

# بررسی تأثیر تزریق آلومینیم در کریستالیزاتور بر نوع، ترکیب و اکتیویته آخال‌ها در فولاد کم کربن

حامد توکلی<sup>۱</sup>، منصورسلطانیه<sup>۱</sup>، حسین آقاجانی<sup>۲\*</sup> و محمد جعفرپور<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- گروه مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، دانشگاه تبریز

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۳/۲۰ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۱۱/۳۰)

**چکیده** - هدف از این پژوهش بررسی تزریق آلوم داخل کریستالیزاتور بر نوع، ترکیب و اکتیویته آخال‌های موجود در فولاد کم کربن USD7 است. این فولاد در کارخانه ذوب آهن اصفهان تولید می‌شود که حفره و آخال‌های موجود در آن باعث پارگی در خط نورد کارخانه می‌باشد. برای بهبود کیفیت این فولاد، مفتول آلوم / متر و با سرعت‌های و متر بر دقیقه در بازه‌های زمانی مشخص درون کریستالیزاتور تزریق شد. از مراحل مختلف خط تولید نمونه‌گیری شد. نشان از دارد که آلوم افزوده شده صورت اکسید آلوم به سرباره رفته و بقیه تغییر ترکیب شیمیایی آخال موجود در مذاب می‌شود. افزایش آلوم افزایش اکتیویته آلومینا و کاهش اکتیویته سایر اکسیدها در سرباره و آخال‌های موجود در مذاب می‌شود. اکتیویته  $Al_2O_3$  از / افزایش / احتمال تشکک  $Al_2O_3$  و خروج اکسژن از سیستم افزایش / در بررسی‌های میکروسکوپ الکترون روبشی / های مختلف مشخص شد که آخال‌های موجود در نمونه بدون تزریق آلوم از نوع  $MnO$  و  $FeO$  است که این آخال‌ها در اطراف حفره‌های موجود در شمش هم قرار داشتند. در نهایت سرعت بهینه تزریق بر اساس ترکیب شیمیایی فولاد و هم دما متالورژیکی حدود متر بر دقیقه تشخیص داده شد.

واژگان کلیدی: فولاد USD7، اکسیژن‌زدایی، تزریق آلوم، کربن، زاتور، آخال حفره‌ی گازی

## Effect of Aluminium Injection into the Crystalizator on Type, Composition and Activity of Inclusions in Low Carbon Steel

H. Tavakoli<sup>1</sup>, M. Soltanieh<sup>1</sup>, H. Aghajani<sup>2\*</sup> and M. Jafarpour<sup>2</sup>

1. School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

2. Materials Engineering Group, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz

\* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: h\_aghajani@tabrizu.ac.ir

**Abstract:** This study was intended to investigate the effect of injection of aluminium into the crystallizer on type, composition and activity of inclusions in low carbon steel grade USD7. The steel is made in Zob-e-Ahan Isfahan factory and its porosities and inclusions results in the problem of rupturing during rolling process. To improve the quality of this steel, 2.4 mm diameter pure aluminum wires were injected in to the crystallizer at the rate of 2, 4, 6 or 8 m/min in certain periods and then sampling was done. The results indicated that much of the added aluminum changed to aluminum oxide slag, and the remaining part altered the chemical composition of the inclusions. Increased aluminum caused an increase in the activity of alumina and reduction in the activity of other oxides in the slag and existing inclusions in the melt. By increasing  $Al_2O_3$  activity from 0.313 to 0.649, the  $Al_2O_3$  formation and oxygen exclusion probability increased in the system. Scanning electron microscopy showed that without aluminium injection, most of inclusions were FeO-MnO type placed around existing porosities in the ingot. The optimum rate of aluminum injection was found to be 4 m/min.

**Keywords:** USD7 steel, Deoxidation, Aluminum injection, Crystallizer, Inclusions, Porosity

## ۱- مقدمه

است. عیب اصلی این روش، گرفته شدن سوراخ مجرای خروجی (نازل) تاندیش اصلی و مجراهای خروجی تاندیش میانی توسط ترکیبات اکسیدی به وجود آمده در مذاب است. برای اجتناب از چنین مشکلاتی، امروزه آلومینیم در کریستالیزاتور به فولاد اضافه می شود [۴].

گرچه ریخت (مورفولوژی) آخال‌ها بیشتر در قطعات ریختگی دارای اهمیت است ولی در فرآورده‌های کار شده، شکل و اندازه آخال‌ها به مقدار زیادی توسط شکل‌پذیری آن‌ها نسبت به زمینه فولادی کنترل می‌شود. معمولاً سختی و نقطه ذوب آخال‌ها، معیارهای مناسبی برای نشان دادن شکل‌پذیری آنها است. آخال‌های مختلف با توجه به شکل و جنس می‌توانند رفتارهای مختلفی در برابر تنش‌های اعمالی از خود نشان دهند. به همین دلیل می‌توان دریافت که وجود یک آخال تا چه اندازه در میزان تنش اعمالی بر قطعه فولادی مؤثر خواهد بود [۴].

آخال‌ها، بدون اعمال تنش و در شرایط ریختگی نیز منشا تنش‌هایی در زمینه فولادی می‌باشند که از اختلاف میزان انقباض آخال و زمینه ناشی می‌شود. رابطه‌ی مورد استفاده برای محاسبه این تنش‌ها که در داخل یا اطراف آخال‌ها یا رسوبات ایجاد می‌شوند ( )، به شکل عمومی زیر ارائه شده است [۵].

$$\sigma = \pm [(a_2 - a_1)T] \quad (1)$$

که در آن تابعی است از مدول الاستیک آخال و زمینه، شکل، اندازه و توزیع آخال،  $a_1$  و  $a_2$  به ترتیب ضریب انبساط گرمایی آخال و زمینه و  $T$  اختلاف یا تغییر دما می‌باشند. براساس اختلاف ضریب انبساط گرمایی آخال و زمینه، آخال‌های

تولید فولادهای بدون اکسیژن از مسایل مهم و لازم در فولادسازی پیشرفته به‌شمار می‌رود. بنابراین برای تولید فولاد تمیز می‌بایست چگونگی انحلال گازها، رفتار اکسیژن در فولاد، نحوه اکسیژن‌زدایی و چگونگی رفتار آخال‌ها در مراحل مختلف تولید، مورد بررسی قرار گیرد [۱ و ۲].

اکسیژن‌زدایی فولاد (کاهش فعالیت اکسیژن در فولاد مذاب) برای کنترل تشکیل گاز در حین انجماد و هم‌چنین آخال‌های اکسیدی انجام می‌شود [۱ و ۲]. اکسید عناصر اکسیژن‌زدا از نظر ترمودینامیکی پایدارتر از اکسید آهن است [۳ و ۴]. عناصری که معمولاً به‌عنوان اکسیژن‌زدا به‌کار می‌روند، منگنز، سیلیسیم و آلومینیم هستند [۴]. انرژی آزاد تعادلی واکنش اکسیژن‌زدایی معمولاً به‌شدت تحت تأثیر دما بوده، با افزایش دما کاهش می‌یابد [۵]. فرآورده واکنش اکسیژن با منگنز، محلول MnO و FeO است که در تمامی غلظت‌ها به‌طور کامل در یکدیگر حل می‌شوند [۶]. فرآورده واکنش اکسیژن با سیلیسیم در فولاد، سیلیکات‌های آهن با ترکیب  $(FeO)_x(SiO_2)$  است که با افزایش غلظت سیلیسیم، مقدار  $SiO_2$  آن بیشتر می‌شود [۳].

آلومینیم توانایی کاهش اکسیژن محلول در مذاب به سطوح خیلی پایین و حفاظت از اکسایش سایر عناصر موجود در فولاد را دارد. هم‌چنین آلومینیم باقیمانده می‌تواند باعث جلوگیری از اکسایش مجدد فولاد شود. روش‌های مختلفی برای کاهش درصد اکسیژن در فولاد پیشنهاد و به‌کار گرفته شده است [۳ و ۴]. یکی از این روش‌ها، افزودن مواد اکسیژن‌زدا نظیر آلومینیم در پاتیل

مختلف را می‌توان در سه گروه زیر قرار داد:

الف) آخال‌هایی که در آن‌ها  $a_1 < a_2$  است و تنش‌های کششی در زمینه ایجاد می‌کنند. مهم‌ترین این آخال‌ها عبارتند از آلومینات‌های کلسیم، آلومینا و اسپینل‌ها.

ب) آخال‌هایی که در آن‌ها  $a_1 = a_2$  است و هیچ‌گونه تنش کششی قابل توجهی در زمینه ایجاد نمی‌کنند، مانند برخی از سیلیکات‌ها و اکسیدهای آهن نظیر  $Fe_2O_3$ .

ج) آخال‌هایی که در آن‌ها  $a_1 > a_2$  است مانند برخی سیلیکات‌ها و اکسیدهای ساده.

با توجه به تقسیم‌بندی فوق، تنش‌های باقیمانده در اطراف یا درون آخال‌ها می‌توانند در جهت تشدید یا کاهش تنش‌های وارده عمل کنند، به طوری که آخال‌های گروه اول مضرترین آخال‌ها از نظر تشدید تنش و آخال‌های گروه سوم، مضرترین آخال‌ها از نظر حفره‌زایی می‌باشند. تشکیل لایه‌های سولفیدی بر روی آخال‌های اکسیدی باعث تغییر رابطه‌های تنشی در اطراف این آخال‌ها می‌شود. این پوسته سولفیدی، تنش‌های اطراف این آخال را کاهش داده و موجب بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۷]. هدف از انجام این پژوهش بررسی تأثیر تزریق آلومینیم به فولاد مذاب داخل کریستالیزاتور است. به‌طور کلی این پژوهش شامل تأثیر آلومینیم بر روی آخال‌ها و حباب‌های درون آنها در شمش‌ها و اکتیویته‌ی آخال‌های اکسیدی فولاد کم کربن است.

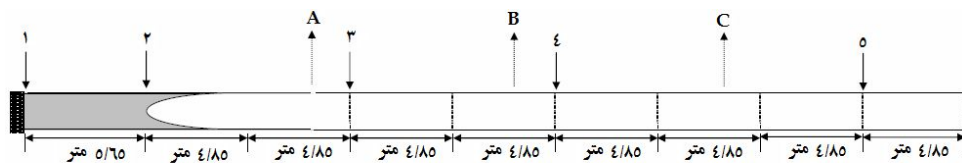
## ۲- مواد و روش پژوهش

افزودن آلومینیم برای اکسیژن‌زدایی در کارخانه ذوب آهن اصفهان و بر روی مذاب فولاد کم کربن USD7 انجام گرفت. بدین صورت که با انتقال پاتیل به قسمت ریخته‌گری مداوم کارخانه، مذاب از پاتیل به تاندیش میانی ریخته می‌شود. تاندیش میانی دارای شش مجرای خروجی است که مذاب از آن‌ها خارج شده و به درون قالب‌ها ریخته می‌شود. در این پژوهش آزمایش‌ها بر روی مذاب خروجی از مجرای خروجی اول و مجرای خروجی ششم انجام شد، زیرا این مجراهای

خروجی دقیقاً قرینه یکدیگر بوده و شرایط دمایی و پارامترهای دینامیکی حرکت مذاب در آن‌ها تقریباً یکسان است. بنابراین برای آلومینیم‌دهی، کلافی از سیم آلومینیمی با قطر  $2/4$  میلی‌متر به سیستم تزریق مجرای خروجی شماره یک متصل شد. مفتول آلومینیم با سرعت‌های ۲، ۴، ۶ و ۸ متر بر دقیقه و در بازه‌های زمانی مشخص از شروع ریخته‌گری به فولاد داخل کریستالیزاتور اضافه شد. با توجه به سرعت ریخته‌گری  $(7/5 \text{ m/min})$ ، طول برش شمش (شمش ابتدایی  $5/65$  متر و سایر شمش‌ها  $4/85$  متر)، طول متالورژیکی لازم برای تکمیل انجماد فولاد USD7 (۹ متر) و سرعت تزریق، مکان نمونه‌برداری دقیقاً انتخاب شد. برش شمش‌ها توسط اره لنگ مجهز به سیستم خنک‌کننده، انجام گرفت. برای تعیین میزان اکسیژن فولاد از دستگاه Multi-lab Celox مدل Heraeus Electro Nite در حین ذوب‌ریزی استفاده شد. آنالیز شیمیایی نمونه‌ها با دستگاه کوانتومتر مدل Spectro Lab مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی آخال‌های موجود در نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به EDS استفاده شد.

## ۲-۱- نمونه برداری

برای نمونه برداری از مذاب فرآوری شده در واحد LF<sup>۱</sup> و تاندیش از ابزارهای نمونه‌برداری مخصوص استفاده شد. در هر مورد دو نمونه از مذاب تهیه شد و برای بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. هم‌چنین برای نمونه برداری از شمش آلومینیم‌دهی نشده، با استفاده از مشعل برش، انتهای یکی از شمش‌های آلومینیم‌دهی شده خروجی از شاخه شماره شش به ضخامت تقریبی ۷ سانتی‌متر بریده شد. به‌همین دلیل برای آن که مخلوط شدن مذاب‌های آلومینیم‌دهی شده با سرعت‌های متفاوت مشکلی در نتایج به‌دست آمده از نمونه‌ها ایجاد نکند، پس از تغییر سرعت آلومینیم‌دهی، اجازه داده شد تا فرایند به اندازه حداقل یک طول متالورژیکی ادامه یابد و سپس از انتهای اولین شمش تولید شده



- (۱) محل شروع شمش شماره یک  
 (۲) انتهای شمش شماره یک و محل نمونه‌گیری مذاب آلومینیم‌دهی شده با سرعت تزریق ۲ متر بر دقیقه  
 (۳) انتهای شمش شماره سه و محل نمونه‌گیری مذاب آلومینیم‌دهی شده با سرعت تزریق ۴ متر بر دقیقه  
 (۴) انتهای شمش شماره پنج و محل نمونه‌گیری مذاب آلومینیم‌دهی شده با سرعت تزریق ۶ متر بر دقیقه  
 (۵) انتهای شمش شماره هشت و محل نمونه‌گیری مذاب آلومینیم‌دهی شده با سرعت تزریق ۸ متر بر دقیقه  
 (A) طول متالورژیکی از ابتدای شمش شماره دوم  
 (B) طول متالورژیکی از ابتدای شمش شماره چهارم  
 (C) طول متالورژیکی از ابتدای شمش شماره ششم

شکل ۱- مکان‌های نمونه برداری از شاخه شماره یک که با سرعت‌های مختلف آلومینیم‌دهی شده است.

| مقاطع مورد استفاده برای کواتومتری           |     |     |     | مقاطع مورد استفاده برای بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی |     |     |     |
|---|-----|-----|-----|--|-----|-----|-----|
| A-5   | A-4 | A-4 | A-3 | A-3  | A-2 | A-2 | A-1 |
| مقطع مورد استفاده برای بررسی‌های ماکروسکوپی |     |     |     |  |     |     |     |

شکل ۲- نمایش نمادین محل‌های برش نمونه‌های به‌دست آمده از شمش

شکل ظاهری و اندازه حفره‌ها استفاده شد. نمونه‌های به‌دست آمده از قسمت بالایی شماره گذاری شد.

همان‌گونه که در شکل (۲) دیده می‌شود، حرف A نشان‌دهنده سرعت تزریق آلومینیم بر حسب متر بر دقیقه و شماره‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ نشان‌دهنده ابتدا و انتهای هر نمونه است. پس از تهیه نمونه‌ها، سطح آن‌ها توسط سنباده با شماره ۶۰ پرداخت شد و برای بررسی‌های میکروسکوپی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۳- آزمایش‌های میکروسکوپی

برای بررسی آخال‌های موجود در نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به EDS استفاده شد. برای انجام آزمایش‌های SEM از دستگاه مدل TESCAN ساخت جمهوری چک با تحلیلگر RONTEC ساخت آلمان، استفاده

پس از طی این طول، نمونه‌برداری انجام شد. محل‌های نمونه‌برداری به‌طور نمادین در شکل (۱) نشان داده شده است.

### ۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌های شمش

نمونه‌های تهیه شده از شمش که دارای مقطع  $250 \times 250 \text{ mm}^2$  بودند، نیاز به آماده‌سازی اولیه داشت. به‌همین دلیل ابتدا سطح شمش‌ها سنگ زده شد. سپس شمش به‌دست آمده مقطع زده شد و بر روی هر مقطع شماره‌گذاری شد. برش نمونه‌های تهیه شده از شمش توسط اره لنگ، مجهز به سیستم خنک‌کننده، انجام گرفت. نحوه مقطع زدن شمش در شکل (۲) نشان داده شده است. نقاط خط چین نشان‌دهنده محل‌های برش است. ابتدا شمش به دو قسمت مساوی تقسیم شد که قسمت بالایی برای بررسی‌های میکروسکوپی و قسمت پایین برای بررسی

جدول ۱- نتایج به دست آمده از آنالیز شیمیایی نمونه‌ها با سرعت مختلف آلومینیم دهی

| Cu     | Co     | Al     | Ni     | Cr     | S      | P      | Mn    | Si     | C      | سرعت آلومینیم دهی<br>(متر بر دقیقه) |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-------------------------------------|
| ۰/۰۲۷۴ | ۰/۰۱۱۶ | ۰/۰۰۳۴ | ۰/۰۴۰۱ | ۰/۰۰۶۹ | ۰/۰۱۳۶ | ۰/۰۱۳۵ | ۰/۶۲۸ | ۰/۰۰۴۱ | ۰/۰۵۶۵ | بدون تزریق                          |
| ۰/۰۲۶۷ | ۰/۰۱۱۴ | ۰/۰۰۵۸ | ۰/۰۳۹۸ | ۰/۰۰۶۵ | ۰/۰۱۱۸ | ۰/۰۱۷۲ | ۰/۵۴۴ | ۰/۰۰۳۴ | ۰/۰۵۲۶ | ۴                                   |
| ۰/۰۲۶۴ | ۰/۰۱۲۳ | ۰/۰۱۴۳ | ۰/۰۳۹۸ | ۰/۰۰۶۴ | ۰/۰۱۱۷ | ۰/۰۱۷۰ | ۰/۵۴۰ | ۰/۰۰۳۵ | ۰/۰۵۵۲ | ۶                                   |
| ۰/۰۲۶۵ | ۰/۰۱۱۴ | ۰/۰۱۳۵ | ۰/۰۳۹۸ | ۰/۰۰۶۴ | ۰/۰۱۱۸ | ۰/۰۱۷۱ | ۰/۵۳۲ | ۰/۰۰۴۱ | ۰/۰۵۷۰ | ۸                                   |

جدول ۲- مقدار اکسیژن حل شده و میزان آلومینیم حل شده در نمونه‌های مختلف

| نمونه                         | بدون تزریق<br>آلومینیم | تزریق با سرعت<br>۲ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت<br>۴ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت<br>۶ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت<br>۸ متر بر دقیقه |
|-------------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| اکسیژن حل شده در مذاب (ppm)   | ۲۹۵                    | ۱۹۵/۹                           | ۱۶۵/۹                           | ۹۳/۵                            | ۸۲                              |
| آلومینیم حل شده در مذاب (wt%) | $7 \times 10^{-6}$     | $1/2 \times 10^{-5}$            | $1/5 \times 10^{-5}$            | $3/1 \times 10^{-5}$            | $3/6 \times 10^{-5}$            |
| دما (°C)                      | ۱۵۳۲                   | ۱۵۲۹                            | ۱۵۳۳                            | ۱۵۳۲                            | ۱۵۳۱                            |

Celox انجام گرفت که نتایج آن در جدول (۲) ارائه شده است.

شد. برای بررسی توسط SEM، ابتدا نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دستگاه تمیز کاری فراصوت حاوی اتانول قرار داده شد و پس از خشک کردن مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی‌های میکروسکوپی آخال‌های موجود در نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-۳- بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

با بررسی آنالیز شیمیایی آخال‌های موجود در نمونه بدون تزریق آلومینیم، مشخص می‌شود که عمدتاً آخال‌های موجود در آن از نوع FeO با ترکیب (Fe,Mn)O می‌باشند. برای تولید فولاد کم کربن USD7، در کنورتور اکسیژن زیادی دمیده می‌شود تا مقدار کربن مذاب زیر ۰/۱ درصد وزنی قرار بگیرد. به همین دلیل احتمال مشاهده آخال‌های FeO در نمونه به میزان زیادی وجود دارد [۴]. آلومینیم این فولاد از ابتدا بسیار پایین (۰/۰۰۳ درصد وزنی) بوده، به همین دلیل اکسید آلومینیم موجود در آن بسیار ناچیز خواهد بود. درصد وزنی سیلیسیم فولاد نیز مقدار پایینی (۰/۰۰۴۱ درصد وزنی) است. به همین دلیل سیلیس نیز نمی‌تواند بخش مهمی از اکسیدهای تشکیل شده را در برگیرد. ولی عنصر منگنز از درصد بالایی (۰/۶۲۸ درصد وزنی) در فولاد برخوردار است. به همین دلیل، اکسید منگنز می‌تواند به است. به همین دلیل

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آزمایش تعیین آنالیز شیمیایی توسط دستگاه کوانتومتر نمونه‌های تهیه شده از شمش برای تعیین ترکیب شیمیایی آن، توسط دستگاه کوانتومتر آنالیز شد که نتایج آن در جدول (۱) ارائه شده است. این اندازه گیری‌ها چند مرتبه تکرار شد و عدد ارائه شده در جدول (۱)، میانگین به دست آمده از اندازه گیری‌های مختلف است.

### ۳-۲- نتایج حاصل از اندازه گیری اکسیژن محلول

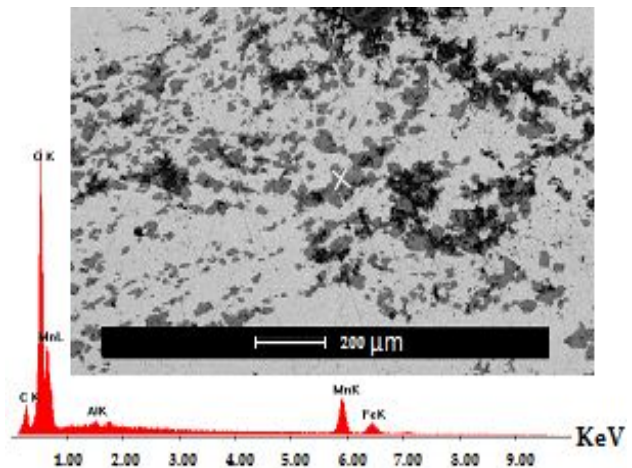
با توجه به بالا بودن میزان اکسیژن محلول در مذاب و هم‌چنین برای تعیین تأثیر آلومینیم به عنوان اکسیژن‌زدا نیاز بود تا میزان اکسیژن محلول اندازه گیری شود. این کار به وسیله دستگاه

انتظار می‌رود این گاز در مراحل بعد، اطراف حفره را اکسید نماید [۵].

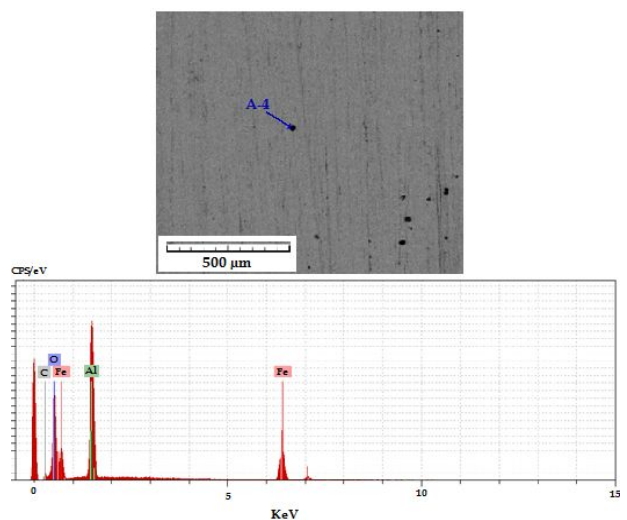
شکل (۴) آنالیز شیمیایی آخال‌های نمونه آلومینیم‌دهی شده با سرعت تزریق ۲ متر بر دقیقه را نشان می‌دهد که بیشتر از جنس  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$  است. این امر گویای آن است که با افزودن آلومینیم به مذاب، این عنصر با واکنش مستقیم با اکسیژن مذاب، باعث کاهش سرعت تشکیل اکسید آهن شده است. البته با توجه به آنالیز شیمیایی ارایه شده می‌توان دریافت که در برخی از آخال‌ها مقداری سیلیسیم، منگنز و کلسیم نیز یافت می‌شود. وجود این عناصر در آخال می‌تواند به ترکیب اولیه آن اشاره داشته باشد. همان‌طور که گفته شد، در نمونه آلومینیم‌دهی نشده بیشتر آخال‌ها از نوع  $\text{FeO}$  با ترکیب  $(\text{Fe,Mn})\text{O}$  بودند. به همین دلیل با افزودن آلومینیم، انتظار آن است که در صورت وجود اکسیدهایی از قبیل اکسید منگنز، سیلیس و اکسید کلسیم، این اکسیدها تا حدی احیا شوند. وجود مقادیری کلسیم و پتاسیم به دلیل آلودگی‌های راه یافته به داخل حفره‌ها در حین آماده سازی نمونه‌ها می‌باشد. برخی از این آخال‌ها باز هم از نوع  $\text{FeO}$  با ترکیب  $(\text{Fe,Mn})\text{O}$  است. این مساله می‌تواند ناشی از آن باشد که هنوز مقدار آلومینیم به آن اندازه‌ای نرسیده است که همه آخال‌های  $\text{MnO}$  را احیا کند [۸].

در مورد نمونه آلومینیم‌دهی شده با سرعت ۴ متر بر دقیقه همان‌طور که مشاهده می‌شود، آخال‌های موجود در این نمونه، بیشتر از جنس آلومینا بوده (شکل (۵))، رد کمتری از سایر اکسیدها در آن دیده می‌شود. این امر می‌تواند به دلیل بالاتر رفتن میزان آلومینیم موجود در مذاب و جذب بیشتر اکسیژن و هم‌چنین احیا اکسیدها توسط آن باشد. این آخال‌ها بیشتر دارای شکل نامنظم بوده، به صورت خوشه‌های گرد هم آمده در زمینه یافت می‌شوند. این امر می‌تواند ناشی از احیا بیشتر آخال‌های اکسید منگنز و سیلیسیم توسط آلومینیم باشد.

آنالیز شیمیایی این آخال‌ها نشان‌دهنده آن است که هنوز اکسید آهن در اطراف آخال‌ها وجود دارد. با این وجود هنوز هم آخال‌هایی که دارای اکسید منگنز و یا سیلیس باشند، در

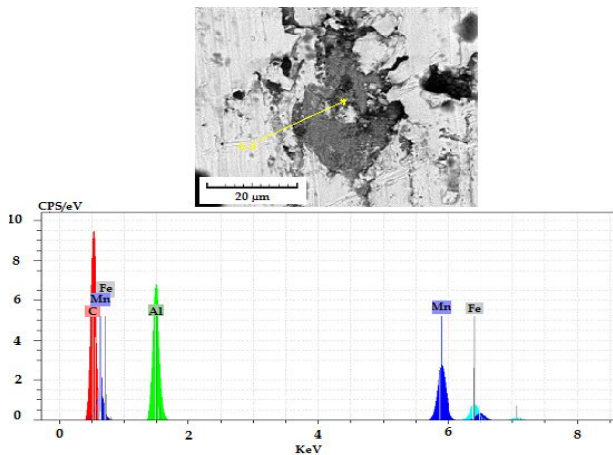


شکل ۳- تصویر به دست آمده از حالت الکترون‌های ثانویه و طیف عنصری مربوط به آخال‌های موجود در نمونه شمش آلومینیم‌دهی نشده

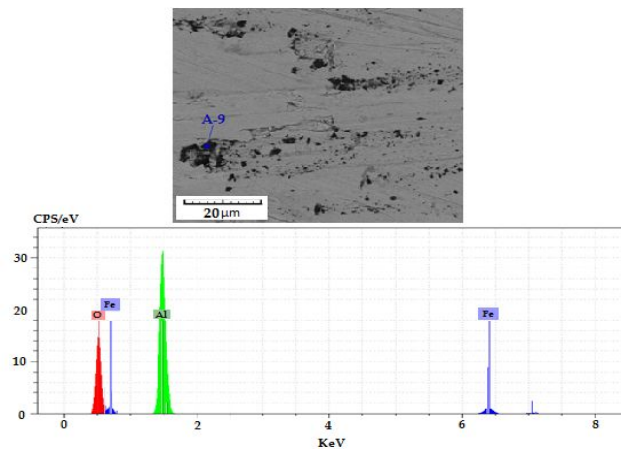


شکل ۴- تصویر به دست آمده از حالت الکترون‌های ثانویه و طیف عنصری آخال موجود در زمینه نمونه (۲-۱) (۲-۲)

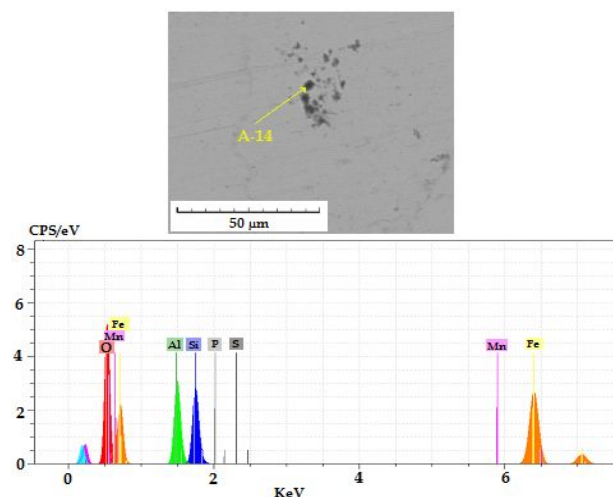
میزان بیشتری در مذاب تشکیل شود. با توجه به آن که خود اکسید منگنز نیز پایدارتر از اکسید آهن است، احتمال احیا اکسید آهن به وسیله آن وجود دارد. در آخال‌های موجود در اطراف حفره‌های این شمش، بیشتر آخال‌هایی از جنس اکسید آهن و اکسید منگنز دیده می‌شود (شکل (۳)). با توجه به آن که این فولاد کم کربن و ناآرام است، می‌توان حضور حفره‌های گازی حاوی  $\text{CO}_2$  را محتمل دانست.  $\text{CO}_2$  یک گاز اکسید کننده



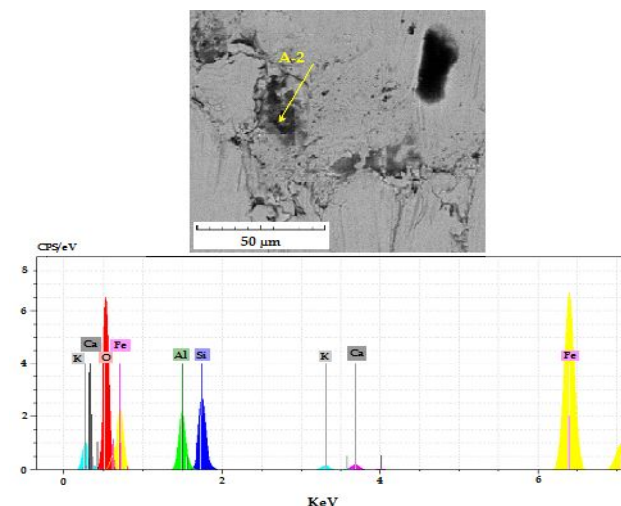
شکل ۷- طیف عنصری و تصویر به دست آمده از حالت الکترون‌های برگشتی آخال در نمونه (۶-۲) (۶-۳)



شکل ۵- تصویر به دست آمده از حالت الکترون‌های ثانویه و طیف عنصری آخال در زمینه نمونه (۴-۱) (۴-۲).



شکل ۸- تصویر به دست آمده از حالت الکترون‌های ثانویه و طیف عنصری آخال در نمونه (۶-۲) (۶-۳)



شکل ۶- طیف عنصری و تصویر به دست آمده از حالت الکترون‌های برگشتی آخال در نمونه (۴-۲) (۴-۳)

۶ متر بر دقیقه، بیشتر آخال‌هایی به چشم می‌خورد که ترکیبی از گونه‌های مختلف اکسیدی هستند (شکل‌های (۸) و (۹)). با این تفاوت که در این آخال‌ها، میزان اکسیدهای منگنز و سیلیسیم به‌طور چشم‌گیری کاهش یافته است. نکته جالب توجه، وجود یک پیک مربوط به گوگرد در طیف عنصری برخی از آخال‌ها می‌باشد. احتمال آن که این پیک مربوط به ترکیب  $MnS$  باشد بسیار زیاد است. زیرا با افزایش آلومینیم در مذاب، اکسید منگنز احیا شده و منگنز در نواحی اطراف آخال از غلظت بالایی

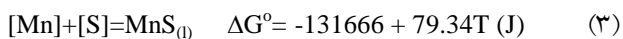
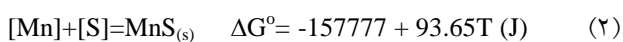
زمینه یافت می‌شوند که نمونه‌ای از آنها نشان داده شده است (شکل (۶)).

در بررسی آخال‌های اطراف حفره‌ها دیده می‌شود که این آخال ترکیبی از اکسیدهای آهن، سیلیسیم و آلومینیم هستند. به همین دلیل می‌توان ادعا کرد که در اطراف حفره‌ها، منگنز در آخال‌ها دیده نمی‌شود. بنابراین آلومینیم توانسته است در این سرعت تزریق، اکسید منگنز را به مقدار زیادی احیا نماید. به‌طور کلی در نمونه آلومینیم‌دهی شده با سرعت تزریق



ابتدا پتانسیل شیمیایی اکسیژن بالاست، بنابراین هم‌زمان با آلومینیم، سیلیسیم و مقداری از منگنز اکسید خواهند شد. اما زمانی که پتانسیل شیمیایی اکسیژن پایین تر می‌آید اکسید منگنز و سیلیس احیا می‌شوند. ضمن این که کاهش دما نیز به احیای این اکسیدها کمک می‌کند. بنابراین می‌توان ادعا کرد که مقدار زیادی از منگنز احیا شده به صورت سولفیدی در نمونه‌ها وجود دارد.

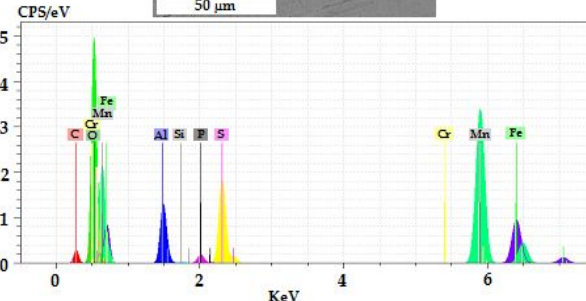
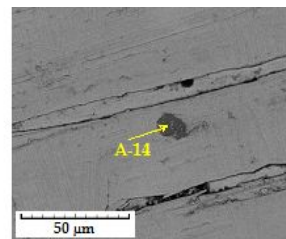
به طور کلی میزان منگنز این فولاد بالا است، بنابراین منگنز در صورت فقدان اکسیژن، با گوگرد در داخل مذاب واکنش می‌دهد. از طرف دیگر همان‌طور که در رابطه‌های (۲) و (۳) دیده می‌شود آنتالپی و آنتروپی واکنش تشکیل سولفید منگنز، چه در حالت مذاب و چه در حالت جامد، هر دو منفی است، بنابراین در حین انجماد، به دلیل منفی‌تر شدن انرژی آزاد استاندارد واکنش (به دلیل کاهش دمای مذاب)، منگنز و گوگرد واکنش داده، تولید سولفید منگنز می‌کنند [۹]. انرژی آزاد واکنش‌های فوق در زیر ارایه شده است [۱۰].



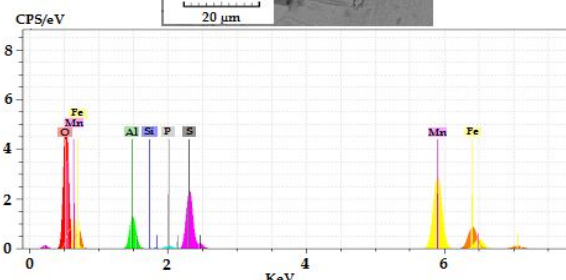
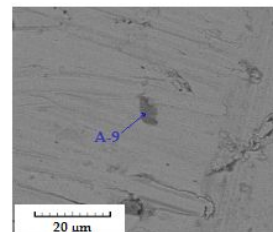
همان‌طور که در آنالیز شیمیایی آخال‌های موجود در نمونه آلومینیم‌دهی شده با سرعت تزریق ۸ متر بر دقیقه دیده می‌شود، این آخال‌ها نیز همانند آخال‌های موجود در نمونه قبلی هستند، با این تفاوت که میزان گوگرد در آنها بیشتر شده و سیلیسیم به میزان زیادی کاهش یافته است (شکل‌های (۹) و (۱۰)).

لازم به ذکر است که در اکثر آخال‌هایی که قله عنصر منگنز در طیف عنصری آنها مشاهده می‌شود، قله عنصر گوگرد نیز مشاهده می‌شود. این امر می‌تواند مؤید ادامه روند احیای اکسید منگنز و سیلیس توسط آلومینیم و تشکیل سولفید منگنز باشد.

۳-۴- نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی با استفاده از محاسبات ترمودینامیکی تحت شرایط نمونه‌برداری می‌توان پیروی پتانسیل شیمیایی اکسیژن محلول را نسبت به سرعت‌های مختلف تزریق آلومینیم مورد بررسی قرار داد.



شکل ۹- تصویر به دست آمده از حالت الکترون‌های ثانویه و طیف عنصری آخال در نمونه (۸-۱) (۸-۲)



شکل ۱۰- تصویر به دست آمده از حالت الکترون‌های ثانویه و طیف عنصری آخال در نمونه (۸-۱) (۸-۲)

برخوردار خواهد بود. به همین دلیل در صورتی که از نظر ترمودینامیکی امکان تشکیل آن وجود داشته باشد، می‌توان امکان تشکیل آن را نیز به دلیل دمای بالای مذاب و پتانسیل منگنز محتمل دانست.

آنچه مسلم است در همه آخال‌هایی که دارای گوگرد هستند، مقدار سیلیسیم ناچیز و مقدار منگنز بالا می‌باشد. بنابراین می‌توان ادعا کرد که منگنز در این آخال‌ها بیشتر به صورت سولفیدی وجود دارد. دلیل این ادعا این است که در



جدول ۳- ضرایب اکتیویته محاسبه شده برای اکسیژن، آلومینیم، سیلیسیم و منگنز در نمونه‌های مختلف

| نمونه ضریب اکتیویته | بدون تزریق آلومینیم | تزریق با سرعت ۲ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت ۴ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت ۶ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت ۸ متر بر دقیقه |
|---------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $f_O$               | ۰/۹۱۸               | ۰/۹۱۸                        | ۰/۹۳۲                        | ۰/۹۳۵                        | ۰/۹۳۲                        |
| $f_{Al}$            | ۰/۶۴۷               | ۰/۷۵۳                        | ۰/۷۸۶                        | ۰/۸۷۸                        | ۰/۸۹۴                        |
| $f_{Si}$            | ۱/۰۱۹               | ۱/۰۲۸                        | ۱/۰۲۴                        | ۱/۰۲۹                        | ۱/۰۳۱                        |
| $f_{Mn}$            | ۰/۹۸۴               | ۰/۹۸۴                        | ۰/۹۸۷                        | ۰/۹۸۸                        | ۰/۹۸۸                        |

جدول ۴- اکتیویته محاسبه شده برای اکسیژن، آلومینیم، سیلیسیم و منگنز در نمونه‌های مختلف

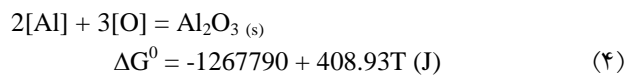
| نمونه اکتیویته | بدون تزریق آلومینیم | تزریق با سرعت ۲ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت ۴ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت ۶ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت ۸ متر بر دقیقه |
|----------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $h_O$          | ۰/۰۲۷               | ۰/۰۱۷۹۸۳                     | ۰/۰۱۵۴۶۷                     | ۰/۰۰۸۷۳۸                     | ۰/۰۰۷۶۴۱                     |
| $h_{Al}$       | $۵ \times 10^{-6}$  | $۹ \times 10^{-6}$           | $۱/۲ \times 10^{-5}$         | $۲/۷ \times 10^{-5}$         | $۳/۲ \times 10^{-5}$         |
| $h_{Si}$       | ۰/۰۰۴               | ۰/۰۰۵                        | ۰/۰۰۳                        | ۰/۰۰۴                        | ۰/۰۰۴                        |
| $h_{Mn}$       | ۰/۶۱۸               | ۰/۵۲۵                        | ۰/۵۳۷                        | ۰/۵۳۳                        | ۰/۵۲۶                        |

جدول (۱) برای همه عناصر به غیر از آلومینیم و اکسیژن استفاده شده است. مقادیر اکسیژن و آلومینیم حل شده در مذاب نیز در جدول (۲) نشان داده شده است.

با جای‌گذاری مقادیر عناصر موجود در مذاب می‌توان ضرایب اکتیویته اکسیژن و آلومینیم را در استاندارد یک درصد وزنی محاسبه کرد که نتایج به دست آمده در جدول (۳) ارائه شده است. با استفاده از ضرایب اکتیویته محاسبه شده در جدول (۳)، می‌توان مقادیر اکتیویته اکسیژن، آلومینیم، سیلیسیم و منگنز را در نمونه‌های مختلف محاسبه کرد. این مقادیر در جدول (۴) ارائه شده است.

بنابراین اکتیویته آلومینا، سیلیس و اکسید منگنز در سرعت‌های مختلف تزریق، قابل محاسبه خواهد بود که نتایج به دست آمده در جدول (۵) ارائه شده است. لازم به ذکر است که در محاسبه این مقادیر، از دماهای ارائه شده در جدول (۱)، استفاده شده است. با استفاده از محاسبات مربوط به اکتیویته اکسیدها، می‌توان میزان تغییرات اکسیژن بر حسب درصد وزنی عناصر اکسیژن‌زدا را رسم کرد. با رسم این منحنی‌ها می‌توان به قدرت اکسیژن‌زدایی عناصر مختلف پی‌برد. برای رسم این منحنی‌ها از رابطه‌های (۵)، (۶) و (۷) استفاده

به‌عنوان مثال برای محاسبه اکسیژن و آلومینیم حل شده در آهن مذاب به صورت زیر عمل می‌شود [۱۰].

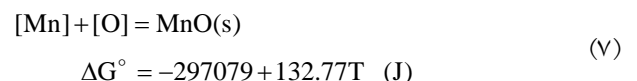
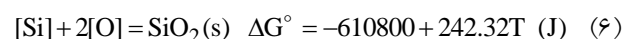


$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{Al_2O_3}}{h_{Al}^2 \times h_O^3}, \quad h_O = f_O \times Wt \% O$$

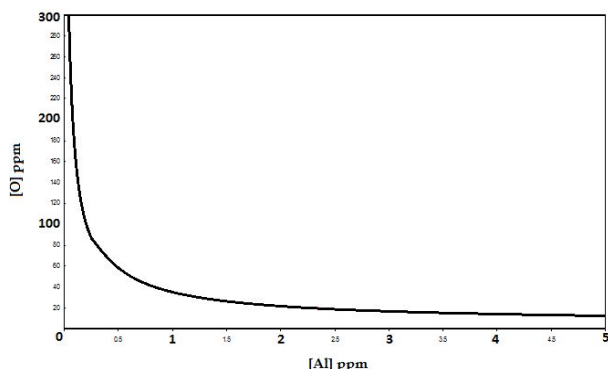
در رابطه (۴)،  $h_O$  نشان دهنده اکتیویته اکسیژن در استاندارد یک درصد وزنی است. برای پیدا کردن ضریب اکتیویته اکسیژن در این استاندارد ( $f_O$ ) به صورت زیر عمل می‌شود:

$$\log f_O = e_O^0 \cdot wt \% O + \sum_{j=1}^n [(e_O^j \cdot wt \% j + f_O^j (wt \% j)^2)] \quad (5)$$

در رابطه (۵)،  $e_O^j$  ضریب تأثیر درجه اول و  $f_O^j$  ضریب تأثیر درجه دوم عنصر  $j$  بر اکسیژن است [۳، ۵ و ۱۱]. رابطه‌های اصلی تشکیل سیلیس و اکسید منگنز در مذاب آهن در رابطه‌های (۶) و (۷) نشان داده شده است.



بدین ترتیب با آلومینیم، سیلیسیم و منگنز به جای اکسیژن در رابطه (۵)، می‌توان ضریب اکتیویته این عناصر را نیز محاسبه کرد. در محاسبات مربوط به اکتیویته، از مقادیر ارائه شده در



شکل ۱۱- تغییرات اکسیژن محلول در مذاب با تغییر مقدار آلومینیم. منحنی در حالت‌های بدون تزریق آلومینیم و تزریق آلومینیم با سرعت‌های ۲، ۴، ۶ و ۸ متر بر دقیقه، از روند تقریباً مشابه‌ای پیروی می‌کند.

جدول ۵- اکتیویته محاسبه شده برای اکسیدهای آلومینیم، سیلیسیم و منگنز در نمونه‌های مختلف

| نمونه اکتیویته اکسید | بدون تزریق آلومینیم | تزریق با سرعت ۲ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت ۴ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت ۶ متر بر دقیقه | تزریق با سرعت ۸ متر بر دقیقه |
|----------------------|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $a_{Al_2O_3}$        | ۰/۳۱۳               | ۰/۴۴۱                        | ۰/۵۰۳                        | ۰/۶۳۲                        | ۰/۶۴۹                        |
| $a_{SiO_2}$          | ۰/۲۲۸               | ۰/۱۶۷                        | ۰/۰۸۵                        | ۰/۰۲۹                        | ۰/۰۲۶                        |
| $a_{MnO}$            | ۰/۷۲۴               | ۰/۴۱۹                        | ۰/۳۵۶                        | ۰/۲۰۱                        | ۰/۱۷۵                        |

است.

شکل (۱۱)، میزان تغییرات غلظت اکسیژن برحسب آلومینیم حل شده در اکتیویته‌های مختلف آلومینا را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، آلومینیم قادر به کاهش مقدار اکسیژن تا کمتر از ۲۰ ppm است و این مساله تقریباً در کلیه سرعت‌های تزریق و به‌دنبال آن در اکتیویته‌های مختلف آلومینا صادق می‌باشد. بر اساس این شکل می‌توان دریافت که صرف‌نظر از مقدار اکتیویته آلومینا، اگر مقدار آلومینیم حل شده به ۵ ppm برسد، اکسیژن محلول در مذاب به کمتر از ۲۰ ppm خواهد رسید. یعنی با افزایش حداقل مقدار آلومینیم نیز می‌توان اکسیژن محلول را تا این مقدار کاهش داد. برای پی بردن به دلیل تغییرات اکتیویته آلومینا، در شکل (۱۲) میزان تغییرات اکسیژن حل شده برحسب سرعت تزریق آلومینیم و در شکل (۱۳- الف) میزان تغییرات اکتیویته آلومینا برحسب سرعت تزریق آلومینیم، با فرض کم بودن تغییرات دما (در حد ۴ درجه سانتی‌گراد)، رسم شده است. در شکل (۱۲)

شد. به‌عنوان مثال، بر اساس رابطه (۵) حاصل ضرب حلالیت آلومینیم و اکسیژن حل شده در دمای  $T = 1805 \text{ K}$ ، به‌صورت زیر به‌دست می‌آید.

$$h_{O^3} \cdot h_{Al}^2 = 4.7 \times 10^{-16} \times a_{Al_2O_3} \quad (8)$$

$$\Rightarrow [O]^3 \cdot [Al]^2 = 144963.9 \times a_{Al_2O_3}$$

به‌همین ترتیب محاسبات مربوط به اکتیویته سیلیسیم و اکسید منگنز بر حسب تابعی از غلظت عناصر تشکیل‌دهنده آنها انجام می‌شود. این رابطه‌ها به‌صورت زیر آمده است.

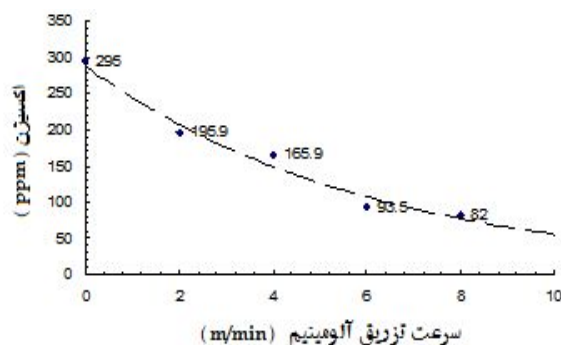
$$h_{O^2} \cdot h_{Si} = 9.58745 \times 10^{-6} \cdot a_{SiO_2} \quad (9)$$

$$\Rightarrow [O]^2 \cdot [Si] = 11157390.04 \times a_{SiO_2}$$

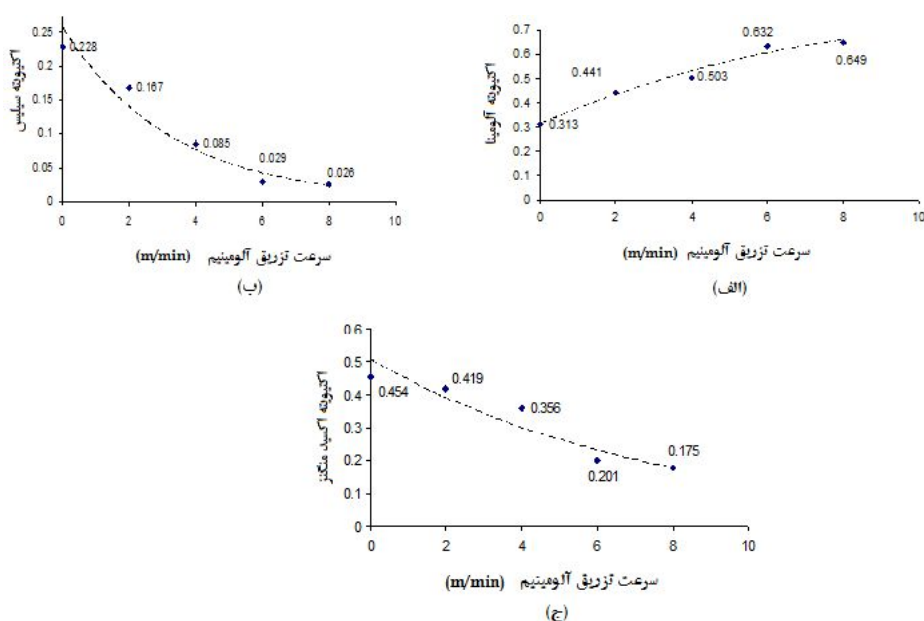
$$h_{O} \cdot h_{Mn} = 0.021781 \times a_{MnO} \quad (10)$$

$$\Rightarrow [O] \cdot [Mn] = 2410734 \times a_{MnO}$$

در رابطه‌های بالا میزان اکسیژن، سیلیسیم، منگنز و آلومینیم حل شده بر حسب ppm است. بدین ترتیب میزان اکسیژن حل شده بر حسب مقدار سیلیسیم، منگنز و آلومینیم محلول برای اکتیویته‌های مختلف سیلیسیم، اکسید منگنز و آلومینا ترسیم شده



شکل ۱۲- تغییر پتانسیل شیمیایی اکسیژن محلول در مذاب با تغییر سرعت تزریق آلومینیم

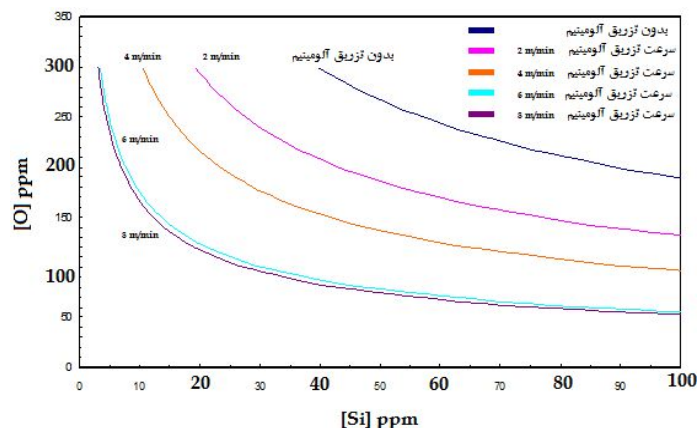


شکل ۱۳- تغییر اکتیویته اکسیدها بر حسب تزریق آلومینیم:

(الف) تغییر اکتیویته آلومینا، (ب) تغییر اکتیویته سیلیس و (ج) تغییر اکتیویته اکسید منگنز

بیشتر آن با اکسیژن حل شده می‌باشد. ولی باید توجه کرد که بر اساس نتایج ارایه شده در جدول (۲)، مقدار اکسیژن حل شده در ابتدای تزریق آلومینیم با سرعت ۲ متر بر دقیقه، به سرعت کاهش می‌یابد، ولی با افزایش سرعت تزریق، نرخ کاهش مقدار اکسیژن حل شده کم می‌شود. این مساله در شکل (۱۲) نشان داده شده است. این امر می‌تواند ناشی از آن باشد که در ابتدای افزودن آلومینیم، بخش عمده آلومینیم افزوده شده، صرف واکنش با اکسیژن حل شده و کاهش درصد آن می‌شود که مسلماً ناشی از بالا بودن درصد اکسیژن اولیه می‌باشد. با افزودن آلومینیم بیشتر، میزان کاهش اکسیژن کمتر می‌شود که این مساله

دیده می‌شود که سرعت کاهش اکسیژن محلول در ابتدا زیاد و سپس کم می‌شود. در شکل (۱۳- الف) دیده می‌شود که اکتیویته آلومینا با افزایش سرعت آلومینیم‌دهی افزایش می‌یابد. افزایش اکتیویته می‌تواند ناشی از افزایش تشکیل آلومینا در اثر افزودن آلومینیم و واکنش آن با اکسیژن محلول در مذاب باشد، که منجر به افزایش اکتیویته آلومینا می‌شود. تغییرات اکتیویته آلومینا، با توجه به تغییرات دمایی بسیار کم، نشان‌دهنده آن است که افزایش سرعت تزریق آلومینیم در افزایش اکتیویته آلومینا تأثیر داشته و باعث افزایش تشکیل آن می‌شود. این افزایش تشکیل نیز ناشی از افزایش آلومینیم حل شده و واکنش



شکل ۱۴- تغییر میزان اکسیژن محلول بر حسب سیلیسیم

آخال‌هایی به چشم می‌خورد که ترکیبی از انواع اکسیدها هستند (شکل (۶)) با این تفاوت که در این آخال‌ها، میزان اکسیدهای منگنز و سیلیسیم به‌طور چشمگیری کاهش یافته است. به‌همین دلیل با ادامه روند احیای اکسیدها توسط آلومینیم و تشکیل آلومینا، افزایش اکتیویته آلومینا امری بدیهی به‌نظر می‌رسد. همان‌طور که در آنالیز شیمیایی آخال‌های موجود در نمونه آلومینیم‌دهی شده با سرعت تزریق ۸ متر بر دقیقه دیده می‌شود، این آخال‌ها نیز همانند آخال‌های موجود در نمونه قبلی است، با این تفاوت که قله منگنز و سیلیسیم کوچک‌تر شده است (شکل (۷)). این امر را می‌تواند ناشی از افزایش احیای این اکسیدها توسط آلومینیم و در نتیجه افزایش اکتیویته آلومینا دانست.

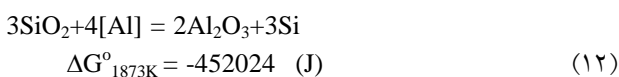
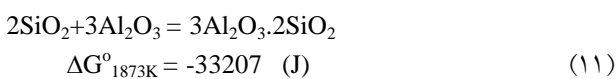
همان‌طور که گفته شد با افزایش سرعت تزریق آلومینیم، بخشی از آلومینیم افزوده شده صرف احیای سایر اکسیدها (سیلیس و اکسید منگنز) می‌شود. اگر این مساله درست باشد، اکتیویته این اکسیدها باید کاهش یابد. به‌همین دلیل همانند عنصر آلومینیم، ابتدا قدرت اکسیژن‌زدایی این عناصر مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۱۴) تغییر میزان اکسیژن محلول بر حسب سیلیسیم ارایه شده است. شکل (۱۴) نشان می‌دهد که با افزایش سیلیسیم تا حدود ۱۰۰ ppm (بیشترین مقدار سیلیسیم موجود در مذاب ۴۵ ppm است)، مقدار اکسیژن مذاب در کمترین مقدار اکتیویته اکسید آن نهایتاً به حدود ۵۰ ppm کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که قدرت اکسیژن‌زدایی سیلیسیم

می‌تواند ناشی از آن باشد که بخشی از آلومینیم افزوده شده به مذاب، صرف احیای سایر اکسیدهای موجود در مذاب می‌شود. نتایجی که از محاسبه اکتیویته آلومینا به‌دست آمده نیز مؤید همین مساله می‌باشد (شکل (۱۳- الف)). یعنی اکتیویته آلومینا از ابتدا تا انتهای تزریق آلومینیم در حال افزایش است، حال آن که با افزایش سرعت تزریق، نرخ افزایش اکتیویته آلومینا کاهش می‌یابد. این مساله به‌خوبی با نتایج حاصل از بررسی‌های SEM که در شکل‌های (۳) تا (۷) آمده است در هماهنگی است. با بررسی آنالیز شیمیایی آخال‌های موجود در نمونه بدون تزریق آلومینیم، مشخص می‌شود که بیشتر آخال‌های موجود در آن از نوع FeO با ترکیب (Fe,Mn)O هستند. آنالیز شیمیایی آخال‌های نمونه آلومینیم‌دهی شده با سرعت تزریق ۲ متر بر دقیقه، نشان می‌دهد که جنس آنها بیشتر از نوع  $FeO-Al_2O_3$  است. این امر نشان می‌دهد که با افزودن آلومینیم به مذاب، این عنصر با واکنش مستقیم با اکسیژن مذاب، باعث افزایش تشکیل اکسید آلومینیم و در نتیجه افزایش اکتیویته آن می‌شود.

در مورد نمونه آلومینیم‌دهی شده با سرعت ۴ متر بر دقیقه همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در آخال‌ها علاوه بر اکسید آهن و اکسید آلومینیم، مقداری سیلیسیم، منگنز و کلسیم نیز یافت می‌شود. یعنی با افزودن آلومینیم اکسیدهایی از قبیل اکسید منگنز، سیلیس و اکسید کلسیم تا حدی احیا می‌شوند که این امر خود باعث افزایش اکتیویته آلومینا می‌شود. در نمونه آلومینیم‌دهی شده با سرعت تزریق ۶ متر بر دقیقه، بیشتر

افزودن آلومینیم به مذاب، می توان به انجام دو فرایند اشاره کرد:  
 ۱- ابتدا آلومینیم افزوده شده به مذاب با اکسیژن حل شده در مذاب واکنش کرده، تشکیل آلومینا می دهد. سپس در اثر مخلوط شدن مذاب و تماس آلومینا با سیلیس، آخال مرکب یا اسپینل - آلومینا - سیلیس تشکیل می شود.

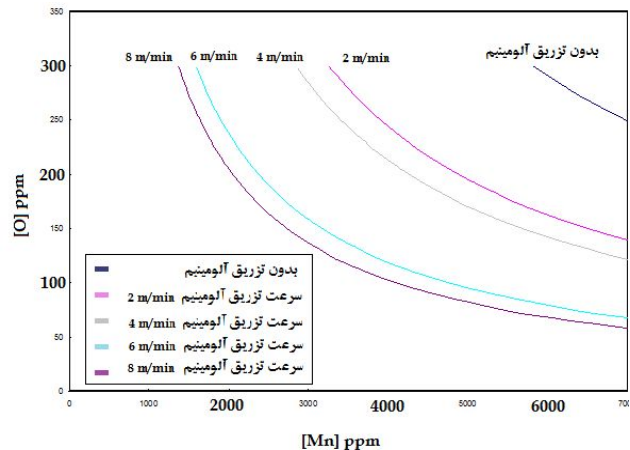
۲- آلومینیم افزوده شده به مذاب ابتدا با آخال های سیلیسی واکنش کرده، قسمتی از آن را احیا می کند (واکنش (۱۱)) و سپس بر اساس واکنش (۱۲) با سیلیس باقیمانده، آخال مرکب تشکیل می دهد [۱۳ و ۱۲]:



از آنجا که میل ترکیبی آلومینیم با اکسیژن خیلی بیشتر از سیلیسیم است، مورد دوم محتمل به نظر می رسد. چنین تفسیری را می توان در مورد احیا اکسید منگنز نیز بیان کرد، با این تفاوت که در مورد احیا اکسید منگنز احتمال تشکیل سولفید منگنز از واکنش منگنز احیا شده با گوگرد حل شده در مذاب آهن بیشتر است.

در شکل (۱۵) تغییر میزان اکسیژن محلول بر حسب منگنز ارایه شده است. این شکل نشان می دهد که با افزایش منگنز تا حدود ۷۰۰۰ ppm (حداکثر منگنز موجود در مذاب ۶۲۸۰ ppm است)، مقدار اکسیژن مذاب در کمترین مقدار اکتیویته اکسید منگنز نهایتاً به حدود ۶۰ ppm کاهش می یابد. این بدان معنی است که قدرت اکسیژن زدایی منگنز بسیار کمتر از آلومینیم و کمتر از سیلیسیم است. از دیگر سو می توان دریافت که با افزایش سرعت تزریق، اکتیویته اکسید منگنز نیز کاهش یافته است. این کاهش نیز می تواند به دو دلیل کاهش پتانسیل شیمیایی اکسیژن محلول در اثر افزایش آلومینیم و احیا اکسید منگنز توسط بخشی از آلومینیم افزوده شده باشد.

شکل (۱۳) تغییر اکتیویته اکسید منگنز بر حسب افزایش سرعت تزریق آلومینیم را نشان می دهد. همان طور که در این شکل دیده می شود اکتیویته اکسید منگنز نیز به تدریج کاهش

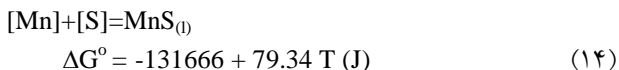


شکل ۱۵- تغییر میزان اکسیژن محلول بر حسب مقدار منگنز

بسیار کمتر از آلومینیم است. از دیگر سو می توان دریافت که با افزایش سرعت آلومینیم دهی، اکتیویته سیلیس نیز کاهش یافته است. همان طور که در قسمت قبل نیز گفته شد، کاهش اکتیویته سیلیس می تواند به دو دلیل صورت بگیرد که یکی کاهش پتانسیل شیمیایی اکسیژن محلول در اثر افزایش آلومینیم و دیگری احیا سیلیس توسط بخشی از آلومینیم افزوده شده است. شکل (۱۳- ب) تغییر اکتیویته سیلیس بر حسب افزایش سرعت تزریق آلومینیم را نشان می دهد. همان طور که در این شکل دیده می شود اکتیویته سیلیس به تدریج کاهش می یابد و در سرعت های بالای تزریق آلومینیم، تقریباً ثابت می شود. این مساله کاملاً مطابق با شکل (۱۲) می باشد.

همان طور که در شکل (۱۲) نشان داده شد، در سرعت های بالای تزریق آلومینیم، نرخ کاهش اکسیژن بسیار کم بود. البته میزان تغییر اکتیویته سیلیس بسیار بیشتر از تغییر میزان اکسیژن می باشد. در شکل های (۳) تا (۷) نیز دیده می شود که با افزایش سرعت آلومینیم دهی، از میزان آخال های سیلیسی کاسته شده و همچنین در این نوع آخال ها قله عنصر آلومینیم با افزایش سرعت تزریق افزایش می یابد. به همین دلیل بدیهی است که با کاهش میزان تشکیل سیلیس به دلیل کاهش میزان اکسیژن حل شده و از طرف دیگر احیای بخشی از سیلیس توسط آلومینیم، اکتیویته سیلیس با افزایش سرعت تزریق کاهش یابد. در مورد احیا سیلیس توسط آلومینیم در اولین مرحله

بالایی برخوردار خواهد بود. بنابراین منگنز در صورت فقدان اکسیژن، به صورت زیر با گوگرد در داخل مذاب واکنش می دهد [۹].

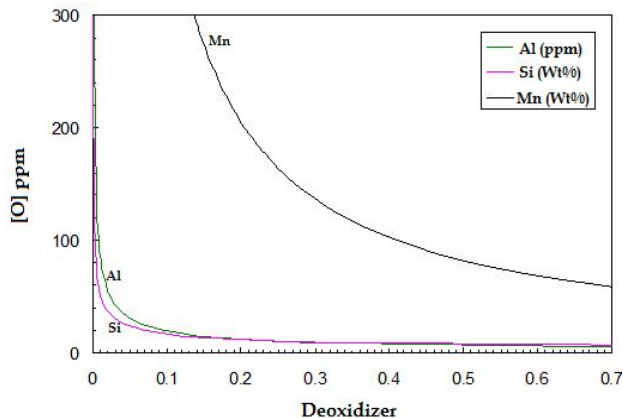


در رابطه های شماره (۱۳) و (۱۴) دیده می شود که در دمای ریخته گری و پس از انجماد کامل فولاد از نظر ترمودینامیکی امکان تشکیل سولفید منگنز در فاز جامد و مذاب وجود دارد. این مطلب در بررسی های میکروسکوپ الکترونی آخال های موجود در زمینه نمونه های آلومینیم دهی شده با سرعت تزریق ۶ و ۸ متر بر دقیقه دیده می شود.

در شکل (۱۶) مقایسه ای بین قدرت اکسیژن زدایی سه عنصر آلومینیم، سیلیسیم و منگنز انجام شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، تأثیر آلومینیم در اکسیژن زدایی، حتی در مقادیر بسیار کم، بیشتر از دو عنصر دیگر بوده و به همین دلیل احتمال احیا اکسید این دو عنصر توسط آلومینیم زیاد است.

### نتیجه گیری

- ۱- با افزودن آلومینیم، اکتیویته آلومینا افزایش و اکتیویته سیلیس و اکسید منگنز کاهش می یابد.
- ۲- آلومینیم حتی در سرعت تزریق پایین (۲ متر بر دقیقه) می تواند میزان اکسیژن محلول در مذاب را تا زیر ۵ ppm کاهش دهد.
- ۳- بخشی از آلومینیم ابتدا صرف واکنش اکسیژن زدایی شده و بقیه آن صرف احیا اکسیدهای موجود در فولاد می شود.
- ۴- آخال های موجود در زمینه شمش های آلومینیم دهی شده با سرعت ۲، ۴، ۶ و ۸ متر بر دقیقه به ترتیب از نوع  $\text{MnS-Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  یا  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{MnS-Al}_2\text{O}_3$  یا  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  با قله کوچک تری از Si و Mn،



شکل ۱۶- مقایسه قدرت اکسیژن زدایی سه عنصر آلومینیم، سیلیسیم و منگنز

می یابد. این مساله نیز دقیقاً هماهنگ با کاهش میزان اکسیژن حل شده و هم چنین کاهش اکتیویته سیلیس می باشد. همان طور که در شکل (۱۲) نیز نشان داده شد، در سرعت های بالای تزریق آلومینیم، نرخ کاهش اکسیژن بسیار کم بود، ولی میزان تغییر اکتیویته اکسید منگنز بسیار بیشتر از تغییر میزان اکسیژن است.

مساله احیا سیلیس و اکسید منگنز توسط بخشی از آلومینیم افزوده شده در بررسی های انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی به خوبی نشان داده شده است.

همان طور که گفته شد نمونه آلومینیم دهی نشده بیشتر دارای آخال هایی از جنس اکسید آهن و اکسید منگنز بود. با افزایش نرخ آلومینیم دهی تا ۴ متر بر دقیقه (شکل های (۴) و (۵))، در آخال های دارای اکسید منگنز قله عنصر آلومینیم نیز دیده می شود که این امر ناشی از احیای بخشی از اکسید منگنز توسط آلومینیم و در نتیجه کاهش اکتیویته آن است. در سرعت های بالاتر تزریق نیز این امر مشاهده می شود و محاسبات ترمودینامیکی نیز گواهی بر این مطلب است (شکل (۸)).

در نمونه آلومینیم دهی شده با سرعت تزریق ۶ متر بر دقیقه قله مربوط به گوگرد در طیف عنصری برخی از آخال ها دیده می شود. احتمال آن که این پیک مربوط به ترکیب MnS باشد بسیار زیاد است. زیرا با افزایش آلومینیم در مذاب، اکسید منگنز احیا شده و منگنز در نواحی اطراف آخال از غلظت

از بالا بودن پتانسیل شیمیایی اکسیژن و مقدار منگنز موجود در فولاد نسبت به سیلیسیم و آلومینیم است. ۶- با تزریق مفتول آلومینیم به میزان ۲ تا ۴ متر بر دقیقه، درحالی که آنالیز شیمیایی مذاب تغییر نکرده و خطر گرفتگی مجرای خروجی نیز وجود ندارد، می توان شمش هایی با کیفیت مناسب تولید کرد.

MnS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> یا SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در غلظت های بیشتر آلومینیم می باشد. بنابراین می توان گفت که احیا اکسیدهای موجود در فولاد از سرعت تزریق ۴ متر بر دقیقه آغاز شده است. ۵- بیشتر آخال های موجود در نمونه آلومینیم دهی نشده، آخال های نوع FeO با ترکیب (Fe,Mn)O می باشند که ناشی

## واژه نامه

1. ladle furnace

## مراجع

1. Kudrin V., *Steel Making*, pp. 101-105 Mir Publishers, Moscow, 1981.
2. Ghosh A., *Principles of Secondary Processing and Casting of Liquid Steel*, pp. 134-138, Oxford & IBH Publishing Co. Pvt. Ltd, India, 1990.
3. Larsen G.G., "The Role and Use of Aluminum in Steel Production", *Ferroalloys and other Additives to Liquid Iron and Steel, ASTM-STP-739*, American Society for Testing and Materials, pp.151-156, 1981.
4. Turkdogan E.T., "Deoxidation of Steel", *ISIJ International*, pp. 21-36, 1972.
5. Nicholson A. and Gladman T., "Non-Metallic Inclusions and Developments in Secondary Steelmaking", *Ironmaking and steelmaking*, Vol. 13, No. 2, pp. 53-69, 1986.
6. Van Valack L.H., "Oxide Inclusions in Steel: Part D (A. Gittins: Effect of Oxygen on Hot Workability of Steel)", *International Metals Reviews*, Vol. 22, pp. 187-228, 1977.
7. Thomson T.R. and Brownrig A., "The Effect of Inclusions on Cold Formability", *Metals Forum*, Vol. 2, No. 2, pp. 118-125, 1979.
8. Ohta H. and Suito H., "Activities in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags and Deoxidation Equilibria of Si and Al", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 27B, pp. 943-950, 1996.
9. Elliott J.F., *Physical Chemistry of High Temperature Reactions*, Iron and Steel Society, pp. 265-290, 1985.
10. Gaskell D.R., *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, 2<sup>nd</sup> Ed., Mc Graw-Hill, Washington, New York, pp.291-310, 1981.
۱۱. پاینده ی، "پیش بینی تشکیل آخال های اکسیدی با استفاده از آنالیز اکسیژن در فولاد مذاب"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۱.
12. Grigoryan V., Belyanchikov L. and Stomakhin A., *Theoretical Principles of Electric Steel Making*, Mir Publishers, Moscow, pp. 50-146, 1979.
13. DIN standards, "Microscopic Examination of Special Steels Using Standard Diagrams to Assess the Content of Non-Metallic Inclusion", DIN-50602, 1985.