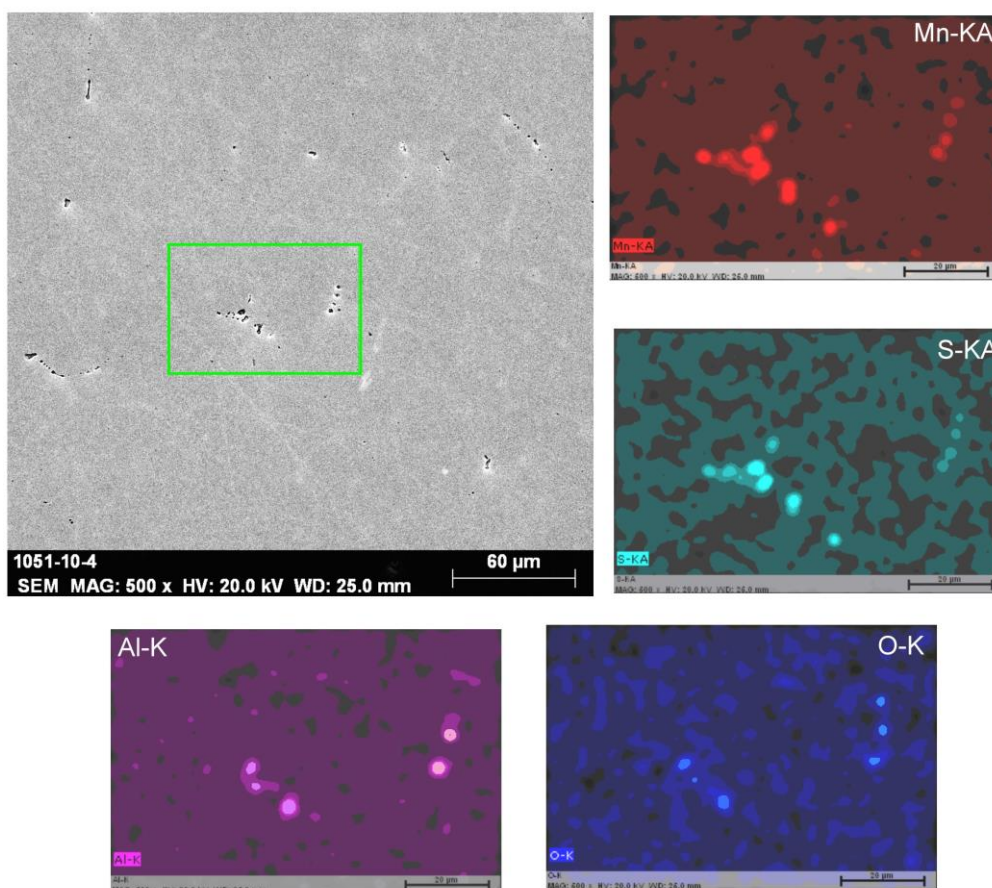


Slika 1.50. Metalografske snimke mikrostrukture kontinuirano lijevanih čeličnih okruglica u nenagrizenom stanju. U mikrostrukтури su prisutni nemetalni uključci. Sitni tamni uključci približno sferičnog oblika koji su neravnomjerno raspoređeni vjerojatno su oksidi, a sivi štapićasti uključci koji su izlučeni po granicama zrna najvjerojatnije su sulfidi [16]

Primjenom pretražnog elektronskog mikroskopa s energijsko-disperzivnim spektrometrom može se analizirati trodimenzionalna morfologija uključaka i odrediti njihov sastav (slike 1.51 i 1.52). Međutim, analiziraju se samo pojedinačni uključci i analiza dugo traje. Primjenjuju se i ostale metode, kao što je spektroskopija Augerovih elektrona (engl. *Auger Electron Spectroscopy – AES*), zatim XPS metoda (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) koja upotrebljavaju rendgenske zrake radi određivanja kemijskog sastava uključaka itd. [7, 13].



Slika 1.51. Rezultati analize nemetalnih uključaka u kontinuirano lijevanoj čeličnoj okruglici dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom s energijsko-disperzivnim spektrometrom (MnS uključci) [16]



Slika 1.52. Rezultati analize nemetalnih uključaka u kontinuirano lijevanoj čeličnoj okruglici dobiveni pretražnim elektronskim mikroskopom s energijsko-disperzivnim spektrometrom (oksisulfidni uključci) [16]

Za analizu uključaka u volumenu krutog uzorka čelika, tj. trodimenzionalnu analizu primjenjuje se nekoliko metoda [7, 13]. Jedna skupina metoda skenira uzorak ultrazvukom ili rendgenskim zrakama, dok druga skupina metoda prije analize izdvaja uključke iz čelika. Iz prve skupine poznata je MIDAS metoda (engl. *Mannesmann Inclusion Detection by Surfboards*) kod koje se uzorak prvo valja da bi se uklonila poroznost, a potom skenira ultrazvukom radi detekcije uključaka. Iz druge skupine izdvaja se SLIME metoda. U toj točnoj, ali vremenski dugotrajnoj metodi, relativno velik uzorak čelika (200 g do 2 kg) kompletno se otapa u HCl. Nemetalni uključci koji ostanu neotopljeni potom se analiziraju. Da bi se sačuvali FeO uključci, uzorak čelika uranja se u FeCl_2 ili FeSO_4 , a otapanje se provodi primjenom električne struje. Primjenom laserske tehnike, kao što je LPDA metoda (engl. *Laser-Diffraction Particle Size Analyzer*) može se odrediti raspodjela veličina uključaka koji su ekstrahirani iz čelika SLIME metodom.

Pored analize uključaka u krutim uzorcima, intenzivno se radi na razvoju metoda za detekciju uključaka u tekućem čeliku [7, 13]. Neke od tih metoda zasnivaju se na primjeni ultrazvuka.

1.11.3.2 Indirektne metode

Indirektne metode primjenjuju se u praksi za brzu procjenu čistoće čelika. One nisu točne kao direktne metode, ali su indikativne. U indirektne metode ubraja se određivanje ukupnog udjela kisika u tekućem čeliku, određivanje udjela dušika u čeliku, određivanje aluminijskog udjela u čeliku i određivanje sastava troske [7, 13].

Ukupni udio kisika u čeliku predstavlja sumu udjela kisika otopljenog u čeliku (tj. slobodnog kisika) i udjela kisika vezanog u uključke. Udio kisika otopljenog u čeliku može se relativno lako mjeriti primjenom kisikove sonde. Ako se udio aluminijskog otopljenog u čeliku kreće od 0,03 do 0,06 %, teorijski udio kisika otopljenog u čeliku na 1600 °C kreće se od 3 do 5 ppm [7]. Budući da udio kisika otopljenog u čeliku ne varira značajno, ukupni udio kisika je prihvatljiva indirektna mjera ukupne količine oksidnih uključaka u čeliku. Zbog malog broja velikih uključaka u čeliku i male veličine uzorka za određivanje ukupnog udjela kisika u čeliku (obično 20 g), mala je vjerojatnost da će u uzorku biti prisutan veliki uključak. Prema tome, ukupni udio kisika je indirektna mjera količine malih oksidnih uključaka u čeliku.

Čistoća čelika može se procijeniti i na osnovi praćenja udjela dušika u čeliku [7, 13]. Ako čelik dođe u kontakt sa zrakom, doći će do apsorpcije kisika i dušika. Prema tome, povećanje udjela dušika u čeliku je indirektna mjera ukupnog udjela kisika u čeliku, čistoće čelika i problema vezanih za reoksidaciju.

Smanjenje udjela aluminijskog u čeliku ukazuje na reoksidaciju. Međutim, taj indikator je manje točan za ocjenu čistoće čelika od vezanja dušika iz zraka, jer se određeni dio aluminijskog može izgubiti zbog reakcije s troskom [7, 13].

Analizom troske nakon pojedinih operacija može se procijeniti apsorpcija uključaka u troski. Ta metoda je prilično kompleksna i nije značajnije zastupljena u praksi.

1.11.4 Mjere za poboljšanje čistoće čelika tijekom sekundarne metalurgije

Čistoća čelika kontrolira se rafinacijom i odgovarajućim postupcima tijekom kontinuiranog lijevanja [7]. Istraživanja su pokazala da se obradom čelika u loncu može ukloniti 65 do 75 % uključaka, dok se u razdjelniku tijekom kontinuiranog lijevanja može ukloniti 20 do 25 % uključaka, premda se ponekad pojavljuje reoksidacija [7]. U kokili se može ukloniti 5 do 10 % uključaka iz čelika [7]. Prema tome, mjere koje se poduzimaju tijekom sekundarne metalurgije u velikoj mjeri utječu na konačni udio uključaka u čeliku, a uključuje kontrolu kisika u čeliku na ispustu iz peći, kontrolu FeO i MnO u troski, miješanje u loncu i modifikaciju uključaka [1, 7].

Udio kisika u čeliku prije dodatka dezoksidanata obično je vrlo visok ($i > 1000$ ppm) [7]. Dodatkom aluminijskog čelik se dezoksidira, ali se stvara velika količina Al_2O_3 uključaka. Prema tome, udio kisika u čeliku prije dodatka dezoksidanata trebalo bi održavati što nižim.

Značajan izvor reoksidacije čelika je troska koja iz peći dospje u lonac, jer sadrži visok udio FeO i MnO. Ti oksidi reagiraju s aluminijem otopljenim u čeliku, što rezultira stvaranjem krutih Al_2O_3 uključaka u čeliku. Zbog toga, prije svega treba poduzeti odgovarajuće mjere da se minimalizira unos troske iz peći u lonac, o čemu je već diskutirano u prethodnim poglavljima. Ako je troska iz peći dospjela u lonac, treba provesti obradu troske da bi se snizio udio FeO i MnO u troski (redukcija ili dezoksidacija troske). U tu svrhu u trosku se dodaje sredstvo koje je mješavina aluminijskog i pečenog vapna ili vapnenca [7].

Intenzitet miješanja čelika u loncu inertnim plinom, te vrijeme miješanja značajno utječu na uklanjanje uključaka iz čelika [7]. Za odsumporavanje i odfosforavanje potrebno je snažno miješanje čelika i troske, dok je za dezoksidaciju i uklanjanje uključaka potrebno

blago miješanje pri čemu ne smije doći do kidanja sloja troske na površini čelika [7]. Povećanje intenziteta i vremena miješanja do određene granice potpomaže uklanjanje uključaka iz čelika. Prejako miješanje čelika ili predugo vrijeme miješanja imaju štetan učinak zbog nekoliko razloga. Zbog prejakog miješanja može doći do kidanja sloja troske na površini taline i izlaganja čelika zraku, što rezultira reoksidacijom. Pored toga, može doći i do zahvaćanja troske. Problem također može biti erozija vatrostalne obloge lonca. Snažno miješanje potpomaže koliziju uključaka i stvaranje velikih makrouključaka. Obradom čelika u vakuumu postiže se veća čistoća čelika u odnosu na obradu na lonac-peći uz propuhivanje inertnim plinom.

1.11.5 Modifikacija uključaka

Modifikacijom uključaka nastoji se smanjiti njihov štetan učinak. Cilj je postići globularni oblik i povoljna svojstva uključaka. Najčešće se provodi dodatkom kalcija u obliku Ca-Si legure. Šuplja čelična žica punjena praškastom Ca-Si legurom uvodi se u tekući čelik.

Kao što je već rečeno tijekom razmatranja dezoksidacije čelika, kalcij je znatno jači dezoksidant od aluminijske i silicijске. Dezoksidacijom čelika s Ca-Si legurom, s ili bez aluminijske, mogu nastati tekući produkti dezoksidacije CaO-SiO₂ tipa ili CaO-SiO₂-Al₂O₃ tipa. Ako je u tekućem čeliku prisutan određeni udio aluminijske i vrlo nizak udio silicijске, dezoksidacijski produkt koji nastaje ako se čelik obradi kalcijem je CaO-Al₂O₃ tipa. Obradom s kalcijem ili s Ca-Si može se postići vrlo nizak udio kisika u talini. Pored toga, kalcij je snažno sredstvo za odsumporavanje čelika.

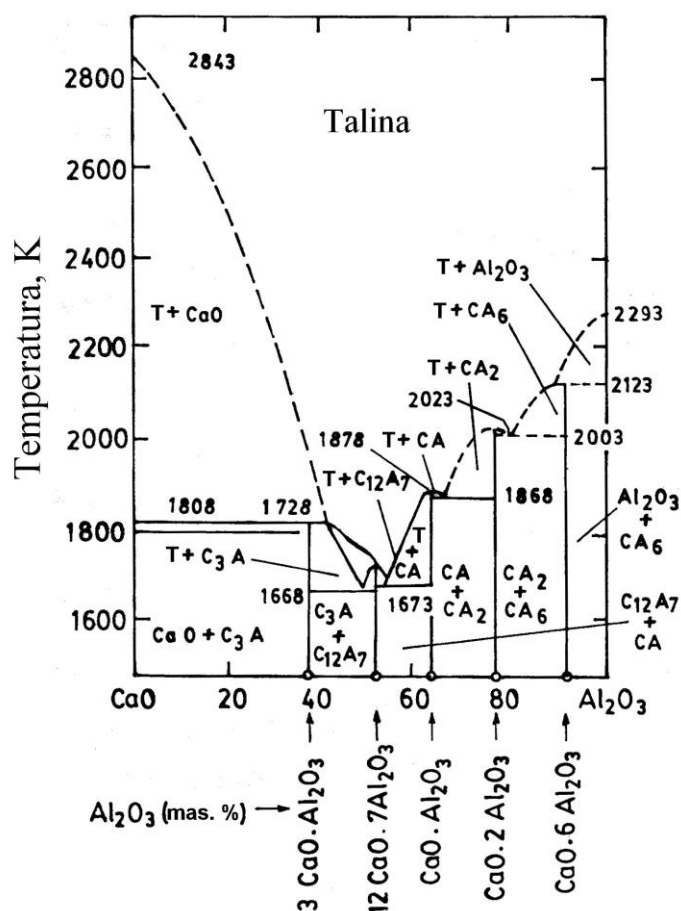
Obrada tekućeg čelika kalcijem je vrlo korisna jer prevodi oksidne i sulfidne uključke u čeliku u tekući oblik te modificira njihov geometrijski oblik i deformabilnost u krutom čeliku [7]. Čisti Al₂O₃ uključci nastali dezoksidacijom tale se na temperaturi iznad 2000 °C, što znači da se ti uključci nalaze u krutom stanju u tekućem čeliku [1]. Dodatkom kalcija u čelik koji sadrži takve uključke dolazi do promjene njihovog sastava. Umjesto čistog Al₂O₃ nastaju tekući kalcijevi aluminati globularnog oblika koji se povezuju i isplivavaju znatno lakše nego klasteri krutih Al₂O₃ uključaka [1, 5]. Time se olakšava njihovo uklanjanje u trosku na površini čelika i izbjegava začepljenje uranjajućih izljevnikâ na uređaju za kontinuirano lijevanje zbog naljepljivanja Al₂O₃ uključaka na izljevnik. Da bi se dobili tekući uključci, dodatak kalcija mora biti točan ovisno o udjelu Al₂O₃, sukladno ravnotežnom faznom dijagramu (slika 1.53). Potreban udio kalcija u čeliku obično se kreće od 10 do 35 ppm [3]. Dodaje se pomoću čelične žice punjene sa Ca-Si legurom.

Na slici 1.53 i u tablici 1.11 može se vidjeti da se točka taljenja kalcijevih aluminata snižava s porastom udjela CaO.

Tablica 1.11. Teorijski sastav i točke taljenja pojedinih oksidnih i sulfidnih faza [1]

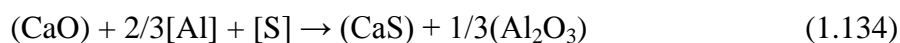
Faza	Oznaka	Kemijski sastav, mas. %					Temp. taljenja, °C
		CaO	Al ₂ O ₃	Mn	Ca	S	
CaO·6Al ₂ O ₃	CA ₆	8	92	-	-	-	~ 1850
CaO·2Al ₂ O ₃	CA ₂	22	78	-	-	-	~ 1750
CaO·Al ₂ O ₃	CA	35	65	-	-	-	1605
12CaO·7Al ₂ O ₃	C ₁₂ A ₇	48	52	-	-	-	1455
3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	62	38	-	-	-	1535
MnS	-	-	-	63	-	37	1610
CaS	-	-	-	-	55	45	> 2000

Najnižu temperaturu taljenja ima kalcijev aluminat $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, a iznosi $1455\text{ }^\circ\text{C}$, što znači da je tekuć do kraja, ili čak i nakon skrućivanja čelika (tablica 1.11). Taj spoj nastoji se dobiti kad se provodi modifikacija uključaka kalcijem [1, 3, 5]. Pogodan je i spoj $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ jer ima nisku temperaturu taljenja ($1535\text{ }^\circ\text{C}$) [5].



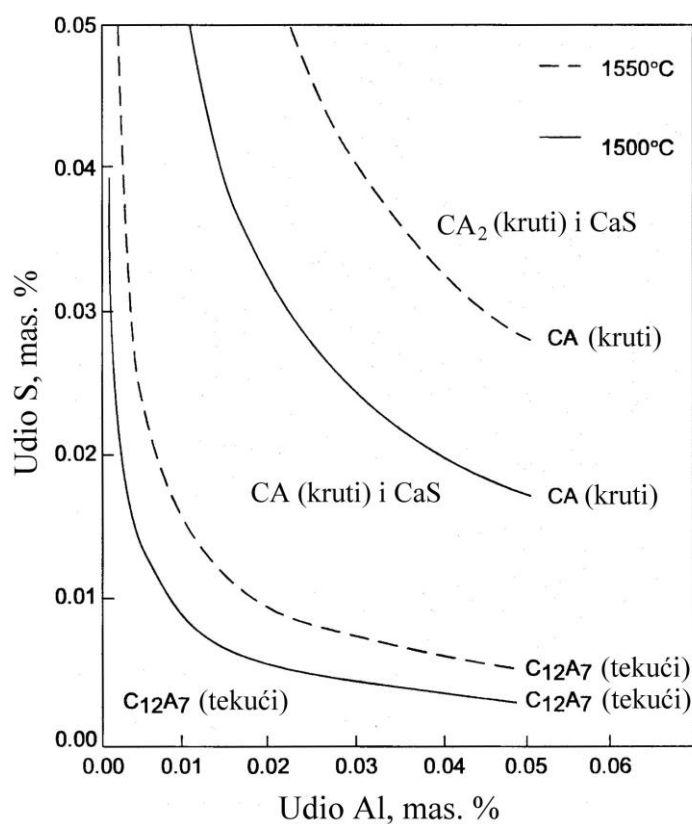
Slika 1.53. Fazni dijagram $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [1]

Bez obzira u kom se obliku dodaje kalcij, u čeliku dezoksidiranom s aluminijem koji sadrži Al_2O_3 uključke i sumpor odvijaju se sljedeće reakcije u različitim opsezima [2]:



Simboli u [] zagradama predstavljaju kemijske elemente otopljene u čeliku, dok simboli u () zagradama predstavljaju troskotvorne tvari od kojih je jedan dio otopljene u aluminatnoj fazi.

Obzirom da je čelik dezoksidiran aluminijem, reakcija (1.131) odvija se u neznatnom opsegu. U čelicima s dovoljno niskim udjelom sumpora najprije se odvija reakcija (1.133), a nakon toga se odvija reakcija (1.134). Ključno pitanje je kod kojeg će udjela sumpora u čeliku reakcija (1.132) biti dominantna, tako da pri određenoj dodanoj količini kalcija ne bude dovoljno kalcija u čeliku za modifikaciju Al_2O_3 uključaka prema reakciji (1.133). Očito je da udio sumpora u talini čelika u koju se dodaje kalcij mora biti nizak da bi se uključci održali u tekućem stanju pri uobičajenim udjelima aluminija u čeliku (0,02 do 0,04 %) (slika 1.54). Može se vidjeti da je za efikasnu modifikaciju Al_2O_3 uključaka u čeliku koji sadrži 0,04 % Al potrebno sniziti udio S < 0,01 %. Ako taj čelik sadrži 0,015 % S, dodatkom kalcija nastaju kruti $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ uključci, a pored toga kalcij reagira sa sumporom pri čemu nastaje CaS. Ti uključci dovode do začepljenja izljevnika u razdjelniku i uranjajućeg izljevnika na uređaju za kontinuirano lijevanje. Na slici 1.54 također se može vidjeti da se porastom temperature taline čelika u koju se dodaje kalcij u određenoj mjeri povećava dozvoljeni udio sumpora u čeliku.



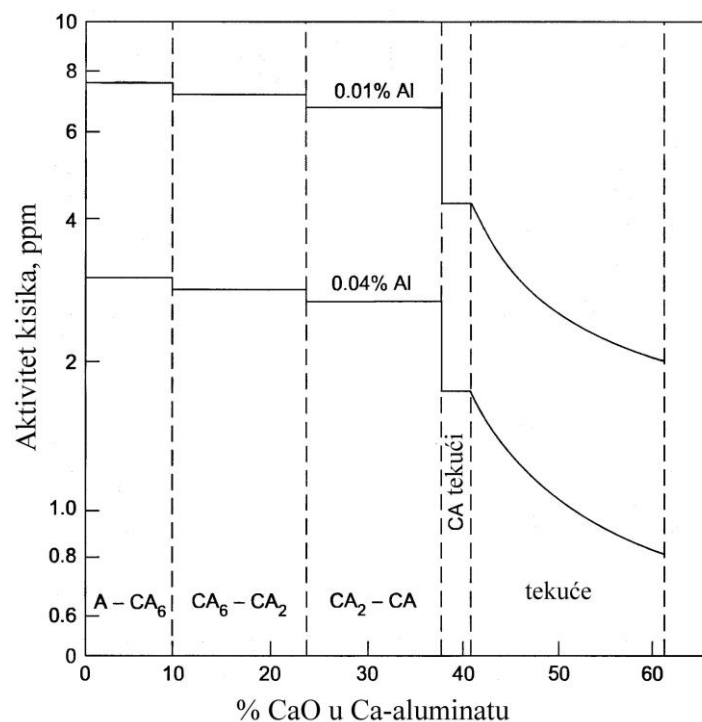
Slika 1.54. Utjecaj sumpora i aluminija u čeliku na tip uključaka koji nastaje tijekom obrade sa kalcijem na 1500 i 1550 °C (a_{CaS} u sulfidnom uključku iznosi 0,74) [6]

Ako je udio sumpora i kalcija visok može doći do stvaranja CaS koji ima visoku temperaturu taljenja (> 2000 °C). Budući da kalcij ima viši afinitet prema kisiku nego prema sumporu, prvo dolazi do konverzije Al_2O_3 uključaka u kalcijeve aluminatate. Ako je dodatak kalcija previsok nakon konverzije Al_2O_3 uključaka započet će stvaranje CaS. Zbog visoke temperature taljenja CaS je krut na temperaturama tekućeg čelika, zbog čega se povećava začepljenje uranjajućeg izljevnika tijekom kontinuiranog lijevanja, slično kao u slučaju Al_2O_3 . Budući da je kalcij jako reaktivan, efikasna modifikacija uključaka može se postići samo nakon dezoksidacije čelika.

Zbog prisutnosti mangana u čelicima, sumpor se izlučuje u obliku (Ca, Mn)S uključaka. U tim uključcima aktivitet CaS je manji od 1, što znači da je za nastajanje tekućih

kalcijevih aluminata potreban još niži udio sumpora u čeliku [6]. Istraživanja su pokazala da udjeli mangana do 2 % imaju mali utjecaj na maksimalno dozvoljeni udio sumpora u čeliku u koji se dodaje kalcij [6].

Teško je procijeniti da li će injektiranje kalcija u čelik rezultirati željenim stupnjem modifikacije uključaka. Teorijski, stupanj modifikacije uključaka može se odrediti mjerenjem aktiviteta kisika u čeliku pomoću kisikove sonde [2]. Općenito gledajući, aktivitet Al_2O_3 u kalcij-aluminatnim uključcima je manji od 1. Prema tome, aktivitet kisika u čeliku u ravnoteži s kalcijevim aluminatom je manji nego u čeliku u ravnoteži sa Al_2O_3 [2]. Kad se Al_2O_3 uključci modificiraju u kalcijem bogate aluminatne smanjuje se aktivitet kisika u čeliku, uz uvjet da se udio aluminija u čeliku održava konstantnim. To je shematski prikazano na slici 1.55. Može se vidjeti da se aktivitet kisika u čeliku značajno smanjuje kad se ostvari potpuna modifikacija Al_2O_3 uključaka u tekuće kalcijeve aluminatne. Prema tome, mjerenje aktiviteta kisika u čeliku prije i nakon modifikacije kalcijem u principu indicira efikasnost provedenog postupka modifikacije uključaka.



Slika 1.55. Izračunati aktiviteti kisika u čelicima koji sadrže 0,01 i 0,04 % Al u ravnoteži s naznačenim kalcijevim aluminatom na 1600 °C [2]

Često oksidni uključci sadrže različiti udio MgO [2]. Kad uključci sadrže < 10 % MgO, maksimalno dozvoljeni udio sumpora u čeliku pri kojem još uvijek nastaju tekući uključci (u tom slučaju kalcij-magnezij-aluminati) je nešto viši nego u slučaju kad uključci ne sadrže MgO [2].

Dodatkom kalcija modificiraju se i sulfidni uključci, jer kalcij reagira sa sumporom u čeliku [1, 3]. Taj učinak obrade tekućeg čelika kalcijem je poznat kao kontrola oblika sulfida. U čelicima koji nisu obrađeni kalcijem, tijekom skrućivanja sumpor se izlučuje u obliku fino raspršenih MnS čestica u međudendritnoj talini koja posljednja skrućuje [2]. Do izlučivanja sulfida tijekom skrućivanja dolazi zbog povećanja udjela sumpora u talini tijekom hlađenja i skrućivanja čelika uz istovremeno smanjenje njegove topljivosti. Analizom strukture čelika nakon skrućivanja može se vidjeti da su MnS uključci izlučeni po granicama ex-austenitnih zrna. Tijekom vrućeg valjanja MnS uključci se deformiraju, što rezultira stvaranjem sulfidnih

traka u valjanom proizvodu. Zbog prisutnosti sulfidnih traka čelik je osjetljiv na stvaranje vodikom induciranih pukotina u prisutnosti H₂S ili nafte.

U čelicima s niskim udjelom sumpora koji su obrađeni kalcijem spriječeno je izlučivanje MnS po granicama zrna tijekom skrućivanja, jer se sumpor izlučuje u obliku (Ca, Mn)S spoja na kalcij-aluminatnim uključcima prema sljedećoj reakciji [2]:



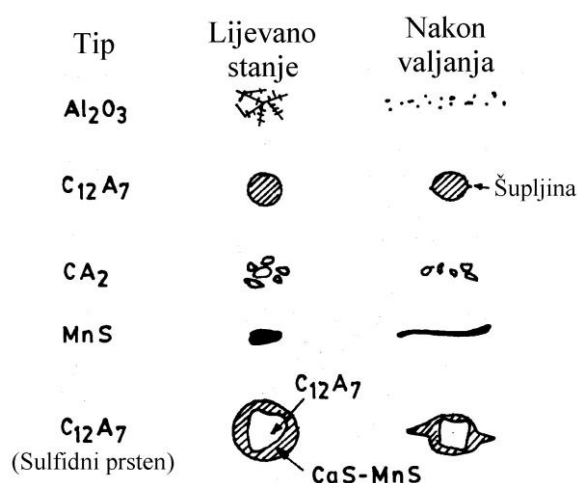
Postignuti opseg kontrole oblika sulfida tijekom skrućivanja čelika obrađenog kalcijem ovisi o ukupnom udjelu kisika te udjelu sumpora i kalcija u čeliku (tablica 1.12) [2].

Tablica 1.12. Sastavi čelika u razdjelniku dezoksidiranog aluminijem da bi se postigla prihvatljiva kontrola oblika sulfida [2]

O (ppm) kao aluminatni uključci	Ca (ppm)	Mn, %	S (ppm)
25	20 do 30	0,4 do 0,6	< 20
25	20 do 30	1,3 do 1,5	< 30
12	15 do 20	0,4 do 0,6	< 10
12	15 do 20	1,3 do 1,5	< 15

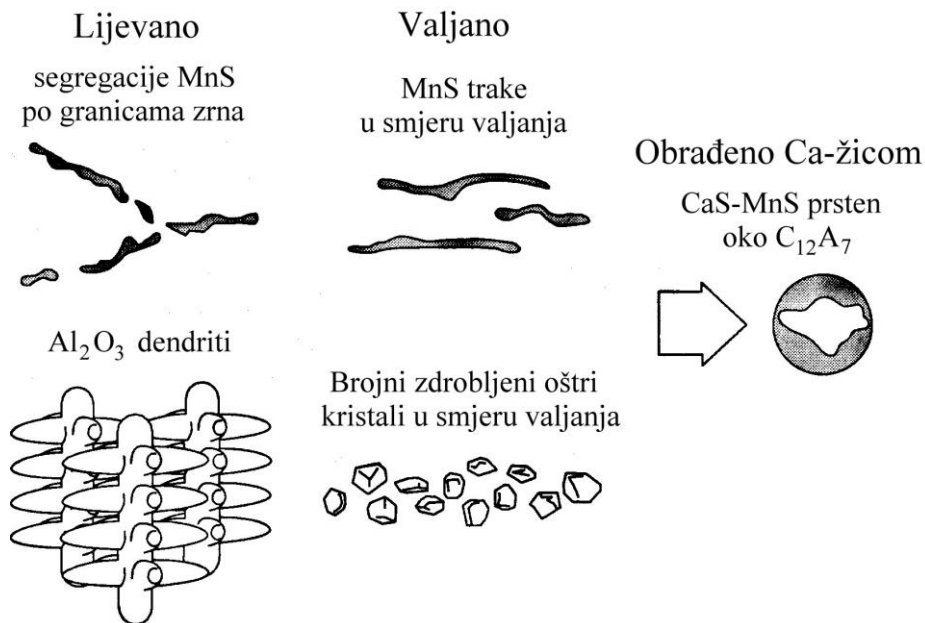
Očito je da kontrola oblika sulfida putem obrade čelika kalcijem nije moguća u čelicima u kojima je ukupni udio kisika u talini ≤ 10 ppm, a udio sumpora relativno visok, npr. > 100 ppm, [2]. Da bi se u takvim čelicima minimalizirao nastanak sulfidnih traka, koristan je dodatak telura ili selena [2]. Zbog snažnog utjecaja tih elemenata na napetost granične površine između sulfida i čelika, smanjuje se tendencija ka nastajanju sulfidnih traka tijekom valjanja. U tom slučaju, nakon valjanja sulfidni uključci su elipsoidnog oblika, a omjer dužine i širine uključka ovisi o omjeru Te/S u čeliku. Telur se obično injektira u čelik u praškastom obliku ili u obliku žice.

Svojstva uključaka nakon modifikacije kalcijem mogu biti različita [1]. Na slici 1.56 može se vidjeti superiornost dupleks uključaka čiju jezgru čini C₁₂A₇, a vanjsku ovojnicu CaS i MnS. Sferičnog su oblika i dobre deformabilnosti.



Slika 1.56. Shematski prikaz uključaka u lijevanom čeliku koji je dezoksidiran aluminijem i promjena morfologije uključaka tijekom vrućeg valjanja („A“ predstavlja Al₂O₃, a „C“ predstavlja CaO) [1]

Tijekom valjanja MnS uključci izlučeni po granicama prelaze u trakast oblik u smjeru valjanja (slika 1.57). Ako je obrada kalcijem uspješno provedena, tj. sulfidni uključci su modificirani, nakon valjanja u čeliku neće biti prisutne karakteristične sulfidne trake (slika 1.57).



Slika 1.57. Shematski prikaz modifikacije morfologije uključaka kao rezultat obrade tekućeg čelika kalcijem [2]

Modifikacija uključaka u čeliku, posebno sulfida, može se provesti elementima rijetkih zemalja (RE), jer kao i kalcij imaju visok afinitet prema sumporu i kisiku [1]. Za razliku od kalcija, topljivost elemenata rijetkih zemalja u čeliku je dobra. Zbog toga ne isparavaju kao kalcij. Međutim, nastoje reagirati s vatrostalnom oblogom, zrakom itd. zbog njihove reaktivne prirode. Pored toga, gustoća uključaka koji sadrže elemente rijetkih zemalja je slična gustoći tekućeg čelika, što znači da ne isplivavaju lako. Ako udio sumpora i kisika u čeliku nije vrlo nizak, tijekom hlađenja izlučivat će se tvrdi nedeformabilni i fini oksisulfidni uključci. Ako se modifikacija uključaka provodi s elementima rijetkih zemalja, udio sumpora u čeliku mora biti < 0,01 % [1]. Osim što modificiraju uključke, elementi rijetkih zemalja usitnjavaju zrna.

Upotreba selena ili telura prakticira se već godinama za poboljšanje strojne obradivosti čelika koji sadrže sumpor [1]. Dodatkom selena i telura postiže se globularni oblik uključaka, što omogućuje bolju deformabilnost tijekom vruće plastične prerade. Dovoljan je omjer [Te]/[S] = 0,1 [1].

Potrebno je naglasiti da modifikacija uključaka kalcijem nije pogodna za sve vrste čelika. Za čelike koji moraju imati visoku sposobnost oblikovanja, kao što oni za automobilske limove, obrada kalcijem nije pogodna jer su nastali kalcijevi aluminati tvrdi.

2. KONTINUIRANO LIJEVANJE ČELIKA

2.1 Uvod

Lijevanje je završna faza u procesu proizvodnje čelika u čeličanama kojom se čelik iz tekućeg prevodi u kruto stanje. U prošlosti je dominiralo klasično lijevanje, tj. lijevanje čelika u metalne kalupe (kokile) (engl. *Steel Ingot Casting*). Poluproizvod koji se u tom slučaju dobiva naziva se ingot. U suvremenoj metalurgiji čelika vrlo se malo primjenjuje, jer se postiže manji izvadak i lošija kvaliteta čelika. Uglavnom se koristi kad su potrebni veliki ingoti npr. za izradu otkivaka.

Danas se > 95 % svjetske proizvodnje čelika lijeva procesom kontinuiranog lijevanja (engl. *Steel Continuous Casting*), s intencijom daljnjeg porasta [12]. Tim procesom lijevanja čelik se iz lonca preko razdjelnika lijeva u jedan ili više vodom hlađenih kristalizatora s pomičnim dnom, čime se dobiva jedna ili više neprekidnih tzv. žila koje se potom režu na određene dužine ovisno o daljnjoj plastičnoj preradi. Naziv „kontinuirano“ potječe od činjenice da se lijevanje u jednu ili više žile (najčešće do 6) provodi neprekidno sve dok ima tekućeg čelika i dok to oprema dozvoljava, dok se klasičnim lijevanjem talina lijeva u veći broj pojedinačnih metalnih kalupa (kokila). U odnosu na klasično lijevanje, kontinuirano lijevanje zahtijeva veća kapitalna ulaganja, ali u konačnici daje niže radne troškove i bolju kvalitetu čelika. Kontinuiranim lijevanjem postiže se za 15 do 20 % veće iskorištenje čelika u odnosu na klasično lijevanje [11, 17].

Žile, odnosno poluproizvodi dobiveni kontinuiranim lijevanjem mogu imati različit poprečni presjek, što ovisi o daljnjoj plastičnoj preradi. Poluproizvodi kvadratnog poprečnog presjeka sa stranicom dužine do 150 mm i poluproizvodi kružnog poprečnog presjeka promjera do 150 mm nazivaju se gredice (engl. *Billet*) [17]. Plastičnom preradom najčešće se prerađuju u šipke ili žicu. Poluproizvodi sa stranicama većim od 150 mm i odnosom debljine prema širini manjim od 1:1,3 te poluproizvodi kružnog poprečnog presjeka većeg od 150 mm nazivaju se blumovima (engl. *Bloom*) [17], a daljnjom plastičnom preradom iz tih poluproizvoda izrađuju se tračnice, bešavne cijevi itd. Poluproizvodi pravokutnog poprečnog presjeka debljine do 250 mm s odnosom debljine prema širini većim od 1:1,3 nazivaju se slabovi (engl. *Slab*) [17]. Iz slabova se najčešće izrađuju trake, limovi i ploče.

Noviji trend u kontinuiranom lijevanju predstavlja lijevanje poluproizvoda koji po obliku i dimenzijama što bliže odgovaraju konačnom proizvodu (engl. *Near-Net-Shape Casting*) [18]. Direktno lijevanje traka je primjer takvog koncepta. Tim pristupom postižu se značajne uštede u daljnjoj plastičnoj preradi.

Povijesno gledano, kontinuirano lijevanje je relativno nov proces. Kontinuirano lijevanje trake između dvaju valjaka koji rotiraju u suprotnom smjeru predložio je Henry Bessemer još 1856. godine [19]. Međutim, kontinuirano lijevanje počelo se primjenjivati tek u 60-im godinama prošlog stoljeća. Početkom 70-ih godina prošlog stoljeća samo se 4 % čelika proizvedenog u čeličanama lijevalo kontinuirano [19]. Rani pokušaji imali su niz tehničkih problema. Najčešći problem je bio prodor taline iz unutrašnjosti žile prema van. Taj problem je nastajao zbog lijepljenja skrtnute kore na stijenke kristalizatora, što je rezultiralo stvaranjem pukotina u krutoj kori. Problem lijepljenja krute kore na stijenke kristalizatora riješio je Siegfried Junghans 1933. godine tako da je uveo gibanje, odnosno osciliranje kristalizatora po vertikali, koristeći koncept „negativnog stripovanja“ po kojem se kristalizator u jednom periodu osciliranja kreće brže prema dolje od žile [19].

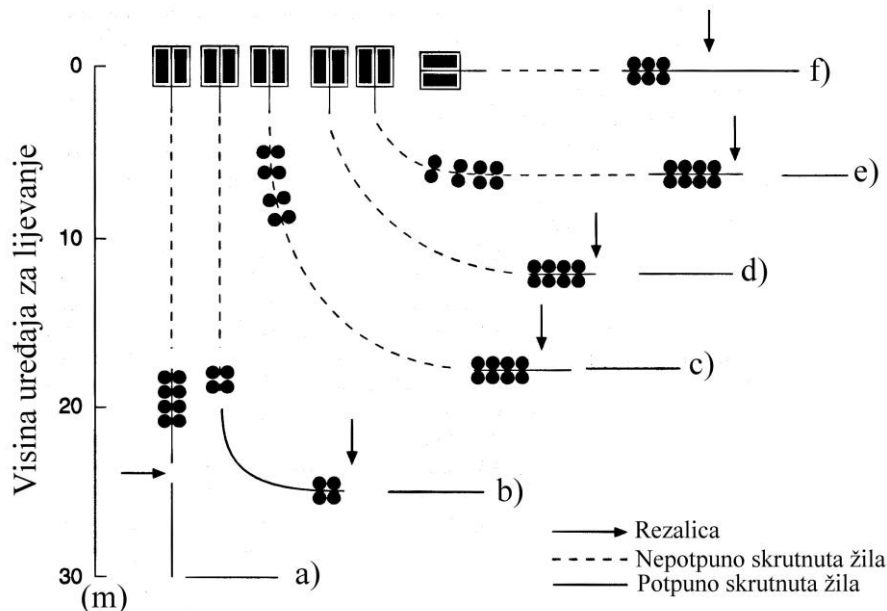
Tijekom kontinuiranog lijevanja veliki broj parametara utječe na konačnu strukturu čeličnih poluproizvoda te nastanak greški u i na njima (npr. temperatura taline, brzina lijevanja, intenzitet hlađenja itd.). Mikrostruktura i prisutne greške utječu na kvalitetu gotovih

proizvoda. Greške se s kontinuirano lijevanih poluproizvoda prenose na gotov proizvod. Npr. uključci mogu negativno utjecati na svojstva čelika tijekom plastične prerade i mogu dovesti do grešaka na gotovim proizvodima. Zbog toga treba poznavati procese koji se odvijaju tijekom svake faze kontinuiranog lijevanja i pažljivo kontrolirati procesne parametre.

Suvremeni uređaji za kontinuirano lijevanje čelika su visoko automatizirani i omogućuju visoku i konzistentnu kvalitetu poluproizvoda, bez grešaka na vanjskoj površini i unutrašnjosti. Osim obradom u loncu, čistoća čelika danas se dodatno povećava na uređaju za kontinuirano lijevanje primjenom odgovarajućih mjera. Zbog toga se danas pored metalurgije lonca govori i o metalurgiji razdjelnika i metalurgiji kokile.

2.2 Tipovi uređaja za kontinuirano lijevanje čelika

Danas se kontinuirano lijevanje čelika provodi na 6 različitih tipova uređaja za kontinuirano lijevanje (slika 2.1). Međusobno se razlikuju po smještaju glavnih komponenti uređaja.



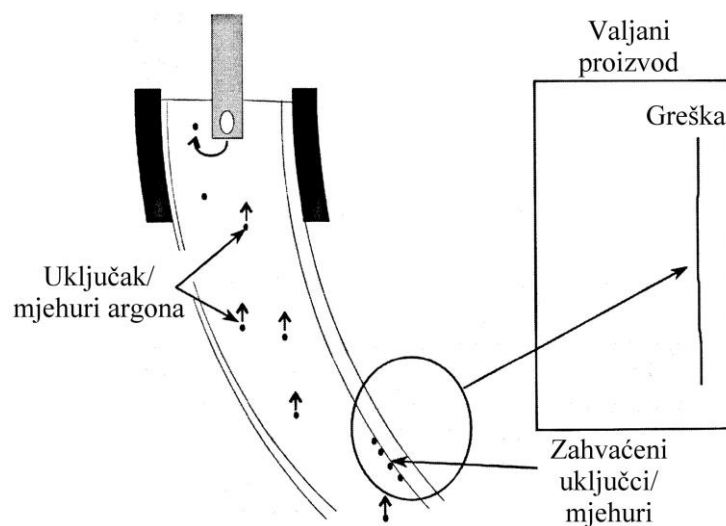
Slika 2.1. Shematski prikaz postrojenja za kontinuirano lijevanje čelika: a) vertikalni tip uređaja za kontinuirano lijevanje, b) vertikalni uređaj s ravnim kristalizacionim slojem i savijanjem i izravnavanjem krute žile iz okomitog u vodoravni položaj, c) uređaj s ravnim kristalizacionim slojem te postepenim savijanjem i izravnavanjem djelomično tekuće žile iz okomitog u vodoravni položaj na određenoj udaljenosti ispod kokile, d) uređaj sa zakrivljenim kristalizacionim slojem bez postupnog izravnavanja žila, e) uređaj sa zakrivljenim kristalizacionim slojem i postupnim izravnavanjem žile, f) horizontalni tip uređaja za kontinuirano lijevanje [19]

Kod vertikalnog uređaja za kontinuirano lijevanje sve glavne komponente su postavljene jedna ispod druge. Zbog toga takva postrojenja imaju veliku visinu, što zahtijeva gradnju visokih hala ili duboko ukopavanje. Pozitivna karakteristika tih postrojenja je simetrično skrućivanje žile po čitavom presjeku i bolja raspodjela uključaka, što se povoljno odražava na kvalitetu odlivenih poluproizvoda [11]. Pored toga, budući da se žila ne savija, nisu prisutna ni naprezanja tog tipa, što ta postrojenja čini pogodnim za lijevanje čelika koji

su skloni stvaranju pukotina. Međutim, tekuća jezgra u unutrašnjosti žile stvara veliki pritisak na vanjsku krutu koru, zbog čega može doći do izbočenja žile između potpornih valjaka. Danas se vertikalni uređaji za kontinuirano lijevanje uglavnom ne grade, jer bi za velike brzine lijevanja i lijevanje poluproizvoda velikih poprečnih presjeka trebala postrojenja vrlo velike visine, što nije tehnološki i ekonomski opravdano [11].

Danas se često grade radijalna (zakrivljena) postrojenja, odnosno postrojenja sa zakrivljenim kristalizatorom kod kojih je žila već savinuta u kokili pod određenim radijusom, a pomoću sustava valjaka (transportnih strojeva, tzv. ravnalica) izravnava se iz okomitog u vodoravni položaj. Na taj način je smanjena visina uređaja za lijevanje, zbog čega su značajno smanjeni troškovi izgradnje postrojenja te proizvodni troškovi. Obično se jedan dio postrojenja nalazi iznad nivoa zemlje, a drugi ispod nivoa zemlje, da bi se dodatno smanjila visina postrojenja. Kod radijalnih postrojenja izravnavanje rezultira pojavom naprezanja u žili. Zbog toga je poželjno da se izravnavanje žile odvija postepeno, u nekoliko točaka, odnosno nekoliko dovoljno velikih radijusa. S obzirom da je djelomično tekuća žila savijena, kod radijalnih postrojenja može se očekivati neravnomjerna raspodjela uključaka po presjeku žile [13].

Radialni uređaji za kontinuirano lijevanje sa zakrivljenim kristalizatorom standardni su tip postrojenja za lijevanje gredica i blumova. Međutim, taj tip postrojenja sve se manje upotrebljava za lijevanje slabova zbog nagomilavanja uključaka i/ili mjehurića argona (zajedno s uključcima) na 1/4 do 1/8 udaljenosti od unutarnje (tj. gornje) površine slaba (slika 2.2) [13]. To u konačnici rezultira niskim izvatkom u valjaonicama zbog stvaranja izbočina (tj. plikova) tijekom procesa valjanja i zagrijavanja. Zbog toga se za lijevanje slabova primjenjuju uređaji s ravnim kristalizatorom te savijanjem i izravnavanjem žile iz okomitog u vodoravni položaj na određenoj udaljenosti ispod kokile, tj. žila je još uvijek ravna na određenoj udaljenosti ispod kokile (V-B-tip - engl. *Vertical Straigh Mold-Bending*) [13, 20]. Što je veća brzina lijevanja ravni dio žile ispod kokile treba biti duži.



Slika 2.2. Flotacija i zahvaćanje uključaka i/ili mjehura argona u savijenoj žili lijevanoj na radialnom uređaju za kontinuirano lijevanje sa zakrivljenim kristalizatorom [20]

Prednost horizontalnih uređaja za kontinuirano lijevanje je njihova mala visina [17]. Međutim, brzine lijevanja su manje nego na ostalim tipovima uređaja za kontinuirano lijevanje. Još uvijek se ne primjenjuju u velikom opsegu, premda se intenzivno radi na njihovom razvoju. Budući da nema savijanja žile, horizontalni uređaji za lijevanje pogodni su za lijevanje čelika koji su skloni stvaranju pukotina.

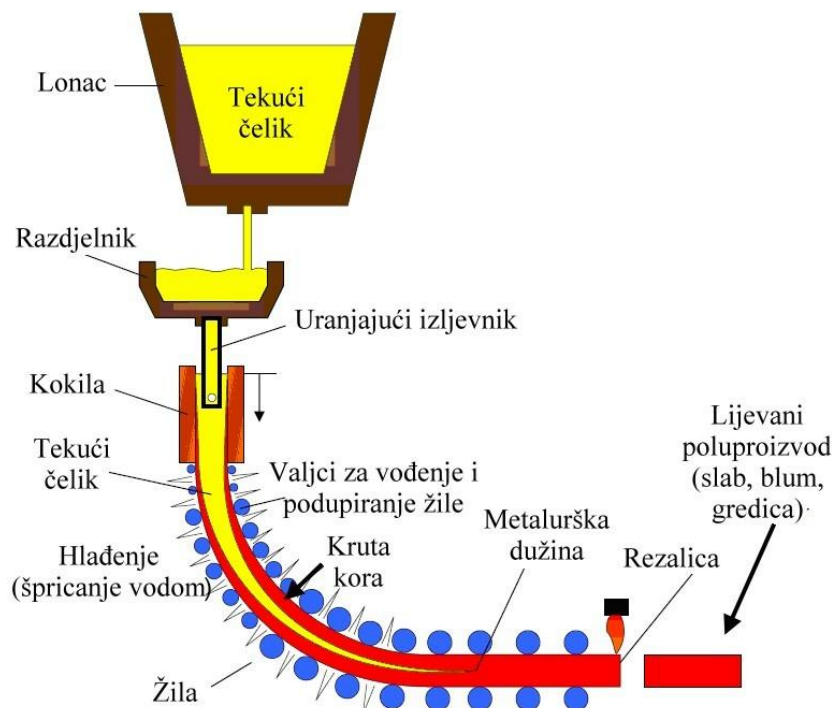
Da bi se povećao kapacitet uređaja za kontinuirano lijevanje, obično se izrađuju s više žila. Što je presjek kontinuirano lijevanih poluproizvoda manji, potreban je veći broj žila. Uređaji za kontinuirano lijevanje slabova najčešće imaju 1 do 2 žila, uređaji za lijevanje blumova imaju 2 do 5 žila, dok uređaji za lijevanje gredica imaju 4 do 8 žila.

Razvoj na polju kontinuiranog lijevanja omogućio je veće brzine lijevanja. S obzirom da je to rezultiralo povećanjem kapaciteta uređaja za lijevanje, moguće je smanjiti broj žila uz zadržavanje iste produktivnosti. Danas se npr. u dosta slučajeva primjenjuju jednožilni uređaji za lijevanje slabova gdje su se nekada upotrebljavali dvožilni uređaji. Smanjenjem broja žila smanjuju se troškovi izgradnje postrojenja i radni troškovi.

Proizvodni troškovi se smanjuju, a kapacitet uređaja za kontinuirano lijevanje dodatno se povećava ako se prazan lonac, tj. lonac iz kojeg je ispuštena sva talina odmah zamijeni drugim punim loncem i nastavi lijevanje. To se u praksi naziva sekventno lijevanje [17].

2.3 Osnovi dijelovi uređaja za kontinuirano lijevanje čelika i tijek postupka kontinuiranog lijevanja

Na slici 2.3 shematski je prikazano radijalno postrojenje za kontinuirano lijevanje čelika i njegovi osnovni dijelovi.



Slika 2.3. Shematski prikaz radijalnog postrojenja za kontinuirano lijevanje čelika [21]

Osnovni dijelovi uređaja za kontinuirano lijevanje čelika su:

- postolje za livni lonac,
- razdjelnik,
- kokila s kristalizatorom,
- oscilator,
- zona sekundarnog hlađenja,

- potporni valjci,
- transportni strojevi (ravnalice)
- rezalice,
- početnik (pomično dno), i
- hladnjak za odlivene poluproizvode.

Kontinuirano lijevanje čelika započinje pripremom livnog lonca i uređaja za lijevanje. Livni lonac se sastoji od čeličnog plašta i obzidan je vatrostalnim materijalom. Najčešće se radi o magnezitnoj vatrostalnoj oblozi. Da bi se smanjio pad temperature čelika tijekom ispusta iz peći u lonac, vatrostalna obloga livnog lonca se predgrijava na odgovarajuću temperaturu. Prije predgrijavanja vatrostalne obloge provjerava se njena ispravnost i popravljaju eventualna oštećenja. Osim toga, potrebno je provjeriti ispravnost poroznog čepa u dnu lonca koji omogućuje propuhivanje čelika inertnim plinom tijekom sekundarne metalurgije te klizni zatvarač preko kojeg se čelik iz lonca izljeva u razdjelnik na uređaju za kontinuirano lijevanje.

Priprema uređaja za kontinuirano lijevanje obuhvaća provjeru ispravnosti svih njegovih dijelova i centričnosti. Obavezno se kontrolira protok vode u kokili (kokilama) i kroz sapnice u zoni sekundarnog hlađenja. Značajan dio vremena odnosi se na pripremu razdjelnika preko kojeg se tekući čelik iz livnog lonca distribuira prema žilama. **Razdjelnik** ili međulonac (engl. *Tundish*) sastoji se od čeličnog plašta koji je obzidan vatrostalnim materijalom (slika 2.4a). Najčešće se radi o magnezitnoj vatrostalnoj oblozi. Nakon toga ugrađuju se izljevnicu koji omogućuju tok taline čelika iz razdjelnika u kokilu. Na izljevnik koji je ugrađen u vatrostalnu oblogu na podu razdjelnika nastavlja se tzv. **uranjajući izljevnik** (slika 2.4b). Uranjajući izljevnik štiti talinu od reoksidacije tijekom istjecanja iz razdjelnika u kokilu, zbog čega je jednim dijelom uronjen u talinu u kristalizatoru.



a)

b)

Slika 2.4. Priprema razdjelnika: a) vatrostalni obzid, b) izljevnik u podu razdjelnika i uranjajući izljevnik

Potom se ugrađuju **čepne motke** ili **klizni zatvarači**, odnosno uređaji pomoću kojih se kontrolira istjecanje čelika iz razdjelnika preko izljevnicu u kokile (slika 2.5a). Na vrh razdjelnika postavljaju se čelični poklopci koji su također obzidani vatrostalnim materijalom. Tako pripremljen razdjelnik postavlja se ispod uređaja za zagrijavanje da bi se predgrijala vatrostalna obloga razdjelnika i ostale navedene komponente čime se smanjuje pad temperature čelika (slika 2.5b).



a)



b)

Slika 2.5. Priprema razdjelnika: a) ugradnja čepnih motki i mehanizama za njihovo podizanje i spuštanje, b) predgrijavanje vatrostalne obloge razdjelnika, čepnih motki i uranjajućih izljevnik

Istovremeno se s predgrijavanjem razdjelnika predgrijava i izljevnik kroz koji tekući čelik iz livnog lonca istječe u razdjelnik. Zadatak tog izljevnik je smanjenje reoksidacije mlaza čelika pri lijevanju iz livnog lonca u razdjelnik.

Kokila (kokile) (engl. *Mold*) u koju se lijeva čelik iz razdjelnika sastoji se od bakrenog **kristalizatora** oko kojeg struji rashladna voda (slika 2.6a). Oblik poprečnog presjeka kristalizatora određuje oblik poprečnog presjeka lijevanog poluproizvoda. Obzirom da kristalizator na dnu nije zatvoren, pred sam početak lijevanja u kokilu (točnije rečeno kristalizator) uvodi se **početnik** tj. pomično dno (engl. *Dummy Bar*) (slika 2.6b).



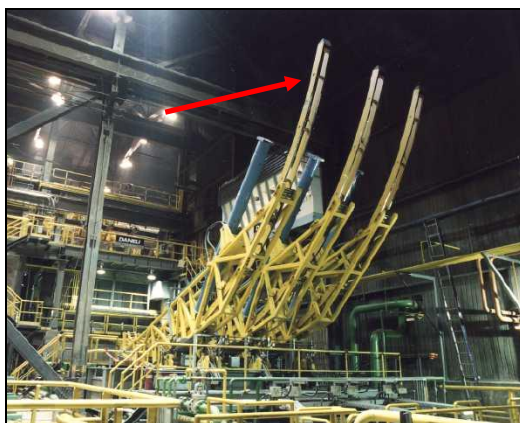
a)



b)

Slika 2.6. a) kokila za lijevanje blumova kružnog poprečnog presjeka, b) početnik uvučen u kristalizator

Glava početnika ima isti poprečni presjek kao kristalizator i vezana je na gibljivi lanac (sastavljen od segmenata) ili kruti profil (slika 2.7). Kruti početnik upotrebljava se najčešće na uređajima za lijevanja gredica, a može se upotrijebiti i na uređajima za lijevanje blumova kružnog poprečnog presjeka (tzv. okruglica). Takav početnik zahtijeva manje opreme za vođenje u zoni sekundarnog hlađenja, zbog čega se smanjuju troškovi izrade postrojenja i održavanja.



Slika 2.7. Kruti početnik [22]

Početak se uvodi u kokilu najčešće odozdo, ali moguće je uvođenje i odozgo. Kada se početnik uvodi odozdo, **transportni strojevi** guraju početnik tako da glava početnika uđe u kristalizator do određene visine. U tom slučaju početnikom stoji iza rezalica, sa strane ili iznad linije kretanja žile. Uvođenje početnika odozgo primjenjuje se samo na uređajima za lijevanje slabova i ponekad na uređajima za lijevanje blumova od kojih se zahtijeva da što prije budu spremni za novo lijevanje nakon završetka prethodnog lijevanja. Čim se početnik odvoji od žile, podiže se i pomoću posebnog uređaja transportira iznad kokila. Takav sustav omogućuje da se početnik uvede u kokilu i uređaj pripremi za novo lijevanje iako žila od prethodnog lijevanja još uvijek nije potpuno izvučena iz uređaja.

Kad je glava početnika uvučena u kristalizator provodi se tzv. „pakovanje“ radi brtvljenja zazora između glave početnika i kristalizatora te sprječavanja lijepljenja čelika na glavu početnika. U glavi početnika nalazi se utor koji se širi s udaljavanjem od čela. U tom utoru tekući čelik se skrutne na početku lijevanja i na taj način se žila povezuje s početnikom. Utor u čelu glave početnika izlazi na donju stranu početnika da bi se žila nakon potpunog skrućivanja mogla odvojiti od početnika. Postoji i drugi načini povezivanja žile s glavom početnika.

Lonac s tekućim čelikom donosi se mostnom dizalicom s postrojenja za sekundarnu metalurgiju i postavlja na odgovarajuće **postolje za livni lonac** na uređaju za lijevanje. Zatim se ispod lonca, a iznad kokila postavlja predgrijan razdjelnik sa svom pratećom opremom. Potom se stavlja hidraulički cilindar na klizni zatvarač lonca koji pomiče pokretnu ploču u kliznom zatvaraču i na taj način regulira protok taline iz lonca u razdjelnik. Na otvor na dnu kliznog zatvarača postavlja se dugački predgrijani izljevnik (engl. *Ladle Shroud*) koji ulazi u razdjelnik. Kroz taj izljevnik čelik iz lonca istječe u razdjelnik, a ujedno se štiti mlaz čelika od reoksidacije.

Da bi se ubrzala izmjena lonca tijekom sekventnog lijevanja, umjesto postolja za jedan lonac postavlja se tzv. **zakretni toranj** (engl. *Ladle Turret*) (slika 2.8). Zakretni toranj ima postolja za dva lonca. Kad se sva talina iz jednog lonca ispusti u razdjelnik, zakretni toranj se zakreće tako da se iznad razdjelnika postavlja pun lonac, a prazan se miče. Tijekom manipulacije s loncima brzina lijevanja se smanji da sav čelik iz razdjelnika ne isteče prije nego započne ispust čelika iz drugog lonca.

Da bi se moglo odvijati sekventno lijevanje, vrijeme lijevanja, odnosno vrijeme potrebno da se odlije sav čelik iz jednog lonca mora se uskladiti s vremenom potrebnim za izradu i dopremu taline do uređaja za lijevanje. Što je veća količina čelika u loncu duže je vrijeme lijevanja. Tijekom vremena pada temperatura čelika u loncu zbog toplinskih gubitaka, a time i u ostalim dijelovima uređaja za lijevanje. Zbog toga, ako je vrijeme lijevanja predugo, čelik se može skrutnuti npr. u loncu, razdjelniku ili uranjajućem izljevniku, dakle prije nego

što dođe u kokilu. Poluproizvodi manjeg poprečnog presjeka (npr. gredice) brže skrućuju od poluproizvoda većeg poprečnog presjeka (npr. slabova). Niskougljični čelici s kratkim intervalom skrućivanja (tj. razlikom između likvidus i solidus temperature) znatno brže skrućuju od visokougljičnih čelika s dugim intervalom skrućivanja. Iz navedenih razloga vrijeme lijevanja treba skratiti što je više moguće ili treba imati opremu za dogrijavanje čelika u razdjelniku.

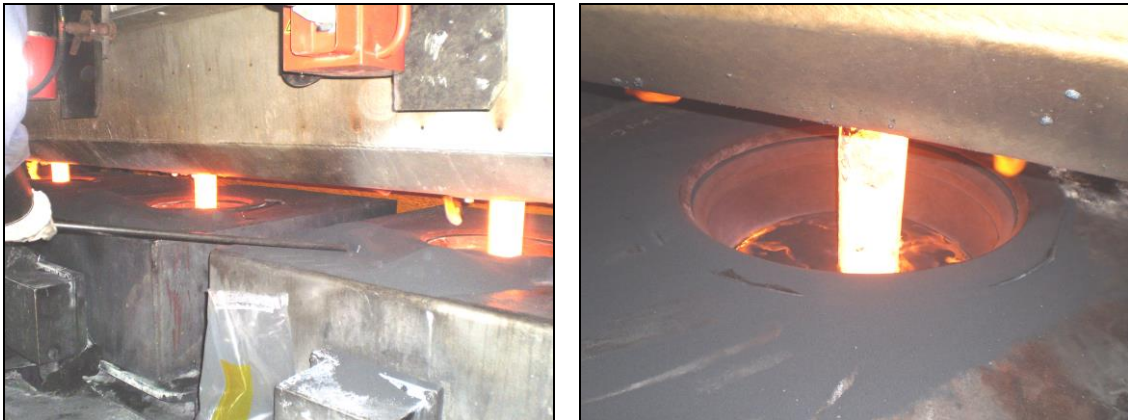


Slika 2.8. Zakretni toranj za brzu izmjenu lonaca [23]

Otvaranjem kliznog zatvarača na loncu čelik preko izljevnika istječe u razdjelnik. Kad se postigne određeni nivo čelika u razdjelniku započinje lijevanje u kokile, tj. kristalizatore tako da se podižu čepne motke (ili otvaraju klizni zatvarači na razdjelniku) i tekući čelik preko uranjajućih izljevnika dopijeva u kristalizatore. Automatizirani sustav na osnovi mase tekućeg čelika u razdjelniku otvara i zatvara klizni zatvarač na loncu, tako da se održava konstantan nivo taline u razdjelniku. Kristalizator najčešće ima pravokutni, kvadratni ili kružni poprečni presjek različitih dimenzija, a mogući su i drugi oblici (npr. osmerokutni poprečni presjek). Kristalizator je smješten u kokilu. Oko kristalizatora nalazi se komora kroz koju konstantno struji voda da bi se hladio kristalizator, odnosno toplina se od tekućeg čelika preko kristalizatora predaje vodi. To je **primarno hlađenje**. Nivo čelika u razdjelniku odražava se konstantnim. Da se spriječi reoksidacija, smanji pad temperature i pospješi izdvajanje nemetalnih uključaka, tekući čelik u razdjelniku pokriva se odgovarajućim sredstvom (prahom). Prah se tali u kontaktu s tekućim čelikom i stvara odgovarajuću sintetičku trosku.

Voda iz kokila ide na hlađenje i ponovo se vraća u kokile. Dakle, radi se o zatvorenom sustavu hlađenja. Za hlađenje kristalizatora upotrebljava se demineralizirana ili omekšana voda da se spriječi začepljenje sustava. U slučaju nestanka električne energije prestaju s radom pumpe koje transportiraju vodu kroz sustav za hlađenje kokila. U tom slučaju može doći do progorijevanja kristalizatora zbog nedovoljnog hlađenja, a potom do kontakta tekućeg čelika s vodom, što rezultira eksplozijom. Da bi se to spriječilo postavljaju se dovoljno veliki **sigurnosni rezervoari s vodom** iznad nivoa kokila, tako da rashladna voda pod djelovanjem gravitacije odlazi u kokile i kad pumpe ne rade. Umjesto toga sustava može se koristiti sustav s malim rezervoarom i **rezervnim pumpama koje se pokreću diesel motorom**. Voda iz malog rezervoara treba osigurati hlađenje dok rezervne pumpe ne počnu s radom. Takvi sustavi automatski se uključuju kad pumpe pokretane električnom energijom prestanu s radom. Lijevanje čelika iz razdjelnika u kokile mora se odmah zaustaviti, a žila što prije izvući iz kokile.

Doziranje čelika u kristalizator na početku lijevanja provodi se sa nekoliko kratkih prekida da bi se ostvario odgovarajući kontakt skrnutog čelika s glavom početnika. Za to vrijeme početnik miruje. Kad se kristalizator na taj način napuni do određenog nivoa uključuje se lijevanje, odnosno transportni strojevi povlače početnik prema dolje i počinje formiranje žile. Od tog trenutka stalno se održava konstantan nivo čelika u kristalizatoru. Brzina kojom se žila kreće predstavlja **brzinu lijevanja** i ovisi o vrsti i veličini lijevanog poluproizvoda te kvaliteti čelika koji se lijeva. Tanki slabovi od niskougljičnog čelika iz kojih se valja traka bez posebnih zahtjeva lijevaju se brzinama 5 do 6 m/min, dok se slabovi od peritektičkih čelika koji imaju nejednolično skrućivanje rijetko kada lijevaju brzinama većim od 1,6 m/min., bez obzira na debljinu slaba [20]. Da bi se spriječila reoksidacija čelika u kristalizatoru, spriječilo stvaranje krute kore na površini i pospješilo izdvajanje nemetalnih uključaka, u kristalizator se dodaje **livni prah** (slika 2.9).



Slika 2.9. Dodavanje livnog praha u kristalizator

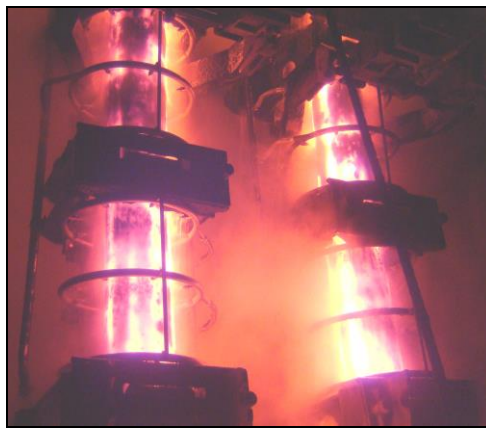
Kokila je postavljena na **oscilator** koji tijekom cijelog perioda lijevanja pomiče kokilu gore-dolje radi sprječavanja lijepljenja skrnutog čelika na kristalizator. Osim toga, livni prah (dodan na površinu tekućeg čelika u kristalizatoru) tali se i ulazi u zazor između skrnutog čelika (tj. žile) i kristalizatora, čime se smanjuje trenje između žile i kristalizatora. Zbog osciliranja kokile i dodatka livnog praha, na površini kontinuirano lijevanih poluproizvoda prisutni su sitni poprečni nabori, tj. **oscilacijske linije**.

U kristalizatoru se definira vanjski oblik kontinuirano lijevanog poluproizvoda i započinje skrućivanja čelika. To skrućivanje često se naziva primarnim skrućivanjem. Formira se samo tanka kruta kora uz kristalizator, dok je ostatak čelika u unutrašnjosti žile u tekućem stanju. Dužina kristalizatora obično se kreće do 1000 mm. Nakon toga, žila koja je preko većeg dijela poprečnog presjeka tekuća izlazi iz kristalizatora i ulazi u **zonu sekundarnog hlađenja**. U tom području odvija se sekundarno skrućivanje. Parametri lijevanja moraju biti tako podešeni da nastala kruta kora u kristalizatoru može izdržati ferostatički tlak tekućeg čelika u unutrašnjosti žile prilikom njenog izlaza iz kristalizatora. U protivnom dolazi do prodora, odnosno tekući čelik iz unutrašnjosti žile preko otvora u krutoj kori izlazi van. To znači zaustavljanje lijevanja na toj žili.

Radi poboljšanja strukture kontinuirano lijevanih poluproizvoda (odnosno žila) u kokilu se ugrađuje **elektromagnetski mješač**. On se nalazi oko kristalizatora i pod njegovim djelovanjem dolazi do kružnog gibanja taline u kristalizatoru. U konačnici to rezultira povećanjem zone istoosnih kristala i smanjenjem zone štapićastih kristala u kontinuirano lijevanom poluproizvodu.

Tijekom lijevanja, u određenim intervalima mjeri se temperatura čelika u razdjelniku pomoću uranjajućeg pirometra. Parametri lijevanja se korigiraju ukoliko se pojave značajnije varijacije temperature čelika u razdjelniku.

Kad žila dođe u zonu sekundarnog hlađenja ona se intenzivno hladi direktnim špricanjem vode iz odgovarajućih sapnica po njenoj površini (slika 2.10). Na taj način postepeno napreduje skrućivanja žile od površine prema unutrašnjosti. Za to vrijeme, odnosno tijekom cijelog lijevanja, transportni strojevi konstantnom brzinom vuku početnik za kojeg je vezana žila. Ta brzina predstavlja brzinu lijevanja. Što je veći poprečni presjek žile, odnosno poluproizvoda, lijevanje se provodi manjom brzinom i potrebno je intenzivnije primarno i sekundarno hlađenje. Zbog direktnog prskanja vode po površini žile koja ima visoku temperaturu dolazi do značajnog isparavanja rashladne vode. Nastala vodena para odsisava se ventilatorima i odvodi u atmosferu. Na novim uređajima za lijevanje nastoji se postaviti kondenzator tako da para ponovo kondenzira. Time se smanjuju gubitci vode za sekundarno hlađenje.



Slika 2.10. Sekundarno hlađenje žila

Nakon raspršivanja po površini žile, rashladna voda iz zone sekundarnog hlađenja koja nije isparila sakuplja se u jami. Tu se taloži ogorina sa žila koju je voda donijela sa sobom. Nakon toga voda se vraća u vodni pogon gdje se hladi i obrađuje (uklanjanje ulja i krutih čestica).

Nakon izlaza iz zone sekundarnog hlađenja žila se hladi na zraku i približava se **transportnim strojevima (tzv. ravnalicama)** (slika 2.11).

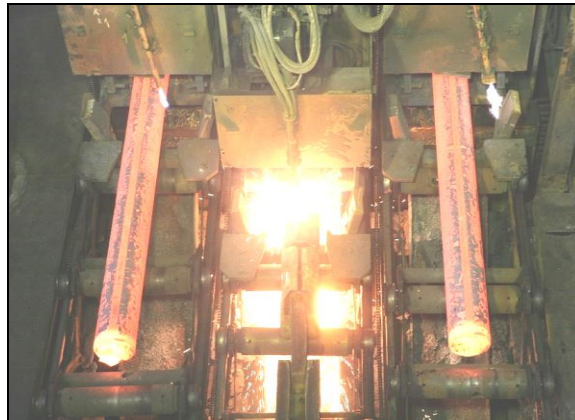


Slika 2.11. Transportni strojevi (ravnalice)

Kada žila dođe do transportnih strojeva automatski se smanjuje tlak kojim valjci transportnih strojeva pritišću žilu. Dakle, tlak je veći dok transportni strojevi vuku početak, a kad žila dođe u transportne strojeve smanjuje se tlak. Kad ne bi bilo smanjenja tlaka došlo bi do deformacije žile, a moguće i raznih drugih greški. Transportni strojevi i ostali dijelovi postrojenja koji su jako toplinski opterećeni hlade se vodom u zatvorenom krugu.

Iza transportnih strojeva nalaze se **rezalice** koje koriste gorivi plin i kisik za rezanje žile. Na uređajima za lijevanje gredica malog poprečnog presjeka ili tankih slabova umjesto plinskih rezalica mogu se upotrijebiti uređaji koji na principu smicanja režu žilu. Takvi uređaji imaju visoku cijenu. Međutim, u tom slučaju nema gubitka materijala zbog rezanja, što je prisutno kod plinskih rezalica (širina reza obično se kreće od 8 do 12 mm).

Kad početak za koji je pričvršćena žila dođe do rezalice, rezalica odvaja žilu od početnika (slika 2.12).



Slika 2.12. Odvajanje početnika od žile rezalicom

Da bi se ostvarilo neometano kretanje žile nakon rezalice, početak odlazi na postolje koje je izdignuto iznad linije kretanja žile ili se pomiču u stranu. Rezalica nakon odvajanja žile od početnika reže žilu na komade odgovarajuće dužine. Pri rezanju rezalica se kreće zajedno sa žilom. Kad se završi rezanje, rezalica se vraća u početni položaj. Odrezani segmenti žile označuju se pomoću odgovarajućeg uređaja (na čelo žile obično se upisuje broj taline) i potom transportiraju do **hladnjaka** gdje se hlade na zraku do sobne temperature. Brzina hlađenja na zraku, a samim tim i unutarnje napetosti u odlivenim poluproizvodima mogu se smanjiti ako se poluproizvodi smjeste u vatrostalnim materijalom obzidane posude. To je značajno za čelike koji su skloni stvaranju pukotina. Nakon hlađenja kontinuirano lijevani poluproizvodi po potrebi se kontroliraju i otpremaju u valjaonice. Znatne uštede mogu se postići ako se vrući lijevani poluproizvodi odmah otpremaju u valjaonicu.

Kad se završi lijevanje taline iz livnog lonca, lonac se pomoću mostne dizalice odnosi sa uređaja za kontinuirano lijevanje i izlijeva se troska. Potom slijedi kontrola livnog lonca i priprema za naredno lijevanje nove taline. Najprije se, ako postoji, uklanja skrutnuta kora troske na vrhu lonca. Nakon toga tehničkim kisikom se uklanja eventualno prisutan skrutnuti čelik na dnu lonca (nastaje ako je temperatura taline u loncu preniska). Sljedeće faze obuhvaćaju kontrolu ispravnosti vatrostalne obloge i popravak eventualnih oštećenja, kontrolu poroznog čepa i kliznog zatvarača te naposljetku predgrijavanje vatrostalne obloge lonca.

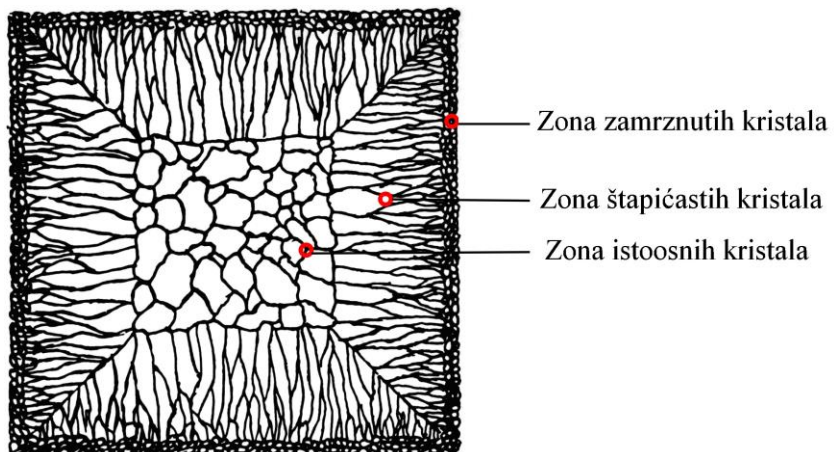
2.4 Struktura kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda

Struktura kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda bitno utječe na ponašanje materijala tijekom plastične prerade, a samim tim i na kvalitetu gotovih proizvoda. Zbog toga se velika pažnja posvećuju skrućivanju čelika tijekom kontinuiranog lijevanja.

2.4.1 Skrućivanje kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda

Skrućivanje kontinuirano lijevanih poluproizvoda je dendritno [24]. Na poprečnom presjeku kontinuirano lijevanih poluproizvoda razlikuju se tri strukturne zone (slika 2.13) [24 - 28]:

- zona zamrznutih kristala, tj. zona finih vrlo sitnih istoosnih kristala (zrna) slučajne orijentacije uz površinu kontinuirano lijevanog poluproizvoda koja je rezultat brzog hlađenja,
- zona štapićastih kristala, tj. zona izduženih zrna koja su orijentirana u smjeru odvođenja topline, a proteže se od zone zamrznutih kristala ka središnjem dijelu kontinuirano lijevanog poluproizvoda,
- zona istoosnih kristala, tj. zona grubljih istoosnih zrna u središnjem dijelu kontinuirano lijevanog poluproizvoda.

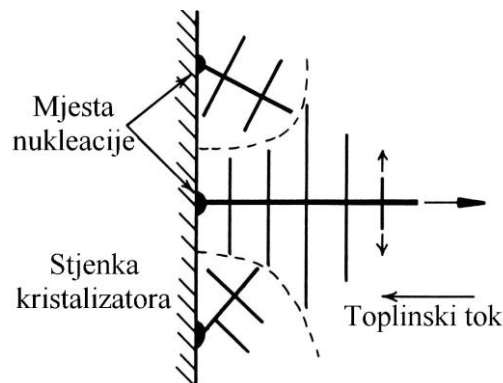


Slika 2.13. Shematski prikaz strukturnih zona u kontinuirano lijevanom poluproizvodu [25]

Ovisno o parametrima lijevanja, neke od navedenih zona mogu biti odsutne.

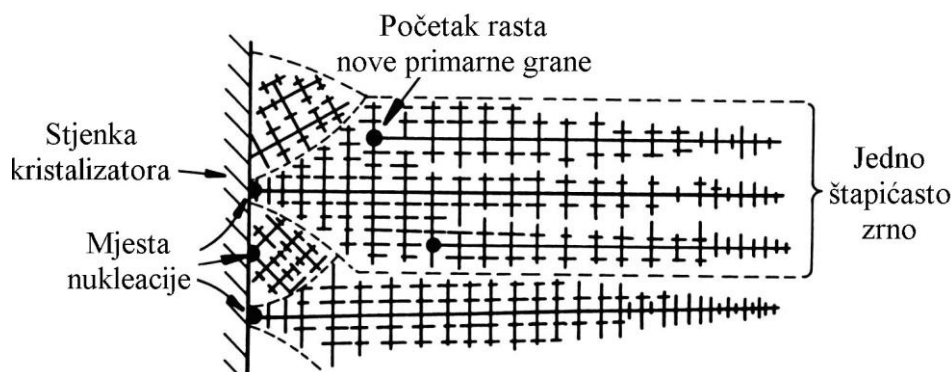
Zona zamrznutih kristala. Tijekom lijevanja talina koja je u dodiru s hladnom stjenkom kristalizatora brzo se ohladi ispod likvidus temperature. Tada se stvaraju brojni kruti nukleusi na stjenci kristalizatora i počinju rasti u talinu (slika 2.14). Kako se stjenka kristalizatora zagrijava, moguće je da se mnogi skrutnuti kristali odvoje od stijenke kristalizatora pod utjecajem turbulencija u talini. Ako je temperatura lijevanja niska, cijela talina brzo će se ohladiti ispod likvidus temperature i kristali u talini mogu nastaviti s rastom. To je poznato kao "big-bang" nukleacija, jer je talina trenutno ispunjena velikim brojem kristala. U tom slučaju nastaju samo fini istoosni kristali, odnosno ne dolazi do stvaranja štapićastih kristala.

Ako je temperatura lijevanja visoka, talina u unutrašnjosti kontinuirano lijevanog poluproizvoda duže je vrijeme iznad likvidus temperature. Kao posljedica toga većina kristala ubrzo se otapa nakon odvajanja od stijenke kristalizatora. Samo oni kristali koji ostaju blizu stijenke kristalizatora mogu rasti i formirati zonu zamrznutih kristala.



Slika 2.14. Shematski prikaz konkurentnog rasta kristala nakon ulijevanja taline u kristalizator. Dendriti s primarnim granama okomitim na stjenku kristalizatora, tj. paralelnim s maksimalnim temperaturnim gradijentom prerastaju susjedne dendrite s manje povoljnom orijentacijom [26]

Zona štapićastih kristala. Vrlo brzo nakon ulijevanja taline u kristalizator smanjuje se temperaturni gradijent na stjenkama kristalizatora, jer se oslobađa značajna količina topline zbog stvaranja finih istoosnih kristala. Obzirom da se smanjuje pothlađenje i sprječava brzi rast, započinje dendritni rast kristala u određenim kristalografskim smjerovima, npr. $\langle 100 \rangle$ u slučaju metala s kubičnom kristalnom rešetkom, kao što je čelik. Kristali s $\langle 100 \rangle$ smjerom rasta koji je okomit na stijenke kristalizatora rastu brže i u stanju su prerasti susjedne kristale koji imaju manje povoljnu orijentaciju (slika 2.15). To vodi do stvaranja štapićastih zrna s $\langle 100 \rangle$ smjerom rasta koji je gotovo paralelan osima štapićastih zrna. Može se reći da su štapićasta zrna rezultat konkurentnog rasta koji započinje nasumičnom nukleacijom nekoliko zrna. Na slici 2.15 može se uočiti da svaki štapićasti kristal sadrži više primarnih dendritnih grana. S porastom promjera tih zrna pojavljuju se dodatne primarne dendritne grane mehanizmom prema kojem neke tercijarne grane rastu ispred svojih susjeda kao što je prikazano na slici 2.15.

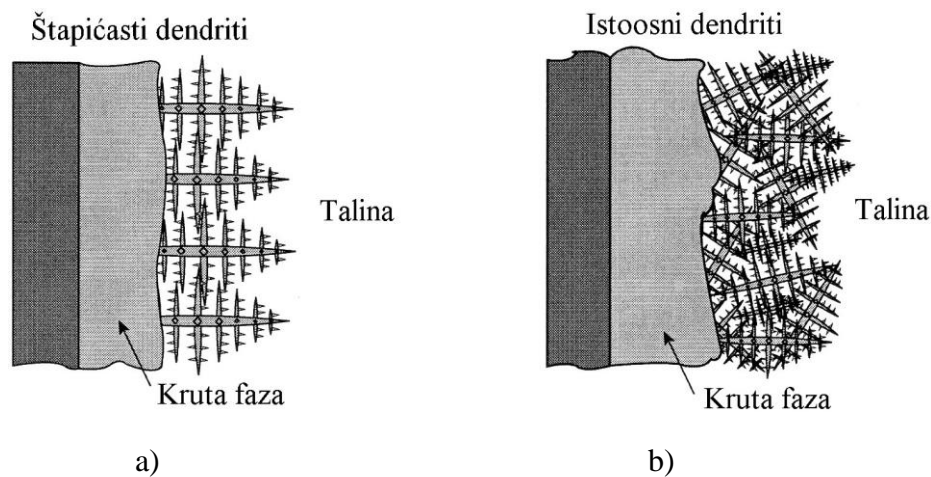


Slika 2.15. Shematski prikaz razvoja povoljno orijentiranih dendrita u štapićasta zrna. Svako štapićasto zrno potječe od heterogenog mjesta nukleacije i može sadržavati više primarnih dendritnih grana [26]

Tijekom rasta štapićastih kristala toplina se odvodi kroz njih u smjeru koji je paralelan i suprotan njihovom rastu [29]. Prema tome, talina je najtopliji dio sustava.

Volumni udio krute faze raste s povećanjem udaljenosti iza vrhova dendrita, odnosno napredovanjem rasta dendrita. Kad je struktura uglavnom jednofazna, sekundarne i tercijarne grane susjednih dendrita mogu se povezati stvarajući mostove krute faze koja sadrži mnogo primarnih dendritnih grana. Područje između vrhova dendrita i točke gdje posljednji dio taline skrućuje poznato je kao kašasta zona. Dužina te zone ovisi o temperaturnom gradijentu i neravnotežnom intervalu skrućivanja legure. Sekundarne dendritne grane postaju sve grublje s povećanjem udaljenosti iza vrhova primarnih dendritnih grana. Razmak primarnih, kao i razmak sekundarnih dendritnih grana raste s porastom udaljenosti od kristalizatora, jer se smanjuje brzina hlađenja. Prema tome, brže hlađenje rezultira sitnijim zrnima.

Zona istoosnih kristala nalazi se u središnjem dijelu kontinuirano lijevanog poluproizvoda, a sastoji se od nasumično orijentiranih istoosnih zrna. Istoosna zrna imaju globularan oblik jer su približno jednaka u svim smjerovima, tj. nisu izdužena u smjeru odvođenja topline, kao što je to slučaj kod štapićastih zrna (slika 2.16).



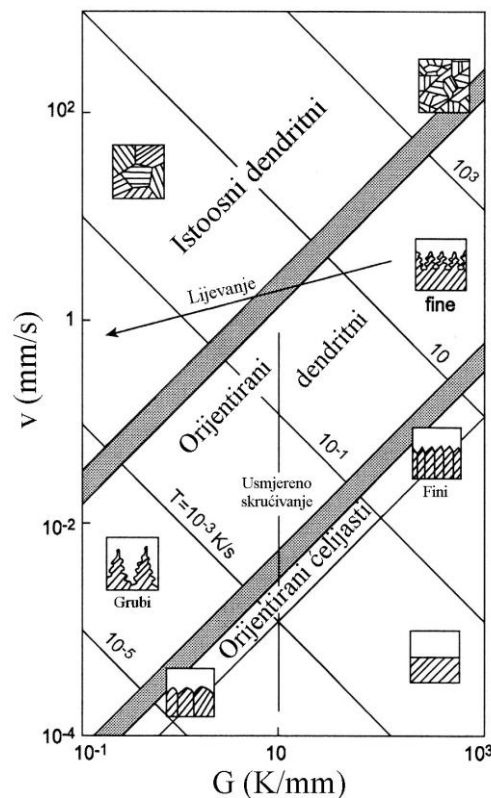
Slika 2.16. Shematski prikaz stvaranja štapićastih (a) i istoosnih (b) zrna [30]

Istoosna zrna rezultat su opsežne nukleacije u talini, nakon koje slijedi slobodan rast sve dok se zrna međusobno ne sudare. Mehanizam slobodnog rasta rezultira strukturom koja se sastoji od nasumično orijentiranih istoosnih zrna. Tendencija ka stvaranju istoosnih zrna smanjuje se s povećanjem temperature lijevanja [27]. Za formiranje zone istoosnih kristala u centru kontinuirano lijevanog poluproizvoda, osim prisutnosti aktivnih nukleusa ispred štapićastih dendrita, potrebni su i povoljni uvjeti za njihov rast, a to su odgovarajuća brzina skrućivanja i odgovarajući temperaturni gradijent (slika 2.17) [27 – 29, 31]. Na slici 2.17 može se vidjeti da stvaranju istoosnih kristala pogoduju veće brzine skrućivanja. Pored toga, može se vidjeti da je za stvaranje sitnije strukture potrebna veća brzina skrućivanja i veći temperaturni gradijent.

U slučaju istoosnog rasta, toplina nastala skrućivanjem mora se odvesti kroz talinu. Dakle, u tom slučaju istoosni kristali su najtopliji dio sustava, a toplinski tok je radijalan i u istom pravcu kao i rast [29].

Sve tri spomenute strukturne zone ne moraju biti uvijek prisutne u kontinuirano lijevanom poluproizvodu. Ako je temperatura lijevanja visoka, neće doći do stvaranja zone istoosnih kristala [29]. Ta pojava se naziva transkristalizacija. Temperatura taline i parametri lijevanja moraju biti tako podešeni da se izbjegne pojava transkristalizacije. U odsustvu zone istoosnih kristala, kontinuirano lijevani poluproizvod u potpunosti će se sastojati od zone

štapčastih kristala, što nije najpovoljnije za daljnju plastičnu preradu. Osim toga veća je opasnost od stvaranja pukotina tijekom skrućivanja.

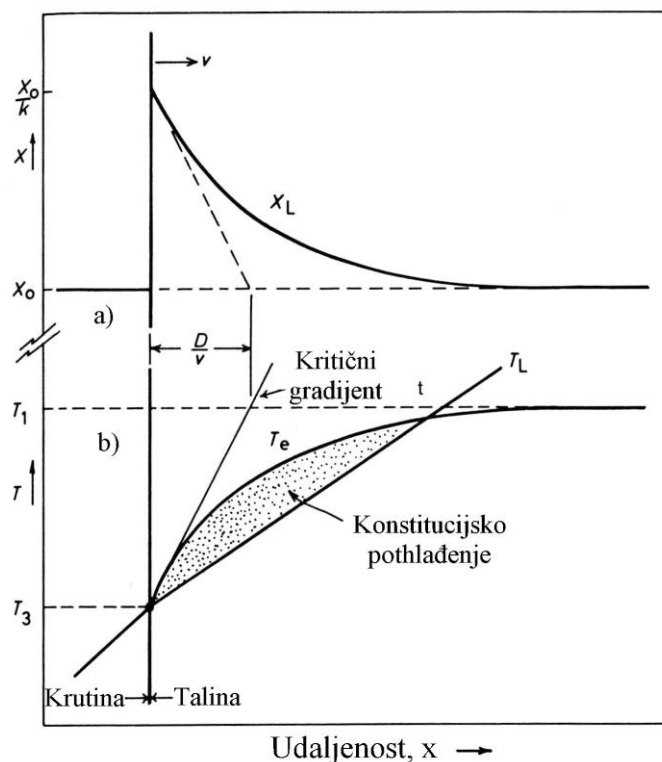


Slika 2.17. Utjecaj brzine skrućivanja (v) i temperaturnog gradijenta (G) na morfologiju kristala (T – brzina hlađenja) [29]

Prijelaz štapčastog u istoosni rast. Istoosna zrna rastu ispred štapčastih zrna, a prijelaz iz štapčastog u istoosni rast pojavljuje se kad su istoosna zrna dovoljno velika i brojna da spriječe napredovanje štapčastih kristala [27, 28, 32]. Širina zone istoosnih kristala rezultat je "natjecanja" između štapčastih i istoosnih zrna. Stvaranje zone istoosnih kristala zahtjeva prisutnost nukleusa u talini i uvjete koji će pospješiti njihov rast u odnosu na rast štapčastih zrna. Predložena su tri mehanizma kojima nastaju nukleusi ravnoosnih kristala [27, 28, 32]:

- heterogena nukleacija inducirana konstitucijskim pothlađenjem,
- "big bang" mehanizam,
- mehanizam odvajanja dendrita.

Za razliku od čistih metala, legure sadrže veći broj elemenata. Obzirom da je topljivost legiranih elemenata u krutoj fazi niža nego u talini, otopljeni element se odbacuje tijekom skrućivanja u talinu koja se nalazi ispred fronta skrućivanja. To rezultira varijacijom sastava taline, odnosno udjela otopljenog elementa (X_L) (slika 2.18a). Koncentracija otopljenog elementa na granici kruto/tekuće je X_0/k (gdje je k – koeficijent raspodjele otopljenog elementa između krute i tekuće faze) i smanjuje se s udaljavanjem od granice kruto tekuće zbog difuzije otopljenog elementa u talini. Obzirom da udio otopljenog elementa u talini varira s udaljavanjem od fronte skrućivanja, dolazi do varijacije ravnotežne temperature skrućivanja, tj. likvidus temperature taline (T_e) (slika 2.18b).



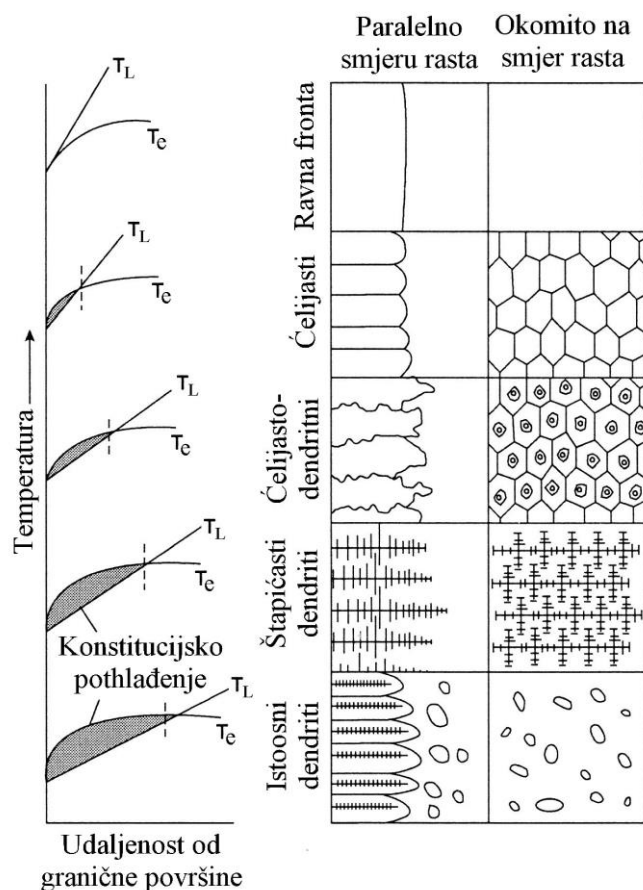
Slika 2.18. Shematski prikaz konstitucijskog pothlađenja ispred ravnog fronta skrućivanja: (a) profil sastava duž granične površine kruto-tekuće tijekom stacionarnog skrućivanja. Isprekidana linija pokazuje dX_L/dx na graničnoj površini kruto/tekuće; (b) temperatura taline ispred fronta skrućivanja slijedi liniju T_L . Promjena ravnotežne likvidus temperatura taline s udaljavanjem od granične površine kruto/tekuće slijedi liniju T_e . Konstitucijsko pothlađenje pojavljuje se kad T_L leži ispod kritičnog gradijenta (D – koeficijent difuzije, v – brzina skrućivanja, D/v – debljina difuzijskog sloja) [26]

Povećanje udjela legirnih elemenata u talini rezultira smanjenjem njene likvidus temperature. To znači da ispred fronta skrućivanja postoji dio taline čija je likvidus temperatura (T_L) niža od ravnotežne likvidus temperature taline koja se nalazi na većoj udaljenosti od fronta skrućivanja, jer je u njoj manja koncentracija otopljenog (legirnog) elementa (slika 2.18b). Ako je temperaturni gradijent manji od kritične vrijednosti, talina na frontu skrućivanja egzistira ispod svoje ravnotežne temperature skrućivanja, tj. pothlađena je. Obzirom da pothlađenje potječe od sastava, odnosno konstitucije legure, naziva se konstitucijsko pothlađenje. U tom slučaju front skrućivanja postaje nestabilan i dolazi do stvaranja ćelija ili dendrita [26].

Promjena štapićastih u istoosne kristale povezana je s iznosom konstitucijskog pothlađenja. Dva su najznačajnija faktora koja utječu na iznos pothlađenja. To su difuzija otopljenog elementa u talini i toplinska provodnost [33]. Difuzija otopljenog elementa utječe na koncentracijski profil otopljenih elemenata ispred dendrita. Toplinska provodnost utječe na toplinske gradijente ispred dendrita. Prema tome, brzina napredovanja granične površine i brzina hlađenja najznačajniji su faktori koji utječu na morfologiju kristala.

Promjena štapićastih u istoosne kristale odvija se kad su uvjeti za rast štapićastih dendrita manje povoljni od uvjeta za rast istoosnih dendrita, što ovisi o stupnju konstitucijskog pothlađenja (slika 2.19). Kad štapićasti dendriti brzo rastu, otopljeni elementi koji su odbačeni od dendrita nagomilat će se na graničnoj površini kruto-tekuće, jer treba

određeno vrijeme da difundiraju u talinu. Zbog toga dolazi do porasta pothlađenja i smanjenja pokretačke sile za rast štapićastih kristala [33]. Pod tim uvjetima, ako su u talini ispred štapićastih dendrita prisutna nukleacijska mjesta (kao što su npr. nemetalni uključci ili odvojene dendritne grane zbog elektromagnetskog miješanja taline u kristalizadoru), dolazi do heterogene nukleacije istoosnih kristala u talini u području koje je konstitucijski pothlađeno. Kad se to dogodi, istoosni kristali će zaustaviti daljnji rast štapićastih kristala.



Slika 2.19. Shematski prikaz promjene morfologije rasta kristala s porastom konstitucijskog pothlađenja [33]

Prema „big-bang“ mehanizmu kristali se odvajaju iz vanjske zone zamrznutih kristala zbog gibanja taline [28, 34]. Ti slobodni kristali djeluju kao mjesta nukleacije za istoosne kristale.

Važan „izvor“ istoosnih zrna, odnosno nukleacijskih mjesta za istoosna zrna su odvojene bočne grane štapićastih dendrita [26 – 28]. Bočne dendritne grane najuže su na svojim korijenima. Prema tome, ako temperatura oko dendrita poraste nakon njihovog stvaranja, bočne grane počat će se taliti u području korijena, zbog čega dolazi do njihovog odvajanja i odlaska u talinu. Ako temperatura ponovno padne prije no što se odvojena dendritna grana potpuno rastali, ona može djelovati kao nukleacijsko mjesto za novi dendrit. Treba imati na umu da u preostaloj talini postoje konvekcijska strujanja zbog temperaturnih razlika u njoj. Pod djelovanjem konvekcijskih strujanja odvojene dendritne grane odnose se dalje od mjesta odvajanja u talinu, gdje djeluju kao mjesta za nukleaciju istoosnih kristala. Ako je konvekcija u talini smanjena, stvara se tek mali broj nukleacijskih mjesta za istoosne kristale, što u konačnici rezultira većim zrnima i širom zonom štapićastih kristala.

Odvajanje grana štapićastih dendrita može se pospješiti primjenom elektromagnetskih mješača. Na taj način povećava se širina zone istoosnih kristala u središnjem dijelu kontinuirano lijevanih poluproizvoda uz proporcionalno smanjenje širine zone štapićastih kristala, te se postiže sitnija struktura.

Može se zaključiti da će prisutnost pogodnih mjesta za nukleaciju istoosnih kristala i uklanjanje pregrijanja iz uskog sloja taline ispred napredujućeg štapićastog fronta skrućivanja rezultirati pretvorbom štapićastog u istoosni rast.

2.4.2 Segregacije u kontinuirano lijevanim čeličnim poluproizvodima

Segregacije predstavljaju nejednakosti kemijskog sastava i česta su pojava tijekom skrućivanja čelika [34]. Otopljeni elementi raspodjeljuju se između krute i tekuće faze zbog različite topljivosti u tim fazama. Postoje mnogi tipovi segregacija. Međutim, svi su oni rezultat odbacivanja otopljenih elemenata od krute faze u talinu na graničnoj površini kruto-tekuće [34].

Odnos udjela otopljenog elementa u krutini i talini u ravnoteži kod date temperature naziva se koeficijent raspodjele otopljenog ili legirnog elementa (k):

$$k = \frac{X_S}{X_L} \quad (2.1)$$

gdje su X_S i X_L udjeli otopljenog elementa u krutini i talini. Koeficijent raspodjele k najčešće ima vrijednost manju od jedan i pokazuje sklonost pojedinog elementa ka segregaciji (tablica 2.1). Što je vrijednost koeficijenta raspodjele manja, to je veća tendencija elementa ka segregaciji tijekom skrućivanja [34]. Iz tablice 2.1 može se vidjeti da najveću sklonost ka segregaciji imaju sumpor i kisik, dok ugljik i fosfor također pokazuju značajne segregacije.

Tablica 2.1. Vrijednosti koeficijenta raspodjele otopljenog elementa (k) u slučaju skrućivanja binarnih legura željeza [34]

Element	k	
	δ -željezo	γ -željezo
Al	0,92	-
C	0,13	0,36
Cr	0,95	0,85
H	0,32	0,45
Mn	0,84	0,95
Mo	0,8	0,6
Ni	0,8	0,95
N	0,28	0,54
O	0,02	0,02
P	0,13	0,06
Si	0,66	0,5
S	0,02	0,02
Ti	0,14	0,07
V	0,9	-

Neravnomjernosti kemijskog sastava mogu se javiti na mikro i makro nivou. Zbog toga se razlikuju mikrosegregacije i makrosegregacije [24, 34]. O mikrosegregaciji govori se kada se segregacija elemenata odvija na udaljenostima reda veličine razmaka dendritnih grana (najčešće 50 do 400 μm) [24]. Rezultat su skrućivanja taline obogaćene otopljenim elementima u područjima između dendrita [34]. Ne predstavljaju glavni problem, jer se mogu ukloniti difuzijskim žarenjem, tj. tijekom zagrijavanja poluproizvoda za daljnju plastičnu preradu [17, 34]. S druge strane, makrosegregacije su neravnomjernosti kemijskog sastava u većim područjima kontinuirano lijevanog poluproizvoda i predstavljaju značajan problem (npr. segregacije u centu kontinuirano lijevanog poluproizvoda).

S mikroskopskog gledišta razlikuje se nekoliko tipova segregacija [33]:

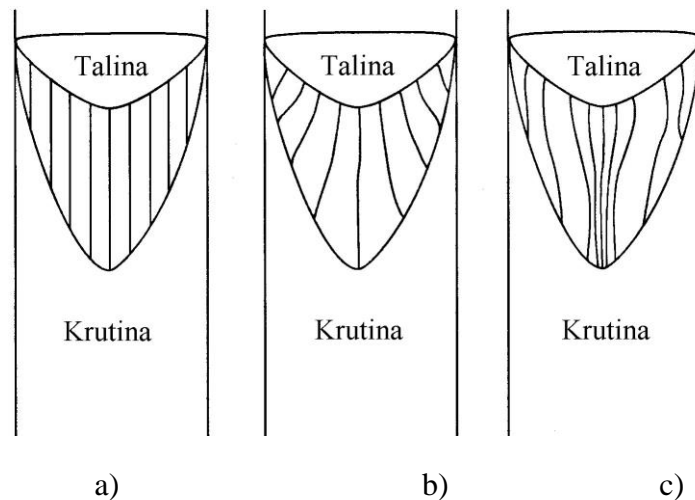
- normalna (standardna) segregacija. Taj tip segregacija još se naziva pozitivna segregacija, a definiran je s obzirom na gibanje otopljenog elementa paralelno smjeru skrućivanja.
- segregacija po granicama zrna. Tijekom rasta kruti kristali odbacuju otopljeni element u talinu. Kako skrućivanje napreduje, sve je više krute faze, a sve manje tekuće. Talina obogaćena otopljenim elementom raspoređuje se po granicama zrna, zbog čega dolazi do segregacija u tom području.
- dendritna segregacija. Javlja se kad je talina koja je obogaćena otopljenim elementom zahvaćena između dendritnih grana tijekom razvoja dendritne strukture.
- inverzna segregacija. Nastaje kad je koncentracija otopljenog elementa koji je odbačen tijekom skrućivanja viša u područjima koja ranije skrućuju nego u područjima koja kasnije skrućuju. Otopljeni element giba se u smjeru koji je suprotan od smjera gibanja u slučaju normalnih (standardnih) segregacija. Tom tipu segregacija sklonije su legure sa širokim intervalom skrućivanja [27].
- segregacija unutar kristala. Radi se o mikroskopskoj segregaciji unutar svakog kristala. Ranije nastali dijelovi kristala tijekom skrućivanja imaju nižu koncentraciju otopljenog elementa nego dijelovi koji su nastali kasnije.
- gravitacijska segregacija. To je tip poprečne segregacije u poluproizvodima velikog poprečnog presjeka. Ako otopljeni element promijeni gustoću taline, to može uzrokovati konvekcijski tok. Lokalizirana talina može nositi sa sobom otopljeni element prema gore ili prema dolje.

Povećanje udjela otopljenih elemenata u talini zbog segregacija može rezultirati sekundarnim reakcijama u talini, kao što je nastajanje oksida, sulfida, oksisulfida i nitrida tijekom skrućivanja [34]. Takve reakcije mogu značajno promijeniti izgled mikrosegregacija.

Segregacija se naziva makrosegregacijom ako je prisutna na velikim udaljenostima (tj. područjima), kao što je slučaj kad je u središnjem dijelu kontinuirano lijevanog poluproizvoda prisutan viši udio otopljenog elementa nego na površini [34]. To su centralne makrosegregacije. Uzrok makrosegregacija u kontinuirano lijevanim poluproizvodima je fizičko gibanje tekućih ili krutih faza tijekom skrućivanja [34].

Većina makrosegregacija uzrokovana je tokom taline kroz međudendritna područja u zoni kruto-tekuće. Uzroci tog toka su stezanje tijekom skrućivanja, gravitacijski inducirana konvekcija i gibanje krute faze (npr. moguće je izbočenje žile u području između potpornih valjaka) [34]. Ako su sve linije toka taline kroz međudendritno područje okomite, tj. paralelne s vanjskom površinom kontinuirano lijevanom poluproizvoda, neće se pojaviti segregacije (slika 2.20a). U slučaju kada je međudendritni tok taline usmjeren prema vanjskoj površini kontinuirano lijevanog poluproizvoda, nastaju negativne segregacije na polovini radijusa

(slika 2.20b). Pozitivne segregacije nastaju ako je međudendritni tok taline usmjeren prema središnjem dijelu kontinuirano lijevanog poluproizvoda (slika 2.20c).



Slika 2.20. Tok taline kroz međudendritno područje tijekom kontinuiranog lijevanja čelika:
 a) bez pojave segregacija, b) negativne segregacije na polovini radijusa, c) pozitivne segregacije u središnjem dijelu [27]

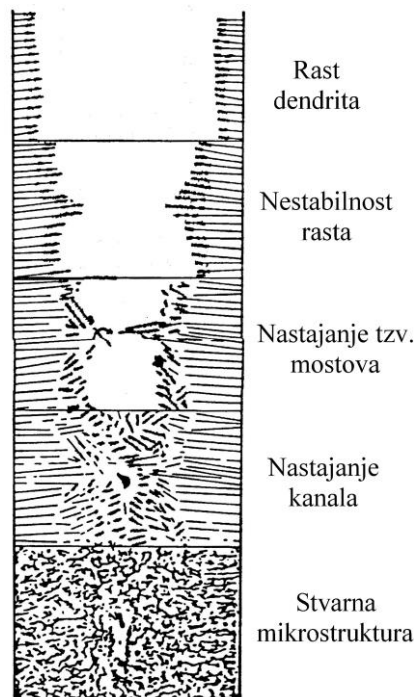
Makrosegregacije mogu se smanjiti povećanjem zone istoosnih kristala i smanjenjem veličine istoosnih zrna [34]. Finija istoosna zrna omogućuju veću kompaktnost, zbog čega se smanjuje međudendritni tok taline, a time i makrosegregacije.

Centralne makrosegregacije rezultat su znatno većeg makroskopskog gibanja taline koja je izrazito obogaćena otopljenim elementom kroz prostor između skrutnutih kora u centru lijevanog poluproizvoda [34]. Taj tip segregacija je najštetniji za bilo koju primjenu lijevanog poluproizvoda. Mogu rezultirati nastankom centralnih pukotina ili razdvajanjem trake tijekom toplog valjanja.

Često se susreću u slučaju izražene deformacije ili ispupčenja žile tijekom skrućivanja. Tekuća jezgra unutar žile kreće se prema dolje, jer je stezanje tijekom skrućivanja veće što je veća udaljenost od kokile. To gibanje taline potpomognuto je deformacijom krute kore do koje dolazi zbog neslaganja ferostatičkog tlaka unutar žile i vanjske sile kojom se žila podupire. Ako kruta kora nije dovoljno čvrsta, visok ferostatički tlak unutar žile može dovesti do ispupčenja krute kore u području između podupirućih valjaka. Kad ispupčena kora dođe do sljedećeg para potpornih valjaka, dolazi do njenog tiskanja. Takvo naizmjenično ispupčenje i tiskanje značajno potpomaže gibanje taline, što u konačnici rezultira snažnim makrosegregacijama u centru žile. Da bi se smanjilo ispupčenje ili tiskanje krute kore potrebno je povećati čvrstoću žile, smanjiti razmak između potpornih valjaka, smanjiti naporanost sustava potpornih valjaka te smanjiti ferostatički tlak putem smanjenja visine uređaja za kontinuirano lijevanje [34].

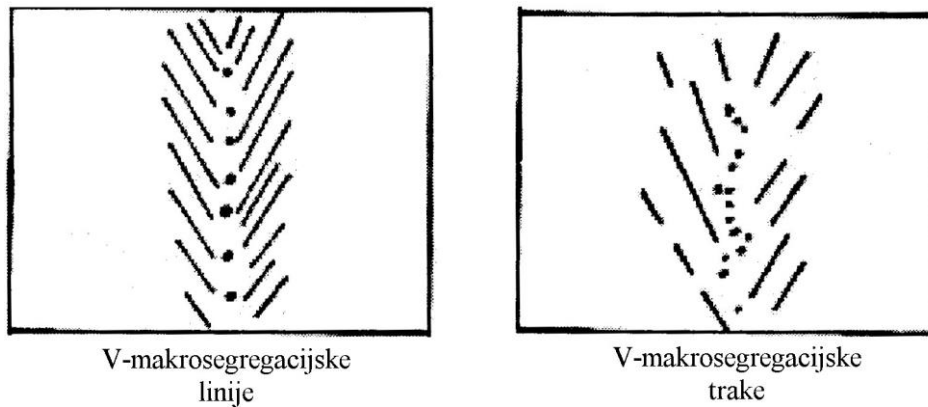
Centralne makrosegregacije nastaju i u slučaju transkristalizacije, zbog potiskivanja taline obogaćene otopljenim elementima ispred fronta skrućivanja sve do centra lijevanog poluproizvoda [31]. Mogu biti prisutne na poprečnom i uzdužnom presjeku lijevanog poluproizvoda. U tom slučaju centralne makrosegregacije mogu se spriječiti ako se što ranije tijekom skrućivanja formira zona sitnih istoosnih kristala. Na taj način spriječit će se napredovanje zone štapićastih kristala i povećati raspršenost taline obogaćene otopljenim elementom [34].

Stvaranju centralnih makrosegregacija doprinosi nastajanje „mini ingota“ tijekom kontinuiranog lijevanja (slika 2.21) [34]. Ako se zone štapićastih kristala protežu do sredine lijevanog poluproizvoda, štapićasti kristali se susreću i stvaraju tzv. mostove. Na taj se način sprječava napajanje usahlina svježom talinom ispod tog područja, a koje su nastale zbog stezanja tijekom skrućivanja. Zbog toga dolazi do usisavanja međudendritne taline koja je obogaćena nečistoćama (tj. otopljenim elementima) iz okolne kašaste zone u središnji dio lijevanog poluproizvoda, što u konačnici rezultira porastom centralnih makrosegregacija. Pored toga, ako napajanje nije potpuno, dolazi do nastanka centralne poroznosti.



Slika 2.21. Prikaz nastajanja „mini-ingota“ tijekom kontinuiranog lijevanja [34]

Na uzdužnom presjeku kontinuirano lijevanih poluproizvoda pojavljuju se pozitivne V-makrosegregacije [17, 27, 34]. Taj tip segregacija rezultat je gibanja taline obogaćene otopljenim elementom preko granica zrna u kašastoj zoni. Tekuća jezgra unutar žile giba se prema dolje, odnosno u smjeru izvlačenja žile. Ako se unutar tekuće jezgre nalazi veliki broj sitnih istoosnih kristala, oni se također gibaju prema dolje zajedno s tekućom jezgrom, jer se ne povezuju čvrsto s krutom korom. Zapravo se istoosni kristali nagomilavaju u kašastoj zoni i slabo su povezani. To kretanje uzrokuje klizanje između istoosnih kristala i stvara put za talinu obogaćenu otopljenim elementom. Deformacija krute kore potpomaže gibanje taline obogaćene otopljenim elementom. Naizmjenično ispupčenje i tiskanje žile dovodi do čestog stvaranja putova za kretanje taline obogaćene otopljenim elementom. Može se reći da se talina obogaćena otopljenim elementom nakuplja na granicama istoosnih kristala, odnosno da V-makrosegregacije nastaju u zoni istoosnih kristala. Prema tome, V-makrosegregacije čest su slučaj ako se čelik lijeva s niskom temperaturom, jer tada nastaje velika zona istoosnih kristala [17]. Mogu se pojaviti u obliku traka ili linija, ovisno o nivou segregacija (slika 2.22). Ispod V-makrosegregacija obično se protežu štapićasti kristali do centralnog dijela žile [17].



Slika 2.22. Prikaz V-makrosegregacija u kontinuirano lijevanom poluproizvodu [34]

Smanjenjem zone istoosnih kristala smanjuje se mogućnost nastanka V-makrosegregacija. Za razliku od istoosnih kristala koji su pomiješani s talinom, zbog čega ih talina lako odnosi, štapićasti kristali drže se čvrsto uz nastalu krutu koru. Zona istoosnih kristala može se smanjiti ako se ne primjenjuju elektromagnetski mješači, povisi temperatura lijevanja do određenog nivoa te poveća intenzitet sekundarnog hlađenja. Da bi se smanjilo ispupčenje ili tiskanje krute kore potrebno je povećati čvrstoću kore i smanjiti neporavnatost sustava potpornih valjaka te smanjiti ferostatički tlak putem smanjenja visine uređaja za kontinuirano lijevanje.

Dugo vremena se smatralo da V-makrosegregacije u kontinuirano lijevanim poluproizvodima nisu štetne za većinu područja primjene proizvoda. Međutim, danas je jasno da taj tip segregacije uzrokuje vrlo opasna oštećenja proizvoda u određenim područjima primjene (npr. konstrukcije koje su izložene niskim temperaturama).

Za kontinuirano lijevane poluproizvode karakterističan je tip makrosegregacija pod nazivom „bijele trake“ (engl. *White Bands*) [33]. To su negativne segregacije kod kojih je koncentracija otopljenog elementa manja od prosječne. „Bijela traka“ nastaje kad je talina na graničnoj površini kruto-tekuće naglo pokrenuta. Tipičan primjer „bijele trake“ može se uočiti na uređajima za kontinuirano lijevanje koji su opremljeni elektromagnetskim mješačima. Elektromagnetske sile naglo pokreću tekuću jezgru žile. Taj tip negativne segregacije sam po sebi nije štetan kao što su štetne pozitivne segregacije, odnosno segregacije kod kojih je koncentracija otopljenog elementa veća od prosječne. Međutim, stvaranje „bijelih traka“ treba izbjeći jer ih uvijek u blizini prate pozitivne segregacije. Kombinacija ta dva tipa segregacija rezultira nejednoličnim svojstvima proizvoda.

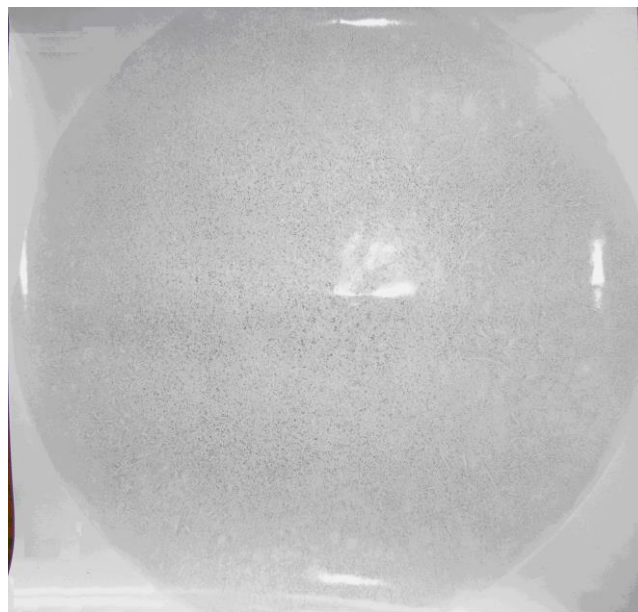
Na suvremenim uređajima za kontinuirano lijevanje uobičajene centralne makrosegregacije su odsutne ili su vrlo male. Segmenti taline obogaćeni otopljenim elementima nastoje se raspršiti po većem području središnje zone žile u obliku točki malih dimenzija [34]. To je poznato kao polu-makro točkasta segregacija (engl. *Semi-Macro Spot Segregation*). U cilju dobivanja dobrih svojstava lijevanih poluproizvoda, promjer tih točkastih područja trebao bi biti manji od 2 do 3 mm [34].

2.4.3 Analiza makrostrukture kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda

Analiza makrostrukture kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda najčešće se provodi izradom Baumannovih otisaka i nagrizanjem u amonijevom persulfatu. Na osnovi Baumannovog otiska može se zaključiti o segregacijama sumpora na poprečnom ili uzdužnom presjeku kontinuirano lijevanog čeličnog poluproizvoda. Nagrizanjem kontinuirano lijevanog čeličnog poluproizvoda amonijevim persulfatom na poprečnom presjeku dobiva se uvid u raspodjelu strukturnih zona.

Prije izrade Baumannovog otiska ili nagrizanja u amonijevom persulfatu, površina odrezanog segmenata kontinuirano lijevanog čeličnog poluproizvoda obrađuje se tokarenjem i brusi brusnim papirom gradacije 80, a potom ispiru u etilnom alkoholu da se uklone zaostale nečistoće. Nakon toga segment se suši u struji toplog zraka.

Izrada Baumannovog otiska započinje uranjanjem srebro-bromidnog papira, odnosno fotopapira u 5 %-tnu otopinu sulfata kiseline i zadržavanjem u njoj 5 min. Kad se papir izvadi iz kiseline, vatrom se uklanja višak kiseline s njega. Zatim se tako pripremljen fotopapir postavlja na prethodno pripremljeni segment kontinuirano lijevanog čeličnog poluproizvoda i gumenim valjkom se lagano prelazi preko njega u svim smjerovima. Poslije otiskivanja fotopapir se stavlja u vodu, a potom u razvijlač nakon čega ponovo slijedi ispiranje u vodi. Na slici 2.23 prikazan je primjer Baumannovog otiska na poprečnom presjeku kontinuirano lijevane čelične okruglice. Može se vidjeti da je sumpor ravnomjerno raspoređen, odnosno da nisu prisutne segregacije sumpora.



Slika 2.23. Baumannov otisak na poprečnom presjeku kontinuirano lijevane čelične okruglice ($S = 0,014 \%$). Nisu prisutne segregacije sumpora [16]

Ispitivanje makrostrukture nagrizanjem u amonijevom persulfatu započinje pripremom otopine amonijevog persulfata. Otopa se 10 g 98 %-tnog amonijevog persulfata $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ u 90 ml vode. Segment kontinuirano lijevanog čeličnog poluproizvoda premazuje se nekoliko puta otopinom. Kada se istakne makrostruktura, slijedi ispiranje mlazom vode. Na kraju se segment prebriše alkoholom, a zaostale kapljice alkohola uklone zrakom. Na slici 2.24 prikazan je poprečni presjek kontinuirano lijevane čelične okruglice nakon nagrizanja u amonijevom persulfatu.



Slika 2.24. Strukturne zone na poprečnom presjeku kontinuirano lijevane čelične okruglice (nagrizanje amonijevim persulfatom) [16]

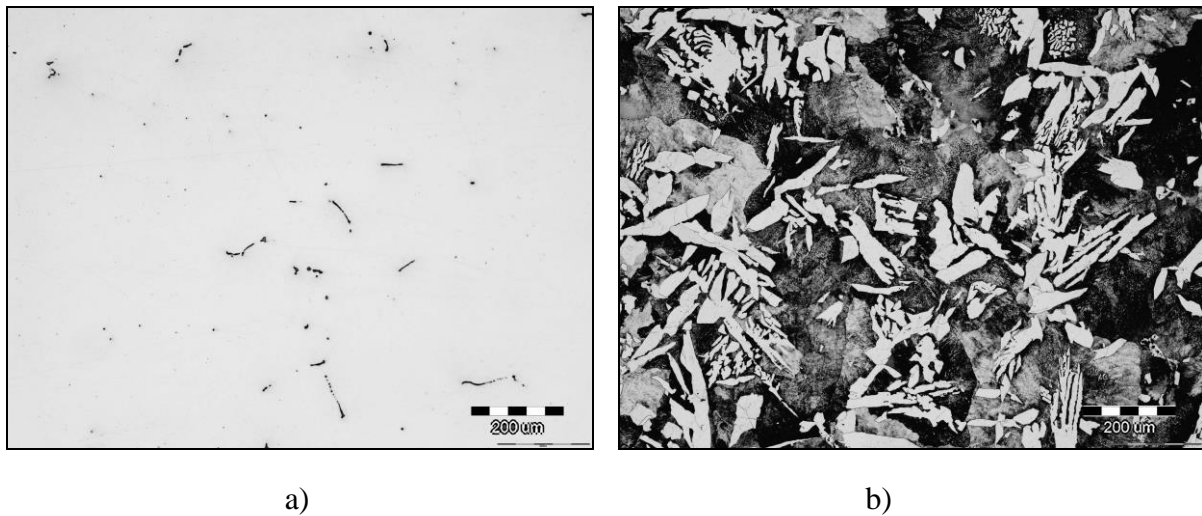
Na slici 2.24 može se vidjeti da analizirana okruglica ima usku zonu zamrznutih i štapićastih kristala te široku zonu istoosnih kristala. Ovako povoljna struktura kontinuirano lijevane okruglice upućuje na elektromagnetsko miješanje taline u kokili, pravilno podešene parametre lijevanja (brzina lijevanja, primarno i sekundarno hlađenje) te nisku temperaturu lijevanja. Osim toga, može se vidjeti da nema grubih nečistoća na poprečnom presjeku okruglice te da nema pukotina u rubnom, intermedijalnom i centralnom dijelu.

2.4.4 Analiza mikrostrukture kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda

Analiza mikrostrukture kontinuirano lijevanih čeličnih poluproizvoda najčešće se provodi na svjetlosnom metalografskom mikroskopu. Najprije se provodi priprema uzoraka koja se sastoji od brušenja brusnim papirima raznih gradacija (od grubljeg prema finijem) i poliranja (najčešće na filcu uz dodatak vodene otopine glinice (Al_2O_3)). Pripremljeni uzorci najprije se analiziraju u nenagrizenom stanju da bi se utvrdila prisutnost nemetalnih uključaka te prisutnost pukotina i poroznosti. Potom se uzorci nagrízaju, najčešće u 5 %-tnom nitalu ($\text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) radi analize metalne osnove.

Na slici 2.25 prikazan je primjer mikrostrukture kontinuirano lijevane okruglice u nenagrizenom i nagrizenom stanju. Može se vidjeti da su u mikrostrukтури prisutni nemetalni uključci. Da bi se dobilo više informacija o nemetalnim uključcima, tj. o prisutnim elementima u njima, provodi se analiza pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa s energijsko-disperzivnim spektrometrom. Metalna osnova analizirane okruglice sastoji se od Widmanstätten-ovog ferita (α_w) i perlita, što je vrlo čest slučaj kod uobičajenih nelegiranih čelika. Widmanstätten-ov ferit nastaje zbog velikih primarnih austenitnih zrna i povišene brzine hlađenja, odnosno skrućivanja. U tom slučaju po dostizanju A_{r3} temperature predeutektoidni ferit se izlučuje unutar grubih austenitnih zrna u obliku iglica ili pločica, a ne po granicama austenitnih zrna, kao što je to slučaj kod finih austenitnih zrna [35 - 37]. Potrebno je naglasiti da mikrostruktura metalne osnove kontinuirano lijevanih čeličnih

poluproizvoda može značajno varirati, što prije svega ovisi o kemijskom sastavu čelika, ali i intenzitetu hlađenja.



Slika 2.25. Mikrostruktura kontinuirano lijevane čelične okruglice: a) nenagrizenno stanje, b) nagrizenno stanje, nital (kemijski sastav čelika: 0,34 % C, 1,27 % Mn, 0,006 % P, 0,014 % S, 0,3 % Si, 0,21 % Cu, 0,1 % V, 0,02 % Mo, 0,022 % Al, 0,08 % Cr, 0,07 % Ni, 0,014 % Sn [16])

2.5 Razdjelnik

Razdjelnik predstavlja rezervoar taline preko kojeg se talina iz lonca distribuira prema kokili, odnosno kokilama ako uređaj ima više žila. Pored toga, omogućuje da se prazan lonac zamijeni punim bez prekida lijevanja, tj. omogućuje sekventno lijevanje. Sastoji se od čeličnog plašta i iznutra je obzidan vatrostalnim materijalom koji se predgrijava prije početka lijevanja.

Dugo vremena razdjelnik je smatran samo poveznicom između lonca i kokile (kokila) na uređaju za kontinuirano lijevanje. Međutim, u novije vrijeme puno pažnje upravo se posvećuje razdjelniku [38]. Dok je početno formiranje krute kore u kristalizatoru presudno za kvalitetu površine žile, a napredovanje rasta krute kore u kristalizatoru važno za sprječavanje prodora, za kvalitetu taline čelika koja iz razdjelnika dolazi u kokile vrlo je značajna kontrola njenih interakcija sa troskom, plinom i vatrostalnom oblogom razdjelnika.

Kontrolom procesa u razdjelniku može se smanjiti udio nemetalnih uključaka, odnosno poboljšati čistoća čelika u odnosu na kvalitetu koju on ima u loncu, te homogenizirati temperatura i kemijski sastav [38]. S druge strane, neodgovarajuća kontrola procesa u razdjelniku može rezultirati padom kvalitete čelika iz lonca. Dakle, čistoća čelika postignuta tijekom izrade i obrade čelika u loncu može se značajno smanjiti ako izostane kontrola procesa u razdjelniku. Ako se kvaliteta čelika koji dolazi iz lonca naruši u razdjelniku, mogućnost da se proizvede kvalitetan proizvod koji odgovara traženim zahtjevima u tom slučaju u potpunosti ovisi o povratu, tj. poboljšanju kvalitete (čistoće) čelika u kokili. Prema tome, kristalizator je posljednja mogućnost za povećanje čistoće čelika. Međutim, to je vrlo zahtjevan zadatak, jer se čelik kratko vrijeme zadržava u kristalizatoru. Zbog toga ne treba očekivati značajnije poboljšanje čistoće čelika u kokili. Obzirom da se čistoća čelika može poboljšati u razdjelniku i kokili, a ne samo u loncu, pored dobro poznatog

termina „metalurgija lonca“ danas se govori i o „metalurgiji razdjelnika“ i „metalurgiji kokile“.

Vrijeme zadržavanja taline u razdjelniku treba biti dovoljno dugo da se omogući isplivavanje reakcijskih produkata iz čelika i njihovo usvajanje u troski, tj. rastaljenom pokrovnom sredstvu (prahu) koje se nalazi na površini čelika u razdjelniku. Uključci, odnosno reakcijski produkti mogu potjecati od dezoksidacije, reoksidacije, izlučivanja i zahvaćanja čestica vatrostalnog materijala u talinu. Prema tome, radi se o endogenim i egzogenim uključcima. Predugo zadržavanje taline u razdjelniku također nije poželjno zbog prevelikog pada temperature. Razdjelnik treba biti tako konstruiran da se [38]:

- promovira isplivavanje uključaka putem što je moguće dužeg zadržavanja taline u razdjelniku,
- osigura usvajanje uključaka u troski koja pliva na površini čelika u razdjelniku,
- spriječe toplinski gubitci i promjene sastava taline,
- minimaliziraju tzv. mrtve zone (engl. *Dead Zones*), odnosno područja u razdjelniku u kojima nema toka taline ili je vrlo mala brzina toka taline,
- postigne što veće iskorištenje taline.

Povećanje produktivnosti uređaja za kontinuirano lijevanje putem povećanja brzine lijevanja zahtijeva primjenu velikih i dubokih razdjelnika. To povoljno utječe na čistoću čelika, jer se uključci iz čelika lakše izdvajaju u uskim i dubokim razdjelnicima. Prosječni kapacitet razdjelnika na jednožilnim uređajima za lijevanje slabova u SAD-u iznosi 42,5 t, dok se na uređajima s dvije žile koriste razdjelnici kapaciteta 47,9 t [38].

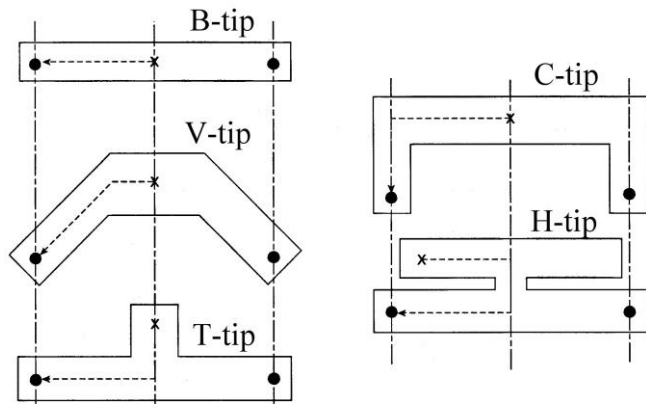
Pored povećanja vremena zadržavanja taline i poboljšanja isplivavanja uključaka, primjenom dubokih razdjelnika smanjuju se turbulencije, posebno u periodu izmjene lonaca tijekom sekventnog lijevanja. Da bi se u razdjelniku mogla povećati čistoća čelika potrebno je ispuniti sljedeće kriterije [38]:

- eliminirati izvore onečišćenja čelika, npr. erozija vatrostalnog materijala, reoksidacija, troska iz lonca, emulgiranje troske u razdjelniku,
- promovirati isplivavanje i izdvajanje uključaka iz taline primjenom komponenti koje mijenjaju tok taline u razdjelniku (engl. *Flow-Modifying Devices* - FMD) i filtara,
- strogo kontrolirati temperaturu i prijenos taline bez troske te optimirati dovod taline u kristalizator.

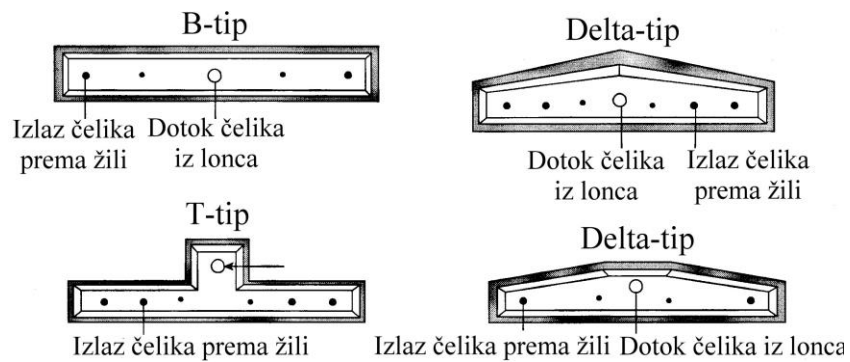
Da bi se povećala efikasnost metalurgije razdjelnika potrebno je obratiti pažnju da troska iz lonca ne dođe u razdjelnik. Zbog toga se suvremeni uređaji za kontinuirano lijevanje opremaju uređajima koji detektiraju trosku, što omogućuje pravovremeno zatvaranje lonca.

2.5.1 Konstrukcija razdjelnika

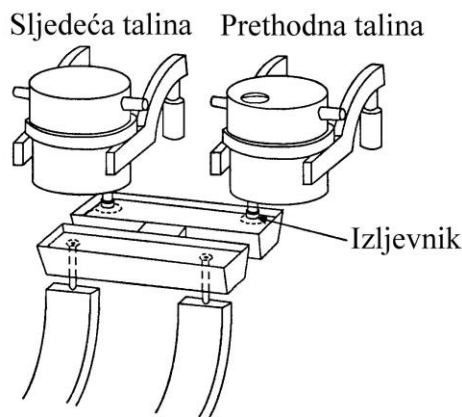
Uklanjanje uključaka, te homogenizacija temperature i sastava čelika u razdjelniku u velikoj mjeri ovisi o njegovoj konstrukciji. Na slikama 2.26 do 2.28 prikazani su horizontalni presjeci različitih oblika razdjelnika.



Slika 2.26. Razdjelnici na dvožilnim uređajima za kontinuirano lijevanje slabova [38]



Slika 2.27. Razdjelnici na višežilnim uređajima za kontinuirano lijevanje blumova i gredica [38]



Lijevanje	Obični razdjelnik	H-tip razdjelnika
Nivo čelika u razdjelniku		
Protok od lonca prema razdjelniku	Period izmjene lonca 	Period ispusta iz dva lonca

Slika 2.28. Konstrukcija i princip rada razdjelnika u obliku slova H na uređaju za kontinuirano lijevanje slabova [38]

Na jednožilnim i dvožilnim uređajima za kontinuirano lijevanje slabova najčešće se upotrebljava koritasti ili tzv. B-tip razdjelnika (slika 2.26). Mnogi uređaji za lijevanje blumova i gredica također upotrebljavaju koritasti tip razdjelnik (slika 2.27). Za razliku od B-tipa razdjelnika, V- tip razdjelnika ima veću uljevnu komoru, odnosno prostor gdje se ulijeva talina iz lonca u razdjelnik (slika 2.26). Osim toga, talina nakon ulijevanja ne ide direktno prema žilama te prelazi duži put do žila. C-tip razdjelnika (slika 2.16) je kombinacija B- i V-tipa razdjelnika.

T-tip razdjelnika najčešće se susreće na uređajima za lijevanje blumova i gredica (slika 2.27). Zbog određenih problema kod T-tipa razdjelnika, moderni uređaji za lijevanje blumova i gredica opremaju se delta-tipom razdjelnika (slika 2.27). Da bi se uskladio tok taline ka svim žilama, zadnja stranica takvih razdjelnika, u blizini mjesta gdje mlaz taline iz lonca udara u dno razdjelnika, može biti ravna ili u obliku slova V. U usporedbi s B-tipom razdjelnika, trapezoidni razdjelnik omogućuje lakši pristup kokilama i pruža veći novu zaštite za operatere i opremu. Međutim, postoji i nekoliko nedostataka u odnosu na B- tip razdjelnika, a to su: veći troškovi vatrostalne obloge, veća masa ostatka u razdjelniku nakon završetka lijevanja, veće dimenzije komponenti za promjenu toka taline u razdjelniku i veći toplinski gubitci.

H-tip razdjelnika u osnovi sastoji se od dva povezana koritasta razdjelnika (slike 2.26 i 2.27). Takva izvedba omogućuje da se talina istovremeno ispušta iz dva lonca u razdjelnik. To znači da se izmjena lonaca tijekom sekventnog lijevanja može provesti bez pada nivoa taline u razdjelniku, što je prisutno kod konvencionalnih izvedbi razdjelnika. Lijevanje se provodi pod (željenim) stacionarnim uvjetima, jer se ne pojavljuju turbulencije tijekom izmjene lonaca. Budući da nema varijacija nivoa taline u razdjelniku, smanjuju se toplinski gubitci.

Dugački i plitki razdjelnici efikasni su za uklanjanje uključaka, jer se smanjuje put koji uključci moraju prijeći do rastaljenog pokrovnog sredstva, odnosno troske koja pliva na površini taline u razdjelniku [38]. Međutim, plitki razdjelnici ne mogu u dovoljnoj mjeri raspršiti turbulencije koje nastaju pri ulijevanju taline iz lonca u razdjelnik. Pored toga, postoji velika vjerojatnost da dođe do vrtloženja troske na površini taline u razdjelniku i njenog uvlačenja u kristalizator.

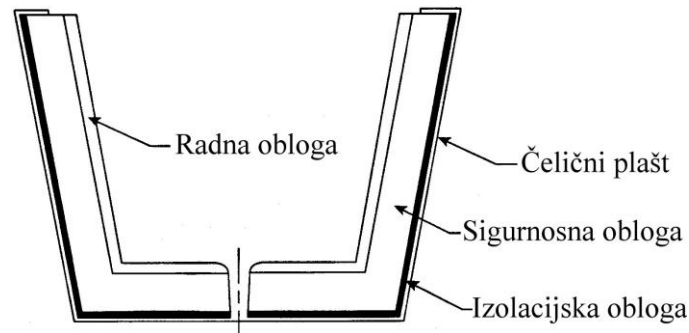
Nakon odabira odgovarajućeg oblika razdjelnika ovisno o primjeni, potrebno je odrediti čime sve treba opremiti razdjelnik i kako riješiti situacije koje potencijalno mogu dovesti do problema tijekom primjene razdjelnika. Uzimajući to u obzir, razdjelnik treba konstruirati tako da se osigura [38]:

- dovoljan volumen da bi se mogla premostiti izmjena lonaca,
- odgovarajuća dubina,
- jednolična raspodjela toka taline ka svim žilama,
- optimalno vrijeme zadržavanja taline radi uklanjanja uključaka,
- mirna površina taline,
- toplinska i kemijska izolacija, uključujući odgovarajući vatrostalni materijal i
- što manja masa ostatka taline u razdjelniku nakon završetka lijevanja.

2.5.2 Vatrostalna obloga razdjelnika

Često se u praksi nedovoljno pažnje posvećuje vatrostalnim materijalima. Međutim, ono imaju vrlo važnu ulogu u proizvodnji kvalitetnih čelika. Vatrostalna obloga razdjelnika utječe na efikasnost metalurgije razdjelnika. Ona bi trebala biti inertna i ne smije povećavati količinu egzogenih uključaka u čeliku.

Tipični vatrostalni obzid razdjelnika sastoji se tri sloja (slika 2.29). Radna obloga (engl. *Working Lining*) koja je direktnom kontaktu sa čelikom načinjena je od materijala s visokim udjelom MgO. Ona se mijenja nakon svake upotrebe razdjelnika, odnosno nakon završetka lijevanja pomoću njega. Debljina radne obloge, odnosno sloja vatrostalne mase koja se nanosi prskanjem kreće se od 40 do 50 mm [38]. Većina čeličana dodatno povećava debljinu tog sloja za 10 do 15 mm u području gdje se nalazi troska, odnosno rastaljeno pokrovno sredstvo u razdjelniku.



Slika 2.29. Vatrostalna obloga razdjelnika [38]

Vatrostalna masa koja se upotrebljava za radnu oblogu najčešće sadrži 80 do 85 % MgO i neposredno prije primjene miješa se s odgovarajućom količinom vode [38]. Nakon nanošenja provodi se sušenje da bi se uklonila slobodna voda. Radna obloga nanosi se špricanjem, tj. prskanjem ručno ili pomoću robota. Primjenom robota postižu se uštede na vatrostalnom materijalu i značajno poboljšava kvaliteta i konzistentnost obloge. Tijekom predgrijavanja vatrostalne obloge voda se u potpunosti uklanja i doseže se temperatura od ~ 1100 do 1200 °C. Karakteristično je za navedene vatrostalne mase i njihova veziva stvaranje tvrdog i nepropusnog površinskog sloja tijekom predgrijavanja i upotrebe razdjelnika, dok je materijal, odnosno radna obloga ispod tog površinskog sloja drobiva. Ako se primjene u pravilnim količinama, to omogućuje potpuno odvajanje radne obloge od sigurnosne obloge koja se nalazi ispod nje. Pretanka radna obloga rezultira sinteriranjem inače drobivog sloja, odnosno naljepljivanjem radne na sigurnosnu oblogu. To dovodi do oštećenja sigurnosne obloge tijekom uklanjanja skrutnutog čelika iz razdjelnika i smanjenja njenog radnog vijeka. Pored toga, penetracija čelika kroz pukotine u sloju radne obloge rezultira otkidanjem i/ili ubrzanim trošenjem sigurnosne obloge. Radna obloga obično izdrži 12 sati kontakta s tekućim čelikom, što je ekvivalentno 15 do 25 talina (to ovisi o veličini taline i mogućnostima talionice) [38].

Sigurnosna obloga (engl. *Backup Lining*), koja se često naziva trajnom ili stalnom oblogom, najčešće se izrađuje od viskoaluminatnog materijala i najdeblji je sloj unutar vatrostalne obloge razdjelnika. Tipična debljina sigurnosne obloge na zidovima razdjelnika iznosi 150 mm, a na dnu 200 mm [38]. Prosječni radni vijek sigurnosne obloge iznosi ~ 1000 talina. Sigurnosna obloga može biti monolitna ili načinjena od prethodno odlivenih segmenata te tiksotropnih materijala. Segmenti sigurnosne obloge koji se prije ugradnje lijevaju i suše obično se izrađuju od materijala koji sadrži 70 do 80 % Al₂O₃. U tu smjesu obično se dodaje armatura (igle od nehrđajućeg čelika) da bi se povećala čvrstoća. Monolitnu sigurnosnu oblogu, odnosno oblogu u jednom komadu, karakterizira ne postojanje spojeva. Formira se direktno u razdjelniku pomoću šablone nakon postavljanja izolacijske obloge. Prostor između šablone i izolacijske obloge popunjava se materijalom obloge. Šablona se nakon formiranja monolitne obloge vadi iz razdjelnika i provodi se sušenje i predgrijavanje obloge. Kao i kod ostalih keramika, u monolitnoj oblozi tijekom toplinskih ciklusa doći će do stvaranja pukotina

da bi se ublažila naprezanja. Međutim, nastala oštećenja mogu se lako popraviti tijekom izmjene radne obloge.

Tiksotropni materijali su noviji trend u području vatrostalnih materijala za razdjelnike. To se gel-sol-gel sustavi s malim dodatkom vode (< 5 %), a imaju znatno veću gustoću u odnosu na konvencionalne vatrostalne obloge. Formiraju se upotrebom šablone uz vibriranje u suhom stanju. Nastala oštećenja mogu se popraviti u toplom stanju s istim takvim materijalom, a takve obloge imaju dug radni vijek. Mogu se upotrijebiti bez nanošenja radne obloge zbog odlične čvrstoće u vrućem stanju, tj. čelik može biti u direktnom kontaktu s takvom oblogom.

Izolacijska obloga (engl. *Insulating Lining*) postavlja se između sigurnosne obloge i čeličnog plašta razdjelnika. Debljina tog sloja obično se kreće od 25 do 35 mm [38]. Osigurava toplinsku izolaciju i sprječava prekomjerno zagrijavanje čeličnog plašta. Izolacijska obloga mijenja se kad i sigurnosna obloga.

Kampanja radne obloge razdjelnika često je ograničena začepljenjem izljevnika u dnu razdjelnika ili istrošenošću vrha čepne motke. U tom slučaju ili se mora završiti lijevanje u sekvenci ili, što je češći slučaj, provesti **brza izmjena razdjelnika** (engl. *Tundish Fly*), što omogućuje nastavak lijevanja u sekvenci. Brza izmjena razdjelnika provodi se tako da se zatvori lonac i ukloni izljevnik kojim se talina iz lonca transportira do razdjelnika te brzina lijevanja smanji na vrlo nisku vrijednost, a potom istrošen razdjelnik makne iznad kokila i na njegovo mjesto postavi novi. Obično za to postoje dvojica transportna kolica s razdjelnicima koja se kreću po tračnicama. Jedna se nalaze lijevo, a druga desno od kokila. Jedna transportna kolica s razdjelnikom su u funkciji, odnosno preko tog razdjelnika se provodi lijevanje, dok se na drugim transportnim kolicima nalazi novi pripremljen i predgrijan razdjelnik. Osim takvog načina, brza izmjena razdjelnika može se provesti primjenom zakretnog tornja koji radi na istom principu kao zakretni toranj za brzu izmjenu lonaca. Nakon zamjene razdjelnika postavlja se izljevnik na lonac, a potom se otvara lonac i nastavlja lijevanje. Na taj način broj talina koji se može odliti u sekvenci ovisi samo o brzini izrade taline i sposobnosti uređaja za lijevanje da održi kontinuiranost. Sve je to omogućilo da se na jednom jednožilnom uređaju za kontinuirano lijevanje slabova u SAD-u uspješno odlije 1851 talina u sekvenci, dok je na dvožilnom uređaju u sekvenci odliveno 1317 talina [38]!

Istrošen razdjelnik, odnosno razdjelnik koji je uklonjen s uređaja za lijevanje, prebacuje se u područje unutar čeličane gdje se provodi popravak razdjelnika. Prije popravka vatrostalne obloge, čelik koji je ostao u razdjelniku mora se skrutnuti. Zbog toga se razdjelnik hladi 8 do 12 h [38]. Potom se skrutnuti čelik vadi iz razdjelnika. Radna obloga ukloni se zajedno sa skrutnutim čelikom, jer je ispod tvrdog površinskog sloja drobiva. Nakon toga razdjelnik se ponovo hladi i popravljaju se eventualna oštećenja na sigurnosnoj oblozi. Sljedeća faza je formiranje radne obloge, te ugradnja komponenti za promjenu toka taline, izljevnika i čepnih motki. Pored toga, kontrolira se i popravljiva vatrostalna obloga na poklopcima koji se postavljaju na razdjelnik da se smanje toplinski gubici tekućeg čelika.

Osim prethodno navedene uobičajene konvencionalne procedure za rad s razdjelnicima, pojedine čeličane ne hlade istrošene razdjelnike do sobne temperature prije popravka, već ih nastoje vratiti u proces dok su još uvijek u vrućem stanju. Takav pristup pogodan je za čeličane koje lijevaju mali broj talina u sekvenci, npr. 2 ili 3 taline, zbog nedovoljno brze izrade taline i/ili velikog broja značajnih promjena kemijskog sastava čelika koji se lijevaju. U tom slučaju se odmah nakon uklanjanja razdjelnika iz njega istresa ostatak čelika i troska dok su još uvijek u tekućem stanju. Potom se postavlja novi izljevnik u pod razdjelnika i novi uranjajući izljevnik te prema potrebi provodi popravak vatrostalne obloge prskanjem. Nakon toga razdjelnik se vraća na uređaj za lijevanje i spreman je primiti prvu talinu iz nove sekvence. Pojedine čeličane su na ovaj način uspjele jedan razdjelnik upotrijebiti za lijevanje više od 500 talina. Navedena praksa omogućuje znatno bolje

iskorištenje vatrostralne obloge razdjelnika. Troškovi vatrostralnog materijala su za ~ 70 % manji nego kod prethodno opisanog konvencionalnog rada s razdjelnicima.

Jednako tako je važno kontrolirati kemijske spojeve u vatrostralnoj oblozi koji se mogu reducirati, kao što je SiO_2 i alkalijski oksidi. Ako se ne kontroliraju, mogu doprinijeti stvaranju Al_2O_3 uključaka, jer aluminij otopljen u čeliku reagira s tim oksidima iz vatrostralne obloge razdjelnika.

Noviji trend na polju vatrostralnih materijala za razdjelnik je upotreba reaktivnih radnih obloga na bazi CaO , čime se iniciraju reakcije između taline (tj. uključaka u talini) i radne obloge razdjelnika da bi se poboljšala čistoća čelika te smanjila količina spojeva koji vode do začepjenja izljevnika. Takav reaktivni radni sloj obloge omogućuje usvajanje i pretvorbu krutih Al_2O_3 uključaka iz taline u tekuće kalcijeve aluminate koji neće dovesti do začepjenja izljevnika ili rezultira stvaranjem krutih čestica koje prijanjaju uz radnu oblogu razdjelnika. Ako se upotrebljavaju reaktivne radne obloge, potrebno je ispod tog sloja nanijeti sloj vatrostralnog materijala s visokim udjelom MgO da bi se spriječila reakcija između CaO i Al_2O_3 iz sigurnosne obloge. Kombinacijom reaktivne radne obloge i bazičnog pokrovnog sredstva u razdjelniku značajno se poboljšava čistoća čelika. Koncept se sastoji u tome da se veliki uključci kreću prema gore, odnosno isplivavaju iz taline i bivaju usvojeni u bazičnoj troski (rastaljenom pokrovnom sredstvu), dok se mikro uključci međusobno povezuju i reagiraju s reaktivnom radnom oblogom. Reaktivne radne obloge relativno se sporo usvajaju u praksi zbog raširene upotrebe izolacijskih pokrovnih sredstava u razdjelniku na bazi SiO_2 , koji bi snažno reagirali s reaktivnom radnom oblogom.

2.5.3 Detekcija troske iz lonca

Troska iz lonca ne smije doći u razdjelnik. S približavanjem završetka izlivanja taline čelika iz lonca, iznad izljevnika u podu lonca može nastati vrtlog, što može rezultirati zahvaćanjem troske koja potom odlazi u razdjelnik. Miješanje troske iz lonca s čelikom može onečistiti čelik u razdjelniku i uzrokovati povećanje udjela uključaka u lijevanom poluproizvodu. Zbog toga treba primijeniti odgovarajuće metode za detekciju troske iz lonca.

Vizualno detektiranje troske iz lonca u velikoj mjeri ovisi o iskustvu operatora. Zbog toga se ne smatra pouzdanom metodom za detekciju troske.

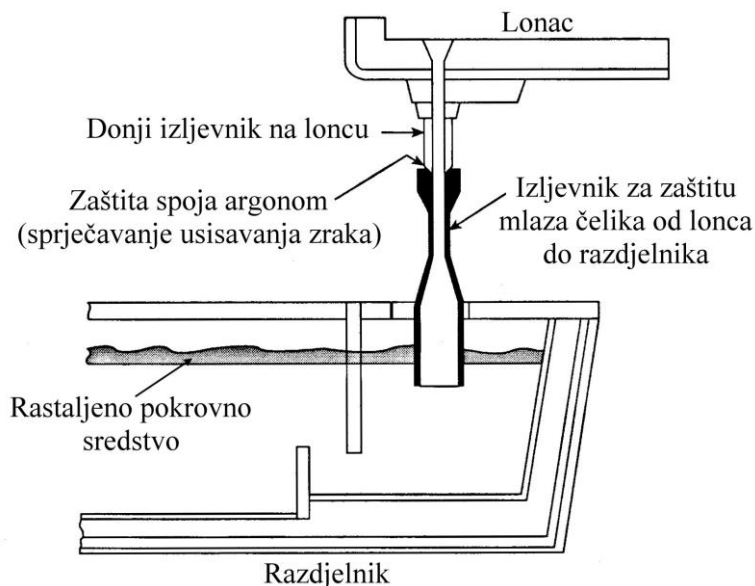
Elektromagnetska metoda je najčešće upotrebljavana metoda za detekciju troske iz lonca [39]. Odašiljač i prijemnik u obliku svitaka postavljaju se oko izljevnika na dnu lonca. U mlazu taline koji teče kroz izljevnik u dnu loncu inducira se elektromagnetsko polje i mjere se rezultirajuće vrtložne struje. Budući da troska ima znatno manju električnu vodljivost od tekućeg čelika, vrtložne struje inducirane u troski su manje od onih induciranih u tekućem čeliku. Prema tome, kad kroz izljevnik u dnu lonca umjesto čelika počne teći mješavina čelika i troske izlazni signal se naglo mijenja, uključuje se alarm i zatvara klizni zatvarač.

2.5.4 Zaštita mlaza čelika od lonca do razdjelnika

Zaštita mlaza čelika od lonca do razdjelnika je apsolutno nužna za lijevanja svih aluminijem dezoksidiranih ugljičnih i specijalnih čelika radi sprječavanja reoksidacije, tj. vezanja kisika iz atmosfere. Ostvaruje se postavljanjem odgovarajućeg izljevnika kružnog poprečnog presjeka na donji izljevnik na loncu (koji se nalazi ispod kliznog zatvarača), a drugi kraj izljevnika je uronjen u talinu u razdjelniku. Tijekom reoksidacije prvo nastaju

veliki tekući mangan-silicij-aluminati koji su termodinamički nestabilni. Konačni produkt, nakon redukcije aluminijem otopljenim u čeliku, je globularni Al_2O_3 uključak. Usisavanje zraka na spoju navedenih izljevnik najčešće se sprječava postavljanjem brtve na spoj i strujanjem inertnog plina (argona) oko spoja. Osim te izvedbe, usisavanje zraka može se spriječiti injektiranjem inertnog plina u izljevnik. Izljevnic kroz koje se talina transportira od lonca do razdjelnika danas se uglavnom izrađuju od aluminatno-grafitnog vatrostalnog materijala. Takav materijal ima dobru otpornost na toplinske šokove te djelovanje metala i troske. Otpornost na oksidaciju postiže se primjenom odgovarajućih prevlaka na unutarnjim i vanjskim stjenkama izljevnik. Još veću otpornost imaju izljevnic izrađeni od cirkonskog vatrostalnog materijala. Pravilnom zaštitom čelika od lonca do razdjelnika usvajanje dušika može se biti vrlo nisko, svega 2 ppm [38].

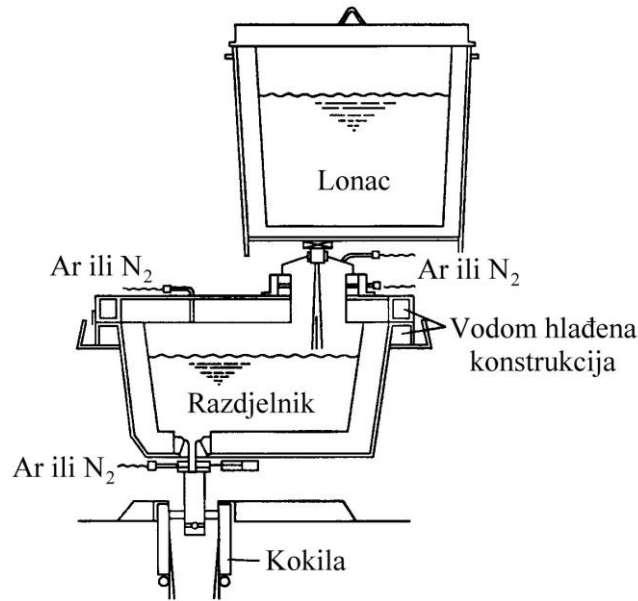
Izljevnik kroz koji se talina ulijeva iz lonca u razdjelnik mora imati veći promjer na dnu nego na vrhu da bi se olakšalo izlijevanje taline iz lonca. Zbog toga se primjenjuje zvonasti tip izljevnik (slika 2.30) i izljevnik čiji se promjer povećava prema dnu (obično je promjer izljevnik na dnu 1,25 puta veći od promjera izljevnik na vrhu) [38].



Slika 2.30. Zvonasti tip izljevnik kroz koji se talina ulijeva iz lonca u razdjelnik [38]

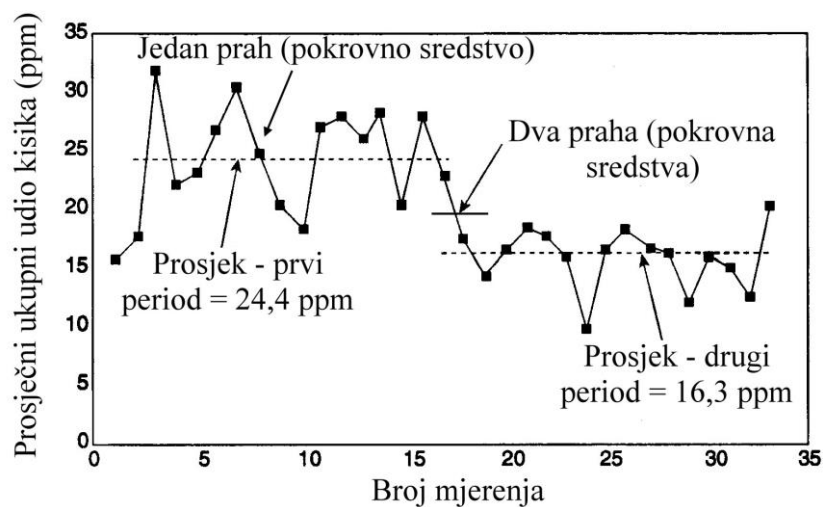
2.5.5 Zaštita taline čelika u razdjelniku

Gornja površina čelika u razdjelniku mora se zaštititi od atmosfere da bi se spriječila reoksidacija. Na većini uređaja za kontinuirano lijevanje to je ostvareno dodatkom odgovarajućeg pokrovnog sredstva (tzv. praha). Pokrovno sredstvo tali se u kontaktu s čelikom i nastaje odgovarajuća troska koja štiti čelik od reoksidacije. Pored sprječavanja reoksidacije, formirana troska na površini taline u razdjelniku apsorbira nemetalne uključke koji isplivavaju iz taline te djeluje kao toplinski i kemijski izolator. Neki uređaji za lijevanje opremljeni su razdjelnicima s poklopcima koji potpuno brtve tako da se iznad taline može održavati inertna plinska atmosfera (slika 2.31). U tom slučaju nije potreban dodatak pokrovnog praha u razdjelnik, a ulaz troske iz lonca u razdjelnik može se spriječiti zatvaranjem lonca prije nego se pojavi troska, tako da mala količina čelika ostane u loncu ili primjenom sustava za detektiranje troske. Takva rješenja primjenjuju se za lijevanje čelika koji moraju imati vrlo veliku čistoću, kao što su npr. čelici za izradu ležajeva.



Slika 2.31. Primjer konstrukcije razdjelnika kojom se sprječava reoksidacija čelika tijekom kontinuiranog lijevanja bez primjene pokrovnog praha [19]

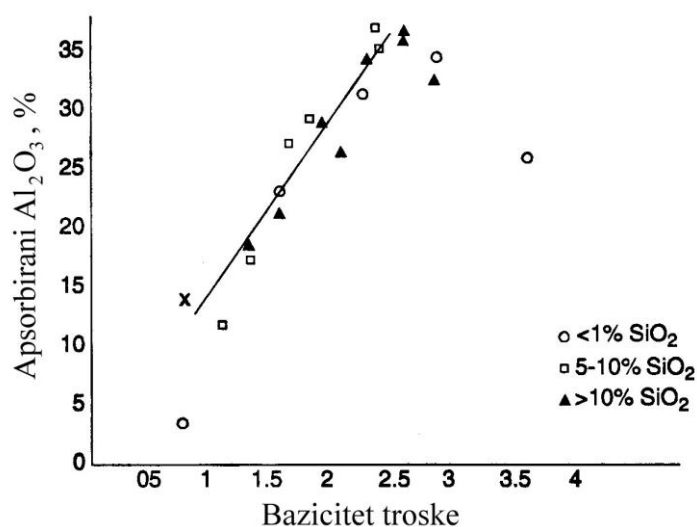
Pokrovna sredstva koja se dodaju u razdjelnik tale se u kontaktu sa čelikom i formiraju odgovarajuću trosku. Ona mogu biti višekomponentne kemijske mješavine, kao što su bazična pokrovna sredstva, ili jednostavna kisela pokrovna sredstva, kao što je pepeo spaljenih rižinih ljuski ili dijatomejska zemlja, koji se zapravo sastoje od SiO₂ [38]. Kod bazičnih pokrovnih sredstava omjer CaO/SiO₂ (ili V-omjer) je veći od 2. Odabir pokrovnog sredstva za razdjelnik ovisi o željenom stupnju rafinacije, odnosno pročišćavanja taline i opravdanosti troškova obzirom na povećanje kvalitete čelika. Kisela pokrovna sredstva sadrže nekoliko postotaka ugljika zbog čega su odlični izolatori. Međutim, malo doprinose povećanju čistoće čelika. Bazična pokrovna sredstva jako dobro apsorbiraju Al₂O₃ uključke. Međutim, jako su loši izolatori i skloni su stvaranju kore koja puca i na taj način omogućuje vezanje kisika iz atmosfere. Zbog toga pojedine čeličane koriste obje vrste pokrovnih sredstava. Prvo se u razdjelnik dodaje pokrovno sredstvo koji efikasno apsorbira uključke, a potom se periodično dodaje pokrovno sredstvo koje ima odlična izolatorska svojstva. Rezultati takve prakse mogu se vidjeti na slici 2.32.



Slika 2.32. Utjecaj pokrovnog sredstva u razdjelniku na ukupni udio kisika u talini [38]

Na slici 2.32 može se vidjeti da se kontaktom bazične troske s talinom povećava čistoća čelika, koja je u prikazanom primjeru određena na osnovi mjerenja ukupnog udjela kisika u čeliku. Međutim, može se zaključiti da je kod prakse s dva pokrovna sredstva u razdjelniku (bazičnim i kiselim) teško ponovo dodati (bazično) pokrovno sredstvo koje dobro apsorbira uključke, ako je ono pokriveno s drugim (kiselim) pokrovnim sredstvom. Zbog toga dolazi do miješanja pokrovnih sredstava, što rezultira kontinuiranim smanjenjem baziciteta troske koja apsorbira uključke.

Očito je da sastav pokrovnog sredstva koje se upotrebljava u razdjelniku mora odgovarati njegovoj namjeni. Ako se npr. na razdjelnik ne postave poklopci, pokrovno sredstvo koji se dodaje mora biti jako dobar izolator da se smanji pad temperature taline. Međutim, takva sredstva često vrlo loše apsorbiraju uključke iz taline. Ako je primarna funkcija pokrovnog sredstva apsorpcija uključaka iz taline, tada je važno kontrolirati sastav nastale troske, odnosno udio oksida koji se mogu reducirati, uključujući SiO_2 (slika 2.33).



Slika 2.33. Utjecaj baziciteta troske ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) nastale taljenjem pokrovnog sredstva u razdjelniku na apsorpciju Al_2O_3 uključaka iz čelika [38]

Na slici 2.33 može se vidjeti da je upotrijebljen modificirani V-omjer ($\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$) da bi se uzelo u obzir amfoterno ponašanje Al_2O_3 , što znači da Al_2O_3 djeluje kao kiselina u baznom okruženju i obrnuto. Očito je da se apsorpcija Al_2O_3 uključaka iz taline povećava s porastom baziciteta troske i smanjenjem udjela SiO_2 . Isto tako može se vidjeti da bazicitet troske ima daleko veći utjecaj na apsorpciju Al_2O_3 uključaka od početnog udjela SiO_2 .

Efikasnost upotrijebljenog pokrovnog sredstva u razdjelniku može se odrediti pomoću nekoliko metoda [38]. Najčešće upotrebljavane tehnike obuhvaćaju analizu oksida u troski nastaloj taljenjem pokrovnog sredstva tijekom cijelog vremena lijevanja, odnosno primjene razdjelnika i određivanje promjena udjela Al_2O_3 , V-omjera te udjela oksida koji se reduciraju. Za te metode vrlo je važno da se uzorci uvijek uzimaju na istom mjestu. Osim toga, pažnju treba posvetiti interpretaciji dobivenih podataka, jer kontaminacija troskom iz lonca značajno utječe na rezultate.

Efikasnost upotrijebljenog pokrovnog sredstva u razdjelniku može se odrediti i na osnovi gubitka legirnih elemenata iz taline, kao što su aluminij ili titan, koji su povezani sa čistoćom čelika. Gubitak legirnog elementa predstavlja smanjenje njegovog udjela u talini od zadnje analize kemijskog sastava taline u loncu do analize kemijskog sastava taline u razdjelniku. Pogodno bazično pokrovno sredstvo smanjuje gubitak legirnih elemenata, dok

kiselo sredstvo doprinosi gubitku aluminijskog zbog reakcija između SiO_2 i otopljenog aluminijskog u talini. Pojedine čeličane upotrebljavaju obrnutu metodu od prethodno navedene, odnosno mjere povećanje udjela otopljenog silicija zbog reakcija između pokrovnog sredstva i taline u razdjelniku.

Potpuna pokrivenost taline u razdjelniku je najznačajniji faktor za smanjenje toplinskih gubitaka. Osim toga, na taj način se izbjegava kontakt taline s atmosferom i značajno smanjuje reoksidacija, odnosno gubitak legiranih elemenata.

Noviji trend za smanjenje gubitka legiranih elemenata, odnosno reoksidacije u početnoj fazi punjenja praznog razdjelnika talinom predstavlja ispiranje razdjelnika argonom da bi se uklonio zrak. To zahtijeva upotrebu poklopaca na razdjelniku i sprječavanje ulaženja zraka u razdjelnik. Poboľšanja na tom području usmjerena su isključivo na poboljšanje kvalitete poluproizvoda odlivenih od prve taline iz razdjelnika. Navedena tehnika uglavnom se primjenjuje na uređajima za lijevanje slabova.

2.5.6 Kontrola toka taline iz razdjelnika prema kokili

Tok taline iz razdjelnika prema kokili može se kontrolirati na nekoliko načina [40]:

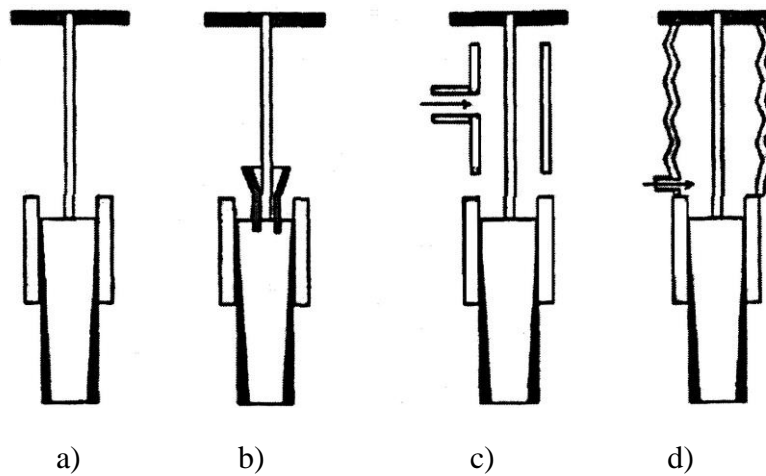
- pomoću otvora odgovarajućeg promjera u podu razdjelnika (engl. *metering nozzle*),
- pomoću čepne motke (engl. *stopper rod*) ili
- pomoću kliznog zatvarača (engl. *slide gate*).

Promjenom keramičkih zaštitnih izljevnikâ (tj. uranjajućih izljevnikâ) između razdjelnika i kokile izbjegava se reoksidacija čelika u tom području. U tim slučajevima tok taline iz razdjelnika ka kokili provodi se pomoću čepne motke ili kliznog zatvarača. Na uređajima za lijevanje slabova kontrola toka taline iz razdjelnika ka kokili (kokilama) provodi se pomoću čepne motke ili kliznog zatvarača. Prema tome, za svaku žilu potrebna je jedna čepna motka ili klizni zatvarač. Uređaji za lijevanje poluproizvoda manjih poprečnih presjeka uglavnom upotrebljavaju čepne motke, premda se ponekad u specijalnim aplikacijama koristi kombinacija čepne motke i kliznog zatvarača, poznata pod nazivom PCV (engl. *Precision Control Valve*). Ta kombinacija značajno reducira stvaranje vrtloga. Za lijevanje gredica od čelika niže kvalitete, gdje se u određenoj mjeri tolerira zahvaćanje zraka, ne primjenjuju se uranjajućii izljevnikii. U tom slučaju tok taline od razdjelnika do kokile ovisi samo o promjeru otvora u izljevniku koji se nalazi u podu razdjelnika i visini taline u razdjelniku.

Źeljeni protok taline od razdjelnika do kokile najjednostavnije se može postićii *odgovarajućom veličinom otvora u podu razdjelnika*. Međutim, takav pristup ima nekoliko ozbiljnih nedostataka. Velik nedostatak tog načina su varijacije protoka taline zbog varijacija nivoa taline u razdjelniku. Varijacii protoka taline moraju se kompenzirati promjenom brzine lijevanja da bi se održao odgovarajućii nivo taline u kokili. Osim toga, stanje mlaza taline koji izlazi iz razdjelnika u velikoj mjeri ovisi o toku taline u razdjelniku te nepravilnostima oblika otvora, kao što nakupine oksida ili razni utori i zarezi.

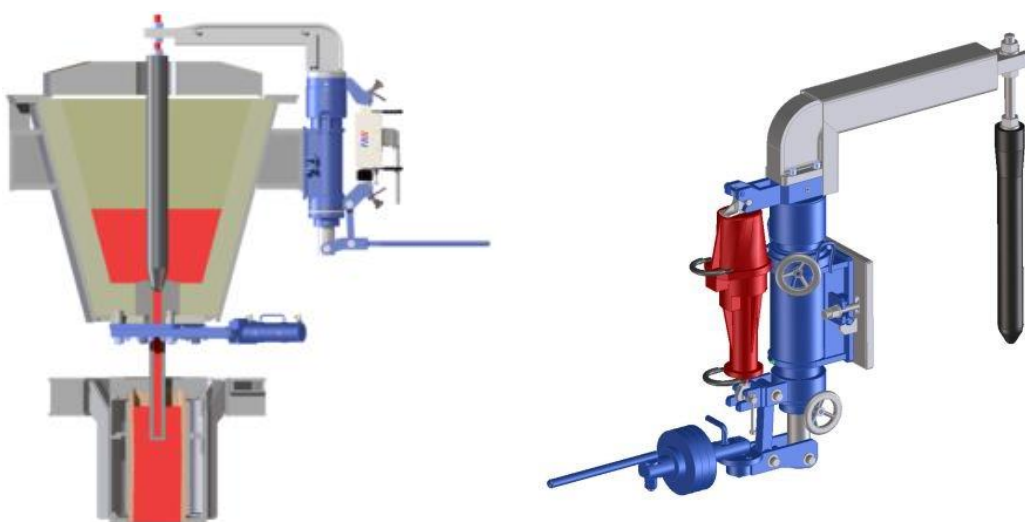
Stanje mlaza taline važno je za lijevanje bez primjene uranjajućeg izljevnikâ jer direktno utječe na kvalitetu lijevanog poluproizvoda. Potrebno je izbjeći stvaranje grubog neravnog i turbulentnog mlaza, jer njegov nepravilan oblik omogućuje veće zahvaćanje zraka, što rezultira većim brojem i krupnijim oksidnim uključcima. Osim toga, takav mlaz taline stvara fluktuacii nivoa taline u kokili na mjestu udara o površinu taline, što rezultira

nejednoličnim skrućivanjem, površinskim greškama, pa čak i prodorom. Uzak i ravan mlaz zahvaća manje zraka i stvara manje poremećaja u području meniskusa obzirom da prodire dublje u talinu u kokili. Zahvaćanje zraka može se smanjiti, ali ne i izbjeći, ako se mlaz zaštiti u određenoj mjeri inertnim plinom (slika 2.34).



Slika 2.34. Lijevanje bez primjene uranjajućeg izljevnik: a) otvoreni mlaz bez ikakve zaštite rezultira značajnim zahvaćanjem zraka, b) postavljanjem lijevka na ulazu mlaza taline u kokilu usmjerava se mlaz i omogućuje primjena livnog praha, što smanjuju turbulencije i oksidaciju na površini taline, c) postavljanje zaštitnog cilindra oko dijela mlaza i uvođenje argona, d) primjena zaštite u obliku mijeha uz uvođenje argona [40]

Čepna motka nalazi se iznad otvora (izljevnik) u dnu razdjelnika i okružena je talinom (slike 2.5 i 2.35). Ima cilindričan oblik, odnosno kružni poprečni presjek. Dno čepne motke je zaokruženo (u obliku kupole). Vertikalnim pomicanjem čepne motke pomoću hidrauličkog ili elektro-mehaničkog uređaja koji se nalazi na vanjskoj bočnoj stranici razdjelnika mijenja se veličina otvora između zaobljenog vrha čepne motke i izljevnik u podu razdjelnika i na taj način kontrolira tok taline ka kokili. Otvor u izljevniku koji je ugrađen u pod razdjelnika također je kružnog poprečnog presjeka. Uređaj za vertikalno pomicanje čepne motke obično sadrži i dio koji omogućuje ručnu kontrolu rada čepne motke ako za to bude potrebe.

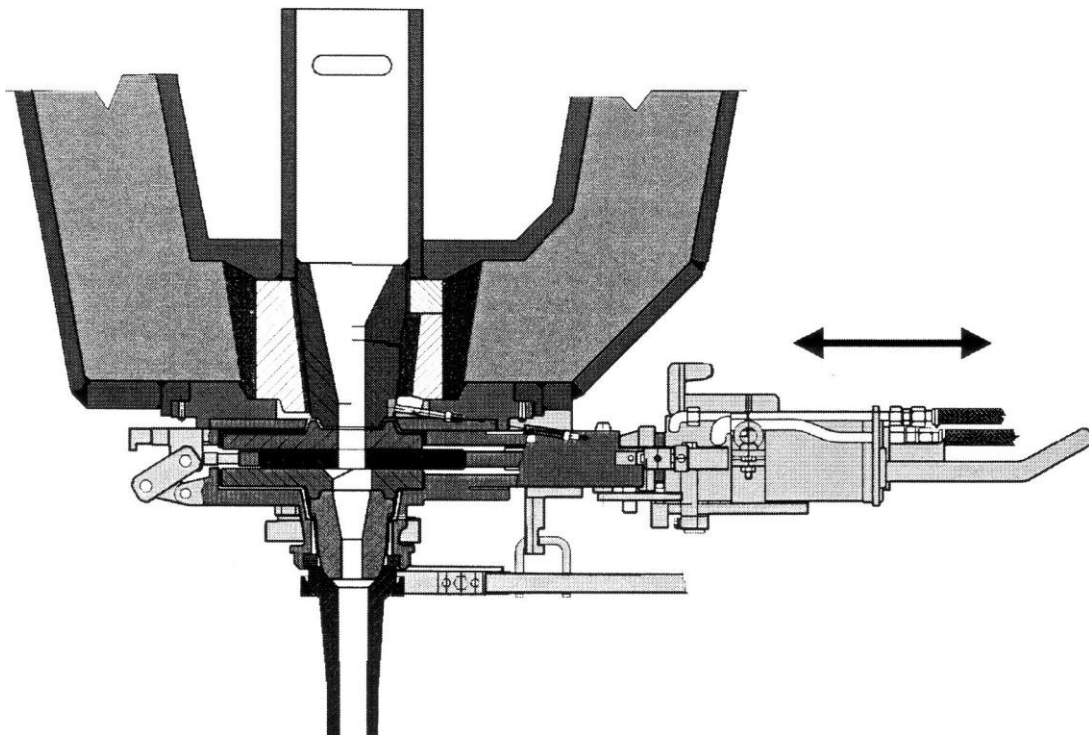


Slika 2.35. Čepna motka i uređaj za podizanje i spužtanje čepne motke [41, 42]

Čepne motke uglavnom su izrađene od vatrostalnog materijala baziranog na Al_2O_3 i grafitu (Al_2O_3 vatrostalni materijal uz dodatak ugljika). Osim toga koristi se i keramički materijal SiAlON, koji ima odličnu otpornost na habanje.

Tijekom istjecanja čelika kroz izljevnik u dnu razdjelnika prema kokili, ispod vrha čepne motke stvara se negativni tlak. To zahtijeva uvođenje inertnog plina (argona) kroz izljevnik u podu razdjelnika ili čepnu motku da bi se izbjeglo usisavanje zraka. Tlak argona ne smije biti prevelik jer u tom slučaju mjehuri argona duboko prodiru u talinu u kokili, što može rezultirati greškama u površinskom sloju lijevanih poluproizvoda.

Klizni zatvarač za kontrolu toka taline iz razdjelnika u kokilu sastoji se od tri klizne ploče i postavljen je na vanjsku stranu poda razdjelnika, tj. između razdjelnika i kokile (slika 2.36). Princip rada je sličan kao kod kliznog zatvarača na loncu, samo što ima tri umjesto dvije klizne ploče. Srednja ploča se pomiče pomoću hidrauličkog cilindra, a gornja i donja ploča su fiksne. Donja fiksna ploča omogućuje da se uranjajući izljevnik ne pomiče tijekom pokretanja srednje klizne ploče, odnosno otvaranja ili zatvaranja kliznog zatvarača. Tok taline ka kokili kontrolira se iznosom preklapanja kružnih otvora na pločama (na svakoj ploči postoji jedan kružni otvor). Svi spojevi su zaštićeni argonom da ne dođe do usisavanja zraka.



Slika 2.36. Klizni zatvarač na razdjelniku [20]

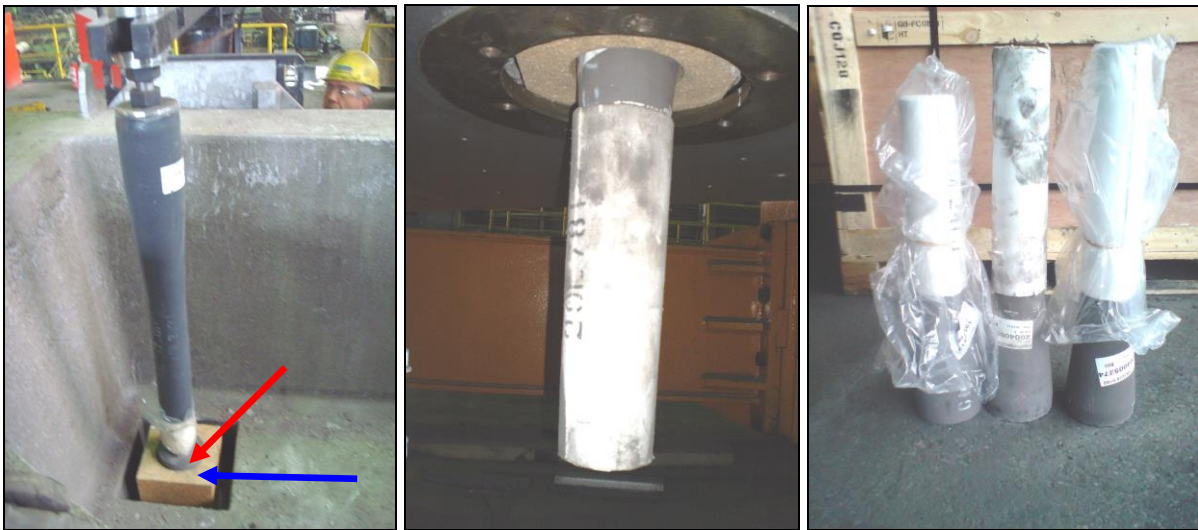
Protok taline kroz klizni zatvarač je veći što se otvori na pločama više poklapaju i što je veća dubina taline u razdjelniku. Osim toga, protok taline kroz klizni zatvarač ovisi o promjeru otvora na pločama te stupnju začepljenju otvora nakupinama i istrošenosti.

Čepne motke ekonomski su prihvatljivije od kliznih zatvarača. Međutim, tok taline iz razdjelnika prema kokili može se preciznije kontrolirati primjenom kliznog zatvarača.

Danas se rad čepnih motki i kliznih zatvarača uglavnom automatski kontrolira tako da se održava konstantan nivo čelika u kristalizatoru. Sa svakom promjenom brzine lijevanja ili npr. „on-line“ promjenom veličine (tj. širine) slaba automatski se kontrolira protok taline ka kokili putem kontrole rada čepne motke, odnosno kliznog zatvarača.

2.5.7 Izljevnici u podu razdjelnika i uranjajući izljevnici

Postavljanje izljevnika u pod razdjelnika kroz koji talina istječe također ima važan utjecaj na tijek lijevanja. Već odklon od vertikale od samo 2° povećava začepljenost izljevnika tijekom lijevanja. Izljevnik koji je ugrađen u dno razdjelnika uz odstupanje od 10° u odnosu na vertikalu značajno se brže začepe od vertikalno postavljenog izljevnika. Budući da se izljevnik postavlja u odgovarajuće ležište (tzv. školjku) u podu razdjelnika (slika 2.37a), treba ostvariti pravilno postavljanje i dobro brtvljenje da bi se spriječilo usisavanje zraka.



a)

b)

c)

Slika 2.37. a) čepna motka, školjka (označena plavom strelicom) i izljevnik u podu razdjelnika (označen crvenom strelicom), b) ugrađen izljevnik u podu razdjelnika zajedno s uranjajućim izljevnikom, c) jednodijelni izljevnik (izljevnik u podu razdjelnika + uranjajući izljevnik)

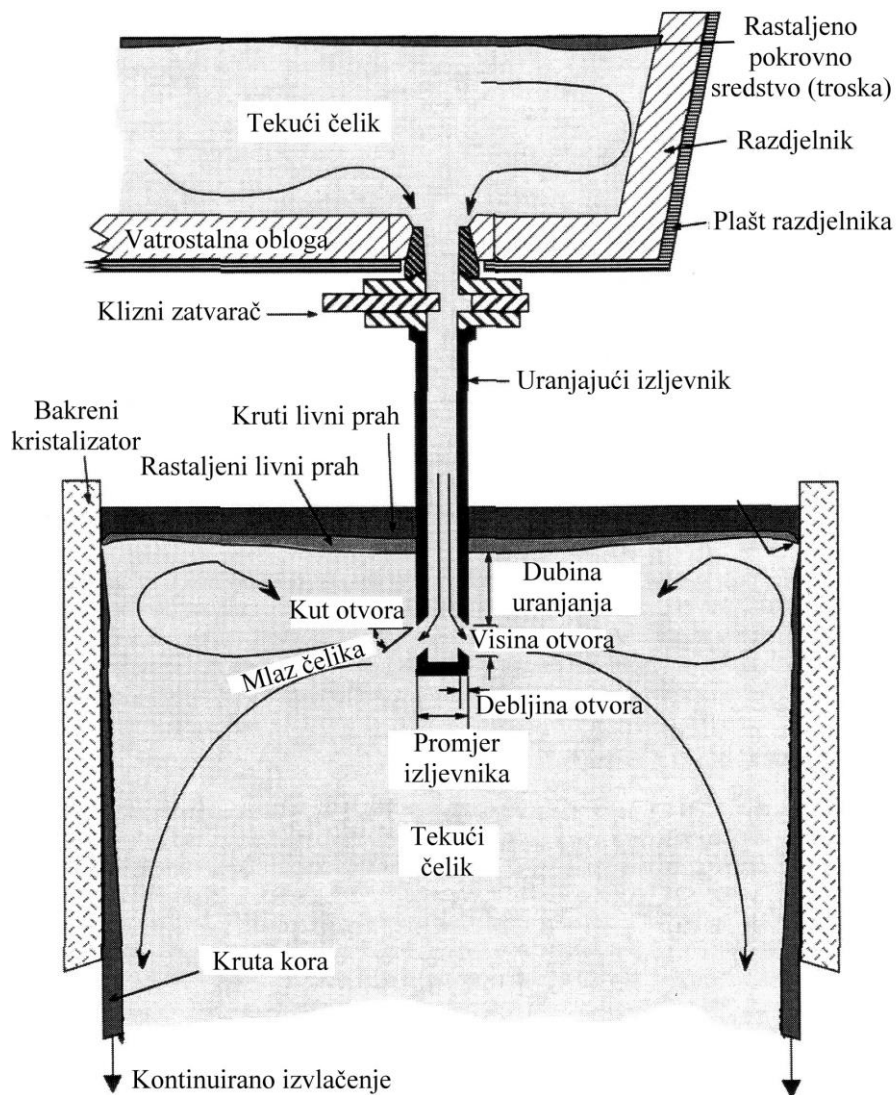
Da bi se izbjegla reoksidacija taline koja izlazi iz razdjelnika te postigla viša kvaliteta čelika, između razdjelnika i kokile postavlja se keramički izljevnik kroz koji talina prolazi (slike 2.37b i c). Taj izljevnik ima kružni poprečni presjek, a promjer ovisi o vrsti i veličini poluproizvoda koji se lijeva te brzini lijevanja. Jedan kraj izljevnika povezan je s izljevnikom u podu razdjelnika, a drugi kraj je uronjen u talinu u kokili, zbog čega se zove uranjajući izljevnik (engl. *Submerged Entry Nozzle – SEN*).

Osim što sprječava reoksidaciju, uranjajući izljevnik značajno utječe na tok taline u kokili, koji u velikoj mjeri kontrolira turbulencije na površini taline u kokili i s tim povezane greške. O utjecaju konstrukcije uranjajućeg izljevnika na tok taline u kokili detaljnije će govoriti nešto kasnije.

Uranjajući izljevnici za lijevanje slabova u većini slučajeva su zatvoreni na dnu, a otvori kroz koje talina izlazi u kokilu nalaze se na bočnim stranicama izljevnika pri dnu (slika 2.38) i usmjereni su prema bočnim (užim) stranicama slaba (slika 2.39). Osim takve izvedbe, za lijevanje slabova upotrebljavaju se i uranjajući izljevnici koji se pri dnu račvaju na dva dijela (engl. *Bifurcated Nozzle*). Kod uranjajućih izljevnika za lijevanje slabova značajnu ulogu ima unutarnji promjer, broj, visina i širina bočnih otvora, zatim kut bočnih otvora u stjenci izljevnika i debljina stjenke izljevnika (a time i debljina otvora). Za lijevanje blumova kvadratnog i kružnog poprečnog presjeka upotrebljavaju se uranjajući izljevnici koji su na dnu otvoreni, bez otvora na bočnim stranicama (slike 2.37b i c).



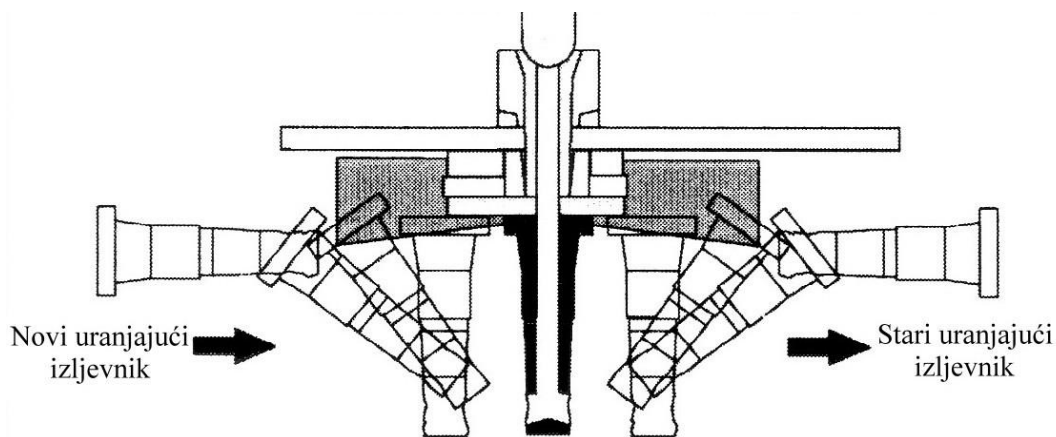
Slika 2.38. Uranjajući izljevnik za lijevanje slabova [43]



Slika 2.39. Shematski prikaz procesa kontinuiranog lijevanja slabova (pogled na širu stranicu slaba) [40]

Izljevnik koji se ugrađuje u pod razdjelnika na uređajima za lijevanje s kratkim sekvencama, npr. manje od 6 talina, obično je spojen zajedno s uranjajućim izljevnikom, tj. oba izljevnika se izvedena u jednom komadu (slike 2.37b i c). Time se eliminira postojanje spoja između ta dva izljevnika i na taj način sprječava usisavanje zraka, što znači da nije potrebna zaštita argonom u tom području. Nedostatak takvih jednodijelnih izljevnika je nemogućnost „on-line“ promjene uranjajućeg izljevnika, tj. tijekom lijevanja. U takvim slučajevima potrebna je brza izmjena razdjelnika da bi se moglo nastaviti sekventno lijevanje.

Ako se uranjajući izljevnik može odvojiti od izljevnika u podu razdjelnika, tada se tijekom sekventnog lijevanja uranjajući izljevnik može zamijeniti za nekoliko sekundi pomoću odgovarajućeg uređaja (slika 2.40). Tijekom izmjene uranjajućeg izljevnika mora se zaustaviti dotok čelika iz razdjelnika u kokilu i dovoljno smanjiti brzina lijevanja da se kokila ne isprazni. Zamjenom uranjajućeg izljevnika smanjuje se broj brzih izmjena razdjelnika, jer u većini slučajeva problem predstavlja začepljenje uranjajućeg izljevnika. Osim toga, dužom primjenom jednog razdjelnika smanjuju se proizvodni troškovi.



Slika 2.40. Brza izmjena uranjajućeg izljevnika [20]

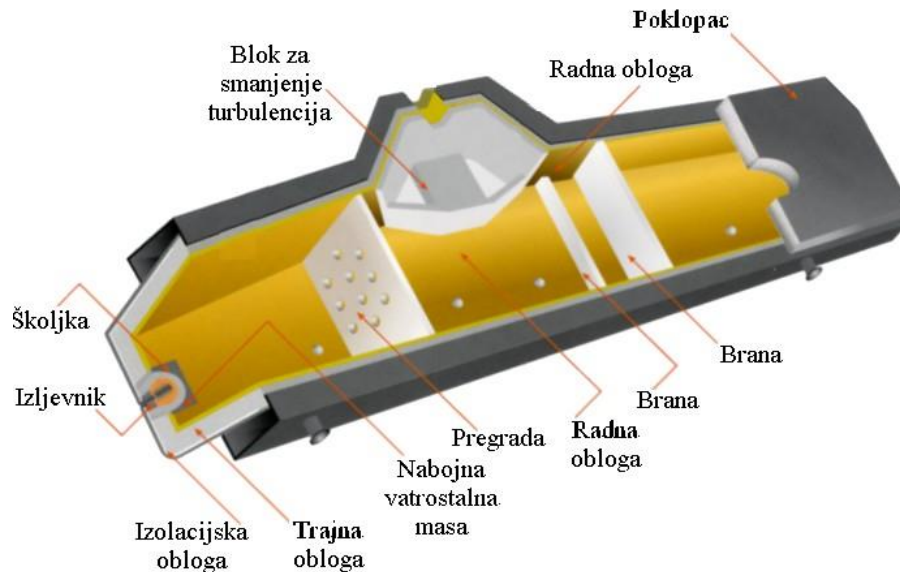
Uranjajući izljevnik izrađuju se od $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ vatrostalnog materijala [44]. Obzirom da su relativno malog promjera, mogu se začepliti tijekom lijevanja zbog nakupljanja uključaka iz taline u njima. Nanošenjem odgovarajuće prevlake na unutarnje površine izljevnika može se smanjiti njegovo začepljenje. Prevlaka od BN onemogućuje nagomilavanje oksida na unutarnjim površinama uranjajućeg izljevnika [44]. Nanošenjem prevlake koja ima visok udio CaO rezultira pretvorbom krutih Al_2O_3 uključaka u tekuće kalcijeve aluminatne koji se ne naljepljuju na unutarnje površine uranjajućeg izljevnika.

2.5.8 Komponente za promjenu toka taline u razdjelniku

Ako se turbulencije nastale pri ulijevanju taline iz lonca u razdjelnik drže pod kontrolom, odnosno svedu na što je moguće manju mjeru, pažnja se može posvetiti metalurškim mjerama za poboljšanje isplivavanja uključaka u razdjelniku. Ukoliko su pravilno postavljene, komponente koje mijenjaju tok taline u razdjelniku (engl. *Flow-Modifying Devices*) (slika 2.41), kao što su brana (ili ustava) u gornjem dijelu razdjelnika (engl. *Weir*), brana na podu razdjelnika (engl. *Dam*) i pregrada po čitavoj visini razdjelnika (engl. *Baffle*), potpomažu usmjeravanje taline, a time i uključaka prema troski na površini taline gdje se zadržavaju [38]. Osim što potpomažu izdvajanje uključaka, navedene komponente poboljšavaju homogenost kemijskog sastava i temperature taline prije lijevanja.

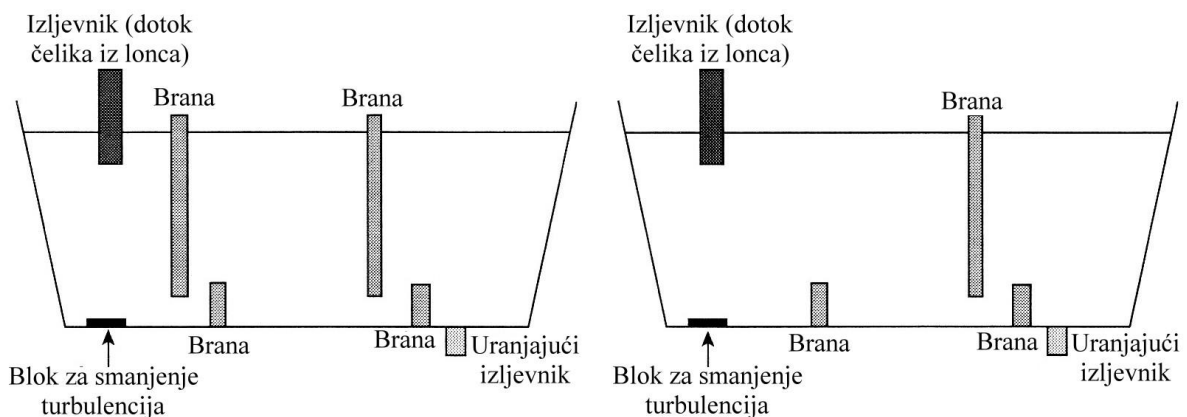
Njihovom ugradnjom u razdjelnik nastoji se ostvariti duže zadržavanje i što krivudaviji put taline u razdjelniku, odnosno spriječiti kratko kruženje (tj. zadržavanje) taline u razdjelniku. Te komponente obično se izrađuju lijevanjem u odgovarajuće oblike i to od vatrostalnog materijala koji sadrži ~ 70 % Al_2O_3 [38]. Ako se upotrebljavaju u područjima gdje tok taline uzrokuje snažnu eroziju, izrađuju se od materijala sa visokim udjelom MgO.

Brana na podu razdjelnika primorava talinu da teče preko njenog vrha i usmjerava uključke prema gore. S druge strane, obzirom da se brana koja je postavljena u gornjem dijelu razdjelnika ne proteže do poda razdjelnika, takve komponente prisiljavaju talinu da teče prema dolje (tj. dnu razdjelnika). Brane postavljene u gornjem dijelu razdjelnika efikasno zadržavaju trosku koja je dospjela iz lonca da ne dođe do izljevnika u dnu lonca.



Slika 2.41. Razdjelnik za lijevanje na više žila sa ugrađenim komponentama za promjenu toka taline [45]

Pregrade po čitavoj visini razdjelnika protežu se od dna do vrha razdjelnika i sadrže niz otvora koji omogućuju prolaz taline i usmjeravaju njezin tok. Kod takvih pregrada gornji redovi otvora su vodoravni, dok su niže postavljeni otvori nagnuti prema gore pod kutovima do 60° [38]. Takva izvedba sprječava miješanje troske i čelika tijekom izmjene lonca kad padne nivo taline u razdjelniku. Primjeri raznih kombinacija postavljanja komponenti koje mijenjaju tok taline u razdjelniku u slučaju lijevanja na jednu žilu prikazani su na slici 2.42.

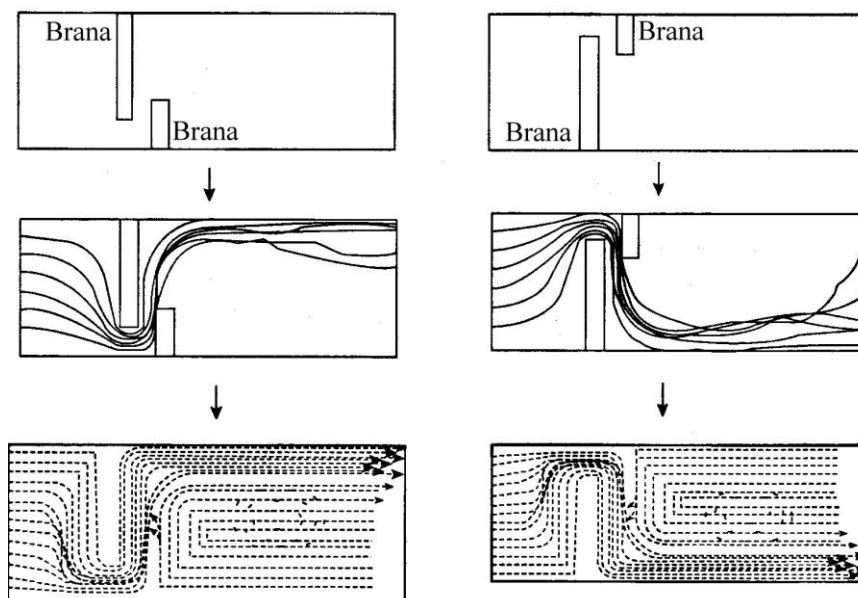


Slika 2.42. Shematski prikaz kompleksnih kombinacija postavljanja komponenti koje mijenjaju tok taline u razdjelniku [38]

Povećanje površine komponenti koje mijenjaju tok taline u razdjelniku korisno djeluje na zahvaćanje uključaka. Zbog toga navedene komponente imaju grube površine ili velik broj sitnih jamica na površini. Pregrade koje se protežu po čitavoj visini razdjelnika uglavnom više nemaju klasične kružne ili eliptične otvore, već žljebovite otvore, a sve u cilju boljeg zahvaćanja uključaka.

Usmjeravanjem taline prema gornjoj površini potpomaže se izdvajanje uključaka. Međutim, prekomjerno usmjeravanje toka taline prema površini nije poželjno jer može doći do stvaranja turbulencija na površini, što vodi ka reoksidaciji i zahvaćanju troske. Zbog toga treba provesti optimizaciju, odnosno pažljivo odabrati i postaviti komponente za promjenu toka taline u razdjelniku.

Za uspješnost metalurgije razdjelnika od velike je važnosti optimizacija toka taline u razdjelniku. Obzirom da se tok taline u razdjelniku ne može pratiti direktno tijekom kontinuiranog lijevanja, optimizacija toka taline provodi se na osnovi rezultata dobivenih na modelima razdjelnika pri čemu se kao medij koristi voda ili na osnovi rezultata dobivenih matematičkim modelima, tj. pomoću odgovarajućih programskih paketa za simulaciju dinamike fluida. U tom kontekstu korisno je razmotriti računalno modeliranje utjecaja tzv. „mrtvih zona“ (engl. *Dead Zones*) i komponenti za promjenu toka taline u razdjelniku na efikasnosti uklanjanja uključaka. „Mrtve zone“ su područja u razdjelniku u kojima talina miruje ili se vrlo sporo giba, što sprječava uklanjanje uključaka. Zbog toga se mogu pomiješati i onečistiti novi čelik koji dolazi iz lonca i teče kroz razdjelnik. Najčešće se pojavljuju odmah iza komponenti za promjenu toka taline u razdjelniku. Slika 2.43 pokazuje da je za efikasnost uklanjanja uključaka važan pravilan položaj komponenti za promjenu toka taline u razdjelniku te da je položaj „mrtvih zona“ u razdjelniku jednako važan kao i njihova veličina. Prikazane su linije toka taline i putanje uključaka u centralnom dijelu razdjelnika za lijevanje u dvije žile, koji je simetričan obzirom na vertikalnu os izljevnika kroz koji talina iz lonca dolazi u razdjelnik.

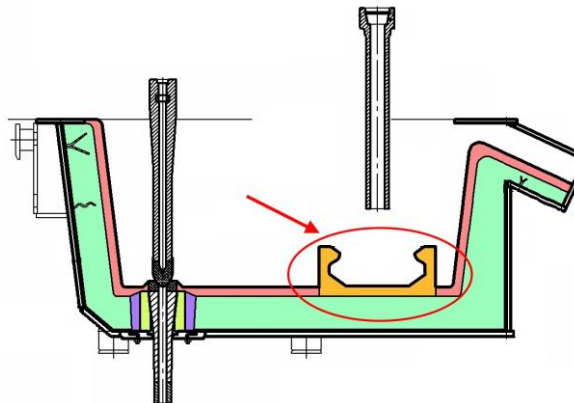


Slika 2.43. Utjecaj postavljanja komponenti za promjenu toka taline u razdjelniku na izdvajanje nemetalnih uključaka iz taline [38]

Razlika između dva prikazana slučaja na slici 2.43 je u položaju brane (ustave) u gornjem dijelu razdjelnika i brane na podu razdjelnika. U prvom slučaju (slika lijevo)

prikazano je uobičajeno postavljanje brana. Do izljevnik kroz koji talina iz lonca dolazi u razdjelnik najprije se postavlja brana u gornjem dijelu razdjelnika, a potom se postavlja brana na pod razdjelnika. Visoka brana postavljena u gornjem dijelu razdjelnika proteže se ka dnu razdjelnika, dok je brana na podu razdjelnika male visine tako da postoji malo prekrivanje (preklapanje). U drugom slučaju ispred male brane u gornjem dijelu razdjelnika postavljena je visoka brana na pod razdjelnika. Zone u kojima je brzina taline mala prikazane su manjim strelicama. Može se vidjeti da su identične obzirom na volumni udio koji zauzimaju. Linije gibanja uključaka pokazuju da prvi slučaj omogućuje kontakt uključaka s troskom u razdjelniku, dakle njihovo uklanjanje. U drugom slučaju, uključci su usmjereni ka izljevniku u dnu razdjelnika, što značajno otežava njihovo uklanjanje.

U komponente koje mijenjaju tok taline u razdjelniku spada i blok u koji talina iz lonca udara nakon izlaza iz izljevnik (engl. *Impact Pad*). Nalazi se na dnu razdjelnika odmah ispod izljevnik kroz koji talina iz lonca dolazi u razdjelnik (slike 2.41 i 2.44). Ta komponenta smanjuje turbulencije mlaza taline koja dolazi iz lonca u razdjelnik. Pored smanjenja turbulencija, značajno se smanjuje mogućnost oštećenja poda razdjelnika ispod izljevnik i s tim povezana penetracija čelika u vatrostalnu oblogu. Oblik te komponente može biti različit. Upotrebljavaju se jednostavne ravne pravokutne ploče, zatim ploče s valovitom površinom, te različite kompleksne pločaste izvedbe, kao što je to prikazano na slici 2.44, gdje su podignute bočne stranice da bi smanjio moment mlaza taline iz lonca. Princip rada zasniva se vraćanju udarnog mlaza prema mlazu koji dolazi iz lonca, dakle upotreba energije mlaza za njegovo prigušenje.



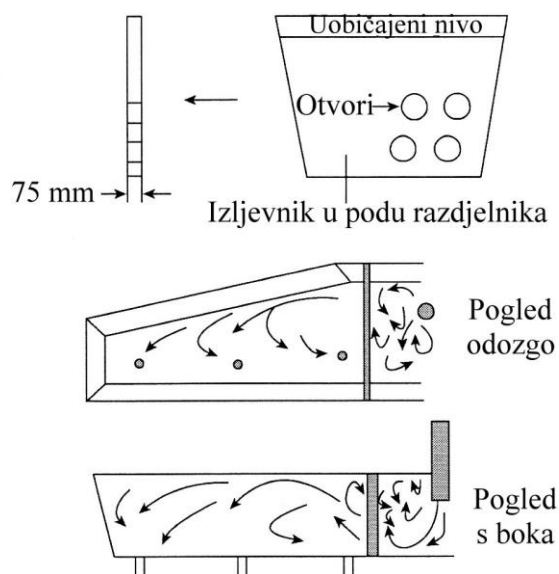
Slika 2.44. Poprečni presjek razdjelnika. Blok za smanjenje turbulencija mlaza taline iz lonca označen je crvenim krugom

Blok u koji talina udara pri ulazu u razdjelnik izrađuje se od vatrostalnog materijala s visokim udjelom Al_2O_3 . Postavlja se na sigurnosnu oblogu na podu razdjelnika, a učvršćuje se radnom oblogom.

U razdjelnicima za lijevanje na više žila, komponente za promjenu toka taline najčešće se smještaju simetrično u odnosu na središnjicu razdjelnika, odnosno izljevnik kroz koji talina iz lonca dolazi u razdjelnik. Pored prethodno navedenih učinaka, komponente za promjenu toka taline u razdjelnicima za lijevanje na više žila moraju minimalizirati neusklađenosti toka taline između žila. To je posebno važno na uređajima za lijevanje gredica i blumova, gdje prirodni tok taline u razdjelniku (bez komponenti za promjenu toka taline) rezultira vrlo kratkim kruženjem taline, odnosno zadržavanjem prije ulaska u izljevnik. U tom slučaju je vrlo slabo izdvajanje uključaka iz taline, jer se nedovoljno dugo zadržava u razdjelniku. Primjenom asimetrične pregrade po čitavoj visini razdjelnika za lijevanje u četiri

ili šest žila mogu se minimalizirati navedene neusklađenosti (slike 2.41 i 2.45). Takve pregrade sprječavaju kratko kruženje taline u razdjelniku i omogućuju znatno mirniji prijelaz taline iz područja gdje talina iz izljevnika dolazi u razdjelnik, odnosno područja gdje su prisutne značajne turbulencije, u ostatak razdjelnika. Na taj način smanjuje se udio uključaka u talini i mogućnost zahvaćanja troske s površine taline u razdjelniku te poboljšava homogenost temperature među žilama.

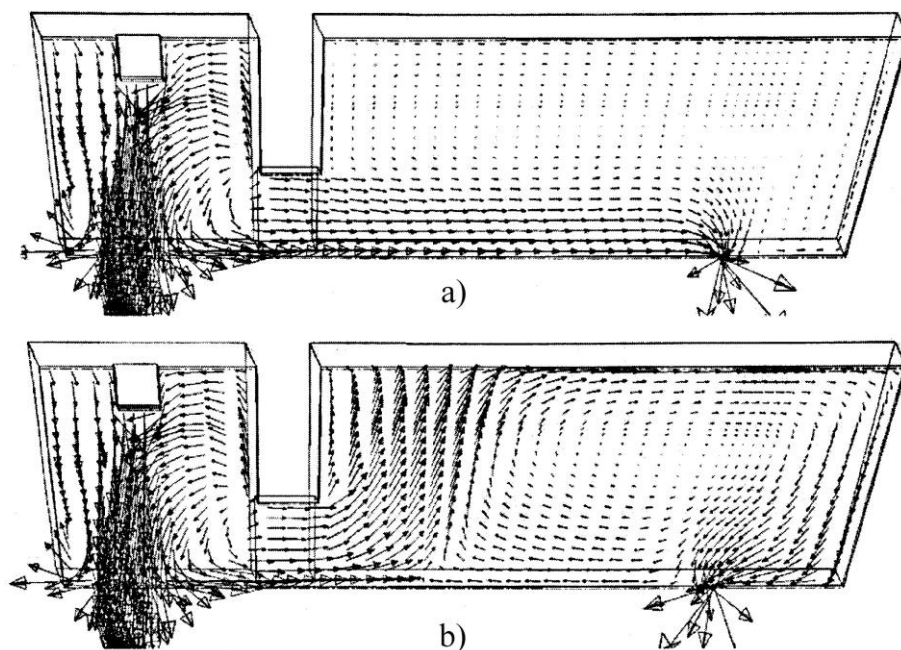
Može se zaključiti da ne postoji univerzalno rješenje za odabir i smještanje komponenti koje mijenjaju tok taline u razdjelniku. Konfiguracija koja dobro funkcionira na jednom uređaju za lijevanje ne mora davati dobre rezultate na drugom postrojenju. Kombinacija brane u gornjem dijelu razdjelnika i brane na podu nije bolja niti lošija od pregrade po čitavoj visini razdjelnika, premda u pojedinim slučajevima jedna komponenta može pružiti značajno bolje rezultate od druge.



Slika 2.45. Tok taline u razdjelniku za lijevanje na šest žila u koji je ugrađena asimetrična pregrada po čitavoj visini [38]

Način na koji talina teče u razdjelniku uglavnom ovisi o veličini i obliku razdjelnika te položaju komponenti koje mijenjaju tok taline u razdjelniku. Međutim, treba uzeti u obzir i intenzitet toka taline i raspodjelu temperature taline u razdjelniku. Topliji čelik (niže gustoće) nastoji teći prema gore, dok hladniji čelik (veće gustoće) nastoji teći prema dolje ka bočnim zidovima i uzduž poda razdjelnika. Razlika temperature od samo nekoliko stupnjeva je dovoljna da podigne mlaz čelika koji teče ispod pregrade koja je postavljena u gornjem dijelu razdjelnika i kompletno promijeni smjer toka taline u dijelu razdjelnika nakon pregrade (slika 2.46).

Upuhivanjem argona kroz porozni čep na dnu razdjelnika potpomaže se uklanjanje uključaka, jer kombinirane čestice plin/uključak lakše isplivavaju iz taline. Pri tome treba obratiti pažnju na tlak i volumen inertnog plina da bi se spriječilo „kuhanje“ i otkrivanje čelika na površini ka atmosferi, što rezultira reoksidacijom.

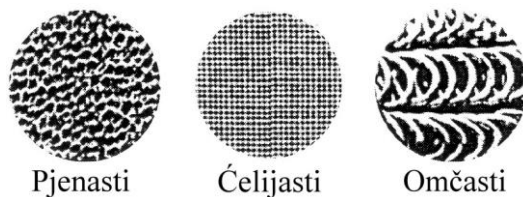


Slika 2.46. Tok taline u razdjelniku: a) izotermalni model, b) model toka taline koji uzima u obzir utjecaj temperature [40]

2.5.9 Filtri u razdjelniku

Primjenom keramičkih filtara u razdjelniku može se dodatno poboljšati čistoća čelika [38]. Filtri moraju imati odgovarajuću mehaničku, termomehaničku i kemijsku stabilnost (posebno pri dugim kontaktima sa čelikom), visoku efikasnost filtriranja, funkcionalnost tijekom cijelog perioda lijevanja (bez da dođe do začepljenja) i prihvatljivu cijenu. Ako su ispunjeni prethodno navedeni uvjeti, primjenom filtara u razdjelniku postižu se niži radni troškovi zbog manjeg broja promjena uranjajućeg izljevnika, odnosno manjeg začepljenja izljevnika.

Postoji nekoliko vrsta filtara: pjenasti (ili spužvasti), čelijasti (poput mreže) i omčasti filtri (slika 2.47).



Slika 2.47. Komercijalni keramički filtri [38]

Novije dostignuće predstavljaju filtri koji osim filtriranja mijenjaju tok taline (engl. *Filter/Flow Modifiers – FFM*). To su linijski čelijasti filtri čiji su otvori tako dizajnirani da se pored zahvaćanja uključaka mijenja način toka taline tijekom prolaska kroz filtar. Vrtložno kretanje taline koje je prisutno na ulazu u filtar prelazi u laminarno strujanje nakon prolaska kroz filtar.

Uspješnost filtriranja ovisi i o veličini otvora u filtru. Obično se izražava broj otvora po jedinici površine filtra (poznat kao „ppi“ broj – „*pores per inch*“). Što je veći broj otvora

po jedinici površine (veći „ppi“ broj) to su manje dimenzije otvora u filtru, odnosno veća moć filtriranja. Međutim, uvijek postoji opasnost da se filtri s malim otvorima djelomično ili potpuno začepe tijekom lijevanja.

Pored zahvaćanja uključaka, primjena filtara rezultira i drugim korisnim efektima. Utvrđeno je da se primjenom filtara u razdjelniku tijekom lijevanja gredica na višežilnom uređaju za lijevanje značajno stabilizira nivo taline u kristalizatoru [38].

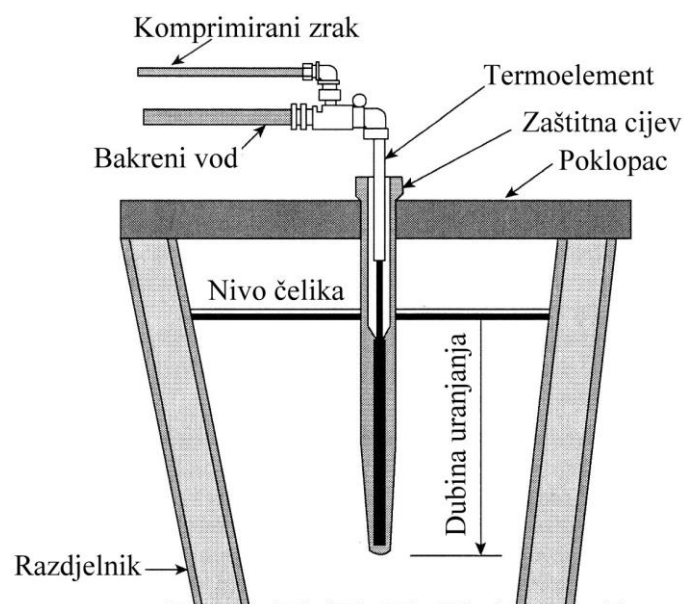
Premda filtri povećavaju čistoću čelika, još uvijek nemaju široku primjenu u praksi, što je vjerojatno povezano s mogućnošću njihova začepljenja tijekom primjene te kompleksnosti ugradnje. Uglavnom se primjenjuju kod proizvodnje specijalnih čelika kod kojih se zahtijeva nizak udio uključaka.

2.5.10 Kontrola temperature taline u razdjelniku

Mjerenje temperature taline u razdjelniku ima vrlo važnu ulogu u procesu lijevanja, jer pregrijanje taline određuju koliko se brzo može ljevati, a da nastala kruta kora u kokili ne bude pretanka, što bi rezultiralo prodorom. Pored toga, previsoka temperatura lijevanja može dovesti do povećane zone štapićastih kristala, poroznosti u centralnom dijelu te do stvaranja pukotina na površini i unutar lijevanog poluproizvoda.

Temperatura taline u razdjelniku najčešće se kontrolira periodički pomoću uranjajućeg pirometra. Takav sustav brzo pruža podatak o temperaturi taline i ima visok stupanj pouzdanosti. Termoelement ima jednokratnu primjenu, odnosno svaki put se upotrebljava novi štap s termoelementom.

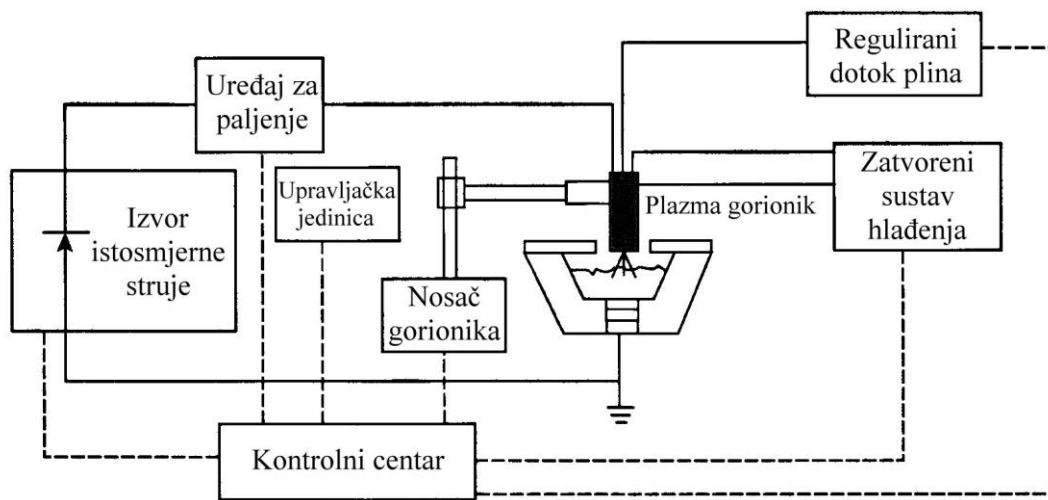
Napredak na ovom polju predstavlja kontinuirano mjerenje temperature taline u razdjelniku (slika 2.48) [38]. Termoelement Pt-Pt/Rh smješta se u zaštitnu keramičku cijev koja je na dnu zatvorena i uronjena je u talinu u razdjelniku. Prije brze izmjene razdjelnika termoelement se vadi iz zaštitne keramičke cijevi koja ostaje u razdjelniku. Zaštitna keramička cijev obično se izrađuje od vatrostalnog materijala baziranog na Al_2O_3 i grafitu (Al_2O_3 vatrostalni materijal uz dodatak ugljika), zbog povoljne cijene i dovoljno dugog radnog vijeka. Za tu svrhu još se upotrebljava SiC , Si_3N_4 , ZrB_2 i BN .



Slika 2.48. Kontinuirano mjerenje temperature taline u razdjelniku [38]

Prednosti kontinuiranog mjerenja temperature taline u odnosu na konvencionalno periodično mjerenje jesu niži troškovi i veća stabilnost procesa, jer izostaju prekidi lijevanja zbog preniske ili previsoke temperature taline. Pored toga, brojne faze u procesu lijevanja koje rezultiraju nestacionarnim stanjima, kao što je zamjena praznog lonca punim, izmjena uranjajućeg izljevnika i brza izmjena razdjelnika, mogu se optimirati da bi se izbjeglo skrućivanje čelika.

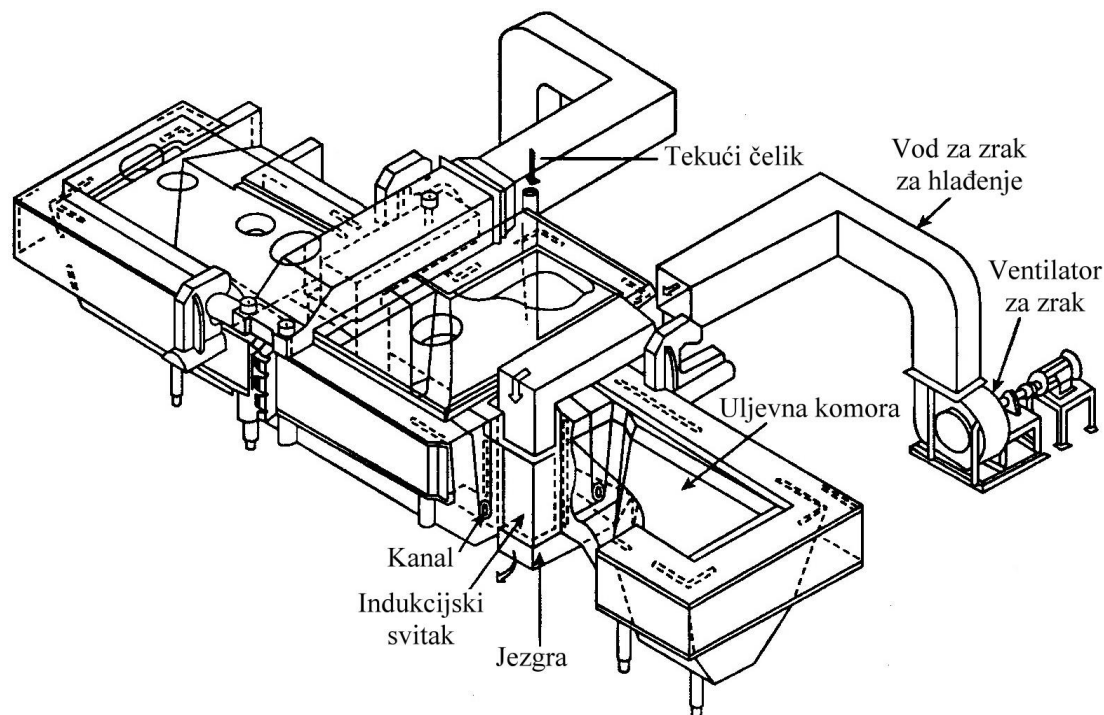
Točno poznavanje temperature, odnosno pregrijanja taline jedna je od stavki koja će osigurati da se lijevanje provodi kontinuirano. Drugi važan faktor je kontrola, odnosno održavanje temperature u propisanim granicama. Visok stupanj kontrole temperature taline u razdjelniku može se postići ako se uvede mogućnost njenog zagrijavanja. Na slici 2.49 prikazan je jedan takav sustav kod kojeg se talina u razdjelniku zagrijava pomoću plazme.



Slika 2.49. Zagrijavanje taline u razdjelniku pomoću plazme [38]

Primjena plazme osigurava brzo zagrijavanje taline u razdjelniku i izvrsnu kontrolu pregrijanja taline te zahtijeva minimalne promjene na postojećoj opremi i tijekom procesa. Uočeno je povećanje čistoće taline i smanjenje začepjenja izljevnika (vjerojatno zbog smanjenja mogućnosti skrućivanja taline), stabiliziranje nivoa taline u kristalizatoru te poboljšanje kvalitete površine poluproizvoda odlivenih od ugljičnih i specijalnih čelika [38]. Održavanjem pregrijanja taline u granicama od 20 do 30 °C značajno se smanjuje nastanak greški na poluproizvodima zbog zahvaćanja livnog praha u kristalizatoru te Al_2O_3 nakupina. Ukoliko postoji mogućnost zagrijavanja taline u razdjelniku, izostaje problem s talinama koje su s niskom temperaturom došle na uređaj za lijevanje. To omogućuje da se zadrži lijevanje u sekvenci, jer talinu ne treba vraćati na postrojenje za sekundarnu metalurgiju čelika radi zagrijavanja. Potencijalni nedostatak te tehnologije je mogućnost povećanja udjela dušika u talini zbog disocijacije plina i ionizacije [38].

Osim plazme, u praksi se primjenjuje i indukcijsko zagrijavanje taline u razdjelniku (slika 2.50). Takav sustav omogućuje vrlo fino podešavanje temperature taline u razdjelniku.



Slika 2.50. Indukcijsko zagrijavanje taline u razdjelniku [38]

U takvom sustavu zagrijavanja razdjelnik je u biti podijeljen u dva dijela: uljevna komora i metalurška komora [38]. Ta dva dijela povezana su kanalima kroz koje prolazi talina. Zagrijavanje se postiže induciranjem struje u talini koja prolazi kroz kanale pomoću magnetskog toka koji nastaje kad se napon dovede na induksijski svitak. To omogućuje da se talina iz lonca grije različitim intenzitetom ovisno o temperaturi s kojom dolazi iz lonca, održavajući na taj način pregrijanje gotovo konstantnim. Tijekom induksijskog zagrijavanja ne dolazi do promjene kemijskog sastava taline. Osim toga, čistoća taline može se poboljšati ili će se zadržati na nivou koji je imala u loncu. Rezultati iz prakse pokazuju značajno smanjenje broja uključaka i centralnih segregacija u odlivenim blumovima. Vrlo fino podešavanje temperature taline omogućuje da se pregrijanje održava niskim, čime se pospešuje stvaranje šire zone istoosnih kristala [38].

Osim zagrijavanja, talina u razdjelniku može se i hladiti injektiranjem žice punjenje željeznim prahom ili ubacivanjem sitnijih komada čeličnog otpada. Takva praksa dolazi u obzir samo ako se temperatura taline na postrojenju za sekundarnu metalurgiju ne može dovoljno dobro kontrolirati. Prema tome, da bi se izbjeglo hlađenje taline u razdjelniku (koje se ujedno i ne preporučuje) treba riješiti problem kontrole temperature na postrojenju za sekundarnu metalurgiju.

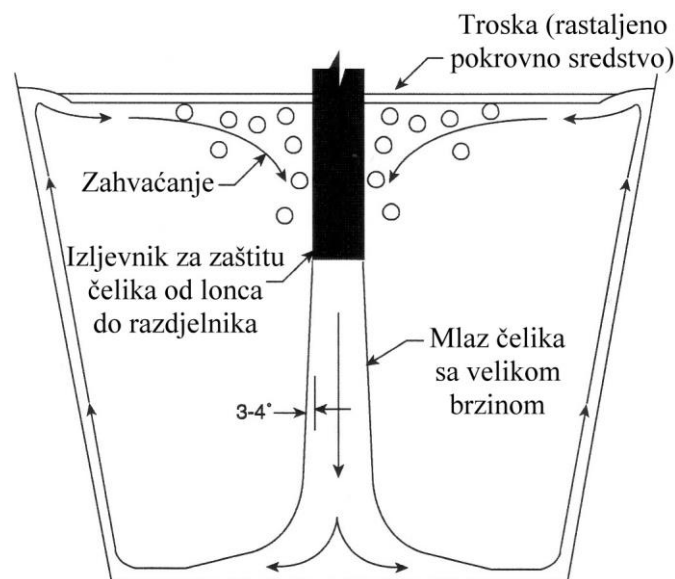
2.5.11 Nestacionarno stanje u razdjelniku

Tijekom kontinuiranog lijevanja periodički se ponavlja nekoliko slučajeva za vrijeme kojih se uvjeti u razdjelniku mijenjaju od stacionarnih u nestacionarne. Zbog izrazitih turbulencija vrlo često ti slučajevi rezultiraju stvaranjem dodatnih uključaka, što znači da nestacionarno stanje negativno utječe na kvalitetu taline [38]. Neki od tih slučajeva su planirani, kao što je izmjena lonca i brza izmjena razdjelnika, dok se ostali nehotično pojavljuju, kao što je otvaranje lonca kisikom, isplivavanje komponenti za promjenu toka

taline koje su se odvojile od razdjelnika ili lom izljevnika kroz koji se talina iz lonca ispušta u razdjelnik.

Tijekom izmjene lonaca neizbježne su varijacije temperature taline u razdjelniku. Nova talina može imati višu ili nižu temperaturu od temperature taline koja se nalazi u razdjelniku. To toplinsko djelovanje može značajno izmijeniti tok taline u razdjelniku, s tim da se taj utjecaj nastavlja određeno vrijeme nakon završetka izmjene lonaca.

Za promatranje utjecaja toka taline na njenu kvalitetu posebno je važno područje u razdjelniku koje se nalazi oko mlaza taline koji dolazi iz lonca. To područje odmah je pod utjecajem promjenjivih uvjeta toka, posebno tijekom izmjene lonaca. U tom području gradijenti brzine mogu biti vrlo visoki, jer relativno kompaktan i brz mlaz taline iz lonca ulazi u velik volumen taline u razdjelniku, koja se kreće znatno sporije (slika 2.51). Gradijenti brzine su veliki, jer se moment koji ima mlaz taline iz lonca sporo prenosi na okružujuću talinu u razdjelniku.



Slika 2.51. Turbulencije u području gdje mlaz taline iz lonca ulazi u talinu u razdjelniku [38]

Na slici 2.51 može se vidjeti da se u području gdje mlaz taline iz lonca ulazi u razdjelnik stvaraju značajne turbulencije. Zbog turbulencija dolazi do reakcija između taline i troske na površini te gubitka legiranih elemenata, kao što su aluminij i titan.

U većini slučajeva kad je mali promjer otvora u izljevniku koji se nalazi između lonca i razdjelnika, odnosno izljevnik kroz koji se talina iz lonca ispušta u razdjelnik, mlaz taline koji izlazi iz izljevnika imat će veliku brzinu i giba će se gotovo direktno prema dolje udarajući u udarni blok za smanjenje turbulencija koji se nalazi na podu razdjelnika. Nakon udara u blok za smanjenje turbulencija mijenja se smjer toka mlaza, tj. mlaz se otklanja u različitim horizontalnim smjerovima uz malu promjenu njegove brzine. Nakon toga, ako je brzina mlaza velika, mlaz taline može doći do bočnih zidova razdjelnika. Potom se ponovo mijenja smjer toka, odnosno mlaz se kreće prema gore uz zidove razdjelnika. Zbog toga dolazi do stvaranja turbulencija na površini i narušavanja sloja troske, tj. otkrivanja taline, što omogućuje vezanje kisika i dušika iz atmosfere. Pored toga, zbog turbulencija na površini može doći do zahvaćanja troske i uključaka u talinu.

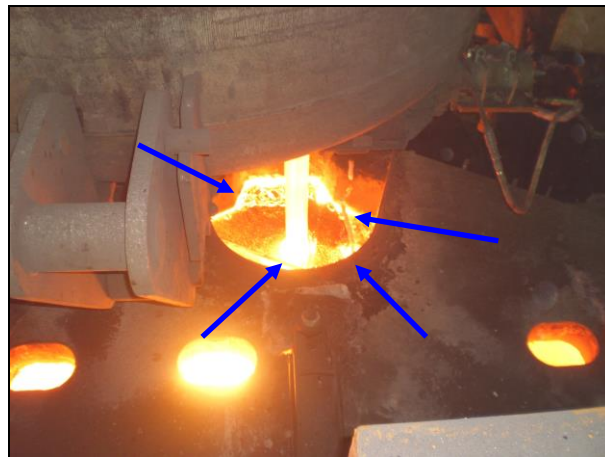
Moment mlaza taline iz lonca značajno je povećan tijekom punjenja razdjelnika prvom talinom, tijekom podizanja nivoa čelika u razdjelniku te nakon otvaranja svakog sljedećeg lonca. Za vrijeme tih perioda, kad je brzina mlaza povišena, povećavaju se turbulencije na

površini taline i kidanje sloja troske, što rezultira izlaganjem taline atmosferi. Rezultirajuće turbulencije mogu se smanjiti povećanjem dubine uranjanja izljevnik u razdjelnik i povećanjem dubine razdjelnika.

Blok za smanjenje turbulencija koji nije jednostavna ravna ploča može promijeniti tok taline u razdjelniku. Cilj nije samo smanjenje turbulencija na površini taline u području gdje se talina ulijeva u razdjelnik, već i povećanje vremena zadržavanja taline u razdjelniku. Primjenom bloka koji ima podignute bočne strane (slika 2.44) može se promijeniti tok taline i povećati turbulencija mlaza unutar i oko bloka. Prema tome, postiže se smanjenje gradijenata brzine i poremećaja na površini taline te povećava zadržavanje taline u razdjelniku.

Smanjenje turbulencija koje nastaju tijekom izmjene lonaca u dijelu razdjelnika gdje se ulijeva talina iz lonca vrlo je zahtjevan zadatak. Zbog toga se u praksi susreću različite izvedbe, a zasnivaju se na rezultatima koji su dobiveni na modelima razdjelnika pri čemu je kao medij korištena voda. Primjenom bloka za smanjenje turbulencija mogu se smanjiti varijacije ukupnog udjela kisika u talini koja se nalazi u razdjelniku, što ukazuje da se smanjuje kidanje sloja troske na površini čelika, a time i reoksidacija. Iskustva iz prakse pokazuju da se blok za smanjenje turbulencija mora konstruirati za svaku pojedinu aplikaciju, odnosno izvedba koja dobro funkcionira na jednom uređaju ne mora davati dobre rezultate na drugom uređaju za lijevanje.

Kao i kod smještanja komponenti za promjenu toka taline u razdjelniku, nepravilno postavljen blok za smanjenje turbulencija može rezultirati čak lošijom situacijom od one kad se on ne primjenjuje. Odstupanja od samo nekoliko centimetara mogu dovesti do toga da se umjesto mirne površine taline u razdjelniku dobije snažno miješanje i kidanje zaštitnog sloja troske, što omogućuje kontakt tekućeg čelika s atmosferom te usvajanje kisika i dušika (slika 2.52).



Slika 2.52. Turbulencije i kidanje zaštitnog sloja troske na površini taline u razdjelniku

Postupak koji se primjenjuje za otvaranje lonca tijekom sekventnog lijevanja da bi talina iz njega mogla istjecati u razdjelnik ima vrlo velik utjecaj na kvalitetu odlivenih poluproizvoda. U slučajevima kada je izljevnik uronjen u talinu u razdjelniku tijekom otvaranja lonca s novom talinom skraćuje se period u kojem talina ima lošu kvalitetu.

Brza izmjena razdjelnika je sljedeći nestacionarni slučaj s potencijalnim opasnostima. Prvi (sigurnosni) problem predstavlja povlačenje troske iz razdjelnika u kokilu. Troska iz razdjelnika ima znatno veću temperaturu taljenja od troske (tj. rastaljenog livnog praha) u kokilu. Njihovim miješanjem nastaje troska koja se ponaša poput karamele te sadrži povišen udio krutih čestica koje otežavaju podmazivanje između žile i kristalizatora, kao pijesak u

motornom ulju. Dakle, takva troska ne osigurava potrebno podmazivanje u kristalizatoru da bi se sigurno moglo nastaviti lijevanje u sekvenci.

Drugi problem povezan s brzom izmjenom razdjelnika je kvaliteta, posebno prve taline koja se lijeva u novi razdjelnik. Onečišćenje prve taline pojavljuje se ne samo zbog reoksidacije, odnosno izlaganja taline atmosferi, već i zbog zaostalih čestica u novom razdjelniku. Primjer je pijesak koji se sipa u izljevnik u podu lonca prije nego se u njega ispušta talina iz peći, a omogućuje lakše otvaranje lonca te ostatci vatrostalne mase koja nije vezana u oblogu razdjelnika tijekom njenog nanošenja špricanjem. Da bi se minimaliziralo usvajanje dušika u talinu, novi razdjelnik treba napuniti što je moguće prije bez da dođe do prskanja taline. Blok koji se ugrađuje na pod razdjelnika radi smanjenja turbulencija uglavnom omogućuje punjenje razdjelnika talinom sa 100 % otvorenim kliznim zatvaračem na loncu, bez ugrožavanja radnog osoblja ili kvalitete čelika.

Ostali nestacionarni slučajevi nastaju kad se pojave neplanirani događaji, kao što je lom izljevnik između lonca i razdjelnika ili pucanje i isplivavanje komponenti za promjenu toka taline u razdjelniku. Ti slučajevi mogu značajno promijeniti tok taline u razdjelniku, što znači da utječu na kvalitetu čelika koji odlazi u kristalizator. Međutim, u pojedinim slučajevima to nužno i ne mora smanjiti kvalitetu lijevanih poluproizvoda. Npr. ispuštanje taline iz lonca u razdjelnik bez primjene izljevnik tijekom lijevanja aluminijem umirenih čelika s vrlo niskim udjelom ugljika za automobilsku industriju može u konačnici rezultirati raslojavanjem, odnosno stvaranjem rascjepa na površini proizvoda tijekom plastične prerade. Dakle, nepovoljno je. Međutim, ispuštanje taline iz lonca u razdjelnik bez primjene izljevnik često je standardna procedura pri lijevanju blumova od čelika umirenog silicijem i manganom, jer je konačni proizvod manje osjetljiv na prethodno navedenu vrstu greške.

2.5.12 Začepljenje izljevnik

Začepljenje, tj. nakupljanje krutih ili djelomično krutih spojeva u izljevnicima u podu razdjelnika ili uranjajućim izljevnicima je složen problem zbog velikog broja utjecajnih faktora [38]. Nakupine u izljevnicima mogu dovesti do promjene dinamike mlaza, odnosno toka taline, te smanjuju protok taline. To rezultira padom produktivnosti te uzrokuje neplaniranu izmjenu uranjajućeg izljevnik ili razdjelnika (ako je začepljen izljevnik (izljevnic) u podu razdjelnika). Odvajanje nakupina s izljevnik rezultira povećanjem broja uključaka u talini ili promjenom sastava rastaljenog livnog praha (troske) u kokili, što negativno utječe na kvalitetu čelika. Varijacije nivoa taline u kristalizatoru uzrokovane začepljenjem izljevnik, i s tim povezano često podešavanje čepne motke (ili kliznog zatvarača), mogu rezultirati lošom kvalitetom površine lijevanog poluproizvoda. Postoji nekoliko mehanizama i uzroka začepjenja izljevnik.

U tablici 2.2 prikazani su spojevi koji se mogu pronaći u začepljenim izljevnicima u podu razdjelnika i uranjajućim izljevnicima. Može se vidjeti da svi kruti spojevi koji su prisutni u začepljenim izljevnicima ili otvorima, osim skrutnutog čelika, nastaju izlučivanjem u tekućem čeliku na temperaturama proizvodnje čelika. Prema tome, mogu se razlikovati začepjenja koja se uglavnom sastoje od krutog čelika i začepjenja koja su nastala zbog izlučivanja i/ili aglomeracije krutih tvari (uključaka) u izljevnicima na temperaturama proizvodnje čelika. Začepjenja koja se sastoje od skrutnutog čelika rezultat su preniske temperature tekućeg čelika.

Vrlo čest slučaj u praksi je prisutnost obje vrste začepjenja u izljevnicima (nemetalni uključci + skrutnuti čelik). To ukazuje da je začepljenje nastalo nakupljanjem nemetalnih uključaka u obliku mreže na stijenci izljevnik. Tijekom prolaza kroz tu mrežu, talina čelika

se usporava. Zbog dužeg zadržavanja u tom području prisutno je povišeno odvođenje topline na izljevnik, što u konačnici rezultira skrućivanjem taline.

Tablica 2.2 . Kruti spojevi u začepljenim izljevnicima [46]

Spoj	Komentar
Al_2O_3	Uvijek prisutan tijekom lijevanja čelika koji su dezoksidirani aluminijem. Može nastati nakupljanjem (aglomeracijom) uključaka, izlučivanjem, reakcijom između čelika i materijala izljevnika ili usisavanjem zraka kroz izljevnik
$\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$	Nastaje reoksidacijom nakupina Al_2O_3 u izljevniku nakon završetka toka čelika kroz njega. Zaostali čelik u izljevniku skrućuje, nakon čega dolazi do njegove oksidacije i reakcije s Al_2O_3 . Ova faza nije stabilna u čelicima koji su dezoksidirani aluminijem, osim u vrlo oksidativnim uvjetima.
Al_2O_3 i Ti_2O_3	Nastaju tijekom lijevanja čelika dezoksidiranih aluminijem koji sadrže titan. Prisutnost Ti_2O_3 ukazuje na reoksidaciju čelika nakon dodatka titana.
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (spinel)	Nastaje pri povišenom udjelu magnezija otopljenog u čeliku, što rezultira stvaranjem $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinela u tekućem čeliku.
TiN	Izlučuje se tijekom lijevanja ako dođe do narušavanja ravnotežnih uvjeta. Uobičajen tijekom lijevanja određenih nehrđajućih čelika.
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (kruto ili djelomično kruto stanje)	Prisutan u aluminijem dezoksidiranim čelicima kod kojih je provedena obrada kalcijem, ako je dodatak kalcija bio nedovoljan ili ako je prisutna reoksidacija nakon dodatka kalcija.
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaS}$ (kruto ili djelomično kruto stanje)	Tipičan spoj u aluminijem dezoksidiranim čelicima s povišenim udjelom sumpora koji su obrađeni kalcijem.
$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (kruto ili djelomično kruto stanje)	Tipičan spoj u kalcijem obrađenim čelicima kad je visok udio magnezija otopljenog u čeliku.
Kruti čelik	Rezultat prevelikog prijenosa topline kroz izljevnik.

U začepljenim izljevnicima najčešće se mogu pronaći Al_2O_3 uključci, jer su čelici dezoksidirani aluminijem najviše zastupljeni u praksi [38, 46]. Osim tih endogenih Al_2O_3 uključaka koji nastaju tijekom dezoksidacije čelika aluminijem, Al_2O_3 uključci dodatno se mogu stvarati tijekom lijevanja čelika, npr. zbog reoksidacije. Kao i tijekom dezoksidacije, rezultat su reakcije između otopljenog aluminijskog u čeliku i kisika, koji može potjecati iz različitih izvora.

Kad čelik teče kroz izljevnik u podu razdjelnika ili uranjajući izljevnik, na stijenci izljevnika nastaje negativni tlak. Zbog toga svaki spoj izljevnika postaje potencijalno mjesto za usisavanje, tj. uvlačenje zraka u talinu. Kisik iz usisanog zraka brzo reagira s aluminijem otopljenim u talini i dolazi do stvaranja aluminatnih uključaka. Ta reakcija najprije se odvija na površini mlaza taline, što omogućuje da se nastali uključci odmah nakupljaju na stijenci izljevnika. Navedenim mehanizmom vrlo brzo se povećava broj aluminatnih uključaka. Jedan od indikatora tog začepljenja je viši udio dušika u talinu u kristalizatoru nego u talini u razdjelniku. Usisavanje zraka može se eliminirati ako se svi spojevi zaštite argonom.

Kada tekući čelik dođe u kontakt s izljevnikom, otopljeni aluminij u čeliku može reducirati krute ili plinovite okside iz vatrostalnog materijala izljevnika, pri čemu nastaje Al_2O_3 . Nastali Al_2O_3 uključci postepeno rastu ili se talože na izljevniku tijekom lijevanja. To znači da će se začepljenje u određenoj mjeri pojaviti i kada je čelik savršeno čist.

Tijekom punjenja razdjelnika prvom talinom uvijek će se u određenoj mjeri pojaviti reoksidacija taline, odnosno kontakt taline s atmosferom. Ona se može smanjiti propuhivanjem razdjelnika argonom, odnosno uvođenjem argona u razdjelnik i dobrim brtvljenjem između razdjelnika i poklopaca na razdjelniku.

Reoksidacija se također može pojaviti tijekom izmjene lonaca kod sekventnog lijevanja kad nivo taline u razdjelniku toliko padne da na početku lijevanja taline iz novog lonca izljevnik za zaštitu mlaza taline između lonca i razdjelnika nije uronjen u talinu u razdjelniku ili ako se pojave turbulencije na površini taline u razdjelniku oko navedenog izljevnika. Posljedica toga je zahvaćanje troske iz razdjelnika, što rezultira nastankom egzogenih uključaka. Tijekom reoksidacije može doći do porasta udjela kisika u talini u razdjelniku. To omogućuje da se nastavi stvaranje Al_2O_3 uključaka još neko vrijeme, čak i nakon ponovnog uspostavljanja stacionarnog stanja u razdjelniku.

Reoksidacija se može pojaviti i pod stacionarnim uvjetima u razdjelniku. Ako je npr. sloj troske diskontinuiran može doći do kontakta čelika sa zrakom, što rezultira stvaranjem uključaka. Diskontinuiranost sloja troske u razdjelniku može se pojaviti zbog nedovoljnog dodatka pokrovnog sredstva, turbulencija (posebno oko izljevnika za zaštitu mlaza od lonca do razdjelnika i tijekom ulijevanja taline u razdjelnik bez da je izljevnik za zaštitu mlaza uronjen u talinu) ili toka taline koji je previše usmjeren prema površini (zbog neadekvatno postavljenih komponenti za promjenu toka taline). Pojedina pokrovnost sredstva za razdjelnike, kao što su ona koja sadrže vrlo visok udio MgO , stvaraju krutu koru koja puca, što omogućuje kontakt čelika sa zrakom. Indikatori te vrste reoksidacije jesu povećanje udjela oksida aluminijskog, mangana i željeza u troski u razdjelniku te povećanje udjela dušika u čeliku.

Reoksidacija u razdjelniku može se minimalizirati ako se primjene sljedeće mjere [38]:

- odgovarajući tok taline u razdjelniku da se minimaliziraju turbulencije na površini,
- dovoljan dodatak pokrovnog sredstva koje brzo stvara zaštitni tekući sloj troske,
- nizak udio oksida u pokrovnom sredstvu koji se mogu reducirati (minimalizirati udio FeO , MnO i alkalijskih elemenata),
- propuhivanje razdjelnika argonom, posebno tijekom punjenja prvom talinom,
- dobro brtvljenje između razdjelnika i poklopaca da bi se mogla održati inertna atmosfera, što eliminira upotrebu pokrovnog sredstva,
- ulijevanje nove taline u razdjelnik iz lonca tijekom sekventnog lijevanja od početka provesti tako da je izljevnik za zaštitu mlaza od lonca do razdjelnika uronjen u talinu u razdjelniku,
- minimalizirati unos troske iz lonca u razdjelnik primjenom automatskog sustava za detekciju troske,
- kontrolirati punjenje razdjelnika da bi se izbjegle prekomjerne turbulencije, što se postiže odgovarajućim intenzitetom punjenja i primjenom komponenti za smanjenje turbulencija.

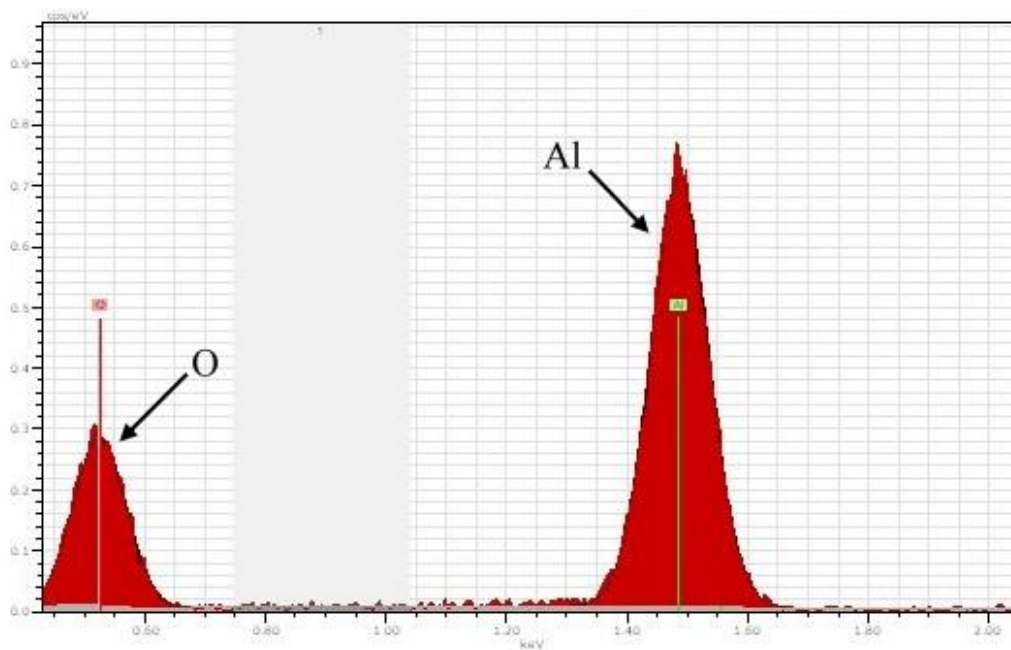
Pored navedenih mjera, važno je da su izljevници pravilno poravnati jedan prema drugom da bi se minimalizirala asimetričnost toka taline. Nepravilno postavljenje izljevnika može rezultirati značajnim smanjenjem radnog vijeka razdjelnika.

Na slici 2.53 prikazane su nakupine, odnosno začepljenja nastala u uranjajućim izljevnicima tijekom lijevanja aluminijem dezoksidiranih ugljičnih čelika. Praškasta porozna nakupina bijele boje sastoji se od Al_2O_3 (slika 2.54). Radi se o trodimenzionalnoj mreži sitnih

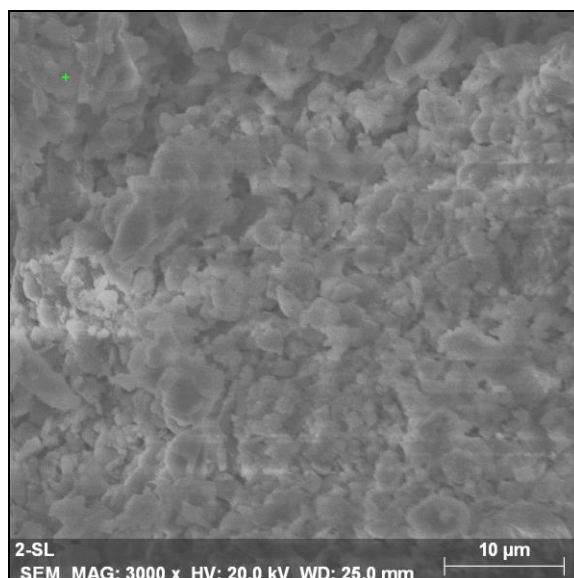
Al_2O_3 čestica (slika 2.55). Šupljine u poroznoj Al_2O_3 nakupini mogu biti ispunjene čelikom (slika 2.53). Ako čelik nije prisutan, Al_2O_3 nakupina se vrlo lako drobi.



Slika 2.53. Nakupine Al_2O_3 čestica u uranjajućem izljevniku nastale tijekom lijevanja čeličnih okruglica

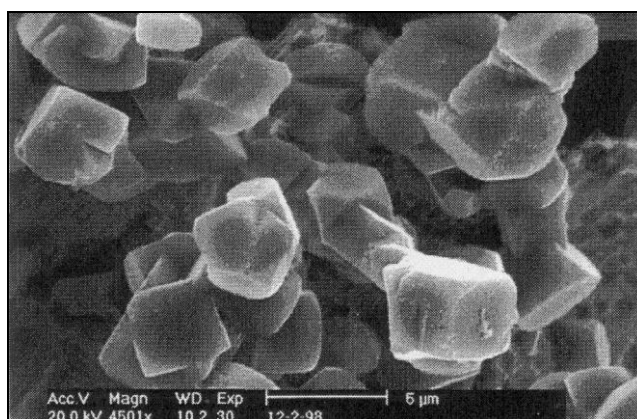


Slika 2.54. Rezultati određivanja prisutnih elemenata u nakupini iz uranjajućeg izljevnika prikazanog na slici 2.53 pretražnim elektronskim mikroskopom s energijsko-disperzivnim spektrometrom



Slika 2.55. Snimka morfologije Al_2O_3 nakupine iz uranjajućeg izljevnik prikazanog na slici 2.53 dobivena pretražnim elektronskim mikroskopom

Stvaranje nakupina u izljevnicima tijekom kontinuiranog lijevanja nehrđajućih čelika je složeniji problem u odnosu na konvencionalne aluminijem dezoksidirane ugljične čelike, jer je moguć veći broj različitih tipova uključaka [46]. Upotreba titana kao legirnog elementa koji veže dušik značajno je porasla. Mnogi komercijalni čelici danas sadrže do 0,4 % Ti. Zbog prisutnosti titana u pojedinim nehrđajućim čelicima, pored nakupina koje se sastoje od Al_2O_3 , kalcijevih-aluminata i magnezijevih-aluminata, u uranjajućim izljevnicima često se može pronaći trodimenzionalna mreža TiN (slika 2.56). Čestice TiN imaju karakterističan kockast oblik. U tom slučaju začepljenje uranjajućeg izljevnik nastaje izlučivanjem TiN na površini izljevnik zbog pada temperature taline u kontaktu s izljevnikom.



Slika 2.56. Morfologija nakupine koja se sastoji od TiN čestica nakon otapanja skrutnutog čelika iz nakupine. Nakupina je nastala u uranjajućem izljevnik tijekom lijevanja nehrđajućeg čelika koji sadrži 18 %Cr, 10 %Ni i 0,5 %Ti [46]

Ako su u nakupini pored TiN čestica prisutne i čestice magnezijevog-aluminata, one se u obliku prevlake nalaze na TiN česticama ili između njih.

Za rješavanje problema začepjenja izljevnik poželjno je imati kvantitativno mjerenje stupnja začepjenja, jer omogućuje procjenu efikasnosti primijenjenog rješenja [38]. U

mnogim čeličanama stupanj začepljenja izljevnika tijekom lijevanja procjenjuje se na osnovi prethodnih iskustava, a ne na osnovi mjerenja u realnom vremenu. Pojedine čeličane mijenjaju uranjajuće izljevnike na osnovi tonaže odlivenog čelika ili nakon određenog vremena lijevanja, bilo da su začepljeni ili ne. U određenoj mjeri stupanj začepljenja izljevnika može se procijeniti mjerenjem položaja kliznog zatvarača ili čepne motke te fluktuacija nivoa taline u kokili. Međutim, teško je jasno odvojiti utjecaj začepljenja na dobivena rezultate mjerenja od učinaka uobičajenih događaja tijekom lijevanja, kao što su promjene brzine ili promjene ferostatičkog tlaka zbog fluktuacija nivoa taline u razdjelniku.

Proizvođači opreme za čeličane razvili su sustave za kontinuirano praćenje protoka taline kroz izljevnike. Takvi sustavi izračunavaju tzv. faktor začepljenja izljevnika (engl. *Nozzle Clogging Factor – NCF*) u realnom vremenu usporedbom stvarnog protoka taline s teorijski mogućim protokom, koji se određuje na osnovi otvorenosti kliznog zatvarača (ili čepne motke) i nivoa taline u razdjelniku. On-line sustav mjerenja začepljenosti izljevnika omogućuje da se izmjena uranjajućeg izljevnika ili brza izmjena razdjelnika provede prije nego se pojave značajniji problemi sa začepljenjem izljevnika i s tim povezan pad kvalitete čelika. Osim toga, takav sustav omogućuje da se odredi gdje se začepljenje pojavilo. Ako se npr. izmjenom uranjajućeg izljevnika faktor začepljenja smanji sa 20 % na 3 %, to znači da je začepljenje bilo u uranjajućem izljevniku i da se lijevanje može sigurno nastaviti bez povećanog rizika od nastanka greški. Ako se faktor začepljenja ne smanji promjenom uranjajućeg izljevnika, to znači da je začepljen izljevnik u razdjelniku te da treba provesti brzu izmjenu razdjelnika.

Očito je da je začepljenje izljevnika tijekom kontinuiranog lijevanja kompleksan problem koji rezultira smanjenjem produktivnosti, pojavom greški na lijevanim poluproizvodima i povećanjem troškova proizvodnje.

2.6 Kokila i primarno hlađenje

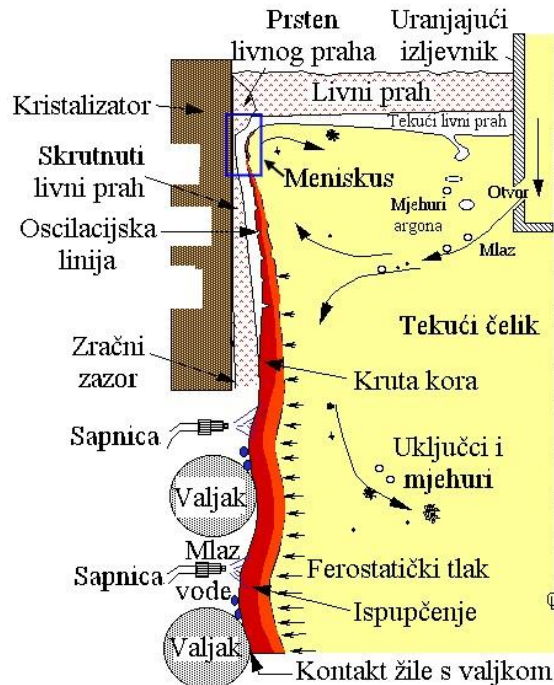
2.6.1 Osnovne karakteristike

Kokila je najkritičnija komponenta na uređaju za kontinuirano lijevanje čelika. Sastoji se sastoji od bakrenog kristalizatora oko kojeg se nalazi komora kroz koju struji voda za hlađenje kristalizatora. Obzirom da je s gornje i donje strane otvoren, može se reći da kristalizator ima cjevast oblik. U kristalizator se odozgo lijeva tekući čelik iz razdjelnika preko uranjajućeg izljevnika, a bočne stranice kristalizatora izvana se hlade vodom. Aktivna dužina hlađenja kristalizatora obično se kreće od 600 do 900 mm [47]. S donje strane kristalizator je zatvoren početnikom, odnosno pomičnim dnom. Poprečni presjek kristalizatora može biti različit (kružni, kvadratni, pravokutni) i on definira vanjski oblik lijevanog poluproizvoda, odnosno žile.

Skrućivanje taline čelika započinje u kokili, točnije rečeno u kristalizatoru (slika 2.57). U području meniskusa uz kristalizator **formira se vrlo tanka kruta kora**. S pomicanjem žile prema dolje, odnosno udaljavanjem od površine taline u kristalizatoru povećava se debljina krute kore. **Ostatak čelika unutar žile je u tekućem stanju.**

Parametri lijevanja moraju biti tako podešeni da kruta kora bude dovoljno debela na izlazu žile iz kristalizatora, da bi mogla izdržati ferostatički tlak tekućeg čelika u unutrašnjosti žile. Ako kruta kora nije dovoljno debela dolazi do prodora, odnosno kidanja krute kore. U tom slučaju tekući čelik iz unutrašnjosti žile preko otvora nastalog u krutoj kori izlazi van, što znači da se lijevanje na toj žili mora zaustaviti.

Osim što utječe na debljinu krute kore, intenzitet odvođenja topline u kokili utječe i na iznos napreznja u nastaloj krutoj kori. Napreznja moraju biti ispod granice pri kojoj dolazi do stvaranja mikro pukotina. Dodatna napreznja u krutoj kori nastala u zoni sekundarnog hlađenja, tijekom savijanja i ravnjanja žile mogu rezultirati povećanjem pukotina, tako da od prvotno nastalih mikro pukotina u kokili kasnije dolazi do stvaranja velikih pukotina.



Slika 2.57. Shematski prikaz stvaranja krute kore u kristalizatoru za lijevanje slabova i hlađenja direktnim prskanjem vode po površini žile ispod kokile [48]

Kvaliteta površine lijevanog poluproizvoda ovisi o skrućivanju čelika u kokili, prvenstveno u području meniskusa. Zbog toga se nivo taline u kristalizatoru mora održavati konstantnim. Tok taline u kokili mora biti takav da ne dolazi do zahvaćanja nemetalnih uključaka u krutu koru u području meniskusa.

Da bi se smanjilo trenje između žile i kristalizatora te spriječilo naljepljivanje žile na kristalizator, na površinu taline u kristalizatoru dodaje se sredstvo za podmazivanje, tj. livni prah ili različite vrste ulja (biljna, sintetička, mješavine ulja), a cijela kokila pomiče se gore-dolje pomoću odgovarajućeg oscilatora. Tijekom lijevanja gredica malog poprečnog presjeka najčešće se upotrebljava repičino ulje. Livni prah upotrebljava se u svim ostalim slučajevima, jer omogućuje znatno bolju kvalitetu površine lijevanog poluproizvoda. On se tali i tijekom određenog perioda u svakom oscilacijskom ciklusu kokile ulazi u prostor između žile i kristalizatora, zbog čega djeluje kao sredstvo za podmazivanje (stvara sloj između žile i stijenke kristalizatora). Zbog utiskivanja livnog praha u nastalu krutu koru tijekom osciliranja kokile, na površini kontinuirano lijevanih poluproizvoda prisutni su sitni poprečni nabori, tj. oscilacijske linije.

Livni prah za lijevanje blumova i slabova sastoji se od mineralnih materijala, dok se za lijevanje gredica malog poprečnog presjeka mogu upotrebljavati razne vrste ulja. Obzirom da se sa udaljavanjem od površine taline u kristalizatoru postepeno povećava debljina krute kore, dolazi do njenog volumnog stezanja. To uzrokuje odvajanje krute kore od kristalizatora. Pri tome je nastali zazor ispunjen plinom i otežava prijenos topline od taline na kristalizator. Da

bi se smanjio zazor, odnosno odvajanje žile od kristalizatora, kristalizatori se sužavaju prema dolje. Konicitet obično iznosi 1 %.

Da bi se poboljšala struktura kontinuirano lijevanog poluproizvoda (odnosno žile), na uređajima za lijevanje blumova i gredica u kokilu se ugrađuje elektromagnetski mješač. Postavljen je oko kristalizatora i pod njegovim djelovanjem dolazi do kružnog gibanja taline u kristalizatoru. U konačni to rezultira povećanjem zone istoosnih kristala i smanjenjem zone štapićastih kristala.

2.6.2 Prijenos topline u kokili

Da bi skrućivanje čelika moglo odvijati tijekom kontinuiranog lijevanja, potrebno je odvesti toplinu od taline. U kokili se toplina prenosi od tekućeg čelika na rashladnu vodu koja struji oko bakrenog kristalizatora. To omogućuje stvaranje krute kore debljine 1 do 3 cm na izlazu iz kokile (kristalizatora), dok je ostatak žile u tekućem stanju [47]. Hlađenje u kokili naziva se primarno hlađenje. Ispod kokile počinje zona sekundarnog hlađenja, u kojoj se žila hladi intenzivnim špricanjem vode po njenoj površini. Pri tome treba uzeti u obzir i hlađenje zbog kontakta površine žile s potpornim valjcima. Kada žila napusti zonu sekundarnog hlađenja, toplina se uglavnom odvodi zračenjem i kontaktom s potpornim valjcima. Prema tome, s udaljavanjem od površine taline čelika u kristalizatoru postepeno se povećava debljina krute kore po opsegu žile, a smanjuje se širina tekuće zone u unutrašnjosti. Duljina tekućeg korijena, odnosno kada će doći do potpunog skrućivanja žile po poprečnom presjeku, ovisi o brzini lijevanja, intenzitetu hlađenja i debljini žile.

Prijenos topline tijekom realnog procesa kontinuiranog lijevanja može se pratiti mjerenjem temperature rashladne vode na ulazu i izlazu iz kokile, zatim mjerenjem temperature stjenke kristalizatora i površine žile te profila krute kore. Pored navedenog pristupa, prijenos topline tijekom kontinuiranog lijevanja čelika može se razmatrati i teorijski te eksperimentalno u laboratoriju.

Prijenos topline u kokili ima vrlo važnu ulogu u procesu kontinuiranog lijevanja. Za formiranje i rast krute kore kontrola prijenosa topline u kokili i podmazivanje livnim prahom dvije su najvažnije stavke. Mehanizam prijenosa topline od površine žile na rashladnu vodu prilično je kompleksan, jer sloj livnog praha, zazor između žile i kristalizatora, stjenka kristalizatora i voda pružaju otpor prijenosu topline. Usporedbom toplinskih vodljivosti prikazanih u tablici 2.3 može se zaključiti da najveći otpor prijenosu topline u kokili predstavlja zazor između žile i kristalizatora koji je ispunjen plinom.

Prijenos topline u kokili odvija se horizontalno i vertikalno. Horizontalni prijenos topline od žile ka kristalizatoru od posebnog je značaja pri lijevanju srednje ugljičnih čelika (sadrže 0,06 do 0,18 % C), jer su oni osjetljivi na stvaranje uzdužnih pukotina. Vertikalni prijenos topline utječe na dubinu oscilacijskih linija na žili i pojavu mjehura u površinskom sloju žile. Osim toga, utječe i na dubinu rastaljenog sloja livnog praha na površini taline, a to znači da utječe na ulaz rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora te podmazivanje.

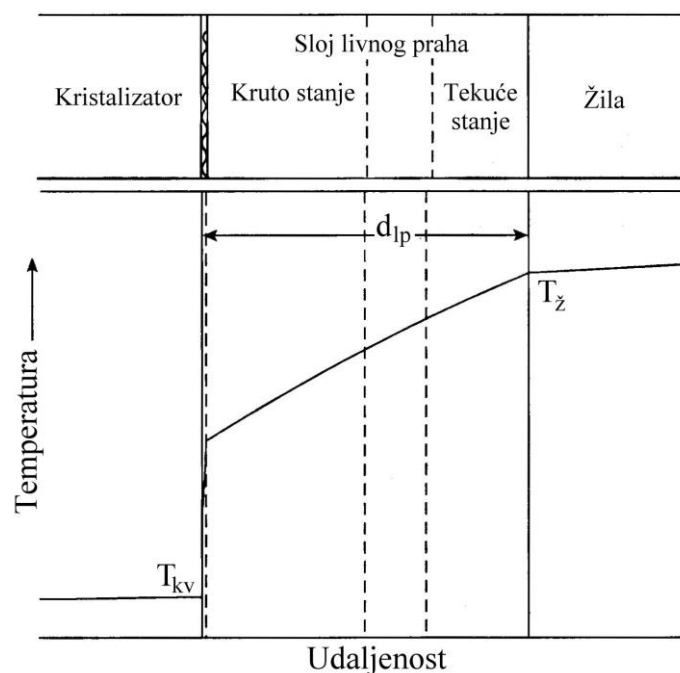
Tablica 2.3. Toplinske vodljivosti materijala prisutnih u kokili za kontinuirano lijevanje čelika [47]

Materijal	Temperatura, °C	Toplinska vodljivost λ , W/(m·K)
Čelik Č1212 (~0,1 %C, 0,5 %Mn)	1200	29
Bakar (kristalizator)	30 do 130	385
Livni prah	1000 do 1300	0,5 do 1,2
Voda	25	0,62
Dušik	1000	0,075
Zazor debljine 1 mm između žile i kristalizatora ispunjen plinom, prijenos topline zračenjem	Temperatura površine žile – 1400	0,075
	Temperatura površine žile - 1000	0,043

2.6.2.1 Prijenos topline kroz sloj livnog praha

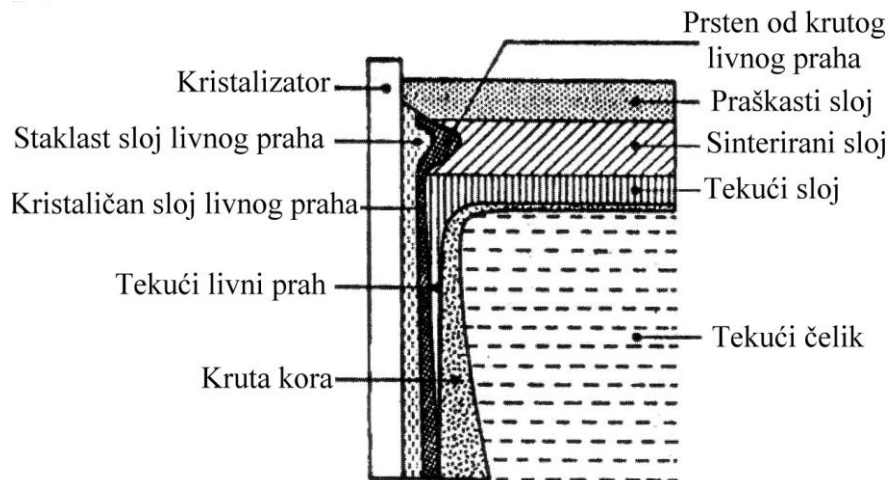
Prijenos topline u kokili značajno ovisi o debljini sloja livnog praha u zazoru između žile i kristalizatora. Nedovoljan ili nejednoličan dotok rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora može rezultirati stvaranjem pukotina na površini kontinuirano lijevanog poluproizvoda. S druge strane, kod prevelike debljine sloja livnog praha u zazoru između žile i kristalizatora može doći do niskog intenziteta odvođenja topline, a prema tome i do niske produktivnosti postrojenja.

Slika 2.58 shematski prikazuje sloj livnog praha u gornjem području kristalizatora (gdje makroskopski zazor između žile i kristalizatora još ne postoji) te temperaturni profil između krute kore i stijenke kristalizatora.



Slika 2.58. Shematski prikaz sloja livnog praha između površine žile i stijenke kristalizatora te temperaturni profil. Gornji dio kristalizatora. (T_z – temperatura površine žile, T_{kv} – temperatura vanjske površine stijenke kristalizatora (do žile), d_{ip} – debljina sloja livnog praha [47])

Livni prah, čija likvidus temperatura ($T_{L(lp)}$) iznosi ~ 1150 °C, u tekućem je stanju u području kontakta sa žilom. Međutim, u području kontakta s kristalizatorom, livni prah nalazi se u krutom stanju (slika 2.59) [47]. Između tekućeg i krutog dijela livnog praha može postojati kašasta zona koja se sastoji od kristala i tekuće faze.



Slika 2.59. Shematski prikaz nastajanja različitih slojeva livnog praha u kokili [5]

Kruti film livnog praha između žile i kristalizatora nastaje u ranim trenutcima lijevanja kada rastaljeni livni prah uđe u zazor između žile i kristalizatora i potom se skrućuje na stjenkama kristalizatora stvarajući staklastu strukturu. Obzirom da po debljini krutog filma livnog praha postoji veliki temperaturni gradijent, u područjima više temperature, tj. bliže žili dolazi do pretvorbe staklaste faze u kristaličan sloj (slika 2.59) [44]. Kristaličan sloj livnog praha značajno smanjuje prijenos topline od žile ka kristalizatoru. Prijenos topline kroz staklasti sloj livnog praha je značajno veći nego kroz kristaličan sloj livnog praha.

Kontakt između tekućeg dijela livnog praha i površine žile gotovo je savršen. Međutim, kontakt između krutog dijela livnog praha i kristalizatora može biti problematičan [47]. Ovisno o sastavu livnog praha, njegov kruti dio uz stjenku kristalizatora ne mora biti gladak. Zbog toga nastaju nabori, odnosno udubine koje su ispunjene plinom. Prema tome, čak se i u gornjem dijelu kristalizatora, gdje ne postoji makroskopski zazor između žile i kristalizatora uzrokovan volumnim stezanjem krute kore, može pojaviti mikroskopski zazor koji otežava prijenos topline na stjenku kristalizatora. Očito je da se prijenos topline kroz sloj livnog praha odvija provođenjem i zračenjem te da je kompleksan, jer kruti dio livnog praha uz stjenku kristalizatora može biti u djelomično staklastom stanju, a djelomično kristaličan.

Na prijenos topline u kokili značajno utječe debljina krutog filma livnog praha, koja ovisi o temperaturi njegova skrućivanja. Debljina krutog filma livnog praha povećava se s povećanjem temperature skrućivanja livnog praha. Pojedine komponente livnog praha povećavaju, dok druge smanjuju temperaturu skrućivanja livnog praha. Debljina krutog filma livnog praha između žile i kristalizatora povećava se sa smanjenjem brzine lijevanja zbog smanjenja horizontalnog prijenosa topline od žile ka kristalizatoru.

Horizontalni prijenos topline od žile ka kristalizatoru u velikoj mjeri je kontroliran karakteristikama krutog filma livnog praha između žile i kristalizatora. Horizontalni prijenos topline od velikog je značaja jer utječe na nastanak uzdužnih pukotina i stvaranje uleknuća na žili.

Viskoznost livnog praha utječe na prijenos topline u kokili. Livnih prah niske viskoznosti ima bolju tečljivost, što omogućuje potpunije popunjavanje zazora između žile i kristalizatora nastalog zbog stezanja žile tijekom skrućivanja. U konačnici to rezultira većim

intenzitetom prijenosa topline u kokili. Međutim, treba imati na umu da povišeni prijenos topline u kokili nije uvijek poželjan. To se prije svega odnosi na lijevanje peritektičkih čelika, kod kojih se zahtijeva sporiji prijenos topline u kokili da bi se spriječio nastanak pukotina.

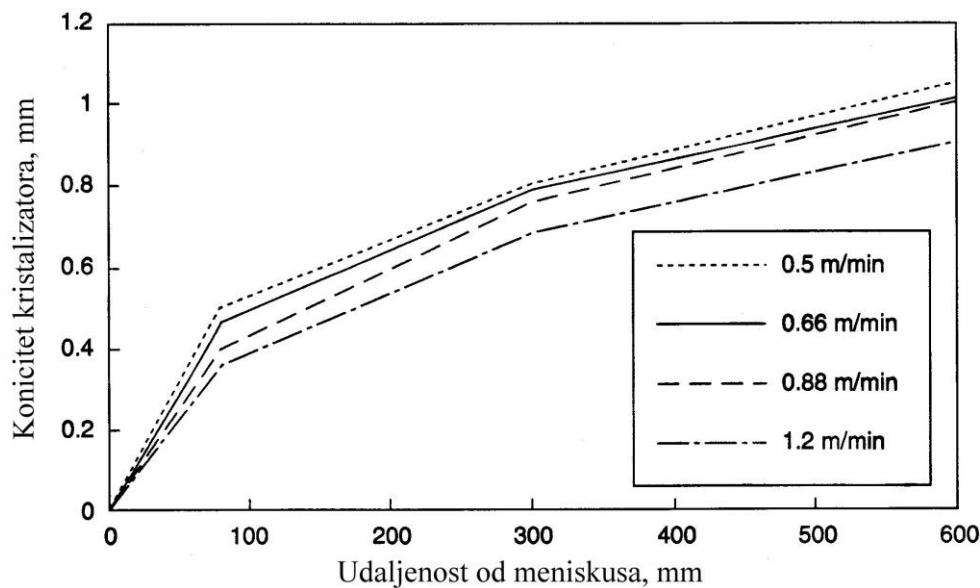
2.6.2.2 Prijenos topline kroz zazor između žile i kristalizatora

Zbog volumnog stezanja žile tijekom skrućivanja, između kristalizatora i žile nastaje zazor koji je ispunjen plinom [47]. Kad temperatura duž površine žile padne ispod solidus temperature livnog praha, sloj livnog praha prelazi u potpuno kruto stanje. Smična naprezanja uzrokovana relativnim gibanjem između žile i kristalizatora i stezanje livnog praha mogu rezultirati narušavanjem koherentnosti sloja livnog praha. Zbog toga se može desiti, barem lokalno, da se izmjena topline između površine žile i stjenke kristalizatora odvija direktno preko zazora ispunjenog plinom. Isto tako, ako u donjem dijelu kristalizatora njegov konicitet ne može izbalansirati volumno stezanje krute kore žile ili ako je ferostatički tlak nedovoljan da pritisne krutu koru uz stjenku kristalizatora, dolazi do stvaranja makroskopskog zazora između žile i kristalizatora.

Plin u zazoru uglavnom se sastoji od zraka (koji ulazi s donje strane kokile u zazor) i sadrži povišen udio dušika, jer je većina kisika iz zraka uklonjena reakcijom s površinom žile. Može sadržavati i određeni udio vodene pare koja potječe od prskanja vodom po površini žile ispod kokile, tj. u zoni sekundarnog hlađenja. Pored toga, plin u zazoru između i kristalizatora može sadržavati određeni udio CO i CO₂ koji potječu od različitih reakcija između plina, čelika i livnog praha.

Prijenos topline kroz zazor između žile i kristalizatora odvija se provođenjem i zračenjem i znatno je niži od prijenosa topline kroz sloj livnog praha. Prema tome, zazor između žile i kristalizatora pruža visok otpor prijenosu topline između žile i kristalizatora i smanjuje kapacitet primarnog hlađenja (u kokili).

Jednoličan rast krute kore je ključan za sprječavanje nastajanja greški na površini žile i njeno naljepljivanje na stjenku kristalizatora. Očito je da pored kontinuiranog dodavanja livnog praha i održavanja konstantnog nivoa čelika u kristalizatoru, vrlo važnu ulogu ima i odabir odgovarajućeg koniciteta kristalizatora prema stezanju krute kore, da bi smanjio zazor između žile i kristalizatora. Konicitet kristalizatora posebno je važan kod lijevanja poluproizvoda kružnog poprečnog presjeka, jer lako dolazi do nastajanja lokalnih zazora između točki kontakta kore sa stijenkom kristalizatora (poligonalizacija) [19]. Taj problem može se riješiti primjenom kristalizatora s nelinearnim konicitetom, tako da je konicitet veći u području početka stvaranja krute kore (slika 2.60).



Slika 2.60. Konicitet kristalizatora za lijevanje okruglica \varnothing 280 mm ovisno o brzini lijevanja [19]

2.6.2.3 Prijenos topline kroz stjenku kristalizatora

Prijenos topline kroz stjenku bakrenog kristalizatora od vanjske površine koja je u kontaktu s livnim prahom do unutarnje površine koja se hladi vodom ovisi o otporima koje stjenka kristalizatora i granična površina između stjenke kristalizatora i rashladne vode pružaju toku topline [47]. Uvjeti hlađenja u kokili moraju biti tako podešeni da ne dođe do vrenja rashladne vode, što znači da se tok topline odvija u domeni stabilnosti vode. Ako je protok rashladne vode kroz rashladnu komoru prenizak može doći do njenog pregrijavanja i stvaranja vodene pare. U tom slučaju značajno opada nivo hlađenja, što u konačnici može dovesti do distorzije ili čak propaljivanja kristalizatora, što je ekstremno i vrlo opasan slučaj, posebno za radno osoblje na uređaju. Da bi se izbjeglo stvaranje vodene pare, brzina strujanja vode oko kristalizatora mora biti tako podešena da se površina stjenke kristalizatora koja je u dodiru s rashladnom vodom održava na temperaturi ispod temperature vrenja vode. Brzina strujanja rashladne vode u kokili obično se kreće od 5 do 10 m/s.

Sumarno promatrajući toplinski tok od površine žile do rashladne vode u kokili, najveći otpor prijenosu topline pruža zazor između žile i kristalizatora, a potom slijedi otpor koji pruža sloj livnog praha (tablica 2.4).

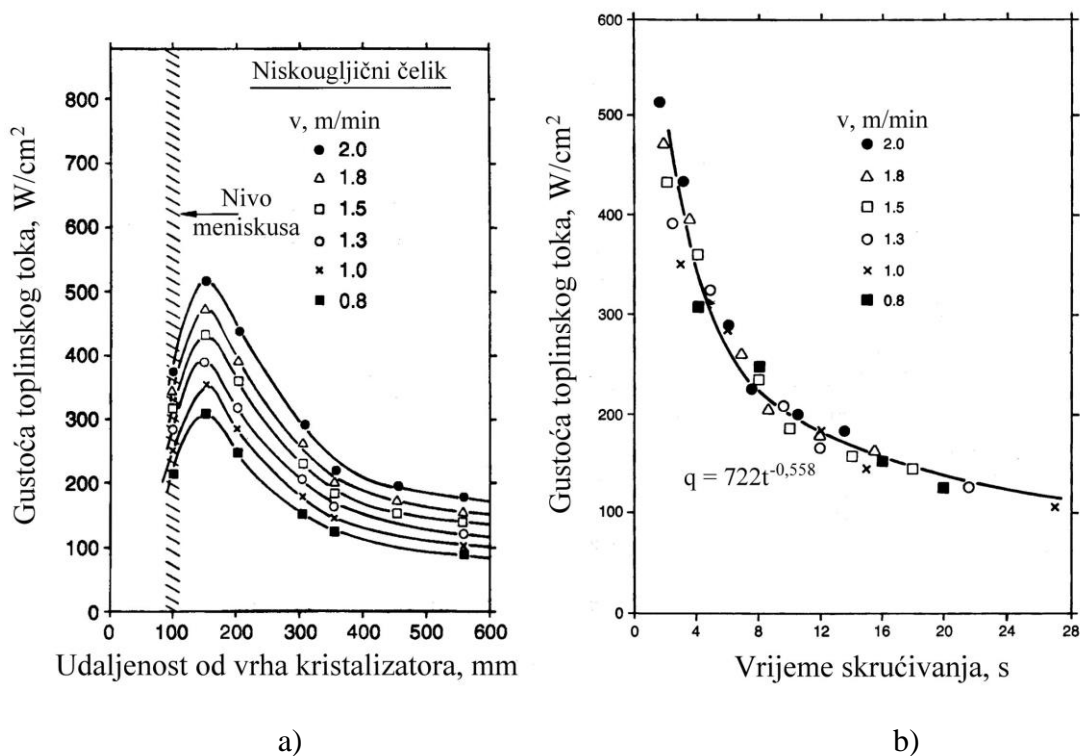
Tablica 2.4. Tipične vrijednosti otpora toplinskom toku različitih područja između površine žile i rashladne vode u kokili [47]

Područje i fizikalni podatci	Otpor toplinskom toku R , m^2K/W
Granični sloj vode u dodiru s kristalizatorom $d_v = 1 \text{ cm}$, $v_v = 8 \text{ m/s}$, $T_v = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
Stjenka bakrenog kristalizatora $d_{sk} = 1 \text{ cm}$, $\lambda_k = 385 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Sloj livnog praha $d_{lp} = 0,5 \text{ mm}$, $\lambda_{lp} = 1 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$	$50 \cdot 10^{-5}$
Zazor između žile i kristalizatora $d_z = 0,5 \text{ mm}$, $1200 \text{ }^\circ\text{C}$	$420 \cdot 10^{-5}$

2.6.2.4 Gustoća toplinskog toka u kokili

Odvođenje topline u kokili ovisi o brojnim faktorima [47]. Jedan od najznačajnijih faktora koji utječe na količinu odvedene topline u kokili je brzina lijevanja. Ostali utjecajni faktori su: vrsta sredstva za podmazivanje (ulje ili livni prah), parametri osciliranja kokile, konicitet i stanje kristalizatora, količina i temperatura rashladne vode, varijacije nivoa čelika u kristalizatoru, sustav vođenja žile ispod kokile, kemijski sastav čelika (npr. udio ugljika), pregrijanje taline te konstrukcija i funkcioniranje uranjajućeg izljevnika.

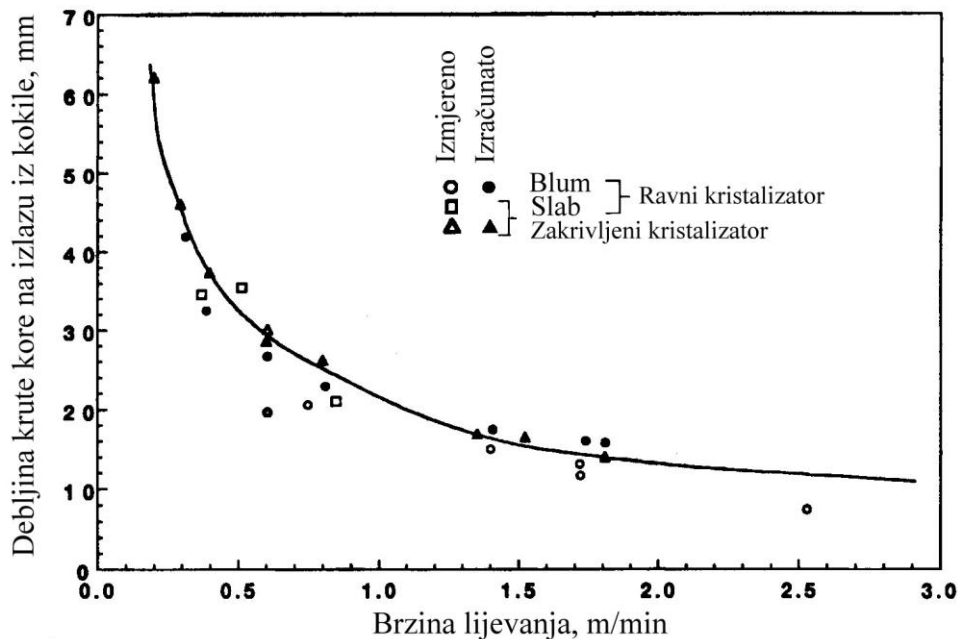
Slika 2.61 prikazuje raspodjelu toplinskog toka po visini kokile te utjecaj brzine lijevanja (v) i vremena skrućivanja (t). Na slici 2.61a može se vidjeti da gustoća toplinskog toka ovisi o udaljenosti od meniskusa (z). Maksimalna gustoća toplinskog toka postiže se na maloj udaljenosti meniskusa. Nakon toga se u većini slučajeva gustoća toplinskog toka smanjuje s udaljavanjem od gornje površine kokile jer se povećava debljina krute kore i dolazi do odvajanja žile od kristalizatora i time otežava prijenos topline. Međutim, krivulja raspodjele gustoće toplinskog toka u kokili ne mora uvijek biti pravilna kao na slici 2.61a, odnosno moguća su i odstupanja. Ako se npr. u nekom području u donjem dijelu kokile smanji zazor između žile i kristalizatora ili se ponovo uspostavi kontakt može doći do lokalnog povećanja odvođenja topline. Ako je zazor između žile i kristalizatora približno jednak ili se jednoliko povećava s povećanjem udaljenosti od vrha kokile (tj. ako su konicitet kristalizatora i vođenje žile ispod kokile odgovarajući) prisutno je kontinuirano smanjenje gustoće toplinskog toka, kako je prikazano na slici 2.61a.



Slika 2.61. a) primjer raspodjele toplinskog toka po visini kokile tijekom lijevanja slabova, b) promjena gustoće toplinskog toka s vremenom skrućivanja ($t = z/v$) za slučaj sa slike a) [47]

Utjecaj brzine lijevanja na horizontalni prijenos topline u kokili može biti pomalo zbunjujući [44, 49]. Pri određenoj brzini lijevanja debljina krute kore povećava se s povećanjem udaljenosti od meniskusa. Podatci na slici 2.61a pokazuju da se lokalne gustoće

toplinskog toka u kokili, odnosno gustoće toplinskog toka u bilo kojem promatranom području po visini kokile povećavaju s povećanjem brzine lijevanja, jer se postiže veći protok čelika kroz kokilu. Međutim, ako se prijenos topline izrazi kao ukupno odvedena toplinska energija po kilogramu čelika (kJ/kg), povećanje brzine lijevanja rezultira smanjenjem ukupnog toplinskog toka u kokili zbog kraćeg zadržavanja žile u kokili. To znači da se debljina krute kore na određenoj (promatranj) udaljenosti od meniskusa smanjuje s povećanjem brzine lijevanja bez obzira što je gustoća toplinskog toka u toj točki veća pri većoj brzini lijevanja, jer je kraće vrijeme zadržavanja čelika u kokili, odnosno kraće vrijeme skrućivanja (slika 2.62). To povećava opasnost od prodora.



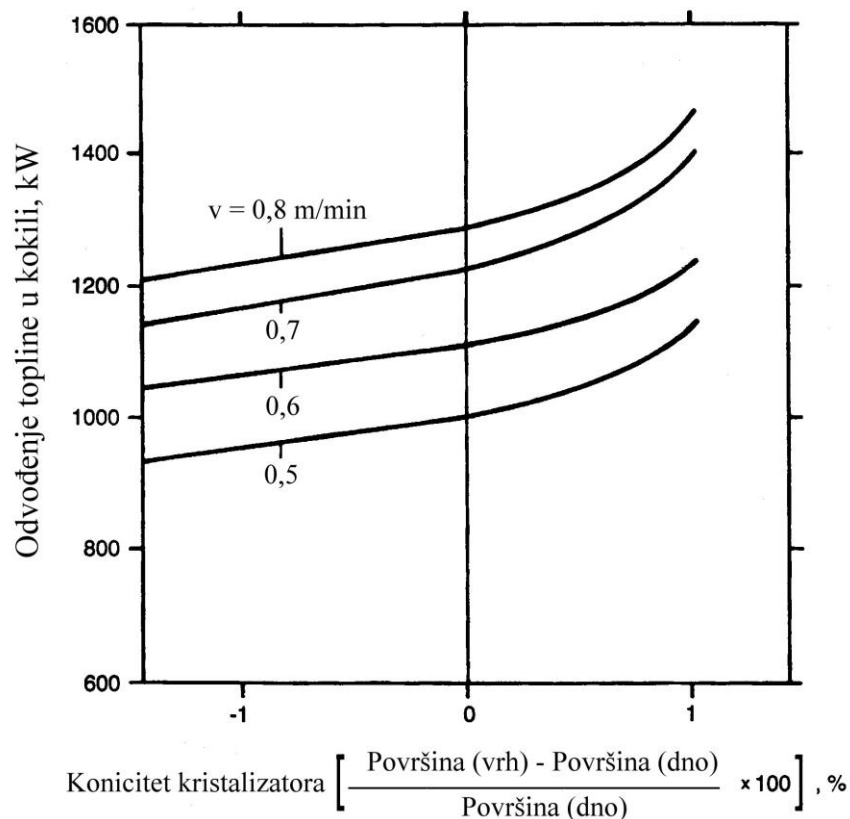
Slika 2.62. Utjecaj brzine lijevanja na debljinu krute kore na izlazu iz kokile [49]

Prijenos topline u kokili ovisi i o tome da li se u kristalizator dodaje livni prah ili ulje. Veće gustoće toplinskog toka (za ~ 20 do 30 %) postižu se primjenom ulja, jer je sloj između žile i kristalizatora tanji nego kod primjene livnog praha.

Livni prah utječe na gustoću toplinskog toka u kokili [47]. Livni prah niže viskoznosti bolje popunjava zračni zazor između žile i kristalizatora, što u konačnici rezultira većim intenzitetom odvođenja topline u kokili. Smanjenjem brzine lijevanja povećava se potrošnja livnog praha, a time i debljina sloja livnog praha između žile i kristalizatora. Što je sloj livnog praha između žile i kristalizatora deblji, veći je otpor ka prijenosu topline. Budući da debljina sloja livnog praha između žile i kristalizatora raste s povećanjem njegove viskoznosti, gustoća toplinskog toka se smanjuje s povećanjem viskoznosti livnog praha. Osim toga, povećanje temperature taljenja livnog praha također rezultira smanjenjem gustoće toplinskog toka u kokili, jer utječe na debljinu sloja livnog praha između žile i kristalizatora.

Potrošnja livnog praha, a time i debljina sloja livnog praha između žile i kristalizatora te odvođenje topline u kokili, može se u određenoj mjeri kontrolirati promjenom parametara osciliranja kokile (vremena negativnog stripovanja, frekvencije osciliranja i načina osciliranja), o čemu će se detaljnije govoriti nešto kasnije. U slučaju kada osciliranje kokile vodi ka povećanju dubine oscilacijskih linija, dolazi do smanjenja i varijacija prijenosa topline. Frekvencija osciliranja kokile ima značajan utjecaj na prijenos topline. Povećanje frekvencije osciliranja za 50 % (npr. sa 120 na 180 titraja/minuti) rezultira ~ 15 % višim toplinskim tokom u kokili.

Geometrijski parametri kristalizatora, njegovo stanje i materijal od kojeg je napravljen također utječu na odvođenje topline [47, 49]. Da bi se kompenziralo volumno stezanje žile koje se pojavljuje zbog fazne promjene tekuće → kruto tijekom skrućivanja, kristalizator se mora sužavati prema dolje. Prosječno stezanje iznosi 1 % /m dužine. Zbog toga u procesu kontinuiranog lijevanja iznos koniciteta kristalizatora ima značajan utjecaj na odvođenje topline u kokili. Kristalizator koji se prema dolje sužava smanjuje zazor između žile i kristalizatora i njegov štetan utjecaj na prijenos topline u kokili, što u konačnici rezultira većom količinom odvedene topline u kokili (slika 2.63).



Slika 2.63. Utjecaj koniciteta kristalizatora na prosječni toplinski tok u kokili tijekom lijevanja gredica i blumova [47]

Tijekom primjene kristalizator se haba zbog trenja uzrokovanog kontaktom s krutom korom i skrutnutim livnim prahom [49]. Pored toga, na površinama kristalizatora mogu se pojaviti ogrebotine nastale mehaničkim putem. Zbog toga se pločasti kristalizatori periodički strojno obrađuju da bi se zadržala jednolična debljina i glatka površina. Prema tome, debljina ploče kristalizatora smanjuje se nakon svake strojne obrade, čime se smanjuje otpor odvođenju topline u kokili.

Materijal od kojeg je izrađen kristalizator utječe na prijenos topline u kokili. Zbog toga se kristalizatori uglavnom izrađuju od bakra, jer je bakar dobar vodič topline. Prevlake koje se nanose na unutarnju stranu kristalizatora (do žile) da bi se povećala otpornost na trošenje obično smanjuju gustoću toplinskog toka u kokili.

Za hlađenje kokila potrebna je voda visoke čistoće [49]. Stvaranje nakupina u kanalima kroz koje protječe rashladna voda i na kristalizatoru negativno utječe na odvođenje topline u kokili. U slučaju lijevanja gredica, nakupine na kristalizatoru debljine $40 \mu\text{m}$ mogu rezultirati povišenjem temperature bakrenog kristalizatora iznad njegove temperature omekšavanja.

Promjenom brzine rashladne vode kroz kokilu u određenoj mjeri može se kontrolirati odvođenje topline u kokili [49]. U tablici 2.3 može se vidjeti da sloj livnog praha i zazor između žile i kristalizatora predstavljaju znatno veći otpor toplinskom toku od rashladne vode. Zbog toga se ne može očekivati da će brzina toka rashladne vode kroz kokilu biti vrlo značajan parametar za kontrolu intenziteta odvođenja topline u kokili.

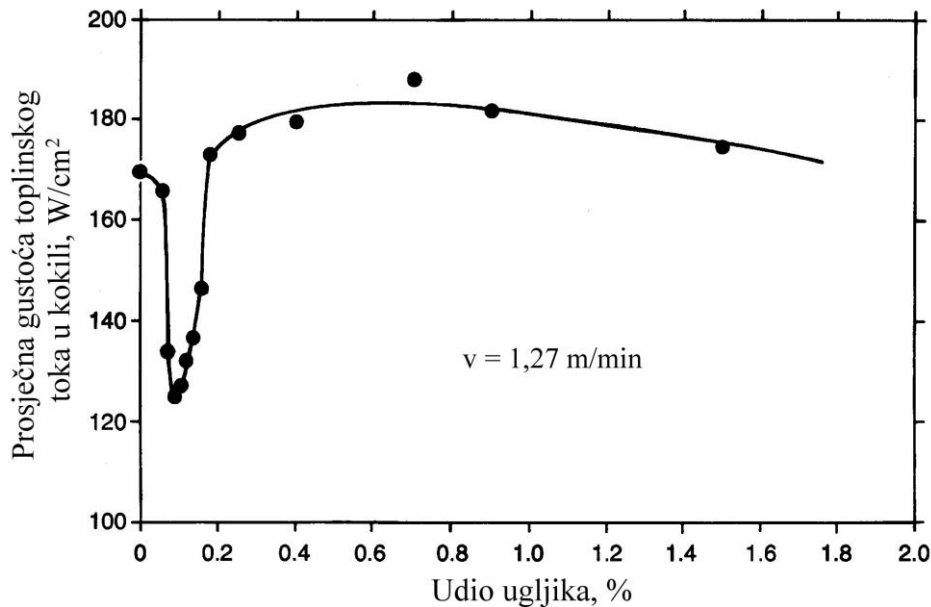
Brzina rashladne vode određuje koeficijent prijenosa topline na površini preko koje prelazi. Na taj način utječe se na temperaturu kristalizatora, a time i intenzitet odvođenja topline u kokili. Povećanjem brzine rashladne vode kod određene razlike u temperaturi između kristalizatora i vode u određenoj mjeri povećava se prijenos topline u kokili [49]. Uvjet za to je odgovarajući konicitet kristalizatora. U protivnom kod čelika s povišenim volumnim stezanjem doći će do povećanja zazora između žile i kristalizatora zbog jačeg hlađenja u kokili koje je rezultat većih brzina rashladne vode. Veći zazor između žile i kristalizatora rezultira smanjenjem odvođenja topline u kokili. Potrebno je naglasiti da se brzina rashladne vode mora održavati dovoljno visokom da se spriječi njeno vrenje.

Temperatura rashladne vode u kokili utječe na odvođenje topline [49]. Viša temperatura rashladne vode rezultira smanjenjem toplinskog toka u kokili. Pored toga, svaka promjena temperature kristalizatora zbog utjecaja rashladne vode može rezultirati promjenama toplinskog toka.

Odvođenje topline u kokili ovisi o veličini kontaktne površine između čelika i kristalizatora. Položaj nivoa taline u kokili određuje veličinu kontaktne površine, zbog čega se može smatrati potencijalnim faktorom za kontrolu toplinskog toka u kokili. Velike fluktuacije nivoa čelika u kristalizatoru rezultiraju varijacijama u prijenosu topline u kokili. Praktično gledajući, poželjno je da se površina kristalizatora u što većoj mjeri upotrijebi da bi se maksimalizirala količina odvedene topline i mehaničko podupiranje krute kore. Prema tome, nivo taline u kokili održava se fiksnim i ne upotrebljava se za kontrolu odvođenja topline u kokili.

Povećanjem pregrijanja taline čelika smanjuje se brzina njegovog skrućivanja u kokili [49]. Na taj način nastaje tanja kruta kora, što znači da je manji otpor odvođenju topline. Prema tome, tanja kruta kora u kombinaciji s višom temperaturom taline rezultira povećanjem horizontalnog prijenosa topline u kokili.

Kemijski sastav čelika ima značajan utjecaj na odvođenje topline u kokili [47, 49]. Slika 2.63 pokazuje utjecaj udjela ugljika u čeliku na odvođenje topline u kokili. U procesu kontinuiranog lijevanja gredica minimalna gustoća toplinskog toka prisutna je kod lijevanja čelika s $\sim 0,1\%$ C (slika 2.64). To se može povezati sa specifičnim načinom volumnog stezanja takvih čelika (peritektička pretvorba $\delta \rightarrow \gamma$). Kod peritektičkih, odnosno srednje ugljičnih čelika (0,06 do 0,18 %C) zbog različitih koeficijenata stezanja δ i γ faze (4 %) dolazi do izvijanja krute kore u kokili i s tim povezanog stvaranja različitih zračnih zazora. Naboranost krute kore najveća je kod čelika sa 0,1 %C. Izvijanje, odnosno naboranost krute kore, a s tim povezani i različiti zračni zazori između žile i kristalizatora, u konačnici rezultira različitim lokalnim prijenosima topline u kokili. Na slici 2.63 također se može vidjeti da se prosječna gustoća toplinskog toka u kokili ne mijenja značajnije s povećanjem udjela ugljika u čeliku iznad 0,25 %. Prema tome, pod identičnim uvjetima lijevanja poluproizvod lijevan od čelik sa 0,1 %C imat će tanju koru na izlazu iz kokile od poluproizvoda lijevanog od čelika s vrlo niskim ili visokim udjelom ugljika.



Slika 2.64. Utjecaj udjela ugljika u čeliku na prosječnu gustoću toplinskog toka u kokili tijekom kontinuiranog lijevanja gredica [49]

Vodik otopljen u čeliku također utječe na intenzitet odvođenja topline u kokili [49]. Vodik odbačen od čelika tijekom skrućivanja u kokili može završiti u tekućem livnom prahu. Zbog toga u filmu livnog praha nastaju mikro-pore, što u konačnici povećava otpor ka prijenosu topline od žile ka rashladnoj vodi.

Konstrukcija uranjajućeg izljevnika te broj, oblik i kut nagiba otvora imaju značajan utjecaj na brzinu taline u kokili, što u konačnici utječe na prijenos topline između taline i površine skrućujuće kore [49]. Istraživanja su pokazala da se tijekom lijevanja slabova dimenzija 813 x 203 mm najveći intenzitet odvođenja topline u kokili postiže primjenom uranjajućih izljevnika sa 6 bočnih otvora. Osim toga, tijekom lijevanja slabova viši intenzitet prijenosa topline ostvaruje se ako su bočni otvori na uranjajućem izljevniku okrenuti prema gore nego kad su usmjereni prema dolje.

Začepljenje samo jednog otvora na uranjajućem izljevniku za lijevanje slabova rezultira jačim tokom taline prema jednoj od bočnih (užih) stranica slaba. Takav tok taline rezultira nejednoličnim odvođenjem topline u kokili. Zbog toga se u žili mogu pojaviti povećana toplinska naprežanja i nejednolična debljina krute kore, što u konačnici može dovesti do nastanka površinskih pukotina.

Mnogi od prethodno spomenutih parametara lijevanja također utječu na vertikalni prijenos topline u kokili. Vertikalni tok topline može se smanjiti povećanjem debljine sloja livnog praha na površini čelika u kristalizatoru.

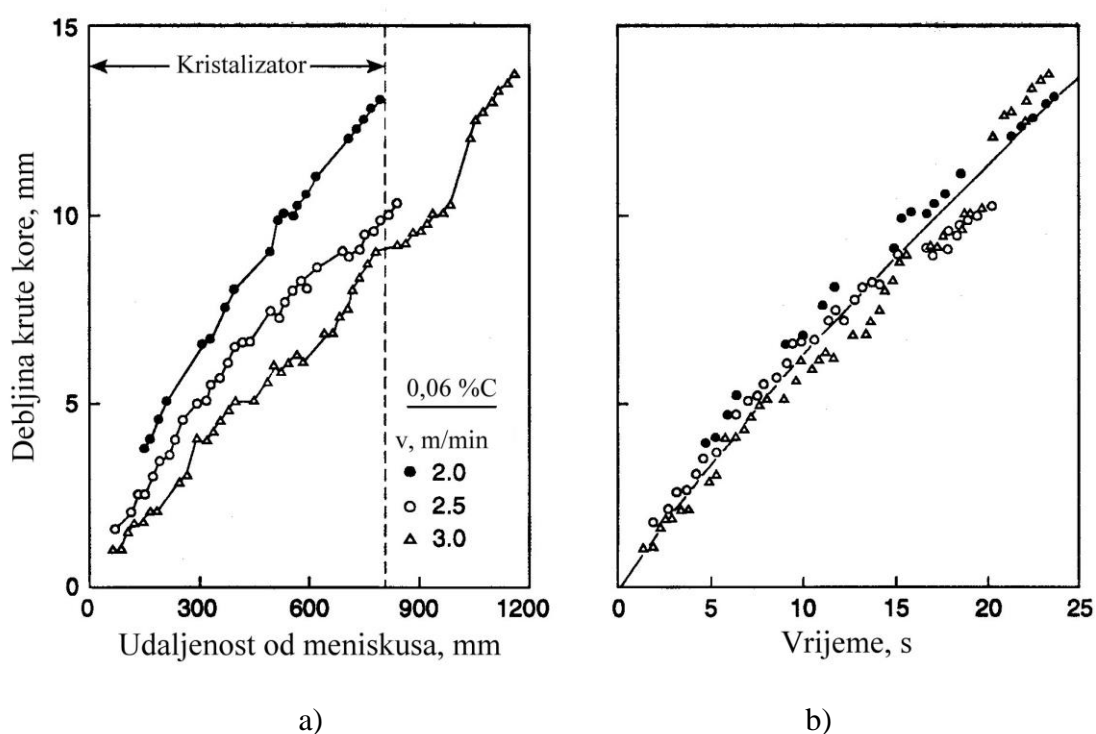
2.6.3 Rast krute kore

Da bi se proces kontinuiranog lijevanja mogao odvijati vrlo je važno postići dovoljnu debljinu krute kore na izlazu žile iz kokile. Nedovoljna debljina krute kore rezultira njenim kidanjem i prodorom taline iz unutrašnjosti žile prema van. Ako dođe do prodora, mora se prekinuti dotok taline iz razdjelnika u kokilu na toj žili, odnosno zaustavlja se lijevanje na toj žili. Lijevanjem na manjem broju žila smanjuje se kapacitet postrojenja za kontinuirano lijevanje. Budući da temperatura taline čelika u loncu opada s vremenom, zbog smanjenog

kapaciteta postrojenja može se desiti da se neće moći odliti sva talina. Osim toga, talina koja izbije iz unutrašnjosti žile van pri prodoru padne na dijelove postrojenja koji se nalaze ispod mjesta prodora, tj. na komponente zone sekundarnog hlađenja. Pri tome može doći do njihovog oštećenja, što zahtijeva zamjenu nakon završetka lijevanja.

Rast krute kore u kokil te njena debljina na izlazu iz kokile prvenstveno ovise o intenzitetu prijenosa topline u kokili. Pored toga, debljina krute kore na izlazu žile iz kokile ovisi i o kemijskom sastavu čelika, tj. udjelu ugljika. Pri istoj prosječnoj gustoći toplinskog toka u kokili, kruta kora na izlazu iz kokile bit će tanja u slučaju lijevanja čelika s 0,9 %C nego u slučaju lijevanja čelika s 0,05 %C zbog povećanja kašaste zone s porastom udjela ugljika [47].

Na slici 2.65 prikazana je ovisnost debljine krute kore d_k o udaljenosti od meniskusa i vremenu skrućivanja t tijekom lijevanja čelika sa 0,06 % C ($t = z/v$, gdje je z – udaljenost od meniskusa, v – brzina lijevanja). Na promatranoj udaljenosti od meniskusa (z) debljina krute kore raste sa smanjenjem brzine lijevanja, jer se žila duže zadržava u kokili.



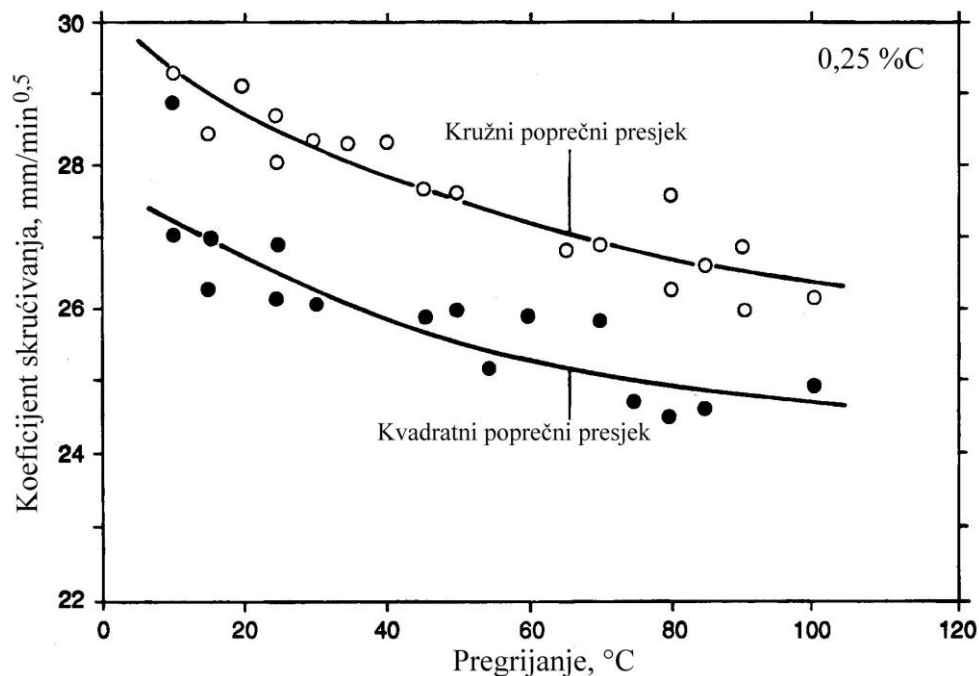
Slika 2.65. Debljina krute kore u kokili tijekom lijevanja slaba od niskougljičnog čelika različitim brzinama: a) ovisno o udaljenosti od meniskusa, b) ovisno o vremenu skrućivanja [47]

Rast krute kore tijekom kontinuiranog lijevanja (d_k) definiran je poznatim zakonom drugog korijena [47]:

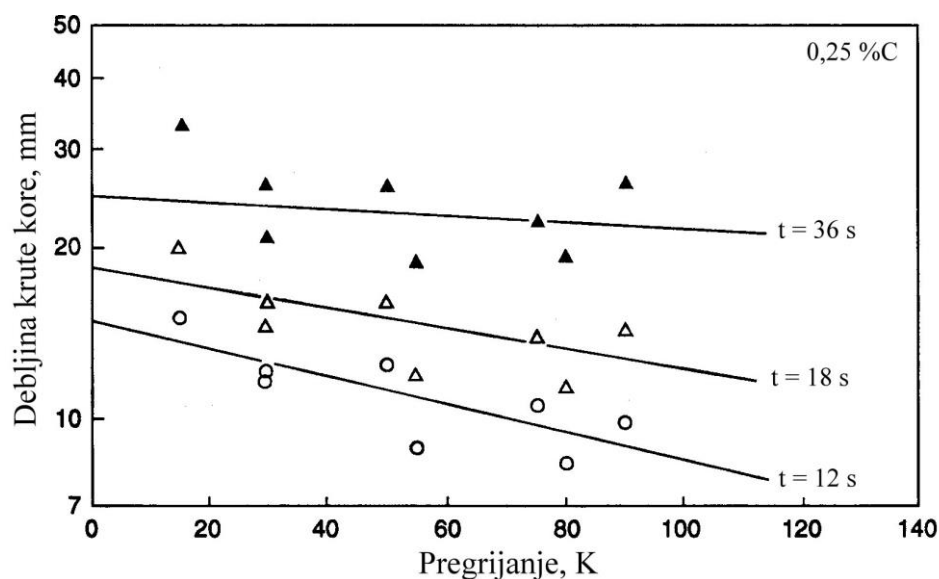
$$d_k = k \cdot \sqrt{t} \quad (2.2)$$

gdje je k – koeficijent skrućivanja, a t – vrijeme skrućivanja. Vrijednosti koeficijenta skrućivanja k u kokili mogu se odrediti iz debljine krute kore na izlazu iz kokile ili iz debljine krute kore na određenoj (promatranoj) udaljenosti od meniskusa (z) i pripadajućeg vremena skrućivanja. Vrijednosti koeficijenta skrućivanja k obično se kreću od 12 do $\sim 30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-0,5}$ pri lijevanju niskougljičnih čelika.

Koeficijent skrućivanja žile u kokili smanjuje se s porastom pregrijanja taline. Pregrijanje taline može odgoditi početak skrućivanja na meniskusu, tako da se kora počinje formirati nešto ispod meniskusa. To definitivno smanjuje intenzitet rasta krute kore u gornjem području žile, a samim tim i njenu debljinu, jer se smanjuju vrijednosti koeficijenta skrućivanja (slika 2.66 i 2.67).



Slika 2.66. Utjecaj pregrijanja taline na vrijednosti koeficijenta skrućivanja [47]



Slika 2.67. Utjecaj pregrijanja taline na debljinu krute kore pri različitim vremenima skrućivanja [47]

Koeficijent skrućivanja veći je u slučaju lijevanja uz dodatak ulja kao sredstva za podmazivanje u kristalizator nego u slučaju kad se zrcalo čelika u kristalizatoru pokriva livnim prahom. Tijekom lijevanja čelika s $\leq 0,15\%C$ vrijednosti koeficijenta skrućivanja u

slučaju upotrebe ulja kreću se od 18 do 38,4 mm·min^{-0,5}, a pri upotrebi livnog praha od 14,1 do 21,9 mm·min^{-0,5} [47].

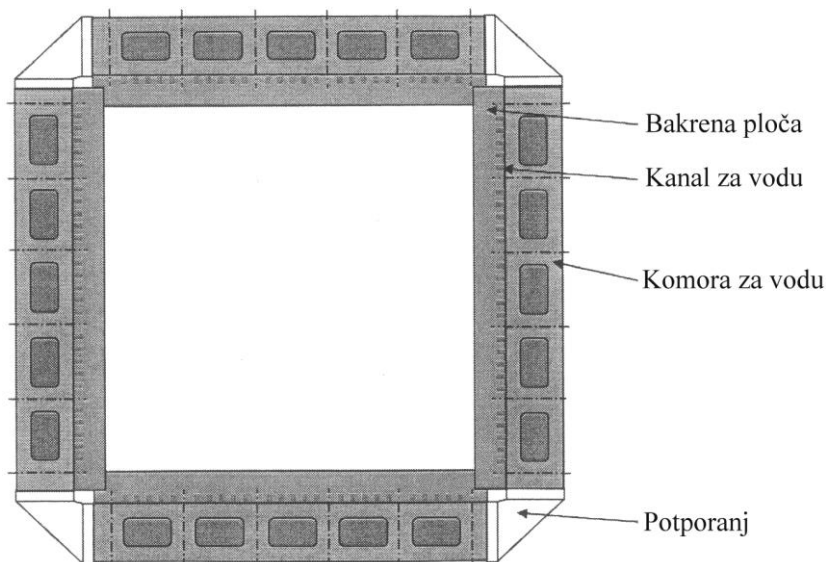
Kontakt žile s kristalizadorom utječe na rast krute kore, odnosno koeficijent skrućivanja, na sličan način kao i na gustoću toplinskog toka. Prema tome, konicitet kristalizatora i vođenje žile ispod kokile te način volumnog stezanja žile imaju utjecaj na rast krute kore. Taj utjecaj je najveći pri lijevanju čelika sa ~ 0,1 %C.

2.6.4 Kristalizador

Oblik i dimenzije poprečnog presjeka kristalizatora određuju oblik lijevanog poluproizvoda. Mogu biti ravni ili zakrivljeni, što ovisi o tipu postrojenja na koji se ugrađuju. Na uređajima za lijevanje upotrebljavaju se tri izvedbe kristalizatora [20]:

- pločasti kristalizatori - za lijevanje slabova i velikih blumova,
- cjevasti kristalizatori – za lijevanje manjih blumova, gredica i okruglica,
- kristalizatori kompleksnog oblika, kao što kristalizatori u obliku slova H za lijevanje H-profila ili ljevčasti kristalizatori za lijevanje tankih slabova. Zbog velike količine bakra i opsežne strojne obrade imaju visoku cijenu.

Za lijevanje slabova i većih blumova kvadratnog ili blago pravokutnog poprečnog presjeka upotrebljava se pločasti kristalizatori sastavljeni od 4 zasebne ploče. Ploče kristalizatora izrađuju se od bakra, a njihova debljina obično iznosi 30 do 50 mm [20]. Ako se u kokilu za lijevanje blumova ugrađuje elektromagnetski mješač, debljina ploča treba biti što manja da bi se postiglo odgovarajuće miješanje taline. Ploče kristalizatora pričvršćuju se na krutu nosivu konstrukciju u kokilu tako da se dobije odgovarajući poprečni presjek lijevanog poluproizvoda (slika 2.68).



Slika 2.68. Pločasti kristalizador za lijevanje blumova većeg poprečnog presjeka i način hlađenja [20]

Ploče kristalizatora hlade se protjecanjem vode određenom brzinom kroz strojnom obradom načinjene otvore u hladnoj strani ploča ili nosivoj konstrukciji, i to u suprotnom

smjeru od smjera kretanja žile. Brzina strujanja vode mora biti dovoljno velika da se izbjegne vrenje vode na graničnoj površini bakrena ploča/rashladna voda i ostvari jednoličan prijenos topline. Na uređajima za lijevanje slabova i blumova brzine rashladne vode u kokili kreću se od 6 do 12 m/s, što u velikoj mjeri ovisi o brzini lijevanja. Zagrijana rashladna voda se sakuplja, odvodi na hlađenje i potom vraća ponovo u kokilu (zatvoreni kružni tok rashladne vode).

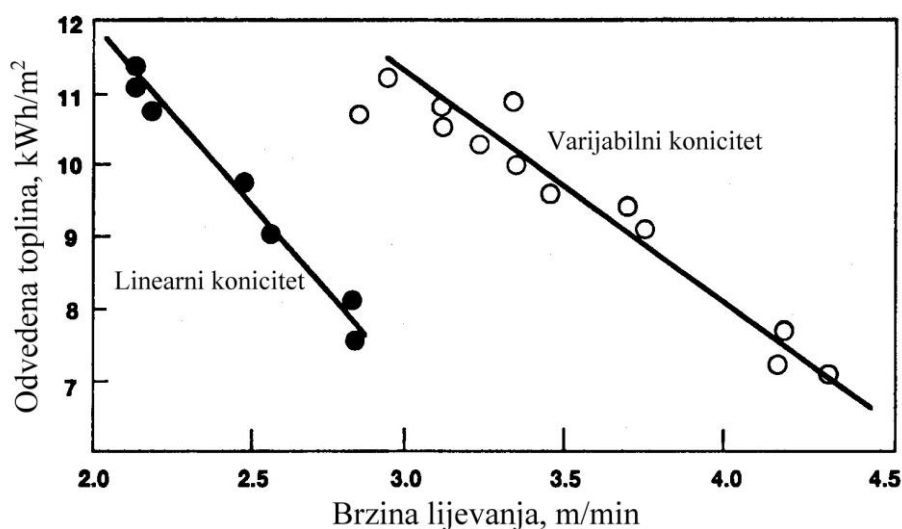
Skrućivanje čelika u kristalizatoru, odnosno prijelaz iz tekućeg u kruto stanje praćen je volumnim stezanjem. S udaljavanjem od meniskusa nastala kruta kora je sve deblja, zbog čega se povećava volumno stezanje. Prema tome, poprečni presjek žile smanjuje se nakon početnog skrućivanja u području meniskusa.

Da bi se slijedilo volumno stezanje čelika, osiguralo adekvatno podupiranje žile i smanjio zazor između žile i kristalizatora, kristalizator je koničan prema dolje, odnosno otvor kristalizatora na dnu je manji nego na vrhu. Konicitet kristalizatora određuje se pomoću sljedeće formule:

$$\text{Konicitet kristalizatora} = \frac{A_{kv} - A_{kd}}{A_{kd}} \cdot 100, \% \quad (2.3)$$

gdje je: A_{kv} – površina poprečnog presjeka kristalizatora na vrhu, A_{kd} – površina poprečnog presjeka kristalizatora na dnu.

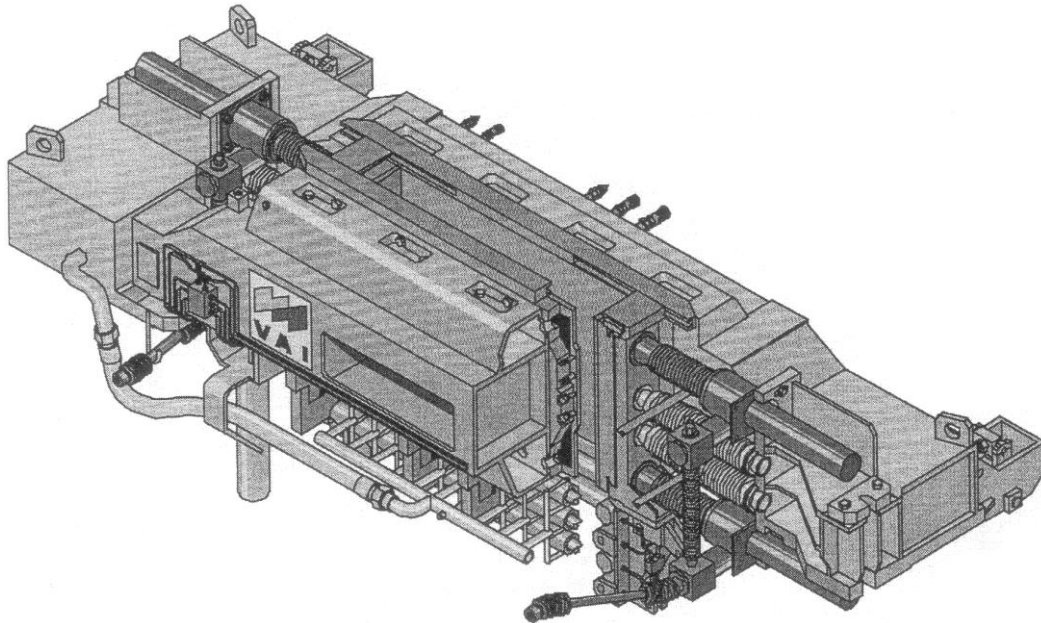
Otvor kristalizatora može se linearno smanjivati prema dolje ili može biti varijabilan da bi se što bolje slijedilo volumno stezanje žile. Primjenom kristalizatora s varijabilnim konicitetom, odnosno kristalizatora koji imaju različite konicitete u različitim područjima, smanjuje se zazor između žile i kristalizatora i na taj način povećava intenzitet odvođenja topline u kokili (slika 2.69). Tipične vrijednosti koniciteta pločastih kristalizatora za lijevanje blumova te ploča kristalizatora za uže (bočne) stranice slabova kreću se od 0,9 do 1,2 %/metru dužine kristalizatora. Konicitet ploča kristalizatora za šire (duže) stranice slabova kreće se u području od 0,35 do 0,45 %/metru dužine kristalizatora.



Slika 2.69. Utjecaj brzine lijevanja na intenzitet odvođenja topline u kokili tijekom lijevanja gredica uz primjenu ulja kao sredstva za podmazivanje za slučaj primjene kristalizatora s linearnim i varijabilnim konicitetom [49]

Za širu stanicu slaba uglavnom se upotrebljavaju ploče koje su dovoljno velike tako da se pokrije čitav spektar širina slabova koje se lijevaju na tom uređaju, od najužih do najširih.

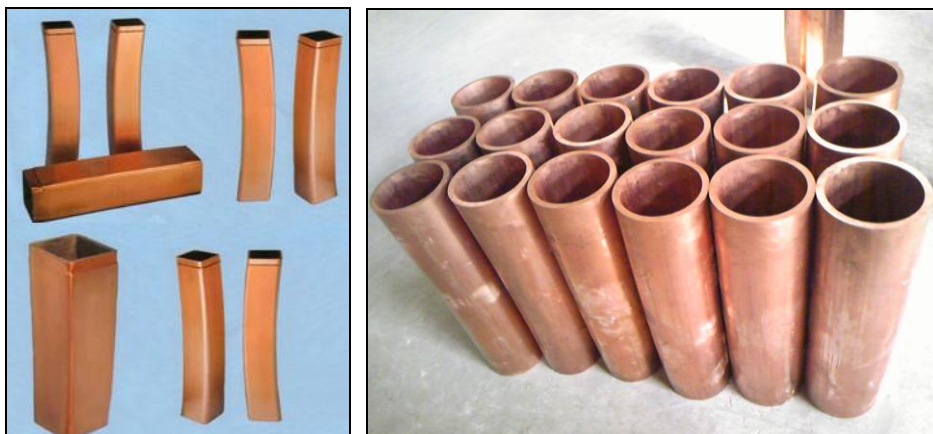
U tom slučaju se uže, tj. bočne ploče kristalizatora pomiču tako da se dobije odgovarajuća širina slaba. Prema tome, lako se može promijeniti širina slaba koji se lijeva, čak i tijekom lijevanja (slika 2.70). Debljina slaba ne može se jednostavno promijeniti, jer to zahtijeva druge bočne ploče kristalizatora.



Slika 2.70. Kokila za lijevanje slabova koja omogućuju promjenu širine slaba tijekom lijevanja [20]

Trenje između žile i kristalizatora smanjuju radni vijek ploče kristalizatora, jer se gubi konicitet. Radni vijek ploče kristalizatora može se produžiti nanošenjem odgovarajuće prevlake na površinu koja je u kontaktu s tekućim čelikom.

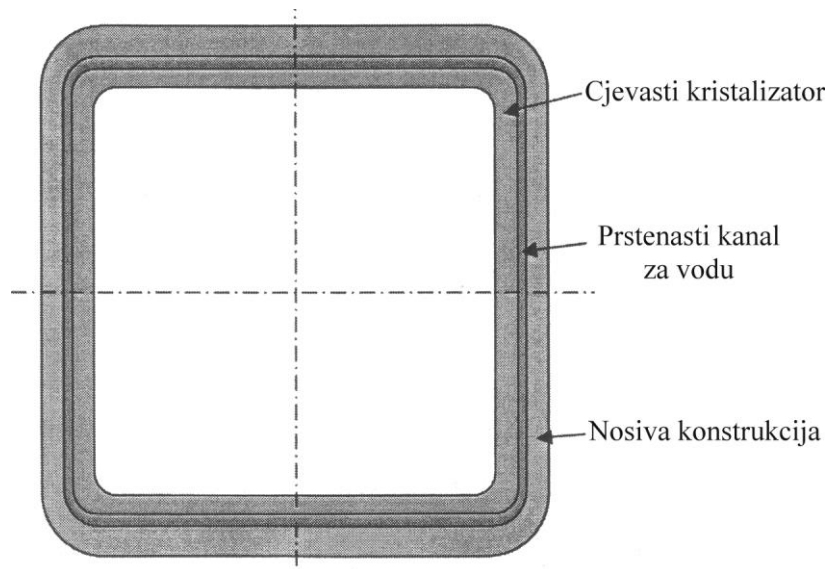
Za lijevanje manjih blumova, gredica i okruglica upotrebljavaju se cjevasti kristalizatori (slika 2.71). Za razliku od pločastih kristalizatora, cjevasti kristalizatori izrađeni su u jednom komadu.



Slika 2.71. Kristalizatori za lijevanje gredica, manjih blumova i okruglica [50, 51]

Debljine cjevastih kristalizatora za lijevanje gredica manjeg poprečnog presjeka obično se kreću od 13 do 20 mm, dok se za lijevanje okruglica velikog poprečnog presjeka upotrebljavaju kristalizatori debljine 30 do 40 mm [20].

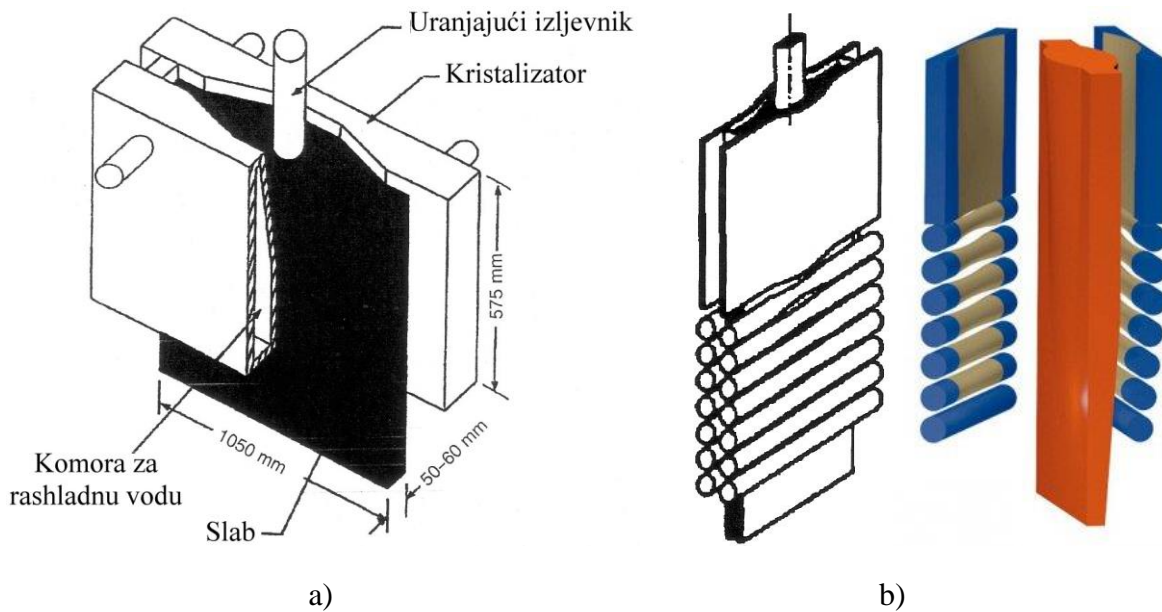
Rashladna voda struji po čitavom vanjskom opsegu cjevastog kristalizatora (slika 2.72). Širina kanala kroz koji struji rashladna voda oko kristalizatora mora biti dovoljno velika da se ostvari jednoličan tok rashladne vode po opsegu kristalizatora, a time i jednoličan prijenos topline. Rashladna voda struji od dna prema vrhu kristalizatora, potom odlazi na hlađenje, a nakon toga se ponovo vraća u kokilu (zatvoreni kružni tok vode). Obzirom da je debljina cjevastog kristalizatora manja od debljine pločastog kristalizatora, potrebne su i veće brzine toka rashladne vode da bi se spriječilo vrenje vode. Brzine rashladne vode u cjevastim kristalizatorima obično se kreću od 11 do 13 m/s [20].



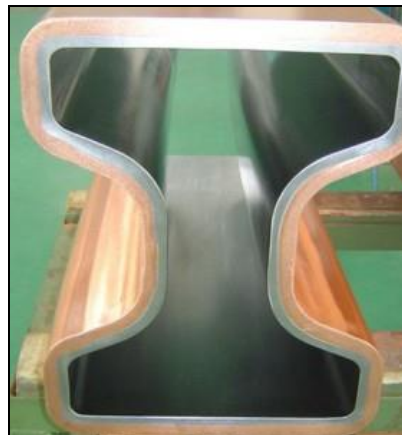
Slika 2.72. Cjevasti kristalizator za lijevanje gredica i način hlađenja [20]

Kao i kod pločastih kristalizatora, volumno stezanje žile kompenzirano je odgovarajućim konicitetom kristalizatora. Brzine lijevanja gredica su visoke i kreću se do 6 m/min, zbog čega je jače izraženo volumno stezanje. U takvom slučaju radi boljeg podupiranja žile poželjno je da kristalizator ima varijabilan, tj. paraboličan profil koniciteta, a ne linearan. Tijekom brzog lijevanja gredica bez primjene kompleksnog profila koniciteta vrlo tanka kruta kora gredice steže se i uvlači u kutovima kristalizatora. To rezultira smanjenjem prijenosa topline i usporavanjem rasta krute kore u kutovima. Takvi uvjeti mogu rezultirati prodorom ili stvaranjem pukotina u blizini kutova.

Kontinuirano lijevanje danas ide u smjeru lijevanja poluproizvoda koji su po obliku i dimenzijama što bliži gotovom proizvodu. Na tom polju posebno je razvijeno lijevanje tankih slabova (debljine 40 do 70 mm) i H-profila (engl. *Beam Blank or Dog-Bone*) za izradu raznih konstrukcija. Za lijevanje tankih slabova upotrebljava se kristalizator u obliku lijevka kod kojeg su šire stranice u gornjem dijelu izbočene (slika 2.73a) da bi se mogao postaviti uranjajući izljevnik. Dakle, u takvom kristalizatoru odvija se redukcija tekuće jezgre žile (engl. *Liquid Core Reduction Concept – LCR*). Pored toga, noviji koncept na polju lijevanja tankih slabova predstavlja kristalizator kod kojeg su šire stranice izbočene po čitavoj visini (tj. kristalizator koji ima oblik lopte za ragbi - poznat je pod nazivom H^2 kristalizator, slika 2.73b)). U tom slučaju redukcija tekuće jezgre provodi se u kristalizatoru, ali i ispod kristalizatora upotrebom profiliranih valjaka. Kristalizator za lijevanje H-profila prikazan je na slici 2.74.



Slika 2.73. Kristalizatori za lijevanje tankih slabova: a) kristalizator u obliku lijevka [52], b) H^2 kristalizator [18, 53]



Slika 2.74. Kristalizator za lijevanje H-profila [54]

Kristalizatori se izrađuju od različitih bakrenih legura (tablica 2.5). Bez dodatka legiranih elemenata, bakar s niskim udjelom fosfora ili srebra je sklon deformaciji. Da bi se poboljšala otpornost na habanje, unutarnja strana (koja je u kontaktu s talinom čelika) prevlači se raznim prevlakama. Najčešće se upotrebljava dvoslojna prevlaka koja se sastoji od debljeg sloja nikla na koju se nanosi tanji sloj kroma [20]. Debljina sloja kroma obično iznosi samo $50\ \mu\text{m}$ i služi da sloj nikla može otvrdnuti tijekom lijevanja prvih nekoliko talina. Sloj kroma potpomaže smanjenju nastanka zvjezdastih pukotina na površini žile. Ukupna debljina prevlake znatno varira od postrojenja do postrojenja. Debljina sloja nikla obično iznosi 1 do 4 mm, s tim da je debljina tog sloja ponekad veća na dnu kristalizatora gdje je i habanje najizraženije.

Tablica 2.5. Svojstva bakrenih legura od kojih se izrađuju kristalizatori [20]

	Legura bakra			
Kemijski sastav, mas. %	99,9 % Cu 0,03 % P	0,09 % Ag 0,006 % P Ostatak Cu	0,65 % Cr 0,1 % Zr Ostatak Cu	1 do 2 % Co/Ni 0,2 do 0,5 % Be Ostatak Cu
Temperatura omekšavanja, °C	300	370	500	520
Toplinska vodljivost, W/mK	322	370	315	233
Vlačna čvrstoća na 200 °C, N/mm ²	240	210	380	710
Brinellova tvrdoća na 200 °C, HB	85	86	125	200
Otpornost na habanje	Niska	Srednja	Visoka	Najviša
Potencijalni radni vijek	Nizak	Srednji	Visok	Najviši
Cijena	Niska	Srednja	Visoka	Najviša
Upotreba	Cjevasti kristalizatori, nije uobičajeno za nove uređaje	Šire ploče kristalizatora za slabove, Cjevasti kristalizatori	Uže ploče kristalizatora za slabove, Ploče kristalizatora za blumove	Više opterećeni kristalizatori

Na cjevaste kristalizatore za lijevanje gredica obično se nanosi prevlaka od kroma. Rijetko se nanose kompleksnije prevlake, jer je radni vijek često određen distorzijom kristalizatora. Za veće cjevaste kristalizatore kružnog poprečnog presjeka primjenjuju se kompleksne prevlake kao na pločastim kristalizatorima za lijevanje slabova i blumova.

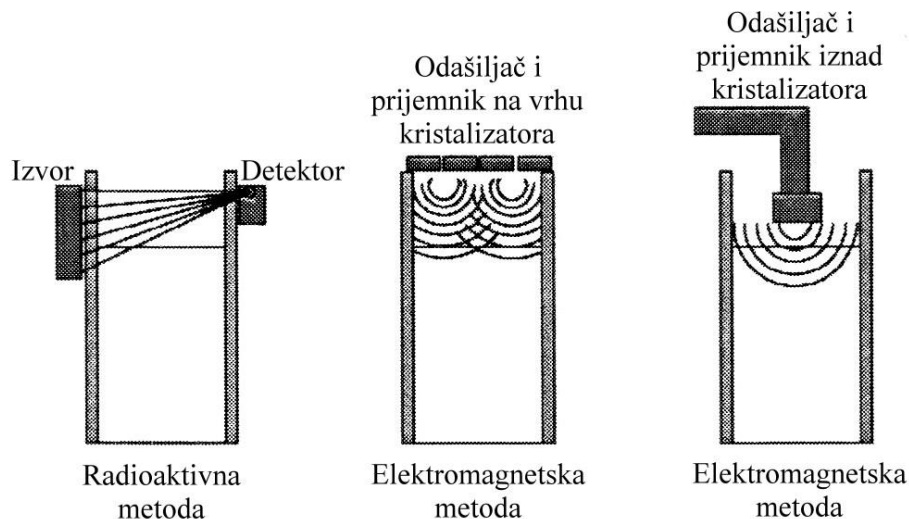
U tablici 2.6 prikazana je usporedba relativne cijene i radnog vijeka pločastih kristalizatora za lijevanje slabova sa i bez Ni + Cr prevlake.

Tablica 2.6. Usporedba relativne cijene i radnog vijeka različitih pločastih kristalizatora za lijevanje slabova [20]

Tip ploče kristalizatora		Šira stranica		Uža stranica	
Osnova	Prevlaka Ni+Cr	Cijena	Radni vijek	Cijena	Radni vijek
Cu+Ag	Ne	1,	1	1	1
Cu+Ag	Da	1,7	2	1,86	3
Cu+Cr+Zr	Ne	1,25	1,5	1,25	2
Cu+Cr+Zr	Da	1,9	2	2,1	3

2.6.5 Kontrola nivoa taline čelika u kristalizatoru

Tijekom lijevanja nivo tekućeg čelika u kristalizatoru treba održavati konstantnim (± 3 mm) da bi se dobila dobra kvaliteta površine kontinuirano lijevanog poluproizvoda, smanjilo pojavljivanje prodora i omogućila automatizacija procesa lijevanja. Varijacije nivoa taline u kokili mogu rezultirati zahvaćanjem livnog praha, dakle greškama ispod površine kontinuirano lijevanog poluproizvoda. Nivo taline u kokili može se mjeriti pomoću različitih metoda. Neke od njih su prikazane na slici 2.75.



Slika 2.75. Metode za mjerenja nivoa taline čelika u kristalizatoru [20]

Široku primjenu u praksi imaju elektromagnetske metode, kao što su one na principu vrtložnih struja. Te metode omogućuju određivanje stvarnog nivoa taline čelika u kokili, jer livni prah ima zanemariv utjecaj na rezultate mjerenja. Točnost mjerenja kreće se u granicama ± 2 mm za kapacitete 7 t/min. Međutim, metoda kod koje je senzor (tj. odašiljač i prijemnik) postavljen iznad kristalizatora nije pogodna za praćenje nivoa tekućeg čelika na početku lijevanja, jer se senzor postavlja iznad kristalizatora nakon što je završeno početno punjenje kristalizatora tekućim čelikom i stabiliziran nivo taline u kristalizatoru. Metoda kod koje su prijemnik i odašiljač postavljeni na vrh kristalizatora može se upotrebljavati i na početku punjenja kristalizatora tekućim čelikom. Debljina sloja livnog praha, odnosno troske na površini tekućeg čelika ima neznatan utjecaj na rezultate mjerenja.

Radioaktivne metode su se dokazale tijekom godina i imaju odličnu pouzdanost. Kod tih metoda, izvor γ -zraka i detektor postavljeni su na suprotne stijenke kristalizatora. Točnost mjerenja kreće se u granicama ± 5 mm. Problem ove metode je rukovanje i odlaganje radioaktivnog materijala. Pored toga, izlazni signal, a time i točnost održavanja nivoa, ovisi debljini sloja livnog praha na površini tekućeg čelika u kristalizatoru.

Rezultate mjerenja nivoa taline u kokili obrađuje centralni sustav koji regulira rad čepne motke, odnosno kliznog zatvarača da bi se održao konstantan nivo taline u kristalizatoru.

doći do skrućivanja meniskusa i stvaranja debelog naljepa od skrutnutog livnog praha na kristalizatoru. U konačnici se to očituje na kvaliteti lijevanih poluproizvoda, odnosno može doći do povećanja dubine oscilacijskih linija, nastanka pukotina i ostalih površinskih grešaka. Ekstreman slučaj je kad se gornja površina taline čelika ispod livnog praha skrutne od uranjajućeg izljevnik do krute kore uz kristalizator, što često uzrokuje prodor. Prema tome, preveliko usmjeravanje mlaza taline iz uranjajućeg izljevnik u dubinu taline u kristalizatoru stvara probleme. Površinske greške u tom slučaju nastaju zbog stagnacije i skrućivanja meniskusa. Zbog niske temperature tekućeg čelika može se očekivati neadekvatno taljenje livnog praha. Veliki dio uključaka koji dolazi s talinom iz izljevnik odlazi duboko u talinu u kristalizatoru, što značajno otežava njihovo isplivavanje i apsorpciju u sloju rastaljenog praha.

Da bi se izbjegli navedeni problemi, tok taline u kristalizatoru mora što prije doseći površinu, odnosno meniskus, nakon izlaska iz uranjajućeg izljevnik. Pravilnim tokom taline u kokili tekući čelik iz uranjajućeg izljevnik vrlo brzo dolazi u područje meniskusa čime se osigurava dovoljno visoka temperatura u tom području, odnosno pregrijanje, tijekom kritičnih prvih faza skrućivanja. Ova činjenica se mora uzeti u obzir pri konstrukciji uranjajućeg izljevnik da se tok taline ne usmjeri preduboko u kristalizatoru. Primjenom uranjajućih izljevnik s više otvora usmjerava se tok čelika u kristalizatoru prema meniskusu, što u konačnici rezultira značajnim poboljšanjem površine lijevanog poluproizvoda.

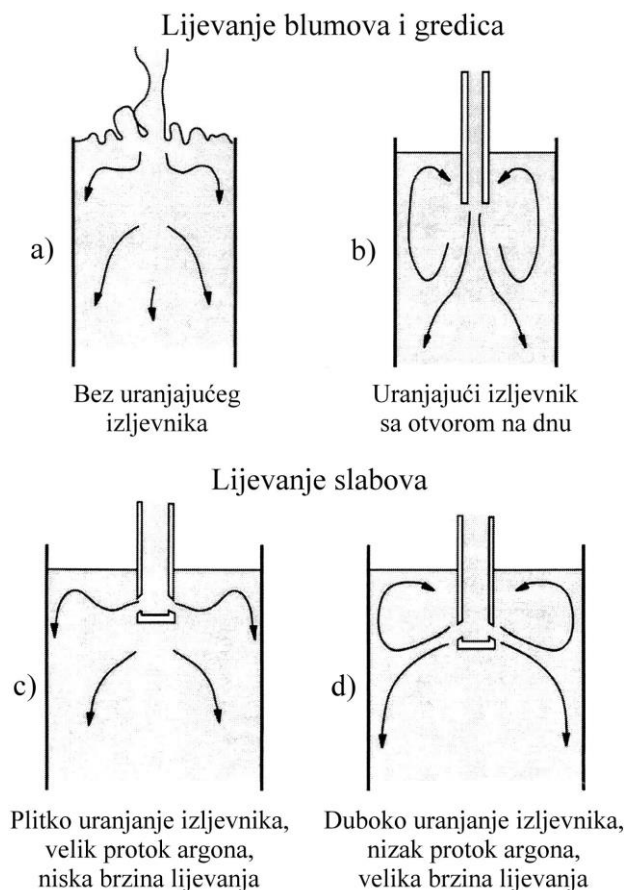
Međutim, treba imati na umu da preveliko usmjeravanje toka taline iz uranjajućeg izljevnik ka gornjoj površini taline u kristalizatoru rezultira višim brzinama taline u tom području. Zbog toga može doći do stvaranja turbulencija u području meniskusa i nastanka površinskih greški.

Tok taline u gornjem području kristalizatora može utjecati na slojeve livnog praha na površini taline, što je vrlo važno za kvalitetu lijevanih poluproizvoda. Brzi tok taline čelika na graničnoj površini čelik/rastaljeni livni prah uzrokuje gibanja u sloju rastaljenog livnog praha. Ako brzina taline čelika na graničnoj površini postane prevelika, rastaljeni livni prah može biti zahvaćen talinom i odnesen duboko u kokilu, što u konačnici rezultira nemetalnim uključcima.

Mlaz čelika koji izlazi iz uranjajućeg izljevnik može nositi sa sobom mjehure argona i uključke (kao što je Al_2O_3) u kristalizator. Te čestice mogu rezultirati greškama ako se zahvate tijekom skrućivanja, odnosno stvaranja krute kore. Mjehuri argona sabiru uključke, a nastale nakupine uključaka sudaraju se tako da se s vremenom mijenja njihova veličina i oblik, što utječe na brzinu isplivavanja uključaka.

Tipični tokovi taline čelika u različitim kristalizatorima i pri različitim radnim uvjetima prikazani su na slici 2.77. Tijekom lijevanja poluproizvoda kvadratnog poprečnog presjeka s otvorenim mlazom, tj. bez uranjajućeg izljevnik, mlaz taline plitko prodire u dubinu taline u kristalizatoru (slika 2.77a). Zbog toga su na površini taline u kristalizatoru prisutne turbulencije i visoka brzina toka ka meniskusu, što znači da je moguće zahvaćanje troske, odnosno livnog praha [40]. Obzirom da mlaz taline nije zaštićen između razdjelnika i kokile, prisutna je značajna reoksidacija.

Primjenom uranjajućih izljevnik s otvorom na dnu u procesu lijevanja blumova kvadratnog ili kružnog poprečnog presjeka, mlaz taline iz izljevnik duboko prodire u talinu u kristalizatoru, zbog čega je povrat prema površini i meniskusu dug (slika 2.77b). Obzirom da je površina taline mirna, vrlo je mala vjerojatnost zahvaćanja livnog praha. Međutim, meniskus u takvim slučajevima može stagnirati i biti prehladan [40]. Dodatak bočnih otvora pored otvora na dnu rezultira promjenom toka taline u kristalizatoru. Tijekom lijevanja gredica malog poprečnog presjeka mogu se pojaviti turbulencije na površini taline i zahvaćanje livnog praha ako su bočni otvori preveliki, a uranjajući izljevnik plitko uronjen u talinu u kristalizatoru te brzina lijevanja visoka. To znači da kod takvih izljevnik treba optimirati veličinu bočnih otvora i otvora na dnu.



Slika 2.77. Tok taline u kristalizatoru tijekom lijevanja gredica i blumova (a, b) te slabova (c, d) [40]

Tijekom lijevanja slabova tok taline u kristalizatoru varira između dva ekstremna slučaja (slike 2.77c i d) [40]. Ako je mlaz taline koji izlazi iz uranjajućeg izljevnik usmjeren prema gore ili ako je upuhana prevelika količina argona, tok taline brzo će doseći gornju površinu. Talina teče od izljevnik ka užim stranicama slaba i potom se kreće niz njih prema dolje. Takav jednostruki tok taline u kristalizatoru (engl. *Single-Roll Flow*, slika 2.77c) vjerojatno će se pojaviti tijekom primjene uranjajućeg izljevnik s više otvora (engl. *Multi-Port Nozzle*) ili uranjajućeg izljevnik koji se pri dnu račva na dva dijela (engl. *Bifurcated Nozzle*) i ima male prema gore usmjerene otvore kroz koje izlazi talina. Plitko uranjanje izljevnik u talinu u kristalizatoru, velik protok argona, niska brzina lijevanja ili velika širina kristalizatora potpomažu nastanak jednostrukog toka taline. Brzina na površini taline u kokili i fluktuacije nivoa su velike, zbog čega postoji opasnost od zahvaćanja livnog praha i površinskih greški na slabovima.

Drugi tipični način toka taline u kristalizatoru za lijevanje slabova nastaje kada mlaz taline ulazi u kristalizator iz dublje uronjenog izljevnik koji se pri dnu račva na dva dijela i ima velike ili prema dolje okrenute otvore (slika 2.77d). Talina nakon izlaza kroz otvore na uranjajućem izljevniku teče prema užim stranicama kristalizatora. Nakon što mlazovi taline udare u uže stranice kristalizatora dolazi do njihovog dijeljenja. Jedan dio mlaza taline teče uz užu stranicu kristalizatora prema gore, odnosno ka meniskus, a potom se uz gornju površinu vraća ka uranjajućem izljevniku. Drugi dio mlaza taline teče također uz užu stranicu kristalizatora ali prema dolje, u dubinu taline u kristalizatoru. Obzirom da su nastala dva velika recirkulirajuća područja u svakoj simetričnoj polovici kristalizatora gledano na njegovu vertikalnu os, takav tok taline naziva se dvostrukim tokom (engl. *Double-Roll Flow*) i smatra

se najpogodnijim oblikom toka za kontinuirano lijevanje slabova. Dublje uranjanje izljevnik, nizak protok argona i visoka brzina lijevanja pogoduju nastanku dvostrukog toka taline.

Veći broj faktora utječe na tok taline u kristalizatoru [40]. Tok taline u kristalizatoru prvenstveno ovisi o stanju mlaza taline koji iz uranjajućeg izljevnik ulazi u kristalizator, a potom o konstrukciji uranjajućeg izljevnik, količini injektiranog argona, dubini uranjanja uranjajućeg izljevnik, dimenzijama lijevanog poluproizvoda, brzini lijevanja, položaju kliznog zatvarača ili čepne motke u razdjelniku, začepljenosti izljevnik i primijenjenim elektromagnetskim silama u kristalizatoru. Važno je napomenuti da svi ti parametri zajedno određuju način toka taline u kristalizatoru. Npr. da bi se postigao isti intenzitet toka na površini taline, povećanje brzine lijevanja može se kompenzirati istodobnim povećanjem dubine uranjanja izljevnik u talinu u kristalizatoru. Prema tome svi navedeni parametri moraju se optimirati zajedno kao jedan sustav.

2.6.7 Livni prah

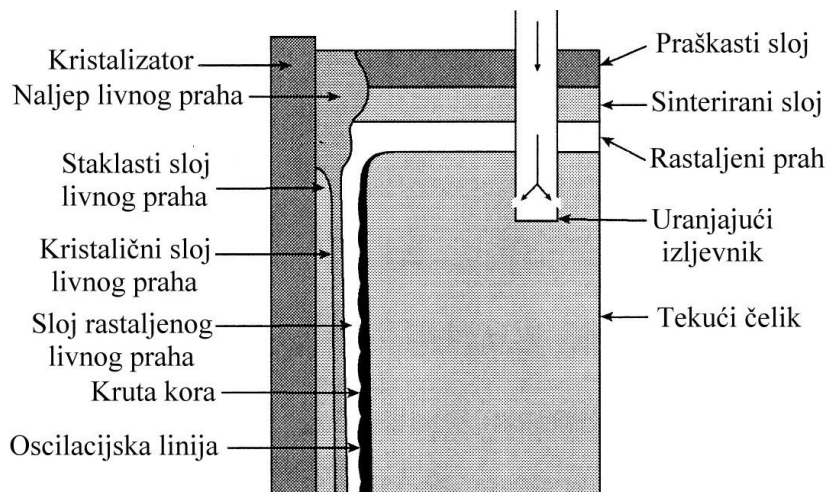
Livni prah (engl. *Mold Powder*) ima značajnu ulogu u procesu kontinuiranog lijevanja čelika. Njegove funkcije su [44]:

- zaštita meniskusa čelika u kristalizatoru od oksidacije,
- toplinska izolacija čelika u kristalizatoru da bi se spriječilo skrućivanje na gornjoj površini,
- apsorpcija uključaka iz čelika (kao što su npr. Al_2O_3 i TiO_2),
- podmazivanje kontakta žile i kristalizatora te osiguravanje jednoličnog prijenosa topline kroz sloj livnog praha između žile i kristalizatora.

Livni prah se dodaje u kristalizator na površinu tekućeg čelika (slika 2.78) ručno ili pomoću automatskih uređaja (vijčani transporteri, pneumatski uređaji) nakon čega se odvijaju sljedeći procesi [44]:

- najprije dolazi do zagrijavanja livnog praha i gubitka dijela ugljika iz livnog praha reakcijom s kisikom,
- potom se stvara sinterirani sloj livnog praha,
- nakon toga dolazi do taljenja livnog praha i stvaranja kašastog i tekućeg sloja livnog praha. Rastaljeni livni prah, koji se zbog svog sastava često naziva troskom, ulazi u zazor između žile i kristalizatora tijekom određenog perioda oscilacijskog ciklusa kokile. Debljina tekućeg sloja livnog praha treba biti veća od hoda (oscilacije) kokile da bi se osiguralo dobro podmazivanje (čestice ugljika isplivavaju na površinu tekućeg sloja livnog praha),
- pri prvom ulasku tekućeg livnog praha (troske) u zazor između žile i kristalizatora nastaje kruti film livnog praha. Taj staklasti film livnog praha naknadno kristalizira u područjima visoke temperature (neposredno uz žilu),
- stvaranje tekućeg filma livnog praha između žile i kristalizatora debljine ~ 0,1 mm koji obavlja podmazivanje.

Potrebno je napomenuti da se osim livnog praha kao sredstvo za podmazivanje koriste različite vrste ulja, što će biti razmatrano kasnije.



Slika 2.78. Shematski prikaz različitih slojeva livnog praha u kristalizatoru [44]

Na slici 2.78 može se vidjeti da se na kristalizatoru u području granične površine rastaljeni livni prah/tekući čelik formira obruč (rub), odnosno naljep od skrutnutog livnog praha (engl. *Slag Rim*). U pojedinim slučajevima rastaljeni i sinterirani livni prah nagomilavaju se na formiranom obruču od livnog praha. Stvaranje tih nakupina (engl. *Slag Ropes, Slag Bears, Slag Snakes*) povezano je s varijacijom nivoa čelika u kokili. Navedene nakupine smanjuju efektivnu širinu zazora između kristalizatora i žile, zbog čega se smanjuje količina rastaljenog livnog praha koji ulazi u zazor, što u konačnici rezultira lošim podmazivanjem. Loše podmazivanje može dovesti do naljepljivanja čelika na kristalizator, što rezultira kidanjem krute kore i prodorom tekućeg čelika.

U praksi se još uvijek više primjenjuje ručno dodavanje livnog praha, premda ono ne osigurava konzistentnost. Površinske greške i prodori još uvijek su u velikoj mjeri uzrokovani ručnim dodavanjem livnog praha u nepravilnim intervalima, posebno u slučaju vrlo osjetljivih peritektičkih čelika.

2.6.7.1 Tipovi livnog praha

Postoji nekoliko tipova livnog praha [40]. Mogu biti zasnovani na pepelu (otpadni produkt iz elektrana koje koriste ugljen kao gorivo), pri čemu se pepeo miješa s različitim mineralima ili mogu biti sintetički prahovi koji su mješavina minerala. U oba slučaja preferira se upotreba komponenti (sirovina) sa sličnim temperaturama taljenja, postizanje željenog sastava uz upotreba minimalnog broja komponenti i ne korištenje komponenti koje predstavljaju potencijalni rizik za zdravlje. Osim praškastog oblika, livni prah može biti i granuliran. Granulirani livni prah pogodniji je od praškastog ako se dodavanje u kristalizator provodi pomoću pneumatskih uređaja.

Za početak lijevanja mogu se koristiti livni prahovi specijalno razvijeni za tu namjenu. Oni osiguravaju brzo formiranje tekućeg sloja livnog praha. Prema tome, oni imaju nisku temperaturu taljenja, visok udio Na_2O i često sadrže egzotermna sredstva, kao što je kalcijev silicid te nizak udio ugljika (1 %), koji usporava taljenja. Međutim, ti prahovi su skloni stvaranju nakupina na stjenkama kristalizatora (slika 2.78) i ne bi se trebali upotrebljavati duže nego što je potrebno.

2.6.7.2 Svojstva livnog praha

Za kontinuirano lijevanje čelika važno je poznavati svojstva livnog praha koja su relevantna za njegovo pravilno funkcioniranje u kristalizatoru. To obuhvaća kontrolu taljenja livnog praha (važna je temperatura taljenja i toplinska vodljivost), prijenosa topline i podmazivanja u području kontakta žile s kristalizatorom (bitna je viskoznost, temperatura pri kojoj dolazi do naglog povećanja viskoznosti rastaljenog livnog praha (engl. *Break Temperature*) i toplinska vodljivost).

Viskoznost rastaljenog livnog praha posebno je važna, jer je za pravilno podmazivanje u području kontakta žile s kristalizatorom, odnosno smanjenje trenja, potreban livni prah niske viskoznosti [56]. Viskoznost je povezana sa stupnjem polimerizacije, a čvrstoća veze između iona u rastaljenom livnom prahu značajno ovisi o strukturnim jedinicama koje čine livni prah. Utjecaj različitih kemijskih komponenti na viskoznost rastaljenog livnog praha prikazan je u tablici 2.7.

Tablica 2.7. Utjecaj različitih komponenti livnog praha na njegovu viskoznost [56]

Komponenta livnog praha	Utjecaj na viskoznost	Komponenta livnog praha	Utjecaj na viskoznost
CaO	Smanjuje	MnO	Smanjuje
SiO ₂	Povećava	MgO	Smanjuje
CaO/SiO ₂	Smanjuje	B ₂ O ₃	Smanjuje
Al ₂ O ₃	Povećava	BaO	Smanjuje
Na ₂ O	Smanjuje	Li ₂ O	Smanjuje
F	Smanjuje	TiO ₂	Ne utječe
Fe ₂ O ₃	Smanjuje	K ₂ O	Smanjuje

Kiseli oksid SiO₂ stvara SiO₄⁴⁻ koji formira silikatnu mrežu. Ta mreža sadrži druge okside. Al₂O₃ je amfoteran oksid i može zamijeniti SiO₄⁴⁻ u silikatnoj mreži. Osim toga, može formirati negativne AlO₄⁻ ione, što znači da će značajno povećati viskoznost livnog praha ako postoji suvišak kisika. Bazični oksidi, kao što su CaO, MgO, BaO, SrO, Na₂O, Li₂O i K₂O, smanjuju viskoznost livnog praha jer kidaju silikatnu mrežu. Pored toga, ioni fluora također smanjuju viskoznost. Grafit, kao sastavni dio livnog praha (udio 3 do 6 %), kontrolira brzinu taljenja livnog praha.

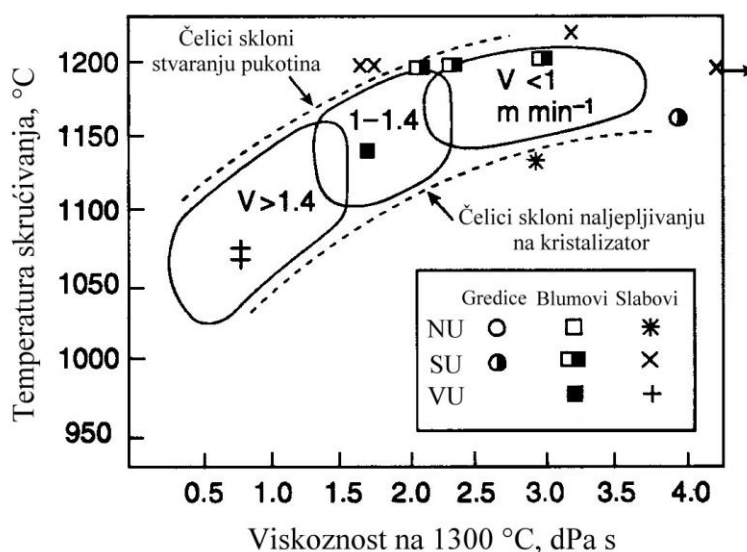
Karakteristično je za livne prahove da kod određene temperature dolazi do naglog povećanja viskoznosti. Budući da na toj temperaturi dolazi do izlučivanja prvih krutih čestica u rastaljenom livnom prahu, značajno počinje opadati podmazivanje između žile i kristalizatora. Dakle radi se o temperaturi na kojoj započinje skrućivanja livnog praha, premda se u engleskoj literaturi može susresti i naziv „*Break Temperature*“ ili temperatura „prekida“, jer se naglo smanjuje podmazivanje zbog velikog povećanja viskoznosti [44, 56].

Temperatura na kojoj započinje skrućivanja livnog praha je značajna za kontrolu procesa kontinuiranog lijevanja, jer skrtnuti sloj praha između žile i kristalizatora ima presudan utjecaj na odvođenje topline od tekućeg čelika. Debljina krutog sloja livnog praha u zazoru između žile i kristalizatora povećava se s porastom temperature skrućivanja livnog praha. U tablici 2.8 prikazan je utjecaj različitih komponenti livnog praha na njegovu temperaturu skrućivanja.

Tablica 2.8. Utjecaj različitih komponenti livnog praha na njegovu temperaturu skrućivanja [44, 56]

Komponenta livnog praha	Utjecaj na temp. skrućivanja	Komponenta livnog praha	Utjecaj na temp. skrućivanja
CaO	Povećava	ZrO ₂	Povećava
SiO ₂	Smanjuje	MgO	Smanjuje
CaO/SiO ₂	Povećava	B ₂ O ₃	Smanjuje
Al ₂ O ₃	Smanjuje	BaO	Smanjuje
Na ₂ O	Smanjuje	Li ₂ O	Smanjuje
F	Povećava	TiO ₂	Povećava
Fe ₂ O ₃	Smanjuje	K ₂ O	Smanjuje
MnO	Smanjuje	FeO	Smanjuje

Temperatura skrućivanja livnog praha raste s porastom baziciteta (CaO/SiO₂). Primjenom livnog praha visokog baziciteta (> 1), tj. s viskom temperaturom skrućivanja postiže se deblji kristalični sloj livnog praha u zazoru između žile i kristalizatora (ali i lošije podmazivanje), a time i sporije odvođenje topline. Takvi livni prahovi pogodni su za lijevanje peritektičkih čelika, tj. srednjegljičnih čelika (koji sadrže 0,06 do 0,18 % C) sklonih ka stvaranju uleknuća i uzdužnih pukotina (slika 2.79). S druge strane, livni prah niskog baziciteta (< 1), tj. sa niskom temperaturom skrućivanja omogućuje deblji staklasti sloj livnog praha u zazoru između žile i kristalizatora, a time i bolje podmazivanje i odvođenje topline. Takvi livni prahovi pogodni su za lijevanje čelika sklonih naljepljivanju na kristalizator (npr. čelici s udjelom ugljika < 0,04 % i čelici s udjelom ugljika > 0,4 %) (slika 2.79).



Slika 2.79. Temperatura skrućivanja i viskoznost livnog praha ovisno o brzini lijevanja i vrsti čelika (NU – niskouglijčni čelik, SU – srednjegljični čelik, VU – viskouglijčni čelik) [44]

Temperatura skrućivanja livnog praha može se odrediti iz njegovog kemijskog sastava, i to u većini slučajeva s točnošću od ± 20 °C:

$$T_{s(lp)} - 1120 \text{ °C} = - 8,43 \cdot \%Al_2O_3 - 3,3 \cdot \%SiO_2 + 8,65 \cdot \%CaO - 13,86 \cdot \%MgO - 18,4 \cdot \%Fe_2O_3 - 3,2 \cdot \%MnO + 22,86 \cdot \%K_2O - 3,20 \cdot \%Na_2O - 6,47 \cdot \%F \quad (2.4)$$

Većina komponenti livnog praha smanjuju njegovu temperaturu skrućivanja (tablica 2.8). Međutim, CaO i ZrO₂ povećavaju temperaturu skrućivanja livnog praha. Temperatura skrućivanja današnjih livnih prahova obično se povećava dodatkom ZrO₂, jer ZrO₂ ima nisku topljivost u rastaljenom livnom prahu. Ta činjenica omogućuje da krute čestice ZrO₂ djeluju kao nukleacijska mjesta za skrućivanje rastaljenog livnog praha. Svakih 1 % dodatka ZrO₂ povećava temperaturu skrućivanja livnog praha za 10 °C [44].

Temperatura taljenja livnog praha je važna radi postizanja željene brzine njegova taljenja, koja mora odgovarati potrebnoj potrošnji livnog praha tijekom lijevanja. U tablici 2.9 prikazan je utjecaj različitih komponenti livnog praha na njegovu temperaturu taljenja. Osim utjecaja mineraloških komponenti, temperatura taljenja livnog praha ovisi i o nastalim fazama tijekom zagrijavanja. Prema tome, termodinamički određena likvidus točka može se značajno razlikovati od temperature taljenja koja je određena tijekom zagrijavanja livnog praha.

Tablica 2.9. Utjecaj različitih komponenti livnog praha na njegovu temperaturu taljenja [56]

Komponenta livnog praha	Utjecaj na temp. taljenja	Komponenta livnog praha	Utjecaj na temp. taljenja
CaO	Povećava	MnO	Smanjuje
SiO ₂	Smanjuje	MgO	Smanjuje
CaO/SiO ₂	Povećava	B ₂ O ₃	Smanjuje
Al ₂ O ₃	Povećava	BaO	Smanjuje
Na ₂ O	Smanjuje	Li ₂ O	Smanjuje
F	Smanjuje	TiO ₂	Povećava
Fe ₂ O ₃	Smanjuje	K ₂ O	Smanjuje

Toplinska vodljivost livnog praha utječe na prijenos topline u kokili [44]. Razlikuju se dva slučaja: a) sloj livnog praha na rastaljenom čeliku u kristalizatoru koji osigurava toplinsku izolaciju, b) rastaljeni livni prah između žile i kristalizatora koji kontrolira prijenos topline tijekom lijevanja. U oba slučaja radi se o nehomogenim sustavima i prisutne su značajne varijacije toplinske vodljivosti ovisno o tipu (sastavu) livnog praha. Toplinska vodljivost krutog livnog praha smanjuje se s porastom udjela kristalične faze i poroznosti. U rastaljenom livnom prahu toplinska vodljivost povećava se s povećanjem stupnja polimerizacije (tj. povećanjem udjela SiO₂).

Kristalizator je zadnja prilika za uklanjanje uključaka iz čelika. Apsorpcija Al₂O₃ i TiO₂ uključaka pospješuje se upotrebom livnih prahova visokog baziciteta s niskim udjelom Al₂O₃ (ili TiO₂) te visokim udjelima Li₂O, Na₂O i F [44].

2.6.7.3 Potrošnja livnog praha

Rastaljeni livni prah ulazi u zazor između žile i kristalizatora u periodima oscilacijskog ciklusa kokile kad se kokila kreće brže od žile [44]. Preniska potrošnja livnog praha može dovesti do naljepljivanja krute kore na kristalizator i prodora. Smatra se da se tekući film livnog praha kreće sa žilom, dok se kruti film livnog praha kreće znatno manjom brzinom od žile (~ 10 % brzine tekućeg filma livnog praha).

Podmazivanje u kokili usko je povezano s potrošnjom livnog praha, jer je potrošnja livnog praha mjera ulaza rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora te prosječne debljine tekućeg filma livnog praha ($\overline{d_{tlp}}$). Prosječna debljina tekućeg filma livnog praha ($\overline{d_{tlp}}$) može se odrediti pomoću sljedeće jednadžbe:

$$\overline{d_{tlp}} = \frac{Q_{lp}}{\rho_{tlp}} \quad (2.5)$$

gdje je: Q_{lp} – potrošnja livnog praha po jedinici površine kristalizatora (kg livnog praha/m² žile), a ρ_{tlp} – gustoća tekućeg filma livnog praha (2600 kg/m³).

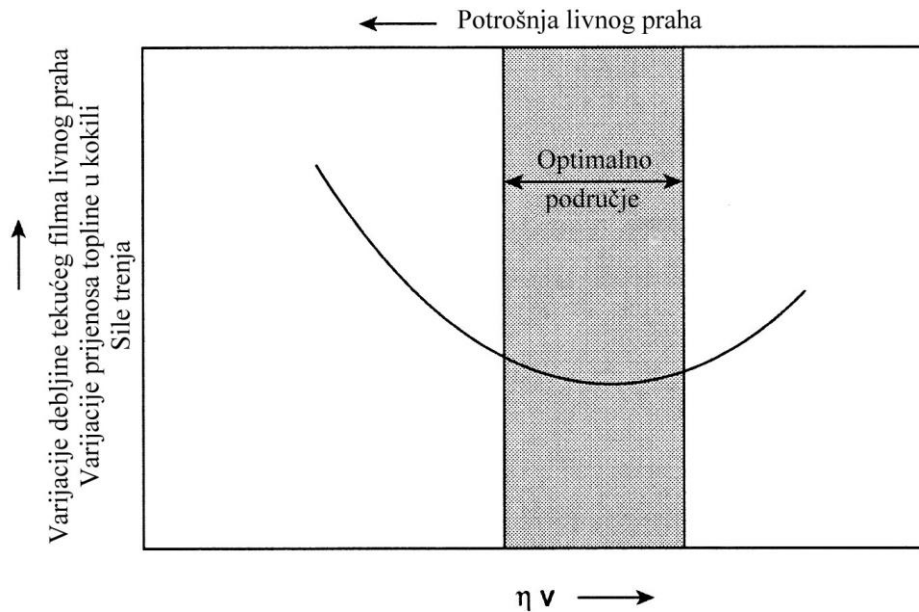
Trenje između žile i kristalizatora raste sa smanjenjem debljine tekućeg filma livnog praha ($\overline{d_{tlp}}$) i povećanjem viskoznosti rastaljenog livnog praha (najčešće se promatra dinamička viskoznost livnog praha).

Potrošnja livnog praha ovisi o uvjetima lijevanja i svojstvima livnog praha, a to su [44]:

- viskoznost livnog praha (η) (obično se uzima dinamička viskoznost na 1300 °C, što je srednja vrijednost temperature rastaljenog livnog praha u zazoru između kristalizatora i žile (koja se kreće od ~ 1100 do ~ 1500 °C),
- brzina lijevanja (v),
- karakteristike oscilacije kokile,
- temperatura skrućivanja livnog praha ($T_{s(lp)}$),
- geometrija kristalizatora (slabovi, blumovi, gredice, okruglice).

Ulaz rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora te podmazivanje u velikoj mjeri ovise o umnošku viskoznosti livnog praha (η) na 1300 °C i brzine lijevanja (v): $\eta \cdot v$ (slika 2.80). Na slici 2.80 može se vidjeti da postoji optimalno područje vrijednosti parametra $\eta \cdot v$ koje rezultira najmanjim varijacijama debljine tekućeg filma livnog praha i prijenosa topline u kokili, odnosno najmanjim silama trenja te najboljim podmazivanjem i ulazom troske u zazor između žile i kristalizatora. Prema tome, što je veća brzina lijevanja viskoznost livnog praha treba biti manja, što se može vidjeti i na slici 2.79. Pri tome treba imati na umu da nizak viskozitet livnog praha negativno utječe na stabilnost filma livnog praha pod djelovanjem ferostatičkog tlaka taline. Optimalno podmazivanje i ulaz rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora postiže se ako se vrijednost parametra $\eta \cdot v$ kreće u granicama $2,5 \pm 1,0$ dPa·s · (m/min), pri čemu je 1 Pa·s = 10 dPa·s. Zbog toga se potrošnja livnog praha može odrediti na osnovi brzine lijevanja (v) i viskoziteta (η) livnog praha prema sljedećoj jednadžbi:

$$Q_{lp} = \frac{0,6}{\eta v} \quad (2.6)$$



Slika 2.80. Ovisnost sila trenja o parametru $\eta \cdot v$ [44]

Potrošnja livnog praha povećava se sa smanjenjem frekvencije oscilacije kokile (f) i povećanjem dužine hoda kokila (s).

Geometrija kristalizatora u velikoj mjeri utječe na potrošnju livnog praha. U praksi je ustanovljeno da se stvarna potrošnja livnog praha vrlo dobro slaže s onom izračunatom pomoću sljedeće jednadžbe:

$$Q_{ip} = \frac{2}{(R-5)} \quad (2.7)$$

gdje je R – omjer površine i volumena kristalizatora.

Potrošnja livnog praha tijekom lijevanja slabova značajno raste s povećanjem veličine slaba. Za lijevanje blumova i gredica potrebna je znatno manja količina livnog praha nego za lijevanje velikih slabova.

2.6.7.4 Brzina taljenja livnog praha

U procesu kontinuiranog lijevanja posebno je važno odabrati livni prah koji ima odgovarajuću brzinu taljenja ovisno o potrebama za rastaljenim livnim prahom u kristalizatoru, tj. ovisno o potrošnji livnog praha. Brzina taljenja livnog praha ovisi o nekoliko faktora [44]:

- gustoći toplinskog toka po okomici kristalizatora (vertikalna gustoća toplinskog toka), koja ovisi o različitim parametrima lijevanja, kao što su brzina lijevanja, pregrijanje taline, turbulencije itd.,
- udjelu slobodnog ugljika u livnom prahu,
- vrsti ugljika i veličini čestica ugljika,
- udjelu karbonata u livnom prahu,
- prisutnosti egzotermnih materijala.

Čestice ugljika razdvajaju čestice mineralnih konstituenata livnog praha i usporavaju aglomeraciju rastaljenih kapljica livnog praha. Prema tome, što je više ugljika prisutno u livnom prahu potrebno je više vremena za povezivanje rastaljenih kapljica livnog praha, što u konačnici rezultira nižom brzinom taljenja livnog praha. Pri određenom udjelu ugljika u livnom prahu, što su finije čestice ugljika to je veće razdvajanje djelomično rastaljenih čestica livnog praha i prema tome niža brzina njegova taljenja.

Osim ugljikom, brzina taljenja livnog praha može se smanjiti odgovarajućim dodatkom Si_3N_4 . Livni prahovi koji sadrže Si_3N_4 i niži udio ugljika upotrebljavaju se u procesu lijevanja čelika s vrlo niskim udjelom ugljika, gdje postoji opasnost da dođe do naugljichenje ako se upotrebljavaju klasični livni prahovi s povišenim udjelom ugljika.

Budući da brzina taljenja livnog praha mora biti usklađena s njegovom potrošnjom, koja opet ovisi u velikoj mjeri o geometriji kristalizatora (tj. parametru R u jednadžbi 2.7), može se zaključiti da je za lijevanje slabova potreban livni prah s većom brzinom taljenja nego što je to slučaj kod lijevanja blumova i gredica [44]. Za lijevanje slabova potrebi su livni prahovi čija se brzina taljenja kreće od $> 0,4$ do $0,8$ kg/min. Brzina taljenja livnih prahova za lijevanje blumova trebala bi se kretati od $0,1$ kg/min (za blumove malog poprečnog presjeka) do $0,4$ kg/min (za blumove većeg poprečnog presjeka). Livni prahovi za lijevanje gredica trebali bi se taliti brzinom od $0,05$ do $0,1$ kg/min.

2.6.7.5 Podmazivanje

Vrlo je važno osigurati pravilno podmazivanje između žile i kristalizatora. Loše podmazivanje može dovesti do naljepljivanja čelika na kristalizator i potom do prodora te do stvaranja zvjezdastih pukotina na žili. Podmazivanje u kristalizatoru ovisi o karakteristikama sloja rastaljenog livnog praha. Kruti filmovi livnog praha ne podmazuju kontakt žile s kristalizatorom.

Sile trenja između žile i kristalizatora (F) povećavaju se s povećanjem viskoznosti rastaljenog livnog praha (η) i brzine lijevanja (v) te smanjenjem debljine tekućeg filma livnog praha (\overline{d}_{lp}), koja je direktno povezana s potrošnjom livnog praha (jednadžba 2.5) [44]:

$$F = \eta \frac{v \cdot v_k}{\overline{d}_{lp}} \quad (2.8)$$

gdje je v_k – brzina kokile, koja varira tijekom oscilacijskog ciklusa.

Na slici 2.80 može se vidjeti da postoji optimalno područje parametra $\eta \cdot v$ koje rezultira najmanjim trenjem između žile i kristalizatora. Visoka temperatura skrućivanja livnog praha rezultira tanjim tekućim filmom livnog praha.

Trenje između dviju krutih faza može se pojaviti u donjim dijelovima kristalizatora ako temperatura padne ispod temperature skrućivanja livnog praha. U tom slučaju dolazi do skrućivanja rastaljenog livnog praha i velikog povećanja njegove viskoznosti. To rezultira vrlo lošim podmazivanjem, zbog čega postoji opasnost od prodora i nastanka greški na žili.

Jedan od glavnih faktora koji kontrolira intenzitet toka livnog praha u zazor između žile i kristalizatora te jednoličnost filma livnog praha u zazoru je debljina sloja rastaljenog livnog praha na površini taline u kokili. Prema tome, poželjno je mjeriti debljinu sloja rastaljenog livnog praha na površini taline u kristalizatoru i korelirati je s debljinom filma livnog praha u zazoru između žile i kristalizatora. Kombinacijom čeličnog čavla i aluminijske žice određuje se debljina sloja rastaljenog livnog praha na površini taline u kristalizatoru

(slika 2.81). Vrijeme uranjanja iznosi od 1 do 5 s i mora se optimirati eksperimentalno. Aluminijska žica neće se rastaliti samo iznad granične površine rastaljeni livni prah/nerastaljeni livni prah, jer je prijenos topline kroz nerastaljeni livni prah niske toplinske vodljivosti prespor ako je vrijeme uranjanja dovoljno kratko. Pomoću naljepa čelika na dnu čeličnog čavla određuje se položaj granične površine tekući čelik/rastaljeni livni prah.



Slika 2.81. Jednostavan način mjerenja debljine sloja rastaljenog livnog praha na površini tekućeg čelika u kristalizatoru te smjera i brzine tekućeg čelika [40]

Pomoću mjerenih uređaja koji se postavljaju iznad kokile, a rade na principu vrtložnih struja, može se provesti „on-line“ mjerenje debljine sloja rastaljenog livnog praha na površini taline u kristalizatoru. Takav mjerni sustav je funkcionalan jer postoji razlika u električnim otpornostima tekućeg čelika i rastaljenog livnog praha.

2.6.8 Ulja

Umjesto livnog praha u kristalizator se mogu dodavati i različite vrste ulja (biljna, sintetička, mješavine ulja) [11, 17, 49]. Tako se npr. tijekom lijevanja gredica malog poprečnog presjeka upotrebljava repičino ulje. Dodatkom ulja smanjenje se trenje između žile i kristalizatora, odnosno ostvaruje se podmazivanje i na taj način sprječava lijepljenje čelika na kristalizator. Pored toga, izgaranjem ulja postiže se zaštita mlaza i površine čelika u kristalizatoru od oksidacije. Istraživanja su pokazala da se primjenom ulja postiže 20 do 30 % veći prijenos topline u kokili nego primjenom livnog praha [49].

Ulja moraju imati odgovarajući sastav i svojstva. Kemijski sastav ulja i njihovih produkata izgaranja ne smije dovesti do promjene kemijskog sastava čelika putem povećanja udjela plinova i nemetalnih uključaka. Ulja ne smiju sadržavati vlagu, jer može dovesti do stvaranja mjehura na površini lijevanog poluproizvoda. Osim toga, ulja moraju imati odgovarajuću tečljivost i stabilna fizikalno-kemijska svojstva te dobru adhezijsku sposobnost povezivanja s kristalizatorom.

Kod kontinuiranog lijevanja uz primjenu ulja kruta kora koja nastaje u području meniskusa neposredno dotiče kristalizator i relativno brzo se hladi [11]. Zbog volumnog stezanja dolazi do odvajanja krute kore od kristalizatora. Nakon toga, zbog zagrijavanja tekućim čelikom ta kruta kora ponovo dolazi u kontakt s kristalizatorom. Uzastopno

ponavljanje tih procesa rezultira neravnomjernim hlađenjem. To u konačnici može dovesti do izraženih neravnina na površini krute kore i naprezanja u njoj.

Ulja se danas znatno manje primjenjuju od livnih prahova. Razlog tome je znatno bolja kvaliteta površine lijevanog poluproizvoda koja se postiže primjenom livnog praha.

2.6.9 Oscilacija kokile i oscilacijske linije

Kokila tijekom lijevanja oscilira (najčešće sinusoidalno), odnosno kreće se gore-dolje pomoću oscilatora da bi se smanjilo trenje između žile i kristalizatora te spriječilo naljepljivanje krute kore (žile) na kristalizator. Osim toga, osciliranje kokile potpomaže ulaz rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora, tj. podmazivanje. Tlak u zazoru između žile i kristalizatora raste tijekom kretanja kokile prema dolje, što upućuje da se meniskus nastoji saviti prema unutra u tom periodu [44]. Hod kokile, tj. udaljenost od najviše do najniže točke u jednom oscilacijskom ciklusu obično se kreće od 3 do 10 mm [20]. Frekvencija osciliranja iznosi od 50 do 300 ciklusa/min [20]. Zbog osciliranja kokile na vanjskoj površini žile nastaju plitka poprečna udubljenja u pravilnim razmacima, a nazivaju se oscilacijske linije.

Postoji nekoliko vrlo važnih parametara za proces osciliranja kokile [20, 44, 57]. **Vrijeme negativnog stripovanja** (t_N) unutar jednog oscilacijskog ciklusa kokile predstavlja vrijeme u kojem se kokila kreće brže od žile u smjeru lijevanja ($v_k > v$, gdje je v_k – brzina kokile, a v – brzina lijevanja). U tom periodu rastaljeni livni prah ulazi u zazor između krute kore i kristalizatora. Žila je pod tlačnim naprezanjem, zbog čega se čelik koji se eventualno naljepio na kristalizator odvaja od njega. Kontinuirano lijevanje čelika bilo bi praktički nemoguće bez vremena negativnog stripovanja, jer bi se čelik vrlo često naljepljivao na kristalizator. Frekvencija i hod kokile tako se odabiru da vrijeme negativnog stripovanja iznosi 0,1 do 0,3 s/oscilacijskom ciklusu. Ako je vrijeme negativnog stripovanja $< 0,1$ s/oscilacijskom ciklusu povećava se mogućnost naljepljivanja krute kore na kristalizator. Preduga vremena negativnog stripovanja rezultiraju dubokim nejednoličnim oscilacijskim linijama. Vrijeme negativnog stripovanja tijekom sinusoidalnog osciliranja kokile može se odrediti pomoću sljedeće jednadžbe:

$$t_N = \frac{60}{\pi f} \arccos \frac{1000v}{\pi fs} \quad (2.9)$$

gdje je f – frekvencija osciliranja kokile (broj oscilacijskih ciklusa u jedinici vremena), s – hod kokile (udaljenost između najviše i najniže točke u jednom oscilacijskom ciklusu kokile), a v – brzina lijevanja. Može se zaključiti da povećanje hoda kokile i smanjenje frekvencije osciliranja rezultira povećanjem vremena negativnog stripovanja.

Postotak negativnog stripovanja (%NS) je postotni udio vremena kad se kokila kreće prema dolje brže od žile u ukupnom vremenu jednog oscilacijskog ciklusa:

$$\%NS = \frac{(v - v_k) \cdot 100}{v} \quad (2.10)$$

Brzina kokile može se odrediti pomoću sljedećeg izraza:

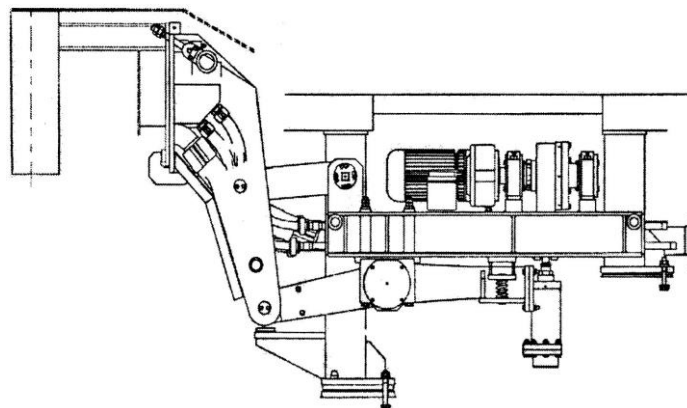
$$v_k = \frac{2 \cdot s \cdot f}{1000} \quad (2.11)$$

Vrijeme pozitivnog stripovanja (t_p) unutar jednog oscilacijskog ciklusa kokile predstavlja vrijeme u kojem se kokila kreće u smjeru suprotnom od smjera lijevanja. U tom periodu odvija se podmazivanje, a meniskus se nalazi pod vlačnim naprezanjem. Povećanjem frekvencije osciliranja kokile smanjuje se vrijeme pozitivnog stripovanja. U slučaju sinusoidalnog osciliranja, smanjenje hoda kokile uz zadržavanje iste frekvencije osciliranja rezultira povećanjem vremena pozitivnog stripovanja. Taj učinak hoda kokile na vrijeme pozitivnog stripovanja značajno je manji od utjecaja frekvencije osciliranja kokile.

Tijekom lijevanja kokila se zajedno s postoljem na koje je postavljena smije kretati samo vertikalno tj. gore-dolje, ali ne i bočno, tj. lijevo-desno i naprijed-nazad. Ustanovljeno je da na uređajima za lijevanje slabova gibanje kokile u vodoravnim smjerovima ne smije biti veće od 0,2 do 0,5 mm da bi se izbjeglo stvaranje uzdužnih pukotina i pukotina u kutovima. Ostvariti takvo stabilno i precizno kretanje kokile zahtjevan je zadatak zbog njene velike mase. Masa kokile za lijevanje slabova kreće se od 15 do 30 t. Mehanizmi za vođenje kokile tijekom osciliranja mogu se svrstati u tri kategorije [20]:

- polužni sustavi (slika 2.82),
- grebenasti sustavi,
- sustavi s lisnatom oprugom.

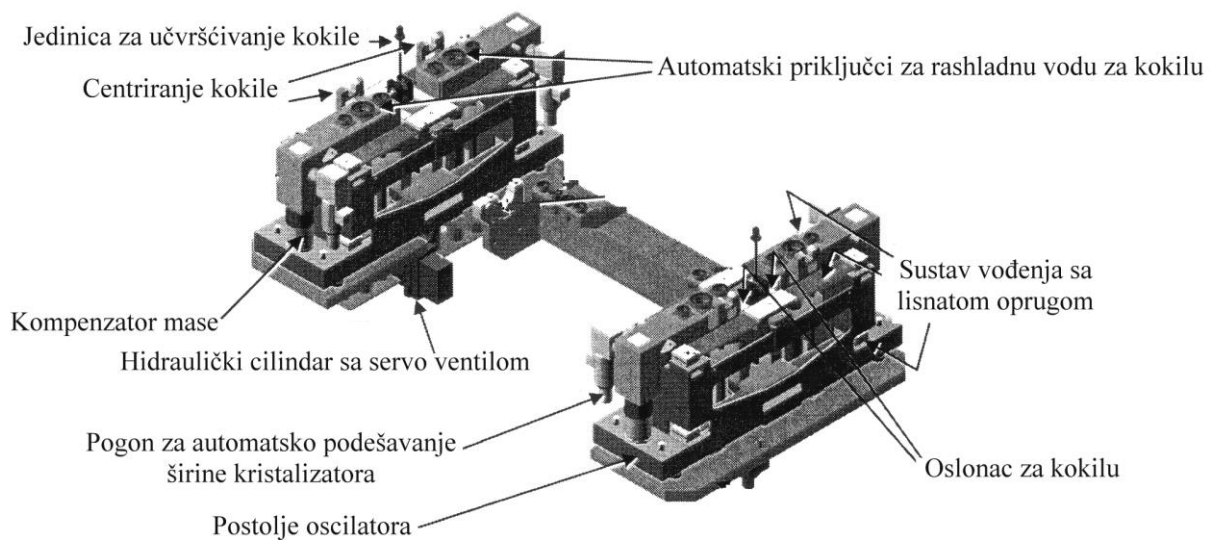
U praksi grebenasti sustav s 4 grebena obično sadrži i lisnate opruge radi boljeg vođenja kokile. Kod dobrog sustava za vođenje kokile bočno pomicanje kokile ne prelazi 0,15 mm. Oscilator s lisnatom oprugom pruža potrebnu točnost vođenja kokile. Takav sustav je vrlo jednostavan i zahtijeva malo održavanja zbog vrlo malog broja dijelova koji se mogu pohabati tijekom rada.



Slika 2.82. Polužni sustav vođenja kokile [20]

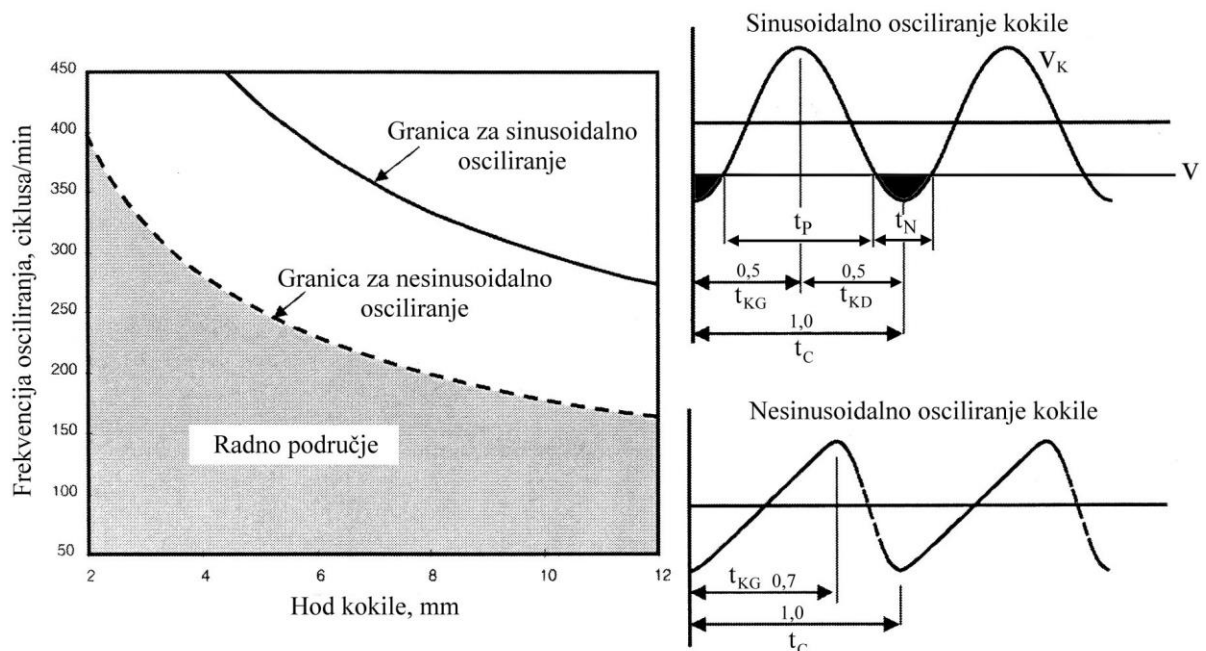
Za osciliranje kokile, odnosno pokretanje gore-dolje često se koristi mehanički sustav s jednim ili dva ekscentra pokretan elektromotorom (slika 2.82). Međutim, kod takvog sustava hod kokile može se podesiti samo prije lijevanja, ali ne i tijekom lijevanja. Prema tome, sustav nije visokofleksibilan po pitanju postizanja potrebnih parametara lijevanja. Zbog toga su uvedeni hidraulički sustavi za osciliranje kokile [58]. Takav sustav omogućuje promjenu hoda kokile, frekvencije i načina osciliranja u bilo kojem trenutku, tj. između

lijevanja ili tijekom lijevanja. Osim promjene hoda, moguće je mijenjati i frekvenciju te način osciliranja kokile. Tipičan hidraulički oscilator za uređaj za lijevanje slabova prikazan je na slici 2.83.



Slika 2.83. Hidraulički oscilator za kokilu za lijevanje slabova [20]

Osciliranje kokile može biti sinusoidalno i nesinusoidalno (trokutno) (slika 2.84). Sinusoidalno osciliranje kokile karakterizirano je samo s dva neovisna parametra, tj. hodom kokile i frekvencijom osciliranja. Ta dva stupnja slobode nisu dovoljna za neovisno optimiranje vremena negativnog i pozitivnog stripovanja. Povećanje vremena pozitivnog stripovanja rezultira povećanjem vremena negativnog stripovanja.



Slika 2.84. Sinusoidalno (a) i nesinusoidalno (b) osciliranje kokile (t_p – vrijeme pozitivnog stripovanja, t_N – vrijeme negativnog stripovanja, t_C – ukupno vrijeme jednog oscilacijskog ciklusa, t_{KG} – vrijeme gibanja kokile prema gore, t_{KD} – vrijeme gibanja kokile prema dolje) [20]

Nesinusoidalno (trokutno) osciliranje omogućuje kontrolu trećeg parametra, a to je stupanj asimetrije nesinusoidalnog osciliranja, tj. distorzije trokuta (α):

$$\alpha = \frac{t_{KG}}{t_c} \cdot 100, \% \quad (2.12)$$

gdje je: t_{KG} – vrijeme gibanja kokile prema gore, t_c – ukupno vrijeme jednog oscilacijskog ciklusa. Promjenom parametra α može se regulirati vrijeme pozitivnog stripovanja. Ta karakteristika nesinusoidalnog osciliranja omogućuje kraće vrijeme negativnog stripovanja (koje je važno za optimizaciju dubine oscilacijskih linija) i duže vrijeme pozitivnog stripovanja (koje je važno za podmazivanje) nego kod sinusoidalnog osciliranja uz zadržavanje istog hoda kokile i frekvencije osciliranja. Zbog dužeg vremena pozitivnog stripovanja smanjuje se relativna brzina kokile u odnosu na žilu, a time i trenje. U slučaju sinusoidalnog osciliranja $\alpha = 0$.

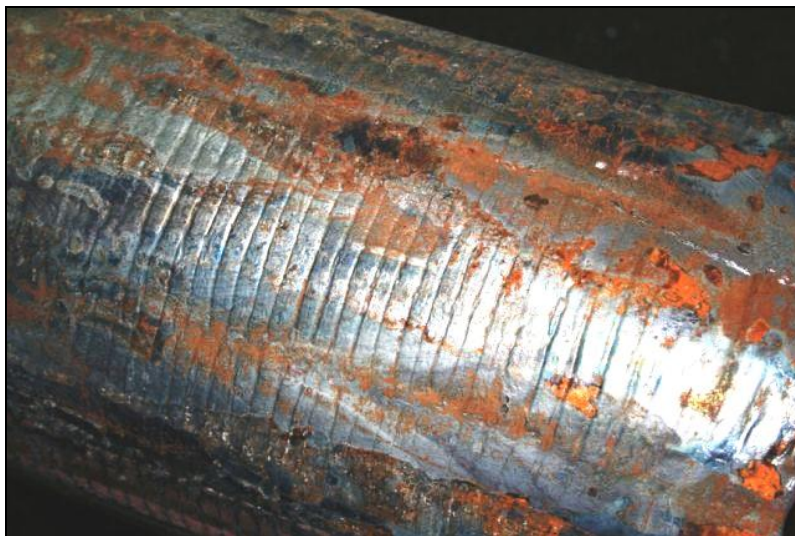
Nesinusoidalno osciliranje generira više sile u oscilatoru. Da bi se održalo stabilno osciliranje bez vibracija, nesinusoidalno osciliranje ima manje radno područje od sinusoidalnog (slika 2.84). Međutim, nesinusoidalno osciliranje omogućuje da se najbolji radni parametri postignu pri nižim frekvencijama.

Osciliranje kokile utječe na potrošnju livnog praha, a time i na odvođenje topline u kokili te stvaranje i dubinu oscilacijskih linija. Potrošnja livnog praha povećava se sa [44]:

- smanjenjem frekvencije osciliranja kokile,
- povećanjem dužine hoda kokile,
- povećanjem vremena negativnog stripovanja i
- povećanjem vremena pozitivnog stripovanja.

Nesinusoidalno osciliranje kokile rezultira većom potrošnjom livnog praha od sinusoidalnog osciliranja.

Oscilacijske linije su periodična poprečna uleknuća na površini žile koja nastaju zbog oscilacije kokile (slika 2.85).

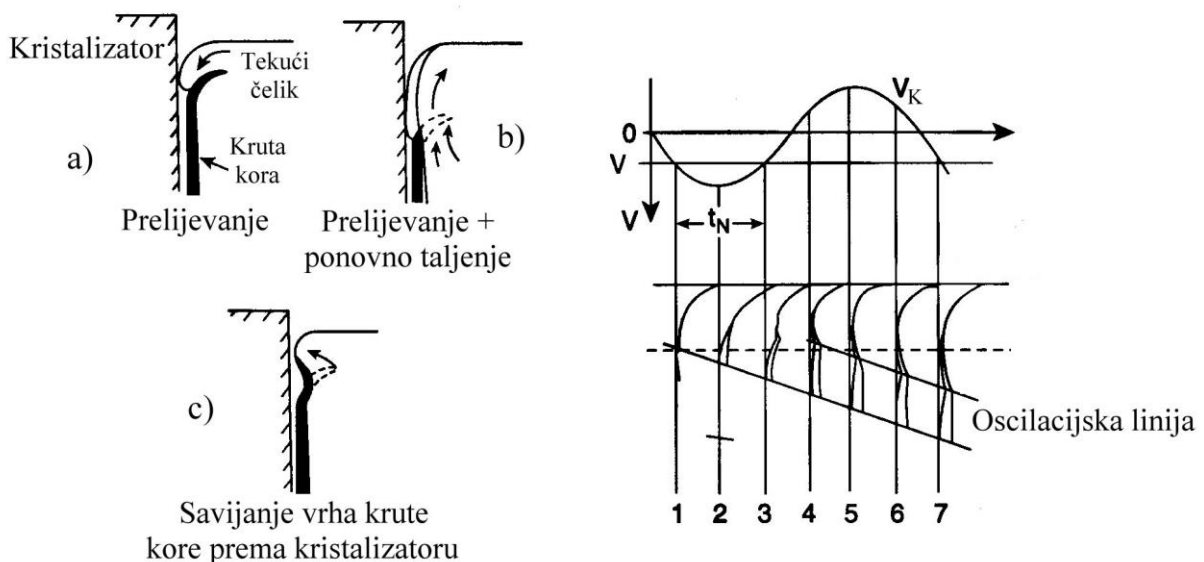


Slika 2.85. Oscilacijske linije na površini kontinuirano lijevane okruglice

Na mjestima gdje su prisutne oscilacijske linije povećan je zazor između žile i kristalizatora, zbog čega je u tim područjima manji prijenos topline. Mogu nepovoljno utjecati na kvalitetu površine kontinuirano lijevanih poluproizvoda. Duboke oscilacijske linije mogu rezultirati poprečnim pukotinama na kontinuirano lijevanim poluproizvodima. Obzirom da su uvijek prisutne, poželjno je da budu pravilne i da njihova dubina bude što manja ($< 0,2$ mm).

Za nastanak oscilacijskih linija predložena su tri mehanizma [44, 57]:

- Zbog velikog intenziteta odvođenja topline u području meniskusa nastaje deblja kruta koja se tijekom negativnog stripovanja savija prema unutrašnjosti kristalizatora. Savijanje krute kore nastaje zbog kontakta njenog vrha s prstenom od skrutnutog livnog praha koji se nalazi po obodu kristalizatora ili pod djelovanjem tlaka rastaljenog livnog praha koji ulazi u zazor između žile i kristalizatora. Vrh krute kore koji je savinut prema unutrašnjosti kristalizatora ne savija se natrag prema kristalizatoru tijekom izvlačenja žile unatoč povišenom ferostatičkom tlaku taline čelika u unutrašnjosti žile. Potom se talina čelika prelijeva preko savinutog vrha, odnosno gornjeg savinutog dijela krute kore istiskujući livni prah, zbog čega može nastati nešto slično hladnom zavaru (slika 2.86a),
- Prelijevanje taline čelika preko gornjeg savinutog dijela krute kore uzrokuje njeno ponovno taljenje u tom području (slika 2.86b),
- U slučaju blažeg hlađenja u kokili nastaje tanja kruta kora. Obzirom da je u području meniskusa kruta kora vrlo tanka i ima visoku temperaturu, vrh krute kore koji je savinut prema unutra savija se natrag prema kristalizatoru tijekom pozitivnog stripovanja zbog djelovanja ferostatičkog tlaka taline (slika 2.86c).



Slika 2.86. Mehanizmi stvaranja oscilacijskih linija (v – brzina lijevanja, v_k – brzina kokile, t_N – vrijeme negativnog stripovanja) [44]

Dubina oscilacijskih linija ovisi o tlaku kojim rastaljeni livni prah u zazoru između žile i kristalizatora djeluje na krutu koru. Tlak i dubina oscilacijskih linija smanjuju se sa [44]:

- smanjenjem vremena negativnog stripovanja (t_N),
- povećanjem frekvencije osciliranja kokile (f),
- smanjenjem hoda kokile (s) ili parametra $s/f^{0,5}$.
- smanjenjem debljine prstena od livnog praha, tj. nakupine formirane po obodu kristalizatora na njegovom vrhu, npr. upotrebom livnog praha s niskom temperaturom taljenja,
- smanjenjem pregrijanja taline.

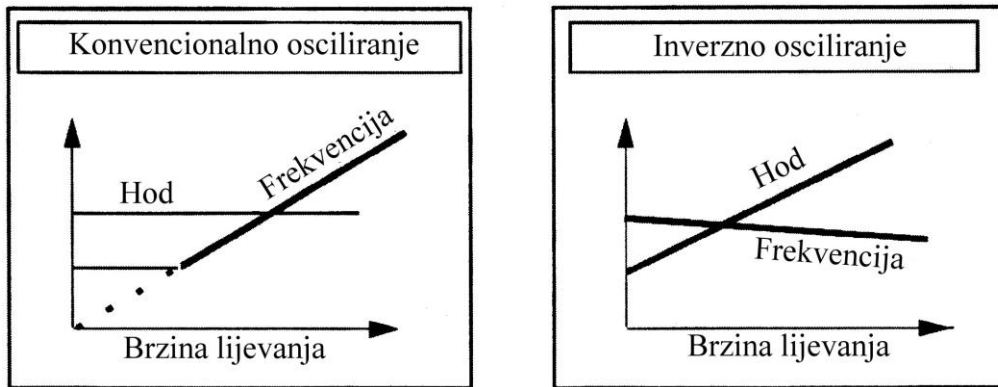
Kratak hode kokile uz visoku frekvenciju osciliranja smanjuje dubinu oscilacijskih linija. Međutim, treba imati na umu da je u tom slučaju smanjen ulaz livnog praha u zazor između žile i kristalizatora zbog smanjenja vremena negativnog stripovanja, što u konačnici može rezultirati povećanjem trenja i naljepljivanjem krute kore na kristalizator. To znači da u slučaju lijevanja čelika koji su skloni naljepljivanju na stijenke kristalizatora, odnosno visokougličnih čelika ($> 0,4 \% C$) uz primjenu sinusoidalnog načina osciliranja kokile, frekvencija osciliranja kokile treba biti niža uz duži hod kokile (radi minimalizacije trenja). U slučaju lijevanja peritektičkih čelika, tj. čelika koji sklonih stvaranju pukotina i ulekuća na površini, ali ne i naljepljivanju, potrebno je primijeniti višu frekvenciju osciliranja i kraći hod kokile radi smanjenja dubine oscilacijskih linija. Osim odgovarajućih parametara osciliranja kokile, čelici skloni naljepljivanju zahtijevaju veću potrošnju livnog praha, koji ujedno mora imati i nižu temperaturu skrućivanja da bi se kompenzirao porast trenja zbog primjene livnog praha veće viskoznosti (preniska viskoznost livnog praha negativno utječe na stabilnost filma livnog u zazoru između žile i kristalizatora). Za lijevanje peritektičkih čelika, tj. čelika sklonih stvaranju ulekuća i pukotina na površini primjenjuju se livni prahovi visokog baziciteta s visokom temperaturom skrućivanja.

Razmah oscilacijskih linija (l_{ol}) može se odredi pomoću sljedeće jednadžbe:

$$l_{ol} = \frac{v}{f} = \frac{2s}{1 + \frac{\%NS}{100}} \quad (2.13)$$

gdje je: v – brzina lijevanja f - frekvencija oscilacije kokile, s – dužina hoda kokile tijekom oscilacije, a $\%NS$ – postotak negativnog stripovanja u jednom oscilacijskom ciklusu kokile.

Standardna procedura za smanjenje dubine oscilacijskih linija je smanjenje vremena negativnog stripovanja, što znači povećanje frekvencije osciliranja i smanjenje hoda kokile. Obzirom da je kod konvencionalnog osciliranja hod kokile konstantan (slika 2.87), povećanje brzine lijevanja zahtijeva povećanje frekvencije osciliranja kokile radi zadržavanja kratkog vremena negativnog stripovanja. Osim što omogućuje nesinusoidalno osciliranje, hidraulički oscilator omogućuju i primjenu tzv. inverznog osciliranja, tj. povećanje hoda kokile uz istovremeno smanjenje frekvencije osciliranja s porastom brzine lijevanja (slika 2.87). To omogućuje zadržavanje optimalnog vremena negativnog stripovanja konstantnim u velikom području brzina lijevanja uz istovremeno povećanje vremena pozitivnog stripovanja, što rezultira povećanjem potrošnje livnog praha, boljim podmazivanjem i smanjenjem mogućnosti naljepljivanja žile na kristalizator.



Slika 2.87. Konvencionalno i inverzno osciliranje [20]

2.6.10 Prodor i sprječavanje njegovog nastanka

Bez sumnje, prodor je najštetniji događaj u procesu kontinuiranog lijevanja. Nastaje zbog:

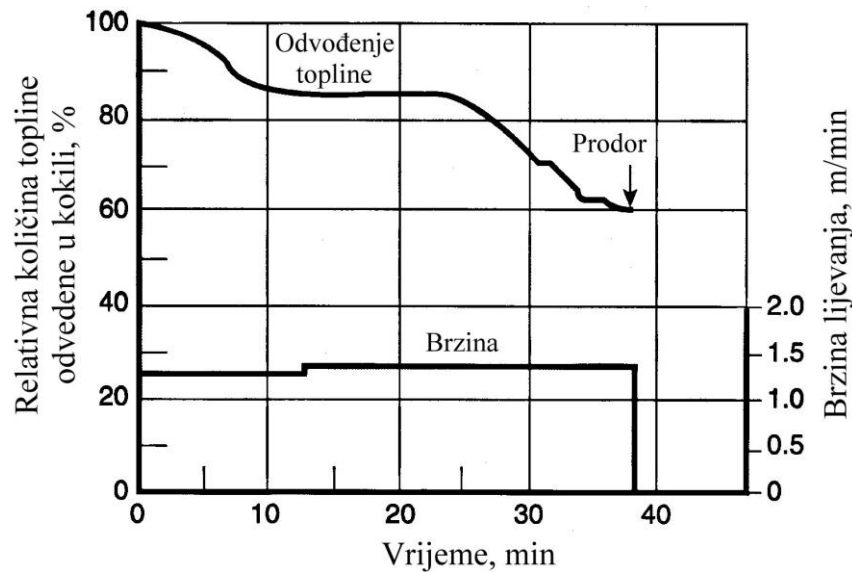
- preniskog intenziteta odvođenja topline u kokili, tj. pretanke krute kore na izlazu žile iz kristalizatora ili
- lošeg podmazivanja između žile i kristalizatora, tj. prevelikog trenja između žile i kristalizatora, odnosno naljepljivanja krute kore na kristalizator.

Osim opasnosti po sigurnost osoblja, prodor rezultira gubitkom proizvodnje i mogućim značajnim oštećenjem postrojenja. Zbog toga treba poduzeti sve mjere da se izbjegne prodor taline tijekom kontinuiranog lijevanja čelika.

Suvremeni uređaji za kontinuirano lijevanje čelika opremljeni su mjernom opremom koja signalizira nastanak prodora (slika 2.88). Najpogodnija metoda za procjenu nastanka prodora zbog nedovoljnog intenziteta prijenosa topline u kokili je praćenje količine topline odvedene kroz stjenku kristalizatora [59]:

$$q_A = \frac{c_p \rho Q \Delta T}{A} \quad (2.14)$$

gdje je: q_A – količina odvedene topline po jedinici površine (J/cm^2s ; kW/m^2), Q – volumni protok rashladne vode (l/s), ρ – gustoća vode (g/cm^3), c_p – specifični toplinski kapacitet vode ($J/g^\circ C$), ΔT – razlika temperature rashladne vode na izlazu i ulazu u kokilu ($^\circ C$), A – površina kristalizatora u kontaktu sa žilom (cm^2).



Slika 2.88. Praćenje odvođenja topline u kokili i brzine lijevanja radi sprječavanja nastanka prodora [59]

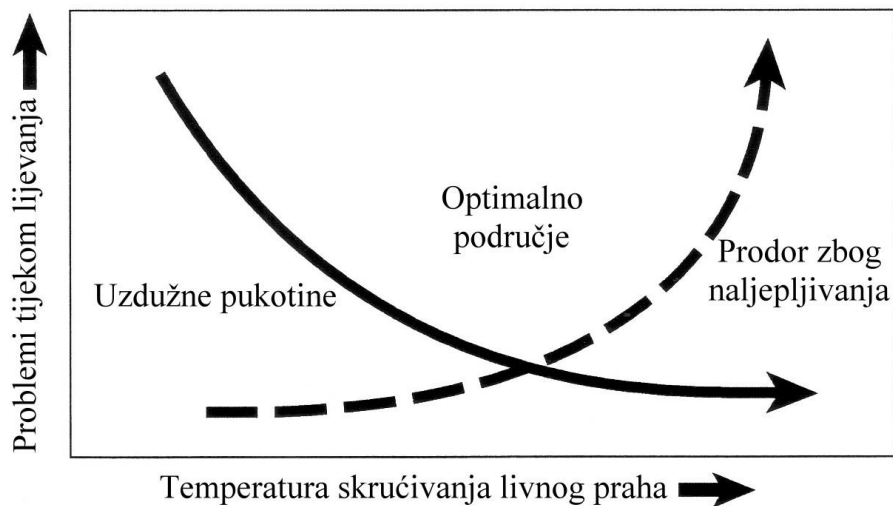
Vrlo je važno da se intenzitet odvođenja topline prati na svakoj stranici kristalizatora, jer je moguć slučaj da je ukupni prijenos topline u kokili veći od minimalno prihvatljive vrijednosti, iako je prijenos topline kroz jednu stranicu kristalizatora vrlo nizak. Takav slučaj može se pojaviti tijekom prodora zbog gubitka koniciteta kristalizatora.

Na osnovi mjerenja može se odrediti minimalno potreban intenzitet odvođenja topline koji rezultira dovoljno debelom krutom korom na izlazu žile iz kokile. Ako je intenzitet odvođenja topline prenizak mogu se poduzeti korektivne aktivnosti da bi se izbjegao prodor (smanjiti brzinu lijevanja). S porastom brzine lijevanja povećava se količina topline koju treba odvesti u kokili da bi se izbjegao prodor.

Slika 2.88 jasno prikazuje da za razliku od brzog nastanka prodora zbog naljepljivanja žile, prodoru zbog nedovoljnog intenziteta odvođenja topline prethodi period od nekoliko minuta u kojem se odvođenje topline postepeno smanjuje. Ta činjenica omogućuje da se prodor zbog nedovoljnog odvođenja topline rano predvidi jednostavnim praćenjem temperature rashladne vode na izlazu i ulazu u kokilu te praćenjem protoka rashladne vode (jednadžba 2.14).

Prodor može nastati zbog promjena brzine lijevanja, posebno kod bržeg lijevanja. Promjene brzine lijevanja uzrokuju promjene horizontalnog i vertikalnog prijenosa topline u kokili, što rezultira promjenama u filmovima livnog praha koji se nalazi u zazoru između žile i kristalizatora te promjenama u sloju rastaljenog livnog praha na površini taline. Povećanje brzine lijevanja zahtijeva upotrebu livnog praha manje viskoznosti i niže temperature skrućivanja.

Prodori se mogu minimalizirati povećanjem debljine krute kore (tj. horizontalnog prijenosa topline), što zahtijeva upotrebu livnog praha koji omogućuje visok prijenos topline u kokili. To znači da kruti film livnog praha u zazoru između žile i kristalizatora mora biti tanji, s tim da je u njemu povišen udio staklaste komponente i što je moguće niži udio kristalične komponente. Svojstva takvog livnog praha suprotna su svojstvima livnog praha za sprječavanje nastanka uzdužnih pukotina (slika 2.89).



Slika 2.89. Utjecaj temperature skrućivanja livnog praha na nastanak uzdužnih pukotina i prodor taline [44]

Na slici 2.89 može se vidjeti da postoji optimalno područje temperature skrućivanja livnog praha koje omogućuje da se izbjegne stvaranje uzdužnih pukotina i prodor taline, ali je vrlo usko. Povećanjem brzine lijevanja dodatno se smanjuje optimalno područje temperature skrućivanja livnog praha. Prema slici 2.79 može se odabrati livni prah odgovarajuće viskoznosti i temperature skrućivanja ovisno o vrsti čelika koji se lijeva i brzini lijevanja.

Kontinuirano praćenje odvođenja topline u kokili efikasan je način za detektiranje postepenog nastanka uvjeta pogodnih za prodor (postepeno smanjenje odvođenja topline u kokili). Međutim, takav sustav kontrole ne može ukazati na mogućnost prodora zbog naljepljivanja žile koji se brzo pojavljuje za razliku od prodora zbog nedovoljnog odvođenja topline. Danas uglavnom dominiraju prodori zbog naljepljivanja žile (krute kore) na kristalizator [59]. Visokouglični čelici ($> 0,4 \%C$) su skloni naljepljivanju na kristalizator i prodoru taline zbog niske čvrstoće krute kore u blizini meniskusa.

Povećanjem brzine lijevanja povećava se produktivnost postrojenja. Da bi se povećao radni vijek kristalizatora i spriječio nastanak zvjezdastih pukotina na površini žile razvijene su nove legure bakra za izradu kristalizatora i prevlake. Takvi kristalizatori upotrebljavaju se na visokoproduktivnim uređajima za kontinuirano lijevanje. Prijelaz s AgCu legura na CrZrCu legure za izradu kristalizatora rezultirao je povećanjem temperature površine kristalizatora koja je u kontaktu s talinom za $\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uz to, višeslojne prevlake na kristalizatoru rezultirale su dodatnim povećanjem temperature površine kristalizatora za $\sim 44\text{ }^{\circ}\text{C}$. To su zabrinjavajući podaci, jer su istraživanja pokazala da se naljepljivanje krute kore slaba na kristalizator pojavljuje kad temperatura površine kristalizatora koja je u kontaktu s talinom pređe $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pored toga, na većini današnjih uređaja za lijevanje provodi se brza izmjena uranjanjućih izljevnik ili razdjelnika. Ti prijelazni periodi bez sumnje rezultiraju nestabilnom brzinom lijevanja i nestabilnom kontrolom nivoa taline u kokili. Zbog toga je i podmazivanje između žile i kristalizatora neadekvatno, što povećava mogućnost naljepljivanja.

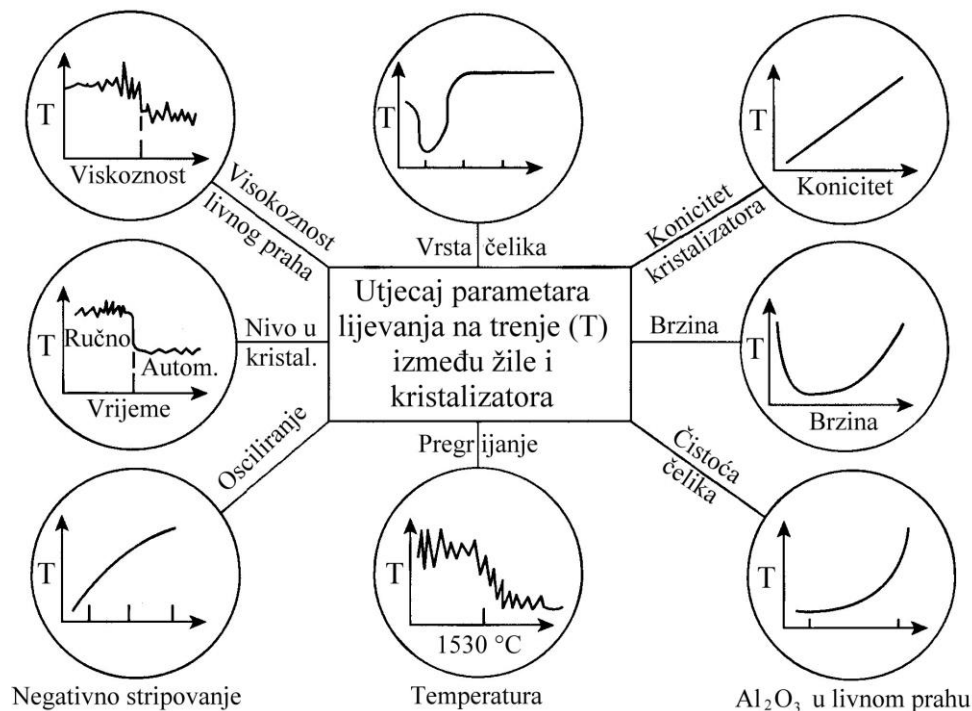
Predloženo je nekoliko mehanizama naljepljivanja krute kore na kristalizator i nastanka prodora [59]. Međutim, svi su oni povezani s nedovoljnim podmazivanjem između žile i kristalizatora. Zbog toga brzina taljenja livnog praha mora biti dovoljno velika da bi se osigurala dovoljna količina rastaljenog livnog praha koji potom ulazi u zazor između žile i kristalizatora. Međutim, da bi se izbjeglo naljepljivanje, osim svojstava livnog praha, potrebno je uzeti u obzir i parametre osciliranja kokile. Oni utječu na ulaz rastaljenog livnog

praha u prostor između žile i kristalizatora te podmazivanje. To znači da parametre osciliranja kokile treba prilagoditi svojstvima livnog praha i obrnuto.

Obzirom da je prodor zbog naljepljivanja krute kore na kristalizator najčešći u praksi, razvijeni su različiti sustavi za kontrolu efikasnosti podmazivanja u kokili. Takvi sustavi najčešće se zasnivaju na praćenju trenja između žile i kristalizatora ili temperature u specifičnim područjima kristalizatora.

Koncept praćenja trenja u kokili u cilju detekcije i sprječavanja prodora zasniva se na činjenici da se trenje između žile i kristalizatora povećava sa slabljenjem podmazivanja. Nedovoljno podmazivanje rezultira lošom kvalitetom površine kontinuirano lijevanog poluproizvoda i, u ekstremnom slučaju, prodorom zbog naljepljivanja žile na kristalizator.

Trenje u kokili ovisi o raznim parametrima lijevanja. Parametri lijevanja koji direktno utječu na trenje između žile i kristalizatora prikazani su na slici 2.90.



Slika 2.90. Utjecaj parametara lijevanja na trenje između žile i kristalizatora [59]

Trenje između žile i kristalizatora usko je povezano s viskoznosti i temperaturom skrućivanja livnog praha. Trenje se povećava sa smanjenjem viskoznosti i povećanjem temperature skrućivanja livnog praha (slika 2.90).

Na slici 2.90 može se vidjeti da volumno stezanje zbog pretvorbe $\delta \rightarrow \gamma$ smanjuje kontakt između žile i kristalizatora, a time i trenje. To znači da se najmanje trenje u kristalizatoru može očekivati tijekom lijevanja čelika s 0,1 %C.

Dijagram na slici 2.90 jasno pokazuje da se trenje između žile i kristalizatora povećava s povećanjem koniciteta kristalizatora.

Istraživanja su pokazala da za određeni sastav livnog praha postoji optimalna brzina lijevanja kod koje je trenje između žile i kristalizatora minimalno, što znači da je u tom slučaju podmazivanje najbolje (slika 2.90). Niža ili viša brzina lijevanja od optimalne brzine rezultira porastom trenja u kristalizatoru

Čistoća čelika također utječe na trenje u kristalizatoru (slika 2.90). Povećanje udjela Al_2O_3 uključaka u talini čelika rezultira višim zahvaćanjem tih uključaka u livnom prahu.

Budući da Al_2O_3 povećava viskoznost livnog praha, čistoća čelika ima direktan utjecaj na trenje između žile i kristalizatora.

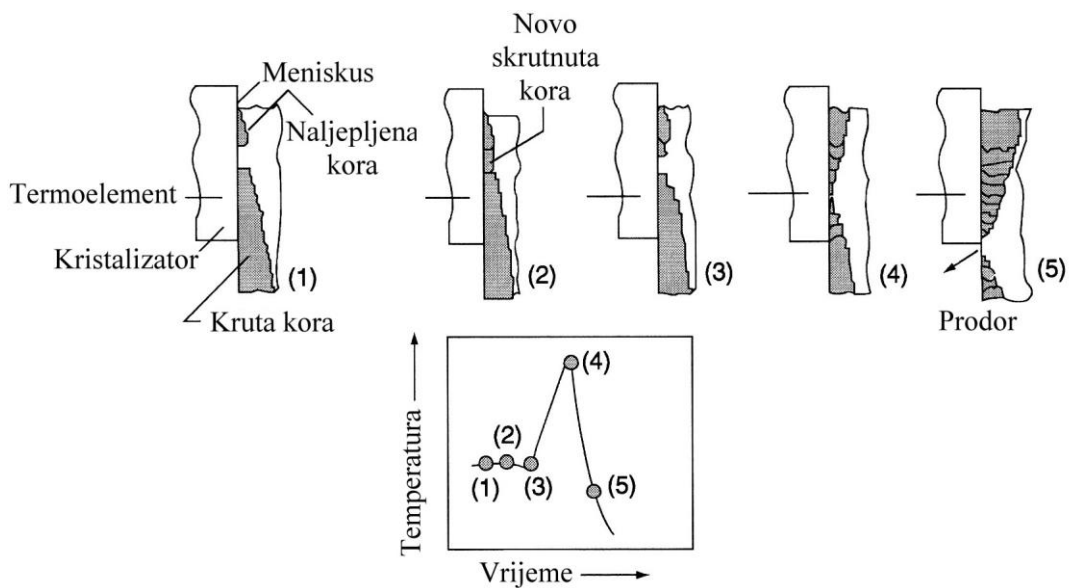
Smanjenjem pregrijanja taline povećava se trenje u kristalizatoru (slika 2.90). Ako temperatura taline u kristalizatoru iznosi $1526\text{ }^\circ\text{C}$, trenje je ~ 3 puta veće nego kada temperatura taline iznosi $1537\text{ }^\circ\text{C}$.

Tijekom negativnog stripovanja razlika u brzini između žile i kristalizatora rezultira smičnim naprezanjima u filmu livnog praha koji se nalazi između žile i kristalizatora. Prema tome, trenje se povećava s povećanjem vremena negativnog stripovanja (slika 2.20).

Ulaz rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora manje je efikasan ako postoje varijacije nivoa taline u kokili. Prema tome, održavanjem mirne površine taline u kristalizatoru smanjuje se trenje između žile i kristalizatora (slika 2.90).

Očito je da trenje u kokili ovisi o brojnim parametrima lijevanja. Zbog toga je vrlo teško razviti sustav kontrole koji može s visokom točnošću procijeniti trenje u kokili na osnovi specifičnih uvjeta lijevanja, a time i predvidjeti prodor.

Prodor zbog naljepljivanja žile na kristalizator povezan je s povećanjem toplinskog toka kroz kristalizator na mjestu prodora. Zbog toga se kontinuiranim mjerenjem temperature u specifičnim područjima kristalizatora može uspješno predvidjeti nastanak prodora zbog naljepljivanja žile na kristalizator. Na slici 2.91 shematski je prikazan nastanak prodora zbog naljepljivanja i odgovarajuća promjena temperature kristalizatora s vremenom.



Slika 2.91. Nastanak prodora zbog naljepljivanja žile na kristalizator i odgovarajuća promjena temperature kristalizatora [59]

Na slici 2.91 (1) može se vidjeti da se dio žile naljepljuje na kristalizator u blizini meniskusa. Zbog kontinuiranog kretanja žile prema dolje (tj. izvlačenja iz kokile) dolazi do kidanja krute kore. Tekući čelik popunjava prazninu nastalu kidanjem krute kore i dolazi u direktan kontakt s kristalizatorom (2). Nova kruta kora odmah se formira u tom području. Ta nova i vrlo tanka kruta kora također se kida (3) kao što je prethodno opisano, zbog suprotnih sila koje nastaju kad se kokila kreće prema gore u oscilacijskom ciklusu, a žila prema dolje. Kao i prije, ponovo se na tom mjestu formira nova tanka kruta kora zbog dotoka tekućeg čelika. Taj slijed kontinuirano se ponavlja kao funkcija frekvencije osciliranja. Područje u kojem dolazi do naizmjeničnog kidanja i stvaranja krute kore (često nazvano pseudo-meniskus) postepeno se spušta niz kristalizator (4). Kad taj dio žile prolazi kraj mjesta gdje je

u stjenku kristalizatora postavljen termoelement za mjerenje njene temperature, termoelement će registrirati značajan porast temperature zbog tanke krute kore (velika gustoća toplinskog toka u kokili). Dio žile iznad mjesta gdje dolazi do kidanja i stvaranja krute još uvijek se nalazi u kokili, zbog čega se povećava debljina krute kore u tom području žile (5). Kad ta relativno debela kruta kora prolazi kraj mjesta gdje je u stjenku kristalizatora postavljen termoelement za mjerenje njene temperature, termoelement će registrirati znatno nižu temperaturu stjenke kristalizatora zbog deblje krute kore (niža gustoća toplinskog toka u kokili).

Na osnovi rezultata praćenja promjene temperature s vremenom na više mjesta u kristalizatoru po njegovoj visini aktivira se alarm ako postoji opasnost od prodora, što omogućuje operateru da poduzme korektivne mjere u cilju sprječavanja prodora. Smanjenjem brzine lijevanja žila se duže vrijeme zadržava u kokili što omogućuje da se poveća debljina, a time i čvrstoća novonastale krute kore u području gdje je došlo do kidanja. Istovremeno zbog volumnog stezanja dolazi do odvajanja žile od kristalizatora čime se smanjuje opasnost da dođe do kidanja krute kore tijekom kretanja kokile prema gore.

2.7 Sekundarno hlađenje

2.7.1 Osnovne karakteristike

Žila nakon izlaza iz kokile ulazi u zonu sekundarnog hlađenja. Obzirom da je žila skrtnuta samo u uskom površinskom sloju, dok je ostatak u tekućem stanju, nastavlja se njeno intenzivno hlađenje. U zoni sekundarnog hlađenja žila se najprije hladi prskanjem vode po njenoj površini, a potom na mirnom zraku. Količina rashladne vode mijenja se duž zone sekundarnog hlađenja, a ovisi o kemijskom sastavu čelika i potrebnoj kvaliteti poluproizvoda. Transportni strojevi vuku žilu kroz zonu sekundarnog hlađenja, a oslanja se na potporne valjke. Debljina krute kore postepeno se povećava tijekom kretanja žile prema dolje, što znači da se pri razmatranju prijenosa topline mora uzeti u obzir i provođenje topline kroz krutu koru.

Za daljnju preradu lijevanih poluproizvoda, pored kvalitete površine, bitna je i kvalitete njihove unutrašnjosti. To znači da na poprečnom i uzdužnom presjeku žile ne bi smjelo biti pukotina, segregacija ili šupljina. Navedene greške u određenoj mjeri mogu se tolerirati, što ovisi o vrsti i zahtijevanoj kvaliteti gotovog proizvoda. Međutim, kad te greške izađu iz dozvoljenih okvira, lijevani poluproizvod se škartira.

Kvaliteta unutrašnjosti žile u vrlo velikoj mjeri ovisi o sekundarnom hlađenju. Osim sekundarnog hlađenja, za postizanje dobre kvalitete unutrašnjosti žile potrebno je osigurati pravilno podupiranje i vođenje žile, dovoljno nisku temperaturu lijevanja te primijeniti elektromagnetsko miješanje. Pravilnim podupiranjem i vođenjem žile sprječava se stvaranje ispupčenja na žili i s tim povezan nastanak vlačnih naprezanja na graničnoj površini kruta kora/tekući čelik koja u konačnici rezultiraju pukotinama. Nižom temperaturom lijevanja povećava se širina zone istoosnih kristala, a smanjuje širina zone štapićastih kristala. Istoosna struktura manje je sklona stvaranju pukotina od štapićaste strukture. Elektromagnetskim miješanjem također se povećava širina zone istoosnih kristala i smanjuje širina zone štapićastih kristala.

Sekundarno hlađenje mora biti tako podešeno da se žila skrutne preko čitavog presjeka na određenoj udaljenosti od meniskusa i da se temperatura površine žile smanjuje kontroliranom brzinom, bez lokalnih nedovoljno ohlađenih ili previše ohlađenih područja.

Zbog toga je sekundarno hlađenje podijeljeno u više zona. Ako se zbog nepravilno podešenog sekundarnog hlađenja temperatura površine žile u nekom trenutku prekomjerno povisi umjesto da se postepeno smanjuje, stvaraju se naprezanja u žili i pukotine po granicama štapićastih zrna, tj. pukotine na polovici udaljenosti od površine do sredine lijevanog poluproizvoda (engl. *Midway Cracks*). Tijekom lijevanja gredica smatra se da navedene pukotine nastaju ako se temperatura površine žile naknadno povisi za min. 100 °C. Osim toga, na radijalnim postrojenjima za kontinuirano lijevanje režim hlađenja mora biti tako podešen da se osigura odgovarajuća temperatura površine žile za izravnavanje. Npr. mikrolegirani čelici u određenom temperaturnom području imaju vrlo nisku duktilnost. To područje se kreće od 750 do 950 °C i ovisi o kemijskom sastavu mikrolegiranog čelika. Ako se izravnava žila čija se površinska temperatura nalazi u području niske duktilnosti može doći do stvaranja pukotina na površini. Kod blumova i slabova u tom slučaju nastaju poprečne pukotine u kutovima. Prema tome, žila se ne smije izravnati u temperaturnom području u kojem čelik ima nisku duktilnost.

Zona sekundarnog hlađenja gdje se žila hladi vodom često je izvedena u obliku segmenta koji je postavljen okomito odmah ispod kokile (slika 2.92). U tom segmentu nalaze se potporni valjci koji vode žilu i cjevovodi za dovod vode za sekundarno hlađenje žile, a na njima sapnice za raspršivanje vode po površini žile. Ako su cjevovodi prstenasti, u zoni sekundarnog hlađenja niz prstena postavljen je jedan ispod drugog na odgovarajućoj udaljenosti (slike 2.92). Ravni cjevovodi postavljeni su okomito po opsegu zone sekundarnog hlađenja. Ako se radi o radijalnom uređaju za kontinuirano lijevanje, segment sekundarnog hlađenja također je izveden u luku da prati radijus postrojenja.



a)



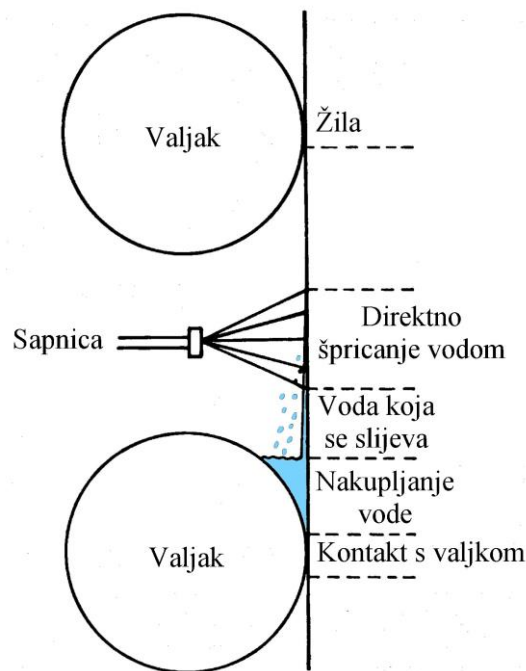
b)

Slika 2.92. a) segment sekundarnog hlađenja za lijevanje okruglice na postolju za ispitivanje, b) segment sekundarnog hlađenja za lijevanje okruglice (pogled odozdo – izlaz žile)

Nakon svake izmjene segmenata mora se kontrolirati centričnost uređaja. Ako je uređaj pravilno centriran znači da se sve njegove komponente uređaja poklapaju tako da ne dođe do deformacije žile. Kontrola centričnosti provodi se pomoću odgovarajućih šablona. Zakrivljeni segmenti kontroliraju se pomoću zakrivljenih šablona odgovarajućeg radijusa, a ravni pomoću ravnih šablona.

2.7.2 Prijenos topline u zoni sekundarnog hlađenja

U gornjem dijelu zone sekundarnog hlađenja žila se najčešće hladi direktnim prskanjem vode iz sapnica po njenoj vanjskoj površini, koje su raspoređene oko žile i nalaze se u prostorima između potpornih valjaka. Prijenos topline je kompleksan i uključuje nekoliko mehanizama [47]. Na slici 2.93 shematski je prikazan dio zone sekundarnog hlađenja. Može se vidjeti da se žila u zoni sekundarnog hlađenja hladi na nekoliko načina. Pored direktnog hlađenja prskanjem vode iz sapnica, prisutno je i hlađenje vodom koja se slijeva niz žilu nakon udara o njenu površinu, zatim hlađenje vodom koja se nakupila iznad područja kontakta potpornog valjka sa žilom te hlađenje zbog kontakta žile s valjcima i hlađenje zračenjem u područjima koja nisu pod djelovanjem rashladne vode.



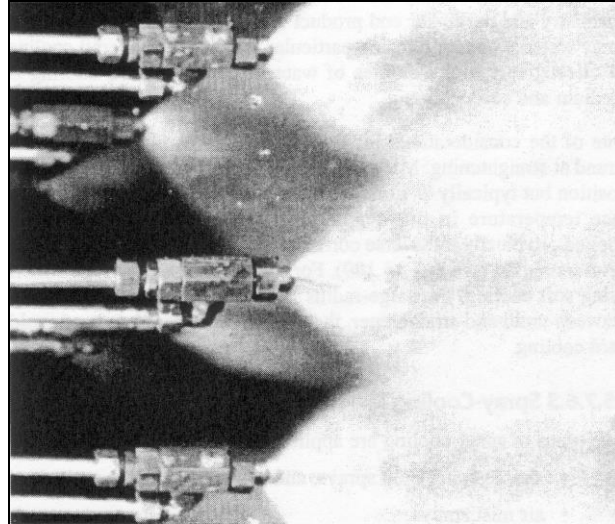
Slika 2.93. Područja u zoni sekundarnog hlađenja žile s različitim mehanizmima prijenosa topline [47]

U donjem dijelu zone sekundarnog hlađenja prijenos topline uglavnom se odvija zračenjem i kontaktom žile s valjcima. Osim prethodno opisane standardne izvedbe zone sekundarnog hlađenja, danas postoje uređaji za kontinuirano lijevanje kod kojih se hlađenje žile u zoni sekundarnog hlađenja ne provodi vodom, već zračenjem i kontaktom žile s potpornim valjcima [47]. U tom slučaju valjci se iznutra hlade vodom.

2.7.2.1 Hlađenje prskanjem vode po površini žile

Sapnice se ovisno o obliku raspršenog mlaza kojeg daju mogu svrstati u dvije skupine: sapnice s ravnim mlazom, koje se upotrebljavaju u procesu lijevanja slabova, i sapnice s mlazom u obliku stošca, koje se upotrebljavaju u procesu lijevanja gređica i blumova [47]. Mlaz iz prvog tipa sapnica na mjestu udara o žilu ima pravokutan oblik s blago zaobljenim stranicama, a mlaz iz drugog tipa sapnica ima kružni oblik.

Ovisno o tipu medija za hlađenje, razlikuju se konvencionalne sapnice, koje se upotrebljavaju samo za raspršivanje vode, i sapnice kroz koje se raspršuje mješavina vode i zraka (engl. *Air-Mist Nozzles*), kod kojih se voda na izlazu iz sapnice raspršuje u oblak malih kapljica (slika 2.94). Prosječna veličina kapljica varira između 100 i 1000 μm , s tim da sapnice koje raspršuju mješavinu vode i zraka daju kapljice manje veličine [47].



Slika 2.94. Sapnice koje raspršuju mješavinu vode i zraka [20]

Intenzitet hlađenja je više ili manje nejednoličan po površini prskanog područja i ovisi o izvedbi sapnice. Njegova prosječna vrijednost se smanjuje s povećanjem udaljenosti između sapnice i žile, jer prskano područje postaje veće, a povećava se s porastom tlaka vode u sapnici.

Gustoća toplinskog toka na površini žile u velikoj mjeri ovisi o značajkama sustava za hlađenje žile prskanjem vode (ili vode i zraka) po njenoj površini. Zbog toga je za pravilno hlađenje žile u zoni sekundarnog hlađenja potrebno poznavati učinke koji se postižu ovisno o upotrijebljenim sapnicama.

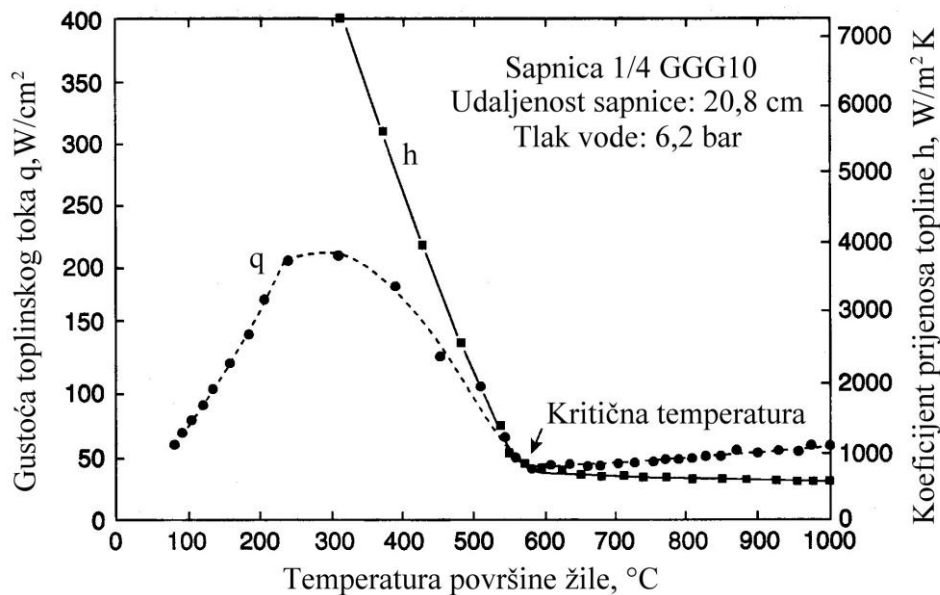
2.7.2.1.1 Prijenos topline pri upotrebi sapnica koje raspršuju samo vodu

U procesu hlađenja prskanjem vode po površini žile isparavanje vode ima važnu ulogu [47]. Tipična ovisnost toplinskog toka o temperaturi površine žile prikazana je na slici 2.95. Može se vidjeti da se maksimalna gustoća toplinskog toka postiže pri niskim temperaturama površine žile. Porast temperature površine žile rezultira smanjenjem gustoće toplinskog toka jer dolazi do isparavanja vode, čime se u početku stvara nedovoljno stabilan izolacijski film vodene pare između žile i rashladne vode. Osim toga, može se vidjeti da postoji kritična temperatura nakon koje gustoća toplinskog toka više ne opada, jer film vodene pare postaje stabilan i potpuno sprječava kontakt rashladne vode s površinom žile.

Pored hlađenja žile vodom iz sapnica, treba imati na umu da se dio topline od žile odvodi zračenjem.

Osim temperature površine žile, glavni faktor koji kontrolira intenzitet prijenosa topline je intenzitet prskanja vode ($\text{l/m}^2\text{s}$ ili l/kg čelika) [47]. Povećanjem količine prskane vode po jedinici površine žile u jedinici vremena rezultira porastom gustoće toplinskog toka,

odnosno većim prijenosom topline. Prema tome, količina rashladne vode u zoni sekundarnog hlađenja utječe na skrućivanje žile.



Slika 2.95. Tipična ovisnost toplinskog toka o temperaturi površine žile tijekom hlađenja prskanjem vode po površini žile [47]

Pored prethodno navedenih faktora, prijenos topline u zoni sekundarnog hlađenja ovisi i o brzini vode na izlazu iz sapnice i temperaturi vode [47]. Brzina vode na izlazu iz sapnice ovisi o tlaku vode u sapnici. Povećanje tlaka vode na izlazu iz sapnica u konačnici rezultira većom gustoćom toplinskog toka, a sami tim i većim prijenosom topline. S druge strane, porastom temperature rashladne vode smanjuje se prijenos topline u zoni sekundarnog hlađenja.

2.7.2.1.2 Prijenos topline pri upotrebi sapnica koje raspršuju smjesu vode i zraka

Upotreba sapnica koje raspršuju smjesu vode i zraka je u porastu, premda su takve sapnice i sustav dovođenja medija (vode i zraka) do sapnice značajno kompliciraniji u odnosu na konvencionalne sapnice [47]. Sapnice koje raspršuju smjesu vode i zraka daju značajno manje kapljice (više u obliku magle) od konvencionalnih sapnica. To u konačnici rezultira znatno jednoličnijim i blažim hlađenjem žile. Prema tome, upotreba takvih sapnica posebno je korisna u procesu kontinuiranog lijevanja čelika koji su osjetljivi na stvaranje pukotina. Miješanje vode i zraka obično se odvija u sapnici. Omjer volumena zraka i vode može varirati u širokim granicama (0,02 do 0,5 Nm³ zraka na litru vode).

Upotrebom sapnica koje raspršuju vodu i zrak odvođenje topline od žile odvija se pomoću vode i zraka. Očito je da pri visokim intenzitetima protoka zraka i niskim intenzitetima protoka vode prijenos topline na zrak ima značajnu ulogu. Značajna količina vode može se zamijeniti komprimiranim zrakom bez da se smanji intenzitet hlađenja žile. Pri velikom intenzitetu protoka vode utjecaj zraka na odvođenje topline je mali ili gotovo beznačajan. Prema tome, tijekom hlađenja žile smjesom vode i zraka postignuti ukupni toplinski tok se sastoji od tri komponente, odnosno toplina se od žile odvodi pomoću vode, zraka i zračenjem.

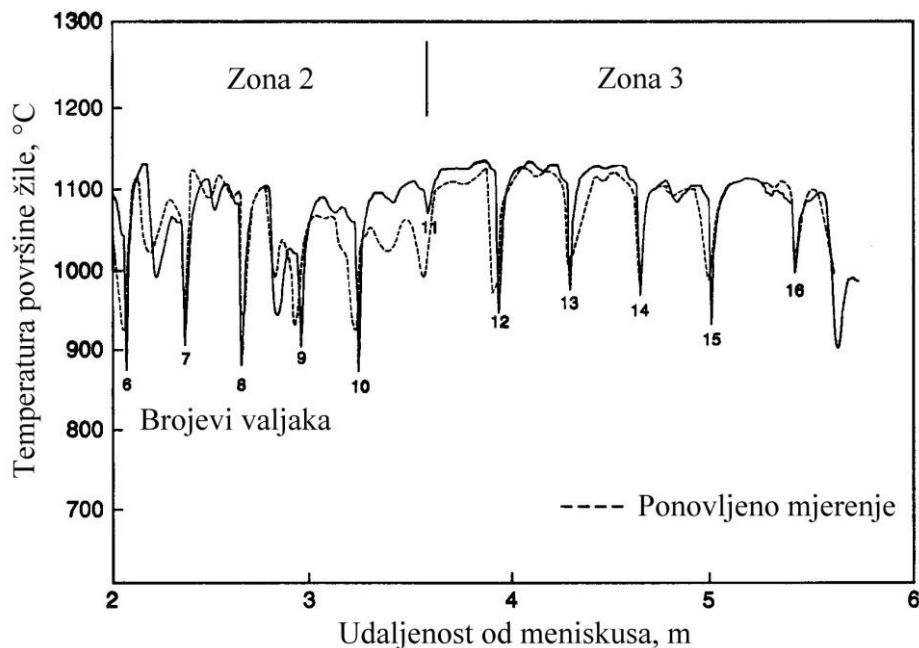
2.7.2.2 Prijenos topline zračenjem

Kao što je već ranije rečeno, hlađenje žile u donjem dijelu zone sekundarnog hlađenja gdje nisu postavljene sapnice koje raspršuju vodu ili smjesu vode i zraka uglavnom se odvija zračenjem [47]. Osim toga prisutan je i prijenos topline zbog prirodne konvekcije, ali on je značajno manji od prijenosa topline zračenjem i može se zanemariti.

Pored prijenosa topline zračenjem, žila se u donjem dijelu zone sekundarnog hlađenja može hladiti mlazom zraka iz odgovarajućih sapnica. U tom slučaju potrebno je uzeti u obzir prijenos topline prisilnom konvekcijom.

2.7.2.3 Hlađenje žile u kontaktu s valjkom

Tijekom lijevanja slabova značajna količina topline odvodi se kontaktom žile s valjcima. Slika 2.96 prikazuje rezultate mjerenja površinske temperature po dužini žile. Mjesta na kojima su se nalazili valjci označena su brojevima. Između valjaka slab je hlađen prskanjem vode po površini žile.



Slika 2.96. Promjena površinske temperature po dužini slaba tijekom kontinuiranog lijevanja [47]

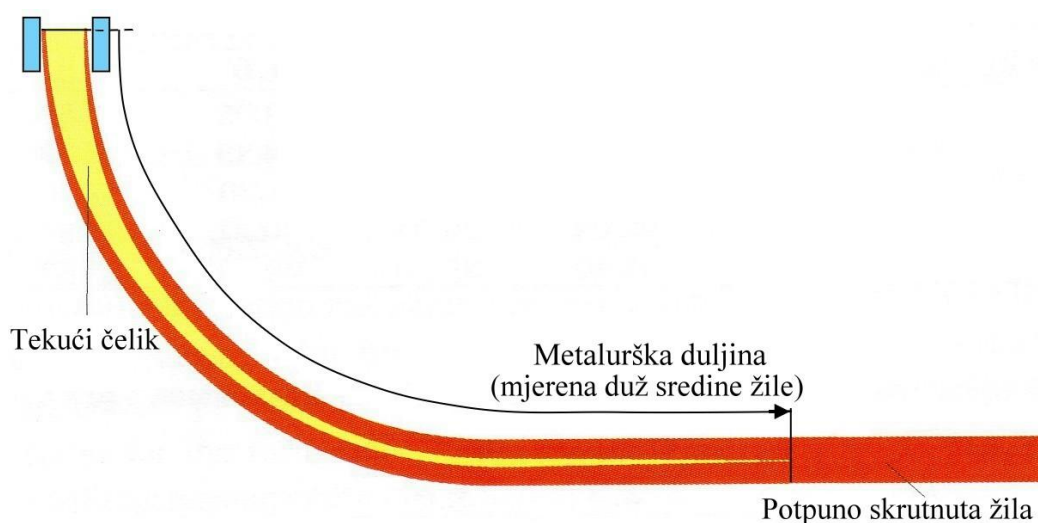
Na slici 2.96 može se vidjeti da je pad temperature površine slaba značajno viši u područjima kontakta s valjcima nego u područjima u kojima se slab hladi prskanjem vode po površini, što ukazuje da valjci značajno utječu na hlađenje žile.

Iz provedene analize može se zaključiti da intenzitet hlađenja žile u zoni sekundarnog hlađenja može značajno varirati ovisno o brojem parametrima, kao što su temperatura površine žile, količina prskane vode, tlak i temperatura vode, način hlađenja (npr. prskanje vodom, kontakt s valjcima) itd.

Varijacije temperature površine žile zbog varijacija koeficijenta prijenosa topline smanjuju se u unutrašnjosti žile i mogu praktički nestati već na udaljenosti reda veličine 1 cm od površine žile.

2.7.3 Utjecaj sekundarnog hlađenja i brzine lijevanja na metaluršku duljinu

Intenzitet sekundarnog hlađenja mora biti usklađen s brzinom lijevanja. O tome ovise brojni parametri tijekom lijevanja i kvaliteta lijevanog poluproizvoda. Metalurška duljina je jedan od parametara koji direktno ovisi o usklađenosti brzine lijevanja i intenziteta sekundarnog hlađenja. Metalurška duljina je udaljenost od meniskusa u kokili do točke gdje završava skrućivanje žile po čitavom presjeku (slika 2.97).



Slika 2.97. Metalurška duljina [60]

Metalurška duljina (M) može se odrediti iz sljedeće jednadžbe [20]:

$$M = \left(\frac{d_z}{2k}\right)^2 v \quad (2.15)$$

gdje je d_z – debljina žile, k – koeficijent skrućivanja ($\text{mm} \cdot \text{min}^{-0,5}$), v – brzina lijevanja ($\text{m}/\text{min.}$)

Što je veća metalurška duljina, veća je i duljina uređaja za kontinuirano lijevanje, odnosno žilu treba duže podupirati zbog dužeg tekućeg korijena, a to znači da je potreban veći broj potpornih valjaka. Osim brzine lijevanja i intenziteta hlađenja, na metaluršku duljinu utječe kemijski sastav čelika i dimenzije žile (lijevanog poluproizvoda). Utjecaj svih tih parametara na metaluršku duljinu mogu se vidjeti u tablicama 2.10 do 2.13.

Tablica 2.10. Utjecaj intenziteta sekundarnog hlađenja i brzine lijevanja na metaluršku duljinu u slučaju lijevanja blumova dimenzije 250 x 250 mm od konstrukcijskog čelika koji sadrži 0,145 %C, 0,2 %Si, 1,4 %Mn, < 0,025 %P i < 0,02 %S [60]

Sekundarno hlađenje kg H ₂ O/kg čelika	Brzina lijevanja m/min			
	1,2	1,4	1,6	1,8
0,3	22,48	26,55	30,43	34,65
0,4	21,78	25,57	29,1	33,12
0,5	20,96	24,43	27,55	31,26
0,6	20,04	23,17	25,57	29,22

Tablica 2.11. Utjecaj intenziteta sekundarnog hlađenja i brzine lijevanja na metaluršku duljinu u slučaju lijevanja slabova dimenzije 1200 x 230 mm od čelika koji sadrži 0,003 %C, 0,21 %Si, 0,75 %Mn, 0,065 %P, < 0,012 %S, 0,003 %B, 0,02 %Nb i 0,03 %Ti [60]

Sekundarno hlađenje kg H ₂ O/kg čelika	Brzina lijevanja m/min					
	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2
0,4	19,03	23,06	27,23	31,55	36,06	40,73
0,5	18,3	22,16	26,16	30,3	34,62	39,1
0,6	17,67	21,38	25,23	29,22	33,36	37,7
0,7	17,11	20,7	24,43	28,3	32,28	36,47
0,8	16,63	20,1	23,7	27,46	31,35	35,4

Tablica 2.12. Utjecaj intenziteta sekundarnog hlađenja i brzine lijevanja na metaluršku duljinu u slučaju lijevanja slabova dimenzije 1200 x 230 od čelika od kojeg se izrađuju provodne cijevi za transport plina, a sadrži 0,07 %C, 0,18 %Si, 1,05 %Mn, < 0,012 %P, < 0,003 %S i 0,015 %Nb [60]

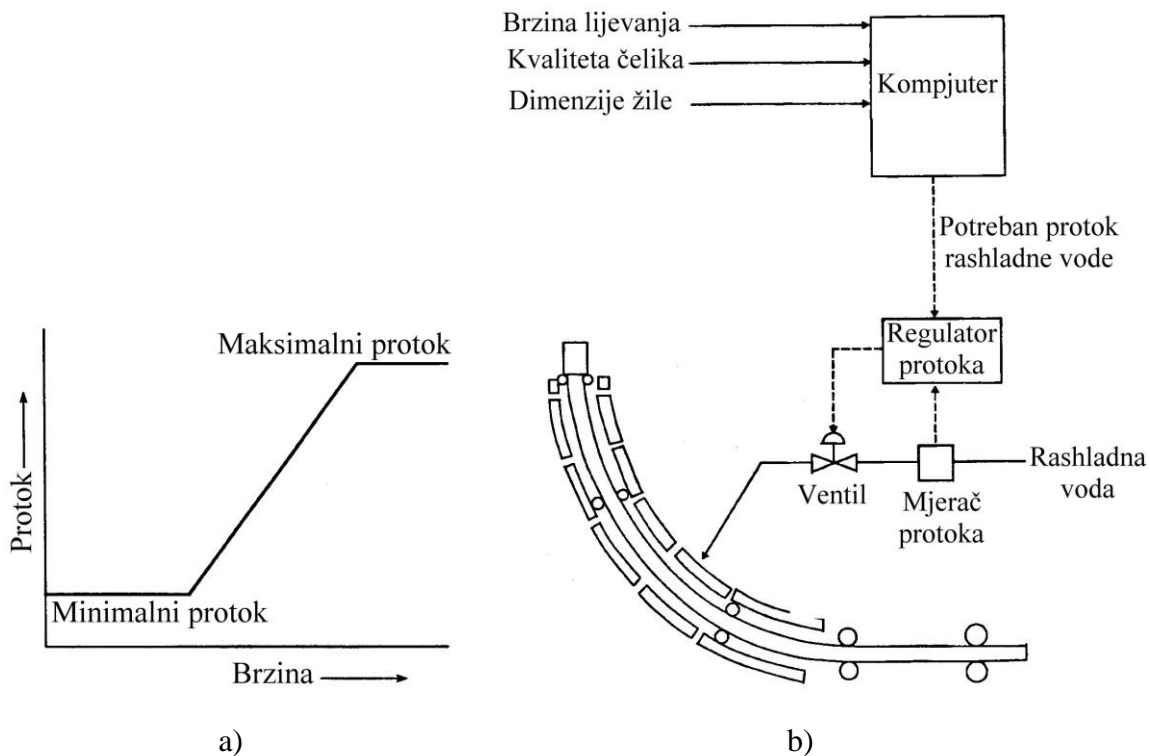
Sekundarno hlađenje kg H ₂ O/kg čelika	Brzina lijevanja m/min					
	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2
0,4	20,17	24,5	28,98	33,65	38,55	43,56
0,5	19,4	23,56	27,86	32,35	37,02	41,87
0,6	18,75	22,74	26,88	31,2	35,7	40,37
0,7	18,17	22,02	26,04	30,21	34,56	39,1
0,8	17,65	21,4	25,3	29,33	33,57	37,97

Tablica 2.13. Utjecaj intenziteta sekundarnog hlađenja i brzine lijevanja na metaluršku duljinu u slučaju lijevanja gredica dimenzije 130 x 130 mm od niskolegiranog čelika koji sadrži 0,415 %C, 0,40 %Si, 0,75 %Mn, 0,035 %P, 0,035 %S, 1,05 %Cr, 0,005 %B, 0,30 %Ni i 0,225 %Mo [60]

Sekundarno hlađenje kg H ₂ O/kg čelika	Brzina lijevanja m/min		
	3	4	5
0,8	17,2	22,4	28
0,9	16,7	21,53	26,83
1,0	16,2	20,73	25,66
1,1	15,7	19,86	24,42
1,2	15,2	19,06	23,33

2.7.4 Kontrola sekundarnog hlađenja

Najjednostavnija i najstarija metoda za kontrolu intenziteta sekundarnog hlađenja zasniva se na praćenju brzine lijevanja (slika 2.98) [49]. Protok rashladne vode u svakoj zoni sekundarnog hlađenja specificiran je krivuljom brzina lijevanja-protok rashladne vode. Takve krivulje moraju se napraviti za svaku kvalitetu čelika i veličinu lijevanog poluproizvoda.



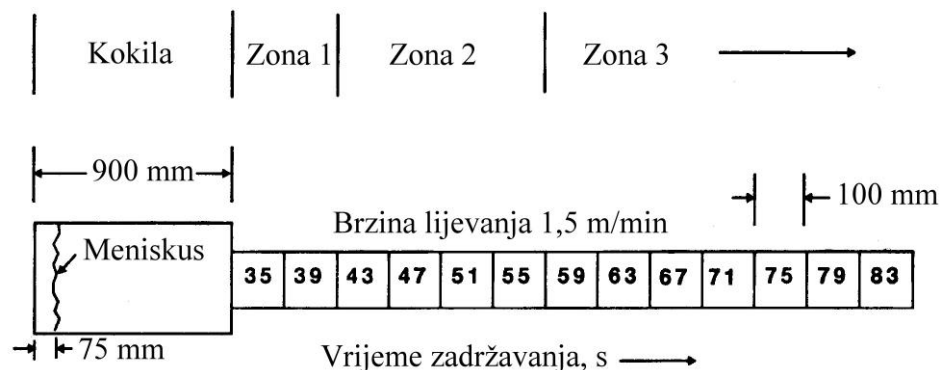
Slika 2.98. a) ovisnost protoka rashlade vode u zoni sekundarnog hlađenja o brzini lijevanja, b) kontrola sekundarnog hlađenja na osnovi brzine lijevanja [49]

Informacija o potrebnom protoku rashladne vode u zoni, koji ovisi o prethodno navedenim parametrima, šalje se jedinici za kontrolu protoka. Ta jedinica na osnovi tih

informacija, a prema krivulji brzina lijevanja-protok rashladne vode, otvara ili zatvara ventil da bi se održao potreban protok rashladne vode.

Ta metoda kontrole sekundarnog hlađenja zadovoljavajuće funkcionira u stacionarnim radnim uvjetima. Međutim, pravilno sekundarno hlađenje nije moguće održati tijekom nestacionarnih stanja ili naglih promjena brzine lijevanja. Npr. kod naglog smanjenja brzine lijevanja sekundarno hlađenje mora se postepeno smanjivati kroz uređaj za lijevanje sve dok se ne dostigne novo stacionarno stanje. U protivnom temperatura površine žile će porasti.

Sekundarno hlađenje može se točnije kontrolirati praćenjem vremena zadržavanja žile u uređaju za lijevanje. Prema toj metodi kontrole žila se dijeli na veći broj manjih segmenata i izračunava se vrijeme zadržavanja svakog segmenta u uređaju za lijevanje (slika 2.99).

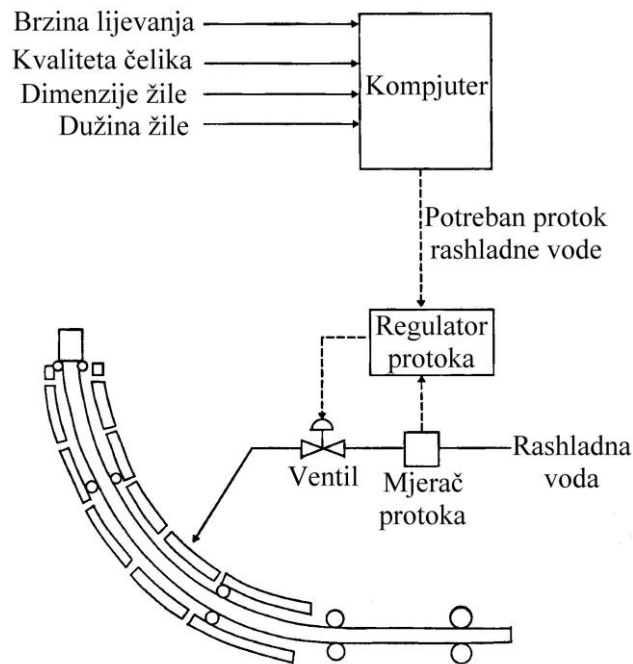


Slika 2.99. Određivanje vremena zadržavanja žile [49]

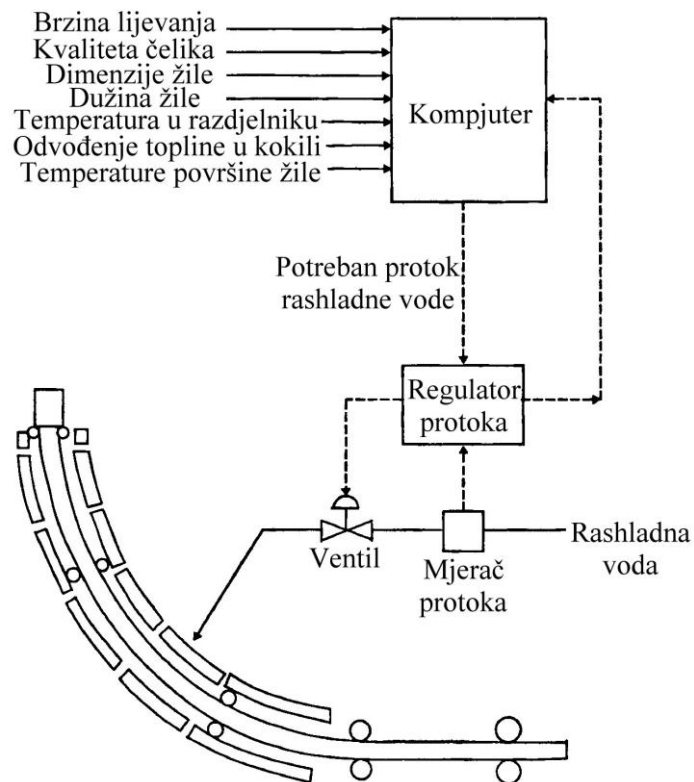
Vrijeme zadržavanja žile u pojedinoj zoni sekundarnog hlađenja određuje se na osnovi prosječnog vremena zadržavanja svih elemenata (segmenata) u zoni. Da bi se odredio protok rashladne vode u svakoj zoni sekundarnog hlađenja prema vremenu zadržavanja žile, upotrebljavaju se krivulje hlađenja prethodno određene na osnovi kvalitete čelika i veličine lijevanog poluproizvoda. Primjena metode kontrole sekundarnog hlađenja na osnovi vremena zadržavanja žile prikazana je na slici 2.100. Za određivanje vremena zadržavanja potrebno je u sustav unijeti i podatak o duljini žile.

Uspješnost primijenjene metode kontrole sekundarnog hlađenja ogleda se u sposobnosti održavanja potrebne temperature na kojoj se žila ravna. Stvaranje poprečnih pukotina na široj stranici slaba i pukotina u kutovima zbog nepravilne kontrole temperature ravnjanja čest je problem tijekom kontinuiranog lijevanja slabova.

Razvoj sve snažnijih kompjutora omogućuje razvoj toplinskih modela skrućivanja žile, što pruža mogućnost proračuna u realnom vremenu i kontrolu sekundarnog hlađenja [49]. Cilj toplinskog modela kontrole sekundarnog hlađenja je održati specifični temperaturni profil na uređaju za lijevanje. U tu svrhu treba prethodno definirati temperature površine žile koje treba kontrolirati u svakoj zoni sekundarnog hlađenja. Te temperature mogu biti srednja vrijednost temperatura u pojedinoj zoni, ili temperatura u sredini zone, odnosno na kraju zone (obično se radi o temperaturi na sredini širine žile). Potom toplinski model kontrole sekundarnog hlađenja izračunava potreban protok rashladne vode po zonama da bi se održale zadane temperature žile i to na osnovi toplinskih i procesnih parametara koji predstavljaju ulazne varijable (slika 2.101). Osim što izračunava temperature na površini i unutrašnjosti žile, model pruža podatak i o debljinu krute kore te debljini kašaste zone.



Slika 2.100. Kontrola sekundarnog hlađenja na osnovi vremena zadržavanja žile u uređaju za kontinuirano lijevanje [49]

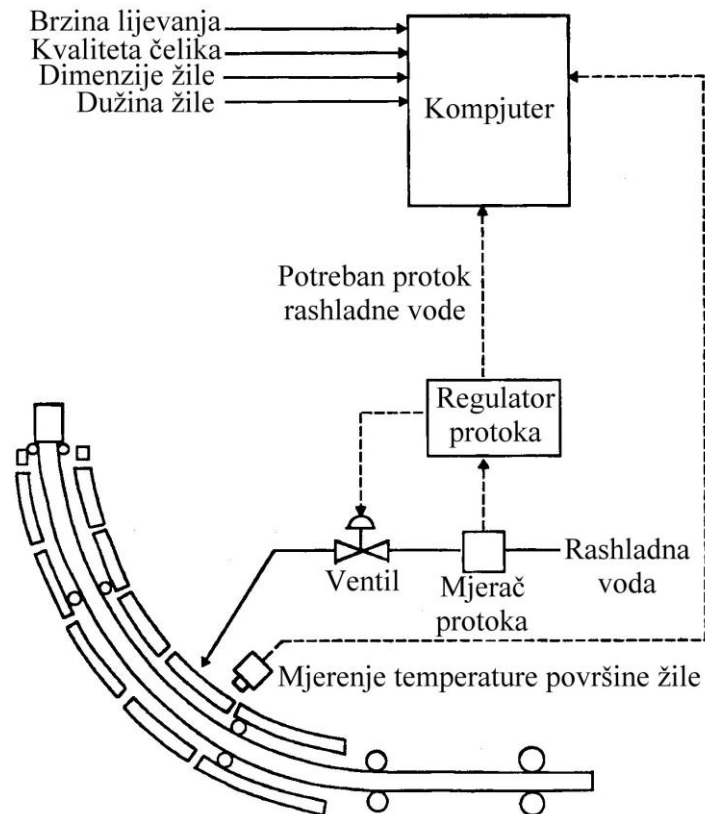


Slika 2.101. Toplinski model kontrole sekundarnog hlađenja [49]

Toplinski modeli kontrole sekundarnog hlađenja obično rade kao sustavi s povratnom vezom i zasnivaju se na potrebnim temperaturama žile, izračunatim temperaturama površine žile i stvarnim protocima rashladne vode. Kad se prethodno definirane temperature površine žile razlikuju korigira se protok rashladne vode.

Budući da je cilj kontrolirati temperaturu površine žile, najizravniji način da se to ostvari bilo bi mjerenje temperature površine žile npr. na kraju svake zone sekundarnog hlađenja [49]. Potom se protok rashladne vode u zonama sekundarnog hlađenja podešava na osnovi razlika između prethodno definiranih i mjerenih temperatura površine žile. Međutim, u praksi se sekundarno hlađenje ne kontrolira samo na osnovi izmjerenih temperatura površine žile, prvenstveno zbog teškoće održavanja senzora za mjerenje temperature.

Podatci dobiveni kontinuiranim mjerenjem temperature površine žile mogu se koristiti kao pomoćni način kontrole sekundarnog hlađenja zajedno s metodom kontrole sekundarnog hlađenja na osnovi vremena zadržavanja žile u uređaju za lijevanje (slika 2.102) ili toplinskim modelom kontrole sekundarnog hlađenja.



Slika 2.102. Kontrola sekundarnog hlađenja na osnovi vremena zadržavanja žile u uređaju za kontinuirano lijevanje i kontinuiranog mjerenja temperature površine žile [49]

Takva kombinacija prilično je efikasna u održavanju prethodno definiranih temperatura površine žile po zonama u slučaju promjenjivih uvjeta tijekom lijevanja. Kontinuirana povratna informacija o temperaturi površine žile je korisna u kompenziranju događaja kao što su začepljeni izljevници, puknute cijevi za vodu, lijevanje nove kvalitete čelika i promjene livnog praha, koje mogu rezultirati promjenama odnosa protok rashladne vode-intenzitet odvođenja topline. Prema tome, mjerenje temperature površine žile omogućuje finiju kontrolu intenziteta sekundarnog hlađenja. Ako se senzori za mjerenje temperature površine žile pokvare, kontrola sekundarnog hlađenja i dalje se nastavlja jednom od prethodno navedenih primarnih metoda. Treba imati na umu da stvaranje ogorine na površini kontinuirano lijevanog poluproizvoda može rezultirati netočnim mjerenjem temperature površine žile. Greška ovisi o debljini ogorine i jačini njenog prljanja na površinu lijevanog poluproizvoda.

2.8 Elektromagnetski sustavi za kontinuirano lijevanje

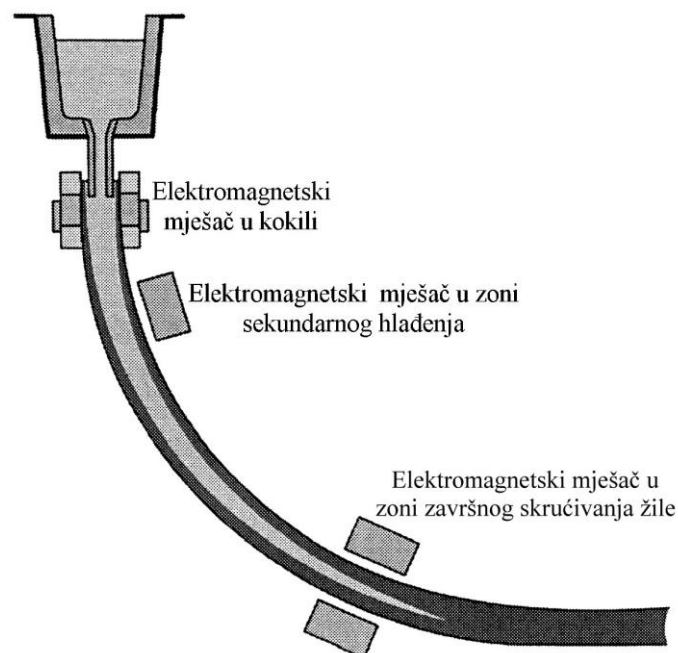
Da bi se poboljšala struktura kontinuirano lijevanih poluproizvoda, uređaji za kontinuirano lijevanje čelika danas se opremaju različitom elektromagnetskom opremom. Na uređaje za lijevanje gredica i blumova postavljaju se elektromagnetski mješači u različitim područjima. Uređaji za kontinuirano lijevanje slabova opremaju se elektromagnetskom kočnicom i elektromagnetskim mješačem.

2.8.1 Elektromagnetski mješači na uređajima za lijevanje gredica i blumova

Elektromagnetski mješači (engl. *ElectroMagnetic Stirrers – EMS*) najprije su postavljeni na uređaje na kojima se lijevaju gredice da bi se smanjile centralne segregacije [61]. To je postignuto promjenom strukture gredica. Elektromagnetskim miješanjem taline povećana je širina zone istoosnih kristala u središnjem dijelu gredice te proporcionalno smanjena širina zone štapićastih kristala.

Na uređajima za lijevanje gredica i blumova elektromagnetski mješači postavljaju se na tri mjesta (slika 2.103):

- elektromagnetski mješač u kokili (engl. *Mold ElectroMagnetic Stirrer – MEMS*),
- elektromagnetski mješač u zoni sekundarnog hlađenja (engl. *Strand Slectromagnetic Stirrer – SEMS*),
- elektromagnetski mješač u zoni završnog skrućivanja žile (engl. *Final ElectroMagnetic Stirrer – FEMS*).



Slika 2.103. Različiti položaji elektromagnetskih mješača na uređajima za lijevanje gredica i blumova [61]

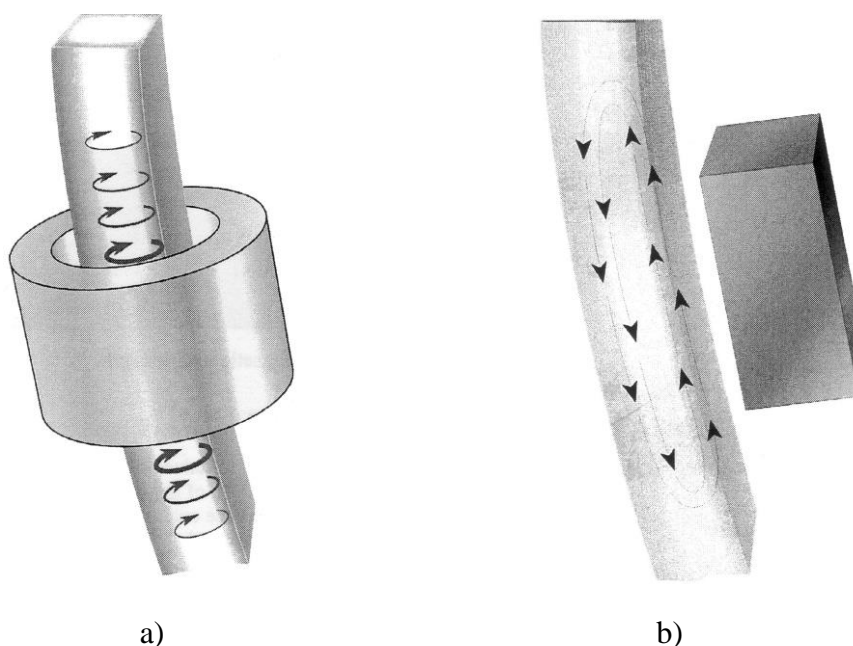
Danas se elektromagnetski mješač u kokili smatra standardnom opremom uređaja za kontinuirano lijevanje. Na sve više uređaja postavljaju se mješači i u komoru sekundarnog

hlađenja ili izvan nje te u blizini točke gdje završava skrućivanje žile. Time se dodatno poboljšava kvaliteta lijevanih poluproizvoda jer se smanjenju segregacije i poroznost putem proširenja zone istoosnih kristala. Čistoća ispod površine i u unutrašnjosti kontinuirano lijevanih poluproizvoda poboljšavaju se, jer se primjenom elektromagnetskih mješača mijenja tok taline. Osim toga, proširuje se područje temperature i brzine lijevanja. Veće brzine lijevanja rezultiraju povećanjem produktivnosti postrojenja. Ostali korisni učinci elektromagnetskog miješanja prikazani su u tablici 2.14.

Tablica 2.14. Problemi koji se mogu riješiti elektromagnetskim miješanjem [61]

Problem	Elektromagnetsko miješanje		
	u kokili	u komori sekundarnog hlađenja	u blizini točke gdje završava skrućivanje
Mjehuri u površinskom sloju	Da	-	-
Prodor	Da	-	-
Zahvaćanje livnog praha	Da	-	-
Unutarnje pukotine	Da	Da	-
Široka zona štapićastih kristala	Da	Da	-
Centralne segregacije	Da	Da	Da
Centralna poroznost	Da	Da	Da
V-segregacije			Da

Razlikuju se dva osnovna tipa elektromagnetskih mješača [61]: rotacijski i linearni. Rotacijski mješači (slika 2.104a) smješteni su oko žile (npr. u kokili). Pod njihovim djelovanjem postiže se horizontalno kružno kretanje taline. Takav tip mješača upotrebljava se u procesu lijevanja poluproizvoda kružnog, kvadratnog i blago pravokutnog poprečnog presjeka.



Slika 2.104. Tipovi elektromagnetskih mješača: a) rotacijski, b) linearni [61]

Linearni mješači (slika 2.104b) smješteni su blizu jedne stranice žile. Njihovim radom postiže se vertikalno kružno gibanje taline. Taj tip mješača u velikoj mjeri se upotrebljava i u procesu lijevanja poluproizvoda pravokutnog poprečnog presjeka. Obzirom da se nalazi samo na jednoj strani žile, manja je vjerojatnost oštećenja ako dođe do prodora taline.

Miješanje taline u kristalizatoru proporcionalno je kvadratu jakosti magnetskog polja. Jakost magnetskog polja povećava se s porastom struje. Kad prodire kroz vodljivi materijal, jakost magnetskog polja smanjuje se eksponencijalno. Što je materijal kroz koji prodire magnetsko polje bolji vodič, električna vodljivost je veća te je dubina prodiranja magnetskog polja manja. Osim toga, dubina prodiranja smanjuje se s porastom frekvencije struje. Zbog toga se za elektromagnetske mješače u kokili upotrebljava izmjenična struja niske frekvencije. U protivnom sva bi energija bila izgubljena u obliku vrtložnih struja u bakrenom kristalizatoru. U tablici 2.15 prikazane su dubine prodiranja magnetskog polja za nekoliko materijala pri različitim frekvencijama.

Tablica 2.15. Dubine prodiranja magnetskog polja za nekoliko različitih materijala [61]

	Frekvencija, Hz		
	5	10	50
Ugljični čelik, 1300 °C	260 mm	180 mm	85 mm
Austenitni nehrđajući čelik, 100 °C	205 mm	140 mm	60 mm
Bakar, 150 °C	40 mm	30 mm	10 mm

Tablica 2.15 jasno pokazuje zašto se za elektromagnetske mješače u kokili upotrebljavaju frekvencije od samo nekoliko Hz. Npr. elektromagnetski mješač u kokili na uređaju za lijevanje gredica s kristalizatorom debljine 10 do 15 mm radi na frekvencijama od 4 do 8 Hz [61]. Mješači postavljeni u zonu sekundarnog hlađenja ili izvan nje te u blizini točke završetka skrućivanja rade na frekvencijama od nekoliko desetaka Hz.

2.8.1.1 Elektromagnetski mješač u kokili

U kokile na uređaju za lijevanje blumova i gredica postavljaju se rotacijski elektromagnetski mješači [61]. Nastalo rotirajuće magnetsko polje rezultira kružnim gibanjem taline u kristalizatoru, kao što je prikazano na slici 2.104a. Kružnim tokom taline odlamaju se vrhovi štapićastih dendrita (kristala), koji potom djeluju kao mjesta nukleacije istoosnih kristala u središnjem (centralnom) dijelu žile. U konačnici to rezultira povećanjem zone istoosnih kristala i smanjenjem zone štapićastih kristala. Pored toga, kružni tok taline „ispire“ frontu skrućivanja, što sprječava zahvaćanje uključaka i mjehura tijekom skrućivanja. Zbog centrifugalnih sila, koje su rezultat elektromagnetskog miješanja, specifično lakše faze (npr. uključci, mjehuri plina) gibaju se prema centru žile, daleko od fronte skrućivanja.

Rezultat elektromagnetskog miješanja u kokili je veća čistoća čelika, tj. manje uključaka i smanjene centralne segregacije. Osim toga, manja je osjetljivost na odstupanje od propisanih parametara lijevanja, npr. pregrijanja taline te je manji rizik od prodora taline.

Upotreba elektromagnetskih mješača u kokili posebno je korisna u slučaju lijevanja bez uranjajućih izljevnik, što nije rijedak slučaj u procesu lijevanja gredica malog poprečnog presjeka. U tom slučaju mnogi uključci i plinski mjehuri nastali zahvaćanjem kisika iz zraka u mlaz taline bili bi zarobljeni u sloju ispod površine gredice ako se ne primjenjuje elektromagnetsko miješanje taline u kristalizatoru.

Za lijevanje blumova blago pravokutnog poprečnog presjeka većih dimenzija ponekad se u kokili upotrebljavaju linearni mješači. U tom slučaju dva mješača postavljaju se horizontalno uzduž šire stranice bluma. Učinci koji se postižu slični su onima koji se postižu upotrebom rotacijskih mješača.

Elektromagnetski mješač postavlja se oko komore kroz koju struji voda za hlađenje kristalizatora. Može biti ugrađen u kokilu, odnosno sastavni dio kokile ili postavljen izvan kokile. Ako je mješač ugrađen u kokilu, treba odvojiti sve njegove priključke kad se uklanja kokila s uređaja za lijevanje. Mješač postavljen oko kokile ostaje na uređaju kada se mijenja kokila. Osim toga, ako je mješač postavljen izvan kokile, on miruje dok kokila oscilira. Takvom konstrukcijom smanjuju se opterećenje na oscilator i poboljšava točnost vođenja kokile tijekom osciliranja. Zbog toga se taj način postavljanja mješača danas sve više upotrebljava.

2.8.1.2 Elektromagnetski mješač u zoni sekundarnog hlađenja

Ako se mješač ne može postaviti u kokilu, npr. zbog kompleksno izvedenog pločastog kristalizatora za lijevanje blumova, tada mješač postavljen ispod kokile u zoni sekundarnog hlađenja može zamijeniti mješač u kokili [61].

Linearni mješač postavlja se duž jedne stranice žile. U ovom slučaju prisutno je vertikalno kružno gibanje taline u žili (slika 2.104b). Obzirom da je mješač postavljen duž jedne stranice žile, on se može upotrijebiti za različite veličine poprečnog presjeka žile. Povećanje zone istoosnih kristala postignuto je na isti način kao kod primjene rotacijskih mješača. Uključci, koji se uobičajeno nakupljaju u blizini gornje površine, tj. stranice žile pri lijevanju na uređaju sa zakrivljenim kristalizatorom, znatno su jednoličnije raspoređeni.

2.8.1.3 Elektromagnetski mješač u zoni završnog skrućivanja žile

Mješač u blizini točke gdje završava skrućivanje žile uvijek se kombinira s mješačem u kokili ili mješačem u komori sekundarnog hlađenja [61]. U većini slučajeva to su rotacijski mješači. Njihovom primjenom dodatno se smanjuju centralne i V segregacije te centralna poroznost, što je bitno za proizvodnju visokokvalitetnih čelika.

2.8.2 Elektromagnetska oprema na uređajima za lijevanje slabova

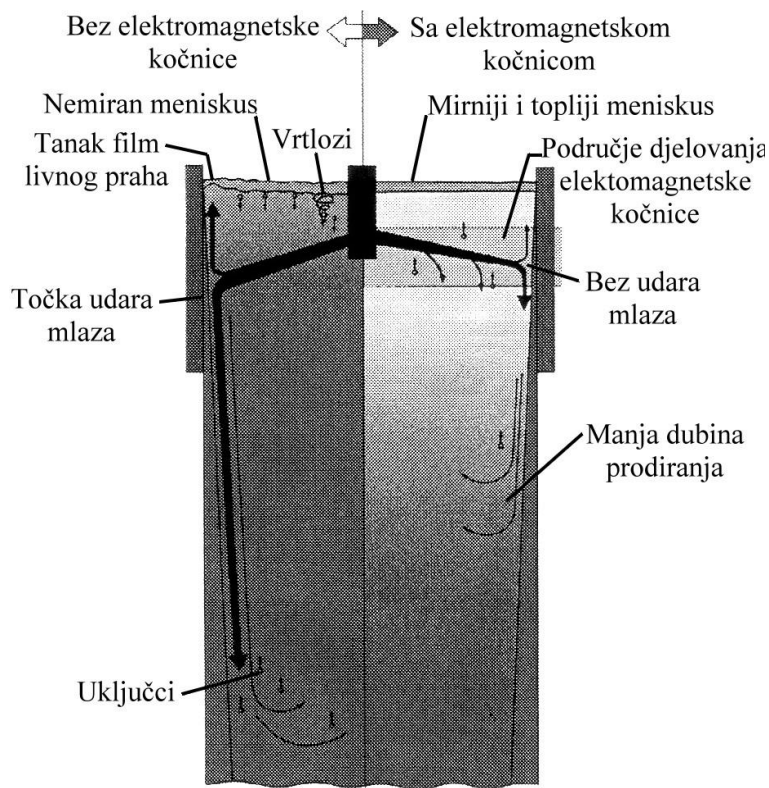
Elektromagnetska oprema za uređaje na kojima se lijevaju slabovi nije dostigla nivo kao oprema koja se upotrebljava na uređajima za lijevanje gređica i blumova [61]. Još uvijek se u dosta slučajeva ne smatra standardnom opremom za lijevanje slabova.

Povećanje produktivnosti uređaja za lijevanje slabova, tj. povećanje brzina lijevanja, često rezultira padom kvalitete odlivenih poluproizvoda, jer se povećava brzina taline i turbulencija na meniskusu, a prema tome raste i rizik od zahvaćanja livnog praha. Upotrebom elektromagnetskih sila u kokilama za lijevanje slabova može se neutralizirati porast brzine taline i turbulencija, a to znači da se može zadržati ili čak povećati kvaliteta slabova i pri višim brzinama lijevanja. Prema tome, kvaliteta slabova može se poboljšati ugradnjom

elektromagnetske opreme, tj. postavljanjem elektromagnetske kočnice i različitih tipova elektromagnetskih mješača u kokilu. Centralne segregacije mogu se smanjiti postavljanjem mješača ispod kokile.

2.8.2.1 Elektromagnetska kočnica

Elektromagnetska kočnica (engl. *Electromagnetic Brake - EMBR*) upotrebljava statičko magnetsko polje da bi se smanjile turbulencije taline i kontrolirala brzina toka taline u kristalizatoru za lijevanje slabova [61]. Statičko magnetsko polje inducira napon u dijelu taline koji se giba. Što je veća brzina taline to je veći inducirani napon. Zbog inducirano napona nastaju sile koje su suprotne smjeru toka taline. Prednosti koje se postižu primjenom elektromagnetske kočnice mogu se vidjeti na slici 2.105.



Slika 2.105. Turbulencije u kristalizatoru za lijevanje slabova s i bez primjene elektromagnetske kočnice [61]

Sila kočenja u određenoj točki u talini proporcionalna je brzini taline u toj točki, tj. što je veća brzina taline to je veća sila kočenja. Prema tome, na taj način vrlo se efikasno smanjuju turbulencije taline.

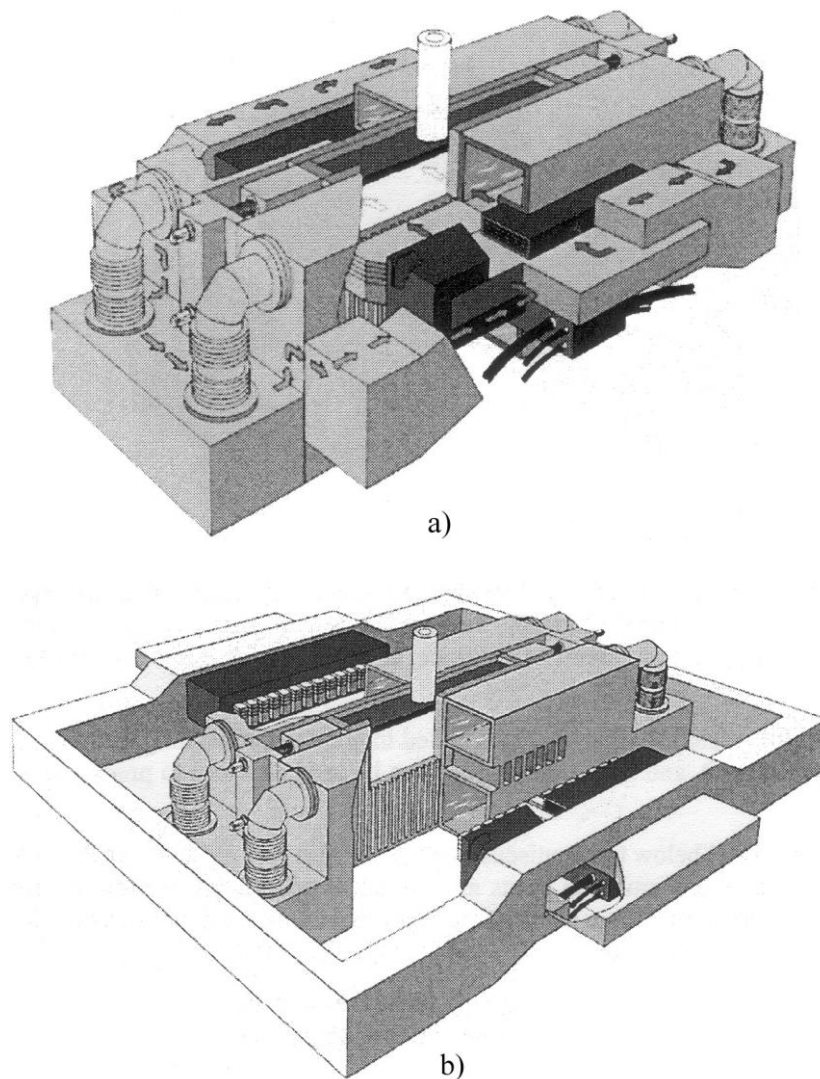
Brzina taline na meniskusu može se vrlo dobro kontrolirati, odnosno prisutne su tek vrlo niske turbulencije. To rezultira vrlo stabilnim i mirnim (ravnim) meniskusom i značajnim smanjenjem zahvaćanja livnog praha. Zbog niskog nivoa turbulencija ometa se prijenos topline od tekućeg čelika na krutu koru, što rezultira porastom temperature taline na meniskusu. Elektromagnetsko kočenje povećava temperaturu meniskusa za $\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ i potpomaže ulaz rastaljenog livnog praha između žile i kristalizatora u području meniskusa.

Sljedeći učinak koji se postiže primjenom elektromagnetske kočnice je promjena toka taline u kristalizatoru. Mlaz taline koji dolazi kroz otvore na uranjajućem izljevniku vrlo plitko prodire u dubinu taline u kristalizatoru, što omogućuje lakše isplivavanje uključaka ka meniskusu.

Da bi se postigle konstantne sile koje usporavaju ili „koče“ tok taline, elektromagnetske kočnice za svoj rad upotrebljavaju istosmjernu struju.

Elektromagnetska kočnica može biti ugrađena u kokilu ili postavljena izvan kokile (slika 2.106). Ako je elektromagnetska kočnica ugrađena u kokilu (slika 2.106a), ona se kreće zajedno s kokilom tijekom osciliranja. Prilikom zamjene kokile, uklanja se zajedno s kokilom.

Elektromagnetska kočnica postavljena izvan kokile (slika 2.106b) ne oscilira zajedno s kokilom tijekom lijevanja. Prije početka lijevanja elektromagnetska kočnica pomiče se prema kokilu i ulazi u utore na komori kroz koji struji rashladna voda. Utori na rashladnoj komori imaju dovoljnu veličinu da kokila može oscilirati tijekom lijevanja.



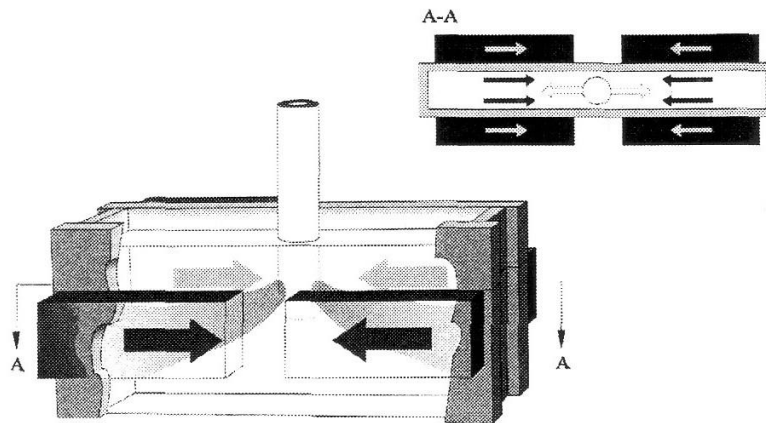
Slika 2.106. a) elektromagnetska kočnica ugrađena u kokilu, b) elektromagnetska kočnica postavljena izvan kokile [61]

2.8.2.2 Elektromagnetski mješač u kokili

U kokile za lijevanje slabova mješači se postavljaju na pola visine kristalizatora ili na vrhu u području meniskusa [61]. Ti mješači rade na niskim frekvencijama od 0,5 do 5 Hz, što omogućuje da magnetsko polje proдре kroz debele bakrene ploče kristalizatora. Miješanje se poboljšava ako se kristalizator sastoji od specijalnih tankih bakrenih ploča. Međutim, u tom slučaju smanjuje se radni vijek kristalizatora.

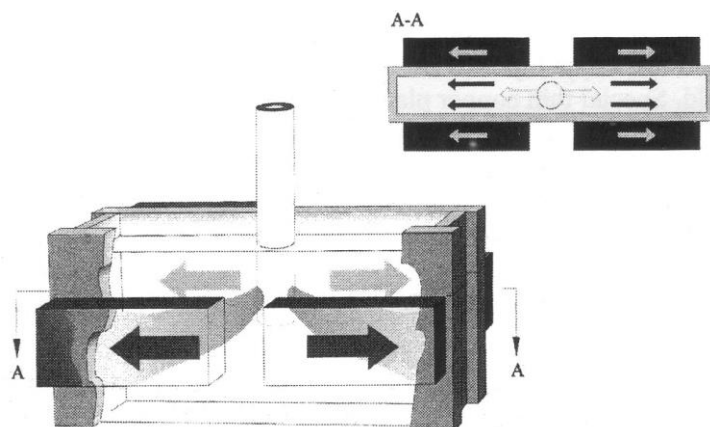
Na šire stranice kristalizatora, na pola visine, postavljaju se četiri mješača (po dva na svaku širu stranicu). Pri tome nastaju horizontalne sile u području gdje se mlazovi taline, koji izlaze iz uranjajućeg izljevnika, kreću ka užoj stranici kristalizatora. Zbog toga se mlazovi taline mogu ubrzati ili usporiti, što ovisi o smjeru miješanja. Prema tome, tok taline na meniskusu indirektno se kontrolira, što u konačnici rezultira smanjenjem greški na površini slabova.

Čest problem tijekom lijevanja slabova je prevelika brzina taline na meniskusu na užim stranicama kristalizatora, što rezultira oscilacijama meniskusa, pojavom vrtloga te zahvaćanjem livnog praha. U tom slučaju odabire se smjer miješanja kojim će se usporiti mlazovi taline koji izlaze iz uranjajućeg izljevnika (slika 2.107). To rezultira smanjenjem brzine taline na meniskusu. U tom slučaju govori se o elektromagnetskom stabilizatoru nivoa.



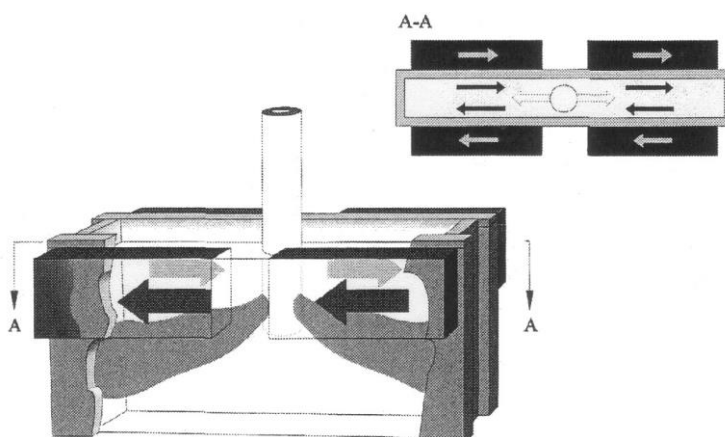
Slika 2.107. Primjena elektromagnetskih mješača u kokili tijekom lijevanja slabova radi smanjenja brzine taline na meniskusu. Četiri mješača postavljena su na pola visine kristalizatora [61]

U pojedinim slučajevima, kao što je npr. lijevanje vrlo širokih slabova niskim brzinama, brzina taline na meniskusu je vrlo niska. U tom slučaju mlazovi taline koji izlaze iz uranjajućeg izljevnika i kreću se prema užoj stranici kristalizatora mogu se ubrzati ako se odabere smjer miješanja koji je suprotan onom u slučaju kada je brzina taline na meniskusu prevelika (slika 2.108). Takav način rada mješača povećava brzinu taline na meniskusu i rezultira porastom temperature meniskusa. Zbog toga se smanjuje opasnost od zahvaćanja uključaka i plinskih mjehura na meniskusu ispod dijela krute kore koji je savinut prema unutrašnjosti žile.



Slika 2.108. Primjena elektromagnetskih mješača u kokili tijekom lijevanja slabova radi povećanja brzine taline na meniskusu. Četiri mješača postavljena su na pola visine kristalizatora [61]

Postavljanjem četiri mješača u području meniskusa (po dva na svaku širu stranicu), direktno se kontrolira brzina taline na meniskusu (slika 2.109).

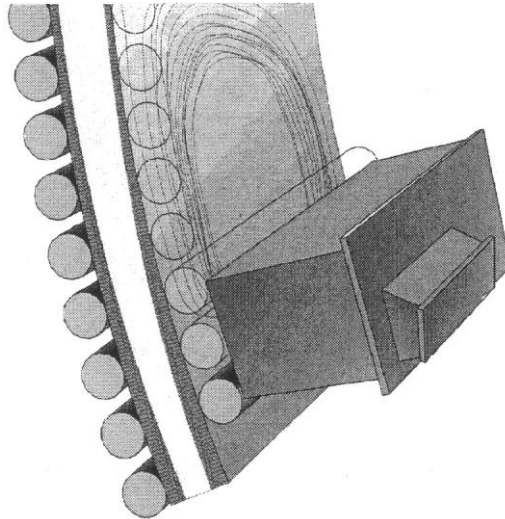


Slika 2.109. Postavljanje elektromagnetskih mješača u kokilu za lijevanje slabova u području meniskusa [61]

Dva mješača koja su postavljena na jednu širu stranicu miješaju talinu u smjeru prema jednoj užoj stranici. Druga dva mješača koji se nalaze na drugoj široj stranici miješaju talinu prema drugoj užoj stranici, stvarajući rotirajuće gibanje u talini na i neposredno ispod meniskusa.

2.8.2.3 Elektromagnetski mješači izvan kokile

Elektromagnetski mješači postavljeni na žilu, odnosno izvan kokile, razvijeni su da bi se kontrolirale centralne segregacije u slabovima [61]. Mogu biti smješteni iza potpornih valjaka (koji su izrađeni od austenitnog (nemagnetičnog) čelika, slika 2.110) ili unutar potpornih valjaka.



Slika 2.110. Elektromagnetski mješač postavljen na žilu iza podupirućih valjaka [61]

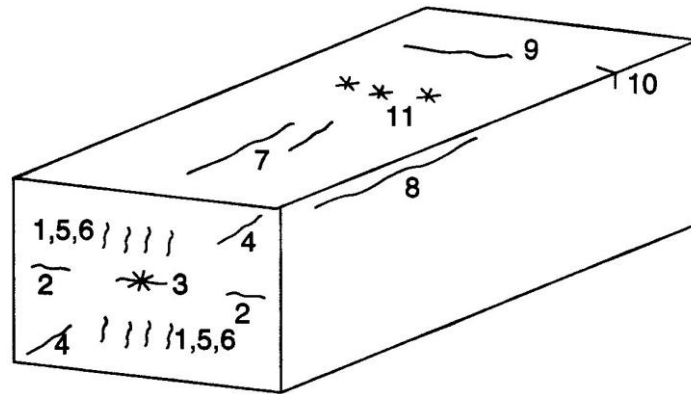
Međutim, novija dostignuća na polju razvoja uređaja za lijevanje slabova rezultirala su poboljšanim podupiranjem žile, što je postignuto zamjenom uobičajenih dugačkih potpornih valjaka s nekoliko kraćih. Takav način podupiranja žile manje potiskuje tok taline u unutrašnjosti žile ka točki završetka skrućivanja, što u konačnici rezultira smanjenjem centralnih segregacija.

2.9 Greške na površini i unutar kontinuirano lijevanih poluproizvoda

Tijekom kontinuiranog lijevanja mogu nastati različite greške na površini i unutar lijevanih poluproizvoda. Uzroci nastanka tih grešaka mogu biti različiti. U nastavku se razmatraju uzroci i mjere za sprječavanje najčešćih greški na površini i unutar kontinuirano lijevanih poluproizvoda.

2.9.1 Pukotine

Tijekom kontinuiranog lijevanja, zbog specifičnosti procesa te prisutnosti toplinskih i mehaničkih naprezanja, može doći do nastanka različitih pukotina na površini i unutar kontinuirano lijevanog poluproizvoda (slika 2.111). Pri tome značajnu ulogu imaju svojstva čelika na povišenim temperaturama.

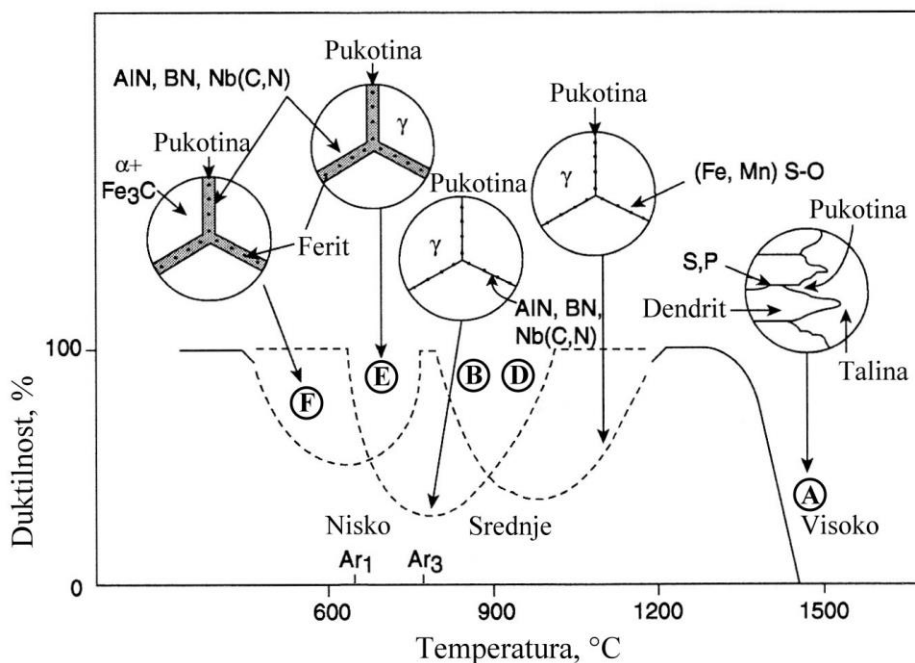


Slika 2.111. Tipične pukotine na i u kontinuirano lijevanom slabu (Unutarnje pukotine: 1- na polovini udaljenosti od površine do centra, 2 – na trećini udaljenosti od površine do centra, 3 – u sredini, 4 – dijagonalne u kutovima, 5 – zbog ravnjanja/savijanja žile, 6 – zbog gnječenja žile valjcima; Vanjske pukotine: 7 – uzdužne na stranici žile, 8 – uzdužne u kutovima žile, 9 – poprečne na stranici žile, 10 – poprečna u kutovima žile, 11 – zvjezdaste) [30]

2.9.1.1 Svojstva čelika na povišenim temperaturama

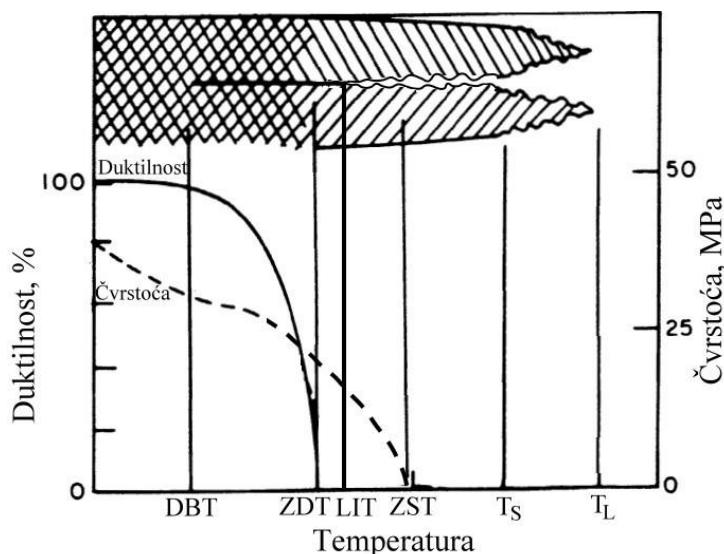
Poznato je da čelik ima smanjenu duktilnost i čvrstoću u određenim temperaturnim područjima, što značajno potpomaže stvaranje pukotina [17, 30, 62 - 65]. Kemijski sastav čelika značajno utječe na položaj tih područja. Na slici 2.112 može se vidjeti da postoje tri temperaturna područja smanjene duktilnosti i čvrstoće čelika [30, 62 – 66]:

- područje I (označeno slovom A na slici 2.112): od solidus temperature do ~ 20 - 50 °C ispod nje),
- područje II (označeno slovima B i D na slici 2.112): od ~ 900 °C do 1200 °C,
- područje III (označeno slovima E i F na slici 2.112): od ~ 700 do 900 °C.



Slika 2.112. Duktilnost čelika ovisno o temperaturi [64]

Razmotrimo mehanička svojstva čelika u temperaturnom području I, gdje je čvrstoća, a i duktilnost značajno smanjena. Kašasta zona u žili koja skrućuje počinje pokazivati čvrstoću kada je udio krute faze iznad 70 % [57]. Temperatura pri kojoj udio krute faze iznosi 70 % poznata je kao temperatura nulte čvrstoće (engl. *Zero Strength Temperature - ZST*). S druge strane, stvarna solidus temperatura, tj. temperatura na kojoj udio krute faze iznosi 100 % odgovara temperaturi nulte duktilnosti (engl. *Zero Ductility Temperature - ZDT*), slika 2.113.



Slika 2.113. Mehanička svojstva čelika u temperaturnom području I smanjene duktilnosti i odgovarajući shematski prikaz granične površine kruto/tekuće tijekom lijevanja (T_L – likvidus temperatura, T_S – solidus temperatura, ZST – temperatura nulte čvrstoće, LIT – temperatura na kojoj talina oko dendrita više ne može penetrirati i doseći mjesto gdje se nalazi pukotina, ZDT – temperatura nulte duktilnost, DBT – temperatura prijelaza duktilno/krhko [62]

Stvarna solidus temperatura može se razlikovati od ravnotežne solidus temperature zbog odbacivanja elemenata u talinu tijekom skrućivanja i mikrosegregacija. U temperaturnom području iznad stvarne solidus temperature postoji mogućnost stvaranja pukotina, jer je duktilnost čelika nula. Međutim, pukotina nastala u dendritima može nestati ako do nje može doći talina koja se nalazi oko dendrita. Kad se dva susjedna rastuća dendrita dodirnu (što odgovara temperaturi na kojoj je udio krute faze ~ 90 %), talina oko dendrita ne može penetrirati i doseći mjesto gdje se nalazi pukotina (engl. *Liquid Impenetrable Temperature - LIT*). Prema tome, u temperaturnom intervalu u kom je udio krute faze od 90 do 100 % čelik ima povišenu krhkost i moguće je stvaranje međudendritnih pukotina, odnosno pukotina po granicama štapićastih kristala.

Kruta kora koja nastaje na početku skrućivanja čelika u kristalizatoru ima vrlo visoku temperaturu, koja je blizu temperaturama nulte čvrstoće i nulte duktilnosti. Zbog toga kruta kora ima vrlo nisku čvrstoću i duktilnost blizu nuli. Trenje, dinamika fluida i vlačna naprezanja koja potječu od izvlačenja žile i oscilacije kokile djeluju na tu slabu i krhku krutu koru. Volumno stezanje tijekom skrućivanja i toplinska naprezanja tijekom hlađenja stvaraju dodatna naprezanja na krutu koru. Kad suma navedenih naprezanja pređe vlačnu čvrstoću ili duktilnost krute kore nastaju pukotine. Mogućnost stvaranja pukotina povećava se nejednoličnim rastom novonastale krute kore po opsegu kristalizatora, koji potječe od fluktuacija meniskusa ili turbulentnog toka taline ispod meniskusa.

U temperaturnom području I (od solidus temperature do ~ 20 - 50 °C ispod nje) gubitak duktilnosti i čvrstoće povezan je s mikrosegregacijama, odnosno prisutnošću tekućih filmova u međudendritnim područjima koji skrućuju na značajno nižim temperaturama u odnosu na stvarnu solidus temperaturu čelika [17, 62 - 65]. Tekući filmovi sadrže visok udio sumpora, fosfora i ostalih elemenata čiji je koeficijent raspodijele između krute i tekuće faze < 1, jer su ti elementi odbačeni u talinu između rastućih dendrita. Istraživanja su pokazala da udio fosfora na granicama zrna može iznositi 0,2 do 0,5 %, dok ostatak čelika sadrži 0,02 % fosfora. Obogaćivanje graničnih površina austenitnih dendrita navedenim elementima rezultira sniženjem solidus temperature u tim područjima u odnosu na solidus temperaturu ostatka čelika, tj. solidus temperaturu koja odgovara srednjem kemijskom sastavu čelika. Prema tome, obzirom da je stvarna solidus temperatura čelika u tom području (između dendrita) niža od ravnotežne solidus temperature, niža je i temperatura nulte duktilnosti. Ako je žila podvrgnuta vlačnom naprezanju u tom temperaturnom području, doći će do odvajanja dendrita i stvaranja pukotina sa zaobljenim rubovima i glatkim površinama (bez znakova loma), što ukazuje na prisutnost tekućih filmova između austenitnih dendrita u trenutku stvaranja pukotine. Dodatkom mangana smanjuju se mogućnost nastanka pukotina, posebno ako je omjer Mn/S > 20. Mangan veže sumpor pri čemu nastaju manje štetni MnS precipitati, što znači da se minimalizira stvaranje tekućih filmova između austenitnih dendrita.

Sumpor i fosfor značajno utječu na čvrstoću i duktilnost čelika te sklonost ka stvaranju pukotina na visokim temperaturama. Pri tome fosfor ima značajno štetniji utjecaj. Čvrstoća i duktilnost čelika na povišenim temperaturama koji sadrži 0,039 %P je znatno niža od čvrstoće i duktilnosti čelika s 0,017 %P. Povećanjem udjela sumpora u čeliku sa 0,025 na 0,035 %, mehanička svojstva čelika u blizini solidus temperature upola su manja.

Udio ugljika u čeliku također utječe na mehanička svojstva čelika na temperaturama neposredno ispod solidus temperature. Istraživanja su pokazala da čelici sa 0,17 do 0,2 %C imaju najveću sklonost ka stvaranju pukotina.

Iz prethodne analize može se zaključiti da većina pukotina tijekom kontinuiranog lijevanja čelika nastaje u temperaturnom području I, tj. u visokotemperaturnom području.

U **temperaturnom području II** (od ~ 900 °C do 1200 °C) čelik ima potpuno austenitnu strukturu. Glavni razlog za pad duktilnosti u temperaturnom području II je izlučivanje (Mn, Fe)S-O precipitata ili ostalih precipitata na granicama austenitnih zrna [65]. Oni sprječavaju gibanje granica zrna i slabe strukturu. Što su finiji precipitati veći je pad duktilnosti, jer se u većoj mjeri sprječava gibanje granica zrna, što u konačnici pruža više vremena za stvaranje pukotina i povezivanje. Veličina i raspodjela precipitata ima presudnu ulogu u sniženju duktilnosti. Visok udio sumpora i/ili nizak omjer Mn/S povećavaju tendenciju, ali je također važan i udio kisika. Da bi se izbjegao gubitak duktilnosti zbog (Mn, Fe)S-O, precipitate treba modificirati tako da se znatno ravnomjernije distribuiraju unutar austenitnih zrna, a ne samo na granicama zrna. Jedan od načina za to je obrada tekućeg čelika kalcijem. Visoki omjeri Mn/S djeluju povoljno. Čelici s vrlo visokim omjerom Mn/S (> 60) ne pokazuju krhkost u ovom temperaturnom području, jer je sumpor vezan u stabilnu fazu MnS koja se ne izlučuje pretežno po granicama zrna, već i u austenitnoj metalnoj osnovi. Također, treba uzeti u obzir da velika zrna smanjuju duktilnost, zbog čega je važno i usitnjenje zrna. Pored toga, vrlo štetni mogu biti elementi s niskom temperatutom taljenja, kao što su Cu, Sn i Sb. Bakar, npr. putem erozije kristalizatora može dospjeti u površinu žile i penetrirati u granice austenitnih zrna. Ako je temperatura površine žile viša od temperature taljenja bakra, doći će do značajnog slabljenja granica zrna. Navedeni elementi također mogu segregirati po granicama zrna i na taj način ih oslabiti.

Ponekad se temperaturno područje II dijeli na dva dijela, ovisno o stabilnosti pojedine vrste precipitata. Prvi dio nalazi se na višim temperaturama i povezan je s izlučivanjem (Mn, Fe)S-O precipitata. Niska duktilnost u tom dijelu javlja se samo pri visokim napreznjima. Međutim, naprezanja tijekom kontinuiranog lijevanja obično su premala da bi došlo većeg pada duktilnosti u prvom dijelu. Drugi dio nalazi se na nižim temperaturama i povezan je s izlučivanjem Nb(C, N), V(C,N), Ti(C, N), BN i AlN precipitata na granicama austenitnih zrna iznad A_3 temperature. Gubitak duktilnosti u drugom dijelu javlja se pri nižim napreznjima nego u prvom dijelu, zbog čega se drugi dio područja znatno više povezuje sa stvaranjem pukotina tijekom kontinuiranog lijevanja od prvog dijela područja.

Pad duktilnosti u **temperaturnom području III** (od ~ 700 °C do 900 °C) povezan je s pretvorbom austenita u ferit [62, 65]. Na početku pretvorbe austenita u ferit, na granicama austenitnih zrna prisutan je tanki film ferita. To slabi strukturu čelika, jer je ferit mekši, odnosno ima manju čvrstoću od austenita. Ako naprezanja postoje, ona se koncentriraju u području feritnih filmova zbog manje čvrstoće. To rezultira nastajanjem šupljina u tankim visoko deformiranim feritnim područjima, što u konačnici dovodi do pada duktilnosti. Duktilnost je minimalna kad se stvori mreža ferita po granicama austenitnih zrna. Prema ovom mehanizmu, debljina filma predeutektoidnog ferita je odlučujuća za duktilnost čelika u navedenom temperaturnom području. S padom temperature povećava se debljina feritnih filmova, što rezultira porastom duktilnosti jer se smanjuje deformacija tih područja.

Prisutnost precipitata po granicama zrna, posebno AlN, Nb(C, N) i BN dodano pogoršava problem, jer se povećava koncentracija naprezanja i krhkost granica feritnih zrna, odnosno svaki precipitat stvara mikro šupljinu [57, 62, 63, 65]. Svaki utjecaj na mobilnost granica zrna pruža mogućnost da se šupljine povežu, pri čemu nastane pukotina po granicama zrna. Ferit potpomaže precipitaciju po granicama zrna, jer nitridi imaju znatno manju topljivost u feritu nego u austenitu. To znači da se pretvorbom austenita u ferit povećava izlučivanje precipitata.

Pukotine nastaju po granicama austenitnih zrna. Na prijelomnoj površini prisutne su sitne jamice, a mnoge od njih sadrže AlN ili ostale nitride ovisno o kemijskom sastavu čelika. Pored navedenih precipitata, u manjoj mjeri mogu biti prisutni i sulfidi te oksidi. U čelicima koji sadrže Nb ili B, precipitati Nb(C, N) i BN često se mogu pronaći na prijelomnoj površini

i u metalnoj osnovi. Zbog toga se udio Al, N i Nb mora održavati što je moguće nižim da se ne prijeđe granica topljivosti, odnosno omogući stvaranje navedenih spojeva ($3 - 5 \cdot 10^{-4}$ za [Al][N], ovisno o kvaliteti čelika).

Izlučivanje AlN ne odvija se u značajnijem opsegu tijekom hlađenja do 800 °C. Međutim, izlučivanje AlN odvija se brzo tijekom zagrijavanja u temperaturnom području od 700 do 1000 °C. To znači da će naizmjenično hlađenje i zagrijavanje žile zbog neadekvatnog sekundarnog hlađenja pojačati izlučivanje AlN, a time i sniziti duktilnost čelika. Istraživanja su pokazala da intenzitet izlučivanja AlN doseže svoj maksimum na A_3 temperaturi.

Kao i u prethodnom slučaju, veličina i raspodjela precipitata ima presudnu ulogu u sniženju duktilnosti u temperaturnom području III. Ako su precipitati grubi i ravnomjerno distribuirani u zrnju, a ne samo po granici zrna, gubitak duktilnosti nije tako velik. Tvrdooća precipitata također ima utjecaj. Tvrdi, nedeformabilni precipitati više smanjuju duktilnost od mekih precipitata. U principu, precipitati nastali na višim temperaturama su grublji i mekši te nisu jako štetni.

Čelici s niskom duktilnosti u temperaturnom području II i/ili III vrlo su osjetljivi na stvaranje površinskih pukotina, posebno na poprečne pukotine u kutovima. Dodatak niobija ima izrazito štetan utjecaj na duktilnost čelika, dok je utjecaj vanadija manje štetan. Općenito se može reći da duktilnost čelika na povišenim temperaturama u velikoj mjeri ovisi o njegovom kemijskom sastavu. Pad duktilnosti ovisi o kombinaciji legirnih elemenata i ponekad utjecaj jednog elementa na duktilnost može biti pozitivan ili negativan ovisno o kvaliteti čelika.

2.9.1.2 Naprezanja u žili

Tijekom prolaza kroz uređaj za kontinuirano lijevanje žila je izložena različitim toplinskim i mehaničkim opterećenjima koja doprinose stvaranju naprezanja i deformaciji [62]. Da bi se spriječilo nastajanje pukotina, moraju se izbjeći dva uvjeta:

- mora postojati vlačno naprezanja,
- mora se prekoračiti prijelomna čvrstoća čelika.

2.9.1.2.1 Toplinska naprezanja

Toplinska naprezanja u ili izvan kokile nastaju kada je slobodna ekspanzija ili kontrakcija krute kore ograničena ili su toplinski gradijenti u krutoj kori nelinearni [62]. U većini slučajeva toplinska naprezanja su vlačne prirode na površini, jer je ona najhladniji dio krute kore, odnosno tlačne prirode u blizini fronta skrućivanja [63]. Taj profil naprezanja može biti i obrnut ako se temperatura površine krute kore (žile) poveća zbog naglog smanjenja intenziteta hlađenja.

Tijekom kontinuiranog lijevanja čelika, ekspanzija žile u uzdužnom smjeru (tj. u smjeru lijevanja) minimalizira stvaranje uzdužnih napetosti u žili. Pored toga, toplinski gradijenti u uzdužnom smjeru su znatno manji od toplinskih gradijenata u poprečnom smjeru. Prema tome, poprečne pukotine, za čiji nastanak su potrebna uzdužna naprezanja, rijetko se mogu povezati s nepovoljnim toplinskim uvjetima i u većini slučajeva su mehaničkog porijekla.

U poprečnom smjeru postoji veće ograničenje slobodne ekspanzije, što u kombinaciji sa strmim i često nelinearnim temperaturnim gradijentima rezultira visokim toplinskim

napreznjima na poprečnom presjeku žile. Pored toga, nagle promjene intenziteta odvođenja topline uzrokuju promjene toplinskih gradijenata, posebno na površini. Ekspanzija ili kontrakcija u tim područjima također stvara napreznja na poprečnom presjeku žile. Ako su rezultirajuća napreznja vlačne prirode i veća su od prijelomne čvrstoće čelika dolazi do stvaranja uzdužnih pukotina.

U tablici 2.16 može se vidjeti koje sve greške mogu nastati zbog toplinskih, odnosno mehaničkih napreznja.

Tablica 2.16. Napreznja koja djeluju na žilu tijekom kontinuiranog lijevanja i moguće greške na kontinuirano lijevanom poluproizvodu [62]

Izvor napreznja	Uzrok	Priroda polja napreznja	Greške
Toplinski	Tupi kutovi zbog nejednoličnog hlađenja u kokili ili zoni sekundarnog hlađenja (gredice)	Vlačna napreznja u tupim kutovima i tlačna napreznja u oštrim kutovima	Uzdužne pukotine u blizini kutova ili uzdužne dijagonalne pukotine na tupim kutovima
Toplinski	Ponovno zagrijavanje površine žile ispod kokile ili zone sekundarnog hlađenja	Ekspanzija površinskog područja rezultira vlačnim napreznjima na fronti skrućivanja i tlačnim napreznjima na površini	Uzdužne unutarnje pukotine na sredini poprečnog presjeka
Toplinski	Prejako hlađenje pojedinih područja žile - vlačna napreznja u tom području	Toplinska napreznja u prejako hlađenim područjima.	Uzdužna uleknuća s podpovršinskim uzdužnim pukotinama
Toplinski	Prejako hlađenje blizu meniskusa ili u gornjem području sekundarnog hlađenja, posebno kod slabova lijevanih od čelika sa 0,09 do 0,12 %C	Vlačna napreznja na površini.	Uzdužne pukotine na stranicama slaba
Mehanički	Naljepljivanje krute kore na kristalizator zbog nepravilnog podmazivanja, neadekvatnog načina osciliranja kokile ili prevelikog koniciteta kristalizatora	Aksijalna vlačna napreznja	Poprečna uleknuća i poprečne pukotine
Mehanički	Ispupčenje slaba između potpornih valjaka i potom tiskanje potpornim valjcima	Aksijalna vlačna napreznja na fronti skrućivanja	Unutarnje pukotine
Mehanički	Ispupčenje žile u donjim područjima kristalizatora ili u području ispod kokile. Nepravilan konicitet kristalizatora (gredice)	Poprečno vlačno napreznje na fronti skrućivanja u području blizu kutova	Unutarnje pukotine u blizini kutova

Stvaranje tupih kutova na gredicama ili blumovima zbog nejednoličnog hlađenja u kokili ili zoni sekundarnog hlađenja rezultira povišenim vlačnim naprezanjima u tupim kutovima ili u područjima u blizini kutova. U konačnici to rezultira uzdužnim pukotinama u kutovima ili u područjima u blizini kutova.

U zoni sekundarnog hlađenja temperatura površine žile smanjuje se tijekom prskanja vode po njoj te u kontaktu s potpornim valjcima. Ponovno zagrijavanje površine žile u zoni sekundarnog hlađenja u područjima između redova sapnica ili u području između valjka rezultira toplinskim naprezanjima u krutoj kori. Zbog ekspanzije površinskih slojeva dolazi do stvaranja vlačnih naprezanja na fronti skrućivanja gdje čelik ima najnižu duktilnost. Ako su naprezanja dovoljno velika mogu nastati pukotine ili se mogu pogoršati već postojeće pukotine.

Prejako hlađenje u području meniskusa ili u gornjim područjima zone sekundarnog hlađenja stvara vlačna naprezanja na površini, što rezultira uzdužnim pukotinama na stranicama slabova.

2.9.1.2.2 Mehanička naprezanja

Postoje brojni izvori mehaničkih naprezanja u žili i s njima povezane greške u kontinuirano lijevanim poluproizvodima (tablica 2.16) [62]. Naljepljivanje krute kore na kristalizator zbog nepravilnog podmazivanja, neodgovarajućeg osciliranja kokile ili prevelikog koniciteta kristalizatora dovodi to toga da sile kojima se žila vuče tijekom lijevanja utječu na nju. To stvara vlačna naprezanja koja se koncentriraju u lokalnim područjima gdje je kruta kora tanka, kao što su oscilacijske linije, uzrokujući nastanak poprečnih uleknuća ili poprečnih pukotina. Tijekom lijevanja slabova, ispućenje žile između potpornih valjaka (pod djelovanjem ferostatičkog tlaka taline u unutrašnjosti žile) i potom ravnavanje kad žila dođe na valjak rezultira cikličnim naprezanjima u žili. Naprezanja na fronti skrućivanja, gdje čelik ima najnižu duktilnost, tlačne su prirode u području maksimalnog ispućenja (između valjaka), odnosno vlačne prirode kada ispućenje dođe na valjak jer se ispućenje tiska. Tijekom lijevanja gredica, ispućenje krute kore u donjem dijelu kristalizatora zbog nedovoljnog koniciteta dovodi do vlačnih naprezanja na fronti skrućivanja.

2.9.1.3 Vanjske pukotine

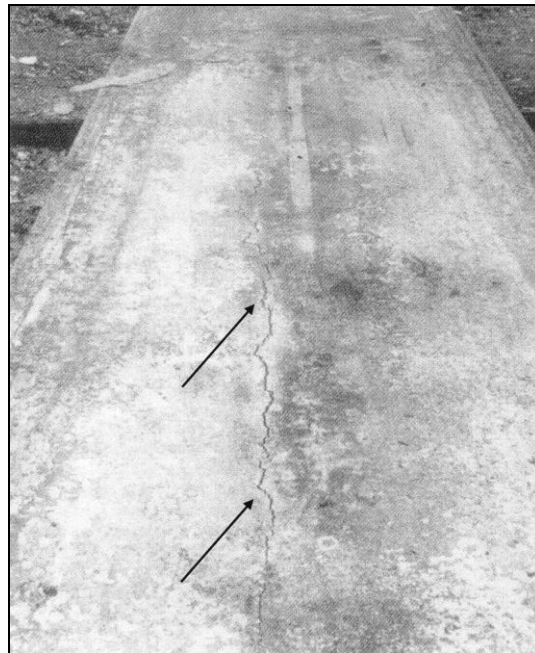
S gledišta kvalitete, pukotine na površini lijevanih poluproizvoda stvaraju više problema od pukotina u unutrašnjosti. Zbog izloženosti zraku, površinske pukotine oksidiraju i neće se zavariti tijekom plastične prerade. Vanjske pukotine koje se najčešće pojavljuju u kontinuirano lijevanim poluproizvodima su (slika 2.111):

- uzdužne pukotine na stranicama,
- uzdužne pukotine na kutovima i u blizini kutova,
- poprečne pukotine na stranicama,
- poprečne pukotine u kutovima,
- zvjezdaste (mrežaste) pukotine.

2.9.1.3.1 Uzdužne pukotine na stranicama

Uzdužne pukotine na površini (slika 2.114) mogu se svrstati u dvije skupine [66]:

- Tip 1 - pukotine dužine iznad 100 mm, dubine do nekoliko milimetara, često praćene uzdužnim uleknućima. Primarne dendritne grane mogu se uočiti duž pukotine. Kod svih čelika te pukotine obično su povezane s problemima tijekom procesa lijevanja (npr. loša kontrola nivoa čelika u kokili, turbulencije u kokili, neravnomjerno hlađenje u kokili),
- Tip 2 – znatno kraće pukotine (< 20 do 30 mm), manje dubine (1 mm ili manje). Često se pojavljuju na kontinuirano lijevanim poluproizvodima od peritektičkih čelika (često se teško mogu detektirati).



Slika 2.114. Uzdužna pukotina na sredini stranice slaba [63]

Uzdužne pukotine prevladavaju kod peritektičkih (srednje ugljičnih) čelika koji sadrže 0,06 do 0,18 %C, posebno u području od 0,1 do 0,16 %C [44, 60, 66]. Tijekom skrućivanja tih čelika nastaje δ -ferit i austenit, odnosno prisutna je peritektička reakcija. Obzirom da se koeficijenti toplinskog stezanja δ -ferita i austenita značajno razlikuju (za 4 %), to rezultira nejednoličnom krutom korom u kokili [44, 60]. Ostali elementi kemijskog sastava također utječu na postojanje peritektičke reakcije tijekom skrućivanja, zbog čega je uveden ugljični ekvivalent za peritektičku reakciju (C_p) koji potpunije definira položaj čelika na Fe-C dijagramu:

$$C_p = [\%C] + 0,04[\%Mn] + 0,1[\%Ni] + 0,7[\%N] - 0,14[\%Si] - 0,04[\%Cr] - 0,1[\%Mo] - 0,24[\%Ti] \quad (2.16)$$

Ako je vrijednost ugljičnog ekvivalenta $C_p > 0,1$ radi se o peritektičkom čeliku. Prema tome, može se zaključiti da će se čelik ponašati kao niskougljični čelik što je u njemu veći udio elemenata ispred kojih je negativan predznak u prethodnoj formuli (npr. Si, Mo).

Tijekom skrućivanja čelika koji sadrže do 0,1 %C nastaje samo δ -ferit, dok kod čelika koji sadrže > 0,5 %C tijekom skrućivanja nastaje samo austenit. U području od 0,1 do 0,5 %C tijekom skrućivanja nastaje δ -ferit i austenit. Relativni udio δ -ferita i austenita u skrutnoj kori može se odrediti na osnovi feritnog potencijala (FP) [44]:

$$FP = 2,5[0,5 - C_p] \quad (2.17)$$

Ako je $FP > 1$ tijekom skrućivanja nastaje samo δ -ferit, dok negativna FP vrijednost znači da nastaje samo austenit. Tijekom skrućivanja nastaje δ -ferit i austenit ako je FP vrijednost između 0 i 1.

Razlike u koeficijentima toplinskog stezanja δ -ferita i austenita rezultiraju napreznjima u krutoj kori, koja su veća gdje je kora deblja [44]. Nejednoličnost (neravnost) krute kore uzrokovana naborima, tj. udubljenjima i ispupčenjima kore, rezultira nastankom lokalnih gradijenata napreznja. Uzdužne pukotine na žili nastaju da bi se uklonila prisutna napreznja. Treba imati na umu da se zbog nabora kruta kora na pojedinim mjestima odvaja od kristalizatora, što rezultira stvaranjem lokalnih zazora i smanjenjem prijenosa topline u kokili.

Da bi se izbjeglo stvaranje uzdužnih pukotina kod peritektičkih čelika, u kokili treba ostvariti uvjete za stvaranje tanke krute kore jednolične debljine. Takvi uvjeti postižu se smanjenjem horizontalnog prijenosa topline da bi se mogla dobiti tanka kruta kora. To znači da treba upotrijebiti livni prah povišenog baziciteta (> 1) jer se na taj način postiže blaže hlađenje u kokili. Primjenom livnog praha povišenog baziciteta dobiva se deblji kruti film livnog praha u zazoru između žile i kristalizatora s visokom temperaturom skrućivanja, odnosno deblji kristalični sloj livnog praha, čime se povećava otpor granične površine kristalizator/kruti film livnog praha ka prijenosu topline. Visoka temperatura skrućivanja suvremenih livnih prahova postiže se dodatkom do 4 %ZrO₂. Pored navedenih mjera, koristan učinak ima i smanjenje protoka primarne vode za hlađenje.

Efikasnost odvođenja topline u kokili utječe na kvalitetu površine kontinuirano lijevanog poluproizvoda. Ako je intenzitet odvođenja topline od žile prevelik i/ili nejednoličan, u žili nastaju toplinski inducirana napreznja koja mogu rezultirati uzdužnim pukotinama u krutoj kori. Nejednolično hlađenje u kokili može nastati zbog nejednolične distribucije livnog praha, lokalnih zračnih zazora između žile i kristalizatora ili zbog nejednolične debljine krute kore koja može biti rezultat erozijskog djelovanja mlaza taline iz uranjajućeg izljevnika. Zbog nejednoličnog hlađenja u kokili mogu se pojaviti vruća mjesta na žili, odnosno područja na žili čija temperatura leži u visokotemperaturnom području niske duktilnosti. Pored toga, vjerojatnost nastanka uzdužnih pukotina povećava se ako je premali konicitet kristalizatora i nepravilno osciliranje kokile.

Svi faktori koji uzrokuju varijacije debljine krute kore u kokili putem varijacija prijenosa topline potpomažu stvaranje uzdužnih pukotina. Dva primjera za to su loša kontrola nivoa čelika u kristalizatoru i visoka vodljivost materijala od kojeg je izrađen uranjajući izljevnik. Visoka vodljivost materijala od kojeg je izrađen uranjajući izljevnik rezultira povišenim odvođenjem topline u području oko njega, što je posebno značajno za lijevanje tankih slabova.

Temperatura meniskusa također ima značajnu ulogu jer utječe na taljenje livnog praha, ulaz rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora, nastanak prstena (naljepa) od livnog praha po obodu kristalizatora i debljinu sloja tekućeg livnog praha u području meniskusa. Prema tome, svaka promjena koja poboljšava jednoličnost temperature meniskusa djeluje korisno u borbi protiv stvaranja uzdužnih pukotina.

Sljedeće mjere također smanjuju nastanak uzdužnih pukotina:

- elektromagnetsko miješanje taline u kokili - smanjuju se varijacije temperature na poprečnom presjeku žile,
- elektromagnetsko kočenje (tijekom lijevanja slabova) – povećava se temperatura meniskusa, postiže se znatno ravnomjerniji ulaz rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora i jednoličnija temperatura,
- minimalizacija turbulencija i valova na površini čelika u kristalizatoru putem optimizacije položaja uranjajućeg izljevnika i izvedbe otvora na uranjajućem izljevniku, što u konačnici rezultira znatno ravnomjernijim ulazom rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora,
- stroga kontrola nivoa taline u kristalizatoru (na 80 do 90 % visine),
- minimalizacija temperaturnih varijacija krute kore u području oko uranjajućeg izljevnika.
- izbjegavanje prevelikih padova temperature taline tijekom izmjene lonca, razdjelnika i sličnih radnji,
- smanjivanje prijenosa topline u kokili upotrebom livnog praha povišenog baziciteta koji ima višu temperaturu skrućivanja da bi se ostvario jednoličan rast krute kore,
- smanjenje udjela sumpora u čeliku. Visok udio sumpora u čeliku i nizak omjer $[Mn]/[S]$ povećavaju opasnost od nastanka pukotina,
- izbjegavanje prevelike brzine lijevanja,
- izbjegavanje prejakog hlađenja žile u gornjim zonama sekundarnog hlađenja,
- kontroliranje ispravnosti (začepljenosti) sapnica u zoni sekundarnog hlađenja (nejednolično hlađenje povećava mogućnost nastanka pukotina),
- osiguravanje odgovarajućeg podupiranja žile ispod kokile,
- pravilno centriranje uređaja za lijevanje.

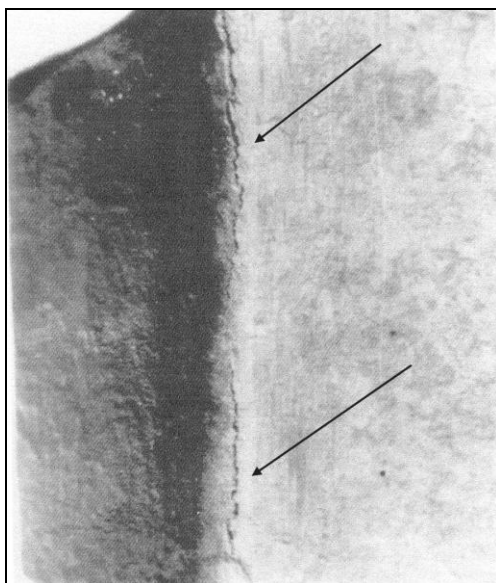
Uzdužne pukotine mogu se pojaviti i kod ostalih vrsta čelika. Međutim, u tim slučajevima obično nastaju pri povišenim brzinama lijevanja.

Iz prethodne analize može se zaključiti da uzdužne pukotine na stranicama lijevanih poluproizvoda u većini slučajeva nastaju u kokili kad se temperatura površine žile nalazi u visokotemperaturnom području niske čvrstoće i duktilnosti čelika.

2.9.1.3.2 Uzdužne pukotine na kutovima i u blizini kutova

Uzroci nastanka uzdužnih pukotina (slike 2.111 i 2.115) na kutovima kontinuirano lijevanih slabova, blumova ili gredica isti su kao i za nastanka uzdužnih pukotina na njihovim stranicama [44]. Međutim, znatno je teže smanjiti prijenos topline u kutovima jer se hlađenje u kutovima odvija brže nego na stranicama. I u ovom slučaju treba upotrijebiti livne prahove s visokom temperaturom skrućivanja.

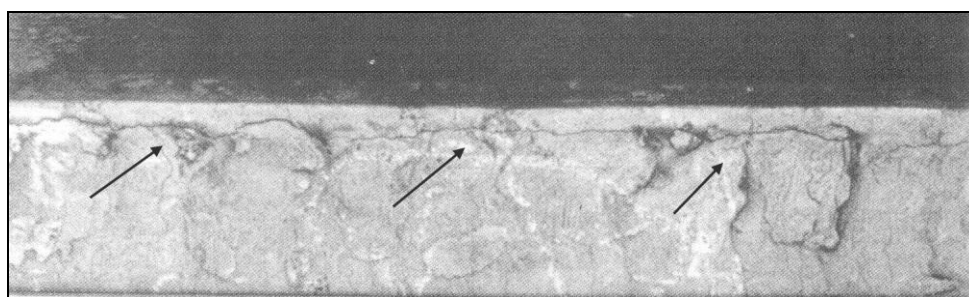
Koristan učinak ima smanjenje toka taline u kutove i smanjenje pregrijanja da bi se ostvarilo blaže hlađenje putem difuznog miješanja taline. Navedeni učinci postižu se poboljšanjem konstrukcije uranjajućeg izljevnika.



Slika 2.115. Uzdužna pukotina u kutu gredice [63]

Istraživanja su pokazala da se intenzitet nastanka pukotina u kutovima gređica i blumova značajno povećava ako kristalizator zbog distorzije i/ili istrošenosti ima obrnuti konicitet, što znači da se proširuje u smjer kretanja žile [63]. Obzirom da konicitet kristalizatora ima kritičnu ulogu, očito je da pukotine nastaju nakon što se kut gređice ponovo zagrije zbog odvajanja od kristalizatora, tako da temperatura kuta leži u viskotemperaturnom području niske duktilnosti čelika. Kombinacija obrnutog koniciteta i toplinskog stezanja krute kore može dovesti do brzog povećanja zračnog zazora između kristalizatora i žile u području kutova. U tom slučaju u području kutova snižava se intenzitet odvođenja topline, što rezultira povećanjem temperature površine žile. Vlačna naprezanja na površinu u kutovima mogu nastati zbog kombiniranog djelovanja toplinskog stezanja i ferostatičkog tlaka te mogu prekoračiti duktilnost čelika u viskotemperaturnom području niske duktilnosti.

Tijekom lijevanja slabova, često se uzdužne pukotine ne pojavljuju na samim kutovima, već u blizini njih (slike 2.111 i 2.116).

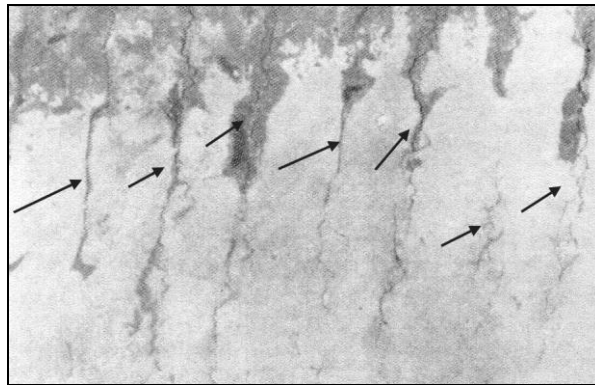


Slika 2.116. Uzdužna pukotina u blizini kuta slaba [63]

Pukotine prikazane na slici 2.116 uvijek su praćene ispupčenjem ruba slaba zbog neadekvatnog podupiranja krute kore u ranim fazama skrućivanja. Naprezanja nastala zbog izbočenja vjerojatno utječu na mjesta na žili čija temperatura leži u viskotemperaturnom području niske duktilnosti, a koja se nalaze u blizini kutova.

2.9.1.3.3 Poprečne pukotine na stranicama

Oscilacijske linije su poprečna uleknuća na površini žile koja se pojavljuju u pravilnim razmacima, a nastaju zbog oscilacije kokile tijekom lijevanja. Ako su pravilne i plitke ne smatraju se greškom. Međutim, nepravilne i duboke oscilacijske linije mogu rezultirati pojavom greški, jer djeluju kao zarezi i značajno smanjuju duktilnost čelika na povišenim temperaturama. Greške, kao što su poprečne pukotine (slike 2.111 i 2.117) na kontinuirano lijevanih poluproizvoda, povezane su s dubinom oscilacijskih linija.



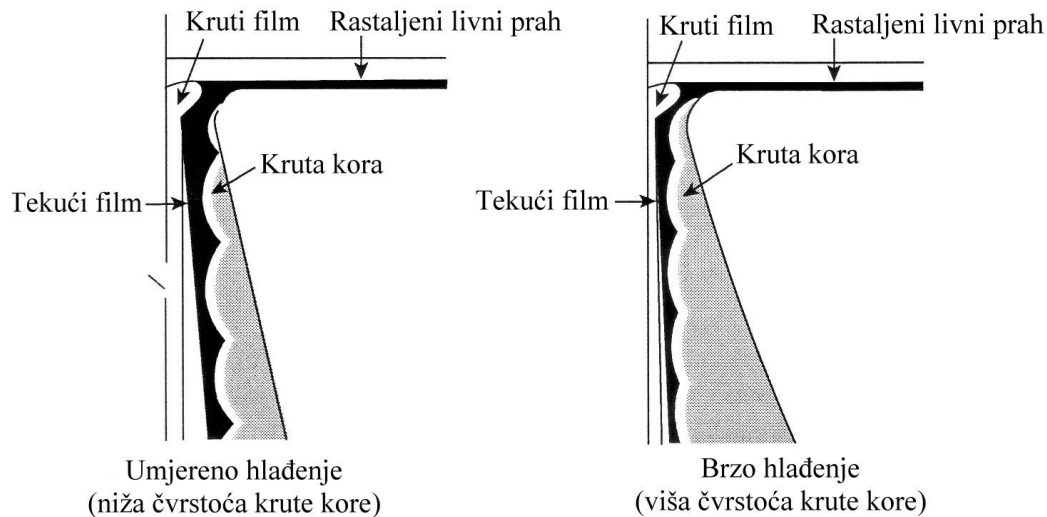
Slika 2.117. Poprečne pukotine na površini slaba [63]

Dubina oscilacijskih linija u velikoj mjeri ovisi o kemijskom sastavu čelika. Tijekom lijevanja peritektičkih čelika nastaje čvrsta kruta kora u području meniskusa i s tim povezane dublje oscilacijske linije. Kod čelika s povišenim udjelom ugljika kruta kora u području meniskusa je slaba, što rezultira manjom dubinom oscilacijskih linija.

Karakteristike oscilacije kokile imaju vrlo velik utjecaj na dubinu i razmak oscilacijskih linija, što je već prethodno analizirano. Smanjenjem vremena negativnog stripovanja putem povećanja frekvencije osciliranja i smanjenja hoda kokile smanjuje se dubina oscilacijskih linija, premda oscilacijske linije postoje čak i kad je vrijeme negativnog stripovanja nula.

Svojstva livnog praha utječu na dubinu oscilacijskih linija. Upotreba livnog praha niskog viskoziteta rezultira tanjim filmovima rastaljenog livnog praha u zazoru između žile i kristalizatora i višim horizontalnim prijenosom topline, što omogućuje formiranje deblje i jače krute kore koja se teže deformira. Primjena tog koncepta za smanjenje dubine oscilacijskih linija prikazana je na slici 2.118 i slična je konceptu koji se primjenjuje za smanjenje naljepljivanja žile na kristalizator. Prema tome, treba optimirati viskoznost livnog praha i osciliranje kokile tako da dubina oscilacijskih linija bude $< 0,2$ mm. S porastom dubine oscilacijskih linija smanjuje se duktilnost čelika na visokim temperaturama.

Dubina oscilacijskih linija može se smanjiti ako se smanji vertikalni prijenos topline, jer se skraćuje gornji savinuti dio krute kore [44]. To se postiže povećanjem debljine sloja livnog praha na površini čelika u kristalizatoru, smanjenjem toplinske vodljivosti sloja livnog praha te sinteriranog sloja koji se nalazi ispod ili dodatkom egzotermnih sredstava u livnih prah. Pored toga, eksperimentira se i s različitim materijalima za izradu kristalizatora. Na unutarnjoj površini kristalizatora (koja je u kontaktu s talinom) u području meniskusa određeni dio bakra zamjenjuje se s materijalom niske vodljivosti. Umetnuti materijal pruža otpor prijenosu topline, zbog čega se povećava temperatura unutarnje površine kristalizatora. U konačnici to rezultira smanjenjem toplinskog toka u kokili.



Slika 2.118. Koncept za smanjenje dubine oscilacijskih linija [44]

U kokili poprečne pukotine mogu nastati i zbog nejednoličnog stvaranja krute kore. Ono potječe od neravnomjernog dotoka livnog praha u zazor između žile i kristalizatora zbog turbulentnog toka taline ispod meniskusa, fluktuacija nivoa meniskusa, preniske temperature meniskusa i /ili prevelike viskoznosti livnog praha. Kad se pri velikim brzinama lijevanja smanji dotok rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora, povećava se trenje u tom području. Pod djelovanjem sile trenja dolazi do stvaranja poprečnih pukotina na dnu oscilacijskih linija dok je žila još u kokili.

Poprečne pukotine na kontinuirano lijevanim poluproizvodima mogu nastati u kokili, ali i izvan nje. Ako se ravnanje žile provodi u temperaturnom području od ~ 700 do 900 °C, gdje čelik ima smanjenu duktilnost i povišenu krhkost, može doći do stvaranja poprečnih pukotina po granicama zrna na površini lijevanog poluproizvoda [66]. Krhkost u tom temperaturnom području potječe od otvrdnjavanja čelika zbog izlučivanja finih AlN, Nb(C,N), VN i /ili V_4C_3 precipitata i/ili izlučivanja feritnog filma po granicama austenitnih zrna tijekom fazne pretvorbe $\gamma \rightarrow \alpha$. Obradom čelika u vakuumu ili dodatkom $\sim 0,15$ %Ti značajno se smanjuje nastanak poprečnih pukotina jer se smanjuju udio otopljenog dušika u čeliku, a time i mogućnost stvaranja AlN i ostalih prethodno navedenih nitrida.

Prema tome, ravnanje žile treba provesti u temperaturnom području iznad ili ispod temperaturnog područja u kojem čelik ima povišenu krhkost. Kad se ravnanje žile provodi na višim temperaturama, razmah potpornih valjaka treba biti minimalan. U suprotnom će doći do izbočenja krute kore između potpornih valjaka pod djelovanjem ferostatičkog tlaka taline u žili, uzrokujući na taj način stvaranje unutarnjih pukotina. Poželjno je da se temperatura površine žile održava iznad 900 °C tijekom cijelog vremena do točke ravnanja uz blaže jednolično sekundarno hlađenje. Ako se temperatura površine žile ne može održati iznad 900 °C do točke ravnanja, sekundarno hlađenje mora biti tako podešeno da se površina žile do točke ravnanja ohladi ispod temperaturnog područja u kojem čelik ima povišenu krhkost i da se ne dozvoli njeno ponovno zagrijavanje. Nedostatak takvog pristupa je očit gubitak topline lijevanog poluproizvoda, što zahtijeva veće zagrijavanje ako se poluproizvod odmah ulaže u zagrijevane peći i potom ide na valjanje. Pored toga, u tom slučaju mogu nastati i unutarnje pukotine u točki ravnanja, jer se određeno područje ispod površine žile nalazi u temperaturnom području u kojem čelik ima povišenu krhkost. Prema tome ravnanje žile na niskim temperaturama nije preporučljivo.

Nejednolično i prejako hlađenje površine žile u zoni sekundarnog hlađenja također može rezultirati stvaranjem poprečnih pukotina [66]. Površina žile može se ohladiti ispod A_3

temperature vodom koja se nakupila iznad područja kontakta potpornog valjka sa žilom, a potom se može opet zagrijati kad taj dio žile prođe kraj potpornog valjka. Fini AlN precipitati ne nastaju do 800 °C (770 do 850 °C) tijekom hlađenja, ali se izlučuju na temperaturama 700 do 1000 °C tijekom zagrijavanja. Prema tome, naizmjenično hlađenje i zagrijavanje žile u kritičnom temperaturnom području između potpornih valjaka promovira izlučivanje navedenih precipitata, čime se dodatno povećava krhkost granica zrna. Primjenom sapnica koje raspršuju smjesu vode i zraka postiže se znatno jednoličnije hlađenje žile.

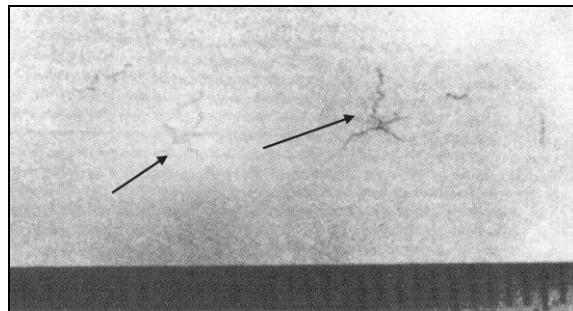
2.9.1.3.4 Poprečne pukotine u kutovima

Uzroci nastanka poprečnih pukotina u kutovima (slika 2.111) vrlo su slični onima za nastanak poprečnih pukotina na stranicama lijevanog poluproizvoda [44, 66]. Površinske poprečne pukotine u kutovima slabova obično su povezane s dubinom oscilacijskih linija. Što su oscilacijske linije dublje, veća je mogućnost nastanka pukotina. Postoje dva uzroka nastanka ove vrste grešaka. Prvi uzrok je prevelik konicitet na užim stranicama kristalizatora, koji prelazi iznos stezanja krute kore. Zbog toga dolazi do prevelikog trenja između žile i kristalizatora u smjeru lijevanja. Drugi uzrok poprečnih pukotina u kutovima je nedovoljna potrošnja livnog praha. Minimalna potrošnja livnog praha ispod koje se pojavljuju poprečne pukotine u kutovima raste s povećanjem brzine lijevanja. Zbog toga poprečne pukotine u kutovima postaju sve veći problem kako se povećava brzina lijevanja.

Nastanak poprečnih pukotina može se minimalizirati ako se izbjegne ravnanje žile u temperaturnom području u kojem čelik ima nisku duktilnost, koje se često podudara s temperaturom u području kutova. Često kraći hod kokile i viša frekvencija oscilacije kokile omogućuju da se nadvlada taj problem. Osim toga, treba smanjiti intenzitet sekundarnog hlađenja u području kutova, jer se kutovi brže hlade od stranica.

2.9.1.3.5 Zvezdaste (mrežaste) pukotine

Zvezdaste (mrežaste) pukotine na površini lijevanog poluproizvoda (slike 2.111 i 2.119) teško se mogu uočiti dok je pokriven slojem ogorine, odnosno postaju vidljive nakon uklanjanja ogorine. Nastaju duž granica austenitnih zrna i imaju zrakast, odnosno mrežast oblik, dubine do 10 mm. Mogu inducirati nastanak poprečnih pukotina na površini lijevanog poluproizvoda. U mnogim slučajevima u području pukotine prisutan je povišen udio bakra [66].



Slika 2.119. Mrežaste pukotine na površini slaba [63]

Zvezdaste pukotine na žili nastaju u donjoj polovici kristalizatora [44, 66]. Uzrok može biti direktan kontakt krute kore i bakrenog kristalizatora, pri čemu dolazi do lokalnog taljenja kristalizatora i vezanja bakra u čelik. Bakar penetrira u površinu čelika i uzrokuje vruće pukotine. Pored toga, intenzivno hlađenje u i ispod kokile potpomaže nastanak toplinskog naprezanja, što u konačnici može dovesti do pukotina. Ustanovljeno je da velike varijacije toplinskog toka u kokili mogu rezultirati nastajanjem zvjezdastih pukotina, čak i bez prisutnosti bakra.

Da bi se izbjeglo stvaranje mrežastih pukotina potrebno je spriječiti direktan kontakt žile i bakrenog kristalizatora, smanjiti toplinski tok i njegove fluktuacije u kokili, te smanjiti nastanak toplinskog naprezanja pomoću sljedećih mjera: upotrebom livnog praha s relativno niskim viskozitetom, nanošenjem prevlaka od metala koji imaju visoku temperaturu taljenja (npr. Ni-P, Fe-Ni, Ni-Co i Ni-Cr prevlake) na unutarnje površine bakrenog kristalizatora te blažim hlađenjem ispod kokile.

Zvezdaste pukotine na površini mogu nastati i zbog povišenog udjela bakra u talini čelika [66]. Također se protežu po granicama austenitnih zrna. Kritična koncentracija bakra $[Cu]^*$ može se odrediti iz izraza

$$[Cu]^* = [%Cu] + 10[%Sn] - [%Ni] \quad (2.18)$$

i iznosi 0,2 za peritektičke ugljične čelike, odnosno 0,3 za visokougljične čelike.

2.9.1.4 Unutarnje pukotine

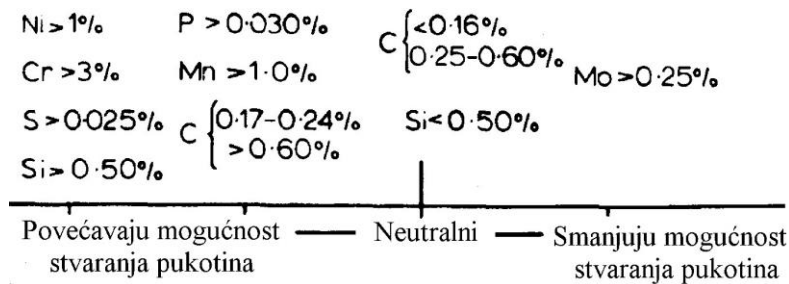
Unutarnje pukotine koje se najčešće pojavljuju u kontinuirano lijevanim poluproizvodima su (slika 2.111):

- pukotine na polovini udaljenosti od površine do centra,
- pukotine na trećini udaljenosti od površine do centra,
- centralne pukotine,
- dijagonalne pukotine,
- pukotine nastale tijekom savijanja/izravnavanja žile,
- pukotine nastale gnječenjem žile potpornim valjcima.

2.9.1.4.1 Pukotine na polovini udaljenosti od površine do centra

Pukotine prisutne približno na polovini udaljenosti od površine do centra lijevanog poluproizvoda (engl. *Midway Cracks*) često se mogu detektirati makro nagrizanjem njegovog poprečnog presjeka (slika 2.111). Imaju glatku površinu karakterističnu za tople pukotine koje nastaju u području tekućih filmova između dendritnih grana.

Prejako sekundarno hlađenje i visoka temperatura lijevanja najznačajniji su uzročnici nastanka tih pukotina [63]. Pored toga, kemijski sastav čelika ima važan utjecaj na njihov nastanak. Sumpor i fosfor izrazito povećavaju sklonost ka stvaranju pukotina (slika 2.120), jer štetno utječu na čvrstoću i žilavost čelika u visokotemperaturnom području niske čvrstoće i/ili duktilnosti.



Slika 2.120. Utjecaj elemenata kemijskog sastava na sklonost čelika ka stvaranju unutarnjih pukotina [63]

Prejako sekundarno hlađenje rezultira naknadnim zagrijavanjem, tj. povećanjem temperature površine žile (u nastavku ili izvan zone sekundarnog hlađenja), što predstavlja pokretačku silu za stvaranje pukotina [63]. Zbog ponovnog zagrijavanja površina žile ekspanzira. To rezultira vlačnim naprežanjem u unutrašnjosti krute kore, a ona ima nisku čvrstoću i duktilnost u visokotemperaturnom području. Gledano na poprečnom presjeku žile, nastalo vlačno naprežanje je paralelno s njenom vanjskom površinom, što znači da pukotina nastaje okomito na vanjsku površinu žile.

Snažno ponovno zagrijavanje površine žile pojavljuje se kad se intenzitet hlađenja naglo smanji. Naglo smanjenje intenziteta hlađenja može se pojaviti ispod zone sekundarnog hlađenja, između redova sapnica koje raspršuju rashladnu vodu u zoni sekundarnog hlađenja ili ispod kokile na ulazu u zonu sekundarnog hlađenja. Očito je da iznos ponovnog zagrijavanja žile u velikoj mjeri ovisi o sekundarnom hlađenju.

Visoka temperatura lijevanja ima velik utjecaj na sklonost čelika ka stvaranju pukotina na polovini udaljenosti od površine do centra lijevanog poluproizvoda, jer utječe na njegovu strukturu u lijevanom stanju. S povećanjem temperature lijevanja povećava se zona štapićastih kristala na račun zone istoosnih kristala. Pukotine na polovini udaljenosti od površine do centra lijevanog poluproizvoda znatno lakše nastaju između dendrita u zoni štapićastih kristala nego u zoni istoosnih kristala, jer dendriti u zoni štapićastih kristala rastu okomito na vlačno naprežanje nastalo zbog ponovnog zagrijavanja žile.

Stvaranje pukotina na polovini udaljenosti od površine do centra može se spriječiti minimalizacijom vlačnog naprežanja, tj. ponovnog zagrijavanja površine žile, ili putem povećanja čvrstoće i duktilnosti čelika u visokotemperaturnom području niske čvrstoće i/ili duktilnosti. Vlačno naprežanje može se minimalizirati pravilnim sekundarnim hlađenjem da bi se izbjeglo naglo smanjenje intenziteta hlađenja žile između kokile i zone sekundarnog hlađenja, zatim naglo smanjenje hlađenja između pojedinih redova sapnica u zoni sekundarnog hlađenja te nagli pad intenziteta hlađenja kad žila izađe iz zone sekundarnog hlađenja. Održavanje sekundarnog hlađenja također je važno. Začepljene i nepravilno postavljene sapnice mogu dovesti do lokalnih smanjenja hlađenja. Mehanička svojstva čelika na visokim temperaturama mogu se poboljšati smanjenjem temperature lijevanja (treba biti što je moguće niža), da bi se smanjila zona štapićastih kristala. Osim toga mehanička svojstva čelika na visokim temperaturama mogu se poboljšati sniženjem udjela sumpora i fosfora u čeliku na što je moguće niže vrijednosti.

2.9.1.4.2 Pukotine na trećini udaljenosti od površine do centra

Pukotine na trećini udaljenosti od površine do centra lijevanog poluproizvoda (engl. *Triple-Point Cracks*) nastaju tijekom lijevanja slabova (slika 2.111) [63]. Okomite se su na uže stranice slaba i obično se nalaze na udaljenosti 30 do 100 mm ispod površine. Te pukotine mogu biti duge od 0,5 do nekoliko centimetara. Mogu izgledati kao tanke tamne linije, a mogu biti i otvorene.

Sklonost čelika ka stvaranju tih pukotina ovisi o kemijskom sastavu, odnosno povećava se sa smanjenjem udjela mangana u čeliku ispod 0,9 %. Čelici s niskim udjelom mangana posebno su skloni stvaranju pukotina kad je omjer Mn/S < 30.

Pukotine na trećini udaljenosti od površine do centra lijevanog poluproizvoda nastaju zbog izbočenja šire stranice slaba, što je rezultat nedovoljnog podupiranja žile. Taj slučaj može se pojaviti ako je razmak između potpornih valjaka koji podupiru žilu u jednoj horizontalnoj ravnini prevelik ili premali u odnosu na debljinu slaba. Ako je razmak između valjaka premali, kruta kora se tiska prema unutra, a potom dolazi do izbočenja kada dođe do sljedećeg para valjaka koji su pravilno ili previše razmaknuti obzirom na debljinu slaba.

Izbočenje šire stranice slaba rezultira vlačnim naprežanjem koje je potrebno za stvaranje pukotina, jer se uža stranica slaba uvlači obzirom da su kutovi slaba hladniji i imaju relativno visoku čvrstoću. Vlačno naprežanje je najveće u blizini fronta skrućivanja, gdje čelik ima najmanju duktilnost. Očito je da se nastanak ovih pukotina može spriječiti održavanjem pravilnog razmaka između potpornih valjaka prema debljini slaba duž čitave metalurške dužine.

2.9.1.4.3 Centralne pukotine

Centralne pukotine, tj. pukotine u centru lijevanog poluproizvoda (engl. *Centerline Cracks*) nastaju na završetku skrućivanja (slika 2.111) [63]. Kod slabova centralne pukotine mogu nastati kod svih kvaliteta čelika neovisno o sastavu i pregrijanju.

Nastanak centralnih pukotina značajno ovisi o stanju uređaja za lijevanje i parametrima lijevanja, kao što su intenzitet sekundarnog hlađenja, poravnanju potpornih valjaka i brzini lijevanja. Stvaranje pukotina može se smanjiti pravilnim razmakom između potpornih valjaka prema debljini slaba, smanjenjem brzine lijevanja i/ili povećanjem intenziteta sekundarnog hlađenja. Iz tog se može zaključiti da naprežanje koje dovodi do pukotina potječe od izbočenja širih stranica slaba zbog neadekvatnog podupiranja žile potpornim valjcima. To naprežanje je okomito na izbočenu površinu i djeluje na područja niske duktilnosti u blizini solidus temperature u centralnom dijelu slaba. Povećanje intenziteta sekundarnog hlađenja ima koristan učinak jer rezultira hladnijom krutom korom koja je zbog toga čvršća i lakše se odupire ferostatičkom tlaku taline. Smanjenje brzine lijevanja ima sličan učinak. Budući da se u tim slučajevima proporcionalno smanjuje metalurška dužina, temperatura u sredini lijevanog poluproizvoda snižena je ispod visokotemperaturnog područja niske duktilnosti prije nego dođe do izbočenja. Obzirom da kemijski sastav čelika ima mali utjecaj na stvaranje ovih pukotina, očito je da su naprežanja veća od duktilnosti većine čelika u visokotemperaturnom području niske duktilnosti.

U slučaju lijevanje gredica, izbočenje žile ima manju ulogu u stvaranju centralnih pukotina. Nagli pad temperature u sredini gredice na završetku skrućivanja stvara naprežanja odgovorna za nastanak centralnih pukotina. Oštar pad temperature u sredini gredice prirodni je fenomen, koji se pojavljuje u bilo kojem lijevanom poluproizvodu, a nastaje kad se posljednje količine latentne topline skrućivanja odvedu iz centralnog područja gredice. Pad

temperature u sredini gredice značajno je brži od smanjenja temperature površine gredice, što rezultira kontrakcijom centralnog dijela. Kontrakciju centralnog dijela gredice sprječava hladniji čelik koji okružuje to područje, zbog čega u središnjem dijelu gredice nastaju vlačna naprezanja.

Oštro sekundarno hlađenje može dovesti do stvaranja centralnih pukotina u gredicama. To je moguće ako se, zbog nepravilno podešenog sekundarnog hlađenja, značajno ponovno zagrijavanje površine gredice ispod komore sekundarnog hlađenja podudara s dnom tekućeg korijena u gredici. U tom slučaju, vlačna naprezanja koja djeluju na centralni dio gredice, a rezultat su ponovnog zagrijavanja površine žile, pojačavaju vlačna naprezanja koja su nastala zbog brzog hlađenja središnjeg dijela gredice. U ekstremnom slučaju to rezultira jakim centralnim pukotinama.

Stvaranje centralnih pukotina u gredicama može se spriječiti prskanjem površine žile vodom na mjestu gdje se završava skrućivanje. U tom slučaju smanjenje temperature površine gredice može biti ekvivalentno smanjenju temperature središnjeg dijela gredice, što rezultira sniženjem vlačnih naprezanja u sredini gredice.

2.9.1.4.4 Dijagonalne pukotine

Pukotine na dijagonali pojavljuju se na gredicama i povezane su s deformacijom oblika (romboidni oblik) (slika 2.111) [63, 67]. Obično se protežu od jednog do drugog tupog kuta romba. Romboidni oblik češće se javlja kod gredica manjeg poprečnog presjeka i visokih temperatura lijevanja.

Dijagonalne pukotine rezultat su distorzije gredice do koje dolazi ako se u kokili ili zoni sekundarnog hlađenja dvije susjedne stranice gredice hlade znatno brže od ostalih stranica. Kontrakcija čelika u blizini hladnijih stranica stvara vlačno naprezanje koje je usmjereno dijagonalno između tih stranica. Ako je naprezanje dovoljno veliko, javlja se deformacija i pukotine koje su okomite na osi naprezanja, tj. između tupih kutova. Pukotine prvotno nastaju u visokotemperaturnom području niske duktilnosti, a potom mogu rasti prema kutovima ovisno o veličini naprezanja.

Da bi se minimaliziralo stvaranje dijagonalnih pukotina, sve stranice gredice moraju se jednako hladiti. To zahtijeva pravilnu centričnost postrojenja, odnosno poravnatost kokile i potpornih valjaka ispod kokile. Pored toga, ne smije biti začepljenih i savijenih sapnica u zoni sekundarnog hlađenja.

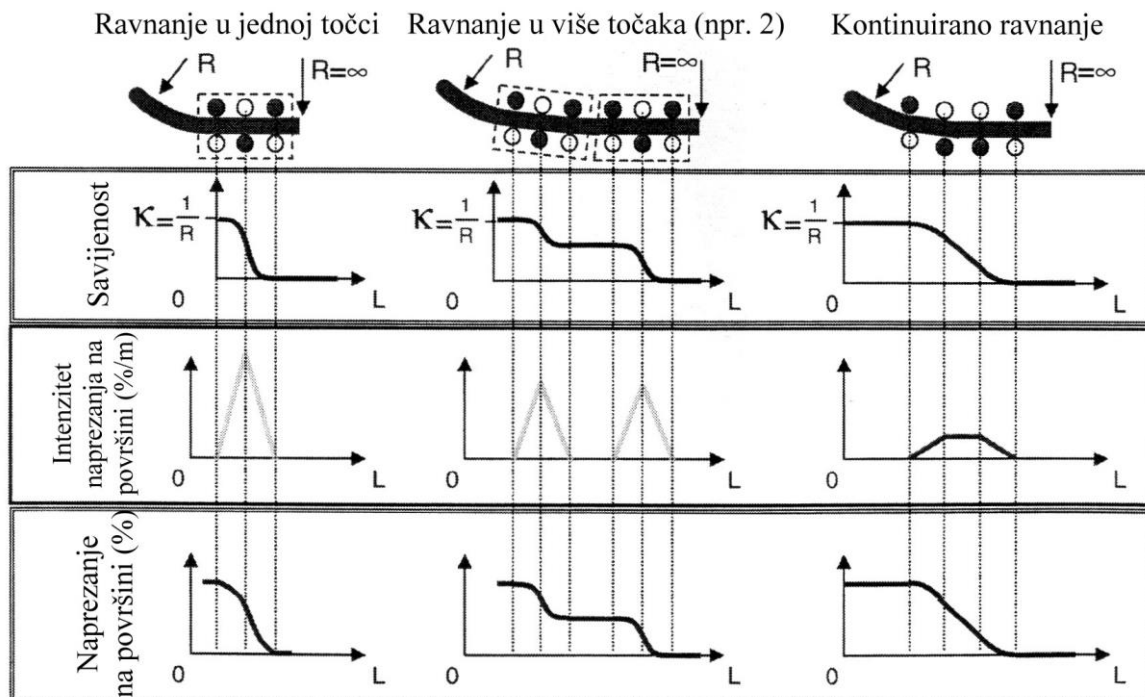
2.9.1.4.5 Pukotine nastale tijekom savijanja/izravnavanja žile

Na uređajima s ravnim kristalizatorom provodi se savijanje i ravnjanje žile, dok se na uređajima sa zakrivljenim kristalizatorom provodi samo ravnjanje žile, jer je žila već savijena pod određenim radijusom. Tijekom izravnavanja nastaju vlačna naprezanja na gornjoj površini žile, odnosno tlačna naprezanja na donjoj površini žile. Tijekom savijanja žile situacija po pitanju naprezanja je obrnuta u odnosu na izravnavanje žile.

Pukotine mogu nastati tijekom izravnavanja ili savijanja žile ako se te radnje provode dok još uvijek postoji tekuća faza u sredini žile (slika 2.111) [63]. Pored toga, pukotine će nastati i u slučaju izravnavanja ili savijanja žile koja je u centru skrutnuta, ako se temperatura središnjeg dijela žile nalazi u visokotemperaturnom području niske duktilnosti. Gledano na uzdužnom presjeku žile, pukotine nastale tijekom izravnavanja nalaze se u gornjoj dijelu i

okomite su na površinu, dok se pukotine nastale tijekom savijanja nalaze u donjoj polovini žile. Budući da te pukotine nastaju u visokotemperaturnom području niske duktilnosti, uvjeti lijevanja moraju se regulirati tako da se vlačno naprezanje u blizini fronte skrućivanja održava dovoljno niskim da istezanje u tom području ne pređe 0,3 %. Opasnost od nastanka pukotina tijekom izravnavanja ili savijanja žile na uređajima za lijevanje koji su izvedeni u radijusu smanjuje se s povećanjem radijusa, što ujedno omogućuje i brže lijevanje.

Ako se izravnavanje žile provodi u jednoj točki dolazi do koncentracije i visokih napreznja u žili (slika 2.121). U tom se slučaju izravnavanje žile provodi samo na potpuno krutoj žili. Ako se skrućivanje žile završava iza točke izravnavanja, tada se mogu pojaviti segregacije i raslojavanja u centru lijevanih poluproizvoda od srednjeugličnih i visokougličnih čelika. Da bi se te unutarnje greške izbjegle, sekundarno hlađenje i brzina lijevanja moraju se pažljivo kontrolirati da bi se žila potpuno skrutnula prije izravnavanja.



Slika 2.121. Usporedba različitih metoda izravnavanja žile [20]

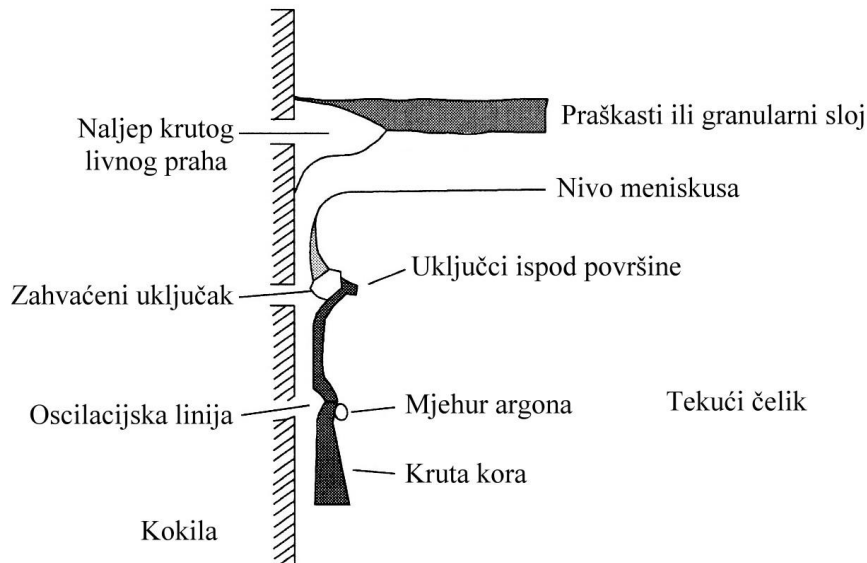
Izravnavanje žile u više točki (2 do 5, pa čak i više) rezultira značajno manjim napreznjima u žili (slike 2.121). Pri takvom načinu ravnanja žile u svakoj točki se mijenja zakrivljenost žile, odnosno povećava se radijus. Napreznja su najmanja u slučaju kontinuiranog izravnavanja žile tijekom kojeg se kontinuirano smanjuje zakrivljenost žile (slika 2.121).

2.9.1.4.6 Pukotine nastale gnječanjem žile potpornim valjcima

Pukotine u lijevanom poluproizvodu mogu nastati kad potporni valjci prevelikom silom pritišću žilu na mjestu gdje ona još nije potpuno skrutnula ili u slučaju kad je potpuno skrutnula, ali se temperatura središnjeg dijela žile nalazi u visokotemperaturnom području niske duktilnosti (slika 2.111) [63]. Očito je da se nastanak navedenih pukotina može izbjeći smanjenjem tlaka kojim potporni valjci djeluju na žilu.

2.9.2 Greške zbog zahvaćanja livnog praha i plinova

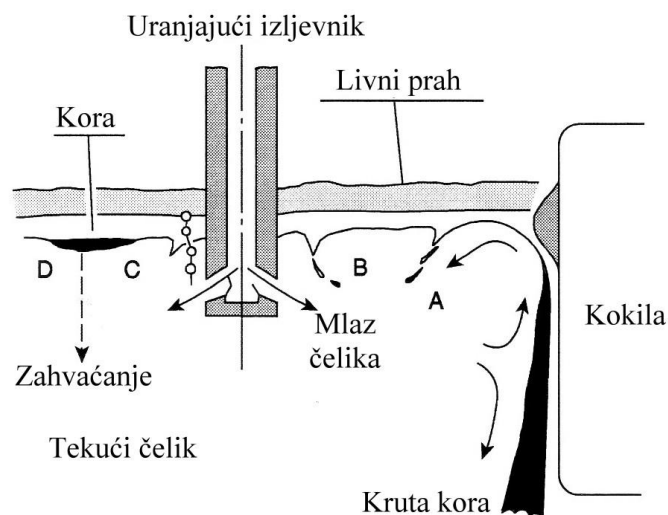
Različite vrste greški mogu nastati zbog zahvaćanja plinova, livnog praha ili uključaka u ranim fazama skrućivanja meniskusa (slika 2.122) [44].



Slika 2.122. Shematski prikaz zahvaćanja uključaka i plinova [44]

Glavni uzrok tih greški je turbulentni tok taline u kristalizatoru koji potječe od neodgovarajućih parametara lijevanja, kao što su brzina toka taline, dubina uranjanja uranjajućeg izljevnika u kristalizator i intenzitet protoka argona. Pored toga, treba razmotriti i svojstva livnog praha.

Nekoliko mehanizama je predloženo za zahvaćanje rastaljenog livnog praha (slika 2.123).



Slika 2.123. Shematski prikaz različitih mehanizama zahvaćanja rastaljenog livnog praha [44]

Prema mehanizmu označenom slovom A na slici 2.123, zbog velike brzine povratnog toka taline od kristalizatora ka uranjajućem izljevniku na površini dolazi do zahvaćanja rastaljenog livnog praha. Kad se zahvaćeni livni prah rasprši u talini, čestice livnog praha

djeluju kao unutarnji uključici. Zbog toga se brzina taline na površini u kristalizatoru mora držati ispod kritične vrijednosti. U slučaju lijevanja slabova ta brzina iznosi 0,3 do 0,4 m/s. Zahvaćanje će biti lakše što je veća dubina slojeva livnog praha na površini te niža viskoznost i napetost granične površine talina/rastaljeni livni prah. Visoka brzina taline na površini može uzrokovati stvaranje emulzije, pri čemu se rastaljeni livni prah i čelik miješaju i čak stvaraju pjenu ako je prevelika količina argona. Takvi uvjeti omogućuju lako zahvaćanje livnog praha.

Prema mehanizmu koji je označen slovom B na slici 2.123, zbog formiranja vrtloga na gornjoj površini dolazi do zahvaćanja rastaljenog livnog u području oko uranjajućeg izljevnika te na mjestima gdje je prisutno odvajanje kapljica rastaljenog livnog praha od vrtloga. Vrtloženje na površini taline najčešće se pojavljuje tijekom asimetričnog toka, kad čelik brzo struji kroz uzak prolaz između uranjajućeg izljevnika i kristalizatora. To rezultira stvaranjem vrtloga pokraj uranjajućeg izljevnika. Vrtlog može povući livni prah u dubinu taline u kristalizatoru u blizini uranjajućeg izljevnika. Ako ga potom povuku mlazovi taline koji izlaze iz uranjajućeg izljevnika, livni prah će se raspršiti posvuda i stvarati greške.

Prema mehanizmu koji je označen slovom C na slici 2.123, zbog prevelikog protoka argona mjehuri argona u području oko uranjajućeg izljevnika uzrokuju poremećaj granične površine tekući čelik/rastaljeni livni prah, zbog čega dolazi do podizanja čelika iznad uobičajenog nivoa u kristalizatoru, a tijekom naknadnog spuštanja dolazi do zahvaćanja rastaljenog livnog praha.

Prema mehanizmu koji je označen slovom D na slici 2.123, zbog preniske temperature tekućeg čelika na njegovoj gornjoj površini dolazi do mjestimičnog formiranja krute kore od livnog praha i naknadnog zahvaćanja.

Ako se talina koji ulazi u kristalizator giba preblizu meniskusu i izazove turbulencije u tom području, može doći do zahvaćanja livnog praha i greški na površini zbog varijacije nivoa taline u kristalizatoru.

Varijacijom dvaju svojstava, tj. napetosti granične površine talina/rastaljeni livni prah (γ_{tp}) i viskoznosti livnog praha (η) može se smanjiti nastanak greški zbog zahvaćanja livnog praha [44]. Odvajanje kapljica iz sloja rastaljenog livnog praha na površini čelika, a time i zahvaćanje u čelik, znatno se teže odvija ako je visoka napetost granične površine talina/rastaljeni livni prah. Napetost granične površine talina/rastaljeni livni prah raste ako se u livnom prahu povećava udio Al_2O_3 , a smanjuje udio Na_2O , CaF_2 , MnO , FeO , MgO i TiO_2 .

Povećanjem viskoznosti livnog praha smanjuje se udio greški zbog zahvaćanja livnog praha. U procesu kontinuiranog lijevanja gredica, s obzirom da je prisutna niska potrošnja livnog praha, uvedeni su livni prahovi visokog viskoziteta da bi se smanjile turbulencije u kristalizatoru i zahvaćanje livnog praha.

Zahvaćanje zraka u bilo kojoj fazi procesa vodi ka stvaranju štetnih oksidnih uključaka u lijevanom poluproizvodu [40]. Kisik iz zraka brzo reagira s aluminijem otopljenim u talini i dolazi do stvaranja aluminatnih uključaka. Taj problem je vrlo nezgodan u kokili, jer je mala mogućnost da se spriječi zahvaćanje produkata reoksidacije.

Lijevanje s otvorenim mlazom, tj. bez primjene uranjajućeg izljevnika, rezultira velikim zahvaćanjem zraka. Primjenom uranjajućih izljevnika minimalizira se zahvaćanje zraka. Međutim, još uvijek je moguće zahvaćanje ako postoji propuštanje, pukotine i neodgovarajuće brtvljenje između spojeva izljevnika ili ako je materijal izljevnika porozan. Ako tlak u izljevniku padne ispod atmosferskog tlaka, doći će do usisavanja zraka u izljevnik kroz navedena područja i stvaranja oksidnih uključaka. To se može uočiti kroz povećanje udjela dušika u talini čelika. Tlak u izljevniku je najniži neposredno ispod uređaja za kontrolu toka taline iz razdjelnika prema kokili, zbog venturijevog efekta mlaza taline. Što je više zatvoren klizni zatvarač na razdjelniku, odnosno što je više spuštена čepna motka radi

održavanja određenog protoka taline od razdjelnika do kokile, veći je pad tlaka u izljevniku zbog veće brzine strujanja taline.

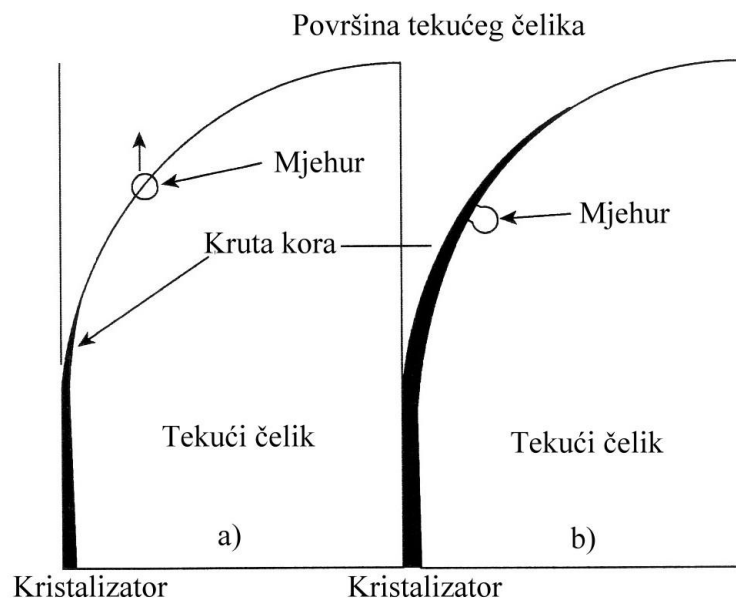
Zahvaćanje zraka, a time i stvaranje oksidnih uključaka i s tim povezano začepljenje izljevnika, mogu se eliminirati pravilnim uvođenjem argona u izljevnik. Odgovarajućim protokom argona tlak u izljevniku može se povisiti iznad tlaka okoline i na taj način spriječiti usisavanje zraka.

Što je brzina lijevanja manja i niži nivo taline u razdjelniku manji je pad tlaka, zbog čega je potreban i manji protok argona da se spriječi usisavanje zraka. Visok protok argona u tom slučaju može poremetiti tok taline u kokili i negativno utjecati na kvalitetu lijevanog poluproizvoda. S porastom brzine lijevanja uz zadržavanje istog nivoa taline u razdjelniku potrebno je povećati protoka argona.

Debljina sloja livnog praha na površini taline u kokili mora biti dovoljno velika da se spriječi kontakt čelika sa zrakom. Tok taline u kokili mora se strogo kontrolirati da se spriječe turbulencije na površini, jer mogu dovesti do kidanja sloja livnog praha i otkrivanja čelika prema atmosferi.

Većina greški na površini kontinuirano lijevanih poluproizvoda nastaje u kokili na meniskusu, gdje je kruta kora vrlo tanka. Najčešći izvor površinskih greški je zahvaćanje stranih čestica u krutu koru na meniskusu. Te čestice mogu biti npr. mjehuri argona ili oksidni uključci koji su s mlazom taline došli u kokilu.

Sitne šupljine (poput mjehura) na ili vrlo blizu površine kontinuirano lijevanih poluproizvoda nastaju zbog zahvaćanja mjehura argona na meniskusu (slika 2.124), koji dolaze s talinom kroz uranjajući izljevnik [40, 44].



Slika 2.124. a) slučaj kada ne dolazi do zahvaćanja mjehura argona na meniskusu zbog manje dužine dijela krute kore koji je savijen prema unutrašnjosti žile, b) slučaj kad dolazi do zahvaćanja mjehura argona na meniskusu zbog veće dužine dijela krute kore koji je savijen prema unutrašnjosti žile [44]

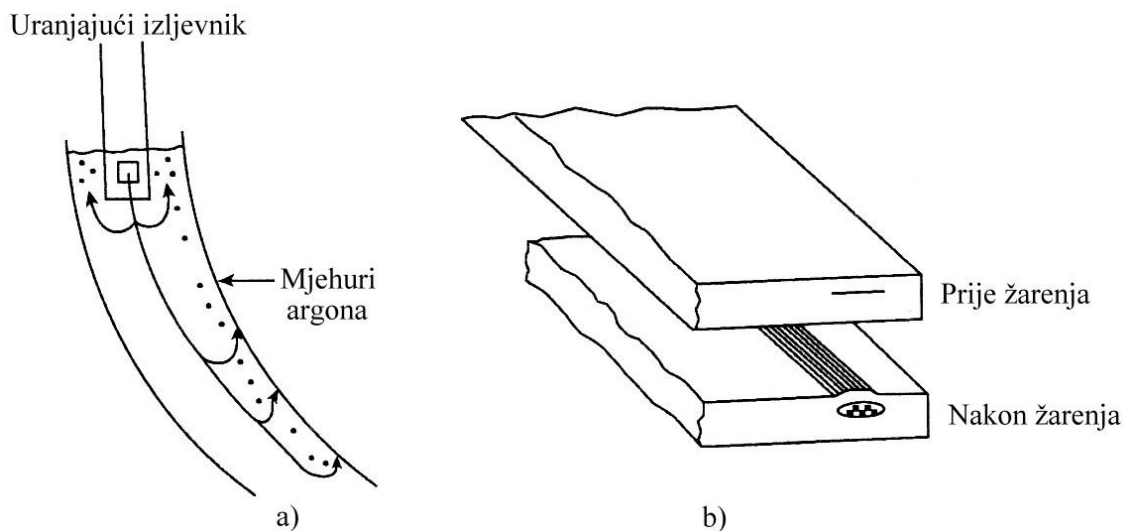
Ako se mlaz taline iz uranjajućeg izljevника usmjeri preduboko u kristalizator ili ako ima premalo pregrijanje, brzina taline na površini u kristalizatoru biti će vrlo mala i postat će prehladna. To rezultira neadekvatnim taljenjem livnog praha, ali i povećanjem dužine vrha

krute kore koji je savijen prema unutrašnjosti žile (engl. *Hook*), što potpomaže zahvaćanje mjehura argona.

Prema tome, da bi se izbjeglo nastajanje ove greške potrebno je na meniskusu smanjiti dužinu dijela krute kore koji je savijen prema unutrašnjosti žile putem smanjenja vertikalnog prijenosa topline. To se može postići povećanjem debljine sloja livnog praha na površini čelika u kristalizatoru (da bi se smanjio vertikalni prijenos topline), upotrebom livnog praha s niskom toplinskom vodljivošću, upotrebom egzotermnog livnog praha te boljom kontrolom toka taline u kristalizatoru, čime se sprječava da mjehuri argona prodiru duboko u talinu čelika u kristalizatoru. Isto tako je važno pravilno podesiti protok i tlak argona.

Većina mjehura argona cirkulira u gornjem području kristalizatora i isplivaju na površnu. Osim što mjehuri argona mogu biti zahvaćeni na meniskusu ako je kruta kora na vrhu previše savijena prema unutrašnjosti žile, mjehuri argona male veličine mogu prodrijeti dublje u talinu ispod kokile. U tim područjima kreću se kao velike nakupine uključaka. To znači da na radialnim uređajima, takve čestice u nižim dijelovima nastoje se sporo gibati u obliku velikih spirala ka gornjoj površini slaba. Ako eventualno dođu u kontakt sa skrućujućom korom, mogu biti zahvaćene u vanjskom području lijevanog poluproizvoda. Zahvaćanju mjehura pogoduje veći protok taline, posebno pri velikim brzinama lijevanja, veća širina slaba, asimetrični tok taline u kokili i povećanje brzine lijevanja.

Greške u obliku plikova (izbočenja) na površini mogu se pojaviti tijekom zagrijavanja i plastične prerade poluproizvoda odlivenih od čelika s vrlo niskim udjelom ugljika ($C < 30$ ppm) [44]. U engleskoj literaturi ta greška je poznata pod nazivom „*Pencil Pipe*“. Uzrok nastanka tih greški su mjehuri argona zahvaćeni ispod gornje površine poluproizvoda lijevanog na radialnom uređaju (slika 2.125). Ti mjehuri se izdužuju tijekom valjanja, a sloj čelika iznad mjehura koji ih odvaja od površine postaje tanji. Naknadno zagrijavanje uzrokuje ekspanziju mjehura, što rezultira podizanjem tankog sloja čelika iznad mjehura. Zbog toga na tim mjestima nastaju izbočenja na površini. Pretežno se pojavljuju u širokim slabovima (> 1600 mm).



Slika 2.125. Shematski prikaz zahvaćanja mjehura argona (a) i nastanak izbočenja na površini tijekom naknadnog valjanja i zagrijavanja (b) [44]

Većina čestica u ovom slučaju zahvaća se na udaljenosti 1 do 3 m ispod meniskusa. Taj problem može se značajno smanjiti ako se lijevanje slabova provodi na vertikalnom uređaju s ravnim kristalizatorom, te savijanjem i izravnavanjem žile iz okomitog u vodoravni

položaj na određenoj udaljenosti ispod kokile, tako da je barem prvih 2,5 m uređaja ravno (V-B tip uređaja za kontinuirano lijevanje).

Iz provedene analize proizlazi da se kontrolom uvjeta lijevanja može minimalizirati zahvaćanje livnog praha i plinova [44]:

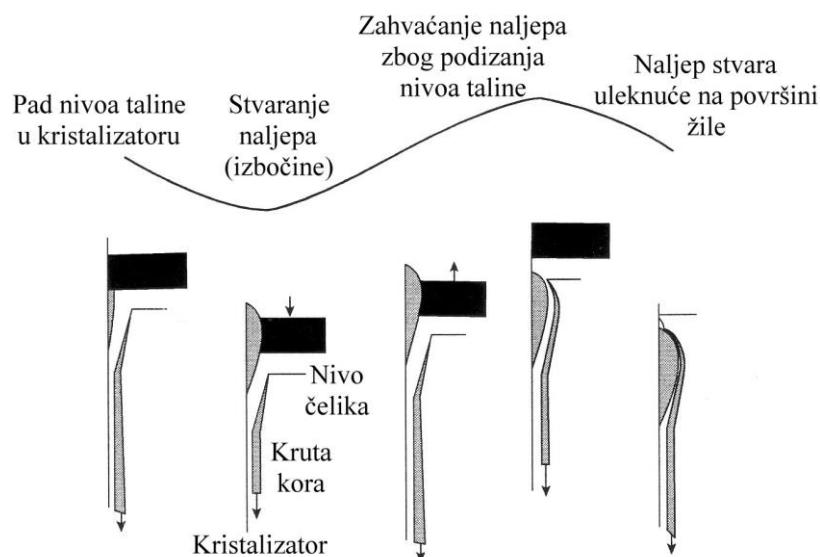
- povećanje brzine lijevanja rezultira većim zahvaćanjem livnog praha i plinova,
- položaj uranjajućeg izljevnika u kristalizatoru mora biti odgovarajući. Dubina uranjanja izljevnika ne smije biti manja od minimalne dubine uranjanja pri kojoj ne dolazi do zahvaćanja livnog praha i plinova. Pri većim brzinama lijevanja potrebna je veća dubina uranjanja izljevnika,
- izvedba otvora na uranjajućem izljevniku značajno utječe na zahvaćanje livnog praha i plinova,
- intenzitet protoka argona ima vrlo velik značaj. Uvođenje argona ima pozitivan učinak ako protok ne pređe određenu kritičnu vrijednost. U suprotnom, uzrokuje zahvaćanje livnog praha,
- elektromagnetsko kočenje tijekom lijevanja slabova ima koristan učinak jer smanjuje brzinu taline,
- ključnu ulogu ima kontrola nivoa čelika u kristalizatoru, zbog čega se mora održavati konstantnom,
- začepljenje uranjajućeg izljevnika može rezultirati neodgovarajućim i/ili asimetričnim tokom taline, čime se povećava mogućnost zahvaćanja livnog praha, uključaka i plinova.

2.9.3 Uleknuća na površini

Uzdužna i poprečna uleknuća na površini žile mogu nastati zbog varijacija nivoa čelika u kristalizatoru [44, 66]. Ako se nivo čelika u kristalizatoru digno iznad do tada održavanog (propisanog) nivoa dolazi do skrućivanja čelika iznad prstena od skrutnutog livnog praha koji se u obliku naljepa nalazi na kristalizatoru u gornjem dijelu te zahvaćanja naljepa. Zahvaćeni naljep onemogućuje ulaz rastaljenog livnog praha, zbog čega on dolazi u direktan kontakt s krutom korom, što rezultira odvajanjem naljepa i stvaranjem uleknuća (slika 2.126). Osim navedenog uzroka, nastajanje uleknuća na površini povezuju se sa znatno nižim horizontalnim prijenosom topline i nedovoljnim ulaženjem rastaljenog livnog praha u zazor između žile i kristalizatora. Zbog toga treba povećati količinu, tj. potrošnju livnog praha i upotrijebiti livni prah niže viskoznosti.

Uleknuća na površini nastala zbog varijacije nivoa taline u kristalizatoru ozbiljan su problem jer iniciraju nastanak greški, kao što su površinske pukotine na gotovom proizvodu.

Nejednolično hlađenje po opsegu kristalizatora također može rezultirati stvaranjem uleknuća na površini [66]. To je posebno izraženo kod lijevanja okruglica od peritektičkih čelika zbog njihovog većeg volumnog stezanja i nejednoličnosti krute kore. Tijekom lijevanja okruglica kontakt između krute kore i kristalizatora nikada nije jednak po opsegu. Ta nejednoličnost povećava se ako su prisutne varijacije nivoa taline u kristalizatoru i neodgovarajući konicitet kristalizatora. Zbog toga treba izbjeći varijacije nivoa taline u kokili, upotrijebiti kristalizator s varijabilnim konicitetom (parabolični konicitet) te umjereno hlađenje u kokili odabirom livnog praha s odgovarajućom brzinom taljenja i viskozitetom.



Slika 2.126. Shematski prikaz stvaranja uleknuća na površini kontinuirano lijevanih poluproizvoda zbog varijacije nivoa čelika u kristalozatoru [44]

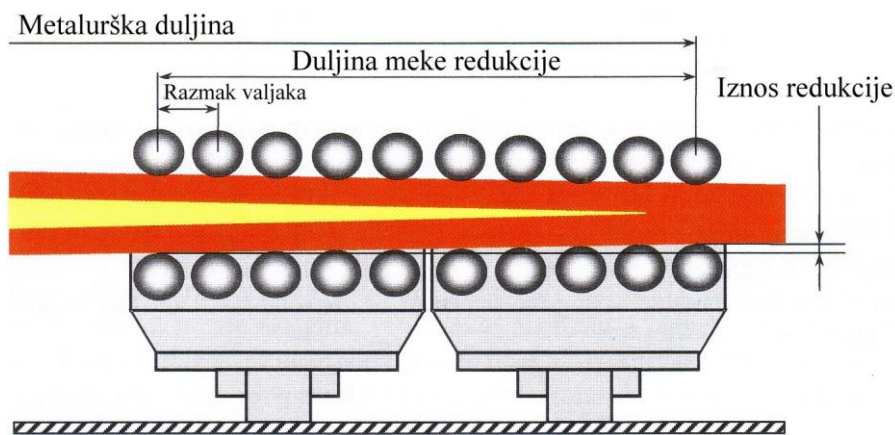
Kvaliteta kontrole nivoa taline u kristalozatoru može se procijeniti promatranjem oscilacijskih linija na površini lijevanog poluproizvoda [40]. One moraju biti ravne i pojavljivati se na pravilnim udaljenostima. Djelomično preklapanje ili vijuganje oscilacijskih linija ukazuje na ozbiljne probleme povezane s tokom taline u kristalozatoru. Ako su postojali periodi kad se nivo taline u kristalozatoru povećavao, veći je razmak između oscilacijskih linija. Periodi kad se nivo taline smanjuje rezultiraju manjim razmakom između oscilacijskih linija. Ako su oscilacijske linije zakrivljene na rubovima kontinuirano lijevanog bluma, to ukazuje na viši nivo taline u tim područjima. Uzor toga može biti podizanje nivoa taline na rubovima bluma zbog elektromagnetskog miješanja preblizu meniskusu.

2.9.4 Centralne segregacije

Centralne segregacije, odnosno makrosegregacije vrlo su štetne za bilo koje područje primjene proizvoda. Taj tip makrosegregacija je rezultat mnogo većeg makroskopskog gibanja taline koja je izrazito obogaćena otopljenim elementom kroz centralni dio lijevanog poluproizvoda [33]. Često se susreću u slučaju izražene deformacije ili ispućenja žile tijekom skrućivanja. Tekuća jezgra unutar žile kreće se prema dolje, jer je volumno stezanje zbog skrućivanja veće što je veća udaljenost od kokile. To gibanje taline potpomognuto je deformacijom krute kore do koje dolazi zbog neslaganja ferostatičkog tlaka taline unutar žile i vanjske sile kojom se žila podupire. Ako kruta kora nije dovoljno čvrsta, visok ferostatički tlak taline unutar žile može dovesti do ispućenja krute kore u području između potpornih valjaka. Kad ispućena kora dođe do sljedećeg para potpornih valjaka, dolazi do njenog tiskanja. Takvo naizmjenično ispućenje i tiskanje značajno potpomaže gibanje taline, što u konačnici rezultira snažnim makrosegregacijama u centru žile. To je razlog zašto se makrosegregacije nazivaju centralnim segregacijama. U tom slučaju istoosna kristalna struktura u centru žile olakšava nastanak centralnih segregacija.

Da bi se smanjilo ispućenje ili tiskanje krute kore treba povećati čvrstoću žile, smanjiti razmak između potpornih valjaka i neporavnatost sustava potpornih valjaka te smanjiti ferostatički tlak taline putem smanjenja visine uređaja za kontinuirano lijevanje.

Volumno stezanje tijekom skrućivanja slabova može se kompenzirati primjenom tehnike „blage (ili meke) redukcije“ u području gdje završava skrućivanje [11, 20, 60]. Na slici 2.127 prikazan je koncept meke redukcije.

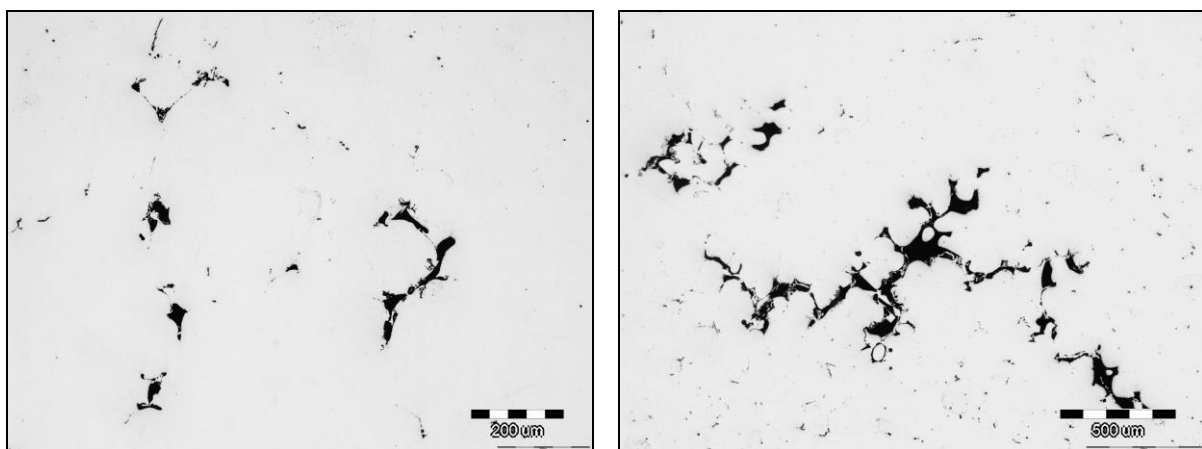


Slika 2.127. Shematski prikaz meke redukcije tijekom lijevanja slabova [60]

Sustav potpornih valjaka tako je postavljen da se na određenoj dužini prije mjesta gdje završava skrućivanje postepeno smanjuje debljina žile. Primjenom meke redukcije smanjuju se centralne segregacije i centralna poroznost. Očito je da za uspješnost ovog sustava treba ostvariti odgovarajući slijed redukcije, jer je tok taline prisutan ako su redukcija i razmak valjaka preveliki ili premali. Pored toga, da bi meka redukcija bila uspješna brzina lijevanja i intenzitet sekundarnog hlađenja moraju biti tako podešeni da se metalurška duljina, odnosno duljina na kojoj je čelik još uvijek u tekućem stanju u centru žile nalazi u zoni meke redukcije.

2.9.5 Centralna poroznost

Pod centralnom poroznošću podrazumijevaju se praznine u centru kontinuirano lijevanog poluproizvoda (slika 2.128).



Slika 2.128. Metalografske snimke mikrostrukture centralnog dijela kontinuirano lijevanih okruglica u nenagrizenom stanju. Crna područja nepravilnog oblika predstavljaju centralnu poroznost [68]

Centralna poroznost može biti koncentrirana i raspršena [31]. Koncentrirana poroznost povezana je s nastankom centralnih makrosegregacija i može se objasniti pomoću modela „mini ingota“ (slika 2.21). Zbog susretanja štipićastih kristala koji rastu sa suprotnih stranica žile nastaju mostovi koji sprječavaju napajanje usahlina svježom talinom ispod tog područja, a koje su nastale zbog stezanja tijekom skrućivanja. Raspršena poroznost može nastati kad i V-makrosegregacije. Posljedica je nepopunjavanja praznina koje nastaju tijekom prijelaza iz tekućeg u kruto stanje pri velikim brzinama skrućivanja i blagom temperaturnom gradijentu. Prema tome, niža brzina lijevanja i viša temperatura tekućeg čelika smanjuju mogućnost nastanka centralne poroznosti.

2.9.6 Plinska poroznost

Plinska poroznost, odnosno praznine raspršene po čitavom presjeku kontinuirano lijevanog poluproizvoda, nastaje zbog prevelike koncentracije plinova u čeliku. Plinovi ostaju zahvaćeni u čeliku, jer se njihova topljivost značajno smanjuje s padom temperature. Najčešće se radi o prekomjernom udjelu kisika zbog neadekvatno provedene dezoksidacije čelika. Osim toga, plinska poroznost može nastati zbog zahvaćanja zraka u bilo kojoj fazi procesa lijevanja ili zahvaćanja mjehura argona ako preduboko prodiru u talinu u kokili.

2.10 Automatizacija i kontrola rada uređaja za kontinuirano lijevanje

Sustav automatizacije na suvremenim uređajima za kontinuirano lijevanje omogućuje kontrolu rada postrojenja i procesa lijevanja, s ciljem optimizacije procesnih parametara da bi se povećala efikasnost postrojenja i kvaliteta lijevanih poluproizvoda [20].

Osnovnim radom postrojenja obično se rukovodi iz programibilnog logičnog sustava kontrole (engl. *Programmable Logic Control System – PLC*). Taj tip kontrole funkcionalnosti postrojenja obično se naziva Nivo 1 (engl. *Level 1*). Svako područje na uređaju zasebno se kontrolira. Podaci sa svih kontrolnih točki (npr. nivo taline u razdjelniku, sekundarno hlađenje, nivo taline u kristalizatoru itd.) sakupljaju se i prikazuju u odgovarajućem sučelju na računalu.

Viši nivo kontrole predstavljaju sustavi koji razmatraju kompleksne kombinacije procesnih parametara iz Nivoa 1 s ciljem optimizacije kvalitete lijevanog poluproizvoda i procesa lijevanja. Ti sustavi kontrole poznati su pod nazivom Nivo 2 (engl. *Level 2*). Takav sustav kontrole automatski podešava količinu rashladne vode u zoni sekundarnog hlađenja ovisno o brzini lijevanja. Na osnovi podataka koje daju termoelementi ugrađeni u stjenku kristalizatora i temperature rashladne vode u kokili može se u grafičkom obliku prikazati raspodjela temperature na kristalizatoru te odrediti toplinski tok. Informacije o tlaku na modernim hidrauličkim oscilatorima omogućuju određivanje stvarnih sila trenja između krute kore i kristalizatora. To omogućuje analizu ponašanja livnog praha.

Još viši nivo kontrole predstavljaju sustavi koji povezuju cjelokupnu kontrolu uređaja za lijevanje sa sustavom kontrole. Poznati su pod nazivom Nivo 3 (engl. *Level 3*). Upotrebljavaju se za koordinaciju ukupnog procesa proizvodnje, npr. za optimizaciju vremena svake faze u proizvodnom procesu, kreiranje plana proizvodnje na osnovi narudžbi, usklađivanje programa lijevanja i valjanja, obradu podataka o aktualnoj proizvodnji i kvaliteti lijevanih poluproizvoda koje dobivaju iz Nivoa 2 itd.

3. LITERATURA

- [1] A. Ghosh, Secondary Steelmaking, Principles and Applications, CRC Press LLC, USA, 2001.
- [2] G. J. W. Kor, P. C. Glaws, Ladle Refining and Vacuum Degassing, Chapter 11 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Steelmaking and Refining Volume, editor: R. J. Fruehan, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 1998.
- [3] G. Stolte, Secondary Metallurgy, Fundamentals, Processes, Applications, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2002.
- [4] D. Tembergen, T. Eichert, Progressive Steelmaking with Different Vacuum Technologies, Stahl und Eisen 132(2012) 11, S90 – S101.
- [5] A. Ghosh, A. Chatterjee, Ironmaking and Steelmaking: Theory and Practice, PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2013.
- [6] E. T. Turkdogan, R. J. Fruehan, Fundamentals of Iron and Steelmaking, Chapter 2 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Steelmaking and Refining Volume, editor: R. J. Fruehan, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 1998.
- [7] L. Zhang, B. G. Thomas, State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness, ISIJ International 43(2003) 3, 271 – 291.
- [8] <http://www.general-files.pw/download/g5086c57eh17i0/lecture%207%20refining%20and%20continuous%20casting.ppt.html>
- [9] D. H. Hubble, R. O. Russell, H. L. Vernon, R. J. Marr, Steelmaking Refractories, Chapter 4 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Steelmaking and Refining Volume, editor: R. J. Fruehan, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 1998.
- [10] <http://www.interstop.com>
- [11] Z. Pašalić, Metalurgija čelika, Fakultet za metalurgiju i materijale Zenica, Zenica, 2002.
- [12] Y. Sahai, T. Emi, Tundish Technology for Clean Steel Production, World Scientific, Singapore, 2008.
- [13] L. Zhang, B. G. Thomas, Inclusions in Continuous Casting of Steel, Proceedings of XXIV National Steelmaking Symposium, editors: Morelia, Mich, Mexico, 26 – 28 November 2003., 138 – 183.
- [14] C. Mapelli, Non-metallic Inclusions and Clean Steel, La metallurgia italiana (2008) 6, 43 – 52.
- [15] G. Krauss, Steels, Processing, Structure and Performance, ASM International, Materials Park, Ohio, 2006.
- [16] T. Rupčić, Analiza makrostrukture i mikrostrukture kontinuirano lijevanih čeličnih okruglica, diplomski rad, mentor: Z. Glavaš, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, rujan 2013.
- [17] A. Mahmutović, Kontinuirano livenje čelika, Fakultet za metalurgiju i materijale, Zenica, 2010.
- [18] J. P. Birat, The Future of Continuous Casting, Chapter 23 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 30.
- [19] M. W. Wolf, Historical Aspects and Key Technologies, Chapter 1 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 38.
- [20] T. Reynolds, H. Fitzel, A. Harvey, P. Juza, K. Mörwald, E. Winder, The Design of Flat and Long Products Casters, Chapter 15 in The Making Shaping and Treating of

- Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 139.
- [21] <https://wiki.engr.illinois.edu/display/cs519sp11/Lance+C.+Hibbeler+Project+Page>
- [22] <http://www.directmarketlink.com/english/business.php?bid=32190>
- [23] <http://www.dhf-china.com/consecutive-casting-equipment/ladle-turret.html>
- [24] M. C. Flemings, T. Koseki, Solidification of Steel, Chapter 6 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 21.
- [25] M. C. Flemings, Solidification Processing, McGraw-Hill, New York, 1974.
- [26] D. A. Porter, K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Second Edition, Chapman & Hall, London, 1992.
- [27] A. K. Sinha, Physical Metallurgy Handbook, McGraw-Hill, New York, 2003.
- [28] R. W. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy, Volume 1, Elsevier Science, Netherlands, 1996.
- [29] W. Kurz, D.J. Fisher, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, Switzerland, 1986.
- [30] H. W. Paxton, Alloying Elements in Continuously Cast Steel Products, Chapter 7 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 53.
- [31] J. Krajcar, Priručnik za kontinuirano lijevanje, RO Institut za metalurgiju Sisak, 1984.
- [32] D. M. Stefanescu, Science and Engineering of Casting Solidification, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.
- [33] S. Mizoguchi, Structural Control of Casting, Chapter 11 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 44.
- [34] A. Ghosh, Segregation in cast products, Sādhanā 26(2001) 1 – 2, 5 – 24.
- [35] G. Krauss, Steels, Processing, Structure and Performance, ASM International, Materials Park, Ohio, 2006.
- [36] A. Schrader, A. Rose, De Ferri Metallographia, Volume II, Structure of Steels, Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, 1966.
- [37] H. Schumann, Metalografija, prijevod sa njemačkog jezika 9. izdanja, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1981.
- [38] J. H. Schade, R. J. O' Malley, F. L. Kemeny, Y. Sahai, D. J. Zacharias, Tundish Operations, Chapter 13 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 70.
- [39] M. R. Ozgu, Instrumentation, Chapter 20 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 55.
- [40] B. G. Thomas, Fluid Flow in the Mold, Chapter 14 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 41.
- [41] <http://www.tbr-casting.com/products/continuous-casting/565-2/?lang=en>
- [42] <http://www.vesuvius.com/en/end-markets/iron-steel/casting/continuous-casting/tundish-systems/stopper-control/>
- [43] http://www.supplierlist.com/product_view/zbsiming/148674/101213/refractory---Submerged_Entry_Nozzle.htm
- [44] K. C. Mills, Mold Powders for Continuous Casting, Chapter 8 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 41.

- [45] http://www.agcarbon.com/tundish%28promkovsh%29_massa_eng.html
- [46] A. W. Cramb, R. Rastogi, R. L. Maddalena, Nozzle Clogging, Chapter 9 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 17.
- [47] K. J. Schwerdtfeger, Heat Withdrawal in Continuous Casting of Steel, Chapter 4 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 41.
- [48] <http://ccc.illinois.edu/introduction/basicphenom.html>
- [49] H. L. Gilles, Primary and Secondary Cooling Control, Chapter 18 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003., 1 – 52.
- [50] <http://www.evertz-group.com/en/companies/egon-evertz-kg/products-and-services/copper-moulds/>
- [51] <http://sinyaco.en.made-in-china.com/product/qKuEBzmHaTWV/China-Crystallizer-Copper-Tubes-Copper-Mould-for-Continuous-Casting-Machine.html>
- [52] R. D. Pehlke, Steel Continuous Casting, Chapter in Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 15 , Casting, ASM International, Metals Park Ohio, 1988., 918 – 925.
- [53] http://www.danieli.com/Technology/Technological-Milestones/1990_1993
- [54] <http://sinyaco.en.made-in-china.com/productimage/mSOJpMFUXAkq-2f1j00wjiaZtosrVcW/China-Beam-Blank-Copper-Mould-Tubes-Copper-Mould-Tubes.html>
- [55] B. G. Thomas, Modeling of Continuous Casting, Chapter 5 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003, 1 – 24.
- [56] S. Seetharaman, Pertinent Properties for Metals and Slags in Continuous Casting, Chapter 2 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003, 1 – 25.
- [57] S. Muzumdar, S. K. Ray, Solidification Control in Continuous Casting of Steel, Sādhanā 26(2001) 1 - 2, 179 - 198.
- [58] <http://www.industry.siemens.com/datapool/industry/industrysolutions/metals/simetal/en/dynaflex-oscillator-en.pdf>
- [59] W. H. Emling, Breakout Prevention, Chapter 19 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003, 1 – 34.
- [60] www.steeluniversity.org
- [61] P. J. Hanley, S. G. Kollberg, Electromagnetic Methods for Continuous Casting, Chapter 10 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003, 1 – 11.
- [62] I. V. Samarasekera, C. Chow, Continuous Casting of Steel Billets, Chapter 17 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003, 1 – 46.
- [63] J. K. Brimacombe, K. Sorimach, Crack Formation in the Continuous Casting of Steel, Metallurgical Transactions B 8B(1977) 9, 489 – 505.
- [64] B. G. Thomas, J. K. J. K. Brimacombe, I. V. Samarasekera, The Formation of Panel Cracks in Steel Ingots: A State-of-the-Art Review, ISS Transactions 7(1986), 7-20.
- [65] S. Louhenkilpi, Continuous Casting of Steel, Chapter 1.8 in Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes, Part A, editor: S. Seetharaman, Elsevier, United Kingdom, 2014., 373 – 434.

- [66] T. Emi, Surface Defects on Continuously Cast Strands, Chapter 21 in The Making Shaping and Treating of Steel, 11th Edition, Casting Volume, editor: A. W. Cramb, The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, PA., 2003, 1 – 58.
- [67] I. Mamuzić, M. Longauerova, A. Štrkalj, The Analysis of Defects on Continuous Cast Billets, Metalurgija 44(2005)3, 201 - 207.
- [68] Z. Glavaš, A. Štrkalj, T. Rupčić, Analiza makrostrukture i mikrostrukture kontinuirano lijevanih čeličnih okruglica, Zbornik radova Savjetovanja o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju, MATRIB 2014, ur. S. Šolić, M. Šnajdar Musa, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 26. - 28. lipnja 2014., 138 - 153.