

Použití matematicko-statistických metod k posouzení rovnovážných obsahů titanu ve vysokochromové tavenině

Use of Mathematical and Statistical Methods for Assessment of Equilibrium Titanium Contents in the High-Chromium Melt

Ing. Jaromír Kaleta¹; Ing. Tomáš Huczala, Ph.D.¹; prof. Ing. Karel Michalek, CSc.²; Ing. Jan Morávka, Ph.D.³

¹ TŘINECKÉ ŽELEZÁRNY, a. s., Technologie a výzkum, Průmyslová 1000, Staré Město, 739 61 Třinec, Česká republika

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra metalurgie a slévárenství, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

³ MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o, Pohraniční 693/31, 703 00 Ostrava-Vítkovice, Česká republika

Cílem příspěvku je nalezení a definování faktorů, umožňujících snížení obsahu titanu ve vysokochromové tavenině s obsahem Cr 24-32 hm. %, C 2,4-3,2 hm. %, Ti max. 0,003 hm. %. Tato tavenina se používá jako tekutá legující přísada ložiskových ocelí vyráběných v kyslíkových konvertorech. Během výroby této vysoko-chromové taveniny na elektrické obloukové peci je souběžně s oxidací titanu oxidován i chrom. Během redukce oxidu chromu ze strusky může dojít ke zpětné redukci oxidu titanu. V práci bylo použito matematicko-statistických metod k posouzení rovnovážných obsahů Ti ve vysokochromové tavenině a analyzována možnost použití wollastonitu k úpravě strusky. K nalezení vlivných proměnných bylo použito regresní analýzy a testy středních hodnot pomocí analýzy rozptylu (parametrická i neparametrická varianta) ANOVA (Analysis of Variance). Analyzovaný příznivý vliv wollastonitu k ředění strusky lze vysvětlit nalezenou termodynamickou rovnováhou mezi obsahy Ti a Si v kovu a TiO_2 a SiO_2 ve strusce.

Klíčová slova: titan; chrom; regresní analýza; ANOVA; wollastonit

Titanium (together with nitrogen) forms during solidification titanium carbon-nitrides. In bearing steel these inclusions act as stress concentrators. Presence of these inclusions can cause violation of bearing material consistency. In Třinecké Železářny, a.s. the melt with high content of chromium produced at EAF is used as alloying addition. The aim of the experiment was to find the influencing factors, allowing reduction of titanium content in high-chromium melt with the content of Cr = 24-32 %, C = 2.4-3.2 %, $Ti_{max}=0.003$ %. During production of this high-chromium melt in EAF chromium oxidizes simultaneously with titanium oxidation. During reduction of chromium oxide from slag, a reverse reduction of titanium oxide can take place. Present work first deals with theoretical analysis of conditions of titanium equilibrium in the system Fe-Cr-Ti-O. Calculations of thermodynamic equilibrium during production of melt are difficult. The present works were uses mathematical statistical methods for assessment of balance of Ti contents in high-chromium melt and analyses the possibility of use of wollastonite for slag adjustment. We used regression analysis and tests of average values, using dispersion analysis (parametric and non-parametric variant) ANOVA for finding the influencing variables. We used for testing statistical system Statgraphics Centurion. Influencing variables were tested on the relevance level $\alpha = 0.05$. Statistically significant influence of TiO_2 and Al_2O_3 content in slag and aluminium in metal was confirmed. Ratio of SiO_2 and TiO_2 content in slag and ratio of aluminium and titanium in metal was found as the most important factor. Significant influence of temperature in given range of temperatures was not statistically confirmed. A significant influence of wollastonite, as replacement of fluorite was statistically proved. Analysed positive influence of wollastonite for slag dilution can be explained by the determined thermo-dynamic balance between Ti and Si in metal, and TiO_2 and SiO_2 in slag. Wollastonite can be used as replacement of fluorite.

Key words: titanium; chromium; regression Analysis; ANOVA; wollastonite

K výrobě ložiskových ocelí na kyslíkové konvertorové ocelárně (KKO) v Třineckých železárnách, a.s. (TŽ) je využito legování kovu tekutou legující přísadou vyráběnou v elektrické obloukové peci (EOP). Tato technologie umožňuje snížení potřebné doby ohřevu kovu v pánvové peci. Ložiskové oceli vyžadují nízký obsah

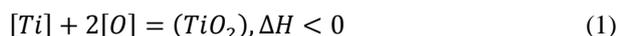
titanu pro zamezení tvorby nitridů či karbonitridů titanu ve formě ostrohranných vměstků a dalších částic, které působí jako koncentrátoři napětí a mohou způsobit vnitřní trhliny a porušení soudržnosti materiálu. Proto je vyžadován i nízký obsah Ti v tekuté legující přísadě, kterou je vysokochromová tavenina.

Tato tavenina je v současnosti vyráběna v širším spektru chemického složení (podle potřeby vyráběné jakosti ložiskové oceli na KKO) s obsahy C = 2,7 – 3,4 hm. %, Cr = 24 – 32 hm. % a Ti < 0,003 hm. %.

Příspěvek je zaměřen na nalezení a definování faktorů ovlivňujících technologii výroby vysokochromové taveniny pomocí matematicko-statistických metod. Cílem práce je dosažení nízkého obsahu Ti v kovu při nízkém propalu chromu a snížení potřeby nebo zcela vyloučení kazivce (CaF₂) z procesu výroby.

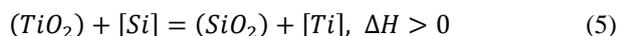
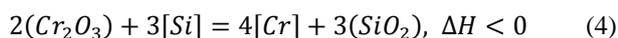
1. Termodynamické podmínky rovnováhy systému Fe-Cr-Ti-O

Nízká teplota a vysoká aktivita kyslíku ve vysokochromové tavenině jsou důležité podmínky pro oxidaci titanu dle rov. (1–3), jejichž slučovací teplo ΔH je záporné (exotermická reakce). Současně však dochází k nežádoucí oxidaci chromu. V rovnicích je použita běžná konvence: v hranatých závorkách je uvedena složka v kovu; v kulatých složka ve strusce.



V systému Fe-Cr-Ti-O je při nízkých obsazích Ti uvažován vznik komplexu Cr₂O₃·Ti₃O₅. Ve struskách je pak Ti přítomen jako oxid ve spinelu chromu nebo se předpokládá jeho oxidace na TiO₂. Obecně lze předpokládat, že aktivita kyselého oxidu ve strusce je snižována přítomností silně bazického oxidu vápenatého (CaO).

Redukci jednoduchých oxidů chromu a titanu ze strusky pomocí křemíku lze popsat rov. (4 a 5):



Reakce podle rov. (4) je exotermická, proto probíhá úplněji za nižších teplot. V praktických podmínkách vyžaduje dostatečně tekutou strusku [1]. Protože spinely chromu mají vysokou teplotu tavení, je vyžadována vyšší teplota v pecním prostoru pro zajištění nízké viskozity strusky.

Rovnovážnou konstantu rov. (5) lze vyjádřit jako poměr aktivit (a_i) produktů k aktivitám reaktantů, umocněných na jejich stechiometrické koeficienty (v daném případě jednotkové). Symbol i označuje složku taveniny. Běžně je pak aktivita složek v kovu vyjádřena [2] pomocí standardního stavu tenze páry nad jednocentním roztokem složky v železe a koncentrace složek je uvedena v hmotnostních procentech [hm. % i].

Aktivita složek ve strusce je uváděna ve smyslu Raoultova zákona (standardní stav – tenze páry nad čistou složkou) a koncentrace je uváděna pomocí molových zlomků X_i . V případě uvádění koncentrací v hmotnost-

ních procentech je odchylka od standardního stavu vyjádřena aktivitním koeficientem f_i . Při vyjádření koncentrací v molových zlomcích je použito označení aktivitních koeficientů γ_i .

$$K_{Ti,Si} = \frac{a_{SiO_2} \cdot a_{Ti}}{a_{TiO_2} \cdot a_{Si}} = \frac{X_{SiO_2} \cdot \gamma_{SiO_2} \cdot [Ti] \cdot f_{Ti}}{X_{TiO_2} \cdot \gamma_{TiO_2} \cdot [Si] \cdot f_{Si}} \quad (6)$$

Rovnováha Si-Ti v kovu je podle rov. (6) dána chemickým složením kovu a strusky a rovnovážnou konstantou, která je funkcí teploty. Redukce TiO₂ křemíkem podle rov. (5) je endotermická reakce, probíhá tedy úplněji za vyšších teplot. Snížení obsahu Ti je umožněno vysokým obsahem Cr, který zvyšuje aktivitu Ti v lázni, přičemž uhlík jeho aktivitu naopak snižuje. Vysoké obsahy Cr a C neumožňují přesnější výpočty aktivity Ti v kovové lázni, pro které je potřebná znalost interakčních koeficientů vyšších řádů [3].

Rov. (6) lze převést na lineární tvar logaritmováním (viz rov. (7)). Rovnici lze dále rozložit na rozdíly logaritmů.

$$\ln \left(\frac{[Si]}{[Ti]} \right) = \ln \left(\frac{X_{SiO_2}}{X_{TiO_2}} \right) + \ln \left(\frac{f_{Ti}}{f_{Si}} \right) + \ln \left(\frac{\gamma_{SiO_2}}{\gamma_{TiO_2}} \right) - \ln K_{Ti,Si} \quad (7)$$

V metalurgické praxi se složení strusek uvádí v hmotnostních procentech. Pak pro rov. (7), lze použít úpravu vyjádřenou v rov. (8) vydělením hmotnostních procent molární hmotností M_i .

$$\frac{X_{SiO_2}}{X_{TiO_2}} = \frac{(\%SiO_2)/M_{SiO_2}}{(\%TiO_2)/M_{TiO_2}} = \frac{(\%SiO_2)}{(\%TiO_2)} \cdot konst. \quad (8)$$

Tento vztah platí jen pro výše uvedené předpoklady, že se Ti ve strusce během výroby vysokochromové taveniny oxiduje na TiO₂ a zpětně ze strusky je redukován křemíkem, a to z důvodu jednotkových stechiometrických koeficientů v rov. (5). Obecně tedy platí, že molární poměr složek je přímo úměrný hmotnostnímu poměru.

Uvažujeme-li, že v rozmezí teplot ocelářských technologií je reakční teplo ΔH i reakční entropie ΔS konstantní, lze teplotní závislost rovnovážné konstanty reakce vyjádřit [2] pomocí obecné rov. (9). Rovnice vychází z van't Hoffovy reakční izotermie vyjadřující teplotní závislost standardní Gibbsovy energie (volné entalpie) ΔG° .

$$\ln K_{Ti,Si} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = \frac{-A}{T} + B, \quad (9)$$

kde A, B jsou konstanty, T je termodynamická teplota.

Odlogaritmováním rov. (9) lze získat exponenciální vztah dle rov. (10). Tento vztah je analogií Arrheniovy rovnice rychlosti chemické reakce v závislosti na teplotě. Obdobným vztahem lze vyjádřit i další fyzikální a chemické děje závislé na teplotě, jako jsou rovnice difuzivity či dynamické viskozity. Exponenciální tvar rovnic vychází ze statistické fyziky, která pro závislost různých veličin na teplotě vychází z tzv. Maxwell-Boltzmannova rozdělení.

$$K_{Ti, Si} = B_0 \cdot \exp\left(\frac{-A}{T}\right) \quad (10)$$

Z důvodu silně viskózních strusek s vysokými obsahy oxidů chrómu ve formě spinelu bývá k ředění strusky používán kazivec. Jeho použití má negativní vliv na environmentální podmínky výroby. V současnosti je často pozornost zaměřena na bazicitu strusky, která má vliv na množství pevných částic [3]. Při výrobě nerezavějících ocelí v EOP bývá doporučována bazicita v rozsahu hodnot cca 1,3 až 1,7 jako poměr oxidů (CaO + MgO)/SiO₂.

Někteří autoři odkazují i na nižší hodnoty, které ale mohou mít značný korozivní vliv na zásaditou vyzdívku agregátu. Naopak vyšší hodnoty bazicity, které jsou optimální z hlediska laboratorních experimentů, narážejí na technologické a ekonomické hranice [1] v provozních podmínkách výroby tavenin s vysokým obsahem chrómu na EOP.

2. Metody analýzy experimentálních dat

Sběr dat z tavení vysokochromové taveniny na EOP probíhal ve třech fázích výroby:

- Odběr vzorků kovu a strusky po natavení (vzorek 1). U části taveb proběhlo stažení strusky.
- Odběr vzorků kovu po oxidaci plynným kyslíkem (vzorek 2).
- Odběr vzorků kovu a strusky po úpravě viskózních strusek pomocí malého množství Al krupice, ferrosilicia (FeSi) a koksu.

Podle potřeby bylo přidáno pálené vápno, kazivec (CaF₂), respektive wollastonit (CaSiO₃). Zároveň byla změřena teplota lázně a aktivita kyslíku. Získaná experimentální data byla zpracována ve statistickém softwaru Statgraphics Centurion XV a XVI (SGC).

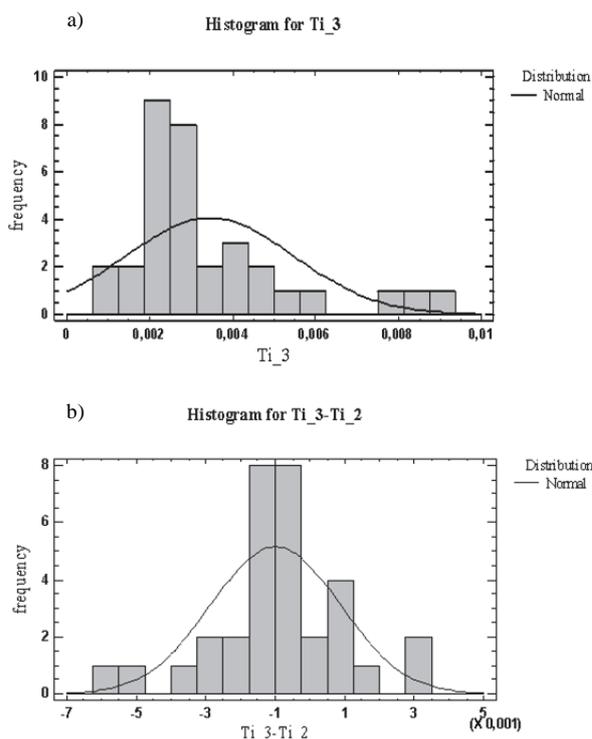
Jako první byly v rámci popisné statistiky vypracovány základní momentové a kvantilové charakteristiky získaných dat.

Na obr. 1a je formou histogramu znázorněno rozdělení proměnné Ti₃, tj. obsah Ti v závěru tavby a rozdíl obsahu Ti po oxidaci a v závěru tavby (Ti₃-Ti₂). Proměnná Ti₃ vykazuje zešikmení křivky (posunutí maxima) doprava. Rozdíl obsahu Ti (Ti₃-Ti₂) mezi odběry po oxidaci a v závěru tavby má symetrické rozdělení. Vysoké hodnoty kolem středu grafu vypovídají o vyšší hodnotě špičatosti křivky proti normálnímu rozdělení.

V rámci regresní analýzy byly hledány ovlivňující kvantitativní proměnné (regresory) linearizované rov. (6). Tato rovnice je obecně funkcí:

- složení oceli,
- složení strusky,
- rovnovážné konstanty (funkce teploty).

Významnost regresních koeficientů byla posuzována pomocí testu nulové hypotézy, zda odhadovaný regresní parametr je roven nule (T-test). Významnost modelu jako celku pak byla posuzována pomocí F-testu [4]. Pro testování byla zvolena hladina významnosti $\alpha = 0,05$. Vypovídací schopnost modelu byla posuzována pomocí procenta objasněné variability, tj. druhé mocniny indexu korelace, označovaného jako R², tzv. regresní rabat nebo také index determinace. Pro vícenásobný model byly provedeny testy normality reziduí a test autokorelace pomocí Durbinova-Watsonova testu.



Obr. 1 Histogram obsahu Ti₃ (a) a jeho změny $\Delta Ti = (Ti_3)-(Ti_2)$ (b)

Fig. 1 Frequency diagram for Ti₃ content (a) and its change $\Delta Ti = (Ti_3)-(Ti_2)$ (b)

Pro posouzení vlivu kvalitativních (kategoriálních) proměnných byly použity testy středních hodnot pomocí jednofaktorové (1f) analýzy rozptylu ANOVA (Analysis of Variance), a to základní Fischerův test v případě splnění předpokladu normality dat. Dále byla použita 2f ANOVA pro dva faktory, a to pro stažení strusky (STAZENI_1) a přidavek wollastonitu (WOLL). Jako neparametrické testy byly použity Kruskalův-Wallisův test (při splnění homoskedasticity) a Moodův mediánový test (při heteroskedasticitě). K testování předpokladu homogenity dat (shodě rozptylů) byl použit Levenův test. Pro testování byla opět zvolena hladina významnosti $\alpha = 0,05$ a informativně i hladina významnosti $\alpha = 0,1$. V takovém případě je hodnota uvedena v závorce.

Regresní analýza

Jako první byla provedena párová regrese pro regresand (závislou proměnnou) $\ln(\text{Ti}_3)$, tedy obsah Ti v závěru tavby. Metodou nejmenších čtverců (MNC) byly hodnoceny vlivné regresory (vysvětlující proměnné). Výsledek párové regrese je uveden v tab. 1.

Tab. 1 Nejvlivnější regresory párové regrese pro regresand $\ln(\text{Ti}_3)$
Tab. 1 Results of statistical analysis for $\ln(\text{Si}_3/\text{Ti}_3)$

Regresor	Vliv	R ²	p	Poznámka
$\ln(\text{TiO}_2_3)$	(+)	36,7	<0,001	nejvýznamnější
$\ln(\text{aO}_3)$	(-)	9,8	0,081	vyšší hladina význ.
$\ln(\text{Al}_3)$	(+)	14,3	0,030	
Al_2O_3_3	(+)	23,2	0,005	normalita dat
$\ln(\text{Si}_3)$	Ne	1,9	0,446	nemá vliv
$\ln(\text{SiO}_2_3)$	Ne	5,4	0,201	nemá vliv

Z výsledku T-testu nelze zamítnout nulovou hypotézu regresních koeficientů na testované hladině významnosti u proměnných $\ln(\text{aO})$, $\ln(\text{Si}_3)$ a $\ln(\text{SiO}_2)$. Vlivné regresory ($p = p\text{-hodnota} < 0,05$) byly použity pro vícenásobný model. Variabilita regresandu $\ln(\text{Ti}_3)$ s danými regresory byla objasněna pouze z 51 %, přičemž jako významné byly na testované hladině významnosti nalezeny regresory $\ln(\text{TiO}_2_3)$ a $\ln(\text{Al}_3)$.

V souladu s rov. (7) byl při dalším statistickém hodnocení dat z provozních taveb uvažován i regresand ve formě podílu obsahů Si/Ti v oceli. Nejvýznamnější vztahy párové regrese jsou pro regresand $\ln(\text{Si}_3/\text{Ti}_3)$. Z tab. 2 je zřejmé, že nejvyšší spolehlivosti testu dle p-hodnoty je dosaženo pro regresor $\ln(\text{SiO}_2_3/\text{TiO}_2_3)$.

Tab. 2 Nejvlivnější regresory párové regrese pro regresand $\ln(\text{Si}_3/\text{Ti}_3)$

Tab. 2 Result of statistical analysis for $\ln(\text{Si}_3/\text{Ti}_3)$

Regresor	Vliv	R ²	p	Poznámka
$\ln(\text{Si}_1/\text{Ti}_1)$	(+)	17,7	0,017	
Al_2O_3_3	(-)	24,2	0,004	normalita dat
$\ln(\text{Al}_3)$	(-)	12,1	0,048	
$\ln(\text{SiO}_2_3/\text{TiO}_2_3)$	(+)	60,0	<0,001	nejvýznamn.
$1/(\text{T}_3+273)$	NE	3,12	0,334	rovnice (9)

Pro regresor vyjadřující vliv teploty podle rov. (9), jako funkce rovnovážné konstanty, nelze na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ zamítnout nulovou hypotézu regresního koeficientu. Na základě nalezených vlivných regresorů byl vytvořen model vícenásobné regrese. Výsledky vícenásobné regresní analýzy prokázaly významnost regresandu $\ln(\text{Si}_3/\text{Ti}_3)$. Pro daný model dosáhla p-hodnota F-testu $p < 0,0001$ a nejlepší hodnoty Durbinovy-Watsonovy statistiky (1,82).

U výsledného modelu je p-hodnota T-statistiky konstanty nevýznamná a lze ji z modelu vypustit. Pro oba modely byly provedeny testy na normalitu reziduí s výsledkem nezamítnutí nulové hypotézy o shodě

s normálním rozdělením se spolehlivosti větší než 95 %. Regresní závislost rovnováhy Si-Ti v závěru tavby pro nejvýznamnější model uvádí následující rov. (11), v níž byl časový popis proměnných pro jednotnost indexů vynechán:

$$\ln \frac{[\% \text{Si}]}{[\% \text{Ti}]} = 1,03 \cdot \ln \left(\frac{(\% \text{SiO}_2)}{(\% \text{TiO}_2)} \right) - 0,144 \cdot \ln[\% \text{Al}] \quad (11)$$

Testy středních hodnot

Pro ověření předpokladu o vlivu použití wollastonitu k úpravě strusky byly stanoveny hypotézy:

- H_0 : použití wollastonitu nemá vliv na obsah Ti v kovu,
- H_1 : použití wollastonitu má vliv na obsah Ti v kovu.

Obdobně byly zvoleny hypotézy vlivu použití wollastonitu na další proměnné:

- obsah TiO_2 ve strusce,
- obsah Cr_2O_3 ve strusce,
- obsah SiO_2 ve strusce,
- obsah CaO ve strusce,
- bazicitu strusky.

Pro ověření výše uvedeného předpokladu H_0 a H_1 byl použit Fisherův test pro jeden 2úrovňový faktor proměnné WOLL (A-Ano, N-Ne) aplikovaný na uvedené proměnné. Pomocí Fisherova testu se ověřuje hypotézu:

- H_0 : střední hodnoty jsou shodné,
- H_1 : alespoň jedna střední hodnota se liší.

Analyzován byl i vliv stažení strusky a použití wollastonitu pomocí 2f ANOVY na proměnnou $\ln(\text{Ti}_3)$. U jednotlivých tříd proměnné $\ln(\text{Ti}_3)$, rozdělených podle uvedených faktorů, byla potvrzena normalita dat. Výsledek testu 2f ANOVA je uveden v tab. 3.

V případě neparametrických pořadových testů je použit test shody mediánu. Pro zajištění normality dat nejsledovanější proměnné Ti_3 byla provedena normalizace pomocí logaritmování. Výsledky testování pomocí 1f ANOVY jsou uvedeny v tab. 4. Uveden je i vliv faktoru na danou proměnnou (+ nebo -).

Tab. 3 Tabulka vícefaktorové analýzy ANOVA

Tab. 3 Table for Multifactor ANOVA

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
MAIN EFFECTS					
A:WOLL	1,21	1	1,21	4,84	0,036
B:Stazeni_1	0,000179	1	0,0002	0,00	0,979
INTERACTIONS					
AB	0,00076	1	0,0008	0,00	0,957
RESIDUAL	7,28	29	0,251		
TOTAL (CORRECTED)	8,93	32			

Pro faktor „stažení strusky“ a vzájemný vliv faktorů „stažení strusky“ a „použití wollastonitu“ nelze zamítnout nulovou hypotézu o shodnosti středních hodnot na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Pouze pro faktor „použití wollastonitu“ (proměnná WOLL) lze zamítnout nulovou

hypotézu a přijmout alternativní hypotézu o rozdílu středních hodnot na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Porovnání mediánů proměnné Ti₃ a TiO_{2_3} v závislosti na použití wollastonitu pomocí krabicových grafů je uvedeno na obr. 2.

Tab. 4 Vyhodnocení použití wollastonitu u provozních taveb

Tab.4 Results of experiments with wollastonite in high chromium melts

Proměnná	Faktor	Normalita dat	Homoskedasticita (Levenův test)	Test shody středních hodnot			
				Vliv	Fisherův	Kruskalův-Wallisův	Moodeho
Ti ₃	WOLL	NE	ANO	(-)	(ANO)	ANO	ANO
ln(Ti ₃)	WOLL	ANO	ANO	(-)	ANO	ANO	ANO
TiO _{2_3}	WOLL	ANO	ANO	(-)	ANO	ANO	ANO
Cr _{2O_{3_3}}	WOLL	ANO	ANO	(-)	ANO	ANO	(0,095)
SiO _{2_3}	WOLL	NE	ANO	(+)	(ANO)	ANO	ANO
CaO ₃	WOLL	NE	ANO	(+)	(ANO)	(0,087)	(0,095)
CaO ₃ /SiO _{2_3}	WOLL	NE	ANO		(NE)	NE	NE

3. Diskuse výsledku statistické analýzy

S ohledem na poměrně komplikované interakce v systémech Fe-Cr-Ti-O při redukci strusky pomocí Si byla pozornost věnována matematicko-statistickému posouzení analyzovaných dat experimentálních taveb. Celkem byly analyzovány údaje z 39 provedených provozních taveb. Obr. 1a zobrazuje histogram četností analyzovaných obsahů titanu v závěru tavby (Ti₃) a obr. 1b pak histogram změn obsahů $\Delta Ti = (Ti_3) - (Ti_2)$. Z obr. 1b vyplývá, že v závěru sledovaných taveb došlo jak ke snížení, tak i zvýšení obsahu Ti v lázni v porovnání s obsahem Ti po oxidaci.

Na základě teoretického rozboru problematiky byly regresní analýzou testovány ovlivňující proměnné na obsah, respektive rovnováhu Ti v tavenině s vysokým obsahem chromu. Z párové regrese závislosti obsahu Ti v kovu se nejvýznamněji projevil vliv TiO₂ ve strusce, dále obsah Al₂O₃ ve strusce a obsah Al v kovu. Vliv Al a Al₂O₃ lze vysvětlit vyšší redukční schopností hliníku i přes velmi nízké obsahy Al v kovu. Pokud bylo použito větší množství Al krupice k úpravě strusky, došlo i k částečné redukci Ti hliníkem.

V regresní analýze se mnohem významněji projevil podíl obsahu Si/Ti v závislosti na poměru oxidů SiO₂/TiO₂ Linearizace regresní rov. (11) ukazuje, že rovnováha složek vysokochromové taveniny v závěru tavby je ovlivňována:

- poměrem Si/Ti v tavenině,
- poměrem SiO₂/TiO₂ ve strusce,
- obsahem Al v kovu.

Rov. (11) lze dále upravit pro vyjádření hmotnostního obsahu Ti ve vysokochromové tavenině:

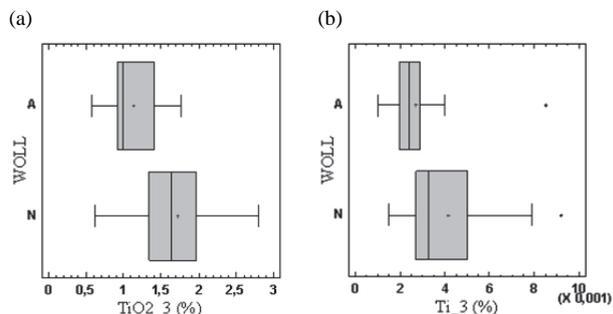
$$\ln[\%Ti] = \ln[\%Si] - 1,03 \cdot \ln\left(\frac{\%SiO_2}{\%TiO_2}\right) + 0,144 \cdot \ln[\%Al] \quad (12)$$

Protože podle rov. (12) lze nízkých obsahů Ti dosáhnout zvýšením poměrem SiO₂/TiO₂, jsou výhodnější vyšší obsahy SiO₂ ve strusce a nižší bazicita strusky. Tato interpretace rov. (12) je v rozporu s obecným předpokladem, že aktivitu TiO₂ snižuje zásaditý oxid CaO. Zároveň lze tímto vysvětlit tvrzení některých autorů, že v silikátových struskách se TiO₂ chová jako zásaditý oxid [3]. Snížení obsahu Si na velmi nízké hodnoty není výhodné, protože se zvyšuje propal chromu.

Jak vyplývá z rov. (12), je obsah Ti v lázni určen nejen obsahem Si, ale i obsahy/poměry oxidů SiO₂ a TiO₂ ve strusce. Wollastonit tento poměr zvyšuje, a proto ovlivňuje rovnováhu Si-Ti a snižuje výsledný obsah Ti v lázni. Tuto skutečnost potvrzují testy středních hodnot, resp. mediánů uvedených v tab. 3, kde je statisticky prokázán pozitivní vliv wollastonitu na zvýšení obsahu SiO₂ a snížení obsahu TiO₂ ve strusce a zároveň snížení obsahu Ti v lázni pro dané podmínky výroby vysokochromové taveniny. Výsledky testu daných proměnných lze porovnat pomocí krabicových grafů na obr. 2. Stažení strusky se neprojevilo jako statisticky významné. Tato skutečnost může být dána nízkou aktivitou kyslíku po natavení. Tím nebyl zcela využit potenciál strusky. Průměrný poměr titanu ve strusce a v kovu byl po natavení TiO₂/Ti = 109,5 a v závěru tavby TiO₂/Ti = 417.

Použití wollastonitu neovlivnilo bazicitu strusky danou poměrem oxidů CaO/SiO₂ v závěru tavby (vzorky 3) při zvýšení obsahu SiO₂. Lze proto dojít k závěru, že přídavek wollastonitu příznivě ovlivnil i zvýšení obsahu CaO

ve strusce, a připustit významnost testované proměnné CaO₃, i když vliv této proměnné nebyl statisticky na testované hladině významnosti potvrzen. Průměrná hodnota bazicity strusky v experimentálních tavných pro vzorky 3 byla $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1,57$.



Obr. 2 Obsahy TiO₂ (a) a Ti (b) v závěru tavby při použití syntetické strusky wollastonit

Fig. 2 TiO₂ (a) and Ti (b) contents in melts with synthetic wollastonite

Závěr

V provozních podmínkách elektroocelárny TŽ byly provedeny experimentální tavby s použitím wollastonitu k úpravě složení strusky při výrobě vysokochromové taveniny. Tato tavenina slouží jako tekutá legující přísada při výrobě ložiskových ocelí v kyslíkových konvertorech. Jejím specifickým požadavkem je dosažení nízkého obsahu Ti < 0,003 hm. % při obsahu C = 2,7 – 3,4 hm. % a Cr = 24 – 32 hm. %, a to podle vyráběné jakosti oceli na KKO.

Během výroby vysokochromové taveniny na EOP bylo u části taveb použito k asimilaci páleného vápna nebo k ředění strusky wollastonitu. Zároveň byly provedeny odběry vzorků kovu a strusek a měřena teplota lázně a aktivita kyslíku.

Získaný soubor dat z celkem 39 provozních taveb byl vyhodnocen pomocí matematicko-statistických metod, které prokázaly pozitivní vliv použití wollastonitu na snížení konečných obsahů Ti v kovu. Příznivý vliv wollastonitu lze vysvětlit nalezenou rovnováhou Ti-Si ve vysokochromové tavenině a TiO₂-SiO₂ ve strusce. Jak vyplývá z regresní pro závislost rovnováhy Ti-Si (rov. (11)), je k dosažení nižších obsahů Ti v kovu potřeba vyššího obsahu SiO₂ ve strusce. Proto je výhodnější použití kyslejších strusek. Zjištěné údaje byly použity k návrhu úpravy technologie výroby vysokochromové taveniny v EOP.

Literatura

- [1] HILTY, D., C., KAVENEY, T., F. Stainless Steel Melting, Electric Furnace Steelmaking. *The Iron and Steel Society*, (1985), 143–160.
- [2] ADOLF, Z. *Teorie procesů při výrobě železa a oceli, Část II – Teorie ocelářských pochodů*. [Studijní opory VŠB-TU Ostrava], Ostrava, 2013, dostupný z: <http://www.fmmi.vsb.cz/modin/cs/studijni-opory/resitelsky-tym-2-metalurgie/index.html>.
- [3] KALETA, J. *Optimalizace výroby vysoko-chromových tavenin na EOP*. [Diplomová práce, 2014-05-27], Ostrava: VŠB-TU Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra metalurgie, 2014.
- [4] BUDIKOVA, M., KRÁLOVÁ, M., MAROŠ, B. *Průvodce základními statistickými metodami*, 1. vydání, Praha: GRADA, 2010, 272 s, ISBN 978-80-247-3243-5.

Ocelářský průmysl požaduje další ochranná opatření

Stahl Aktuell

30.12.2015

Indická vláda pravděpodobně vyhlásí minimální cenu na importovanou ocel. Tím by měl být utlumen příliv importované oceli, jak sdělil vysoký představitel indického ocelářského koncernu Jindal Steel and Power. „Indický ocelářský průmysl nyní prožívá těžké období. Většina podniků v odvětví vykazuje ztrátu, protože ocel z Číny, Japonska a Jižní Koreje teče na náš trh za dumpingové ceny“. Pokládá se za jisté, že vláda přijme opatření na ochranu domácího ocelářského průmyslu. Antidumpingová cla byla uvalena již začátkem prosince na výrobky z ušlechtilé oceli z Číny, Evropské Unie a z USA, válcované za studena. Opatření by měla platit po dobu pěti let.

Problémy při prodeji ocelárny Zelezara Smederevo

Stahl Aktuell

07.01.2016

Plánovaný prodej srbské ocelárny Smederevo čínskému koncernu Hebei Iron and Steel Co se měl původně uskutečnit již v listopadu 2015. Operace však zřejmě neprobíhá tak hladce, jak bylo zamýšleno. Na podzim 2015 oznámil srbský ministr hospodářství Zejko Seric, že probíhají intenzivní rozhovory s Číňany. Zřejmě z toho ale nic nebylo, protože nyní běží přípravy na nové kolo prodeje. Smederevo je největší srbskou ocelárnou, kterou v roce 2000 koupil US Steel za cenu 25 milionů USD. Následně byla zdvojnásobena výroba. Na začátku roku 2012 však byla ocelárna vrácena srbskému státu, který ji od té doby provozuje sám.