

CERCETĂRI PRIVIND REDUCEREA CONȚINUTULUI DE GAZE DIN OȚELURILE ELABORATE ȘI TRATATE PE FLUXUL TEHNOLOGIC E.B.T. – L.F.

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
de către

Ing. Florin Viorel Drăgoi

Conducător științific:
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.ing. Teodor Heput
Prof.univ.dr.ing. Maria Nicolae
C.S.P.I dr.ing. Doru Romulus Pascu
Prof.univ.dr.ing. Ioan Ilca

Ziua susținerii tezei: 23.11.2012

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Știința și Ingineria Materialelor din cadrul Facultății de Inginerie din Hunedoara a Universității „Politehnica” din Timișoara.

Pe parcursul pregătirii tezei, autorul a beneficiat de bursă atribuită prin proiectul de cercetare strategic ID 50783 cu titlul „Prin burse doctorale spre cercetarea de nivel european”.

Mulțumesc echipei de sprijinire a doctoranzilor care a facilitat accesul la resursele de învățare și cercetare competitivă pe plan european prin asigurarea resurselor financiare alocate de Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

O parte din cercetările prezentate în teză au fost efectuate în timpul stagiului în Luxembourg la centrul de cercetare ArcelorMittal Esch-Sur-Alzette în perioada iunie-iulie 2011.

Cu ocazia definitivării lucrării doresc să adresez mulțumiri tuturor celor care m-au îndrumat, m-au sprijinit și mi-au împărtășit cunoștințele profesionale.

Doresc să mulțumesc conducătorului de doctorat Prof.dr.ing. Hepuț Teodor precum și comisiei de îndrumare formată din doamnele Conf.dr.ing. Vîlceanu Lucia, Conf.dr.ing. Socalici Virginia Ana și Conf.dr.ing. Ardelean Erika Diana pentru susținerea și înțelegerea acordată. Sugestiile și discuțiile cu acest colectiv de îndrumare au condus la îmbunătățirea permanentă a redactării lucrării și la scrierea de articole științifice.

Simt nevoia să aduc mulțumiri echipei de cercetători condusă de domnul inginer Boris Donnay pentru îndrumarea și sprijinul acordat în cadrul stagiului de pregătire la centrul de cercetare din Luxembourg.

Aduc mulțumiri și celorlalte cadre didactice din Departamentul de Inginerie și Management pentru asigurarea cadrului propice creat în vederea finalizării cu succes a lucrării și în final mulțumesc familiei mele că m-a susținut și încurajat pe parcursul acestui proiect.

Acknowledgment

This work was partially supported by the strategic grant POSDRU 2009 project ID 50783 of the Ministry of Labour, Family and Social Protection, Romania, co-financed by the European Social Fund - Investing in People.

Timișoara, noiembrie 2012

Florin Viorel DRĂGOI

DRĂGOI, Florin Viorel

CERCETĂRI PRIVIND REDUCEREA CONȚINUTULUI DE GAZE DIN OȚELURILE ELABORATE ȘI TRATATE PE FLUXUL TEHNOLOGIC E.B.T. – L.F.

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 30, Editura Politehnica, 2012, 214 pagini, 93 figuri, 18 tabele.

ISSN:1842-7855

ISBN:978-606-554-553-3

Cuvinte cheie: oțel lichid, hidrogen, azot, elaborare, tratament secundar, turnare, scoatere de metal

Rezumat,

Scopul tezei de doctorat, constă în determinarea posibilităților de creștere a gradului de îndepărtare a hidrogenului și azotului din oțelul lichid. Experimentările industriale s-au efectuat la o oțelărie electrică, echipată cu un cuptor cu arc electric cu arc tip E.B.T., de capacitate 100t/șarjă, respectiv 500 000t/an, instalație de procesare în oală de tip L.F. și instalație de turnare continuă.

Direcția de cercetare a tezei o reprezintă stabilirea corelațiilor între randamentul de îndepărtare a hidrogenului, respectiv a azotului, considerați parametri dependenți și parametrii barbotării (debitul și presiune argonului, durata barbotării și temperatura băii metalice) și compoziția chimică a zgurei sintetice, (definită prin diferiți indici de bazicitate) considerați independenți.

În lucrare sunt prezentate ecuațiile de corelație, obținute prin prelucrarea datelor în programele de calcul Excel (corelații simple) și Matlab (corelații multiple – duble și triple -). Toate corelațiile prezentate sunt reprezentative din punct de vedere al coeficientului de corelație și sunt prezentate în lucrare, atât sub formă analitică, cât și grafică. Fiecare corelație este analizată din punct de vedere matematic și tehnologic.

Prezenta teză conține un număr de 8 capitole, dintre care 7 capitole sunt contribuția proprie a autorului, și unul reprezintă o sinteză a informațiilor din literatura de specialitate referitor la hidrogenul și azotul din oțel. Teza de doctorat se încheie cu capitolul 8 în care se prezintă contribuțiile originale și concluziile generale.

CUPRINS

Lista de tabele.....	7
Lista de figuri.....	7
1. PLAN DE DESFĂȘURARE A EXPERIMENTĂRILOR ȘI CERCETĂRILOR.....	11
1.1. Descrierea esențializată a obiectului cercetării.....	11
1.2. Structura planului de cercetare.....	12
1.3. Componentele principale ale planului de cercetare.....	15
1.4. Concluzii.....	15
2. STUDIU PRIVIND PROVENIENȚA GAZELOR ÎN OȚEL.....	17
2.1. Istoricul cercetărilor asupra gazelor din oțeluri și prezentarea stadiului actual al acestor cercetări.....	17
2.2. Aspecte teoretice ale dizolvării gazelor în materialele metalice topite.....	18
2.3. Stadiul actual al cercetării în domeniul tematicii propuse.....	26
2.4. Considerații privind factorii care influențează absorbția gazelor în sistemul atmosferă → zgură → baie metalică → oțel solid.....	28
2.5. Comportarea gazelor în sistemul baie metalică – zgură – atmosferă.....	30
2.5.1. Considerații tehnologice.....	30
2.5.2. Solubilitatea hidrogenului și azotului în aliajele feroase...	32
2.5.3. Influența elementelor de aliere asupra solubilității hidrogenului și azotului în aliajele feroase.....	33
2.5.4. Trecerea hidrogenului și azotului din atmosfera gazoasă în zgură.....	34
2.5.5. Trecerea hidrogenului din zgură în oțel.....	35
2.6. Posibilități de eliminare a gazelor din oțeluri.....	36
2.6.1. Degazarea prin injectarea gazelor inerte.....	36
2.6.2. Procese hidrodinamice la injectarea gazelor inerte în oțelul lichid.....	39
2.6.3. Comportarea jeturilor de gaz injectate în topiturile metalice.....	41
2.6.4. Efectul proprietăților fizice ale gazului și fluidului asupra regimurilor de curgere.....	43
2.6.5. Alte modele.....	48
2.7. Concluzii.....	49
3. PREZENTAREA GENERALĂ A FLUXULUI DE FABRICAȚIE.....	52
3.1. Prezentarea S.C. ArcelorMittal S.A. HUNEDOARA.....	52
3.2. Fluxul tehnologic de elaborare.....	53
3.2.1. Elaborarea în cuptorul cu arc electric tip EBT.....	53
3.2.2. Dispozitive auxiliare.....	56
3.2.2.1. Manipulatorul CATFIS.....	56
3.2.2.2. Injectorul CARBONJET MkII III.....	57
3.2.2.3. Injectorul OXYGENJET Mk.III.....	58
3.2.3. Regimul termic.....	59
3.3. Tratamentul secundar al oțelului în oala de turnare.....	60
3.4. Turnarea continuă a oțelului.....	64
3.5. Aparatură de control pe fluxul industrial.....	71
3.6. Concluzii.....	72
4. DEFECTE CAUZATE DE GAZE LA PRODUSELE TURNATE CONTINUU IDENTIFICATE PE FLUXURILE DE FABRICAȚIE.....	74
4.1. Generalități.....	74
4.2. Experimentări și rezultate.....	75
5. CERCETĂRI ȘI EXPERIMENTĂRI PRIVIND ELIMINAREA HIDROGENULUI DIN OȚELURILE ELABORATE PE FLUXUL TEHNOLOGIC E.B.T.- L.F.-T.C.	85

5.1. Considerații privind influența hidrogenului asupra scoaterii de metal.....	85
5.2. Cercetări privind influența parametrilor procesării oțelului în instalația LF asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.....	88
5.2.1. Prelucrarea datelor în programul EXCEL.....	89
5.2.1.1. Rezultate obținute.....	89
5.2.1.2. Analiza rezultatelor obținute.....	95
5.2.2. Prelucrarea datelor în programul Matlab pentru obținerea corelațiilor ...	98
5.2.2.1. Rezultate obținute.....	98
5.2.2.2. Analiza rezultatelor obținute.....	109
5.2.3. Corelații triple.....	110
5.2.3.1. Rezultate obținute.....	111
5.2.3.2. Analiza rezultatelor obținute.....	115
5.3. Influența calității varului.....	116
5.3.1. Varianta A var calcinat.....	116
5.3.2. Varianta B var necalcinat.....	120
5.3.3. Analiza rezultatelor obținute.....	124
5.4. Concluzii.....	124
6. CERCETĂRI ȘI EXPERIMENTĂRI PRIVIND ELIMINAREA AZOTULUI DIN OȚELURILE ELABORATE PE FLUXUL TEHNOLOGIC E.B.T.- L.F.-T.C.	126
6.1. Considerații privind influența azotului asupra scoaterii de metal.....	126
6.2. Cercetări privind influența parametrilor procesării oțelului în instalația L.F. asupra randamentului de îndepărtare a azotului.....	127
6.2.1. Prelucrarea datelor în programul EXCEL.....	127
6.2.1.1. Rezultate obținute.....	127
6.2.1.2. Analiza rezultatelor obținute.....	133
6.2.2. Procesare date în programul Matlab pentru obținerea corelațiilor multiple.....	136
6.2.2.1. Rezultate obținute.....	136
6.2.2.2. Analiza rezultatelor obținute.....	141
6.3. Concluzii.....	142
7. VERIFICAREA INDUSTRIALĂ A REZULTATELOR CERCETĂRII.....	143
8. CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI CONCLUZII GENERALE.....	148
8.1. Importanța și oportunitatea temei.....	148
8.2. Aspecte de noutate și contribuții personale.....	148
8.3. Concluzii finale	151
ANEXA NR.1. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ZGURILOR FORMATE ÎN L.F. PENTRU ȘARJELE ANALIZATE.....	155
ANEXA NR.2. COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELULUI ȘI EVOLUȚIA CONȚINUTULUI DE AZOT PE FIECARE PROBĂ PENTRU ȘARJELE STUDIAȚE.....	158
ANEXA NR.3. CONȚINUTUL DE HIDROGEN, AZOT, SULF ȘI SCOATEREA DE METAL PENTRU ȘARJELE ANALIZATE.....	168
ANEXA NR.4. EVOLUȚIA CONȚINUTULUI DE AZOT ȘI HIDROGEN PENTRU ȘARJELE ANALIZATE.....	173
ANEXA NR.5. PARAMETRII GAZULUI DE BARBOTARE (ARGON) ȘI DURATA TRATAMENTULUI SECUNDAR ÎN INSTALAȚIA L.F.....	175
ANEXA NR.6. BULETINE DE ANALIZE A PROBELOR CU DEFECTE PRELEVATE DIN ȘARJELE STUDIAȚE.....	177
BULETIN DE ANALIZĂ NR.1.....	178
BULETIN DE ANALIZĂ NR.2	185
BULETIN DE ANALIZĂ NR.3.....	193
Bibliografie	203

Listă de tabele

Tabelul 2.1. Conținutul de hidrogen în fontă, fierul vechi și feroaliaje	29
Tabelul 2.2. Solubilitatea hidrogenului și azotului în unele zguri siderurgice	35
Tabelul 4.1. Analiza chimică a probelor examinate ($\% \times 10^{-3}$)	76
Tabelul 4.2. Analiza chimică a probelor examinate ($\% \times 10^{-3}$)	79
Tabelul 5.1. Punctele de maxim ale ecuațiilor	97
Tabelul 7.1. Structura încărcăturii metalice	143
Tabelul 7.2. Materiale pentru formarea zgurii	143
Tabelul 7.3. Compoziția chimică a zgurii la terminarea topirii	144
Tabelul 7.4. Compoziția chimică a oțelului la topire	144
Tabelul 7.5. Temperatura oțelului și durata evacuării	144
Tabelul 7.6. Adaosurile efectuate în oala de turnare în timpul evacuării	144
Tabelul 7.7. Parametrii procesării oțelului în oală (L.F.)	145
Tabelul 7.8. Parametrii procesării oțelului în oală (L.F.)	145
Tabelul 7.9. Adaosurile de materiale în oală (L.F.)	145
Tabelul 7.10. Compoziția chimică a oțelului la finalul tratamentului în oală (L.F.)	146
Tabelul 7.11. Compoziția chimică a zgurii la finalul tratamentului în oală (L.F.)	146
Tabelul 7.12. Evoluția conținutului de gaze în oțel	146
Tabelul 7.13. Evoluția temperaturii oțelului din distribuitor pe durata turnării	147

continue

Listă de figuri

Figura 1.1. Modelul intrări-ieșiri al obiectului cercetării	12
Figura 2.1. Dependența activității gazului dizolvat în soluție de fracția molară [3].	21
Figura 2.2. Solubilitatea hidrogenului în aliajele fierului la presiunea de 1 at și temperatura de 1600°C [15].	24
Figura 2.3. Efectul elementelor de aliere asupra coeficientului de activitate a hidrogenului în aliajele binare la 1592°C [15].	24
Figura 2.4. Solubilitatea azotului în aliajele fierului la presiunea de 1 at și temperatura de 1600°C [15].	25
Figura 2.5. Efectul elementelor de aliere asupra coeficientului de activitate a azotului în fier la 1600°C [15].	26
Figura 2.6. Schema tranzițiilor cuantice ale atomului de hidrogen și a seriilor spectrale corespunzătoare [1].	27
Figura 2.7. Influența azotului asupra alungirii relative la oțeluri: a) din literatură-/4/; b) prelucrare date din literatură	28
Figura 2.8. Solubilitatea hidrogenului (a) și azotului (b) în fierul solid[4].	33
Figura 2.9. Eliminarea hidrogenului și azotului din oțelul lichid cu bulele de argon[2].	36
Figura 2.10. Influența debitului de gaz inert asupra conținutului de hidrogen	38
Figura 2.11. Zone specifice în oțelul lichid la injectarea unui gaz inert (argon) [2]: I – zona pană gaz-lichid; II – zona jetului de suprafață; III – zona de întoarcere a curenților de convecție; IV – atmosferă.	40
Figura 2.12. Reprezentarea regimurilor de curgere pentru diferite orificii în	42

funcție de debitul de gaz insuflat[2].	
Figura 2.13. Reprezentarea diametrului bazei jetului în funcție de numărul Mach [2].	43
Figura 2.14. Reprezentarea profilului jetului pentru diferite debite de gaz injectate [2].	43
Figura 3.1. Cuptorul electric cu arc de tip EBT.	53
Figura 3.2. Elaborarea în cuptorul electric cu arc.	54
Figura 3.3. Schema procesului tehnologic de elaborare.	55
Figura 3.4. Vedere de ansamblu a manipulatorului CATFIS (tipic)	56
Figura 3.5. Componentele principale ale injectorului CARBONJET Mk.III	57
Figura 3.6. Capul injectorului CARBONJET Mk.III	58
Figura 3.7. Componentele principale ale injectorului	58
Figura 3.8. Capul injectorului Oxygenjet Mk.III	59
Figura 3.9. Schema de principiu a instalației de tratament secundar de tip Ladle Furnace [15].	61
Figura 3.10. Instalația de tratament secundar de tip LF	61
Figura 3.11. Schema procesului tehnologic de tratare în oala de turnare.	62
Figura 3.12. Instalația de turnare continuă de la S.C. ArcelorMittal Hunedoara.	65
Figura 3.13. Ponderea blumului turnat continuu din total oțel turnat continuu 1 -blum; 2- țagă țevi	66
Figura 3.14. Structura sortimentală pentru țagă țevi 1 - oțeluri de masă OLT35,OLT35MOD; 2-oțeluri carbon superioare: OLT45, OLT45MOD; 3 - oțeluri slab aliate, tip Gr, G52, T52, etc; 4 - oțeluri aliate, tip T70.	67
Figura 3.15. Ponderea sortimentală tipodimensională pentru țagle țevi.	67
Figura 3.16. Pătrunderea hidrogenului prin zgură în baia metalică.	69
Figura 3.17. Turnarea oalei fără tub de protecție (A) și cu tub de protecție (B).	70
Figura 3.18. Procedeele de măsură a grosimii stratului de praf din distribuitor.	70
Figura 3.19. Creerea de fisuri la 600 – 650 ⁰ C în turnări.	71
Figura 4.1. Centrul de cercetare ArcelorMittal, Esch-sur Alzette Luxembourg	74
Figura 4.2. Centrul de cercetare ArcelorMittal, Esch-sur Alzette Luxembourg	75
Figura 4.3. Aspectul de suprafață al defectului	76
Figura 4.4. Microstructuri	77
Figura 4.5. Analiza defect – tip fisură stelară (microscopie electronică)	78
Figura 4.6. Defect tip gaură – țagă Φ 270mm	79
Figura 4.7. Defect tip gaură	80
Figura 4.8. Microstructuri ale defectelor	81
Figura 4.9. Rezultatele examinării metalografice a probelor	82
Figura 4.10. Imaginile de microscopie electronică cu baleiaj (SEI) și spectrul de raze-X dispersiv în energie (EDAX)	83
Figura 5.1. Variația conținutului de hidrogen pe parcursul elaborării și tratării șarjelor de oțel.	87
Figura 5.2. Influența hidrogenului din distribuitor asupra scoaterii finale de oțel.	88
Figura 5.3. Influența debitului de argon asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	90
Figura 5.4. Influența duratei de barbotare asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	90
Figura 5.5. Influența presiunii argonului asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	91

Figura 5.6. Influența temperaturii oțelului la începutul tratamentului secundar asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	91
Figura 5.7. Influența temperaturii oțelului după 20 min. de tratament secundar asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	92
Figura 5.8. Influența temperaturii oțelului după 40 min. de tratament secundar asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	92
Figura 5.9. Influența temperaturii oțelului la finalul tratamentului secundar asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	93
Figura 5.10. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	93
Figura 5.11. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	94
Figura 5.12. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	94
Figura 5.13. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.	95
Figura 5.14. $\eta_H = f(D_b, P_b)$ – corelație de gradul 1	99
Figura 5.15. $\eta_H = f(D_b, P_b)$ – corelație de gradul 2	100
Figura 5.16. $\eta_H = (D_b, P_b)$ – corelație de gradul 3	101
Figura 5.17. $\eta_H = (P_b, T_b)$ – corelație de gradul 1	103
Figura 5.18. $\eta_H = (P_b, T_b)$ – corelație de gradul 2	104
Figura 5.19. $\eta_H = (P_b, T_b)$ – corelație de gradul 3	105
Figura 5.20. $\eta_H = (P_b, T_b)$ – corelație de gradul 4	106
Figura 5.21. $\eta_H = (T_b, D_b)$ – corelație de gradul 1	107
Figura 5.22. $\eta_H = (T_b, D_b)$ – corelație de gradul 2	108
Figura 5.23. $\eta_H = (D_b, P_b, T_b = T_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2	112
Figura 5.24. $\eta_H = (P_b, T_b, D_b = D_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2	113
Figura 5.25. $\eta_H = (T_b, D_b, P_b = P_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2	114
Figura 5.26. $\eta_{f-H-A} = f((CaO/SiO_2)_{\text{med}}, (CaO+MgO)/SiO_2, (CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3))$	117
Figura 5.27. $\eta_{f-H-A} = f((CaO/SiO_2), [(CaO+MgO)/SiO_2]_{\text{med}}, (CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3))$	118
Figura 5.28. $\eta_{f-H-A} = f((CaO/SiO_2), (CaO+MgO)/SiO_2, [(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)]_{\text{med}})$	119
Figura 5.29. $\eta_{f-H-B} = f([(CaO/SiO_2)]_{\text{med}}, (CaO+MgO)/SiO_2, (CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3))$	121
Figura 5.30. $\eta_{f-H-B} = f((CaO/SiO_2), [(CaO+MgO)/SiO_2]_{\text{med}}, (CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3))$	122
Figura 5.31. $\eta_{f-H-B} = f((CaO/SiO_2), (CaO+MgO)/SiO_2, [(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)]_{\text{med}})$	123
Figura 6.1. Conținutul de azot în oțel pe parcursul elaborării oțelului în cuptorul electric cu arc.	126
Figura 6.2. Influența debitului de argon asupra randamentului de eliminare a azotului.	127
Figura 6.3. Influența duratei de barbotare asupra randamentului de eliminare a azotului.	128
Figura 6.4. Influența presiunii argonului asupra randamentului de eliminare a azotului.	128
Figura 6.5. Influența temperaturii oțelului la începutul tratamentului secundar asupra randamentului de eliminare a azotului.	129
Figura 6.6. Influența temperaturii oțelului după 20 min. de tratament	129

secundar asupra randamentului de eliminare a azotului.	
Figura 6.7. Influența temperaturii oțelului după 40 min. de tratament secundar asupra randamentului de eliminare a azotului.	130
Figura 6.8. Influența temperaturii oțelului la finalul tratamentului secundar asupra randamentului de eliminare a azotului.	130
Figura 6.9. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a azotului.	131
Figura 6.10. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a azotului.	131
Figura 6.11. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a azotului.	132
Figura 6.12. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a azotului.	132
Figura 6.13. Variația conținutului de azot din oțel la evacuare funcție de activitatea oxigenului la evacuare.	135
Figura 6.14. Variația conținutului de azot din oțel la sfârșitul tratamentului în L.F., în funcție de conținutul final de mangan.	135
Figura 6.15. Variația conținutului de azot din oțel la sfârșitul tratamentului în L.F., în funcție de conținutul final de siliciu.	136
Figura 6.16. $\eta_N = (P_b, T_b, T_b = T_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2	138
Figura 6.17. $\eta_N = (T_b, D_b, P_b, = P_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2	139
Figura 6.18. $\eta_N = (D_b, P_b, D_b = D_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2	140

1. PLAN DE DESFĂȘURARE A EXPERIMENTĂRILOR ȘI CERCETĂRILOR

1.1 Descrierea esențializată a obiectului cercetării

Tema este de actualitate și vizează realizarea unor studii și cercetări în vederea stabilirii modalităților de abordare a unei tehnologii optime de barbotare cu gaze inerte a oțelului lichid, pentru obținerea unei eficiențe maxime în procesul de elaborare.

Necesitatea abordării temei rezidă din importanța cunoașterii în detaliu a fenomenelor și proceselor care au loc la degazarea oțelurilor prin injecția gazelor inerte, precum și a interacțiunii și intercondiționărilor complexe între acestea, în condițiile echipării oțelăriilor electrice cu agregate ultraperformante și de dezvoltare a „metalurgiei în oală”

Având în vedere cele prezentate mai sus, lucrarea abordează într-o manieră originală cercetarea fenomenelor și proceselor dinamice la scară industrială, precum și de transfer de masă, care au loc la injectarea gazelor inerte în oțelul lichid, la procesarea acestuia în oală cu adaos de zguri sintetice, scopul fiind obținerea oțelurilor de calitate superioară.

Pentru realizarea temei propuse, s-au efectuat studii și cercetări experimentale la nivel industrial și prelucrări matematice privind parametri tehnologici specifici proceselor de rafinare a oțelurilor cu gaze inerte (sistemul de injecție, debitul și presiunea gazului, durata procesului), precum și de tratare cu zguri sintetice (compoziție chimică, adaos specific, temperatură de topire, vâscozitate) și cei referitori la reducerea conținutului de gaze în oțel, pentru a stabili modalitățile de influențare a acestora, în vederea obținerii unor oțeluri cu conținut scăzut de gaze, în condiții de reproductibilitate și eficiență tehnico-economică.

Tehnica modernă necesită din ce în ce mai mult oțel de calitate superioară și oțeluri speciale, cu proprietăți corespunzătoare unor scopuri foarte variate. Datorită interdependenței dintre factorii care determină în ansamblu calitatea oțelului și cei care determină conținutul de gaze, aceasta constituie o problemă din ce în ce mai importantă pentru elaborarea, tratarea și turnarea oțelurilor și prin aceasta pentru progresul tehnic.

Oțelul reprezintă circa 90% din consumul mondial de materiale metalice și în următorii 50 de ani nu se prevede scăderea acestei ponderi. Se va face însă din ce în ce mai simțită tendința de creștere a cererii de oțeluri cu proprietăți fizico-mecanice superioare.

În cadrul temei de cercetare principalele direcții urmărite au fost: analiza fluxului de elaborare în cuptoare de tip E.B.T., tratarea oțelului lichid în instalații L.F. și turnarea pe instalații de turnare continuă în vederea obținerii unor mărci de oțel cu conținuturi scăzute de hidrogen și azot în baia metalică, fără a folosi instalații de vidare.

Modelul intrări-ieșiri al obiectului cercetării poate fi reprezentat astfel :

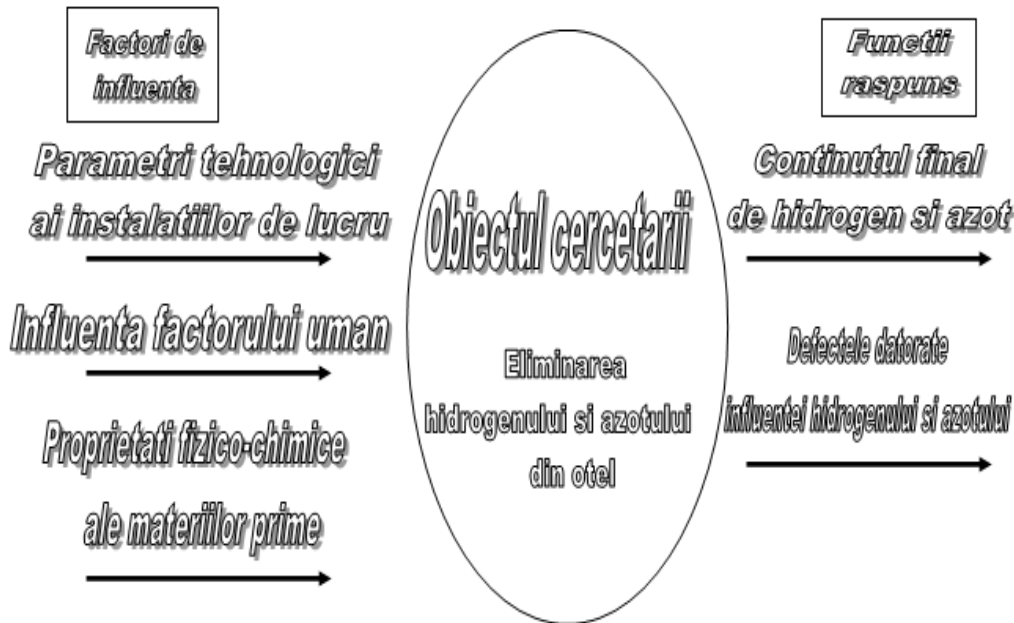


Fig.1.1. Modelul intrări-ieșiri al obiectului cercetării

În acest sens am analizat sistemic bibliografia existentă, inclusiv cea electronică, atât pentru domeniul investigat cât și pentru alte domenii conexe, care permit depășirea unor dificultăți ce apar în diferite etape ale cercetării. Tot în cadrul tezei am efectuat o analiză obiectivă și o sintetizare a imensei baze de date puse la dispoziție de deținătorul fluxului tehnologic analizat, S.C.ArcelorMittal S.A. Hunedoara și Centrul de Cercetări Metalurgice de la Esch sur Alzette din Luxembourg, unde am efectuat un stagiul de cercetare pe o perioadă de trei luni.

Prelucrarea în programele de calcul EXCEL și MATLAB, a datelor obținute prin multiple măsurători a parametrilor tehnologici de funcționare, precum debitul și presiunea gazului de barbotare, timpul barbotării, hidrogenul și azotul inițial (la începutul procesului de barbotare) și final (la finalul procesului de tratare în instalația de tip L.F.), permit enunțarea unor ipoteze verificate matematic și care vor fi aplicate (sub forma de experimente industriale) în cadrul fluxului tehnologic studiat.

1.2. Structura planului de cercetare

Cercetările vizează **perfecționarea potențialului tehnologic actual al unei societăți siderurgice din țară în privința fabricării oțelurilor de înaltă puritate, cu insistență asupra posibilităților de degazare și de tratare fără utilizarea vidului.**

Considerații generale privind condițiile și structura planului de cercetare

Structura planului de cercetare este proiectată în concordanță cu necesitatea operaționalizării în siderurgie a conceptului de dezvoltare durabilă, deziderat care impune a avea în vedere obiectivele descrise în cele ce urmează:

- Pentru a realiza o activitate economică eficientă, trebuie să existe cunoștințele necesare în acest sens, iar pentru a le asigura, trebuie acordată prioritate proceselor generatoare de noi cunoștințe și intensificarea cercetării științifice.
- În economia actuală, prosperitatea decurge din inovație și mai puțin din optimizare, afirmație sprijinită și de cele spuse de Bill Gates: „resursa hotărâtoare în competiția de acoperire a piețelor globale nu este rezerva limitată de materii prime, ci rezerva nelimitată de cunoștințe”.
- În economia postdecembristă, sarcina prioritară nu a fost numai trecerea la economia de piață și privatizarea întreprinderilor, ci și aceea de realiza tendințele de dezvoltare din lumea capitalistă modernă și de a ține pasul cu acestea, ceea ce înseamnă instaurarea inovării și a flexibilității, posibile numai într-o societate care promovează cercetarea și dezvoltarea.
- Știința și tehnologia sunt factorii de bază ai tranziției (dar nu orice cercetare științifică și tehnologică, ci **numai aceea care se pretează la modelul economic pe care dorim să îl realizăm în urma tranziției**).
- Cercetarea de dezvoltare comandată preponderent de unitățile economice trebuie să aibă în vedere **studii de identificare a tehnologiilor și instalațiilor** pe de o parte, și **culegerea și prelucrarea datelor necesare pentru o eventuală conducere optimă a proceselor**.
- În multiplele direcții de acțiune ce pot favoriza amplificarea și fructificarea activității de cercetare și dezvoltare, și implicit, de reducere a decalajului tehnologic, față de țările cu siderurgie dezvoltată, se vor avea în vedere următoarele:
 - elaborarea unor programe de cercetare - dezvoltare în strictă concordanță cu nevoile actuale și viitoare ale re tehnologizării economiei românești;
 - stabilirea surselor de finanțare a cercetării și dezvoltării pe termen lung pentru a se putea asigura desfășurarea continuă și la nivel calitativ tot mai înalt a acestei activități;
 - dezvoltarea nucleelor colectivelor de cercetare în cadrul întreprinderilor;
 - amplificarea cooperării și comunicării între institutele de cercetare și întreprinderile de producție;
 - stimularea agenților economici, indiferent de forma de proprietate, care investesc în cercetarea științifică pentru re tehnologizarea și restructurarea activității lor, prin scutirea sau reducerea de impozite și taxe fiscale pentru partea de profit utilizată în acest scop.
- În zonele de interes major ale C.D.I. (cercetare, dezvoltare, inovare) trebuie avute în vedere atât segmentele inițiale (preponderent elaborarea aliajelor metalice), cât și cele finale (procesarea produselor cu valoare adăugată mare) ale fluxului siderurgic.
- În siderurgie, ca de altfel și în celelalte sectoare ale industriei materialelor, problema calității, dependentă fundamental de puritate, este foarte complexă.

Referitor la produsele finite (blumuri și țagle turnate continuu) conținutul de gaze este determinant pentru proprietățile tehnologice (de prelucrare ulterioară) revendicate de beneficiar. Această afirmație justifică necesitatea ca în cadrul relației „cauză – efect”, cunoașterea tehnologică să acorde importanță mare calității materialelor și materiilor prime, care în cadrul procesului de fabricație înseamnă factorul inițial al calității produselor. Faptul că problema calității materialelor și materiilor prime devine obiectiv al dezvoltării durabile este subliniat și de unele atenționări aduse siderurgilor de managementul calității totale:

- Calitatea produsului este direct determinată de calitatea materiilor prime și a materialelor componentelor aprovizionate, de calitatea și performanța utilajelor și echipamentelor tehnologice. De aceea, în conceptul calității totale, furnizorii reprezintă un element de bază. Furnizorii pot contribui esențial la satisfacerea beneficiarului și prin aceasta la asigurarea competitivității. Orice defect al produsului livrat de furnizor se va repercuta asupra calității produsului final. De aceea furnizorului trebuie să i se acorde o atenție deosebită. Este foarte util să se stabilească cu el o relație de colaborare integrată, deschisă, ceea ce se traduce în final în avantaje pentru beneficiar. Necesitatea satisfacerii beneficiarului final revine atât companiei care livrează produsul final cât și furnizorilor acestei companii.

- Materialele și materiile prime trebuie să îndeplinească o serie de caracteristici tehnico – funcționale, dintre care mai importante sunt:

- o disponibilitatea;
- o adaptabilitatea;
- o interschimbabilitatea.

- În viziunea managementului calității totale, rolul furnizorului nu se limitează numai la asigurarea de produse și servicii. Stimulat și ajutat de către compania beneficiară, **furnizorul poate aduce o contribuție importantă la dezvoltarea produselor noi și a tehnologiei** prin oferta de materiale, componente, etc. de calitate îmbunătățită, la costuri din ce în ce mai mici, obținute prin eforturi de creație și inovație tehnologică.

- Fluxurile de materiale între furnizor și beneficiar trebuie să fie foarte flexibile. Trebuie să se micșoreze volumul loturilor de produse livrate și să se mărească frecvența livrărilor. Se tinde către livrări „just time” în vederea reducerii stocurilor (stock zero), atât la furnizor cât și la client [9].

Pentru micșorarea conținutului de gaze, calea principală este și rămâne și pentru următorii ani **metalurgia secundară**, domeniu în care principalele orientări pentru studiile ulterioare sunt în principal următoarele:

- Utilizarea tehnicii vidului în special pentru elaborarea oțelurilor cu conținut foarte scăzut de carbon, care pot fi puternic deformate la rece, cerință impusă de necesitatea fabricării caroseriilor rotunjite ale automobilelor moderne.

- Barbotarea cu argon, care face ca particulele oxidice și atomii gazelor să pătrundă în zgură, evitându-se formarea de incluziuni în oțel.

- Optimizarea proceselor de elaborare și turnare prin coordonarea cuptorului cu instalația de turnare continuă. În acest mod se realizează atât secvențe operaționale lungi și dimensionarea corectă a numărului de stații de tratament secundar și cu rol de tampon pentru oțelul lichid, cât și controlul temperaturilor în vederea turnării. Toate acestea au contribuit la economia de timp și reducerea cheltuielilor la nivel de cuptor prin evacuarea la temperaturi mai joase (de exemplu: 1630°C într-un cuptor cu arc electric pentru elaborarea oțelului carbon, față de 1660°C cu 4 ani în urmă).

- Combinând linia tehnologică a cuptorului electric cu arc cu procedeele de metalurgie secundară, se va putea obține segmentul oțelurilor cu conținut scăzut de carbon. Astfel, cuptorul devine competitiv cu convertizorul.

1.3. Componentele principale ale planului de cercetare

- Sarcina principală avută în vedere prin lucrarea de față, a constat în creșterea posibilităților de îmbunătățire a calității oțelurilor prin perfecționarea tehnologiilor și instalațiilor actuale de tratare a oțelurilor pe baza procedeelelor aparținând de metalurgia secundară. Scopul acestei lucrări este ca pe baza cercetărilor și experimentărilor efectuate la nivel industrial, să stabilească o serie de dependențe între parametri tehnologici de elaborare, tratare și turnare continuă și parametri care definesc conținutul de gaze în oțel, respectiv de îndepărtare a acestora, în condițiile unui flux tehnologic E.B.T. - L.F. - T.C.

- De asemenea se urmărește optimizarea tehnologiilor de tratament secundar (fără utilizarea vidului) a oțelului lichid și de a fundamenta soluții de modernizare prin prelucrări matematice a tehnologiilor de rafinare, și astfel, reducerea numărului de experimentări costisitoare la scară industrială. Acest lucru ar sprijini acțiunile de modernizare a instalațiilor L.F. din siderurgie, care vor necesita în scurt timp acest lucru.

- Descrierea motivațiilor care justifică necesitatea lansării pe piața cercetării a temei tezei de doctorat.

- Analiza aprofundată a informațiilor din literatură pentru cunoașterea tehnologiei de tratament secundar în instalații de tip L.F. asupra căreia se va orienta preponderent viziunea autorului.

- Analiza critic – constructivă a situației actuale existente în uzinele românești și străine (zona Franta, Belgia, Luxembourg), utilizate cu instalații de metalurgie secundară.

- Prezentarea metodologiei de cercetare și a instalațiilor și aparaturii întrebuintate pentru experimentări.

- Investigări referitoare la identificarea procesului de tratare a topiturilor în vederea degazării cu scopul îmbunătățirii calitative a tehnologiilor.

- Activități de culegere, prelucrare și modelare a parametrilor tehnologici, necesari optimizării conducerii tehnologiilor și instalațiilor de metalurgie secundară.

- Autoevaluarea lucrării prin:

- evidențierea concluziilor studiului și cercetărilor efectuate;

- menționarea contribuțiilor originale la dezvoltarea patrimoniului științific și tehnic în domeniul ingineriei materialelor;

- diseminarea rezultatelor și a cunoștințelor prin publicarea în reviste de specialitate și participarea la conferințe și simpozioane organizate la nivel național și internațional;

- implementarea în practică a cercetărilor efectuate.

1.4. Concluzii

Alegerea temei de doctorat în domeniul cercetării este justificată de ipotezele prezentate în cadrul capitolului și generează următoarele concluzii emise de către autor:

- Modelul tehnico - productiv ce se dorește a fi realizat și implementat într-o ramură industrială și anume în siderurgie, trebuie să fie generat de o cercetare aprofundată în domeniul acelei industrii.

- Entitatea destinată producției devine competitivă, fiind condusă optimal pe baza unor studii și cercetări elaborate în urma prelucrării matematice a parametrilor tehnologici generați de acea unitate de producție.

- Cercetarea și inovarea trebuie să abordeze cu interes crescut nevoile reale din unitățile de producție, fiind necesar a se crea grupuri de cercetare și implementare a noilor tehnologii în cadrul unităților industriale.

- Cercetarea și inovarea în unitățile de producție trebuie să asigure îmbunătățirea permanentă a tehnologiilor care să conducă la oțeluri de calitate superioară.

Pentru realizarea temei propuse, s-au efectuat studii și cercetări experimentale și industriale, modelări și prelucrări matematice în vederea determinării variației celor mai reprezentativi parametri de influență asupra randamentului de degazare a oțelului. Scopul a fost acela de a stabili modalitățile de influențare a acestor parametri, în vederea obținerii unor oțeluri cu conținut scăzut de gaze (în special hidrogen și azot), în condiții de reproductibilitate și eficiență tehnico-economică, precum și de a aduce noi informații referitoare la degazarea oțelurilor în instalații de tip L.F. fără utilizarea vidului.

2. STUDIU PRIVIND PROVENIENȚA GAZELOR ÎN OȚEL

2.1. Istoricul cercetărilor asupra gazelor din oțeluri și prezentarea stadiului actual al acestor cercetări

De peste un secol hidrogenul captivează atenția celor mai de seamă oameni de știință din domeniul fizicii metalelor și metalurgiei. Punctul de plecare al acestor preocupări datează din 1863, când H. Saint - Clair Deville și L. Troost au prezentat în Academia franceză de științe senzaționala constatare că acest ciudat gaz are proprietatea de a pătrunde prin membrane compacte de metal [1].

În istoria cercetării efectelor hidrogenului asupra proprietăților oțelurilor, există o etapă care a schimbat radical modul de a pune problema: perioada anilor 1938-1947, acești zece ani au scos la iveală faptul că principalul domeniu în care hidrogenul își pune în evidență efectele sale dăunătoare îl constituie îmbinările sudate.

Tehnica modernă necesită din ce în ce mai mult oțel de calitate superioară și oțeluri speciale, cu proprietăți corespunzătoare unor scopuri foarte variate. Datorită interdependenței dintre factorii care determină în ansamblu calitatea oțelului și cei care determină conținutul de gaze aceasta constituie o problemă din ce în ce mai importantă pentru elaborarea, tratarea și turnarea oțelurilor și prin aceasta pentru progresul tehnic.

Din studiile și cercetările prezentate de diferiți cercetători, reiese faptul că procesele dinamice și cele fizico-chimice care se desfășoară la injectarea gazelor inerte în oțelul lichid se află într-o permanentă intercondiționare. Analiza acestor procese poate fi realizată prin metode directe sau indirecte.

În cadrul metodelor indirecte de studiu, modelarea fizică și matematică deține un rol deosebit de important având în vedere faptul că aceste modele se bazează pe cercetarea experimentală utilizând soluții de temperatură joasă, vizualizarea și controlul proceselor în cadrul acestor modele putând fi ușor realizată. Rezultatele obținute pot fi extrapolate, cu un grad de aproximare ridicat, pentru cazul concret al proceselor ce au loc la temperaturi înalte. De asemenea, în cadrul metodelor de cercetare directă este evidențiată interacțiunea complexă între topitură metalică, zgură, căptușeală refractară pe de-o parte și bulele de gaz pe de altă parte, cu efecte benefice asupra creșterii purității oțelului.

Prezenta lucrare de doctorat are ca temă cercetarea proceselor de rafinare a oțelurilor cu gaze inerte, mai aplicat eliminarea hidrogenului și azotului fără vidarea oalei cu oțel. Tema este de actualitate și vizează realizarea unor studii și cercetări în vederea stabilirii modalităților de abordare a unei tehnologii optime de injectare pentru obținerea unei eficiențe maxime a unui proces fizico-chimic specific injectărilor de gaze inerte în oțelul lichid.

Necesitatea abordării temei rezidă din importanța cunoașterii în detaliu a fenomenelor și proceselor care au loc în cadrul proceselor de degazare a oțelurilor prin injectarea gazelor inerte, precum și a interacțiunii și intercondiționărilor complexe

între acestea, în condițiile echipării oțelărilor electrice cu agregate performante și de dezvoltare a „metalurgiei în oală”

Având în vedere cele prezentate anterior, lucrarea își propune să abordeze într-o manieră originală cercetarea fenomenelor și proceselor dinamice și de transfer care au loc la injectarea gazelor inerte în oțelul lichid, precum și la procesarea acestuia în oală cu zguri sintetice, scopul fiind obținerea oțelurilor de calitate superioară.

Pentru efectuarea temei propuse, s-au realizat studii și cercetări experimentale și industriale, precum și modelări și prelucrări matematice în vederea determinării variației celor mai reprezentativi parametri dinamici și de transfer, în funcție de parametrii tehnologici specifici proceselor de rafinare a oțelurilor cu gaze inerte (sistemul de injecție, debitul și presiunea gazului, durata procesului), precum și de tratare cu zguri sintetice (compoziție chimică, adaos specific, temperatură de topire, vâscozitate), pentru a stabili modalitățile de influențare a acestora, în vederea obținerii unor oțeluri cu conținut scăzut de gaze, în condiții de reproductibilitate și eficiență tehnico-economică maxime.

În cadrul temei de cercetare principalele direcții urmărite sunt: analiza fluxului de elaborare în cuptoare de tip E.B.T. și tratarea în instalații L.F., în vederea obținerii unor mărci de oțel cu conținut scăzut de hidrogen în baia metalică, fără a folosi instalații de vidare.

În prezent se constată o reconfigurare a producției mondiale de oțel, după anul 2008 punându-se accentul pe o calitate crescută a materialelor metalice în detrimentul cantității. Dacă se poate spune că pe plan mondial a avut loc o reconfigurare a producției de oțel lichid, este la fel de adevărat faptul că a crescut cantitatea de produse finite din oțel, prin urmare putem afirma că s-a pus un accent deosebit asupra creșterii scoaterii nete și implicit asupra reducerii cantității de rebut, a consumurilor specifice de: materii prime și auxiliare, energie, materiale refractare etc.

2.2. Aspecte teoretice ale dizolvării gazelor în materialele metalice topite

Fenomenul de dizolvare a gazelor în lichide în general sau în metalele topite în particular, se studiază luându-se în considerare variații mici ale presiunii și o temperatură constantă ($dT = 0$). În acest caz, variația entalpiei libere a sistemului (cunoscută și sub numele de potențial izoterm-izobar dG) este:

$$dG = Vdp \quad (2.1)$$

Pentru cazul gazelor reale variația presiunii dp se înlocuiește cu variația unei alte funcții numită *fugacitate*.

Fugacitatea se notează cu F și reprezintă o presiune corectată astfel încât în orice condiții de temperatură și presiune să fie respectată legea gazelor perfecte:

$$F \cdot V = R \cdot T \quad (2.2)$$

Integrând la temperatură constantă rezultă:

$$G = RT \ln F + C, \quad (2.3)$$

unde: C este o constantă de integrare a cărei valoare este astfel aleasă încât F să tindă către p .

La dizolvarea gazelor în lichide, variația entalpiei libere a sistemului se datorează modificării la temperatura constantă a presiunii gazului de la presiunea standard de o atmosferă (F^0) la o altă presiune corespunzătoare fugacității F :

$$\Delta G = RT \ln F - RT \ln F^0 = RT \ln \frac{F}{F^0} \quad (2.4)$$

Similar cu modul în care fugacitatea este definită ca o măsură de apreciere a comportării gazelor reale comparativ cu comportarea gazelor ideale, în cazul formării unei soluții ca urmare a dizolvării în lichid a unei substanțe solide, lichide sau gazoase, comportarea substanței dizolvate se apreciază comparativ cu aceea dintr-o stare considerată standard cu ajutorul unei funcții numită *activitate*.

Prin definiție, activitatea unei substanțe A este raportul între fugacitatea substanței în starea luată în considerare (în acest caz în stare dizolvată), și fugacitatea substanței într-o stare aleasă drept standard, conform relației :

$$a_A = \frac{F_A}{F_A^0} \quad (2.5)$$

Din relația (1.5) rezultă că activitatea unei substanțe în stare standard este egală cu unitatea.

Alegerea stării standard este arbitrară. Frecvent se lucrează cu două stări standard.

Una din ele este starea de substanță pură (solid, lichid sau gaz la presiunea de 1 at), stabilă la temperatură luată în considerare. În acest caz: $a_A = a_A^0 = 1$ când $N_A = 1$.

Cea de-a doua stare se folosește pentru soluțiile diluate, cum sunt acelea de gaze dizolvate în metalele lichide și reprezintă soluția ipotetică conținând 1% din substanța dizolvată. Deci, $a_A = 1$ când $\%A = 1$.

Pe baza relației (2.5), relația (2.4) devine: $\Delta G_A = G_A - G_A^0 = RT \ln a_A$.

Cantitatea ΔG_A reprezintă variația entalpiei libere a substanței A , atunci când este diluată din starea sa standard și amestecată cu una sau mai multe substanțe, pentru a forma o soluție în care respectiva substanță are activitatea a_A .

În cazul unei soluții ideale, la o temperatură dată, fugacitatea vaporilor aflați deasupra soluției, corespunzător fiecărei substanțe în parte este direct proporțională cu fracția molară în soluție a respectivei substanțe, pentru orice compoziție, deci:

$$F_A = F_A^0 \cdot N_A \quad (2.6)$$

unde: F_A^0 este fugacitatea substanței pure la aceeași temperatură și la presiunea totală a amestecului. Această afirmație reprezintă *legea lui Raoult*.

Fugacitățile cuprinse în relația (2.6) caracterizează însuși amestecul condensat indiferent de faptul că vaporii sunt prezenți sau nu, deoarece, în principiu, nu are importanță faptul că fugacitățile pot fi realmente evaluate numai prin intermediul fazei gazoase. Această relație nu își pierde sensul nici atunci când amestecul se supune la o presiune atât de mare încât faza gazoasă nici nu poate exista.

Din ecuațiile (2.5) și (2.6) rezultă că atunci când drept stare standard este aleasă starea componentului pur, activitatea unei substanțe în soluția ideală este egală cu fracția molară a substanței în soluție, deci

$$a_A = N_A \quad (2.7)$$

Această relație nu mai este valabilă în cazul unei soluții reale și abaterea de la această relație poate fi apreciată cu ajutorul unui *coeficient de activitate* γ_A care este egal cu raportul dintre activitate și fracția molară a substanței, conform relației:

$$\gamma_A = \frac{a_A}{N_A} \quad (2.8)$$

Corespunzător stării standard descrise mai înainte se utilizează și așa-numita *stare de referință*, pentru care prin definiție coeficientul de activitate γ este egal cu unitatea :

$$\gamma_A = \frac{a_A}{N_A} = 1 \text{ când } N_A \rightarrow 1 \text{ (substanța pură) sau}$$

$$f_A = \frac{a_A}{\%A} = 1 \text{ când } \%A \rightarrow 0 \text{ (stare de diluție infinită)}$$

În acest caz:

$$\Delta G_A = G_A - G_A^\circ = RT \ln a_A \quad (2.9)$$

Legea lui Raoult se referă la solvent adică la substanța care în soluție are participarea cea mai mare ($N \rightarrow 1$), deoarece în acest domeniu, după cum se observă în fig.2.1, relația (2.7) este respectată în întregime.

În cazul gazelor, acestea au o participație mică la formarea soluției, solubilitatea lor fiind limitată și comportarea lor nu mai poate fi redată pe baza legii lui Raoult [2].

Experimental s-a stabilit că la concentrațiile foarte mici de gaze dizolvate în lichide (în marea majoritate a cazurilor sub 1%) și care formează soluții reale, activitatea gazului G dizolvat în soluție este direct proporțională cu fracția sa molară în soluție:

$$a_{[G]} = k N_{[G]} \quad (2.10)$$

unde: $N_{[G]}$ este fracția molară a gazului dizolvat în soluție;

k - constantă specifică fiecărei soluții și care poate fi stabilită experimental sau poate fi calculată teoretic pentru fiecare caz.

Ecuția (2.10) reprezintă expresia generalizată a legii lui Henry care stabilește relația existentă între presiunea parțială p_G a gazului G deasupra soluției și fracția sa molară în soluție, conform relației:

$$p_G = k N_{[G]}. \quad (2.11)$$

În cazul unor valori moderate ale presiunii parțiale p_G (sub 1 atm) se poate considera că fugacitatea gazului este aproximativ egală cu presiunea sa parțială și legea lui Henry, conform relației:

$$F_G = k N_{[G]} \quad (2.12)$$

Legea lui Henry este o condiție limită realizată de toate soluțiile de diluție infinită.

Constanta k este egală cu panta dreptei care trece prin originea axelor de coordonate și este tangentă la curba activității (fig. 2.1).

Atunci când valoarea constantei k este egală cu unitatea, soluția se comportă ca o soluție ideală și legea lui Henry are aceeași expresie cu legea lui Raoult pe întregul domeniu de concentrații ($F_G = N_G$).

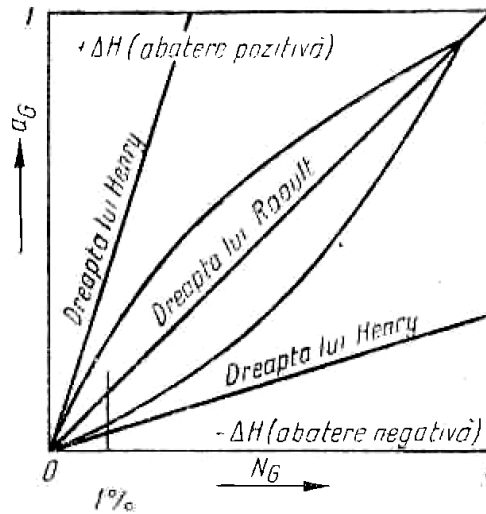


Fig.2.1. Dependenta activității gazului dizolvat în soluție de fracția molară [3].

Dacă valoarea lui k este subunitară se consideră că soluția are o abatere negativă de la starea de soluție ideală, iar atunci când k este mai mare decât unitatea abaterea este pozitivă.

În general cinetica trecerii unui gaz din faza gazoasă în metalul topit este un proces care decurge în mai multe stadii și anume :

- transferul de masă al gazului din volum la suprafața metalului;
- la suprafața metalului lichid are loc ruperea legăturilor între particulele de gaz sub influența atomilor din stratul superficial al metalului;
- trecerea atomilor de gaz prin limita de separație gaz-metal și aglomerarea lor în stratul superficial al metalului ;
- transferul de masă al atomilor de gaz în volumul metalului lichid.

În majoritatea cazurilor este dificil să se evidențieze diferența între stadiul al doilea și al treilea și de aceea ele se studiază împreună alcătuind așa-numitul stadiu cinetic de adsorbție sau stadiul chimic care, în cele mai multe cazuri, determină viteza întregului proces.

În aceste condiții procesul dizolvării gazului în masa de metal se poate exprima prin ecuația [4]:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\frac{1}{D_1} + \frac{1}{k_{2-3}} + \frac{1}{D_4}} \quad (2.13)$$

unde: k este coeficientul total al vitezei de trecere a gazului în soluție;

D_1 și D_4 - coeficienții de difuzie a moleculelor de gaz în volumul gazului și respectiv a atomilor de gaz în metal;

k_{2-3} - coeficientul de viteză corespunzător stadiului cinetic.

În concluzie, la formarea soluțiilor simple de gaze în metale are loc mai întâi disocierea moleculelor de gaz în atomi și apoi dizolvarea gazului sub formă atomică. Absorbția moleculară a gazelor poate fi complet neglijată.

Dizolvarea gazelor biatomice (H_2 , N_2 , O_2) în metale poate fi reprezentată deci prin ecuația :



Relația pentru calculul constantei de echilibru a ecuației (2.14) este de forma:

$$k' = \frac{a_{[G]}^2}{F_{\{G_2\}}} \quad (2.15)$$

unde: $a_{[G]}$ este activitatea gazului G dizolvat în metal;

$F_{\{G_2\}}$ - fugacitatea gazului G în atmosfera existentă deasupra băii metalice.

Pe baza celor enunțate mai înainte, Sieverts a propus o modificare deosebit de utilă a legii lui Henry și care se obține prin înlocuirea în expresia constantei k a activității gazului cu concentrația sa și a fugacității cu presiunea parțială.

Expresia constantei de echilibru a ecuației (2.14) devine în acest caz:

$$k' = \frac{[\%G]^2}{p_G} \quad (2.16)$$

de unde rezultă:

$$[\%G] = k' \sqrt{p_G} \quad (2.17)$$

Din ecuația (2.17), care reprezintă cunoscuta lege a lui Sieverts, rezultă că în cazul gazelor biatomice solubilitatea acestora în lichide este direct proporțională cu rădăcina pătrată din presiunea parțială a acestor gaze în atmosfera existentă deasupra lichidului respectiv.

Variația cu temperatura a constantei de echilibru a ecuației (2.14) este dată de relația lui Van't Hoff [3]:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\sum \Delta H}{RT^2} \quad (2.18)$$

unde: $\sum \Delta H$ este variația totală a entalpiei sistemului la dizolvarea unui mol de gaz;

R - constanta gazelor (kcal/mol $^\circ$ K);

T - temperatura absolută ($^\circ$ K).

Dacă se consideră presiunea gazului $p = 1$ at atunci pe baza relației (2.16), relația (2.18) devine:

$$\frac{d \ln[\%G]}{dT} = \frac{\sum \Delta H}{2RT^2} \quad (2.19)$$

Această relație definește influența temperaturii asupra solubilității gazelor în lichide.

Dizolvarea gazelor în metalele în stare lichidă, sau cum se mai numește absorbția în volum, presupune desfășurarea unuia din următoarele procese posibile de interacțiune a gazelor cu metalele:

- formarea unei soluții între gaz și metal;
- formarea unei combinații chimice stabile între gaz și metal;
- formarea unei combinații chimice între gaz și metal cu un mare grad de instabilitate (disociere avansată).

În acest ultim caz printre atomii de metal se găsesc dispuși atât atomii de gaz cât și molecule ale combinațiilor chimice metal-gaz.

Aceste molecule având dimensiuni mari nu se pot amplasa în micro-volumele libere (vacanțele) existente între atomii metalului. De aceea, în astfel de cazuri solubilitatea gazelor în metale este limitată și cea mai mare parte din gaze se întâlnesc în metal sub formă de incluziuni nemetalice (fulgi, porozități, sufluri).

Variația totală a entalpiei sistemului $\Sigma\Delta H$ este rezultatul însumării efectelor termice intervenite la disocierea moleculelor de gaz ($\Delta H_{disociere} \gg 0$) și la dizolvarea atomilor de gaz în metal ($\Delta H_{dizolvare} < 0$).

Atunci când gazul formează o combinație chimică cu metalul, căldura consumată pentru disocierea moleculelor de gaz ($\Delta H_{dizolvare} \gg \Delta H_{disociere}$) și prin urmare efectul termic total este negativ ($\Sigma\Delta H < 0$). În acest caz avem de a face cu o abatere negativă de la legea lui Raoult.

Pentru acest caz, în conformitate cu relația (2.10), rezultă că solubilitatea gazului scade atunci când temperatura crește. Scăderea cu temperatura a solubilității unui gaz la dizolvarea sa într-un anumit metal reprezintă dovada formării unor combinații chimice între respectivul gaz și metal.

Atunci când gazul formează o soluție cu metalul, efectul termic al dizolvării gazului are valori relativ scăzute și astfel $\Delta H_{dizolvare} \ll \Delta H_{disociere}$.

În acest caz $\Sigma\Delta H > 0$ și gazul formează cu metalul o așa-numită „soluție endotermică” (abatere pozitivă de la legea lui Raoult), iar solubilitatea sa în metal crește cu creșterea temperaturii.

În cazul formării soluțiilor ideale, efectul termic al dizolvării gazului în metal este nul ($\Sigma\Delta H = 0$) și temperatura nu influențează solubilitatea respectivului gaz.

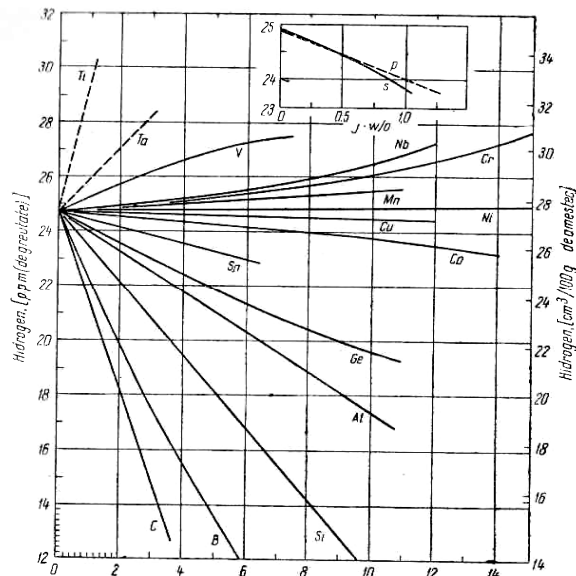
În afară de presiune și temperatură, solubilitatea gazelor în metalele lichide este influențată și de compoziția și gradul de aliere al respectivului metal.

Solubilitatea unui gaz într-o topitură metalică este cu atât mai mare cu cât activitatea gazului în soluție este mai mică și invers, o valoare a activității gazului dizolvat reprezintă expresia slabei sale solubilități în topitura respectivă.

În fig. 2.2 este reprezentată influența diferitelor elemente asupra solubilității hidrogenului în aliajele binare lichide ale acestora cu fierul. Se observă că, în ordine descrescătoare a influenței lor, Ti, Ta, V, Nb, Cr, Mn și Ni măresc solubilitatea hidrogenului în fierul lichid aliat cu aceste elemente, în timp ce Cu, Co, Sn, Ge, Al, Si, B și C micșorează solubilitatea.

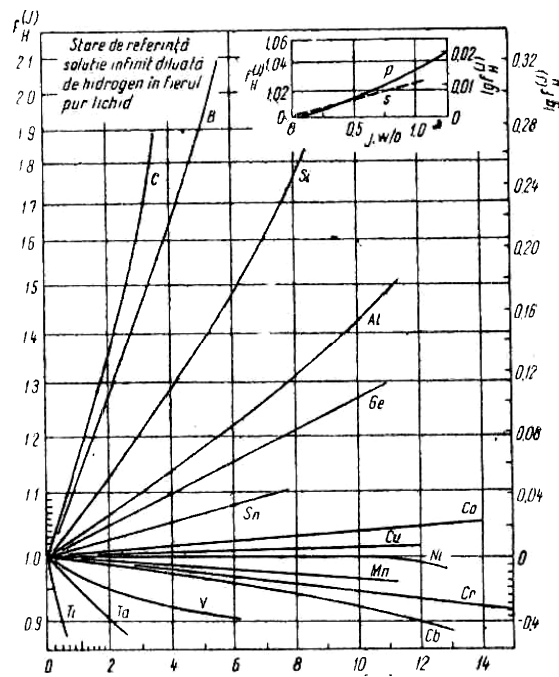
În fig.2.3 este reprezentată influența elementelor de aliere asupra valorii coeficientului de activitate $f_H^{(l)}$ a hidrogenului dizolvat în soluțiile binare ale fierului cu aceste elemente.

În acest sens se observă că alierea cu elementele care în conformitate cu fig.2.2 măresc solubilitatea hidrogenului, determină valori subunitare ale coeficientului de activitate, în timp ce elementelor care micșorează solubilitatea hidrogenului le corespund valori supraunitare ale coeficientului de activitate.



Elementul de aliere. [% de greutate]

Fig. 2.2. Solubilitatea hidrogenului în aliajele fierului la presiunea de 1 at și temperatura de 1 600°C [15]



Elementul de aliere j [%]

Fig. 2.3. Efectul elementelor de aliere asupra coeficientului de activitate a hidrogenului în aliajele binare la 1592°C [15]

Întrucât din relația (2.9) rezultă, că activitatea și coeficientul de activitate au același sens de variație concluzionăm că o creștere a coeficientului de activitate are semnificația scăderii solubilității și invers.

În fig. 2.4 și fig. 2.5 este reprezentată influența elementelor de aliere asupra solubilității azotului în aliajele binare lichide ale fierului, și respectiv influența aceluiași elemente asupra coeficientului de activitate $f_H^{(i)}$

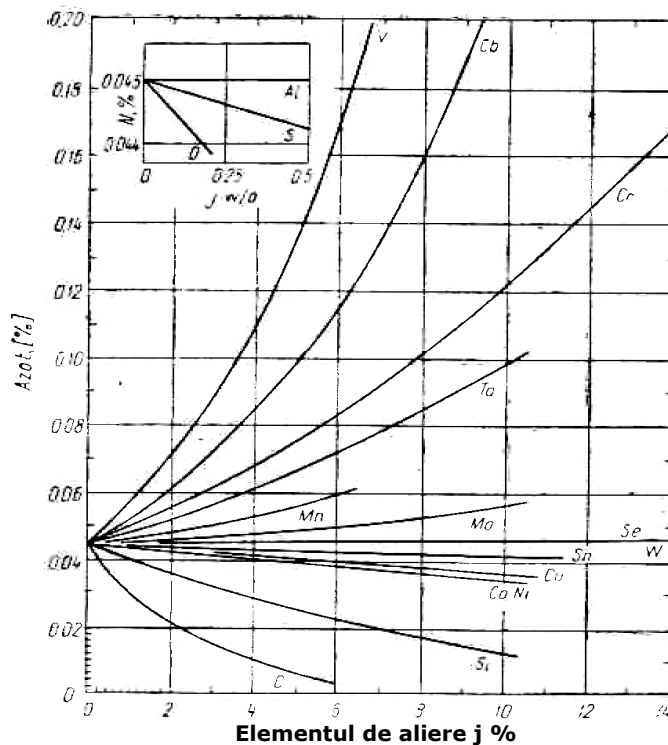


Fig. 2.4. Solubilitatea azotului în aliajele fierului la presiunea de 1 at și temperatura de 1 600°C [15]

Se cunosc trei izotopi ai hidrogenului. Cel mai răspândit este hidrogenul obișnuit, așa-numitul „hidrogen ușor”, sau protiul (H). Atomul său constă dintr-un proton și un electron. Al doilea izotop stabil este așa-numitul „hidrogen greu”, sau deuteriu, având simbolul D. Nucleul său se numește deuteron și constă dintr-un proton și un neutron, iar învelișul electronic dintr-un electron. Din această cauză deuteriul are greutatea moleculară 4,02838. Oxidul deuteriului D_2O a primit denumirea de „apă grea”. Hidrogenul obișnuit conține 0,02% deuteriu. Al treilea izotop al hidrogenului a primit denumirea de tritiu, având simbolul T. Cu toate că perioada de înjumătățire este relativ scurtă, tritiul se găsește și în stare naturală. El se formează în straturile cele mai înalte ale atmosferei prin reacții nucleare provocate de radiațiile cosmice, ajungând la suprafața Pământului prin difuzie și convecție. În 10 cm^3 de aer s-au găsit în medie 1 atom de tritiu, ceea ce înseamnă 1 mol la întreaga atmosferă. Tritiul are nucleul compus dintr-un proton și doi neutroni, iar învelișul electronic de asemenea dintr-un electron [15].

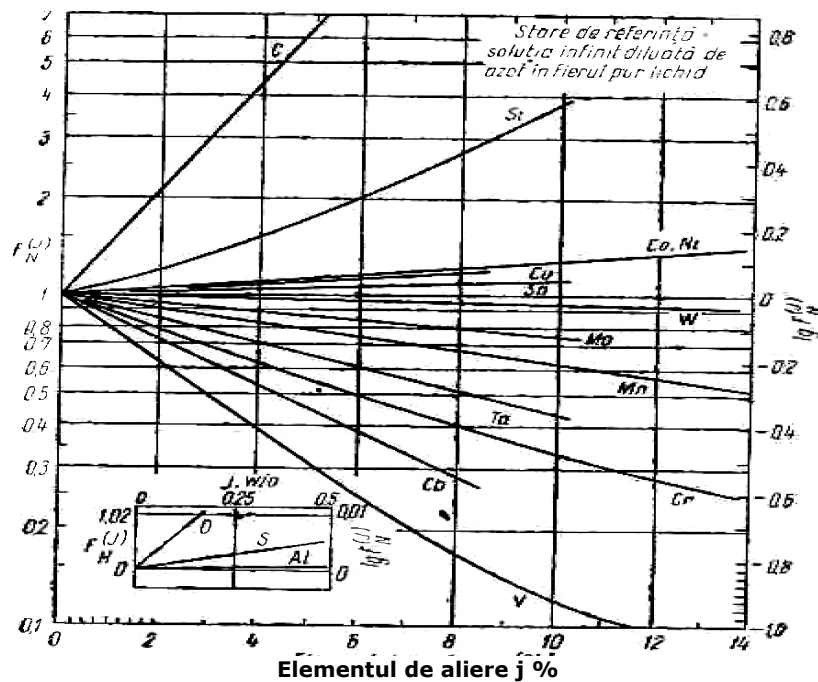


Fig. 2.5. Efectul elementelor de aliere asupra coeficientului de activitate a azotului în fier la 1 600°C [15].

2.3. Stadiul actual al cercetării în domeniul tematicii propuse

Cele mai multe cunoștințe despre atomul de hidrogen s-au obținut pe calea studiului emisiei de lumină, prin descompunerea ei cu ajutorul unei prisme sau rețele optice, adică prin obținerea spectrului ei. Hidrogenul emite un spectru de benzi compus din câteva serii, iar fiecare dintre serii cuprinde un număr de linii, care apar la trecerea electronului de pe o orbită mai îndepărtată pe o orbită mai apropiată de nucleu. Cum se observă din fig. 2.6, seria Lyman cuprinde liniile spectrale care apar la trecerea electronului de pe orbite cu numărul cuantic n egal consecutiv cu 2, 3, 4, 5 și 6 pe orbita cu numărul cuantic $n = 1$. Trecerii electronului de pe orbite mai îndepărtate pe orbita cu numărul cuantic $n = 2$ îi corespunde seria Balmer, care cuprinde liniile notate de obicei cu H_α , H_β , H_γ , și H_δ . În mod analog mai avem seriile Balmer-Paschen, seria Brackett și seria Pfund. Limita fiecărei serii corespunde trecerii electronului de la $n = \infty$ pe orbita de bază a seriei respective.

Poziția liniilor spectrului se supune unei legi riguroase, legea seriilor, care a fost descoperită de Balmer în mod empiric în spectrul hidrogenului atomic și a primit expresia generală (legea seriilor):

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (2.20)$$

în care: λ este lungimea de undă a liniei spectrale (cm);

R - constanta lui Rydberg, pentru hidrogen are valoarea $1,097373 \cdot 10^{-5} \text{cm}^{-1}$;

n și m - numere întregi, dar $n < m$ și pentru o anumită serie n este constant.

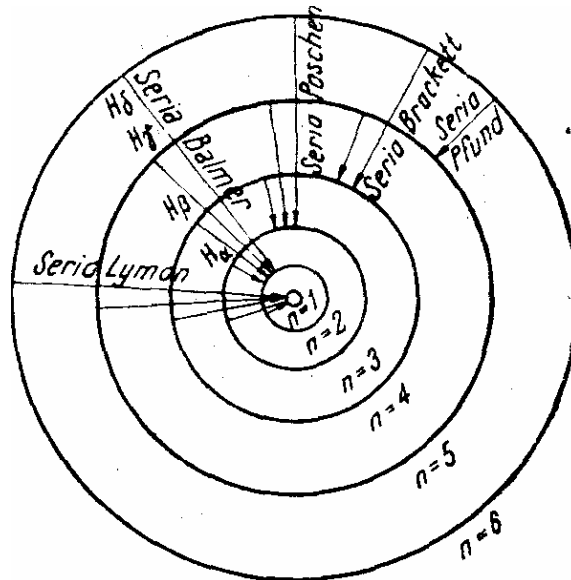


Fig.2.6. Schema tranzițiilor cuantice ale atomului de hidrogen și a seriilor spectrale corespunzătoare [1].

Îndepărtarea gazelor, și în special a hidrogenului din baia de oțel este o problemă permanentă a inginerilor metalurgi, apărută odată cu dezvoltarea producției de oțel. Eliminarea hidrogenului din oțelul lichid este un proces tot mai mult studiat în ultimii ani, în cadrul operației de rafinare.

Minimizarea conținutului de gaze ca obiectiv major în programele de fabricație a oțelurilor durabile trebuie legată de cunoașterea influenței pe care o exercită gazele asupra calității oțelului apreciată prin valorile diverselor caracteristici.

În prezent, literatura de specialitate nu cuprinde încă date suficient sistematizate vizând un astfel de subiect. Într-un asemenea context, se consideră că pentru rezolvarea temei tezei, devine necesar ca în prealabil să se studieze posibila corelare cantitativă între conținutul de gaze și caracteristicile oțelurilor.

Este motivul pentru care, apelând la cunoștințe tehnice și științifice care vor fi detaliate ulterior (determinarea conținutului de gaze, microporozitate, și altele), s-au efectuat experimentări pentru determinarea influenței conținuturilor de gaze asupra defectelor provocate oțelurilor, precum și posibilități de reducere a conținutului acestora în oțel.

Aceste probleme au fost amănunțit studiate în cadrul procesului de elaborare în cuptoarele Siemens - Martin, cuptoarele cu arc electric (clasice) și convertizoarele cu oxigen.

Introducerea în fluxul tehnologic de elaborare a oțelului a așa numitei „metalurgie în oală” a produs o adevărată revoluție tehnică în siderurgie.

O parte din procesele care s-au desfășurat în agregatele de elaborare au fost transferate în oala de turnare, în mod deosebit în instalații cu oala de turnare și cu aport de căldură.

Perfecționarea tehnologiilor de elaborare a oțelului în convertizoare cu oxigen a determinat scoaterea (în mare parte) din funcțiune a cuptoarelor Siemens – Martin.

Perfecționările constructive din domeniul cuptoarelor cu arc electric, precum și a tehnologiilor de elaborare, au determinat creșterea productivității acestor agregate, ajungând să concureze din acest punct de vedere convertizoarele cu oxigen. Evident în această situație s-au studiat procesele care au fost transferate total sau parțial din cuptor în oală.

Cu toate că pe parcursul anilor problema rafinării, inclusiv a conținutului de gaze a fost mereu analizată, sunt încă aspecte care mai necesită cercetări. Sunt precizate sistemele binare și respectiv ternare pentru zgurile sintetice reducătoare, dar dispunând în prezent de tehnica modernă de analiză chimică se pot stabili corelații între caracteristicile zgurii, parametrii barbotării, randamentul de eliminare a hidrogenului din oțelul lichid și gradul de degazare al acestuia. Atât hidrogenul cât și azotul sunt impurități pentru produsele siderurgice, dar influența lor negativă se manifestă mai ales în oțel. În unele cazuri, azotul este element de aliere (de exemplu, în oțelurile inoxidabile, în care poate înlocui nichelul) și are efect pozitiv asupra rezistenței la uzură a pieselor.

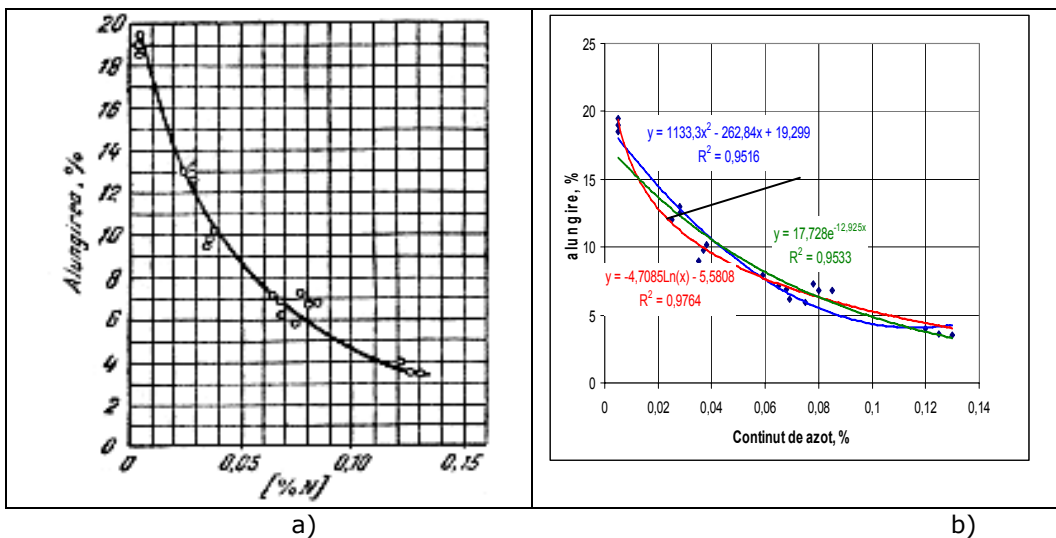


Fig.2.7. Influența azotului asupra alungirii relative la oțeluri:
a) din literatură [4]; b) prelucrare date din literatură

2.4. Considerații privind factorii care influențează absorbția gazelor în sistemul atmosferă → zgură → baie metalică → oțel solid

În timpul proceselor de elaborare a oțelului în cuptoare de tip E.B.T. există diferite surse de hidrogen, care în anumite condiții de presiune și temperatură fac posibilă absorbția hidrogenului în baie metalică. Din experiența acumulată în exploatarea acestor cuptoare, și cercetările efectuate pe un număr mare de șarje

elaborate, pot enumera ca principale surse de hidrogen în toate oțelăriile ca fiind următoarele:

- umiditatea încărcăturii metalice, neexistând întotdeauna posibilitatea tehnică de preîncălzire a încărcăturii din bene;
- adaosurile necesare formării zgurii, în cadrul studiat datorită modului de aprovizionare cu var și var dolomitic, acestea pe timpul transportului și staționării în buncărele de stocare absorb umiditatea din aerul atmosferic (mai ales acolo unde nu se dispune de fabrică de var proprie);
- atmosfera cuptorului, datorită metodelor constructive (panouri, boltă și alte elemente răcite cu apă) pot apărea cazuri accidentale de spargere a acestor elemente și astfel pentru scurte perioade de timp, dar cu presiuni mari de lucru, apa de răcire pătrunde în atmosfera de elaborare a agregatului.

Conținutul de hidrogen și azot în diferite materiale metalice folosite sau produse în siderurgie este dat în tabelul 2.1[53]

Tabelul 2.1 Conținutul de hidrogen în fontă, fierul vechi și feroaliaje

Materialul	[%H]	[%N]
Fonta	0,001...0,0025	0,005
Fierul vechi	0,0005...0,0008	0,003...0,005
Feromanganul	0,0015...0,0030	0,02...0,05
Ferosiliciul	0,0007...0,0035	0,005...0,01
Silicomanganul	0,0035...0,0070	0,019...0,039
Silicocalciul	0,0035	0,03
Ferocromul	0,0005...0,0015	0,012...0,043
Nichelul termic	0,008...0,009	0,003

În elaborarea oțelurilor pentru țevi, siliciul și manganul fiind principalele elemente determinante pentru calitatea oțelului, analizăm în continuare particularitățile interacțiunii H_2 cu aceste elemente. În subgrupa carbonului - C, Si, Ge, Sn și Pb - primul element, carbonul, nu are proprietăți metalice. Interacțiunea sa cu hidrogenul este deosebit de variată, studiul hidrocarburilor fiind un capitol bine pus la punct în știința chimiei. Combinațiile hidrogenului cu siliciul sunt cunoscute sub denumirea de silane. Stabilitatea termică a hidrizilor elementelor grupei IV scade pe măsura creșterii greutatei lor atomice.

Hidrogenul este absorbit în cantități considerabile de mangan. La temperaturi normale, manganul dizolvă peste 40 cm^3 hidrogen/100g. Până la 500°C solubilitatea scade, ca apoi să crească din nou. În manganul electrolitic s-au găsit cantități mari de hidrogen, până la $615 \text{ cm}^3/100\text{g}$. Eliminarea hidrogenului dizolvat în mangan se intensifică cu creșterea temperaturii, atingând un maximum la circa 300°C . Prin încălzirea timp de 1 oră la 400°C se elimină peste 90% din conținutul total de hidrogen din mangan. Hidrizii de mangan nu au putut fi obținuți pe cale experimentală. Întrucât în procesul tehnologic analizat nu avem o instalație de vidare funcțională, am considerat necesară descrierea modului prin care se încearcă o reducere cât mai mare a hidrogenului și azotului din baia metalică numai prin injectarea gazelor inerte în masa oțelului lichid, procedeul folosit în acest flux tehnologic fiind barbotarea pe la fundul oalei printr-un singur dop de barbotare [53].

Prin conținutul de gaze al metalelor, în general se înțelege cantitatea de hidrogen și azot dizolvată în masa metalică.

Metalele și aliajele metalice pot dizolva hidrogen și azot în linii destul de largi, variind funcție de temperatură, compoziția chimică a lor și gradul lor de aliere.

Azotul se află în metalul solidificat sub formă de:

- azot atomic (dizolvat în rețeaua metalică);

- azot molecular, în microcavități ;

- azot sub forma de nitruri solubile în acizi (FeN, MnN, AlN, ZrN), nitruri și carbonitruri insolubile în acizi (TiN, NbN, NV). O parte din aceste nitruri se formează direct din topitura metalică iar altele precipită după solidificarea metalului în cursul răcirii sau ca rezultat al diferitelor tratamente termice[9].

Azotul dizolvat în rețeaua metalică alături de azotul molecular și cel din FeN și MnN formează așa numitul azot solubil metalurgic care determină proprietățile metalelor care conțin azot.

2.5. Comportarea gazelor în sistemul baie metalică – zgură – atmosferă

2.5.1. Considerații tehnologice

Existența în metalele solide a hidrogenului și azotului presupune prezența acestor gaze în metale încă din perioada dinainte de solidificare adică din starea lichidă.

În cazul oțelului lichid de exemplu, azotul și hidrogenul provin din:

- încărcătura metalică;

- minereu, var și feroaliaje;

- atmosfera cuptorului și materiale refractare.

Conținutul de gaze în metalul lichid, variabil pe parcursul diferitelor etape de elaborare - turnare - solidificare este rezultatul a doua procese de sens contrar: îndepărtarea hidrogenului și azotului din baie lichidă ca rezultat al fierberii băii, și pătrunderea acestora din atmosfera cuptorului prin zgură în baie și dizolvarea lor. Din datele prezentate în literatura de specialitate rezultă că în oțel pot ajunge cantități însemnate de gaze variind între 3,5-8 ppm pentru cazul hidrogenului și cca 0,02 -0,03% N.

În unele cazuri, când se urmărește alierea cu azot, cum este cazul unor oțeluri inoxidabile austenitice la care conținutul de azot poate atinge 0,5%, se folosește ferocrom sau feromangan aliat cu azot în proporție de 3-5,5%.

După topirea încărcăturii metalice și formarea unui strat de zgură deasupra băii metalice, aceasta protejează în continuare oțelul împotriva unei dizolvări excesive de hidrogen și azot. Din această cauză absorbția hidrogenului în zgură reprezintă etapa care limitează viteza transportului hidrogenului din atmosfera cuptorului în baie metalică. Conținuturile de hidrogen și azot în băile cuptoarelor de elaborare a oțelurilor este totdeauna mai mic decât cel corespunzător echilibrului cu atmosfera.

În zgurile metalurgice hidrogenul se dizolvă sub forma anionului OH⁻, iar solubilitatea sa variază în funcție de presiunea vaporilor de apă, de compoziția și proprietățile zgurii și temperatură. S-a constatat că solubilitatea hidrogenului în zgură crește cu bazicitatea și vâscozitatea zgurii și scade cu temperatura. Zgurile acide sunt mai puțin permeabile pentru hidrogen decât cele bazice.

Azotul se disociază în atomi și se dizolvă în zgură și oțel în funcție de condițiile fizico-chimice. Absorbția de către zgură constituie însă o problemă încă incomplet lămurită, cele mai mari conținuturi constatându-se în zgurile carbidice (până la 0,2%), apoi în zgurile albe (0,018-0,065%) și cele mai mici în zgurile

oxidante (0,002-0,008%) și în zgurile acide (0,0015-0,003%). Corespunzător diferă și transferul în oțel, transfer care are loc mult mai încet în comparație cu hidrogenul. Transferul are loc direct din faza gazoasă în cea metalică sub formă de picături aruncate de fierbere prin zgură în atmosfera agregatului de elaborare. Se poate admite că reacția rezultantă de transfer este atinsă în două stadii intermediare, unul de disociere și adsorbție și al doilea de dizolvare în oțel [5]:



Rezultă constanta de echilibru are forma $K_N = \frac{[N]^2}{P_{N_2}}$ respectiv conținutul

de azot $[N] = K'_N \sqrt{p_{N_2}}$.

Azotul este element superficial activ și ca urmare adsorbția sa este puternic influențată de oxigenul aflat în baie metalică, oxigenul (și sulful) fiind și el superficial activ, deci mărește numărul de valențe la suprafața oțelului și energia de activare a reacției de adsorbție, încât viteza de desfășurare a acesteia la interfață are loc cu viteză mai mică decât transportul azotului de la interfață în baie metalică. Cu alte cuvinte, oxigenul reduce adsorbția la interfață și prima reacție parțială a mecanismului este determinantă de viteză, ea având loc cu viteză cea mai mică și în măsură care depinde de numărul n al pozițiilor neocupate între nodurile grupelor sibotaxice, care pot fi ocupate de atomii de azot (mult mai mari decât cei de hidrogen, deci pătrund mai greu).

La evacuare și turnare oțelul se oxidează la suprafață - crește conținutul de [O] - deci este micșorat numărul pozițiilor libere n și astfel adsorbția azotului din aer este încetinită, totuși conținutul de [N] crește. Dacă se constată că este mai mic decât în agregatul de elaborare înseamnă că proba din agregat nu s-a luat corect.

Azotul formează nitrurile Fe_2N și Fe_4N , care însă se descompun, prima începând de la circa 550°C (în atmosferă de azot), iar a doua este complet disociată în aer la 1200°C (Cijevschi). De asemenea, formează nitruri solide de Mn, Si, Cr, Nb, V, B, Al, Ti, Zr, a căror stabilitate scade cu scăderea temperaturii și este foarte mică pentru nitrurile elementelor din șirul dat până la vanadiu, ceea ce rezultă din valorile mari ale constantelor de echilibru. De exemplu, la 1600°C s-au determinat valorile: $[Si]^{0,75}[N]=37$ și $[V][N]=2,5$. Îndepărtare apreciabilă prin decantare, ajutată de fierbere, se obține sub formă de nitruri de Ti sau Zr, pentru care s-au determinat valorile: $[Ti][N] = 0,011$ și $[Zr][N] = 0,002$. Aceste nitruri sunt atât de stabile și de insolubile în oțel încât chiar la conținuturi foarte mici de Ti sau Zr conținutul de [N] în soluție este atât de scăzut, încât nu mai poate fi dozat. În cele mai multe cazuri nu vine însă în considerare decât legarea azotului ca nitrură de aluminiu, pentru care s-a determinat valoarea $[Al][N] = 0,015$ (aproximativ aceeași pentru BN). Nitrurile care nu se îndepărtează rămân fin dispersate în oțel căruia îi servesc drept centre de cristalizare, iar azotul nelegat ca nitruri se regăsește în ferită căreia, împreună cu oxigenul, îi mărește tendința spre fragilitate la rece și spre îmbătrânire.

Minimizarea conținutului de gaze ca obiectiv major în programele de fabricație a oțelurilor durabile trebuie corelată cu cunoașterea influenței pe care o exercită gazele asupra calității oțelului apreciată prin valorile diverselor caracteristici.

În prezent, literatura de specialitate [5,12] nu cuprinde date suficiente și sistematizate vizând un astfel de subiect. Într-un asemenea context, se consideră că pentru rezolvarea tematicii abordate este necesar ca în prealabil să se studieze posibila corelare cantitativă între conținutul de gaze și defectele provocate oțelurilor.

Atât hidrogenul cât și azotul sunt impurități pentru produsele siderurgice, dar influența lor negativă se manifestă mai ales în oțel. În unele cazuri, azotul este element de aliere (de exemplu, în oțelurile inoxidabile, în care poate înlocui nichelul) și are efect pozitiv asupra rezistenței la uzură a pieselor.

Influența negativă a hidrogenului în oțel se manifestă prin următoarele:

- constituie una din cauzele apariției suflurilor în lingouri și piese turnate din oțeluri calmate;

- contribuie la apariția defectului numit „fulgi” (fisuri foarte mici cu formă stelară) în oțelurile aliate cu crom și nichel, care reduc substanțial rezistența la oboseală a pieselor din oțel;

- micșorează plasticitatea și tenacitatea oțelului;

- afectează proprietățile electrice și magnetice ale oțelurilor.

Influența negativă a azotului în oțel se manifestă în următoarele considerente:

- reduce plasticitatea și tenacitatea oțelului;

- în asociere cu hidrogenul contribuie la apariția suflurilor în oțelul turnat;

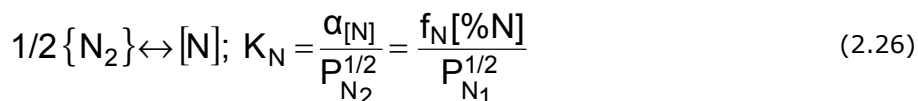
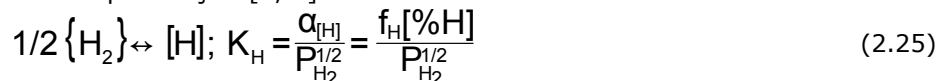
- provoacă fenomenul de îmbătrânire a oțelului prin depunere de nitruri la limitele grăunților structurali [5].

2.5.2. Solubilitatea hidrogenului și azotului în aliajele feroase

Solubilitatea hidrogenului și azotului în fierul solid crește cu temperatura, dar nu monoton, ci cu salturi pozitive și negative la temperaturile transformărilor de fază (fig.2.8):

$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}_\gamma$ (912 °C), $\text{Fe}_\gamma \leftrightarrow \text{Fe}_\delta$ (1394 °C), $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{lichid}}$ (1538°C).

Dizolvarea hidrogenului și azotului (în general a gazelor biatomice) în fierul lichid are loc după reacțiile [6, 7]:



Din (2.25) și (2.26) rezultă că:

$$[\text{H}] = \frac{K_H}{f_{\text{H}}} \sqrt{P_{\text{H}_2}} \quad (2.27)$$

$$[\text{N}] = \frac{K_N}{f_{\text{N}}} \sqrt{P_{\text{N}_2}} \quad (2.28)$$

Variația cu temperatura a constantei de echilibru pentru reacțiile (2.25) și (2.26) are loc conform relațiilor [6, 7]:

$$\lg K_H = - \frac{1745}{T} - 1,72 \quad (2.29)$$

$$\lg K_N = -\frac{788}{T} - 1,25 \quad (2.30)$$

Relațiile (2.29) și (2.30) pot fi reunite într-o relație generală, valabilă pentru dizolvarea oricărui gaz biatomic (legea lui Sievert) [6, 7]:

$$[G] = \frac{K_G}{f_G} \sqrt{P_{G_2}} \quad (2.31)$$

unde: $[G]$ – conținutul de gaz în metal;
 K_G – constanta de dizolvare a gazului;
 P_{G_2} – presiunea parțială;
 f_G – coeficientul de activitate al gazului dizolvat în metal.

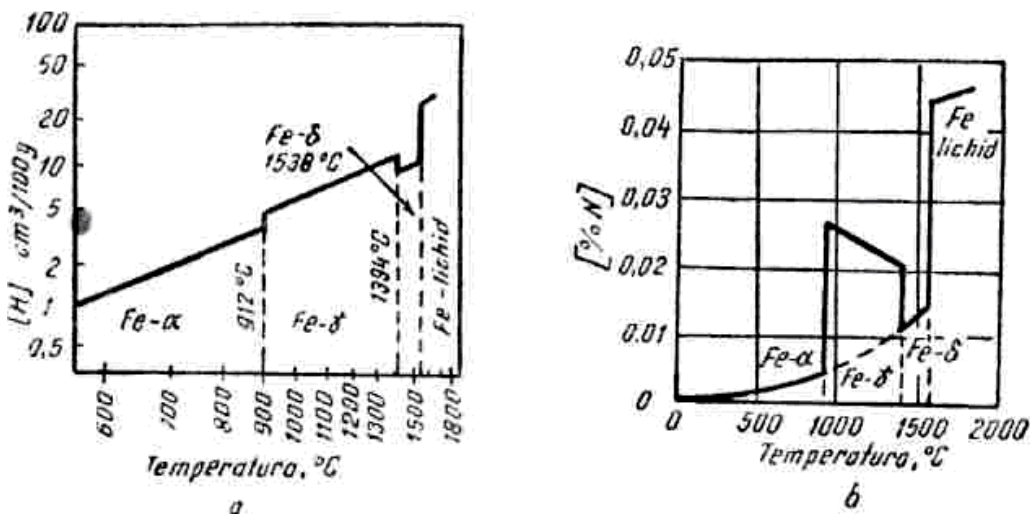


Fig.2.8. Solubilitatea hidrogenului (a) și azotului (b) în fierul solid [4].

Din analiza relațiilor (2.29) și (2.30) rezultă că solubilitatea hidrogenului și azotului crește cu creșterea temperaturii (K_H și K_N cresc cu temperatura) și presiunii (P_H și P_N sunt dependente de presiune) [6, 7];

La temperatura de 1600 $^{\circ}\text{C}$ (temperatură de referință la cercetarea proceselor ce au loc în oțelul lichid), fierul pur poate dizolva maxim: 0,0027%H (27ppm, respectiv $30\text{cm}^3/100\text{g}$ Fe) și 0,045%N (450ppm, respectiv $36\text{cm}^3/100\text{g}$ Fe).

2.5.3. Influența elementelor de aliere asupra solubității hidrogenului și azotului în aliajele feroase

Față de solubilitatea în fierul pur, în aliajele pe bază de fier, solubilitatea hidrogenului crește sau scade în funcție de natura și cantitatea elementului adăugat. Solubilitatea hidrogenului în fier crește, de exemplu, în prezența titanului, tantalului, niobiului, nichelului și cromului și scade în prezența siliciului la concentrații până la 33% Si (fig. 2.2 și fig 2.3). Solubilitatea azotului în fier este mărită de vanadiu, niobiu, crom, tantal, mangan și molibden și micșorată de cupru, nichel, siliciu și carbon (fig. 2.4 și fig 2.5).

Influența diferitelor elemente asupra solubilității hidrogenului și azotului în fier poate fi dedusă și pe baza coeficienților de interacțiune. Valoarea negativă a acestora denotă creșterea solubilității elementului i (H sau N) sub influența elementului adăugat, iar valoarea pozitivă – scăderea solubilității.

Mecanismul influenței diferitelor elemente de aliere asupra solubilității azotului în fier este strâns legat de configurația electronică a elementelor respective și este asemănător celui care stă la baza modificării solubilității carbonului. Se presupune că elementele care au în substratul d mai puțini electroni decât fierul, măresc solubilitatea azotului (Cr, V, Mn, etc.), iar cele care au în substrat mai mulți electroni decât fierul (Co, Ni, etc.) micșorează solubilitatea azotului în fier. În același fel influențează Cu, Sn, Si, C, P și alte elemente.

Dizolvarea azotului în fier nu este un simplu proces chimic, ci este condiționată de interacțiunea electronilor d ai fierului cu electronii p ai azotului. Conform teoriei sibotaxisurilor, în topiturile metalice feroase există un echilibru dinamic între atomii Fe_I din interiorul sibotaxisurilor și atomii Fe_{II} din afara lor: $Fe_I \leftrightarrow Fe_{II}$. Acest echilibru se plasează spre dreapta cu creșterea temperaturii. Interacțiunea azotului și a elementelor de aliere are loc în special cu atomii Fe_{II} , care dispun de mai multă energie decât atomii Fe_I . Atomii de azot au trei electroni p cu spini necompensați, a căror interacțiune cu electronii d ai Fe_{II} este cea care condiționează dizolvarea azotului.

Deci dizolvarea azotului în fier are la bază un mecanism donor – acceptor, ca și dizolvarea carbonului. Întrucât carbonul este „donor” de electroni, el micșorează deficitul de electroni în substratul d al Fe_{II} și astfel micșorează solubilitatea azotului, mărindu-i totodată coeficientul de activitate. La fel acționează și Si, Ge, Sn, Ga, In.

Pentru oțeluri nealiatate a fost dedusă expresia empirică [3, 7]:

$$\lg[\%N] = -\frac{1000}{T} - 0,86 - 0,06[\%Si] - 0,24[\%C] + 0,015[\%Mn]$$

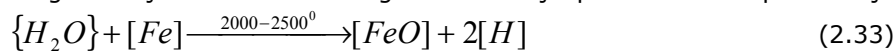
(2.32)

În oțelurile lichide nealiatate, conținutul de hidrogen este în limitele 0,0003-0,0007% (3-7ppm respectiv 3-7,7 $\text{cm}^3/100\text{g}$), iar conținutul de azot între 0,003-0,005% (30-50ppm respectiv 3,75-6,3 $\text{cm}^3/100\text{g}$).

Datele de care se dispune în prezent permit să se presupună că atât hidrogenul cât și azotul se află în topiturile feroase sub formă ionizată: hidrogenul ca H^+ , iar azotul ca N^{+3} (N^{+5}).

2.5.4. Trecerea hidrogenului și azotului din atmosfera gazoasă în zgură

În general, atât hidrogenul cât și azotul trec din atmosfera gazoasă a agregatului de elaborare în oțel nu direct, ci prin intermediul zgurii. Excepție de la acest fenomen fac procedeele bazate pe suflarea oxigenului sau a amestecurilor gazoase (oxigen, argon, abur etc.) direct în oțelul lichid (procedeele L.D și variantele lui A.O.D., V.O.D. etc.) și în mică măsură cuptoarele electrice unde în zona centrală arcele electrice dau la o parte zgura din zona lor de acțiune. În aceste cazuri, trecerea hidrogenului și azotului din faza gazoasă în oțel poate fi redată prin reacțiile:



Trecerea prin zgură spre baia metalică a hidrogenului și azotului este posibilă datorită faptului că ele sunt solubile în zgură, ceea ce reiese din datele prezentate în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2 Solubilitatea hidrogenului și azotului în unele zguri siderurgice

Zgura	(%H)	(%N)
Siemens-Martin, bazică	0,0023...0,0046	0,002...0,008
Siemens-Martin, acidă	0,0016...0,0025	0,0015...0,003
De cuptor electric bazic, albă	~ 0,0045	0,018...0,065
De cuptor electric bazic, carbidică	~ 0,0052	~0,2

Solubilitatea mai mică a hidrogenului și azotului în zgurile acide este legată de structura zgurilor.

În ceea ce privește permeabilitatea la trecerea hidrogenului și solubilitatea acestuia în zguri, acestea sunt puse în legătură cu concentrația anionilor de oxigen O^{2-} în zgură. Acești anioni favorizează dizolvarea hidrogenului după reacția:



$$(\%OH^-) = K \sqrt{P_{H_2O}} \quad (2.36)$$

$$\text{unde: } K = [3,69 + 0,5 \frac{(CaO)}{(SiO_2)}] \cdot 10^{-3} \quad (2.37)$$

În zgurile acide concentrația anionilor de oxigen este mică, datorită legării lor de către silice:



De aceea zgurile acide au permeabilitate mai mică pentru hidrogen și protejează mai bine oțelul lichid împotriva pătrunderii hidrogenului.

Pe baza acestor considerente a fost obținută și relația care dă conținutul final de hidrogen în oțel în funcție de compoziția zgurii:

$$[\%H] = \sqrt{\frac{10 \cdot B \cdot \{\%volH_2O\}}{(\%FeO)}} \quad (2.39)$$

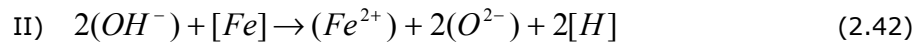
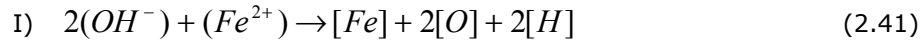
$$\text{unde: } B = \frac{(\%CaO) + 0,39(\%MnO)}{0,93(\%SiO_2) + 1,18(\%P_2O_5)} \quad (2.40)$$

$\{\%vol. H_2O\}$ – conținutul de vapori de apă în atmosfera cuptorului.

În zgurile acide $B < 1$, de aceea $[\%H]$ este mai mic decât la elaborarea oțelului sub zguri bazice. După datele din literatura de specialitate [8] **nu se cunoaște precis cauza pentru care solubilitatea azotului în zgurile acide este mai mică decât în cele bazice.**

2.5.5. Trecerea hidrogenului din zgură în oțel

Această trecere se realizează pe una din următoarele căi:



Modul de trecere a azotului din zgură în oțel n-a fost încă elucidat. Trecerea directă a azotului în oțel se realizează sub arcurile electrice (în cuptoarele cu arc) sau în zona de contact între jetul de oxigen sau amestec oxidant la convertizoare (D.D., AOD, etc). De aceea puritatea oxigenului suflat trebuie să fie foarte mare (peste 99,5%).

2.6. Posibilități de eliminare a gazelor din oțeluri

2.6.1. Degazarea prin injectarea gazelor inerte

Pentru îndepărtarea avansată a gazelor dizolvate în oțelul lichid se practică barbotarea cu un gaz inert (în general argon) iar în cazul oțelului inoxidabil aliat și cu azot, chiar barbotarea cu azot.

Procesul de degazare cu gaze inerte presupune introducerea acestora la partea inferioară a băii metalice prin intermediul unei lănci sau prin dopuri poroase. În aceste condiții, procesul de degazare are la bază următorul mecanism:

- difuzia atomilor de gaz dizolvat din volumul băii metalice la suprafața bulelor de gaz inert; difuzia are loc ca urmare a apariției unui gradient de concentrație între zona până gaz-lichid unde se elimină foarte rapid gazele dizolvate și restul volumului topiturii;
- absorbția atomilor gazului dizolvat la suprafața bulelor de gaz inert;
- formarea la suprafața bulelor de gaz inert a moleculelor de gaz dizolvat;
- absorbția moleculelor de pe suprafața bulelor în interiorul acestora;
- eliminarea bulelor de gaz inert, purtătoare de gaz dizolvat, în faza gazoasă.

Schema eliminării gazelor dizolvate în oțel, hidrogenul și azotul, prin intermediul bulelor de argon este prezentată în figura de mai jos.

Imediat după formarea lor în baia metalică, în bulele de argon presiunea parțială a hidrogenului și azotului este practic egală cu zero. De aceea, hidrogenul și azotul dizolvate în oțelul lichid tind să difuzeze în bulele de argon, care le „transportă” în atmosfera agregatului de tratare.

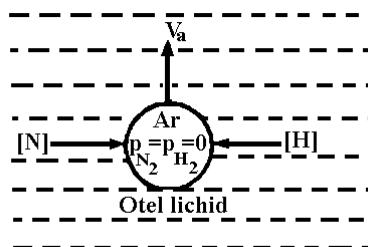


Fig 2.9 Eliminarea hidrogenului și azotului din oțelul lichid cu bulele de argon[2]

Considerându-se că în timpul barbotării cu gaze inerte se realizează o stare de echilibru, adică presiunea parțială a gazului dizolvat aflat în bula de gaz inert, care părăsește topitura, este egală cu presiunea parțială pentru concentrația de la un moment dat a gazului dizolvat în topitură, atunci se poate scrie relația [2]:

$$-dV_G = (dV_B + dV_G) \frac{p_G}{p_B + p_G} \quad (2.44)$$

în care: V_G – volumul gazului dizolvat în oțelul lichid;
 V_B – volumul gazului utilizat pentru barbotare;
 p_G și p_B – presiunea parțială în bulă a gazului dizolvat și respectiv a gazului de barbotare.

Întrucât $p_G \ll p_B$ și concentrația gazului care trebuie îndepărtat este mult mai mică decât cea a gazului cu care se execută barbotarea, atunci relația (1.32)

$$\text{devine: } -dV_G = dV_B \frac{p_G}{p_B} \quad (2.45)$$

În situația în care $p_B = 1$ at

$$-dV_B = -dV_G \frac{1}{p_G} = -\frac{22,41}{M_G} \cdot \frac{G_{top}}{100} \cdot \frac{dC_G}{p_G} \quad (2.46)$$

unde: C_G – concentrația gazului dizolvat, în % de greutate;

G_{top} – greutatea topiturii;

M_G – masa moleculară a gazului dizolvat.

Pentru gazele biatomice dizolvate în oțel, presiunea parțială de echilibru în baza legii lui Sieverts este dată de relația:

$$p_G = \left(\frac{C_G}{K_G} \right)^2 \quad (2.47)$$

în care K_G este constanta de echilibru a reacției de dizolvare a gazului luat în discuție.

Prin înlocuirea și integrarea relației se va obține volumul teoretic de gaz (V_B), necesar pentru barbotarea topiturii de greutate (G_{top}), astfel încât concentrația gazului dizolvat să scadă de la C_0 la C :

$$V_B = \frac{22,41}{M_G} \cdot \frac{G_{top}}{100} \cdot K_G^2 \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (2.48)$$

Întrucât starea de echilibru între fazele reactante nu poate fi atinsă, necesarul de gaz inert pentru barbotare este mai mare decât cel teoretic:

$$V_{real} = V_B \cdot \frac{1}{k} \quad (2.49)$$

unde: k este un coeficient de eficiență, cu valorile:

$k = 0,93$, pentru $V_B \leq 0,7 \text{ m}^3/\text{t}$;

$k = 0,85$, pentru $V_B = 0,9 - 1,5 \text{ m}^3/\text{t}$;

$k = 0,35$, pentru $V_B > 5,0 \text{ m}^3/\text{t}$.

Consumul real de argon variază în funcție de scopul urmărit: pentru îndepărtarea incluziunilor nemetalice din oțelul lichid este de ordinul $0,4-1,0 \text{ m}^3/\text{t}$, iar pentru îndepărtarea hidrogenului de $1,5-3,0 \text{ m}^3/\text{t}$.

Influența consumului de gaz inert asupra conținutului de hidrogen în oțel este prezentată în fig.2.10.

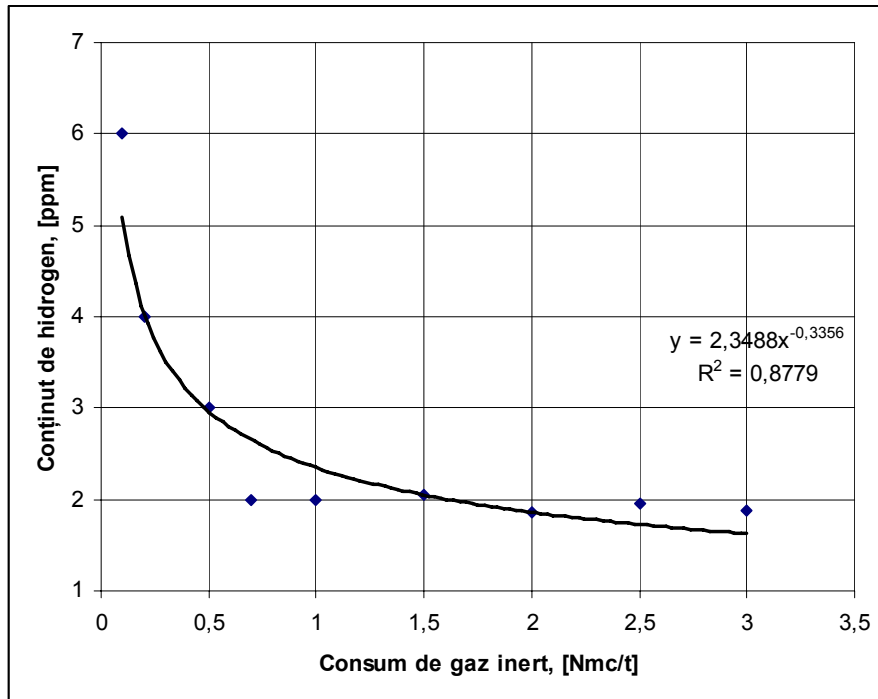


Fig.2.10. Influența debitului de gaz inert asupra conținutului de hidrogen

Apropierea de starea de echilibru, adică eficiența mărită a degazării în condițiile utilizării argonului, este realizabilă în condițiile în care bulele de gaz inert au dimensiuni mici, metoda cea mai utilizată în cazul oalelor de turnare de capacități mari fiind insuflarea la presiune minimă prin cărămizi poroase cu suprafață mare de contact. La barbotarea în vid, concentrația finală a hidrogenului în bula de argon este cu un grad de mărime mai ridicat decât la barbotarea în aer, datorită gradului mai scăzut de saturare [13].

Condiția tehnică de realizare a barbotării oțelului lichid cu gaze inerte constă în determinarea presiunii de insuflare a gazului conform relației [2]:

$$p_i > p_1 + p_2 + \frac{2\sigma}{r} + \gamma_m h_m + \gamma_z h_z + p_3 \quad (2.50)$$

unde: p_1 și p_2 sunt pierderile de presiune în sistem de la punctul de măsură în dopul poros și respectiv în afara dopului poros;

- $2\sigma/r$ – suprapresiunea peliculei de oțel asupra formării bulei, cu σ tensiunea superficială a fazei lichide la contactul cu bula de rază r ;

- $\gamma_m h_m$, $\gamma_z h_z$ – presiunile exercitate de coloana de oțel lichid, respectiv de zgură;

- p_3 – suprapresiunea necesară pentru asigurarea stabilirii suflării gazului inert.

2.6.2. Procese hidrodinamice la injectarea gazelor inerte în oțelul lichid

La injectarea gazelor inerte în oțelul lichid, procesele hidrodinamice au ca trăsătură esențială faptul că baia metalică este într-o permanentă mișcare turbulentă recirculatorie. Descrierea cantitativă și calitativă a zonelor formate în topitura metalică la injectarea gazelor, a câmpurilor de viteze și a celor de turbulență reprezintă o condiție esențială privind cunoașterea proceselor de amestecare, dispersie și transfer de masă și de energie din aceste sisteme.

Date fiind dificultățile legate de studiul real al posibilităților de cercetare a proceselor hidrodinamice de la elaborarea și rafinarea oțelurilor prin aplicarea procesului de injectare a gazelor inerte în topitura metalică, cunoașterea mai aprofundată a acestor procese (și așa puțin cunoscute și definite teoretic) s-a realizat prin îmbinarea unor studii pe modele fizice cu rezultatele obținute din descrierea matematică generală a curgerii recirculatorii turbulente în sistemele agitate cu gaz.

Procesele hidrodinamice care au loc la injectarea gazelor inerte au fost studiate în diverse variante tehnologice :

- injectarea centrică sau excentrică a gazului printr-o lance introdusă în baia metalică pe la partea superioară a oalei de turnare;
- injectarea centrică sau excentrică prin dop poros sau ajutaje pe la partea inferioară a oalei;
- injectarea combinată, centrică și excentrică pe la partea inferioară a oalei de turnare.

Comparând diferitele variante de injectare a gazelor se pot trage următoarele concluzii:

- injectarea pe la partea inferioară a oalei de turnare este mai eficientă decât cea pe la partea superioară, întrucât nivelul energetic din baie este mai mare, rezultând viteze de recirculare superioare;
- distribuția vitezelor în fluid este mai omogenă în sensul: injectare centrică → injectare excentrică → injectare combinată centrică și excentrică.

În cazul injectării unui gaz într-o baie metalică în varianta tehnologică a insuflării pe la fundul oalei de turnare (cea mai utilizată), prin secțiunea suprafeței de lucru înspre baia metalică se creează o coloană de bule care, în mișcarea lor va determina o mișcare verticală a oțelului lichid, mișcare care se va accelera în zona centrală a oalei. Ca urmare a barbotării cu gaze inerte, în oțelul lichid din oala de turnare se formează următoarele zone [2, 14]:

- zona pană gaz-lichid (plume-zone) de formare, dezintegrare și coalescență a bulelor de gaz (I);
- zona jetului de suprafață (surface-jet) (II);
- zona de întoarcere a curenților de convecție (back-flow) (III).

Reprezentarea schematică a zonelor specifice din oțelul lichid la injectarea unui gaz (argon) este prezentată în fig.2.11.

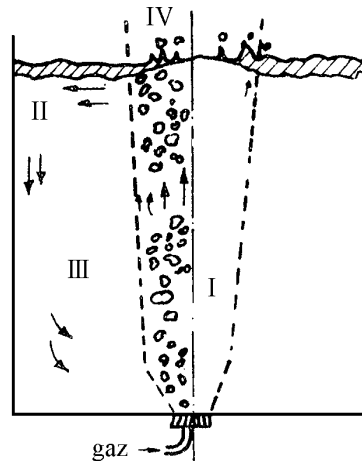


Fig.2.11. Zone specifice în oțelul lichid la injectarea unui gaz inert (argon) [2]:

I - zona pană gaz-lichid; II - zona jetului de suprafață;
 III - zona de întoarcere a curenților de convecție; IV - atmosferă.

În zona pană gaz-lichid, deplasarea oțelului lichid este accelerată de coloana de bule în mișcare ascendentă. Fluidul astfel accelerat va părăsi zona (I) ca un jet răspândindu-se în restul sistemului pe o direcție determinată de forțele care activează în această regiune. Dacă jetul lovește un perete sau o suprafață liberă atunci el va lua direcția peretelui sau a suprafeței. Astfel, în momentul impactului cu suprafața liberă jetul se va răspândi radial către pereții oalei, va pierde continuu din viteză datorită împrăștierii, apoi se va defalca din nou la contactul cu pereții oalei și i se va imprima o mișcare descendentă, aceasta constituind zona jetului de suprafață (II). Pentru a accelera fluidul în zona pană gaz-lichid, acesta trebuie atras în ea și, pentru un sistem închis, fluidul trebuie să sosească din zona jetului de suprafață, determinându-se astfel zona de întoarcere a curenților de convecție (III). Pentru determinarea vitezelor de curgere a fluidelor în topiturile în care se injectează gaze inerte s-au utilizat diverse metode ca: dispersia indicatorului radioactiv, măsurători de transfer de masă, fotografiere rapidă, sonde dinamice, etc, atât pe modele fizice utilizând fluide diferite, pe modele matematice, cât și prin încercări la scară industrială. S-a constatat că distribuția de viteze în zona pană gaz-lichid este de tip gaussian, viteza ascendentă variind cu viteza debitului de gaz și fiind independentă de înălțimea coloanei, cu excepția regiunii inițiale care reprezintă aproximativ 1/10 din înălțimea totală a băii.

În condiții industriale, măsurătorile efectuate pentru debite de gaz variind între 0,05-0,200 Nm³/min, viteza medie în zona pană gaz-lichid în oala de 100t capacitate poate fi dată de relația empirică [2]:

$$u_z = 0,97 V_g^{0,239}, \text{ [m/s]} \quad (2.51)$$

unde: u_z este viteza medie ascensională în zona pană;
 V_g - debitul de gaz insuflat, Nm³/min.

2.6.3. Comportarea jeturilor de gaz injectate în topiturile metalice

Injectarea gazelor inerte în topiturile metalice reprezintă o modalitate curentă de acționare eficientă în procesele de rafinare a oțelului, prin mărirea suprafeței de contact gaz-lichid și amestecarea rapidă a băii metalice.

Cunoașterea comportării jeturilor injectate este necesară pentru soluționarea problemelor referitoare la eroziunea materialului refractar al agregatelor metalurgice de tratare a oțelului și a sistemului de insuflare, a evitării blocării orificiilor (duze, ajutaje) cu metal solidificat și în primul rând a aspectelor hidrodinamice care determină circulația oțelului lichid, cu implicații binecunoscute din punct de vedere metalurgic.

Rezolvarea acestor probleme se face deosebit de dificil în condițiile reale de experimentare și, în acest context, cercetările efectuate se derulează, în general, pe modele fizice și matematice, în condiții de laborator, cu extrapolare în condiții industriale. La injectarea unui gaz într-o topitură se formează bule de gaz a căror frecvență de formare, mărime, localizare, etc., sunt determinate de o serie de întreagă de parametri: debitul de gaz, forma orificiului, dimensiunile geometrice ale băii, proprietățile fizico-chimice ale gazului și topiturii, etc.

În procesul de injectare a gazelor în topituri s-au observat două regimuri de curgere a gazelor: regim de curgere sub formă de bule („bubbling flow regime”) și regim de curgere sub formă de jet („jetting flow regime”), între acestea existând un regim de tranziție [2].

Astfel, la debite mici de gaz, jetul de gaz care iese din orificiu, expandează foarte rapid în apropierea ajutorului și formează regulat bule, relativ uniforme ca mărime. Cu creșterea vitezei gazului (a debitului de gaz) mărimea bulei crește puternic iar timpul scurs între formarea succesivă a două bule se micșorează (crește frecvența formării bulelor). Formarea unei bule în acest caz începe să fie afectată de prezența bulei precedente, care creează un efect turbionar în lichid, de absorbție a bulei nou formate și care ușurează formarea acesteia din urmă (regimul de curgere sub formă de bule).

Odată cu creșterea debitului de gaz, bulele de dimensiuni mai mari și mai mici se unesc în apropierea orificiului de formare, mărimea medie a bulei crește considerabil, iar frecvența de formare a bulelor descrește (regimul de tranziție).

La mărirea în continuare a debitului de gaz peste o anumită valoare critică, gazul injectat nu mai expandează la ieșirea din orificiu, ci se desfășoară sub formă de jet continuu, ceea ce constituie regimul de curgere sub formă de jet.

Trecerea de la regimul de curgere sub formă de bule la regimul de curgere sub formă de jet se produce la o anumită viteză critică a gazului, în această fază de tranziție se desfășoară alternativ ambele regimuri de curgere ale gazului.

În condiții industriale, procesele de injectare a gazelor în topiturile metalurgice se desfășoară uzual în regim de curgere ca bule până la regim de tranziție.

Aprecierea regimurilor de curgere ale gazului se face în funcție de așa-numitul număr Mach, dat de relația [2,15]:

$$M = \frac{u_0}{a} = \frac{V_g}{a \cdot A_0} \quad (2.52)$$

în care: u_0 – viteza nominală a curgerii gazului, [m/s];
 a – viteza sonică, [m/s].

Viteza nominală a gazului, exprimată în funcție de debitul de gaz, V_g și aria secțiunii transversale a orificiului de ieșire a gazului, A_0 este dată de expresia:

$$u_0 = \frac{V_g}{A_0}$$

În funcție de valoarea numărului Mach, curgerea gazului se derulează în regim subsonic sau în regim sonic. Desfășurarea celor două regimuri de curgere pentru diferite diametre ale orificiului în funcție de debitul de gaz și respectiv de numărul Mach este redată în fig.2.12.

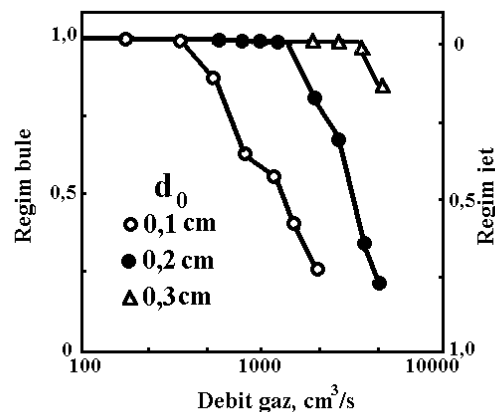


Fig. 2.12. Reprezentarea regimurilor de curgere pentru diferite orificii în funcție de debitul de gaz insuflat[2]

Se observă faptul că derularea regimului de jet începe la un anumit debit critic pentru fiecare diametru de orificiu în parte. Cu creșterea debitului de gaz fracția de timp pentru regimul de jet crește iar fracția de timp pentru regimul de bule scade, procesul tranzitoriu desfășurându-se în domeniul curgerii sonice a gazului.

Determinarea profilurilor jeturilor de gaz injectate în băi lichide a fost obținut prin fotografierea acestora. În fig.2.13 este prezentat diametrul mediu al bazei jetului în funcție de numărul Mach. Acesta crește în regiunea subsonică cu creșterea vitezei de curgere a gazului (crește numărul Mach), în timp ce în regiunea sonică, acesta descrește, efectul fiind explicat prin desfășurarea regimului de curgere sub formă de jet, la care diametrul bazei jetului se apropie treptat de diametrul orificiului.

În fig.2.14 sunt reprezentate profiluri ale jetului pentru diferite debite de gaz, la care unghiul conului imaginar (linie punctată) înscris în jetul real are valori de 15° , 20° , 30° . După cum se observă din figură, exceptând zona din apropierea orificiului, diametrul jeturilor crește cu creșterea debitului de gaz insuflat, determinând mărirea unghiului conului.

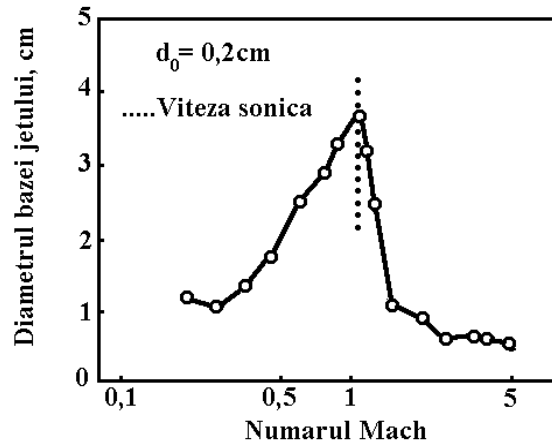


Fig.2.13. Reprezentarea diametrului bazei jetului în funcție de numărul Mach [2]

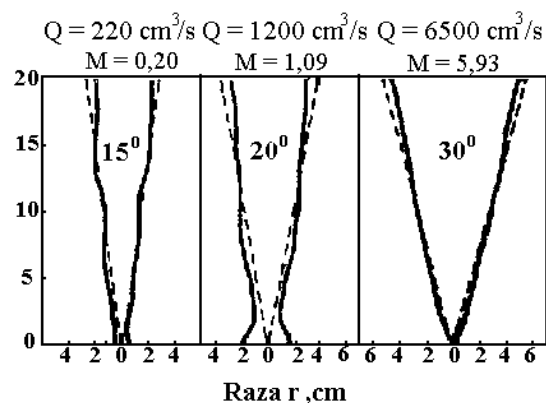


Fig.2.14. Reprezentarea profilului jetului pentru diferite debite de gaz injectate [2]

2.6.4.Efectul proprietăților fizice ale gazului și fluidului asupra regimurilor de curgere

Pentru determinarea efectului proprietăților fizice ale gazului și fluidului asupra regimurilor de curgere în cazul injectării gazului au fost studiate mai multe modele fizice pe sisteme heliu-apă, azot-mercur, azot-apă.

Tranziția de la regimul de curgere sub formă de bule la regimul de curgere sub formă de jet se produce la limita subsonic-sonic, iar valoarea critică pentru care se produce este independentă de proprietățile gazului și ale fluidului.

Factorul de corelație care determină tranziția este raportul $\frac{\rho_g}{\rho_l}$ (ρ_g este

densitatea gazului; ρ_l –densitatea fluidului), aceasta desfășurându-se mai brusc cu creșterea raportului sus-menționat. Condiția critică pentru tranziția de la regimul de curgere sub formă de bule la regimul de curgere sub formă de jet poate fi redată de expresia:

$$M(\rho_g/\rho_l)^{0,5}=0,009 \quad (2.53)$$

Zona până gaz-lichid (plume zone) reprezintă zona de formare, dezintegrare și coalescență a bulelor de gaz rezultate ca urmare a injectării gazelor în fluide. Această zonă bifazică este de o importanță considerabilă în ceea ce privește înțelegerea fenomenului de amestecare a băii metalice.

Determinarea distribuției fracției volumetrică a gazului și a frecvenței formării bulelor în zona pană s-a efectuat atât prin simularea în laborator pe modele cu apă, mercur și alte fluide cât și pe șarje industriale de oțel topit, punându-se în evidență aspectele importante ale evoluției (dinamicii) bulelor de gaz în traiectoria lor de la orificiul de injectare la suprafața băii metalice.

Datorită fluctuațiilor care apar în baia metalică la insuflarea gazelor, zona pană nu poate fi definită din punct de vedere dimensional cu maximă precizie. Date fiind aceste aspecte, determinarea dimensiunilor zonei pană gaz-lichid s-a efectuat în baza distribuției fracției volumetrică de gaz. Astfel, raza zonei pană r , este definită ca raza cercului secțiunii transversale prin care trece 90% din cantitatea totală de gaz injectat:

$$0,9 = \frac{\int_0^{r_p} 2\pi r \alpha_{loc}(r) \cdot dr}{\int_0^R 2\pi r \alpha_{loc}(r) \cdot dr} \quad (2.54)$$

în care: $\alpha_{loc}(r)$ este distribuția locală a fracției volumetrică de gaz în zona pană pentru raza r ;

R - diametrul vasului.

Dimensiunile bulelor în baia metalică variază de la nivelul orificiului de injectare la suprafața băii. La debite mici de gaz, bulele se formează regulat și sunt uniforme ca mărime. Odată cu creșterea debitului de gaz, la nivelul orificiului se formează bule mari, care apoi se dezintegrează în bule de dimensiuni mai mici și în cele din urmă acestea se reunesc parțial în drumul lor spre suprafață, în roiuri de bule. Mărimea bulelor în roiuri este larg distribuită, fiind depistate atât bule cu dimensiuni sub 5 mm cât și bule foarte mari. Acest lucru arată că procesele de dezintegrare și coalescență a bulelor se desfășoară simultan. Mărimea bulelor este condiționată de volumul de gaz injectat cât și de caracteristicile băii metalice (densitate, tensiune superficială).

Volumul mediu al unei bule a fost determinat utilizând relația:

$$V_b = V_g / f \quad (2.55)$$

în care: V_b –volumul mediu al unei bule, cm^3 ;

V_g –debitul volumetric de gaz injectat, cm^3/s ;

f – frecvența formării bulei, bule/s.

În literatura de specialitate se găsesc numeroase corelații pentru calculul diametrului bulelor în funcție de diverși parametri. În funcție de caracteristicile

curgerii gazului, pentru domeniile laminar și turbulent ale injectării gazului în apă, expresiile determinate sunt [15]:

$$d_b = 0,29 d_n^{0,5} Re^{1/8} \quad (Re < 2100) \quad (2.56)$$

$$d_b = 0,71 d_n^{0,5} Re^{0,05} \quad (Re < 10000) \quad (2.57)$$

unde: d_b este diametrul bulei, cm;
 d_n – diametrul orificiului, cm;
 Re – numărul Reynolds.

Aceste expresii sunt valabile numai în cazul bulelor de dimensiuni mici și al celor foarte fine apărute în domeniul curgerii turbulente ca urmare a dezintegrării bulelor de dimensiuni mari care se formează la un orificiu submers.

Alte ecuații de corelație determinate pentru mărimea bulelor în topituri metalice țin cont de mai mulți parametri dimensionali și fizici. Astfel, în funcție de debitul de gaz injectat s-au obținut:

a) Pentru debite mici de gaz, mărimea bulei este independentă de debitul de gaz și este dată de relația:

$$d_B = \left(\frac{6 \sigma d_0}{\rho_l g} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.58)$$

în care: d_B este diametrul bulei, cm;
 σ - tensiunea superficială a lichidului, dyn/cm;
 d_0 – diametrul orificiului, cm;
 ρ_l - densitatea lichidului, g/cm³;
 g – accelerația gravitațională, m/s².

b) Pentru debite de gaz crescute, mărimea bulelor formate depinde numai de debitul de gaz injectat și diametrul orificiului pentru sistemele aer-apă și aer – ulei, relația fiind:

$$d_B = 0,54 (V_g \cdot d_0^{0,5})^{0,289} \quad (2.59)$$

Ecuția empirică propusă pentru determinarea dimensiunilor bulelor, în domeniile reunite (a) și (b) este:

$$d_B = \left[\left(\frac{6 \sigma d_0}{\rho_l g} \right)^2 + 0,0242 (V_g^2 \cdot d_0)^{0,867} \right]^{\frac{1}{6}} \quad (2.60)$$

Fenomenele de dezintegrare și coalescență se desfășoară concomitent la injectarea gazelor în topiturile metalice. Diametrul critic d_B , la care se consideră că are loc dezintegrarea bulelor de gaz este dat de relația [2]:

$$d_B = C \cdot \frac{\sigma^{\frac{3}{5}}}{P_v^{2/5} \cdot \rho_l^{1/5}} \quad (2.61)$$

în care: C este o constantă;
 σ - tensiunea superficială a lichidului, dyn/cm;
 P_v – presiunea gazului pe unitatea de volum, g·cm²/s³·cm³;
 ρ_l – densitatea lichidului, g/cm³.

Fenomenul de coalescență a bulelor se produce nu numai între bulele mari și mici dar și între bulele mari. Când o bulă intră în turbionul creat de bula precedentă, ultima este accelerată și ajungând-o din urmă pe prima, se unesc într-o bulă de dimensiuni mai mari. De asemenea, pentru bule de gaz de densități mai mari, atunci când distanța dintre ele este mică, coalescența bulelor se produce frecvent.

Luând în considerare și fenomenul de coalescență al bulelor de gaz, s-a obținut o relație pentru determinarea diametrului mediu al bulelor de gaz:

$$d_m = 4,15 \cdot \frac{\sigma^{\frac{3}{5}}}{P_v^{2/5} \cdot \rho_l^{1/5}} \cdot \alpha^{1/2} + 0,09 \quad (2.62)$$

unde: α este distribuția fracției volumetrice de gaz, iar presiunea P_v rezultă din relația: $P_v = \rho_l \cdot v_s \cdot g$ (2.63)

în care: v_s este viteza superficială a gazului, cm/s;
 g – accelerația gravitațională, cm/s².

Pentru determinarea interacțiunilor dintre dinamica bulelor de gaz inert-argonul și transferul de masă în oțelul lichid (oțel carbon cu 0,2 %C) în oala de turnare de 6 și 60 t, s-a stabilit valoarea coeficientului de transfer de masă, k_M , [9] la dizolvarea carbonului (introdus în baia metalică sub forma unor electrozi) conform relației:

$$dm/dt = k_M(C_s - C_v) \quad (2.64)$$

în care: dm/dt reprezintă variația în timp a fluxului de masă;

C_s, C_v – concentrațiile substanței dizolvate în stratul superficial și respectiv, în volumul băii metalice.

Un parametru important al injectării de gaze este timpul de amestecare t_{am} , care a putut fi estimat pe baza energiei cedate băii metalice de către gazul injectat, adică:

$$t_{am} = a \cdot \varepsilon^{-n} \quad (2.65)$$

în care: t_{am} – timpul de amestecare a băii metalice, s;

ε - energia de agitare a gazului pe unitatea de masă a băii metalice, W/t;
 a, n – constante.

Energia de amestecare sau intensitatea agitării, ε calculată cu relația lui Sundberg pentru injectia de argon în vase cilindrice este:

$$\varepsilon = 6,18 \cdot 10^{-3} \frac{Q_{Ar} \cdot T}{W_m} \cdot \left[\left(1 - \frac{273}{T} \right) + \ln \frac{p_2}{p_1} \right], \text{W/t} \quad (2.66)$$

în care: P_1 este presiunea atmosferică, atm;

$P_2 = P_1$ = presiunea statică a oțelului lichid, atm;

T – temperatura băii, K;

Q_{Ar} – debitul de argon, Nl/min;

W_m – greutatea oțelului lichid, t.

O altă relație utilizată pentru calculul energiei de amestecare (densitatea de energie) este:

$$\varepsilon = 6,18 V_G T_L \ln \left(1 + \frac{\rho_l g H}{1,013 \cdot 10^5 p} \right) \quad (2.67)$$

în care: V_G este debitul de gaz, Nm³/min;

T_L – temperatura băii, K;

ρ_l – densitatea topiturii, kg/m³;

g – accelerația gravitațională, m/s²;

H – adâncimea de injectare a gazului, m;

p – presiunea atmosferică, atm.

Valorile uzuale ale energiei de amestecare la injectarea gazelor în oțelul lichid din oalele de turnare variază în limitele 100-500 W/m³.

Prin creșterea energiei ε, timpul de amestecare scade, ceea ce justifică folosirea de viteze mari de injectare.

O expresie care ține cont de dimensiunile recipientului de tratament, pentru timpul de amestecare este următoarea:

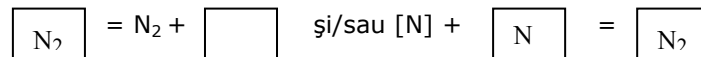
$$t_{am} = 100 \{ [(D^2/H_0)^2] \cdot \varepsilon \}^{0,337} \quad (2.68)$$

în care D și H₀ reprezintă diametrul, respectiv înălțimea vasului.

c) Modelele cineticii interfazice – Diverse modele sunt folosite în literatura de specialitate pentru a descrie și mai specific efectul hidrogenului și azotului asupra cineticii interfazice:

- Model de blocaj pe o singură poziție

Este de departe cel mai folosit model Belton și ceilalți [45,46], Mori și ceilalți [34], Fruehan și ceilalți [42,48], Gaye și ceilalți [39,40,41], Ban-ya și ceilalți [43]. Consistă dintr-o cinetică interfazică controlată de reacțiile:



pentru care numai o poziție interfazică e cerută. În aceste condiții efectul elementelor active de suprafață asupra constantei vitezei e descris de un model de blocaj al unei poziții simple, după Belton [46,49]:

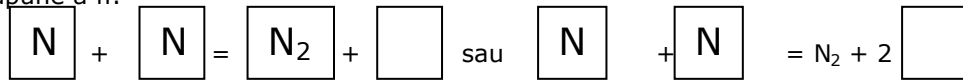
$$k_c^{N_2} = \frac{k_{cO}^{N_2}}{1 + 300 \cdot a_o + 130 \cdot a_s} \quad (2.69)$$

Valorile coeficienților de adsorbție ai hidrogenului și azotului (300 și respectiv 130) și a constantei vitezei $k_{cO}^{N_2}$ pe o suprafață feroasă necontaminată (0,16 mol·m⁻¹·atm⁻¹ la 1600°C) au fost evaluate de Belton dintr-un număr mare de experimente ale desorbției azotului și absorbției în fierul lichid conținând diferite cantități de oxigen și sulf dizolvat. Deși un alt set pentru acești parametri a fost folosit anterior [37,46], acum se recomandă folosirea valorilor propuse de Belton.

În studiile anterioare asupra degazării, valori mult mai mari ai coeficienților de adsorbție au fost folosiți (770 și respectiv 620) care au fost estimate din măsurătorile tensiunilor de suprafață pentru aplicarea într-o operație anterioară pe injecția de gaz în convertor [41] care au condus la dezvoltarea procesului LBE. Acești coeficienți de adsorbție ideală Langmuir au fost stabiliți de datele tensiunii de suprafață disponibile la momentul respectiv la IRSID pentru gama de compoziții relevante folosite în studiu, adică 100-1000ppm O și 0-500ppm S. Constanta vitezei suprafeței neacoperite folosită în [41] a fost estimată din datele lui Swisher și Turkdogan [24] în cazul decarburării, iar constanta vitezei suprafeței de azot neacoperite fost ajustată ulterior folosind datele lui Fruehan și Martonik [42] (valoarea estimată a fost de 0,4 mol·m⁻²·s⁻¹·atm⁻¹ la 1600°C). Destul de evident, noile valori sunt mult mai exacte și mai sigure pentru aplicații pe game mari de compoziții așa cum se obțin din măsurători. Astfel noul set de parametri a fost introdus în modelele de degazare. Rezultatele prezentate sunt foarte puțin modificate și concluziile generale asupra efectului diversilor parametri de operare sunt neschimbați.

- Model de blocaj pe două poziții

În acest model reacția interfațică dintre atomii sau moleculele adsorbite se presupune a fi:



și cere două poziții interfațice.

Ca urmare, expresia vitezei aparente este:

$$k_{cO}^{N_2} = \frac{k_{cO}^{N_2}}{(1 + K_O \cdot a_O + K_S \cdot a_S)^2} \quad (2.70)$$

Relația a fost propusă prima dată de Narita [44] și Ban-ya[45] pentru a explica descreșterea vitezei constante ca $(\%O)^{-2}$ sau $(\%S)^{-2}$ observată la conținuturi mari în elementele active de suprafață. Dar cum aceasta conduce către valori foarte scăzute ale coeficienților de adsorbție ai O- și S-, respectiv de $28\%^{-1}$ și $5\%^{-1}$ incompatibili cu măsurătorile tensiunii de suprafață, Ban-ya [43] a renunțat așadar la această expresie în favoarea modelului cu o singură poziție. Cu toate acestea, așa cum s-a arătat recent de Harashima și ceilalți [50] și Harada și Janke [28], rezultatele experimentale, obținute pentru desorbția azotului la presiune scăzută sunt mai bine descrise de această expresie, fără altă explicație decât formarea moleculei de azot din doi atomi adsorbiți ca pas al determinării vitezei. Acești autori au propus o constantă a vitezei pe interfața necontaminată de $0,75 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ de exemplu, de 5 ori mai mare decât cea dedusă din datele presiunii atmosferice și coeficienții de adsorbție O- și S- de $161\%^{-1}$ și respectiv $63,4\%^{-1}$.

Astfel ar putea fi mai bine să se folosească această ultimă expresie în special pentru eliminarea azotului sub vid la suprafața liberă a băii, în timp ce expresia lui Belton pare mai bine adaptată pentru transferul de azot la suprafața bulelor injectate, luând în considerare imersiunea lor în metal.

2.6.5. Alte modele

Printre alte modele găsite în literatura de specialitate ar trebui luate în considerare următoarele:

- un model bazat pe considerații electrochimice, care conduce la o descreștere a constantei K_c^- ca și conținut al elementului activ de suprafață la $-2/3$ putere (randament) propus de Inouze și Choh [29] și Mowers și Pehike [30] pentru a descrie efectul de intoxicare asupra O și S și al Se respectiv al Te asupra adsorbției azotului de către metal;

- un model al reacțiilor paralele dezvoltat de Lee și Rao [31, 33]. Are nevoie de două constante ale vitezei aparente respectiv de al doilea ordin în ce privește conținutul de azot pentru transferul de azot pe pozițiile interfațice ocupate de elementele active de suprafață și de prim ordin pentru celelalte poziții. Acest moment a fost folosit pentru a explica viteza reziduală observată la contaminarea unei largi părți a interfeței, și de asemenea măsurată de Bzrne și Belton [52] și Glaws și Fruehan [51].

2.7. Concluzii

Din studiul efectuat în cadrul acestui capitol se desprind următoarele concluzii:

- procesele dinamice și cele fizico-chimice care se desfășoară la injectarea gazelor inerte în oțelul lichid pentru realizarea proceselor de rafinare, se află într-o permanentă interconținere, analiza acestora putând fi realizată prin metode directe sau indirecte, literatura de specialitate neprecizând care din metode ar fi de preferat;

- metodelor indirecte de studiu, modelarea fizică și matematică deține un rol deosebit de important, având în vedere faptul că aceste modele se bazează pe cercetarea experimentală, utilizând soluții de temperatură joasă, vizualizarea și controlul proceselor în cadrul acestor modele putând fi ușor realizată, iar rezultatele obținute pot fi extrapolate, cu un grad de aproximare ridicat, pentru cazul concret al proceselor ce au loc la temperaturi înalte;

- în cadrul metodelor de cercetare directă este evidențiată interacțiunea complexă între topitură metalică, zgură, căptușeală refractară pe de-o parte și bulele de gaz pe de altă parte, cu efecte benefice asupra creșterii purității oțelului în gaze și incluziuni nemetalice;

- în general cinetica trecerii unui gaz din faza gazoasă în metalul/aliajul topit este un proces care decurge în mai multe stadii și anume:

- transferul de masă al gazului din volum la suprafața metalului;
- la suprafața metalului lichid are loc ruperea legăturilor între particulele de gaz sub influența atomilor din stratul superficial al metalului;
- trecerea atomilor de gaz prin limita de separație gaz-metal și aglomerarea lor în stratul superficial al metalului.
- transferul de masă al atomilor de gaz în volumul metalului lichid;

- este dificil să se evidențieze diferența între stadiul al doilea și al treilea și de aceea ele se studiază împreună alcătuiind așa-numitul stadiu cinetic de adsorbție sau stadiul chimic care, în cele mai multe cazuri, determină viteza întregului proces;

- la formarea soluțiilor simple de gaze în metale are loc mai întâi disocierea moleculelor de gaz în atomi și apoi dizolvarea gazului sub formă atomică, astfel încât absorbția moleculară a gazelor poate fi complet neglijată;

- dizolvarea gazelor în metalele/aliajele în stare lichidă, numită absorbție în volum, presupune desfășurarea unuia din următoarele procese posibile de interacțiune a gazelor cu metalele:

- formarea unei soluții între gaz și metal;
- formarea unei combinații chimice stabile între gaz și metal;
- formarea unei combinații chimice între gaz și metal cu un mare grad de instabilitate (disociere avansată), printre atomii de metal se găsesc dispuși atât atomii de gaz cât și molecule ale combinațiilor chimice metal-gaz.

- molecule având dimensiuni mari nu se pot amplasa în micro-volumele libere (vacanțele) existente între atomii metalului/aliajului metalic, de aceea, în astfel de cazuri solubilitatea gazelor în metale este limitată și cea mai mare parte din gaze se întâlnesc în metal sub formă liberă generând o serie de defecte (fulgi, porozități, sufluri);

- solubilitatea gazelor în oțelul lichid crește cu creșterea temperaturii și presiunilor parțiale (P_H și P_N), fiind influențată de elementele din compoziția chimică (elementele de aliere);

- scăderea solubilității cu temperatura a unui gaz la dizolvarea sa într-un anumit metal sau aliaj topit, reprezintă dovada formării unor combinații chimice între respectivul gaz și metal/aliaj oțel;

- conținutul de gaze în metalul/aliajul lichid, variabil pe parcursul diferitelor etape de elaborare - turnare - solidificare este rezultatul a doua procese de sens contrar: îndepărtarea hidrogenului și azotului din baia lichidă ca rezultat al fierberii băii, respectiv barbotării și pătrunderea acestora din atmosfera cuptorului, prin zgură și dizolvarea lor, respectiv absorbția din atmosferă, când din diferite motive pe suprafața băii nu există zgură, precum și la turnare dacă jetul nu este protejat;

- din datele prezentate în literatura de specialitate rezultă ca în oțel pot ajunge cantități însemnate de gaze variind între 3,5-8ppm pentru cazul hidrogenului și cca 0,02 - 0,03% N;

- în oțelurile lichide nealiate, conținutul de hidrogen este în limitele 0,0003-0,0007% (3-7ppm respectiv 3 - 7,7 $\text{cm}^3/100\text{g}$), iar conținutul de azot între 0,003-0,005% (30-50ppm respectiv 3,75 - 6,3 $\text{cm}^3/100\text{g}$);

- influența negativă a hidrogenului în oțel se manifestă prin următoarele acțiuni:

- constituie una din cauzele apariției suflurilor și liniilor de umbre în lingouri și piese turnate din oțeluri calmate;
- contribuie la apariția defectului numit „fulgi” în oțelurile aliate cu crom și nichel, care reduc substanțial rezistența la oboseală a pieselor de oțel;
- micșorează plasticitatea și tenacitatea oțelului;
- afectează proprietățile electrice și magnetice ale oțelurilor;

- influența negativă a azotului în oțel se manifestă în următoarele considerente:

- reduce plasticitatea și tenacitatea oțelului;
- în asociere cu hidrogenul contribuie la apariția suflurilor în piesele turnate;
- provoacă fenomenul de îmbătrânire a oțelului prin depunere de nitruri la limitele grăunților structurali.

- pe parcursul anilor, cu toate că problema rafinării, inclusiv a conținutului de gaze a fost mereu analizată, sunt încă aspecte care mai necesită cercetări, determinate și de procedeele și tehnologiile noi de elaborare a oțelului, dintre care ies în evidență procedeul de elaborare a oțelului în cuptorul cu arc electric de mare putere și procesarea oțelului lichid în afara agregatului de elaborare;

- în literatura de specialitate sunt bine precizate sistemele binare și respectiv ternare pentru zgurile sintetice reducătoare, și dispunând în prezent de tehnica modernă de analiză chimică se pot stabili corelații între caracteristicile zgurii, parametrii barbotării, considerați ca parametri independenți și randamentul de eliminare a hidrogenului și azotului din oțelul lichid, considerați ca parametri dependenți.

Procesele hidrodinamice care au loc la injectarea gazelor inerte au fost studiate în diverse variante tehnologice:

- injectarea centrică sau excentrică a gazului printr-o lance introdusă în baia metalică pe la partea superioară a oalei de turnare;

- injectarea centrică sau excentrică prin dop poros sau ajutaje pe la partea inferioară a oalei;

- injectarea combinată, centrică și excentrică pe la partea inferioară a oalei de turnare.

Comparând diferitele variante de injectare a gazelor se pot trage următoarele concluzii:

- injectarea pe la partea inferioară a oalei de turnare este mai eficientă decât cea pe la partea superioară, întrucât nivelul energetic din baie este mai mare, rezultând viteze de recirculare superioare;

- distribuția vitezelor în fluid este mai omogenă în sensul: injectare centrică → injectare excentrică → injectare combinată centrică și excentrică.

3. PREZENTARE GENERALĂ A FLUXULUI DE FABRICAȚIE

3.1. Prezentarea S.C. ArcelorMittal S.A. HUNEDOARA

Situat într-o depresiune de-a lungul văii Cerna, orașul Hunedoara, această străveche vatră siderurgică, este astăzi reprezentată pe piața mondială a oțelului de către societatea comercială ArcelorMittal.



Amplasată la ieșirea din municipiu, între șoseaua Hunedoara - Sântuhalm și râul Cerna și organizat pe scheletul fostului combinat siderurgic, societatea rezultată în urma unei fuzionări franco-indiene, deține o secție de oțelărie urmată de o turnătorie continuă precum și o secție de laminoare destinată prelucrării prin deformare plastică la cald a semifabricatelor sub formă de blumuri (blumuri TC) în produse finite sub formă de profile simple, fasonate și speciale.

Produsul final realizat în urma procesului tehnologic la Oțelăria Electrică din cadrul ArcelorMittal Hunedoara este oțelul. Întreaga producție realizată o constituie oțelurile carbon, slab aliate și aliate.

3.2. Fluxul tehnologic de elaborare

3.2.1. Elaborarea în cuptorul cu arc electric tip EBT

La ArcelorMittal Hunedoara cuptorul electric cu arc nr. 3 de tip EBT (fig.3.1) a fost pus în funcțiune în anul 2002 și este un cuptor performant, capacitatea sa fiind de 550 000 t/an, iar greutatea șarjei de 100 t. Durata de elaborare a oțelului este de 75 minute, elaborarea fiind asistată de calculator. Cuptorul CE 3 este prevăzut cu o instalație de desprăfuire a gazelor arse cu dog house, concentrația de pulberi realizată la emisie având concentrații scăzute de sub 20 mg/m³. Agregat tipic pentru topire, cuptorul electric cu arc este alimentat cu curent electric trifazat prin trei electrozi verticali. Arcul electric se formează între cei trei electrozi prin încălzirea metalică.

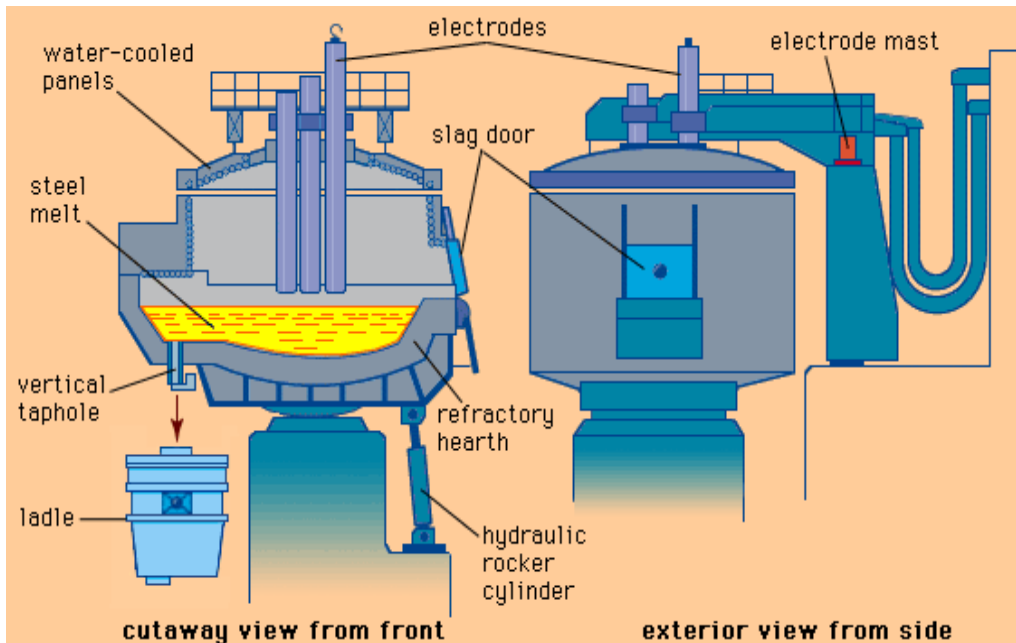


Fig.3.1. Cuptorul electric cu arc de tip EBT

Materia primă a încălzirii este fierul vechi, iar principalele materiale auxiliare sunt: minereuri de fier, var, dolomită, feroaliaje, cocs, fluorina.

Principalele operații și faze tehnologice ale procesului de elaborare oțel în cuptorul electric cu arc sunt :

- ajustarea;
- încărcarea și încălzirea;
- topirea;
- afinarea;
- evacuarea șarjei de oțel din cuptor.

Operația de ajustare a cuptorului constă în înlăturarea deteriorărilor chimice și mecanice ale pereților și ale vetrei cuptorului. Aceasta se execută prin aruncarea uniformă a dolomitei și a magnezitei arse în cavitățile din vatra cuptorului în vederea astupării acestora.

Încărcarea cuptorului electric se face cu ajutorul benelor în mod mecanizat. Încălzirea încărcăturii se suprapune cu perioada de încărcare.

Durata topirii este determinată de gradul de pregătire a încărcăturii, de compactarea încărcăturii, de puterea transformatorului și de conducerea topirii. În timpul topirii, în paralel cu procesul fizic al trecerii încărcăturii în stare lichidă au loc procese fizico-chimice de oxidare a elementelor și de formare a zgurii.

Afinarea (fierberea) este faza principală pentru calitatea oțelului, operație care inițiază în timpul topirii. În timpul topirii și afinării, pe lângă reducerea conținutului de carbon, are loc și o defosforare și desulfurare.

Procesele metalurgice care au loc în cuptorul electric cu arc, legate în principal de transferul de masă și energie, sunt prezentate în fig.3.2.

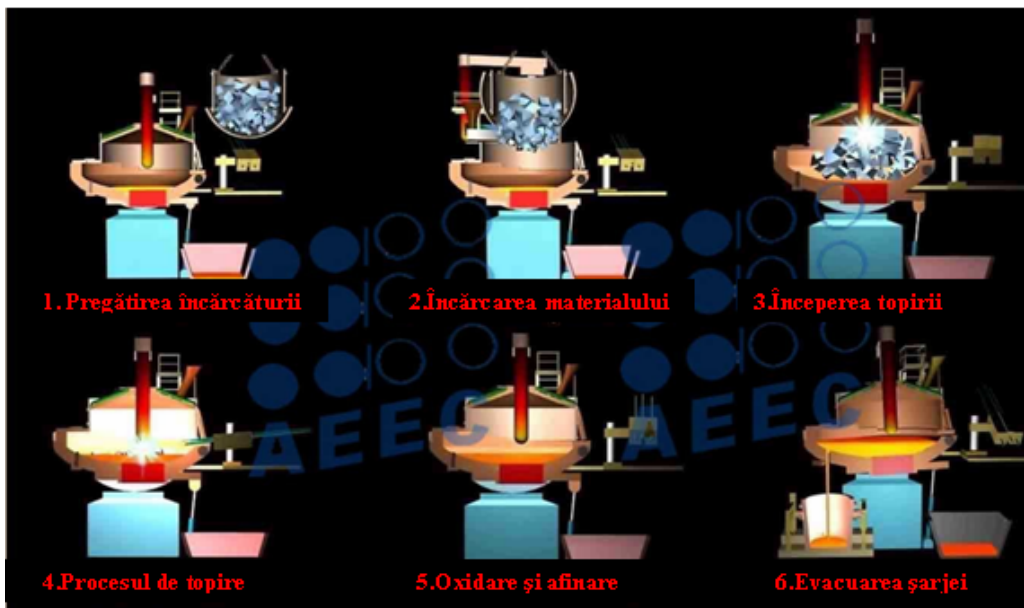


Fig.3.2. Elaborarea în cuptorul electric cu arc.

Principal se disting două categorii mari de probleme: unele privind modul de alcătuire și de pregătire a încărcăturii, iar altele privind regimul termic. Aceste două probleme principale se condiționează reciproc, se adaptează în funcție de compoziția chimică și de calitatea oțelului și se subordonează necesității de a realiza oțeluri de calitate superioară, caracterizată prin grad mare de puritate în gaze și incluziuni nemetalice, conținuturi reduse de elemente dăunătoare (P, S și altele) și valori superioare pentru caracteristicile fizico – mecanice.

Trebuie avut în vedere de asemenea că o elaborare în condiții economice impune realizarea calității superioare și a reproductibilității acestei calități pe loturi mari de fabricație, în condițiile realizării în același timp a unor productivități și producții specifice mari, consumuri specifice mici (în primul rând de energie electrică, combustibili și electrozi) și scoatere de oțel lichid bună.

La **pregătirea și alcătuirea încărcăturii** trebuie să se țină seama de scopul propus și, în același timp, în funcție de conjunctura economică, de disponibilitățile de moment în materii prime și materiale de adaos.

Pregătirea încărcăturii vizează în principal o mai bună utilizare a agregatului de elaborare în sensul micșorării duratei de topire, a pierderilor termice și a creșterii durabilității căptușelii refractare.

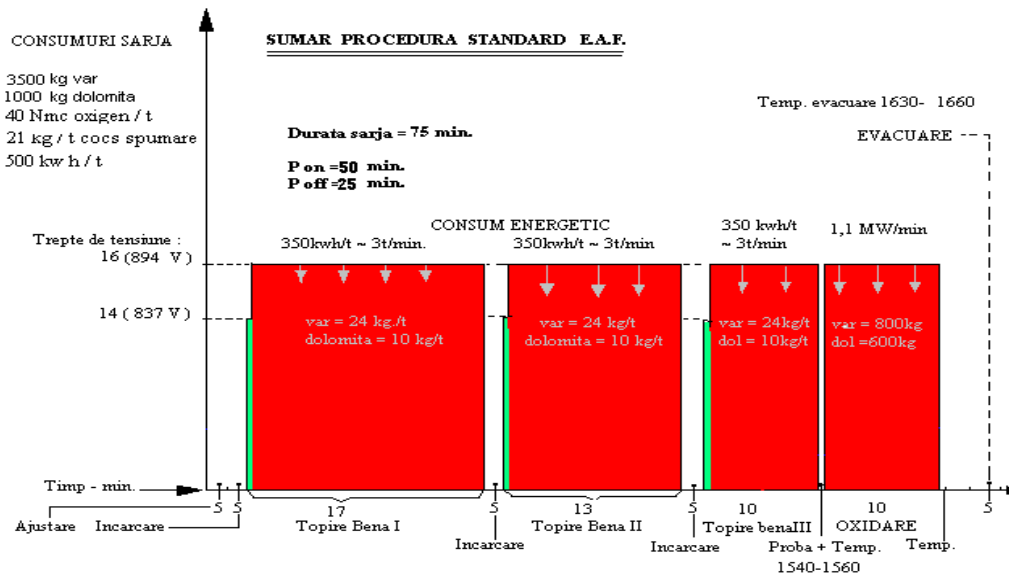


Fig.3.3. Schema procesului tehnologic de elaborare

Pentru a asigura condiții corespunzătoare obținerii unei calități superioare este recomandabil ca la elaborarea oțelurilor de construcție să se utilizeze încărcături metalice de calitate bună, neruginite și cu conținut mic de fosfor și sulf (de dorit sub 0,04%). Încărcătura metalică trebuie pregătită astfel încât să se asigure încărcarea ei rapidă.

Proporțiile de materiale din întreaga componentă a încărcăturii se stabilesc pe baza ecuațiilor de bilanț a elementelor oxigen și carbon.

Durata de elaborare a unei șarje de oțel în cuptorul electric E.A.F. tip E.B.T. era de 75 minute, iar după montarea în anul 2009 a 3 injectoare oxi-gaz aceasta a scăzut la 60 minute, în cazul utilizării unei încărcături de calitate superioară și avansat pregătite.

Procesul de elaborare a oțelului în cuptorul cu arc electric de la S.C. ArcelorMittal S.A. Hunedoara, este prezentat schematic în fig. 3.3.

Procesul de elaborare este controlat cu ajutorul a 4 calculatoare de proces amplasate în cabina de comanda a cuptorului. Consumuri medii pe șarjă: încărcătură metalică 124 – 126 t /șarjă, 3500 kg var, 1000 kg var dolomitic (sau magnezită granulată), 21kg/t cocs pentru spumarea zgurii, 40Nm³/t oxigen și energie electrică=500 kwh/t. Durata șarjei este de aprox. 75 min. Oțelul lichid se evacuează în oală, după care începe tratarea oțelului lichid în instalația de tratament secundar de tip L.F.[73].

Oțelurile folosite la fabricarea țevelor indiferent de categoria din care fac parte, respectiv oțeluri aliate sau nealiate, acoperă un domeniu larg de utilizare. Diversitatea construcțiilor industriale și a construcțiilor mecanice determină grade de solicitare și caracteristici fizico-mecanice într-un domeniu larg de valori. De

asemenea, restricțiile de puritate în incluziuni nemetalice și gaze, ansamblul de proprietăți garantate sunt foarte diferite, mergând la valori care caracterizează calitatea obișnuită până la valori care să confere o calitate superioară, asigurată în condiții de puritate înaltă.

Creșterea ponderii elaborării oțelurilor în cuptoare electrice cu arc poate fi pusă atât pe seama dezvoltării impetuoase a acestui procedeu cât și pe seama avantajelor pe care le prezintă procedeu, la elaborarea mai ales a oțelurilor de construcție cu prescripții deosebite de calitate.

3.2.2. Dispozitive auxiliare

Pentru eficientizarea procesului de elaborare și pentru creșterea gradului de siguranță în exploatarea a cuptoarelor de tip E.B.T. după anul 2005 s-au introdus în exploatarea ca și tehnologii complementare dispozitivele prezentate în continuare:

3.2.2.1. Manipulatorul CATFIS este o mașină multifuncțională, utilizată pentru măsurarea temperaturii, a nivelului de oxigen și de carbon din interiorul băii lichide și pentru a colecta și verifica compoziția unui eșantion de oțel topit din baie. Toate aceste proceduri se desfășoară în mod automat și fără operator la bordul mașinii.

Acest sistem înlocuiește omul în operațiile de măsurare a temperaturii și de luare a eșantioanelor de la ușa /orificiu de evacuare a zgurii din cuptor și deci permite operatorului să lucreze în condiții de maximă siguranță, acesta nefiind expus la riscul de arsuri, chiar grave, cauzate de posibilele reacții exotermice violente ale cuptorului.

Mașina este compusă dintr-un braț rotativ instalat pe o placă metalică (placă de bază) fixată de platforma de lucru al cuptorului. Un cap rotativ, instalat la extremitatea brațului, susține un cărucior care, printr-o lance răcită cu aer permite introducerea cartușului de măsurare/colectare în interiorul cuptorului.

Rotația brațului manipulatorului este comandată de un motor - reductor electric situat în bază și controlat prin inverter.

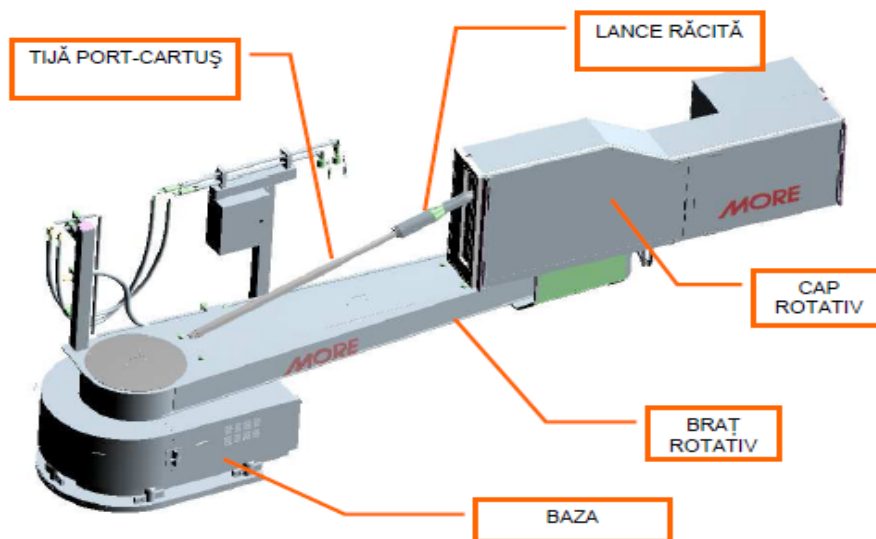


Fig.3.4. Vedere de ansamblu a manipulatorului CATFIS (tipic)

Cele mai mari avantaje în folosirea manipulatorului Catfis pot fi rezumate în:

- eliminarea pentru operator căruia nu i se mai cere să lucreze în fața porții de evacuare a zgurii;
- continuitatea funcționării cuptorului, deoarece nu mai este necesară întreruperea arcului pentru a efectua măsuri / luare de probe;
- continuitatea funcționării eventualelor injectoare de perete instalate (cu excluderea eventuală a celei mai apropiate de punctul de introducere a cartușului de măsurare);
- fiabilitatea și repetabilitatea ridicată a măsurărilor /luărilor de probe.

3.2.2.2. Injectorul CARBONJET MkII III este un injector de oxigen realizat astfel încât să poată funcționa ca injector de cărbune pulverizat și de oxigen pentru încălzirea și topirea fierului vechi din interiorul unui cuptor .

În vederea optimizării fazelor de întreținere, CARBONJET MkII III este compus din următoarele componente:

- corpul principal răcit;
- tamburul posterior cuprinzând locurile pentru etanșări;
- tubul ceramizat pentru injectarea cărbunelui;
- garniturile OR de etanșare;
- supape de reținere.

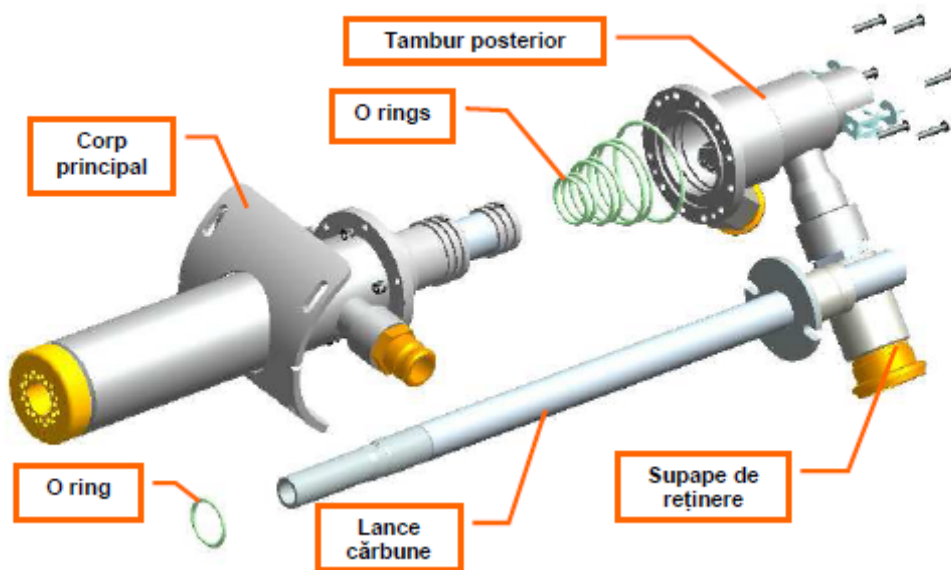


Fig.3.5. Componentele principale ale injectorului CARBONJET Mk.III

Fiecare dintre aceste părți poate fi înlocuită separat. Lancea de cărbune este fabricată dintr-un material ceramic în interiorul tubului de oțel pentru a o proteja de uzură. Vârful este realizat dintr-un aliaj special rezistent la căldură și se poate înlocui ușor.

CarbonJet este răcit cu apă, capul injectorului este din cupru și are două serii de orificii concentrice pentru injectarea oxigenului (cele externe) și a gazului natural (cele interne) în timpul fazei de arzător.

Injectorul Carbonjet trebuie să fie folosit *numai* ca arzător (injectare de oxigen și de gaz natural) și pentru a injecta cărbune pulverizat în interiorul unui cuptor de topire siderurgic în timpul fazelor operative.

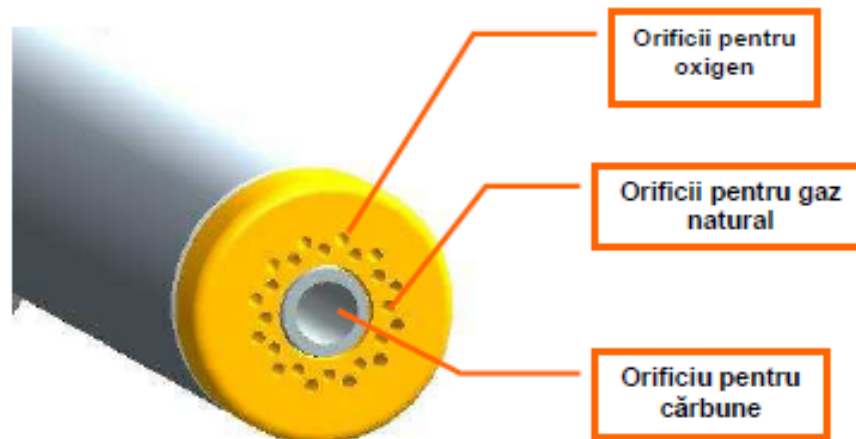


Fig.3.6. Capul injectorului CARBONJET Mk.III

3.2.2.3. Injectorul OXYGENJET Mk.III este un injector de oxigen/gaz natural realizat astfel încât să poată funcționa atât ca injector de oxigen în modalitate supersonică, cât și ca arzător pentru încălzirea și topirea fierului vechi din interiorul unui cuptor siderurgic.

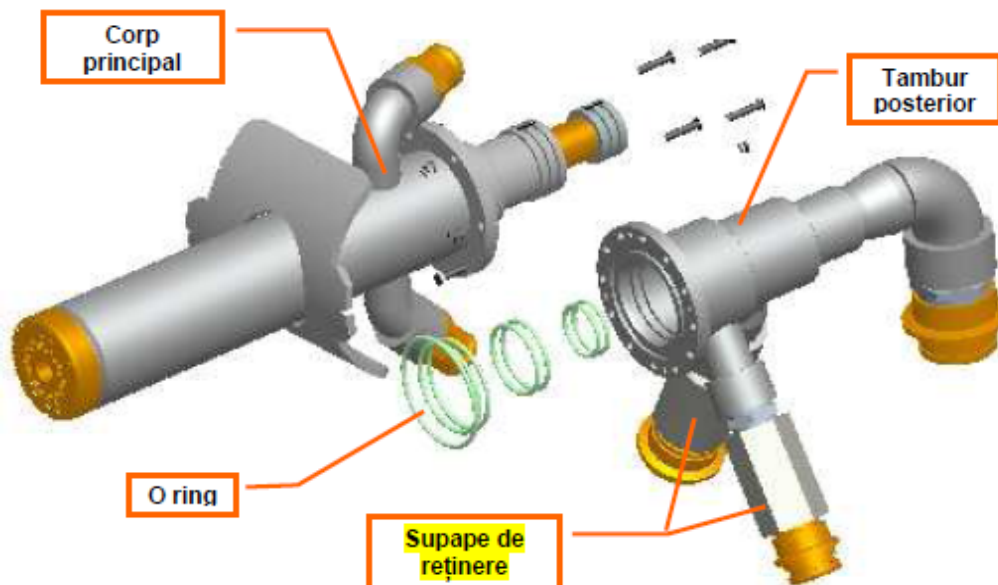


Fig.3.7. Componentele principale ale injectorului

Duza este proiectată pentru a obține un jet de oxigen supersonic coerent. O coroană dublă de orificii, cea din interior pentru gaz natural și cea din exterior pentru oxigen pentru faza de arzător, folosește atât pentru faza de arzător, cât și pentru a maximaliza efectul jetului supersonic.

În vederea optimizării fazelor de întreținere, injectorul este compus din următoarele părți:

- corpul principal răcit ;
- tamburul posterior cuprinzând locurile pentru etanșări ;
- garniturile OR de etanșare ;
- supape de reținere.

Duza supersonică „DE LAVAL” a injectorului OXYGENJET Mk.III este calculată *numai pentru un debit specific de oxigen*. Pentru valori diferite ale debitului, trebuie calculată o nouă duză, pentru a menține prestațiile ridicate. De aceea, în cazul cererilor de modificări ale debitului, beneficiarul trebuie să solicite *un nou injector* (dotat cu o duză nouă) pentru a o înlocui pe cea montată inițial.

Injectorul de oxigen trebuie să fie folosit *numai* ca arzător (injectare de oxigen și de gaz natural) și pentru a injecta oxigen în regim supersonic în interiorul unui cuptor de topire siderurgic în timpul fazelor operative.

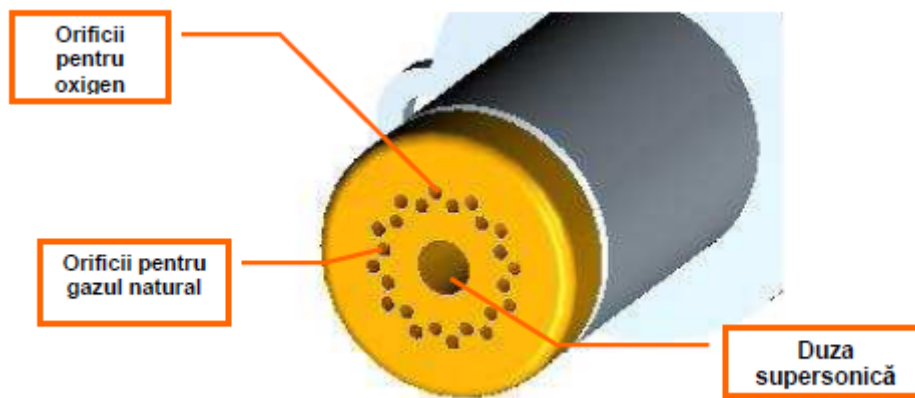


Fig. 3.8. Capul injectorului Oxygenjet Mk.III

3.2.3. Regimul termic

Regimul termic este influențat de două categorii mari de procese:

a) **Procese legate de încărcătură.** Încărcarea cuptoarelor electrice cu arc asigură prin modul de alcătuire a ei, în funcție de cantitatea de elemente care se oxidează și de efectul termic al relațiilor de oxidare a acestora, o cantitate de căldură disponibilă Q_{exot} de valoare variabilă și determină, în funcție de modul de încărcare, pierderile de căldură Q_{pierdut} din această perioadă.

b) **Procese legate de conducerea electrică a cuptorului.** Utilizarea cuptorului electric la elaborarea oțelurilor este strâns legată de aspectele economice determinate de conjunctura în care se asigură local alimentarea cu energie electrică, de calitatea materialelor refractare disponibile și de sarcina specifică maximă ce poate fi preluată de electrozi.

Ca urmare a extinderii procedurii de elaborare în cuptorul electric cu arc, în special în cuptoare care lucrează în regim UHP și în mod deosebit a procedurii EBT, pe de o parte, și pe de altă parte a închiderii (dezafectării) fluxurilor primare cu oțelării Siemens-Martin, o parte din oțelurile destinate fabricării țevelor sunt elaborate în oțelăriile electrice.

Elaborarea oțelurilor și în mod deosebit a celor destinate producerii de țeavă în oțelăriile electrice, presupune utilizarea unei încărcături de calitate. În acest sens încărcătura nu trebuie să conțină componente care aduc în șarjă elemente ca: cupru, zinc, plumb, staniu, nichel, molibden cobalt, arsen.

Mulți producătorii de oțel, cu destinația precizată mai sus, utilizează în încărcătură burete de fier și pelete metalizate în proporție de până la 40%.

Avantajele utilizării acestor componente sunt:

- nu conțin elemente reziduale din categoria celor menționate mai sus;
- producerea buretelui de fier din minereuri bogate în fier și de calitate foarte bună privind conținutul de elemente reziduale s-a extins foarte mult și în plus din punct de vedere al prețului, acesta este inferior celui pentru fontă.

În concluzie se pot elabora în condiții foarte bune asemenea oțeluri pe fluxul tehnologic: oțelărie electrică echipată cu cuptoare tip E.B.T. – instalație de procesare a oțelului lichid în oala de turnare L.F – turnare continuă TC.

Foarte important pentru calitatea oțelurilor produse pe aceste fluxuri este procesarea (tratamentul) oțelului în oală, în mod deosebit procesele de degazare, dezoxidare și desulfurare.

3.3. Tratamentul secundar al oțelului în oala de turnare

Procedul L.F. (Ladle Furnace) valorifică potențialul efect al rafinării oțelului prin încălzirea cu arc electric la presiune atmosferică și amestecării sub influența injectării gazelor inerte (barbotării cu argon).

Schema de principiu a instalației LF de rafinare a oțelului lichid este prezentată în fig.3.9. iar construcția instalației în fig.3.10.

Instalația LF este similară din punct de vedere constructiv cu instalația VAD. Astfel, cuptorul – oală, montat pe un transfercar, este prevăzut cu închizător cu sertar și cu sistem de insuflare a argonului prin dop poros ceramic, pentru omogenizarea temperaturii, care se poate face și electromagnetic. Pe durata desfășurării operațiilor tehnologice, pentru protecție împotriva excesului de radiații, cuptorul – oală este acoperit cu un capac răcit cu apă, în care sunt practicate orificii pentru introducerea adaosurilor din alimentator, pentru prelevarea probelor și pentru măsurarea temperaturii băii metalice. Gazele și praful rezultate din proces sunt captate prin intermediul unei hote și exhaustate după epurare. Unele instalații sunt prevăzute cu posibilități de menținere a unei atmosfere neutre între capac și oțelul lichid.

Deplasarea capacului și a coloanei de susținere a electrozilor se face hidraulic și sunt susținute împreună cu întreaga stație de încălzire de o structură metalică. Încălzirea băii metalice se asigură pe baza arcului electric. Electrozii cuptorului – oală sunt conectați la transformator prin intermediul rețelei scurte, a cablurilor flexibile răcite cu apă și a conductorilor, răciți de asemenea cu apă. Arcele electrice formate între electrozi și topitura metalică sunt controlate automat cu ajutorul unui regulator cu răspuns rapid, care acționează asupra servo-valvelor de ridicare a electrozilor. O caracteristică a funcționării arcului electric este aceea că el lucrează acoperit, sub stratul de zgură, aspect care permite reducerea radiațiilor termice și o transmisie mai bună a căldurii către baie.

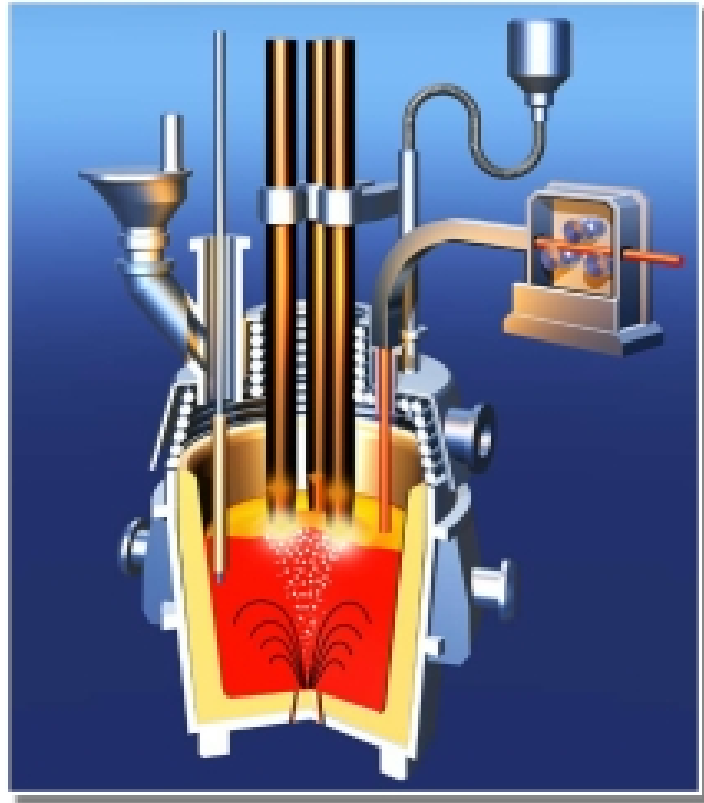


Fig.3.9. Schema de principiu a instalației de tratament secundar de tip Ladle Furnace [15].

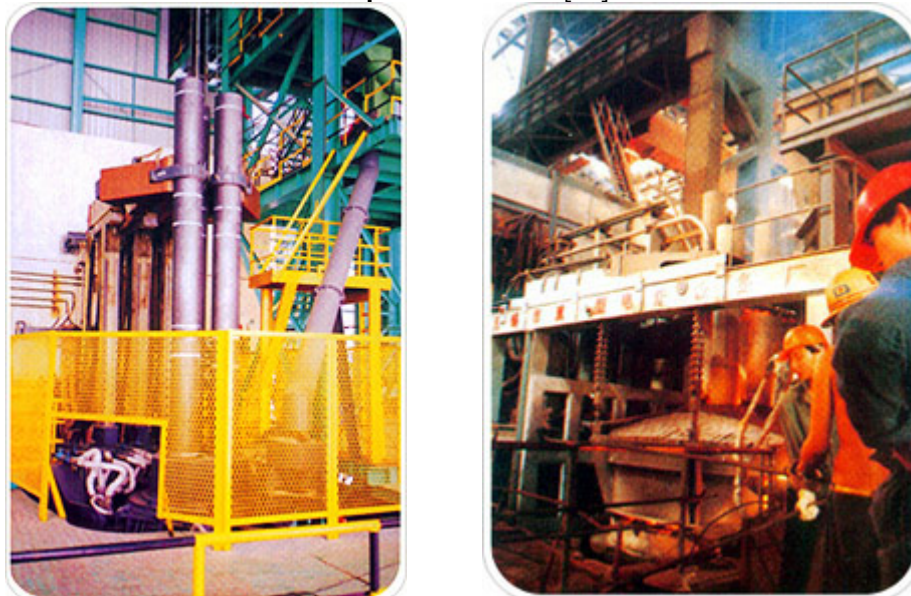


Fig.3.10. Instalația de tratament secundar de tip LF

Căptușeala refractară a recipientului de tratament metalurgic este realizată din materiale super-aluminoase, iar în planul zgurii din cromito-magnezit. Pe mantaua de oțel a oalei, după stratul de azbest, se zidește un strat din cărămizi de șamotă, cu 40%Al₂O₃.

Instalațiile LF funcționează în sistem duplex cu agregatul de elaborare primară, cuptorul electric cu arc sau convertizorul cu suflare de oxigen.

Pe durata procesului de tratament în instalația L.F. au loc următoarele operații tehnologice (prezentate și în fig.3.11):

- se preia oala cu oțel lichid pe transfercarul LF, se conectează oala la rețeaua de barbotare (cupla rapidă), se poziționează transfercarul (oala cu oțel) sub capacul LF, se măsoară temperatura oțelului în oală, se prelevează proba de compoziție chimică, se reglează debitul de barbotare cu Argon în jurul valorii de 45l/min

- înainte de începerea tratamentului secundar, se imersează 30 kg. Al în oțel (pentru oțelurile care nu au prescripții calitative severe) și 60 kg. Al + 25 kg. Si Ca (pentru oțelurile destinate producției de țevă);

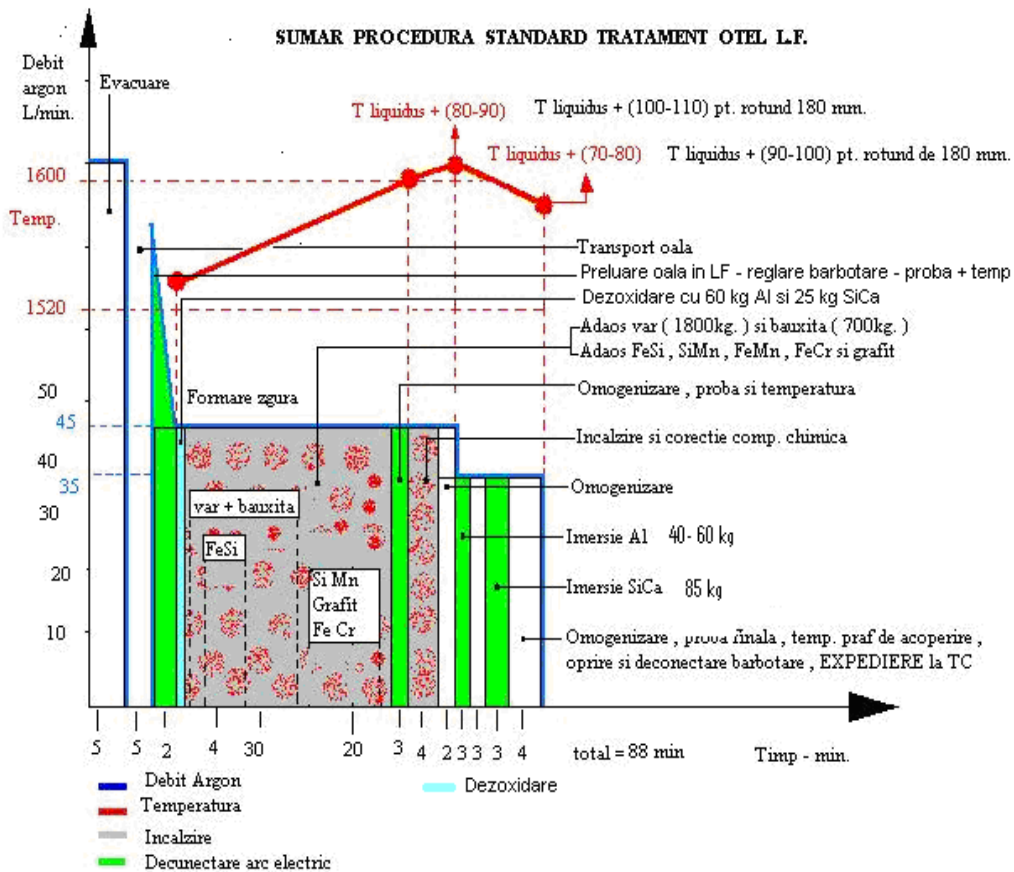


Fig.3.11. Schema procesului tehnologic de tratare în oala de turnare

- se începe încălzirea cu arc electric și se formează zgura de rafinare prin adaosuri de var (1800 kg) și bauxită (600 kg) în 3 porții egale (600 var+200

bauxită), timp de 20 min. În acest timp, după formarea zgurii se fac adaosurile de FeSi, grafit, FeMn și SiMn în cantitățile necesare pentru încadrarea în ecarturile chimice corespunzătoare mărcii de oțel din programul de elaborare;

- se decuplează arcul electric, se măsoară temperatura oțelului, se prelevează proba de compoziție chimică intermediară;

- se procedează la încălzirea finală pentru încadrarea în limitele de temperatură specifice fiecărei mărci de oțel (4-8min.), timp în care se fac corecțiile finale la compoziția chimică a oțelului;

- se reduce intensitatea barbotării la un debit de Argon de 35 l/ min

- se adaugă prin imersare de Al fir (40-60 kg) și după o pauză de 3-4 min, se imersează SiCa fir (90 kg.);

- după 4min. de omogenizare, se prelevează proba finală de compoziție chimică, se măsoară temperatura oțelului, se adaugă praf de acoperire pe zgură, se oprește și se deconectează barbotarea cu Argon și se expediază oala cu oțel la mașina de turnare continuă;

- se preia șarja (oala) următoare.

- timp total de tratament secundar = 44 - 50 min.

Procesul de tratament secundar este condus prin intermediul unui sistem computerizat de control care optimizează funcționarea instalației LF.

Analiza procesului de tratament secundar la SC ArcelorMittal SA Hunedoara

După evacuarea oțelului din cuptorul electric cu arc de tip EBT în oala de turnare, se ia probă pentru verificarea compoziției chimice și, având în vedere dorința producătorului de a obține un oțel de bună calitate, într-un timp cât mai scurt, se continuă procesul de fabricație al oțelului prin rafinare într-o instalație de tratament, instalație inițial de tip VAD-VOD, dar datorită faptului că nu s-a putut realiza un vid corespunzător, instalația a fost adaptată la forma LF.

Înainte însă de a duce oala cu oțel la instalația de tratare, se practică o barbotare la cuptor, timp de circa 5 min. și se fac o serie de adaosuri la oală, adaosuri constând în feroaliaje pentru continuarea dezoxidării (FeMn, FeSi, la unele șarje Al) și alte materiale pentru obținerea unei zguri desulfurante (var, bauxită).

După această barbotare în oala de turnare, oțelul este supus unui tratament în instalația de tratament secundar LF, unde se realizează corecția compoziției chimice, formarea unei zguri corespunzătoare (activă) pentru o bună degazare, desulfurare și dezoxidare și încadrarea temperaturii oțelului în limitele prescrise de tehnologia de turnare continuă.

Rafinarea oțelului în instalația LF presupune obținerea următoarelor efecte metalurgice:

- ajustarea temperaturii și reducerea variațiilor acesteia;
- ajustarea compoziției chimice a băii metalice;
- dezoxidarea și desulfurarea cu sau fără zguri sintetice;
- îmbunătățirea purității incluzionare a oțelului și degazarea acestuia.

Între aceste efecte și factorii care le condiționează există o strânsă interdependență, reflectată și de succesiunea etapelor procesului. Astfel:

a. la adaosul zgurilor sintetice se realizează:

- ecranarea arcului electric, cu efecte benefice asupra randamentului termic, micșorării uzurii materialelor refractare ale cuptorului – oală;
- reducerea contactului băii metalice cu atmosfera oxidantă;
- desulfurarea;
- creșterea purității incluzionare.

- b. încălzirea oțelului cu o viteză de 3-5°C/min permite:
 - topirea varului, a fluorinei și obținerea unei zguri fluide și active;
 - injectarea materialelor pulverulente;
 - adaosul elementelor speciale de dezoxidare – aliere, a firelor de aluminiu sau a celor umplute cu elemente dezoxidante sau modificatoare.
- c. injecția argonului duce la:
 - omogenizarea compoziției chimice și a temperaturilor topiturilor metalice;
 - promovarea reacțiilor zgură – topitură, mai ales în cazul desulfurării;
 - flotarea și decantarea incluziunilor nemetalice și, ca urmare, îmbunătățirea purității incluzionare a oțelului.

Efectele economice care se obțin în urma desfășurării procesului de elaborare – rafinare a oțelului pe ansamblul duplexului metalurgic CAE/CONV – LF se reflectă în:

- reducerea temperaturii de evacuare din agregatul primar de elaborare cu 40-80°C;
- scurtarea duratelor de elaborare în agregatul primar;
- micșorarea uzurii și a consumului de materiale refractare cu 10-20%, datorită funcționării cu temperatură mai scăzută;
- scăderea consumului energetic cu 20-50kWh/t și a celui de electrozi cu 0,1-0,2kg/t.

3.4. Turnarea continuă a oțelului

Pe brațele turnului rotitor sunt montate dispozitivele de cântărire: diferența dintre greutatea oalei la începutul turnării și sfârșitul acesteia îl reprezintă cantitatea de oțel care s-a turnat. Printr-un tub ceramic de protecție oțelul lichid trece din oală în distribuitorul care-l repartizează pe cele cinci fire - tot prin intermediul unor tuburi ceramice. Ajuns în cristalizoare oțelul începe să se solidifice datorită faptului că printre pereții dubli ai acestora circulă apă de răcire.

La ieșirea din cristalizoare, oțelul are deja la exterior o crustă solidificată și prin stropirea intensă în continuare cu jeturi de apă pulverizată sub presiune se solidifică până în centru. Barele astfel formate, având forma secțiunii similară formei interioare a cristalizoarelor, sunt trase și ghidate în același timp de caje acționate de motoare electrice. O mașină de tăiere cu cinci posturi procedează la debitarea barelor la lungimile cerute.

Barele sunt preluate pentru răcire și ajustare în vederea livrării directe la clienți (cazul țagelilor rotunde) sau sunt încărcate în cuptoarele cu propulsie de la secția LPG (laminor profile grele, cazul blumurilor) pentru încălzirea în vederea deformării plastice la dimensiuni solicitate de beneficiari.

Linia de turnare continuă se compune din următoarele:

- instalațiile de transport a oțelului lichid în oale din oțelăria electrică nr.2 până la linia de turnare;
- instalația de turnare propriu-zisă;
- distribuitorul;
- cristalizorul răcit cu apă de răcire în circuit închis;
- instalația de răcire secundară prin stropirea semifabricatului turnat cu apă industrială în circuit semideschis;
- cajele de antrenare;

- cajele de tragere;
- instalația de tăiere oxigaz a semifabricatelor turnate.

Turnarea continuă a oțelului înlătură în mare parte deficiențele turnării clasice, atât cele de ordin economic (scoateră mai redusă cca. 85%, consum mai mic de energie termică și electrică, consum mare de utilaj turnare - lingotiere, poduri de turnare, pâlnii maselotiere, materiale refractare - și de manoperă), cât și cele de ordin metalurgic (structura și compoziția chimică neuniformă a lingoului, conținut mare de incluziuni micro și macroscopice).

Ca metodă, turnarea continuă se realizează prin introducerea metalului lichid cu o temperatură bine determinată, într-o formă cavă, cu pereți răciți cu apă la interior, numită cristalizor și evacuarea la capătul opus a firului de metal solidificat.

În fig.3.12 este prezentată instalația de turnare continuă de la S.C. ArcelorMittal Hunedoara.



Fig. 3.12. Instalația de turnare continuă de la S.C. ArcelorMittal Hunedoara.

Caracteristicile tehnico-constructive ale instalației:

- tipul instalației: cu cristalizor și fir curb;
- raza de curbura a firelor: 10 m;
- număr fire: 5;
- distanța între axele firelor: 1500 mm ;
- secțiuni turnate: blum 240x270 mm, rotund Ø 180 - 310 mm;
- consum specific oțel lichid: 1040 kg/tonă;
- distanța între cristalizor și mașina de tăiere cu flacăra: 30 m;

- debitare semifabricate: cu flacără oxigaz (combustibil utilizat: gaz metan);
- lungime semifabricate: 5-8 m funcție de multiplii de lungime ceruți de beneficiari.

Oțelul elaborat la ArcelorMittal este destinat în principal obținerii de semifabricate pentru țevi ($\varnothing 180$ mm, $\varnothing 250$ mm, $\varnothing 270$ mm și $\varnothing 310$ mm) și blum (240 x 270 mm), destinat relaminării ulterioare. Structura sortimentală a produselor realizate la ArcelorMittal, pe perioada efectuării lucrării, se prezintă în figurile ce urmează:

Ponderea blumului turnat continuu din total de oțel turnat continuu este de 50÷60% restul fiind țagle țevi destinate societății Petrotub Roman (fig.3.13.).

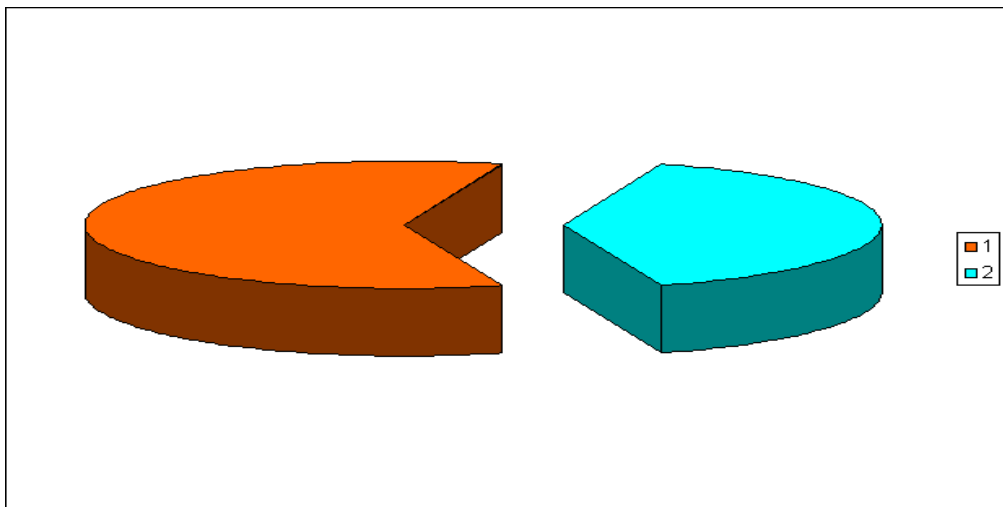


Fig. 3.13. Ponderea blumului turnat continuu din total oțel turnat continuu
1 –blum; 2- țaglă țevi.

Sortimental, oțelul ce urmează a se turna continuu se înscrie în categoria oțelurilor de masă, carbon superioare, slab aliate și aliate reprezentate în fig.3.14.

Având în vedere faptul că nu întotdeauna se toarnă aceeași tipodimensiune pe toate cele cinci fire, debitul apei de răcire, pentru un fir, diferă de la o tipodimensiune la alta, valoarea lui fiind cuprinsă între 60-65 m³h, la cristalizatorul pentru $\varnothing 180$ mm, respectiv de 110-125 m³h la cristalizorul pentru blum 240 x 270mm. Firele sunt extrase și răcite în continuare folosind un sistem de jeturi directe de apă.

Debitarea semifabricatului (complet solidificat) la lungimi prestabilite (5-8m) se face cu mașina de tăiat cu flacără.

Țaglele (blumurile) tăiate se deplasează în continuare pe calea cu role până la opritoare, unde sunt preluate de transportoarele transversale cu clichet și duse pe paturile de răcire.

Proiectată pentru a fabrica țagle țevi $\varnothing 150$ mm și blumuri relaminate cu dimensiunile 240x270mm, după câțiva ani secția Turnare Continuă din cadrul ArcelorMittal Hunedoara își extinde gama sortimentală pentru țagle țevi, funcție de cerințele beneficiarilor.

În prezent tipo-dimensiunile turnate continuu pentru țagle țevi sunt: $\varnothing 180$ mm; $\varnothing 250$ mm; $\varnothing 270$ mm și $\varnothing 310$ mm, cu observația că $\varnothing 150$ mm nu se mai

toarnă, deoarece din punct de vedere calitativ se asigură un produs mai competent rezultat din laminarea pe Laminorul de Profile Grele din cadrul societății.

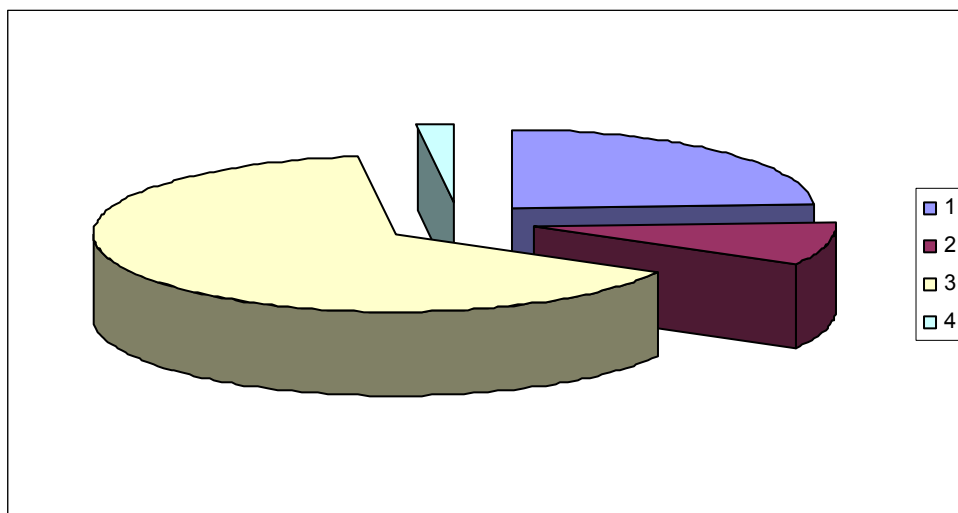


Fig. 3.14. Structura sortimentală pentru țagă țevi

1 – oțeluri de masă OLT35,OLT35MOD; 2-oțeluri carbon superioare: OLT45,OLT45MOD;
3 - oțeluri slab aliate, tip Gr, G52, T52, etc;
4 - oțeluri aliate, tip T70.

Ponderea sortimentală tipodimensională calculată pentru ultimii 3 ani este prezentată în fig.3.15:

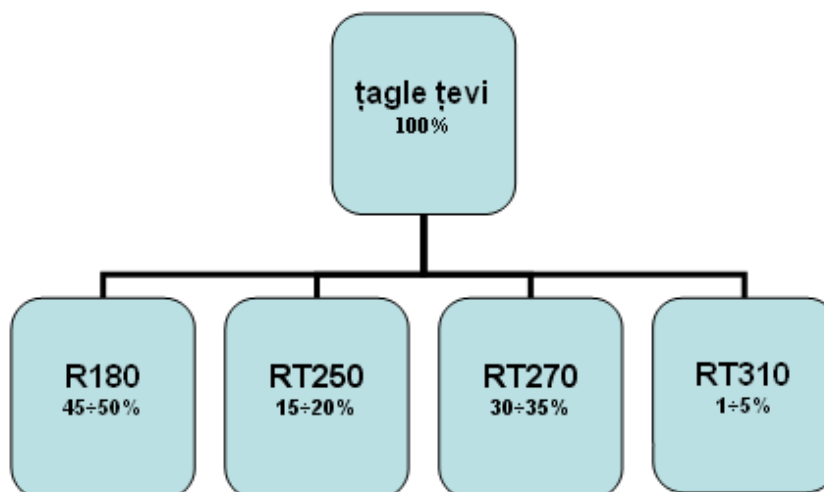


Fig. 3.15. Ponderea sortimentală tipodimensională pentru țagă țevi

Ponderea țagălelor țevi cu $\varnothing 310\text{mm}$ este foarte mică, deoarece această tipodimensiune se toarnă continuu din septembrie 2009 fiind încă în fază de experimentare. Ponderea privind tipodimensiunile și mărcile de oțel pentru țagăle țevi diferă de la o lună la alta, funcție de cerințele beneficiarilor.

Pentru determinarea analizei chimice a oțelului și a conținutului de gaze din acesta, pe fluxul de elaborare se prelevează un număr de probe de oțel, acestea fiind sub formă de disc – pin. La agregatul de elaborare, aceste probe fiind prelevate în mod automat cu manipulatorul Catfis sau manual cu lancea de prelevare probe. În cuptor prima probă se prelevează la finalul topirii, de cele mai multe ori aceasta fiind singura, excepție făcând șarjele la care se înregistrează abateri majore la unele elemente (carbon, fosfor, crom).

Pe parcursul experimentărilor am măsurat nivelul hidrogenului în baia metalică la finalul tuturor proceselor din cuptorul E.B.T. (cu ajutorul aparatului HIDRIS), după evacuarea oțelului în oala de tratament și turnare, a treia măsurătoare fiind realizată la intrarea oalei în instalația LF odată cu prelevarea primei probe de oțel care ne indică pe lângă analiza chimică și conținutul de azot. Începutul tratamentului secundar se realizează prin pornirea instalației de barbotare, reglarea parametrilor (debit și presiune) argonului (gazul de barbotare), urmată de formarea unei zguri puternic desulfurante ce se creează prin adăugarea în porții succesive de var și bauxită (500 kg var + 200 kg bauxită). Odată cu adăugarea primei porții de zgură începe și încălzirea oțelului cu ajutorul unei instalații formată din transformator (75 MVA) și 3 electrozi (Ø400 mm). Concomitent cu încălzirea se realizează și corecția analizei chimice în vederea obținerii mărcii de oțel propuse realizării. După aproximativ 25–30 de minute de încălzire și administrare a porțiilor de zgură și feroaliajelor necesare are loc o nouă măsurare a hidrogenului și prelevarea unei probe intermediare de oțel. La finalul procesului de tratament secundar se măsoară temperatura oțelului, nivelul hidrogenului și se prelevează proba finală de oțel, după aceste operațiuni are loc oprirea sistemului de barbotare, decuplarea oalei de la rețeaua de barbotare și transferul acesteia (cu ajutorul macaralei de 175 t și a transfercarului) la instalația de turnare continuă, în cazul fluxului tehnologic analizat aceasta fiind o mașină cu 5 fire.

Pe fluxul tehnologic analizat am urmărit ca parametri principali ai cercetărilor conținutul de hidrogen și azot. În acest sens am prelevat probe și am făcut determinări ale gazelor în următoarele faze tehnologice:

a) pentru hidrogen:

- la finalul proceselor din cuptor;
- în L.F. imediat după așezarea oalei în instalație, adică înaintea începerii tratamentului secundar;
- la proba intermediară pentru corecția compoziției chimice;
- final, la sfârșitul tratamentului secundar;
- în distribuitor;
- pentru verificări (la cerere, pe produsul finit).

b) pentru azot:

- la finalul topirii în cuptorul electric;
- înaintea evacuării din cuptor;
- în L.F. imediat după așezarea oalei în instalație, adică înaintea începerii tratamentului secundar;
- la proba intermediară pentru corecția compoziției chimice;
- final, la sfârșitul tratamentului secundar;
- în distribuitor;
- pentru verificări (la cerere, pe produsul finit).



Fig 3.16. Pătrunderea hidrogenului prin zgură în baia metalică

În ceea ce privește gestionarea conținutului de gaze nocive pentru oțel (azot și hidrogen), putem spune că acest lucru este posibil încă din faza de încărcare a fierului vechi în cuptor prin evitarea folosirii unei încărcături umede, prin folosirea unor fondanți calcinați și a unor feroaliaje cu conținut scăzut de azot. Ca principali parametri ce pot influența conținutul de azot și hidrogen amintesc următorii factori:

- atmosfera agregatului de elaborare (evitarea scurgerilor de apă în cuptor);
- puritatea oxigenului tehnologic folosit la elaborare (98,3–99,7)%O₂ influențează cu până la 30% conținutul de azot al băii metalice;
- umiditatea gazului metan folosit ca adjuvant la topire,

$$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{H} + \text{O}_2$$
, ceea ce duce în unele cazuri la valori ale hidrogenului de 9,7 – 10ppm în baia metalică încă din cuptor;
- umiditatea carbonului folosit la insuflare pentru spumarea zgurii, acesta provenind din cocs petrol fin granulat;
- un parametru important puțin analizat și neamintit în literatura de specialitate studiată este durata de evacuare a oțelului din cuptor în oala de turnare (4–9 min.) direct influențată de diametrul orificiului de evacuare, forma și suprafața laterală a jetului de oțel în timpul evacuării;
- durata menținerii oțelului în oala de turnare (după evacuare) fără a se administra zgura nou formată în oală adăugată la cuptor.

În instalația L.F. principalii factori ce pot influența absorbția sau desorbția hidrogenului dar mai ales a azotului sunt parametri gazului de barbotare, presiunea și debitul (argonul), umiditatea varului și a bauxitei.

La instalația de turnare continuă au fost identificate următoarele situații ce pot influența conținutul de azot și hidrogen al oțelului și produselor finite:

- umiditatea distribuitorului (folosirea distribuitorilor proaspăt torcretate și insuficient uscate);

- deschiderea oalei, în mod direct cu tub de protecție sau cu ajutorul insuflării de oxigen fără tub de protecție a jetului din oală în distribuitor (fără tub de protecție -A- și cu tub de protecție -B-);
- praful de acoperire a distribuitorului (umiditatea și grosimea acestuia);
- praful de ungere și acoperire a cristalizorului

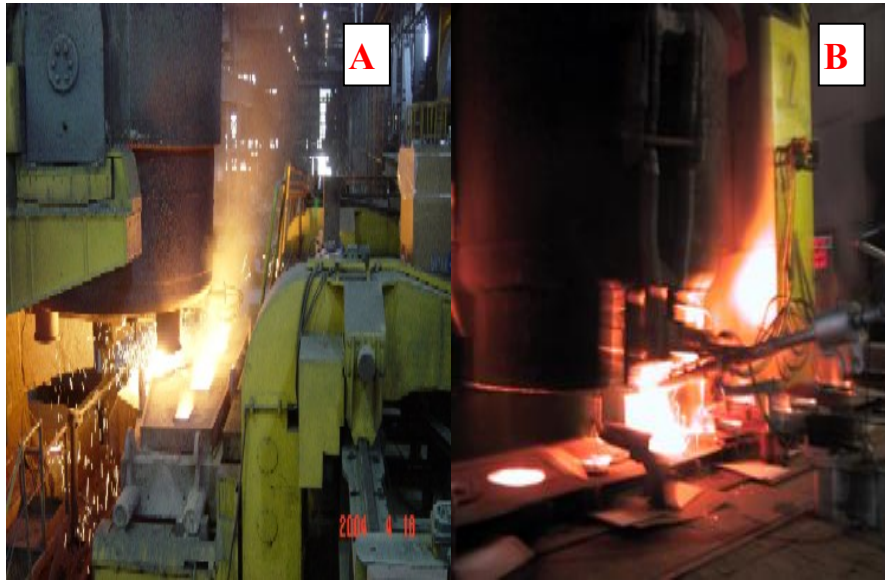


Fig.3.17. Turnarea oțelului din oală fără tub de protecție (A) și cu tub de protecție (B)



Fig 3.18. Procedul de măsură a grosimii stratului de praf din distribuitor



Fig.3.19. Apariția fisurilor la 600-650°C la turnarea continuă

3.5. Aparatură de control pe fluxul industrial

Puritatea oțelurilor, respectiv creșterea calității acestora începe încă din agregatul de elaborare când, pe lângă o încărcătură adecvată, elaborarea trebuie să decurgă corespunzător. Aceasta presupune respectarea tehnologiei de elaborare a oțelului ținându-se seama specificul agregatului de elaborare, de marca de oțel și de prescripțiile de puritate privind incluziunile nemetalice și gazele cerute de standarde și/sau de beneficiar.

Principalele aparate de măsură și control folosite pe parcursul cercetărilor au fost:

- aparatul HIDRIS pentru măsurarea conținutului de hidrogen din baia metalică;
- aparat de măsură OH-900, pentru determinarea hidrogenului din oțelul în stare solidă;
- aparatură pentru încercări mecanice;
- aparatură pentru determinări metalografice.

Sistemul Hydris măsoară conținutul de hidrogen într-un operator de transport de gaze de azot Componentele sale de bază sunt:

A. Procesor unitate, care controlează sistemul pneumatic și afișează rezultatul pe bază de hidrogen.

B. Sistem pneumatic pentru circulația gazului purtător de azot și de măsurare a hidrogenului prin intermediul detectorului de conductivitate termică

C. Interfața prin cablu pentru comunicare între unitatea de procesor și unitatea pneumatică.

D. Televiziune prin cablu sau pneumatice, ca o legătură între unitatea pneumatică și lance, pentru cufundarea sondei în baia de oțel. Sonda de unică folosință (polonic, distribuitor și sonde lingou, lungimi nominale de 900 mm, pentru distribuitor între 900 și 550 mm.

OH-900 este proiectat pentru determinarea rapidă și exactă de oxigen, azot și hidrogen, în cupru, oțel, fontă, aliaje, zirconiu, titan, molibden, nichel, ceramică și alte materiale anorganice. OH-900 poate fi livrat cu două celule independente infraroșu pentru a oferi precizie optimă pentru analiza nivelurilor ridicate și scăzute de oxigen. Hidrogenul este detectat cu un număr dublu de celule de conductivitate termică.

Trecerea de la mic la mare se face în mod automat în timpul analizei și nu necesită nici o pre-setare de către operator. OH-900 dispune de un microprocesor 16-biți și detectoare de stare solidă în infraroșu cu zero auto și autocontrol.

3.6. Concluzii

În urma analizei fluxului tehnologic de elaborare în cuptorul electric cu arc tip EBT, tratare în instalația LF și turnarea continuă a oțelurilor din cadrul ArcelorMittal Hunedoara am concluzionat următoarele:

- oțelăria electrică la care s-au efectuat experimentările este echipată cu un cuptor cu arc electric performant tip EBT, de capacitate 100t/șarjă, respectiv 550000 t/an;

- cuptorul este prevăzut cu o instalație de desprăfuire a gazelor arse cu dog house, concentrația de pulberi realizată la emisie având concentrații scăzute de sub 20 mg/m³;

- procesul de elaborare este controlat cu ajutorul a 4 calculatoare de proces amplasate în cabina de comandă a cuptorului;

- durata elaborării șarjei este în medie de 75 min, și la final oțelul lichid se evacuează în oală, după care începe tratarea oțelului lichid în instalația de tratament secundar de tip L.F;

- consumuri medii pe șarjă: 3500 kg var, 1000 kg var dolomit (sau magnezită granulată), 21kg/t cocs pentru spumarea zgurii, 40Nm³/t oxigen, energie electrică=500 kwh/t, și încărcătură metalică;

- procedeul LF (Ladle Furnace) valorifică potențialul efect al rafinării oțelului prin încălzirea cu arc electric la presiune atmosferică (reglarea temperaturii) și amestecării sub influența injectării gazelor inerte (degazare și omogenizare termică și chimică a băii metalice);

- inițial instalația T.C. a fost concepută pentru turnarea blumurilor de 270x240mm și a țagelilor cu Ø150mm, Ø180mm, Ø250mm, Ø270mm și Ø310mm;

- pentru eficientizarea procesului de elaborare și pentru creșterea gradului de siguranță în exploatare a cuptoarelor de tip E.B.T, inclusiv a celui la care s-au efectuat cercetările aferente tezei de doctorat, s-au introdus în exploatare ca și tehnologii complementare dispozitivele prezentate în continuare:

- manipulatorul **CATFIS**, o mașină multifuncțională, utilizată pentru măsurarea temperaturii, a nivelului de oxigen și de carbon din interiorul băii

lichide și pentru a colecta și verifica compoziția unui eșantion de oțel topit din baie;

- injectorul **CARBONJET Mk.III** realizat astfel încât să poată funcționa ca injector de cărbune pulverizat și de oxigen pentru încălzirea și topirea fierului vechi din interiorul unui cuptor;

- injectorul **OXYGENJET Mk.III** realizat astfel încât să poată funcționa atât ca injector de oxigen în modalitate supersonică, cât și ca arzător pentru încălzirea și topirea fierului vechi din interiorul unui cuptor siderurgic;

- duza supersonică „**DE LAVAL**” A INJECTORULUI **OXYGENJET Mk.III** este calculată numai pentru un debit specific de oxigen; pentru valori diferite ale debitului, trebuie calculată o nouă duză, pentru a menține prestațiile ridicate.

Regimul termic este influențat de două categorii mari de procese:

- **Procese legate de încărcătură.** Încărcarea cuptoarelor electrice cu arc asigură prin modul de alcătuire a ei, în funcție de cantitate de elemente care se oxidează și de efectul termic al relațiilor de oxidare a acestora, o cantitate de căldură disponibilă Q_{exot} de valoare variabilă și determină, în funcție de modul de încărcare, pierderile de căldură Q_{pierdut} din această perioadă.
- **Procese legate de conducerea electrică a cuptorului.** Utilizarea cuptorului electric la elaborarea oțelurilor este strâns legată de aspectele economice determinate de conjunctura în care se asigură local alimentarea cu energie electrică, de calitatea materialelor refractare disponibile și de sarcina specifică maximă ce poate fi preluată de electrozi.

4. DEFECTE CAUZATE DE GAZE LA PRODUSELE TURNATE CONTINUU IDENTIFICATE PE FLUXURILE DE FABRICAȚIE

4.1. Generalități

În cadrul programului doctorat, conform prevederilor din contractul de studii, am efectuat un stagiu de documentare și cercetare la Centrul de cercetare **ArcelorMittal, Esch-sur-Alzette Luxembourg** (fig.4.1).

Centrul de cercetare este structurat pe șase departamente:

- Departamentul de elaborare-turnare oțel;
- Departamentul de deformări plastice;
- Departamentul producție profile (sheet piles);
- Departamentul structuri metalice (construcții civile);
- Departamentul de metalografie;
- Departamentul de documentare și implementare industrială.



Fig.4.1. Centrul de cercetare ArcelorMittal, Esch-sur-Alzette Luxembourg

Direcții de cercetare:

- Îmbunătățirea procesului de fabricare a fontei și oțelului;
- Dezvoltarea de noi metode și procese în metalurgie.

Rezultate:

- promovarea produselor metalurgice;

- asistență tehnică;
- îmbunătățirea calității produselor metalurgice,
- dezvoltarea de noi produse;
- implementarea noilor tehnologii pentru producția de profile lungi.



Fig.4.2. Centrul de cercetare ArcelorMittal, Esch-sur-Alzette Luxembourg

În timpul stagiului am studiat și analizat diverse rapoarte elaborate, în urma efectuării studiilor și cercetărilor, de către colectivele de cercetători din centru, pe anumite probleme în domeniul elaborării, turnării și deformării plastice a aliajelor metalice. La centrul de cercetare, am avut acces la materiale documentare cu caracter nesecret privind studiile efectuate de colectivele de cercetători respectiv la baza de date cu rapoartele întocmite de aceștia pentru domeniul de cercetare studiat – Elaborarea, turnarea și deformarea plastică a aliajelor metalice.

Analiza s-a axat cu preponderență pe: studiul comportării gazelor (hidrogen, oxigen, azot) în oțel, sursele de proveniență în oțelul lichid a gazelor, defecte provocate de gaze în produsele finite, metodele de eliminare a hidrogenului și azotului din oțel, influența gazelor din oțel asupra caracteristicilor mecanice ale produselor finite și studiul turnării și solidificării oțelului, precum și defectele acestor produse.

4.2. Experimentări și rezultate

Având în vedere specificul mobilității la Centrul de cercetare **ArcelorMittal, Esch-sur-Alzette Luxembourg** și tematica tezei de doctorat „**CERCETĂRI**

PRIVIND REDUCEREA CONȚINUTULUI DE GAZE DIN OȚELURILE ELABORATE ȘI TRATATE PE FLUXUL EBT-LF", am analizat probe de oțel în vederea determinării conținutului de gaze remanente, defecte de suprafață și interne, incluziuni nemetalice și caracteristici fizico-chimice.

Menționez că pe durata stagiului am avut acces la diverse uzine din Luxembourg, participând la prelevarea de probe, determinări gaze în oțel, monitorizare fluxuri de producție a semifabricatelor din oțel, etc.

O parte de probe au fost prelevate de la uzina din Hunedoara iar cealaltă parte a fost pusă la dispoziție de Centrul de cercetare, aceste probe provenind de uzine similare din Europa (zona Luxembourg, Spania, Slovacia).

S-au analizat un eșantion de 15 probe prelevate din semifabricate turnate continuu destinate fabricării țevilor.

În continuare se prezintă spre exemplificare un număr de două buletine de analiză (și o parte în Anexa 4.1.):

a) Caracterizare defect tip fisuri stelare - oțel de marca T52X

Aspectul de suprafață al defectului este prezentat în fig.4.3.



Fig.4.3. Aspectul de suprafață al defectului

Tabelul 4.1 Analiza chimică a probelor examinate ($\% \times 10^{-3}$)

Marca Oțel	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo	N	Ca	CEV*
T 52X	434	978	348	10	2	138	72	112	13	18	127	20	632

*CEV= $C + Mn/6 + (Cr+Mo+V)/5 + (Ni+Cu)/15$

Secțiune transversală nr. 1:
 - morfologia unei crăpături stea, în mare parte decarburizată;
 - adâncime de 0,4 mm;
 - benzi fine de perlită sub suprafața cu procent mic de ferită (grosime = 1,8mm).

Secțiune longitudinală nr. 2:
 - morfologia unei crăpături oblice, decarburizată;
 - adâncime de 0,3 mm;
 - nici o bandă de perlită sub suprafață.
 Microstructură (fig.4.8): Perlită-ferită.
 Duritate Vickers: 212 HV10.

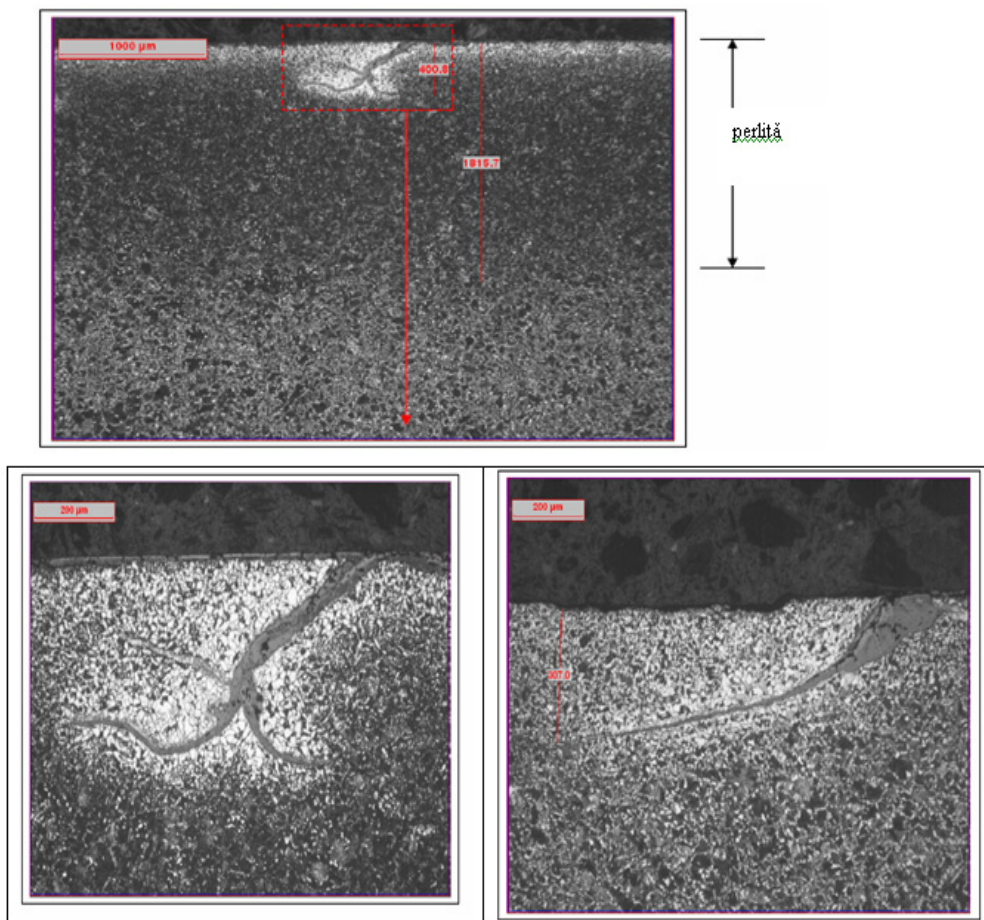
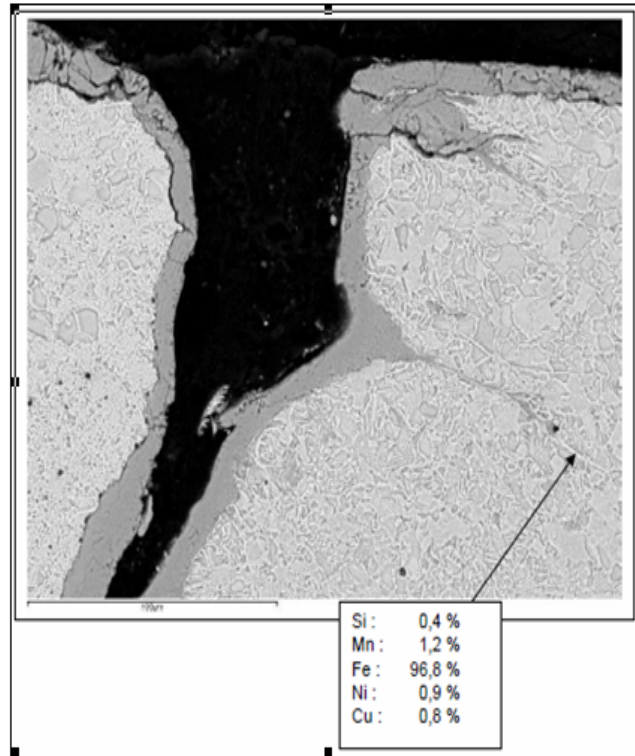


Fig.4.4. Microstructuri

Examinarea probei la Microscopul electronic este prezentată în fig.4.5.



Pe această probă observăm
prezența FeO-SiO_2 în fisurile
formate de hidrogenul în exces.

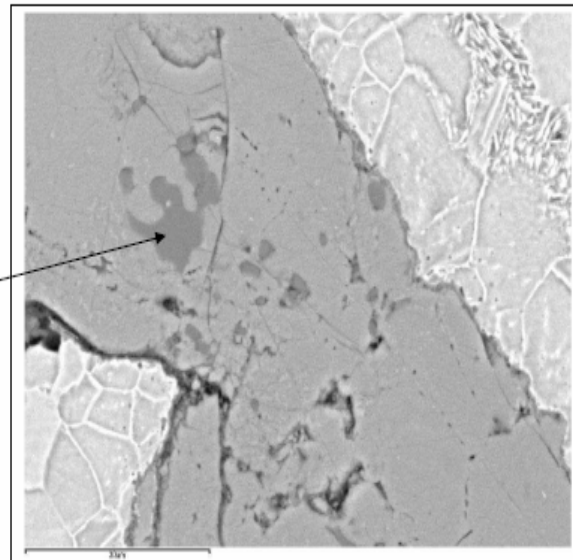


Fig.4.5. Analiza defect – tip fisură stelară (microscopie electronică)

Concluzii:

- în ansamblu, toate probele sunt afectate de imperfecțiuni superficiale, întotdeauna decarburate. Nici un defect metalurgic nu a fost găsit. Aceste imperfecțiuni sunt în limite acceptabile în ce privește adâncimea (adâncime maximă măsurată de 0,4 mm);
- îmbogățire scăzută Cu & Ni la limita grăuntelui;
- prezența oxizilor de FeO-SiO₂ în stratul de țunder.

b) Caracterizare defect tip gaură pe probe de țagă cu diametrul de 270 mm

Fig. 4.6 prezintă aspectul defectului pe țagă cu diametrul 270mm.

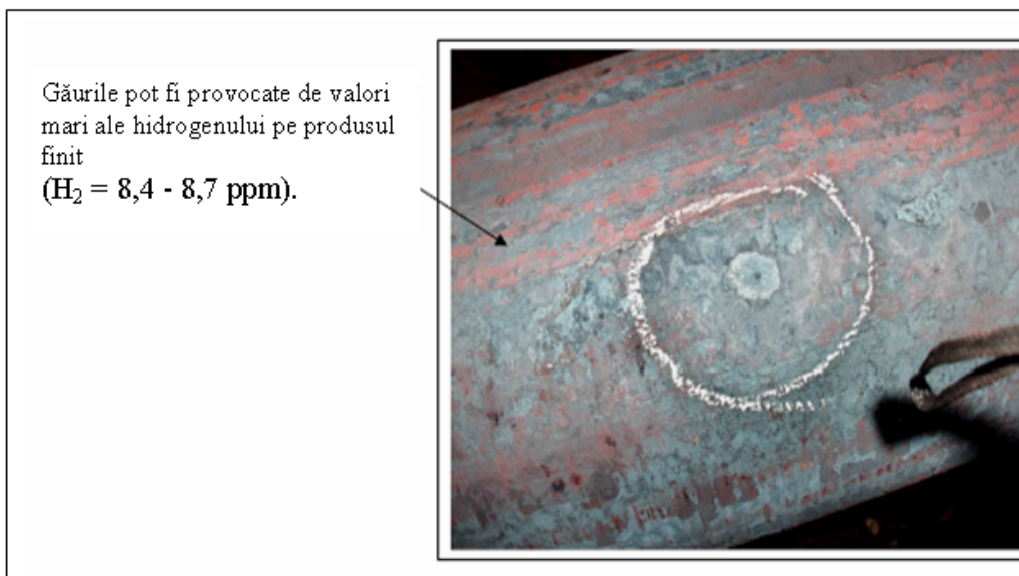


Fig.4.6. Defect tip gaură – țagă Φ 270mm

S-a determinat compoziția chimică a 3 probe prelevate din țaglele care au prezentat acest defect. Examinare metalografică a probelor este prezentată în fig.4.7.

Tabelul 4.2 Analiza chimică a probelor examinate (% x 10⁻³)

Marca Oțel	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo	N	Ca	CEV*
OLT 35M	165	672	348	13	9	185	105	139	30	32	10,4	4,4	326
OLT 45M	200	880	263	19	6	181	104	132	36	23	13,1	4,6	393
17 MN 7-S	210	674	292	12	8	218	88	108	23	20	10,2	4,0	366

*CEV = C + Mn/6 + (Cr+Mo+V)/5 + (Ni+Cu)/15

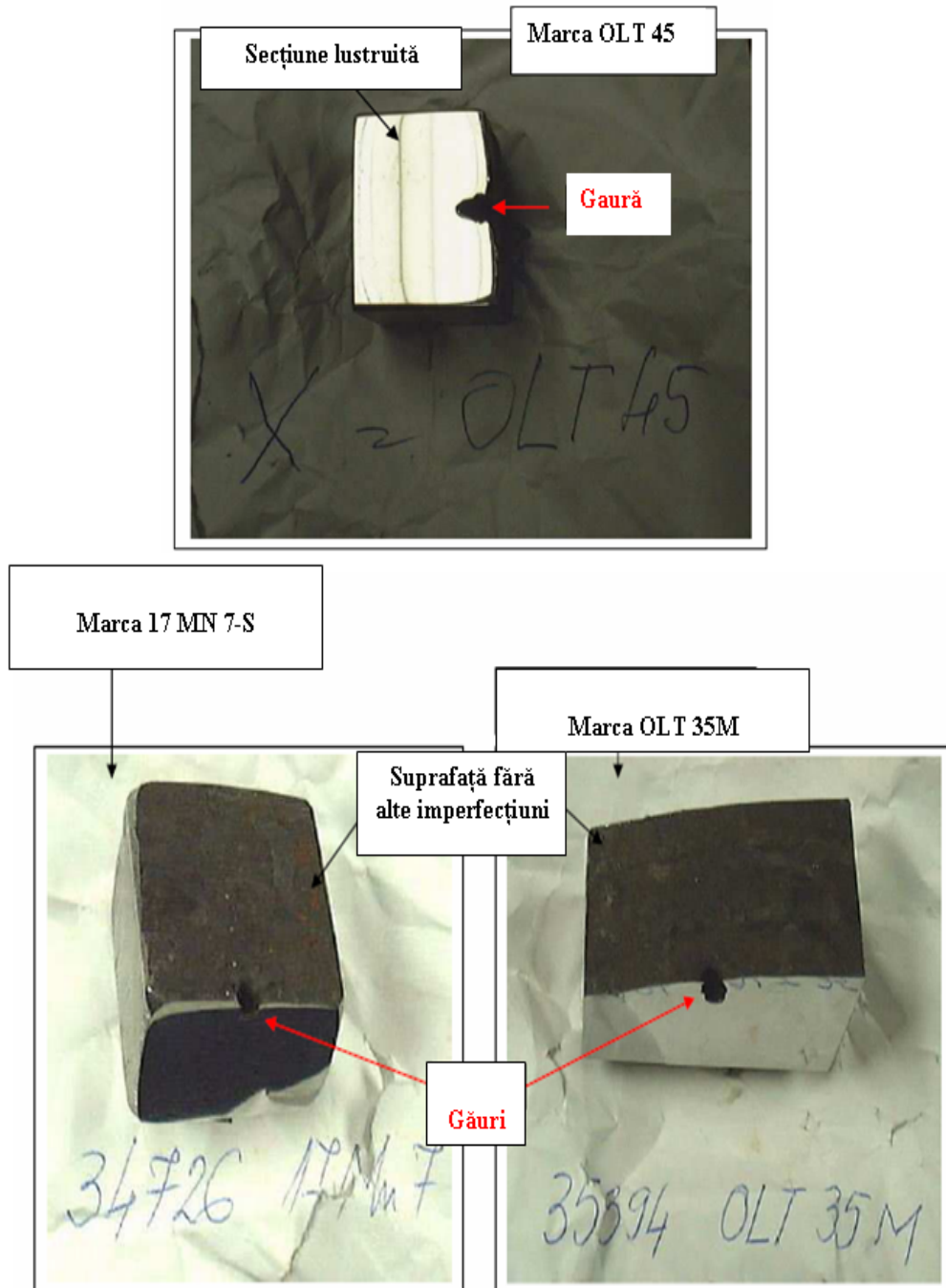


Fig.4.7. Defect tip gaură

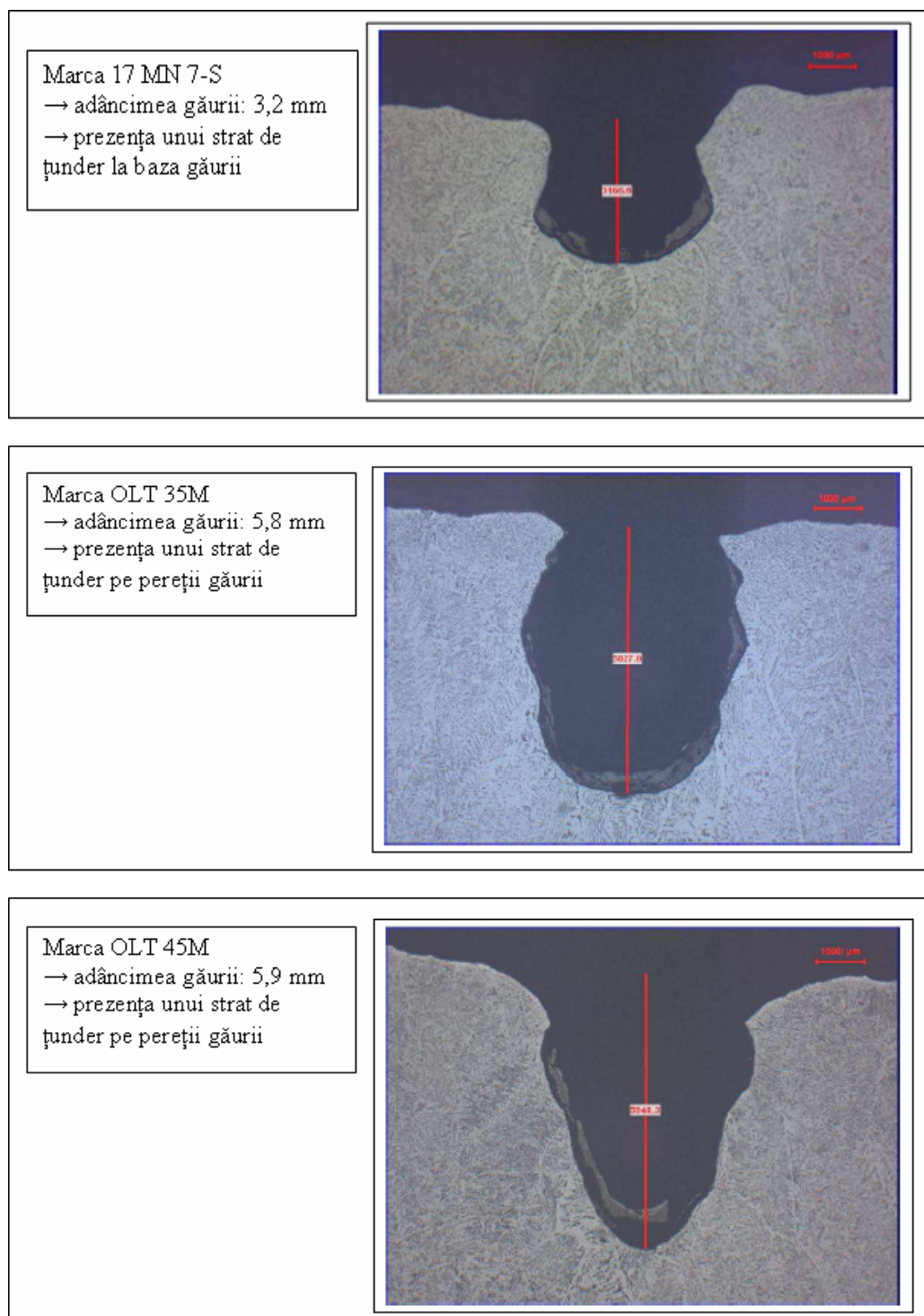


Fig.4.8. Microstructuri ale defectelor

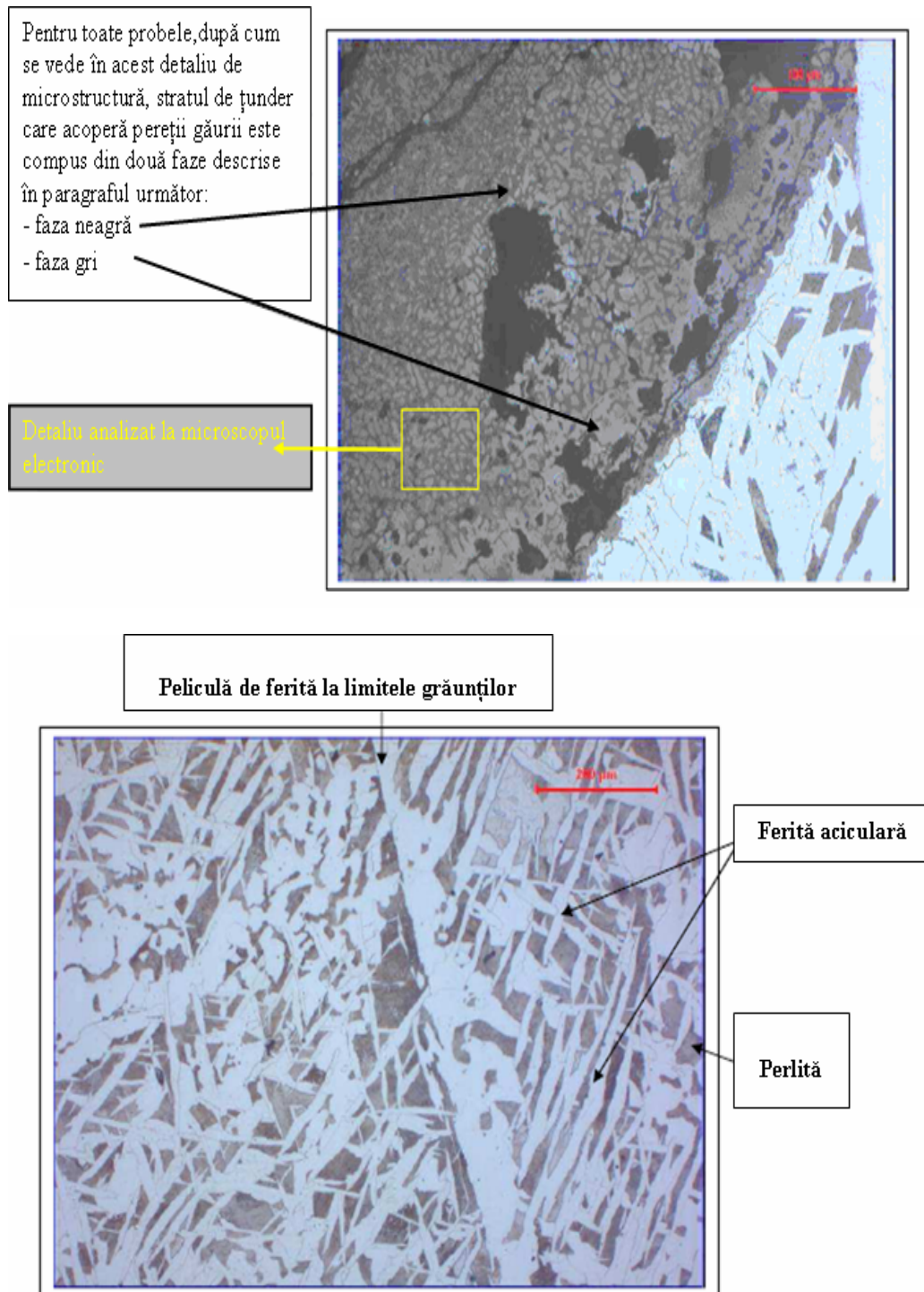


Fig.4.9. Rezultatele examinării metalografice a probelor

Examinarea probelor utilizând microscopia electronică cu raze X (S.E.M. + EDAX) este prezentată în fig.4.10.

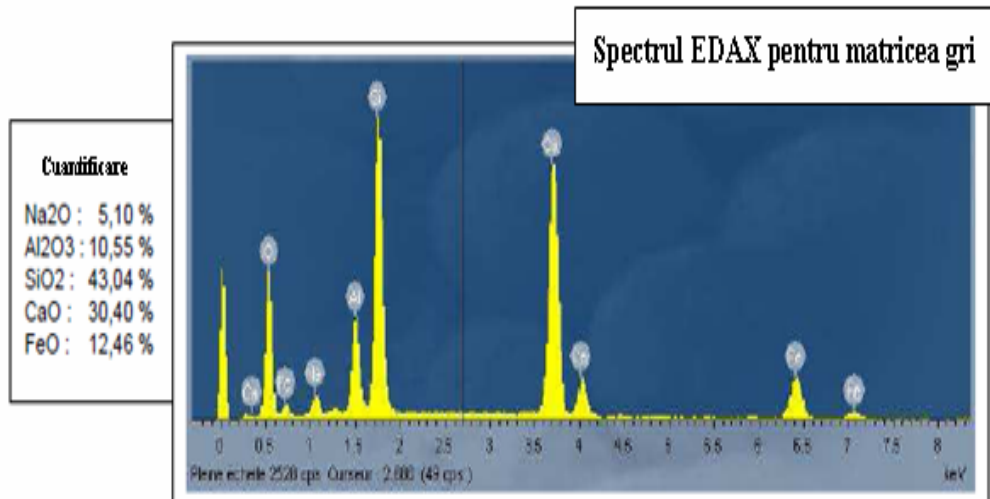
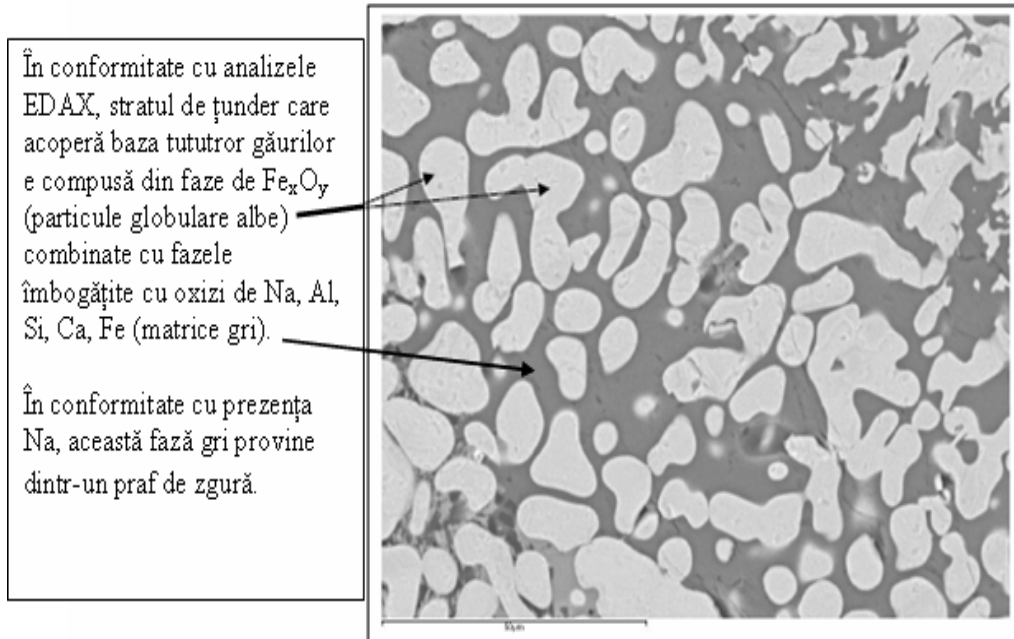


Fig.4.10. Imaginile de microscopie electronică cu baleiaj (SEI) și spectrul de raze-X dispersiv în energie (EDAX)

Concluzii

Prezența oxizilor complecși cu $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ care înconjoară pereții, defectele superficiale detectate pe suprafața blumului corespund găurilor exogene provenite probabil din umiditatea prafului unguent de turnare:

- oxizii $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$, tipic prafului de turnare;
- găurile deschise, ca urmare a reacție la umiditate.

Hidrogenul produce mai ușor fisuri în zonele cu rezistență mică, mai ales în prezența unor faze nemetalice.

Analizele chimice ale tuturor mostrelor sunt compatibile cu țintele S.C.ArcelorMittal HUNEDOARA pentru mărcile OLT 35M, OLT 45M and 17 Mn7S (oțeluri calmate C-Mn & Si-Al, turnare continuă cu jet protejat). Cu toate acestea, observăm comparativ conținut mai mare de azot în toate cazurile și nivel crescut al carbonului pentru calitatea 17 MN 7-S

În ce privește microstructura după turnare, observăm în toate cazurile o microstructură ferită-perlită (ferita aciculară) cu o peliculă fină de ferită la limitele grăuntelui gama (duritate: 140 HV10).

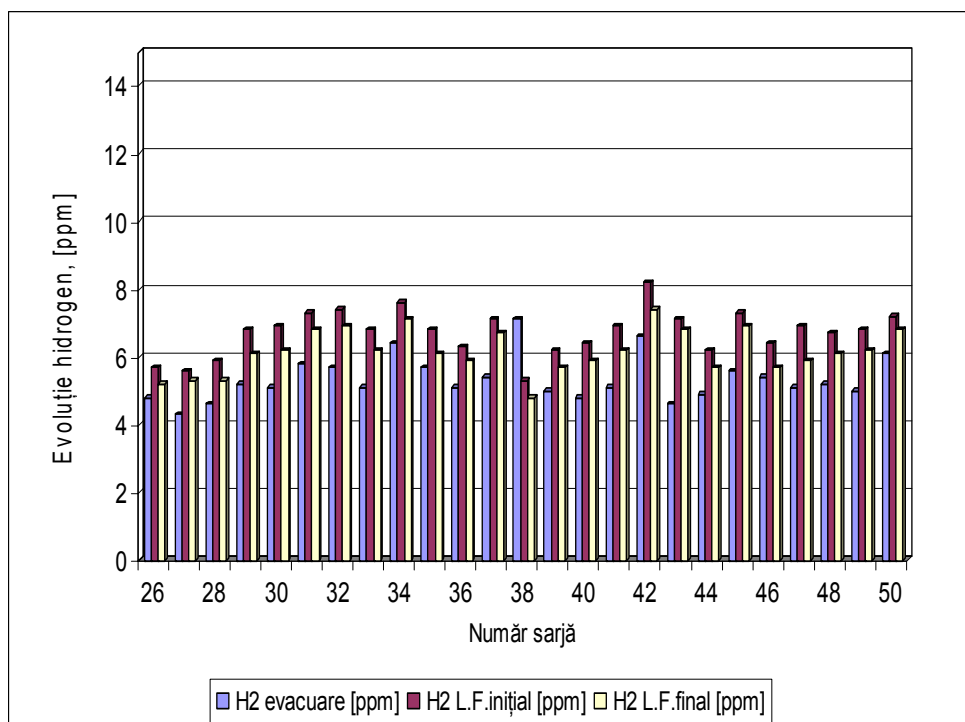
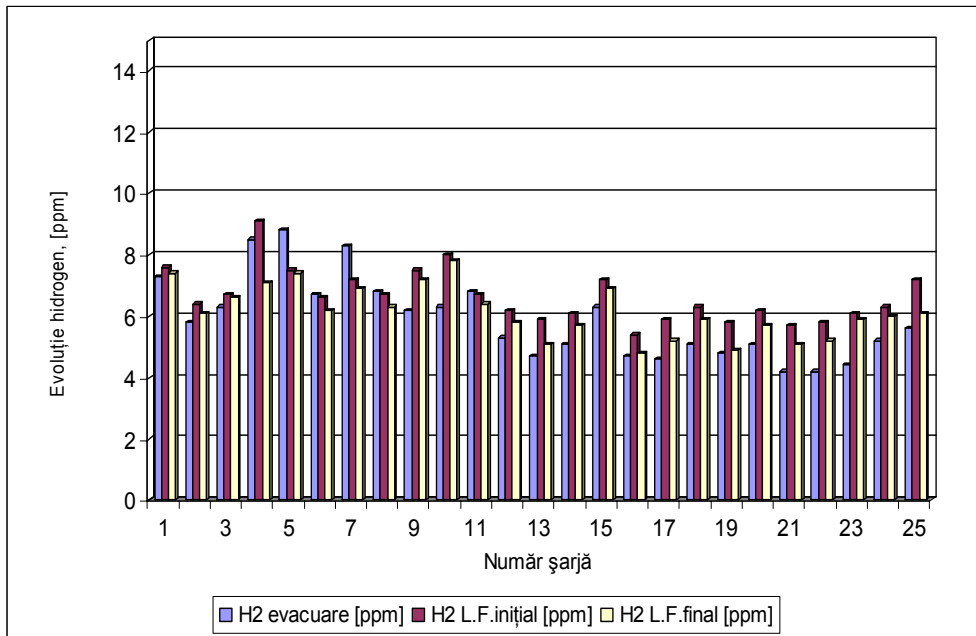
5. CERCETĂRI ȘI EXPERIMENTĂRI PRIVIND ELIMINAREA HIDROGENULUI DIN OȚELURILE ELABORATE PE FLUXUL TEHNOLOGIC E.B.T.-L.F.-T.C.

5.1. Considerații privind influența hidrogenului asupra scoaterii de metal

Pentru a obține informații privind efectul hidrogenului asupra calității produselor finite turnate continuu, s-a analizat evoluția conținutului de hidrogen pe parcursul elaborării, tratării și turnării oțelului la un număr de 100 șarje observând următoarele:

- la un număr de 16 șarje valoarea acestuia fiind de peste 8ppm. explicabil prin faptul că pe parcursul elaborării acestor șarje a avut loc spargerea accidentală a unor elemente răcite cu apă (boltă sau panouri răcite);
- la momentul de început al efectuării studiului nu se punea problema gestionării conținutului de hidrogen;
- la celelalte 84 șarje (majoritatea) conținutul de hidrogen la evacuare a fost cuprins între 4,8-7,4 ppm, valori normale pentru agregatele de elaborare cu arc electric;
- în trei cazuri, hidrogenul la intrarea oalei în instalația L.F. este între 12-14ppm. explicabil prin utilizarea unui var cu umiditate mult peste limita admisă tehnologic (condiții necorespunzătoare de depozitare, zile cu umiditate ridicată) ca atare nu au fost luate măsuri de limitare a acestuia pe fluxul tehnologic;
- la începutul tratamentului secundar în instalația L.F. valorile conținutului de hidrogen variază într-o plajă largă;
- 18 șarje cu conținutul de hidrogen între 8-12ppm. după datele de care dispun consider că acest conținut a fost influențat de utilizarea gazului de barbotare (argonul) la parametrii necorespunzători în timpul evacuării;
- la restul șarjelor (79) se înregistrează un conținut de hidrogen 6-8ppm. în limite normale pentru acest tip de instalații;
- în ce privește valorile hidrogenului măsurate la finalul tratamentului secundar, în marea lor majoritate (74 șarje) sunt cuprinse între 4,4-5,8ppm.
- abaterile majore (5 șarje, $10 < H_2 > 13$) se înregistrează datorită valorilor mari ale hidrogenului înregistrate la inițierea proceselor de tratament secundar în instalația L.F. dar și aici se observă că are loc o dehidrogenare.

Pentru o analiză mai amănunțită privind influența hidrogenului asupra calității, am realizat prin prelucrarea datelor în programul EXCEL, interdependența dintre scoaterea de oțel turnat continuu și nivelul hidrogenului din distribuitor. În fig.5.2. se prezintă corelația obținută atât sub forma grafică cât și analitică, evidențiindu-se o dependență direct proporțională între creșterea rebutului și creșterea conținutului de hidrogen.



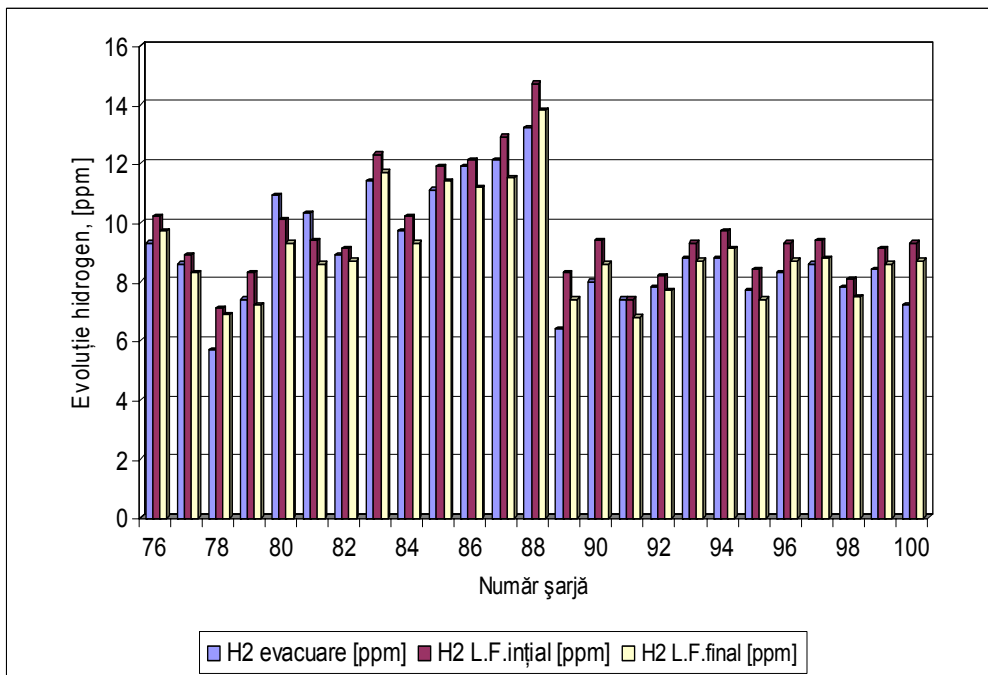
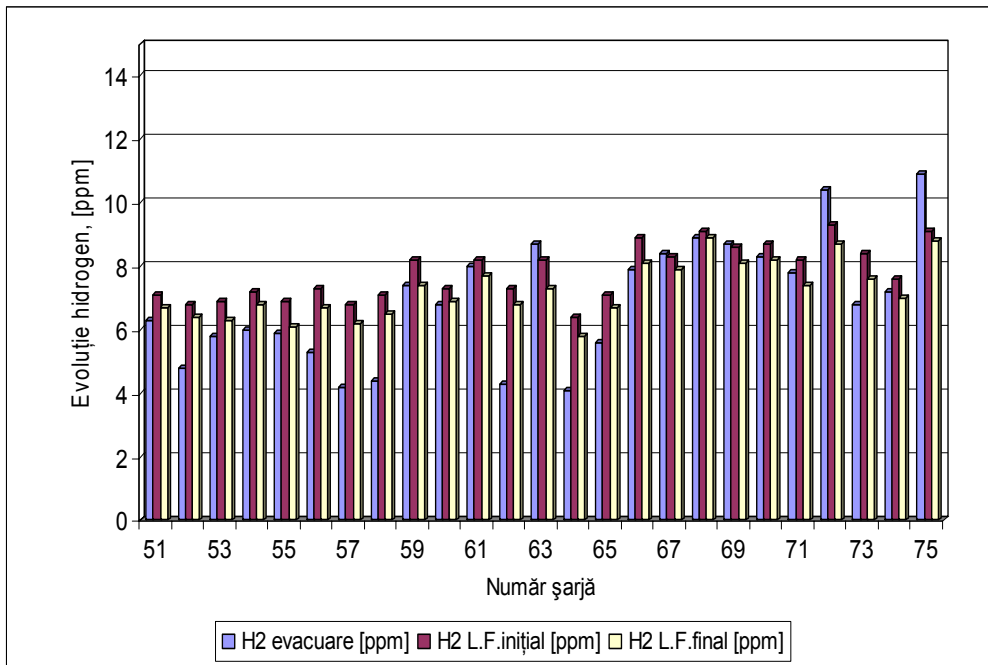


Fig.5.1. Variația conținutului de hidrogen pe parcursul elaborării și tratării șarjelor de oțel.

Ca urmare se poate acționa asupra creșterii scoaterii de metal și prin reducerea conținutului de hidrogen în oțelul din distribuitor/din produsul turnat continuu.

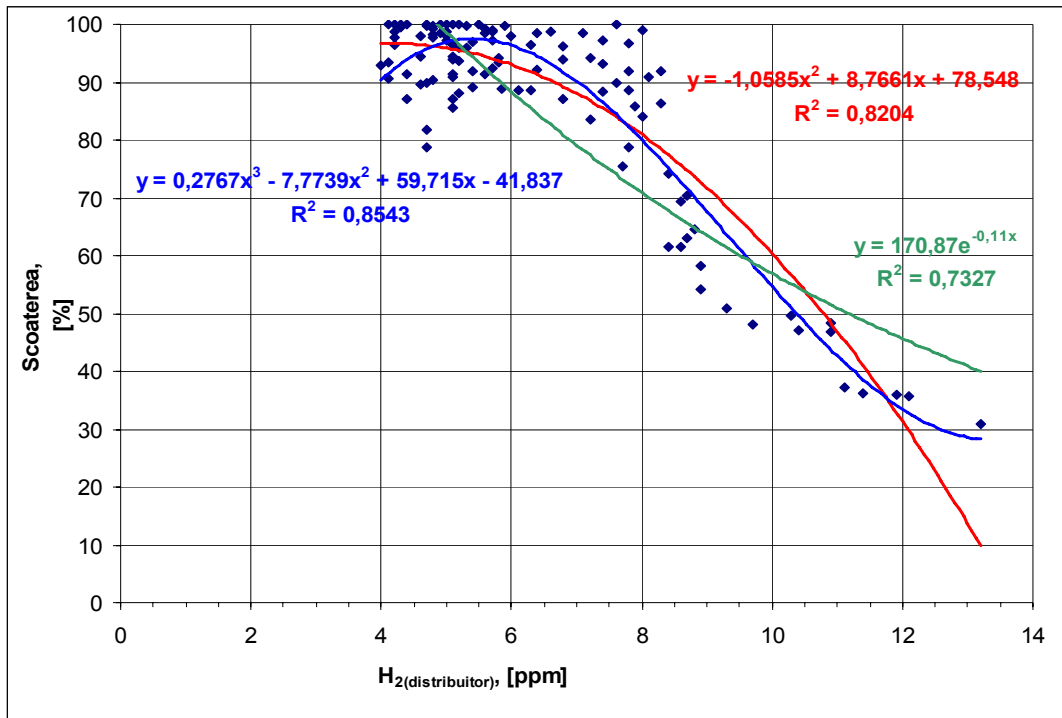


Fig.5.2. Influența hidrogenului din distribuitor asupra scoaterii finale de oțel.

5.2. Cercetări privind influența parametrilor procesării oțelului în instalația L.F. asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

În cadrul acestui subcapitol, am studiat posibilitățile creșterii gradului de îndepărtare a hidrogenului la oțelurile elaborate în sistemul duplex: cuptoare cu arc electric tip E.B.T - instalație de tratare în oala de turnare tip L.F. Cuptoarele cu arc electric tip EBT sunt agregate care lucrează în regim de putere mare (UHP), iar din punct de vedere al proceselor de elaborare a oțelului acestea reprezentând agregate de topire (mașini de topire). Ca urmare în aceste agregate are loc topirea și o preafinare a oțelului, restul proceselor fizico chimice ce au loc la elaborarea oțelului se desfășoară în instalația LF (procesele sunt „transferate în oală”). În acest sens, am studiat influența parametrilor de procesare a oțelului în instalația L.F. asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului din baia metalică.

Cercetările și experimentările la nivel industrial s-au desfășurat la o oțelărie electrică echipată cu cuptor electric cu arc tip E.B.T., instalație L.F. și T.C., a căror caracteristici sunt prezentate în capitolul 3.

Pentru efectuarea cercetării propuse am experimentat un număr de 20 de sarje industriale, elaborate pe fluxul E.B.T. – L.F. – T.C., la care am urmărit următorii parametri:

- componența încărcăturii metalice și adaosuri;
- umiditatea încărcăturii;
- caracteristicile zgurei;
- parametrii topirii și oxidării;
- puritatea oxigenului insuflat în cuptor;
- temperatura băii metalice din cuptor;
- adaosurile în cuptor și oală la evacuare;
- adaosurile în oală pe durata tratamentului în L.F.;
- conținutul de hidrogen din oțel înaintea evacuării din cuptor, în L.F. înaintea începerii tratamentului și respectiv la finalul acestuia, în distribuitor;
- parametrii barbotării cu argon în instalația L.F.debit, presiune, durată, temperatura băii metalice;
- compoziția chimică a zgurei din instalația L.F.

Valorile pentru parametrii menționați mai sus au fost obținute astfel:

- direct prin intermediul aparatelor de măsură și control (AMC),
- din analiza de laborator, a probelor de oțel și zgură prelevate la diferite momente ale fluxului tehnologic.

În sensul celor prezentate, am considerat că procesarea oțelului în instalația L.F. influențează în cea mai mare parte conținutul de hidrogen din oțel, respectiv randamentul de îndepărtare a acestuia. Ca urmare, am căutat să stabilesc diferite corelații între cei mai semnificativi parametri ai procesului de tratare a oțelului în instalația L.F. și randamentul de îndepărtare a hidrogenului.

Am ales următorii parametri independenți:

- debitul de argon $-D_b - , \text{Nm}^3/\text{h}$;
- durata barbotării cu argon $- T_b - , \text{min}$;
- presiunea argonului la barbotare $- P_b - , \text{bari}$;
- temperatura oțelului, $- T - , ^\circ\text{C}$.

Ca parametru dependent după cum am mai precizat, am ales randamentul de îndepărtare a hidrogenului η_H iar prelucrarea datelor s-a efectuat în programele de calcul EXCEL (corelații simple) și în MATLAB (corelații multiple).

5.2.1. Prelucrarea datelor în programul EXCEL

În cadrul acestor prelucrări am obținut următoarele corelații: $\eta_H = f (D_b)$; $\eta_H = f (T_b)$; $\eta_H = f (P_b)$ și $\eta_H = f (T)$.

5.2.1.1. Rezultate obținute

Rezultatele obținute prin prelucrarea datelor în programul menționat mai sus, sunt prezentate atât sub formă analitică cât și grafică în fig. 3- 13.

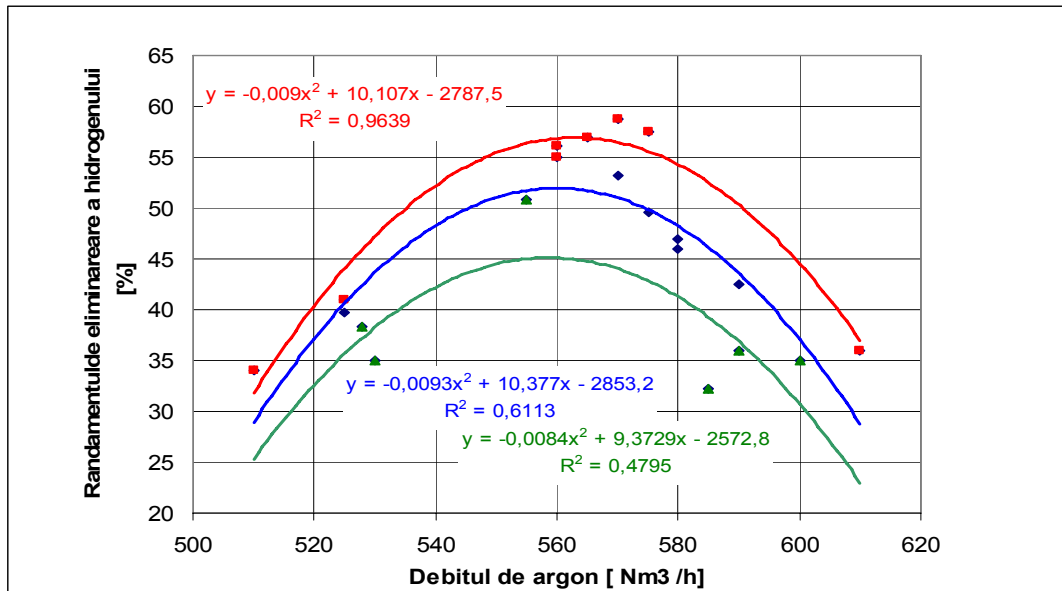


Fig.5.3. Influența debitului de argon asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

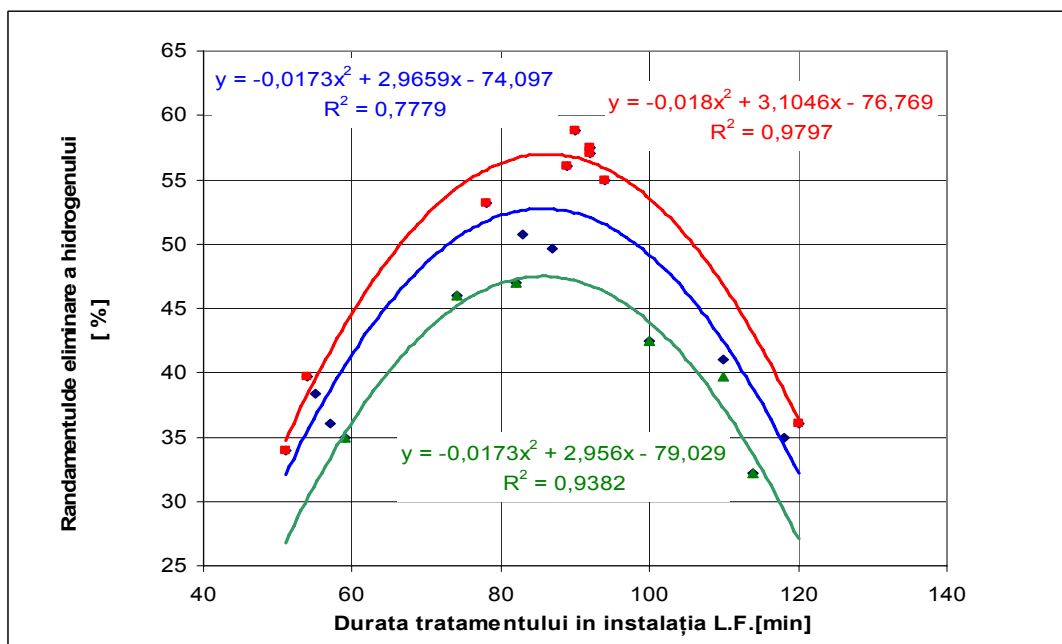


Fig.5.4. Influența duratei de barbotare asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

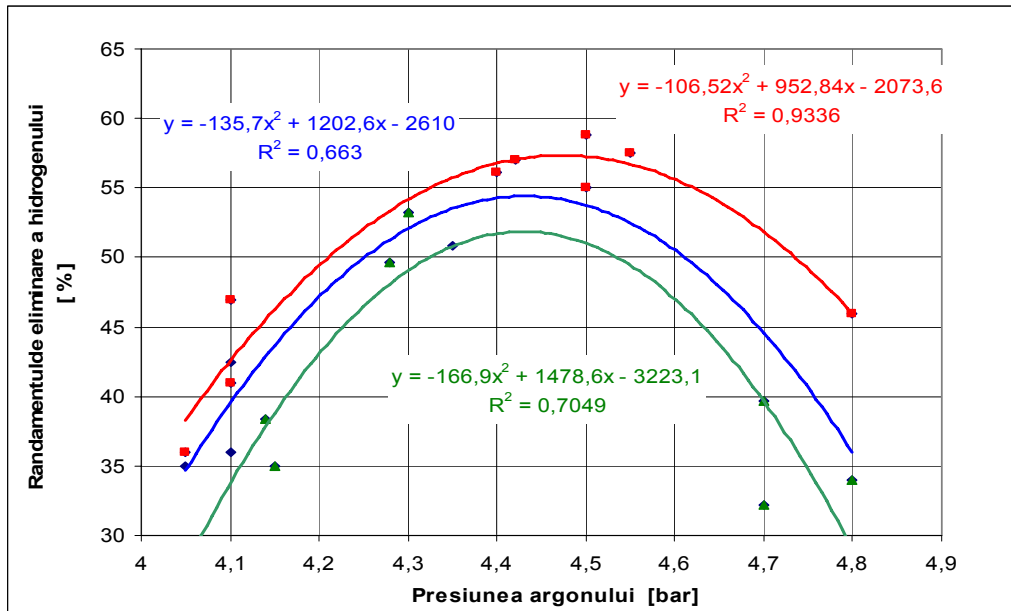


Fig.5.5. Influența presiunii argonului asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

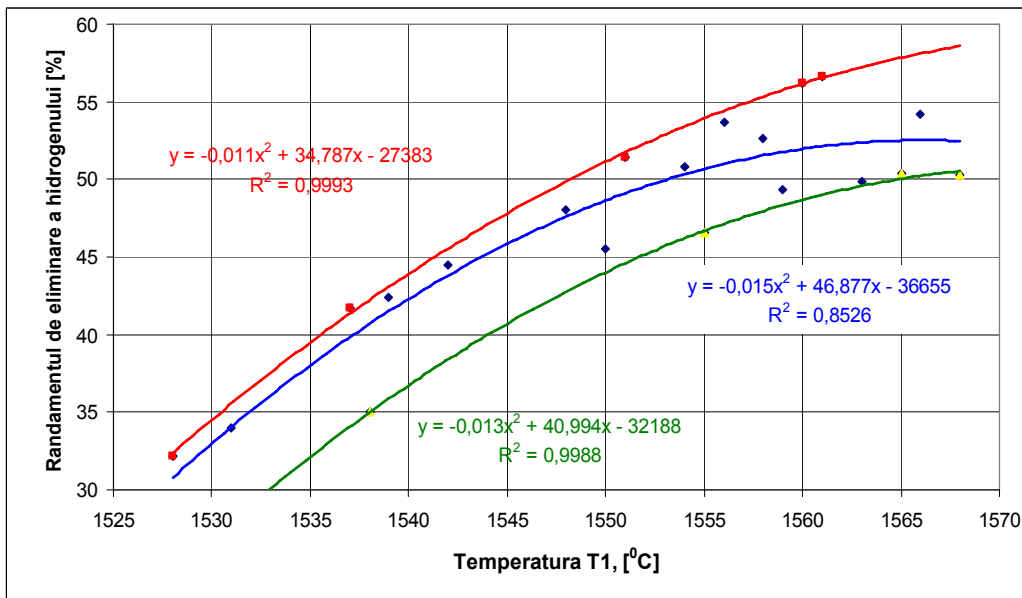


Fig. 5.6. Influența temperaturii oțelului la începutul tratamentului secundar asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

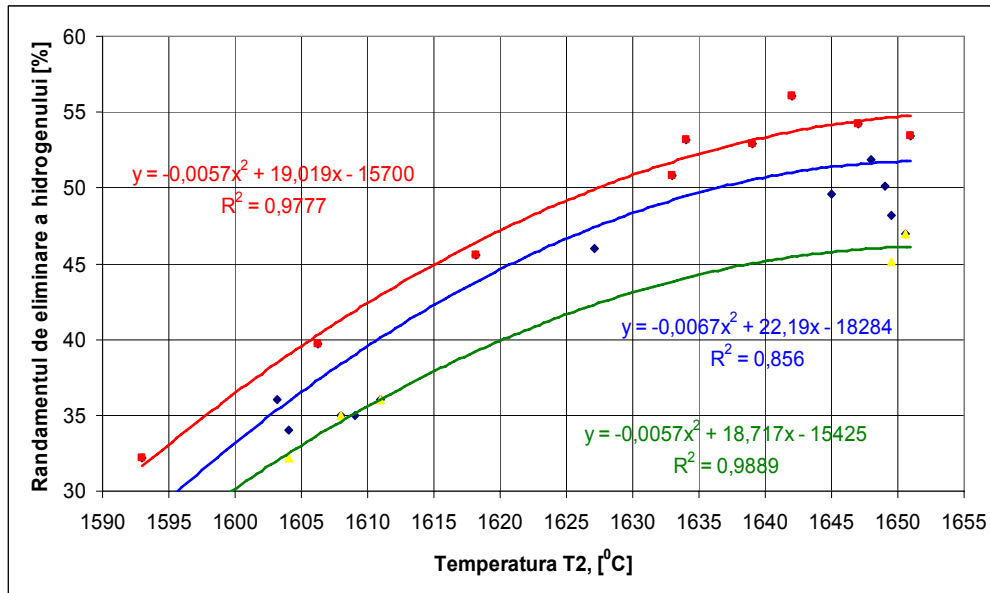


Fig. 5.7. Influența temperaturii oțelului după 20 min. de tratament secundar asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

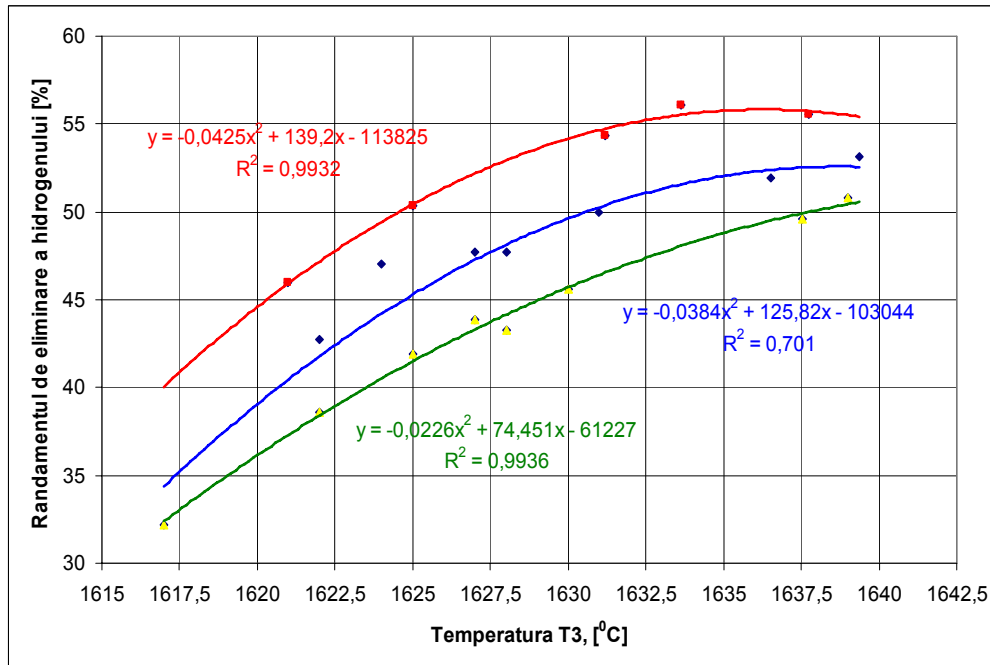


Fig. 5.8. Influența temperaturii oțelului după 40 min. de tratament secundar asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

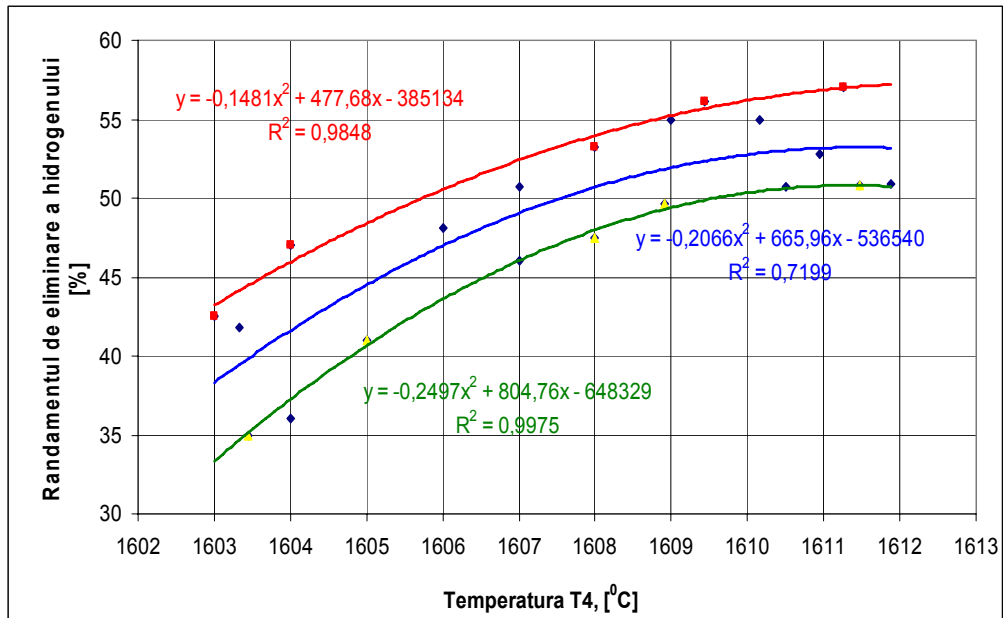


Fig. 5.9. Influența temperaturii oțelului la finalul tratamentului secundar asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

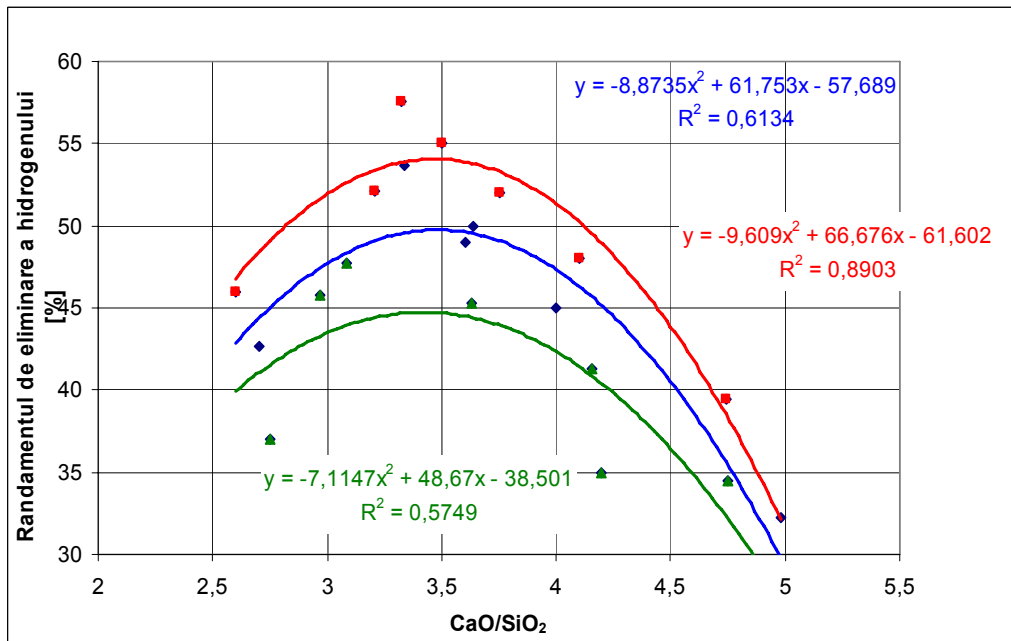


Fig. 5.10. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

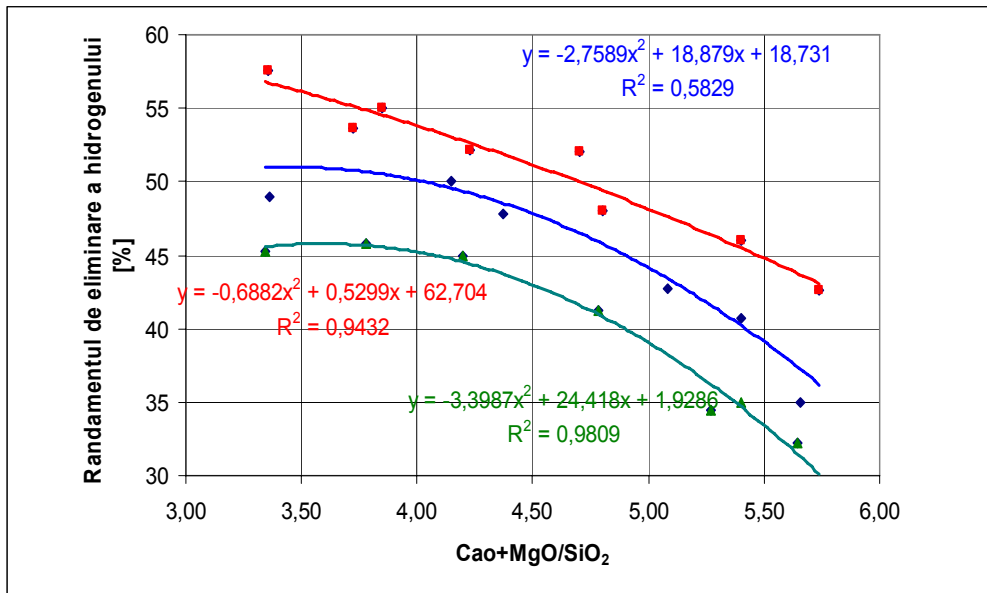


Fig. 5.11. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

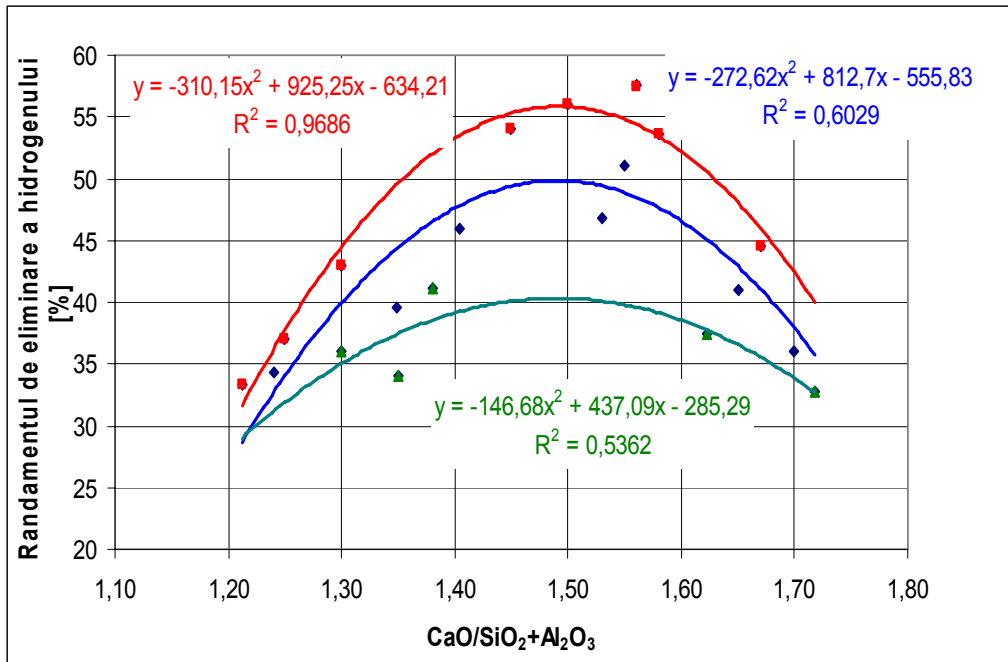


Fig. 5.12. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

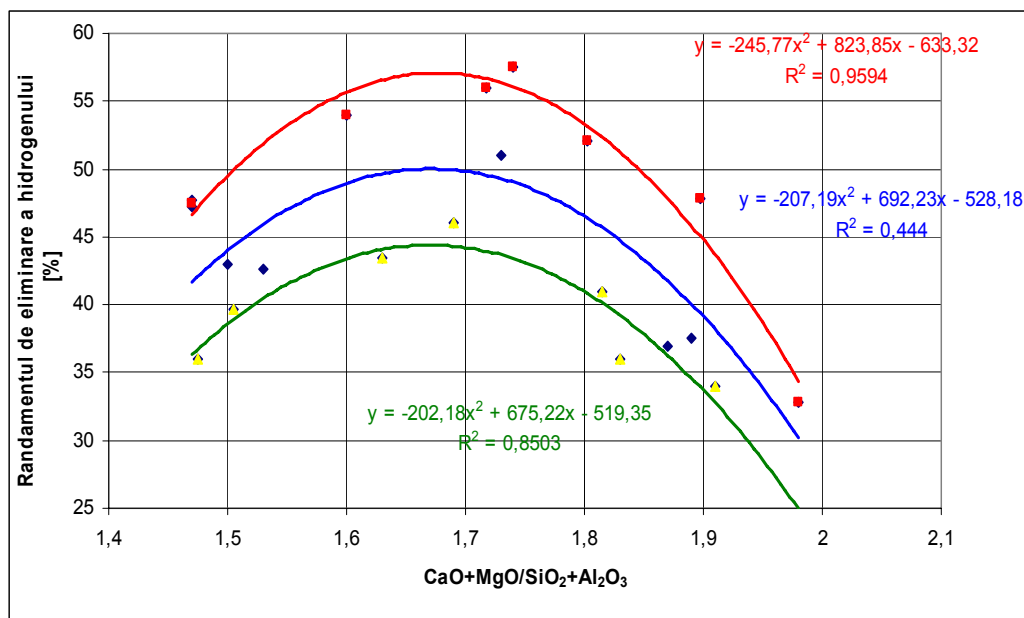


Fig. 5.13. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului.

5.2.1.2. Analiza rezultatelor obținute

Analizând rezultatele obținute am constatat următoarele:

- din punct de vedere matematic, în toate cazurile prezentate, corelațiile sunt de forma unor funcții polinomiale de gradul 2, punctul extrem fiind punct de maxim, ceea ce din punct de vedere tehnologic înseamnă ca pentru randamentul de îndepărtare a hidrogenului se atinge o valoare maximă, pentru o anumită valoare a parametrului tehnologic independent; în toate cazurile din punct de vedere a valorii coeficientului de corelație, consider corelațiile semnificative;
- pentru fiecare caz în parte sunt prezentate limita superioară și respectiv inferioară a domeniului de variație, exprimate atât sub formă analitică, cât și grafică, corelațiile fiind sub forma unor funcții polinomiale de gradul 2, punctul extrem fiind de maxim; la fel ca și în cazul de mai sus, din punct de vedere a valorilor coeficientului de corelație, consider corelațiile semnificative;
- în practica curentă, precum și la uzina la care am efectuat experimentările, se urmărește obținerea pentru randamentul de îndepărtare a hidrogenului de min 40%, iar pentru obținerea acestui deziderat trebuie analizată fiecare corelație în parte;
- pentru corelația randamentului de îndepărtare a hidrogenului funcție de debitul argonului la barbotare, punctul de maxim are coordonatele **(557,90; 51,48)**; pentru a se obține un minim al randamentului de îndepărtare a hidrogenului de 40 %, debitului de argon trebuie să fie cuprins între **525 - 595 Nm^3/h** (fig 5.3.); la valori scăzute pentru debitul de argon de sub 500 - 525 Nm^3/h agitarea băii este mai puțin intensă, ceea ce face ca difuzia hidrogenului din oțel în bulele de argon să fie mai puțin intensă, iar la valori ale debitului de argon de peste 595 - 600 Nm^3/h , cu toate că difuzia hidrogenului din baie în bulele de argon este intensă, baia metalică rămâne descoperită de zgură, ceea ce conduce la o intensificare a pătrunderii hidrogenului din atmosferă în oțel;

- pentru corelația randamentului de îndepărtare a hidrogenului funcție de durata de barbotare (fig 5.4.), punctul de maxim are coordonatele (85,71; 53,02), pentru a se obține un minim al randamentului de îndepărtare a hidrogenului de 40 %, durata barbotării trebuie să fie cuprinsă între 58 - 115 min; o durată sub 50 - 60 min. nu asigură timpul suficient pentru difuzia hidrogenului din oțel în bulele de argon, mai ales dacă se suprapune cu o presiune și un debit scăzut, iar pentru durată de peste 110 -115min. care de regulă se suprapune cu debit scăzut și/sau presiuni scăzute conduce la difuzia hidrogenului din atmosferă în oțel;

- pentru corelația randamentul de îndepărtare a hidrogenului funcție de presiunea de barbotare (fig 5.5.). punctul de maxim are coordonatele (4,43; 54,42), pentru a se obține un minim al randamentului de îndepărtare a hidrogenului de 40%, presiunea argonului trebuie să fie cuprinsă între 4,1- 4,75 bar; la presiuni sub 4,0 - 4,1 bar, datorită unei barbotări mai reduse a băii, difuzia hidrogenului din oțel în bulele de argon este mai puțin intensă; la presiuni peste 4,75 - 4,80 bar există riscul ca baia metalică să rămână descoperită, ceea ce permite pătrunderea hidrogenului din atmosferă în oțel.

- referitor la influența temperaturii băii metalice asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului (fig.5.6.- fig.5.9), se constată că o creștere a temperaturii atât la începerea tratamentului, cât și pe durata acestuia, determină o creștere a valorilor pentru parametrul dependent;

- din punct de vedere tehnologic, creșterea temperaturii băii metalice pe durata tratamentului în instalația LF, conduce la o reducere a vâscozității oțelului, ceea ce asigură o difuziune mai intensă a hidrogenului din oțel în bulele de argon, pe de o parte, iar pe de altă parte o rezistență mai mică la deplasarea bulelor de argon;

- creșterea temperaturii oțelului trebuie să se încadreze în limitele tehnologice, o depășire a limitei superioare poate determina o reoxidare a băii;

- obținerea pentru randamentul de îndepărtare a hidrogenului a unor valori de min 40%, iar pentru obținerea acestui deziderat trebuie analizată fiecare corelație în parte;

- în cazul corelației randamentul de îndepărtare a hidrogenului funcție de temperatura oțelului la începerea tratamentului (fig 5.6.), punctul de maxim are coordonatele (1566,2; 52,78), pentru a se obține valoarea minimă impusă randamentului de îndepărtare a hidrogenului, temperatura oțelului trebuie să fie de minim 1545°C; la temperaturi mai joase datorită unei fluidității mai reduse a băii, difuzia hidrogenului din oțel în bulele de argon este mai puțin intensă, practic aceasta înseamnă o îndepărtare mai redusă a hidrogenului din baie până la începerea tratamentului secundar, pe de o parte, iar pe de altă parte creșterea duratei tratamentului secundar;

- randamentul de îndepărtare a hidrogenului crește pe durata tratamentului, odată cu creșterea temperaturii, în studiu avându-se în vedere temperatura oțelului după 20min. (T_2), 40min (T_3) de la începerea tratamentului și respectiv la terminarea acestuia (T_4);

- în toate cazurile menționate mai sus, corelațiile exprimate grafic prezintă punct de maxim, situate în intervalul tehnologic al parametrilor analizați, coordonatele acestora, precum și intervalul de variație a temperaturilor pentru a permite obținerea unui randament de îndepărtare a hidrogenului de min.40%, sunt prezentate în continuare, astfel:

- pentru T_2 , corelația prezentată grafic în fig.5.7., punctul de maxim are coordonatele (1655,97; 51,85), $1620^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 1660^{\circ}\text{C}$;

- pentru T_3 , corelația prezentată grafic în fig.5.8., punctul de maxim are coordonatele (1638,21; 52,58), $1625^{\circ}\text{C} \leq T_3 \leq 1645^{\circ}\text{C}$;
- pentru T_4 , corelația prezentată grafic în fig.5.9., punctul de maxim are coordonatele (1611,78; 53,82), $1605^{\circ}\text{C} \leq T_4 \leq 1620^{\circ}\text{C}$;
- dacă temperatura băii este superioară limitei inferioară menționată mai sus, baia metalică are fluiditate bună, opune o rezistență mai redusă bulelor de argon și viteza de difuziune a hidrogenului din baie în bule se intensifică;
- referitor la limita superioară a temperaturii, în toate cele trei cazuri am considerat valoarea coordonatei punctului de maxim, majorată cu cca. 5°C ; nu sunt indicate valori mai mari pentru temperatură, deoarece nu se obține o creștere a randamentului de eliminare a hidrogenului, și în plus crește consumul de energie electrică și durata tratamentului.
- încadrarea temperaturilor în limitele menționate, asigură topirea în scurt timp a adaosurilor pentru formarea zgurii sintetice, o bună fluiditate a acesteia, astfel încât o dată cu o bună desulfurare și dezoxidare să se asigure condiții corespunzătoare pentru o bună degazare a oțelului;
- referitor la influența caracteristicilor zgurii, mai precis a unor indicatori determinați de compoziția chimică a acesteia, asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului, am analizat acest aspect ca un fenomen secundar, în sensul că zgura sintetică are ca scop principal desulfurarea și dezoxidarea oțelului; în continuare se prezintă o analiză tehnologică privind influența zgurii asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului;
- din corelațiile prezentate grafic în fig.5.10 – fig.5.13., rezultă că zgurile sintetice utilizate industrial pot asigura valori bune pentru randamentul de îndepărtare a hidrogenului;
- în toate cazurile menționate mai sus, corelațiile prezintă punct de maxim, situate în intervalul tehnologic a parametrilor analizați (tabelul 5.1)

Tabelul 5.1.

Punctele de maxim ale ecuațiilor

Nr. crt.	Parametru	Figura	Coordonate punct de maxim	Domeniu de variație pentru $\text{RH} \geq 40\%$
1	$(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$	5.10.	(3,48; 49,77)	2,5 – 4,5
2	$(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2)$	5.11.	(3,42; 52,03)	3,0 – 5,0
3	$(\text{CaO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$	5.12.	(1,49; 50,01)	1,30 – 1,70
4	$(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$	5.13.	(1,67; 50,04)	1,50 – 1,80

Pentru fiecare corelație s-au determinat și curbele ce mărginesc domeniul de variație atât la partea superioară cât și la partea inferioară, practic domeniul de variație pentru randamentul de îndepărtare a hidrogenului este cuprins între aceste două curbe (cca 90% din valorile pentru η_H).

5.2.2. Prelucrarea datelor în programul Matlab pentru obținerea corelațiilor duble

Datele prelucrate în programul EXCEL, au fost prelucrate și în programul MATLAB, cu scopul de a obține o serie de corelații multiple, între un parametru dependent și 2 sau 3 parametri independenți, respectiv în cazul studiat între randamentul de îndepărtare a hidrogenului și parametrii tratării oțelului în instalația L.F. (durata tratării, debitul și presiunea argonului). În cazul corelației multiple între un parametru dependent și 2 parametri independenți, corelațiile obținute au forma unor funcții polinomiale de gradul 1, 2, 3 și 4. Sunt prezentate în lucrare atât sub formă analitică cât și grafică numai corelațiile semnificative din punct de vedere a valorii coeficientului de corelație (**R**). Sub formă grafică funcțiile polinomiale reprezintă suprafețe de regresie, plan de regresie pentru funcția de gradul 1, iar pentru funcțiile polinomiale de gradul 2, 3 și 4 de suprafețe de regresie, diferite ca formă de cea plană (paraboloid cu punct extrem de minim sau de maxim, suprafață de tip șea, suprafețe de diferite forme diferite de cea plană). Pe planul orizontal sunt prezentate liniile de intersecție dintre suprafețele de regresie cu plane paralele cu cel orizontal (curbe de nivel). Cunoașterea valorii curbelor de nivel permite stabilirea unor anumite domenii de variație pentru parametrii independenți, în vederea obținerii anumitor valori pentru parametru dependent.

În cazul stabilirii unor corelații între un parametru dependent și trei parametri independenți, am urmărit obținerea unor corelații reprezentate de funcții polinomiale de gradul 2. Pentru reprezentarea grafică în spațiul tridimensional se consideră pe rând un parametru constant și anume aceluși parametru i se atribuie o valoare egală cu cea medie.

5.2.2.1. Rezultate obținute

În continuare se prezintă ecuațiile suprafețelor de regresie obținute la prelucrarea datelor în programul MATLAB, pentru corelațiile duble.

- Corelația $\eta_H = f(D_b, P_b)$

Corelație dublă de gradul I:

$$\eta_H = -0,050806 \cdot D_b + 12,4396 \cdot P_b + 20,0219 \quad (5.1.)$$

Coeficientul de corelație $R1 = 0,3845$;

Abaterea de la suprafața de regresie : $S1 = 7,7600$

Corelație dublă de gradul II:

$$\eta_H = -0,0050641 \cdot D_b^2 + 0,024996 \cdot D_b \cdot P_b - 80,021 \cdot P_b^2 + 5,596 \cdot D_b + 699,4402 \cdot P_b - 3081,359 \quad (5.2.)$$

Coeficientul de corelație $R2 = 0,9222$;

Abaterea de la suprafața de regresie : $S2 = 3,2502$;

Punct de maxim : $P_b = 4,4821$; $D_b = 555,3902$; $\eta_H = 55,3979$;

Corelație dublă de gradul III:

$$\eta_H = 6,1546e^{-007} \cdot D_b^3 - 0,0072595 \cdot D_b^2 \cdot P_b + 1,6385 \cdot D_b \cdot P_b^2 - 123,5983 \cdot P_b^3 + 0,025622 \cdot D_b^2 - 6,157 \cdot D_b \cdot P_b + 621,1491 \cdot P_b^2 + 1,7625 \cdot D_b - 610,0147 \cdot P_b - 463,615 \quad (5.3)$$

Coeficientul de corelație $R3 = 0,9640$;

Abaterea de la suprafața de regresie : $S3 = 2,2368$;

Punct de maxim : $P_b = 4,5011$; $D_b = 556,3201$; $\eta_H = 55,6212$;

Reprezentarea grafică pentru corelație dublă de gradul I –(5.1.):

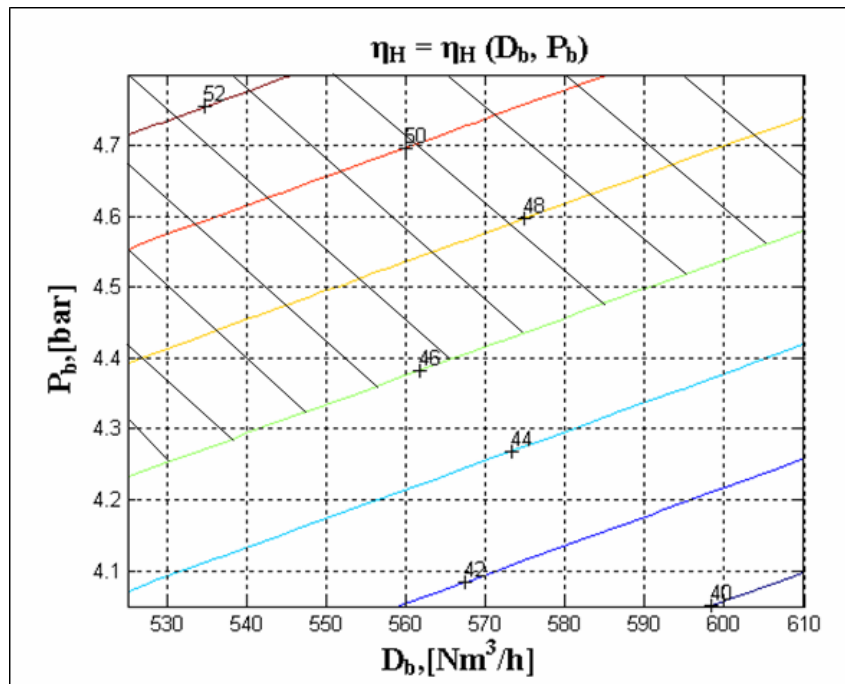
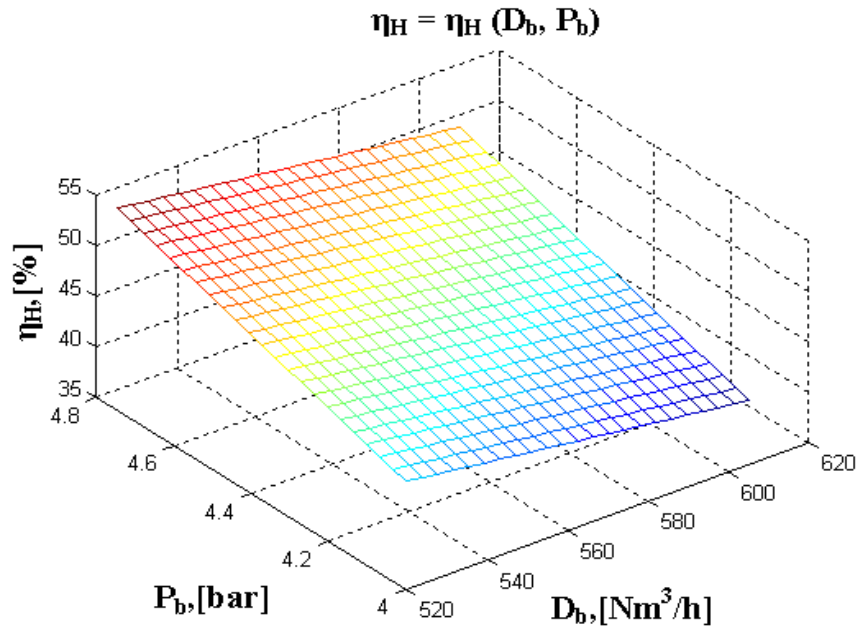


Fig.5.14. $\eta_H = f (D_b, P_b)$ – corelație de gradul 1

Reprezentarea grafică pentru corelație dublă de gradul II –(5.2.):

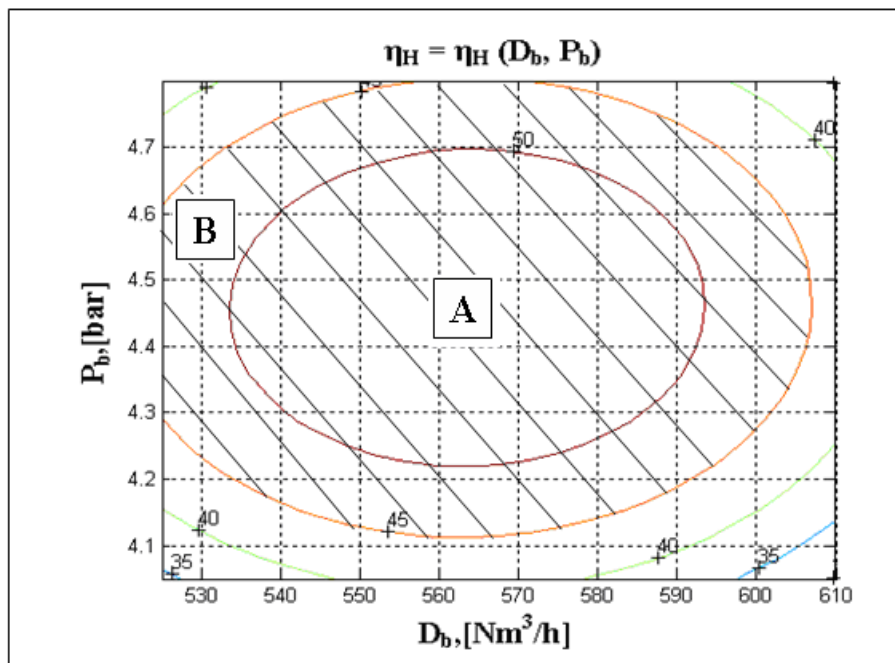
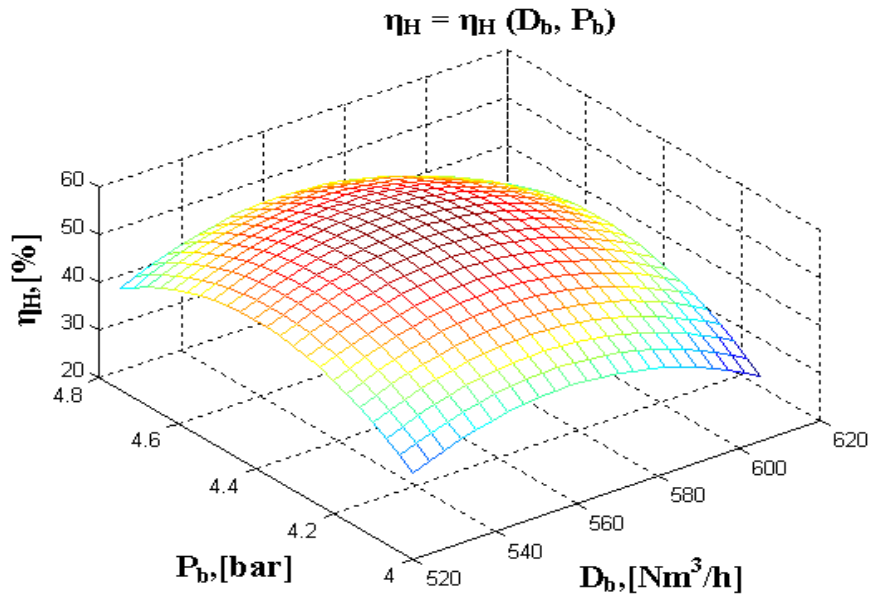


Fig.5.15. $\eta_H = f (D_b, P_b)$ – corelație de gradul 2

Reprezentarea grafică pentru corelație dublă de gradul III –(5.3.):

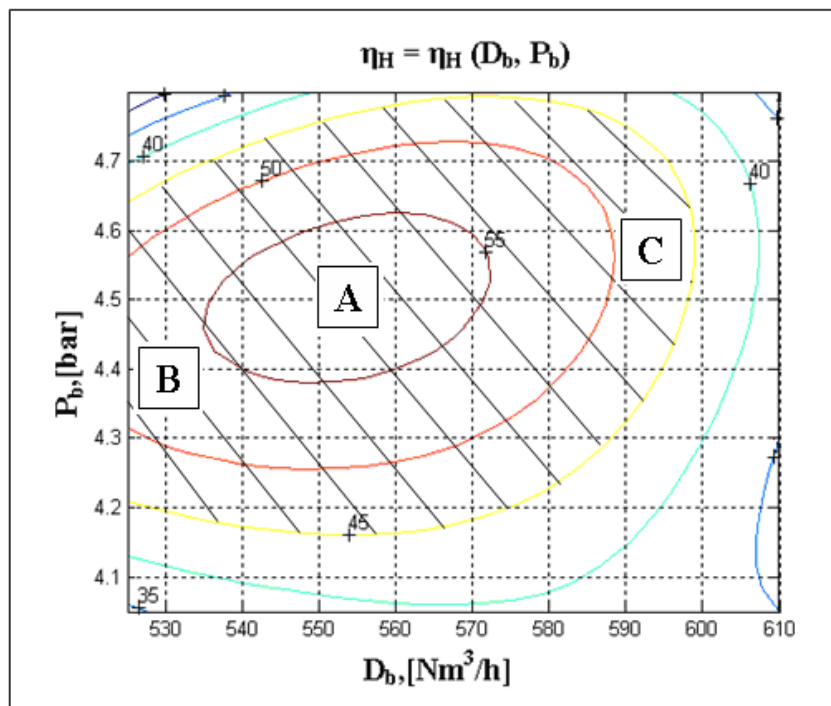
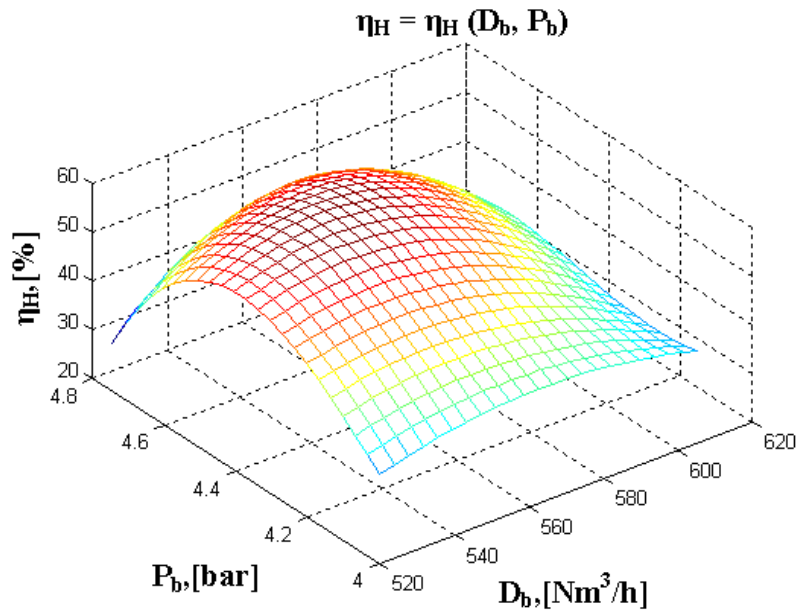


Fig.5.16. $\eta_H = (D_b, P_b)$ – corelație de gradul 3

Corelație dublă de gradul I:

$$\eta_H = 13.7818 \cdot P_b + 0.11301 \cdot T_b - 24.3727 \quad (5.4)$$

Coeficientul de corelație $R1 = 0.4484$;
Abaterea de la suprafața de regresie : $S1 = 7.5138$;

Corelație dublă de gradul II:

$$\eta_H = -66.5578 \cdot P_b^2 + 0.088301 \cdot P_b \cdot T_b - 0.0097463 \cdot T_b^2 + 589.3729 \cdot P_b + 1.3128 \cdot T_b - 1324.4596 \quad (5.5)$$

Coeficientul de corelație $R2 = 0.9548$;
Abaterea de la suprafața de regresie : $S2 = 2.4997$;
Punct de maxim : $P_b = 4,4908$; $T_b = 88,1201$; $\eta_H = 55,0621$;

Corelație dublă de gradul III:

$$\eta_H = -85.7814 \cdot P_b^3 - 0.32264 \cdot P_b^2 \cdot T_b - 0.021633 \cdot P_b \cdot T_b^2 - 0.00030892 \cdot T_b^3 + 1097.543 \cdot P_b^2 + 6.5223 \cdot P_b \cdot T_b + 0.165 \cdot T_b^2 - 4800.3521 \cdot P_b - 27.305 \cdot T_b + 7331.3431 \quad (5.6)$$

Coeficientul de corelație $R3 = 0.9720$;
Abaterea de la suprafața de regresie : $S3 = 2.2441$;
Punct de maxim : $P_b = 4,5823$; $T_b = 91,8805$; $\eta_H = 55,1541$;

Corelație dublă de gradul IV:

$$\eta_H = 899.4931 \cdot P_b^4 + 2.747 \cdot P_b^3 \cdot T_b + 0.036669 \cdot P_b^2 \cdot T_b^2 + 0.00034621 \cdot P_b \cdot T_b^3 + 9.0432e^{-006} \cdot T_b^4 - 16228.0354 \cdot P_b^3 - 40.1548 \cdot P_b^2 \cdot T_b^2 - 0.43521 \cdot P_b \cdot T_b^2 - 0.0050592 \cdot T_b^3 + 109608.4456 \cdot P_b^2 + 204.9304 \cdot P_b \cdot T_b + 1.6963 \cdot T_b^2 - 328823.456 \cdot P_b - 387.1649 \cdot T_b + 370691.996 \quad (5.7)$$

Coeficientul de corelație $R4 = 0.9968$;
Abaterea de la suprafața de regresie : $S4 = 0.6695$;
Punct de maxim : $P_b = 4,5531$; $T_b = 89,9207$; $\eta_H = 55,6302$;

Corelația $\eta_H = f(T_b, D_b)$

Corelație dublă de gradul I:

$$\eta_H = 0.093882 \cdot T_b - 0.053597 \cdot D_b + 68.1144 \quad (5.8)$$

Coeficientul de corelație $R1 = 0.2570$
Abaterea de la suprafața de regresie $S1 = 8,1240$

Corelație dublă de gradul II:

$$\eta_H = -0.0048412 \cdot T_b^2 - 0.0026695 \cdot T_b \cdot D_b - 0.0081836 \cdot D_b^2 + 2.3211 \cdot T_b + 9.4162 \cdot D_b - 2688.0558 \quad (5.9)$$

Coeficientul de corelație $R2 = 0.9221$
Abaterea de la suprafața de regresie $S2 = 3.2533$
Punct de maxim : $T_b = 86,1219$; $D_b = 560,4204$; $\eta_H = 56,1762$;

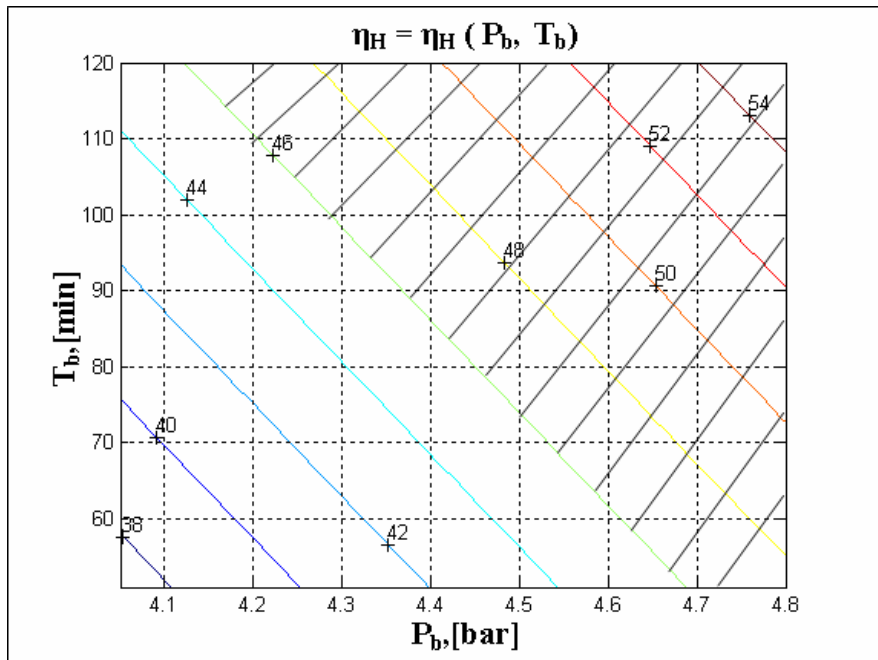
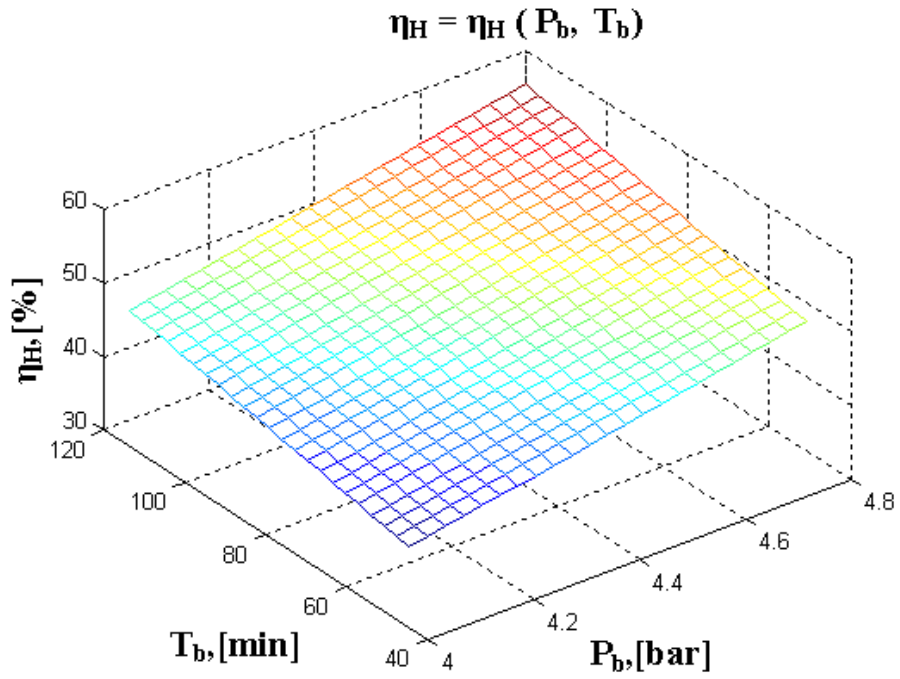


Fig.5.17. $\eta_H = (P_b, T_b)$ – corelație de gradul 1

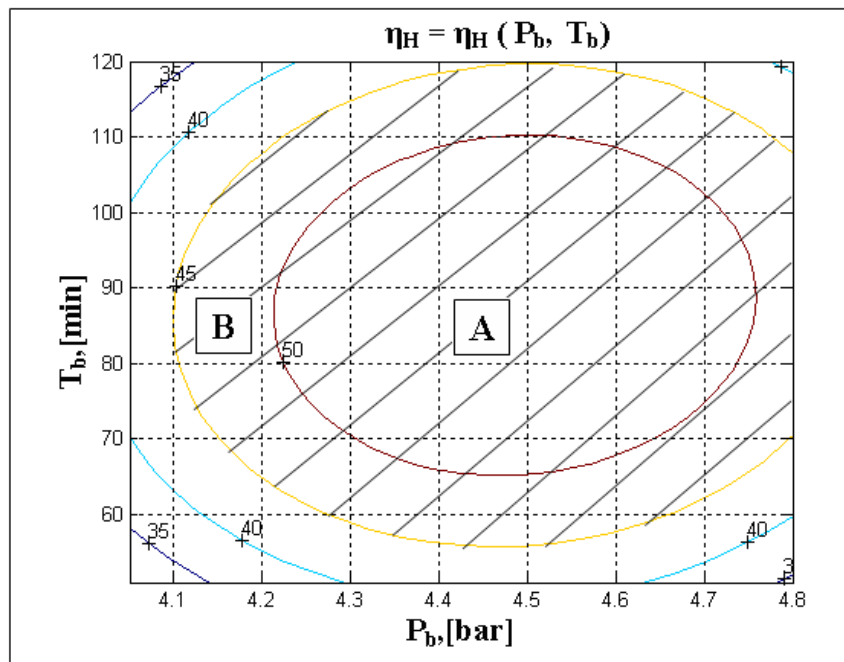
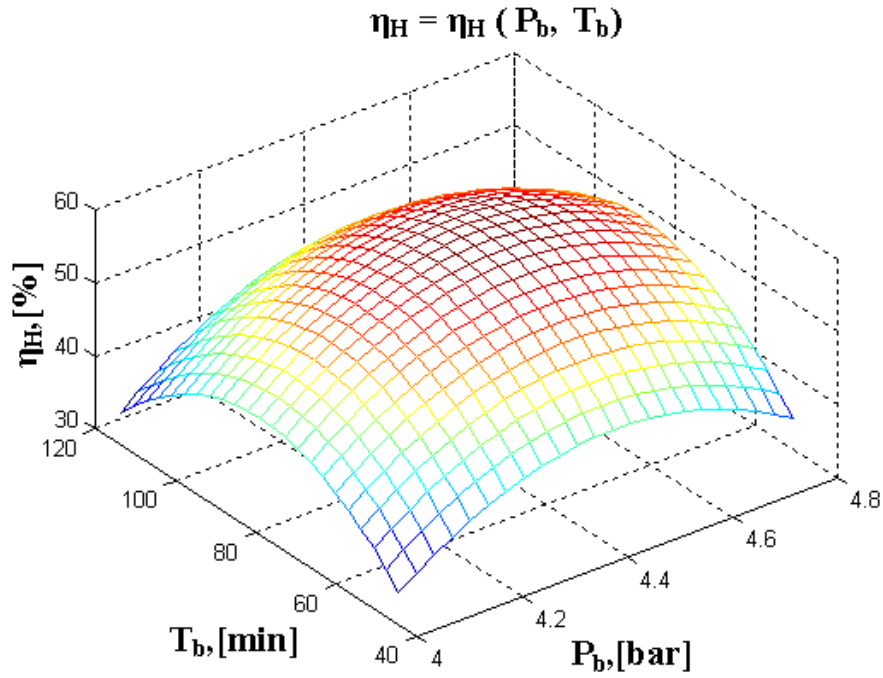


Fig.5.18. $\eta_H = (P_b T_b)$ - corelație de gradul 2

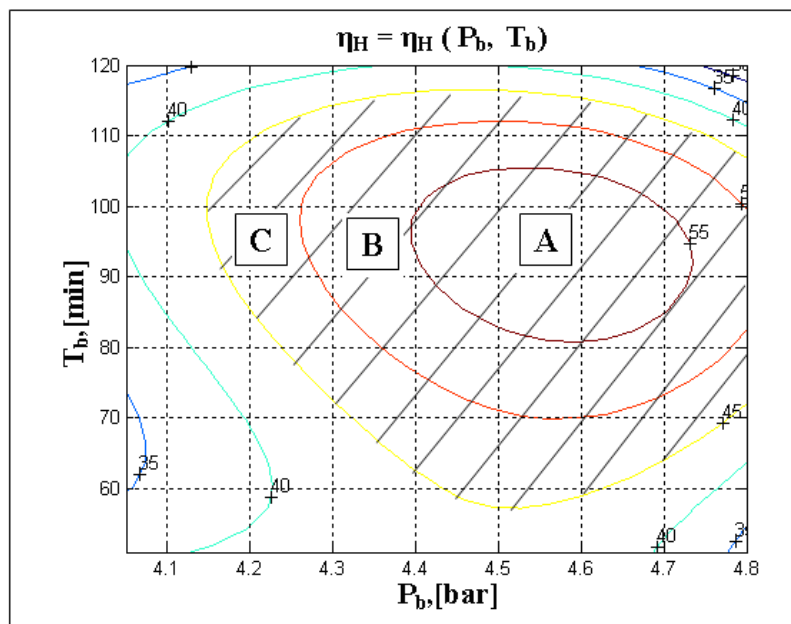
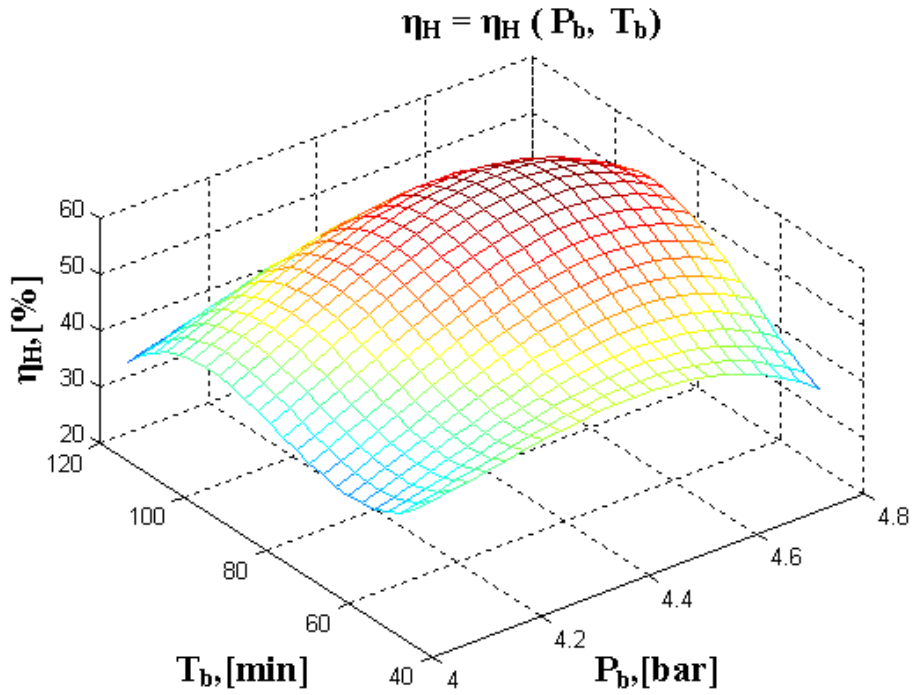


Fig.5.19. $\eta_H = (P_b, T_b)$ – corelație de gradul 3

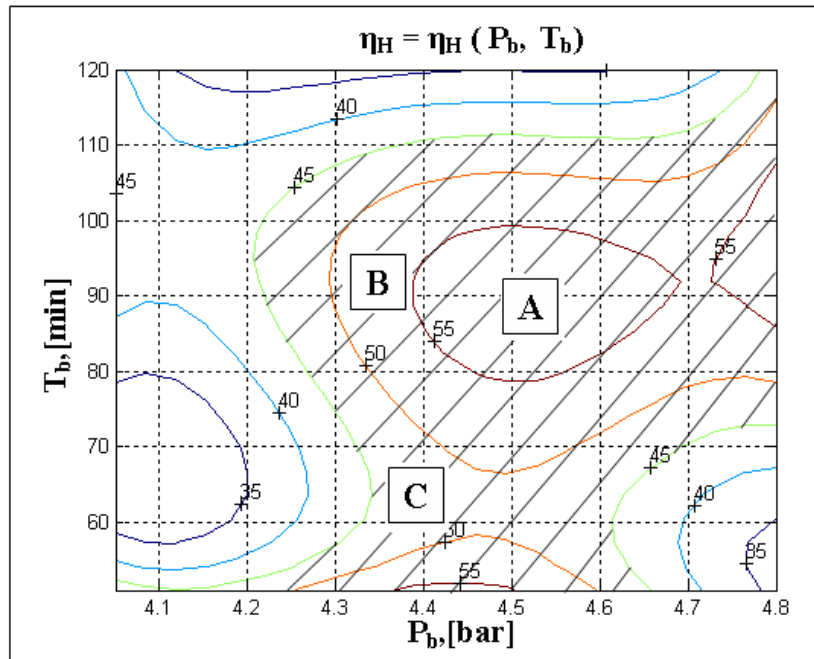
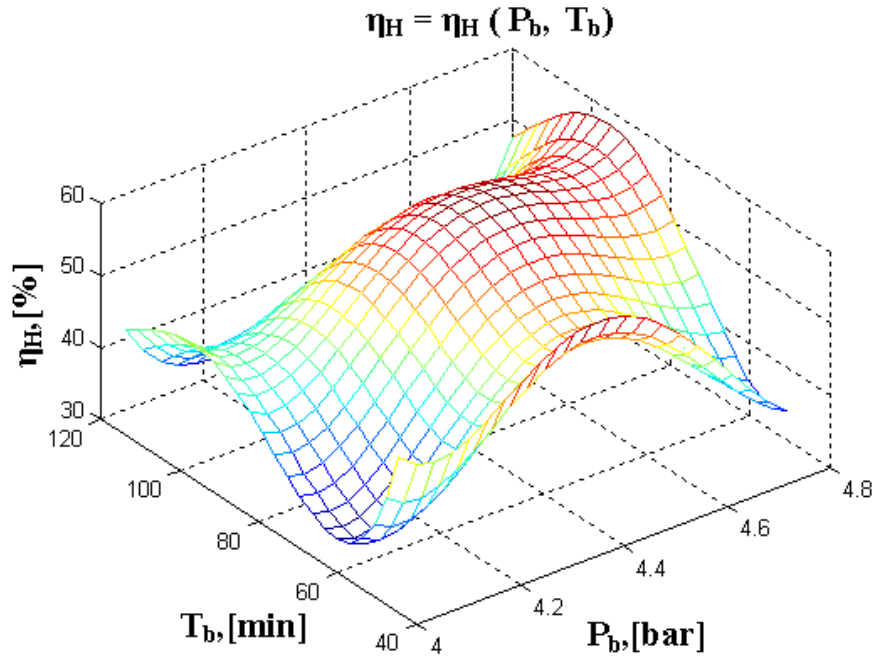


Fig.5.20. $\eta_H = (P_b T_b)$ – corelație de gradul 4

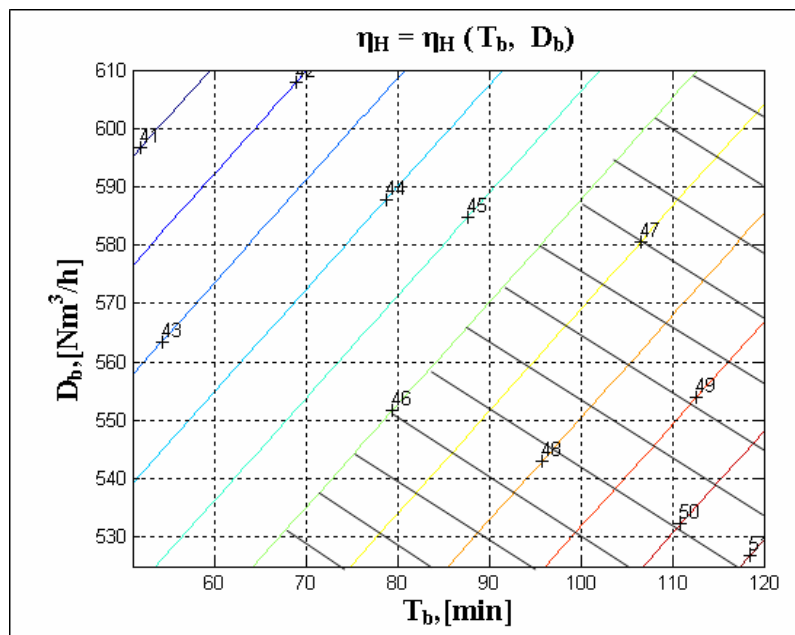
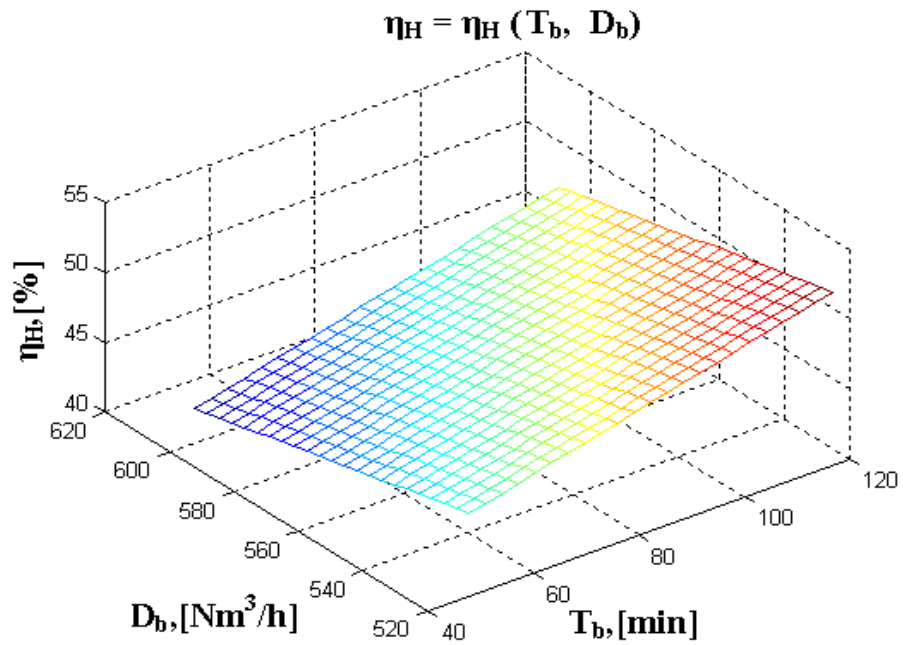


Fig.5.21. $\eta_H = (T_b, D_b)$ – corelație de gradul 1

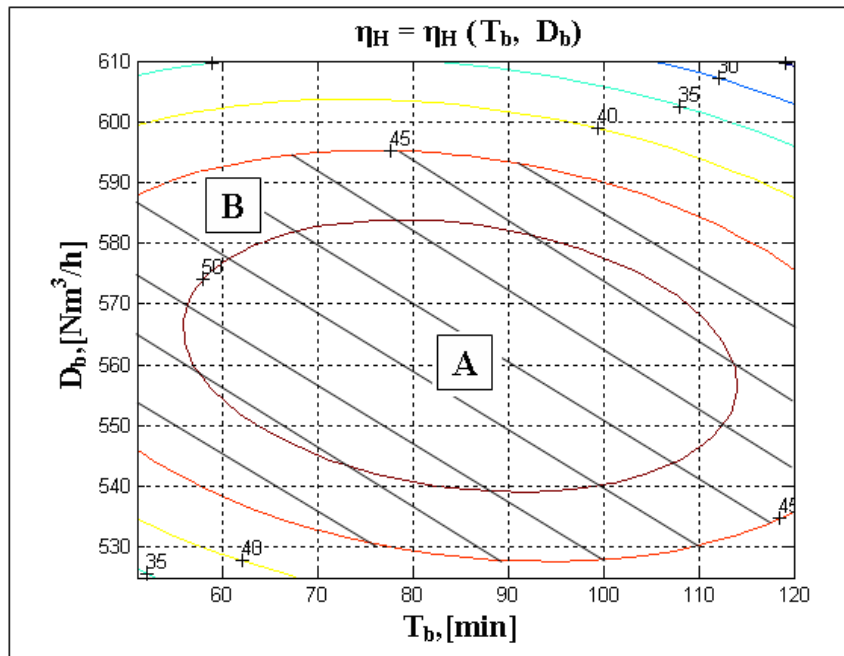
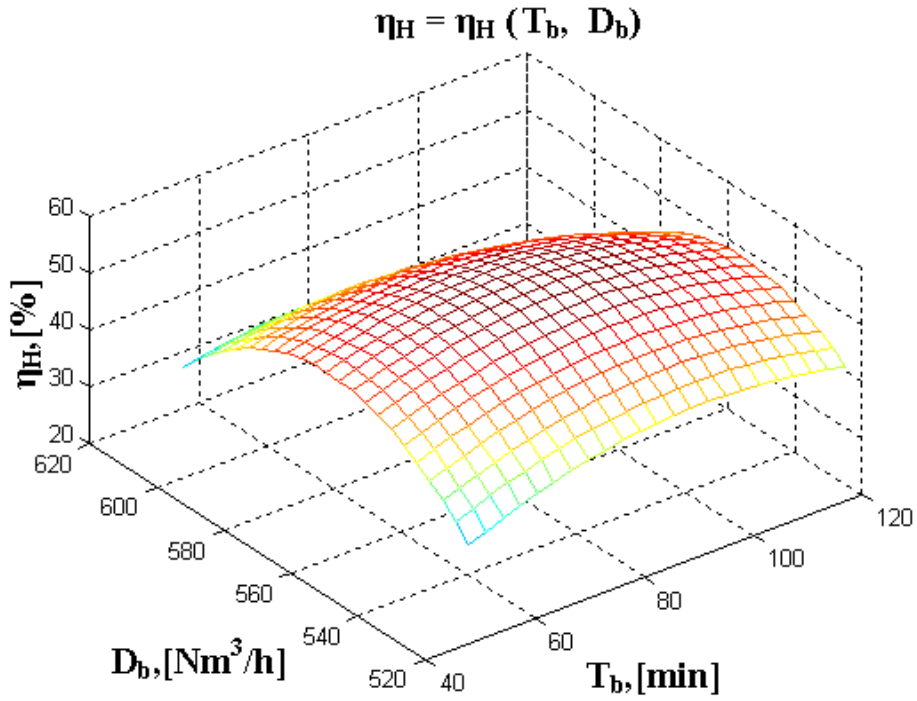


Fig.5.22. $\eta_H = (T_b, D_b)$ – corelație de gradul 2

5.2.2.2. Analiza rezultatelor obținute

Din analiza ecuațiilor corelațiilor duble exprimate sub formă analitică dar mai ales grafică, rezultă o serie de observații și concluzii, atât cu caracter general, cât și specific, și anume:

- 1) Variația parametrilor independenți în limitele tehnologice, determină și pentru parametrul dependent de asemenea o variație tot în limitele tehnologice, cu situarea acestuia pe o suprafață de regresie sau în vecinătatea acesteia având în vedere, dispersia, abaterea și eroarea standard.
- 2) Reprezentările grafice a corelațiilor exprimate analitic prin funcții polinomiale de gradul I, sunt suprafețe plane, iar a celor exprimate prin funcții polinomiale de gradul II, III și IV prin suprafețe diferite de cele plane. Reprezentările grafice a funcțiilor polinomiale de gradul II, sunt suprafețe care prezintă ca punct staționar fie punct extrem (de maxim sau de minim) fie punct șea, coordonatele acestora se situează uneori în limitele tehnologice de variație pentru parametrii independenți, respectiv în limitele depășite de standarde pentru parametrul dependent, iar uneori destul de departe de limitele tehnologice, sau chiar în domeniul în care valorile parametrilor nu au sens tehnologic; Pentru reprezentările grafice a funcțiilor de gradul III și IV suprafețele prezintă mai multe puncte staționare, nu întotdeauna situate în domeniul de variație a parametrilor independenți.
- 3) Prin intersecția suprafețelor de corelație cu plane de nivel (paralele cu planul orizontal) s-au obținut curbele de nivel (dreptele de nivel, pentru funcții polinomiale de gradul I), acestea permițând stabilirea limitelor de variație a parametrilor independenți, pentru a obține o anumită valoare pentru parametrul dependent, constatându-se că există limite de variație mai mari pentru parametrii independenți în apropierea punctului staționar în cazul existenței punctului șea. Pentru fiecare reprezentare grafică sunt indicate subdomeniile (hașurate) în care este de dorit să se găsească valorile pentru parametru dependent, ceea ce determină de fapt limitele de variație pentru parametrii independenți.
- 4) Corelațiile exprimate printr-o funcție polinomială de gradul I și prezentate în fig.5.14, 5.17 și 5.21., permit alegerea valorilor parametrilor tratării oțelului în instalația L.F., astfel încât pentru randamentul de eliminare a hidrogenului să obținem valori superioare celei medii, rezultate la șarjele analizate. Pentru a se realiza acest lucru valorile parametrilor procesării trebuie astfel alese încât η_H să fie mereu situat în domeniul hașurat.
- 5) Dacă corelația prezintă punct de maxim cu valorile parametrilor în limitele tehnologice, pentru a obține valori ridicate pentru parametrul dependent este de dorit ca aceste valori să fie situate în primul rând în subdomeniul în care se amplasează punctul de maxim, iar dacă această zonă are o întindere mică (ceea ce înseamnă limite mai restrânse pentru parametrii independenți), în zonele din imediata apropiere. Corelația $\eta_H = F(P_b, D_b)$ prezentată în fig.5.15. stabilește printr-o funcție de gradul II dependența dintre gradul de eliminare a hidrogenului (parametru dependent), durata barbotării și presiunea argonului la barbotare (parametri independenți), are pentru η_H la punctul de maxim cu valoarea de 55,3979%, situată în reprezentarea grafică din figura menționată mai sus în domeniul hașurat, mai precis în zona A. Stabilirea valorilor pentru durata barbotării și a presiunii argonului la barbotare, astfel încât proiecția suprafeței de

corelație să se situeze în zona A, asigură obținerea pentru η_H a unor valori apropiate de valoarea maximă.

- 6) Reprezentarea grafică a corelației $\eta_H = F(P_b, D_b)$ printr-o funcție polinomială de gradul III, este prezentată în fig.5.16. Suprafața de corelație prezintă un punct de maxim cu valoarea de 55,6212%, situat în domeniul hașurat **A**. Comparativ cu reprezentarea grafică prezentată în fig.5.15. se observă un domeniu mai restrâns în imediata apropiere a punctului de maxim. Dacă la reprezentarea grafică din fig.5.15. punctul de maxim este situat în interiorul curbei de nivel cu valoarea pentru η_H de 50% pentru randamentul de eliminare a hidrogenului, la reprezentarea din fig. 5.16 este situat în interiorul curbei de nivel cu valoarea pentru η_H de 55%.
- 7) Din comparația corelațiilor exprimate analitic prin relațiile (5.1), (5.2) și (5.3) se observă că dacă în primul caz coeficientul de corelație are valoarea $R1 = 0,3845$ la celelalte două valorile sunt $R2 = 0,9222$ și $R3 = 0,9640$. De asemenea referitor la abaterea de la suprafața de regresie aceasta scade semnificativ de la corelația exprimată prin funcție polinomială de gradul I corelația de gradul II și respectiv de gradul III (de la 7,7600 la 3,3502 respectiv la 2,2368).
- 8) Având în vedere cele prezentate mai sus, consider că din punct de vedere a coeficientului de corelație, cel mai bine corelațiile sunt reprezentate atât analitic cât și grafic prin funcții polinomiale de gradul II și III.
- 9) Corelația $\eta_H = f(P_b, T_b)$ este studiată prin patru ecuații prezentate sub formă analitică (5.4.; 5.5; 5.6; și 5.7) și sub formă grafică prin reprezentările din figurile 5.17., 5.18., 5.19. și 5.20.
- 10) Față de corelația analizată anterior în acest caz am prezentat și o corelație definită printr-o funcție de gradul IV (analitic relația 5.7. și grafic prin funcția 5.20.); Din comparația coeficienților de corelație pentru cele patru ecuații de corelație, se constată o creștere a acestora, o dată cu creșterea gradului ecuației ($R1=0,4484$; $R2= 0,9548$; $R3 = 0,9720$ și $R4= 0,9968$) și o scădere a abaterii de la suprafața de regresie ($S1 = 7,5138$; $S2 = 2,4997$; $S3 = 2,2441$ și $S4 = 0,6695$).
- 11) Din punct de vedere tehnologic observațiile prezentate la studiul corelației anterioare sunt asemănătoare cu cele de la corelația precedentă exprimată prin ecuații de gradul I,II și III; La corelația analizată și definită printr-o funcție de gradul IV, se constată că suprafața prezintă un subdomeniu bine definit cu situarea punctului de maxim în interiorul curbei de nivel de valoare 55,6302 și încă două subdomenii parțiale din interiorul curbei de nivel cu valoarea 55 dar cu punct extrem în afara intervalului de variație a parametrilor barbotării (presiunea argonului și durata barbotării). De asemenea din reprezentarea grafică (fig.5.20) se constată că suprafața prezintă și trei subdomenii în care ar fi situate puncte (probabil și de minim) cu valori pentru RH sub cele medii, subdomenii ce trebuie evitate.
- 12) Corelația $\eta_H = f(T_b, D_b)$ este redată prin două funcții polinomiale una de gradul I și cealaltă de gradul II. În cazul reprezentării grafice prezentată în fig. 5.22. punctul de maxim cu valoarea 56,1762 se găsește în interiorul curbei de nivel cu valoarea de 55 (deci în subdomeniul A).

5.2.3. Corelații triple

Pentru obținerea corelației triple $\eta_H = f(D_b, P_b, T_b)$ prelucrarea datelor s-a efectuat în programul Matlab. De menționat că au fost prelucrate aceleași date ca și

la corelațiile duble și la cele efectuate în programul EXCEL ceea ce a permis o comparație bine fundamentată între corelațiile obținute, pe de o parte, iar pe de altă parte o mai bună justificare din punct de vedere tehnologic a domeniilor de variație a parametrilor de procesare a oțelului în oală, în vederea obținerii unor valori superioare pentru randamentul de îndepărtare a hidrogenului.

5.2.3.1. Rezultate obținute

Din prelucrarea datelor au rezultat următoarele:

Valori medii	Abaterile variabilelor
$D_b = 569.15$ (Nm ³ /h)	25.714
$P_b = 4.3795$ (bar)	0.24965
$T_b = 84.95$ (min)	21.082
$\eta_H = 45.585$ (%)	8.4063

Ecuatia hipersuprafeței de regresie:

$$\eta_H = -0.0030658 \cdot D_b^2 - 60.256 \cdot P_b^2 - 0.005354 \cdot T_b^2 - 0.087529 \cdot D_b \cdot P_b + 0.1011 \cdot P_b \cdot T_b - 0.0023678 \cdot T_b \cdot D_b + 3.9998 \cdot D_b + 581.3929 \cdot P_b + 1.837 \cdot T_b - 2442.0509 \quad (5.10)$$

Coeficientul de corelație : $R = 0.9704$;

Abaterea de la suprafața de regresie : $S = 2.0310$;

Coordonatele punctului de maxim sunt:

$$D_b = 552,6166; P_b = 4,5; T_b = 91,8443; \eta_H = 55,627$$

Comportamentul hipersuprafeței în vecinătatea punctului mediu:

$$D_{b,mediu} = 569.1500; P_{b,mediu} = 4,3795; T_{b,mediu} = 84.9500; \eta_{H,mediu} = 45.5850;$$

Deoarece această hipersuprafață nu poate fi reprezentată în spațiul cu 4 dimensiuni, s-a recurs la înlocuirea, succesiv, a câte unei variabile independente cu valoarea ei medie, ceea ce a permis reprezentarea lor în spațiul tridimensional, făcând în acest mod ca forma grafică a acestora să poată fi interpretată.

$$\eta_H \cdot T_{b,med} = -0.0030658 \cdot D_b^2 - 60.256 \cdot P_b^2 - 0.087529 \cdot D_b \cdot P_b + 3.7986 \cdot D_b + 589.9816 \cdot P_b - 2324.6376 \quad (5.11)$$

Puncte staționare : $D_b = 555.3902$; $P_b = 4.4922$; $\eta_H = 55.3979$; punct de maxim

$$\eta_H (D_{b,med}) = -60.256 \cdot P_b^2 - 0.005354 \cdot T_b^2 + 0.1011 \cdot P_b \cdot T_b + 531.5756 \cdot P_b + 0.48935 \cdot T_b - 1158.684 \quad (5.12)$$

Puncte staționare : $P_b = 4.4848$; $T_b = 88.0449$; $\eta_H = 54.8743$; punct de maxim

$$\eta_H \cdot P_{b,med} = -0.005354 \cdot T_b^2 - 0.0030658 \cdot D_b^2 - 0.0023678 \cdot T_b \cdot D_b + 2.2797 \cdot T_b + 3.6165 \cdot D_b - 1051.5522 \quad (5.13)$$

Reprezentarea grafică pentru corelația –(5.11.):

$$\eta_H = \eta_H (D_b, P_b, T_{b \text{ mediu}})$$

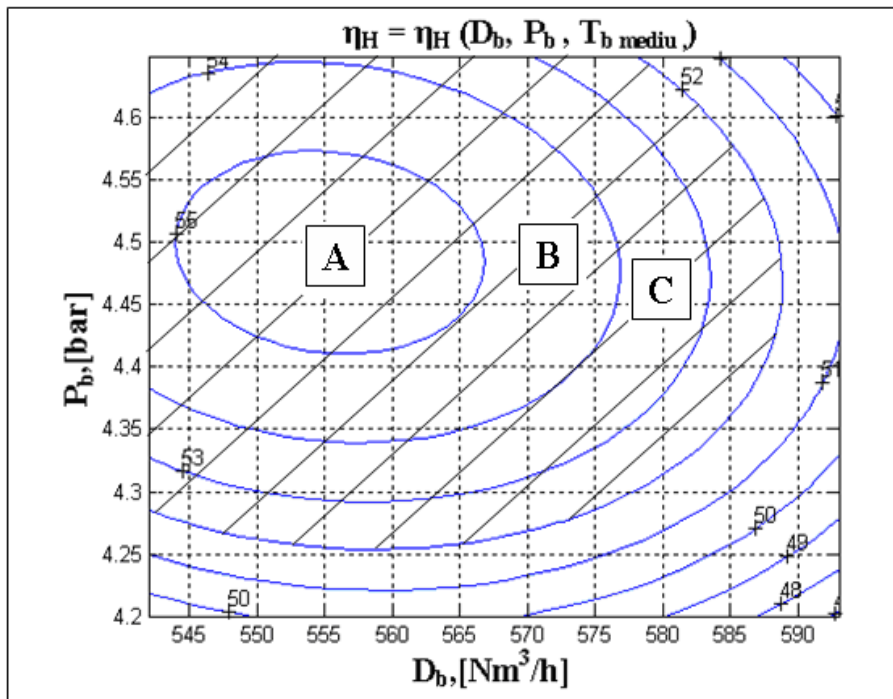
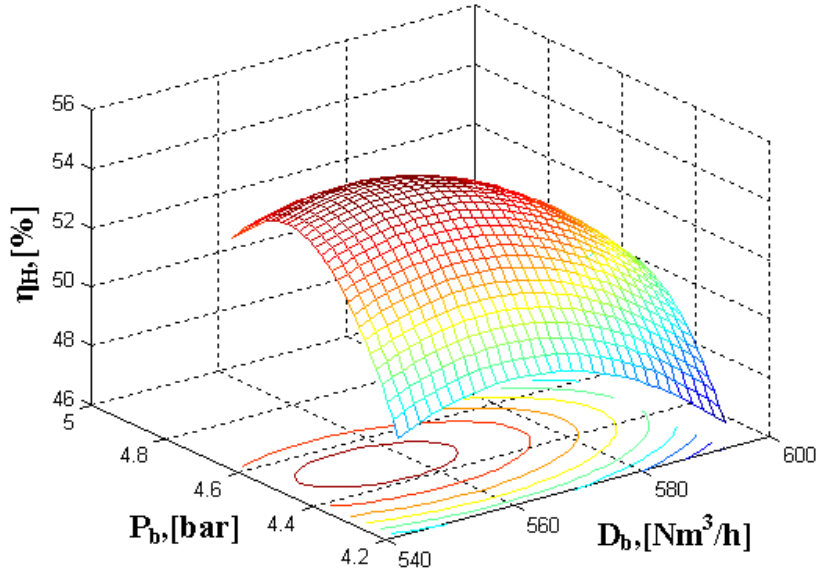
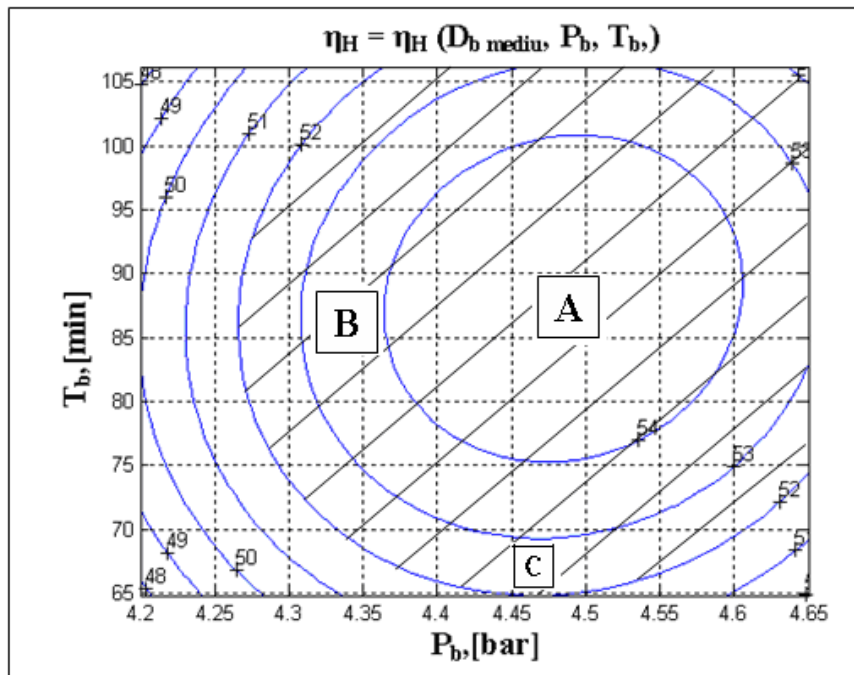
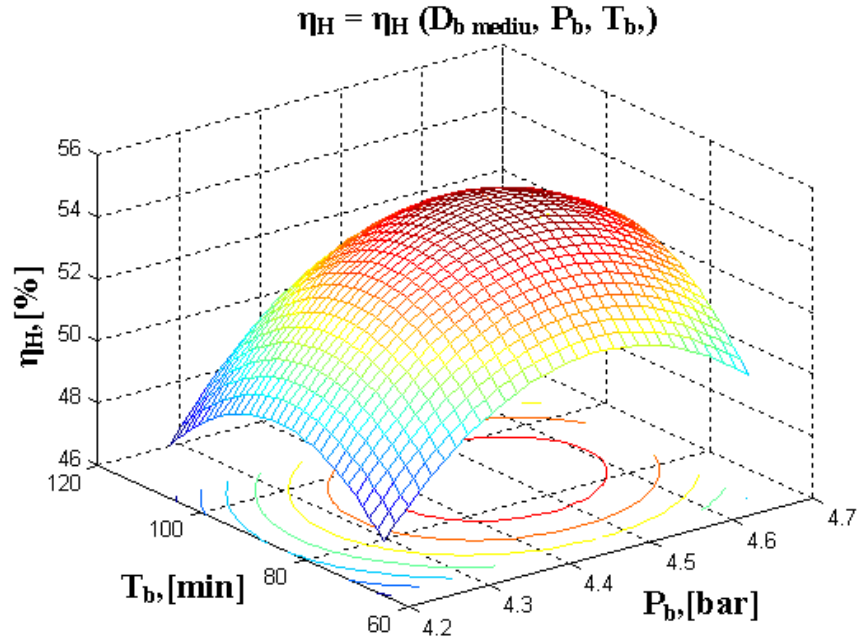


Fig.5.23. $\eta_H = (D_b, P_b, T_b = T_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2

Reprezentarea grafică pentru corelația –(5.12.):



**Fig.5.24. $\eta_H = (P_b, T_b, D_b = D_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2
Reprezentarea grafică pentru corelația –(5.13.):**

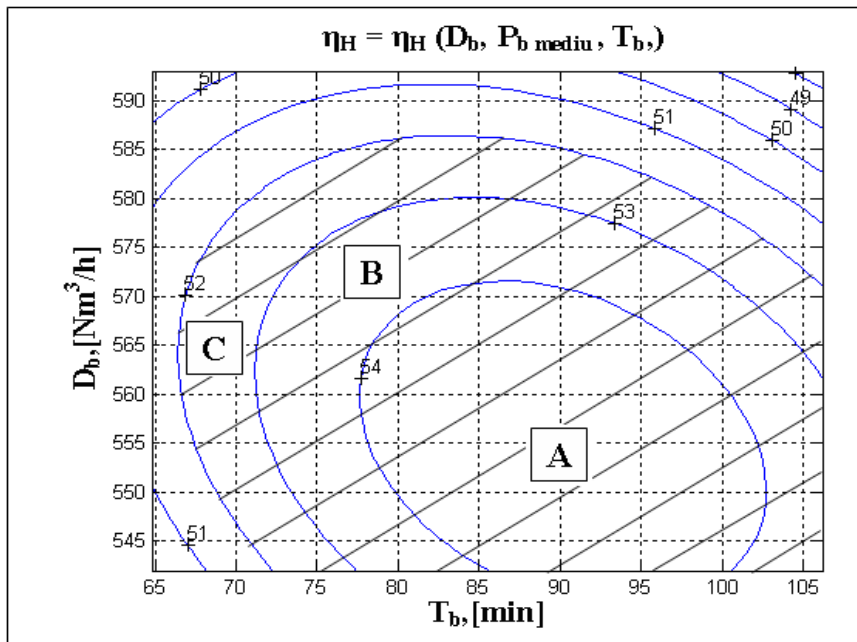
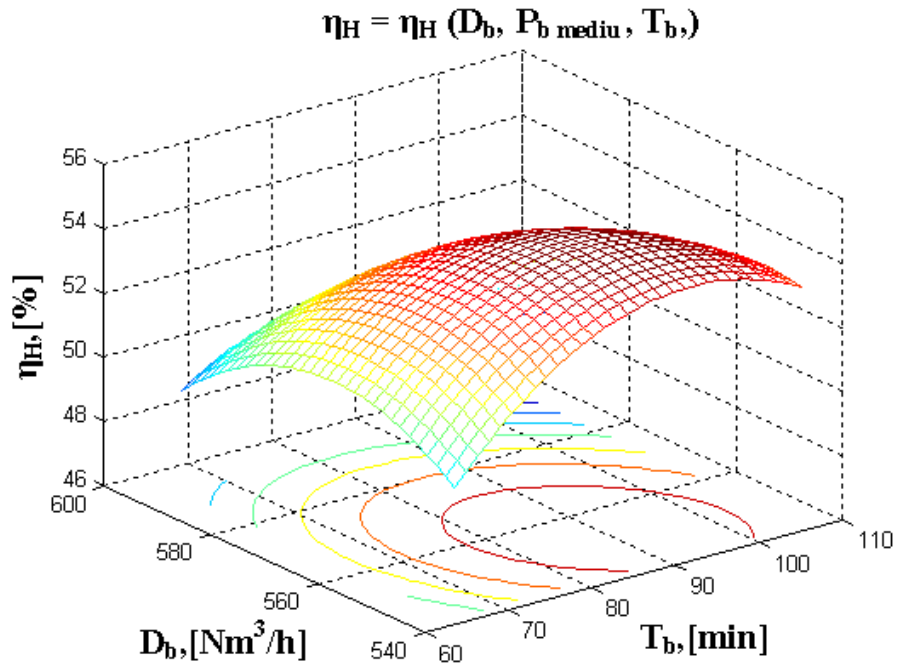


Fig.5.25. $\eta_H = (T_b, D_b, P_{b_r} = P_{\text{mediu}})$ - corelație de gradul 2

5.2.3.2. Analiza rezultatelor obținute

La fel ca și în cazul analizei rezultatelor obținute în cazul corelațiile duble privind randamentul de eliminare a hidrogenului, și în cazul corelațiilor triple s-au obținut o serie de rezultate semnificative din analiza cărora se desprind mai multe observații:

1) Prelucrarea aceluși date pentru stabilirea corelației triple privind dependența dintre randamentul de eliminare a hidrogenului și parametrii vidării (durata tratării, presiunea și debitul de argon) ca și la corelațiile duble, permit o analiză comparativă a rezultatelor obținute;

2) Având în vedere valoare coeficientului de corelație triplă $R = 0,9704$ și a abaterii $S = 2,0310$ considerăm că această corelație redă foarte bine corelația dintre cei trei parametri a tratării oțelului în instalația L.F. și randamentul de eliminare a hidrogenului;

3) Deoarece hipersuprafața de regresie exprimată sub formă analitică prin funcția polinomială de gradul II și prezentată de relația (5.10), nu poate fi reprezentată grafic (în spațiul cu 4 dimensiuni), prin înlocuirea succesivă a câte unei variabile independente cu valoarea medie este posibilă prezentarea acestor corelații în spațiul tridimensional și analiza tehnologică a acestora;

4) Corelația $\eta_H (T_b = T_{bmed}) = f(D_b, P_b)$ exprimată analitic prin ecuația (5.11) și grafic în fig. 5.23. care stabilește printr-o funcție de gradul II dependența dintre gradul de eliminare a hidrogenului (parametru dependent), debitul și presiunea argonului la barbotare (parametri independenți), are pentru η_H la punctul de maxim valoarea de 55,3979%, situată în reprezentarea grafică din figura menționată mai sus în domeniul hașurat (A). Stabilirea debitului și a presiunii argonului la barbotare astfel încât proiecția suprafeței de corelație să se situeze în subdomeniul A, asigură obținerea pentru η_H a unor valori apropiate de valoarea maximă. Dacă se are în vedere și zona învecinată de exemplu cea cuprinsă între curbele de nivel cu valoarea 51 și 55 (ceea ce împreună cu subdomeniul din interiorul curbei de valoare 55 care conține coordonatele punctului de maxim, formează subdomeniul (A+B) în care $\eta_H \geq 51$, în acest subdomeniu situându-se și valorile maxime pentru corelațiile simple $\eta_H = f(T_b)$, $\eta_H = f(P_b)$ și $\eta_H = f(D_b)$. Durata barbotării și presiunea argonului trebuie să varieze în așa mod încât pentru randamentul de eliminare a hidrogenului să se găsească în interiorul subdomeniului $\eta_H \geq 51$ (A+B).

5) Din analiza corelației precizate mai sus, comparativ cu același tip de corelație prezentată analitic de ecuația (5.2) prezentată grafic în fig. 5.15 se constată că se obțin rezultate foarte apropiate atât pentru η_H , cât și pentru limitele de variație a parametrilor independenți; la o comparație cu corelația de gradul III exprimată analitic de relația (5.3.) și grafic în fig. 5.16. se pot considera de asemenea rezultate foarte apropiate ca și în situația prezentată mai sus.

6) În cazul corelației $\eta_H (D_b = D_{bmed}) = f(P_b, T_b)$ exprimată analitic prin relația (5.12) și grafic în fig. 5.24 valorile obținute pentru η_H și limitele de variație a parametrilor independenți sunt foarte apropiate de rezultatele obținute în cazul corelațiilor exprimate prin funcții de gradul II (5.5), gradul III (5.6) și gradul IV (5.7) și prezentate grafic în fig. 5.18., 5.19. și respectiv 5.20. Punctul de maxim se situează în subdomeniul A, de dorit fiind ca parametrii independenți să se situeze în acest subdomeniu sau cel puțin în subdomeniul B

7) La fel ca și în prezentările anterioare și în cazul corelației $\eta_H (P_b = P_{bmed}) = f(T_b, D_b)$ exprimată analitic prin relația (5.13) și grafic în fig. 5.25., valorile obținute pentru η_H și limitele de variație a parametrilor independenți, sunt foarte apropiate de rezultatele obținute în cazul corelațiilor exprimate prin funcția de gradul II (5.9) și prezentată grafic în fig. 5.22. Punctul de maxim se situează în

subdomeniul A, de dorit fiind ca parametrii independenți să se situeze în acest subdomeniu sau în A+B.

8) De remarcat faptul că valorile pentru punctul de maxim obținute la corelațiile simple se regasesc în subdomeniile A+B, ceea ce confirmă valabilitatea ecuațiilor de corelație simple.

5.3. Influența calității varului

În condițiile actuale de elaborare a oțelurilor, majoritatea oțelărilor utilizează var proaspăt ars pentru a evita absorbția de umiditate, aceasta fiind pentru oțel o sursă importantă de hidrogen. În acest sens am analizat influența multiplă a unor indicatori de calitate a varului asupra randamentului de îndepărtare a hidrogenului în două variante de lucru: A- cu var calcinat și B- cu var necalcinat.

5.3.1. Varianta A var calcinat

Pentru o mai bună vizualizare a corelațiilor am utilizat următoarele notații:
 $I_{b1} = (\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$; $I_{b2} = (\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2)$; $I_{b3} = (\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$;

$$\eta_{f-H-A} = (-8,0236) \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2)^2 + 2,2725 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2]^2 + 19,3186 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)]^2 - 5,0916 \cdot [(\text{CaO}/\text{SiO}_2) \cdot (\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2] - 16,0961 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2] \cdot (\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) - 33,9616 [(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaO}/\text{SiO}_2] + 132,6627 \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2) + 25,1944 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2] + 103,2782 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)] - 301,6483 \quad (5.14)$$

Coeficientul de corelație: $R = 0,8719$

Abaterea de la suprafața de regresie: $S = 3,7982$

Coordonatele punctului șa : $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3,0619$; $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 4,3091$;

$(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 1,8135$

$\eta_{f-H-A} = 49,3762\%$.

Înlocuind în ecuația (5.14) pentru $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = (\text{CaO}/\text{SiO}_2)_{\text{med}}$ și rezultă:

$$\eta_{f-H-A}(I_{b1} = I_{b1\text{med}}) = 2,2725 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2]^2 + 19,3186 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)]^2 - 16,0961 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2] \cdot (\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) + 6,2076 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2] - 23,3648 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)] + 81,4788 \quad (5.15)$$

Reprezentată grafic în fig. 5.26:

Înlocuind în ecuația (5.14) pentru $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = [(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2]_{\text{med}}$ și rezultă:

$$\eta_{f-H-A}(I_{b2} = I_{b2\text{med}}) = 19,3186 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)]^2 + (-8,0236) \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2)^2 + (-33,9616) \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaO}/\text{SiO}_2] + 33,9926 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)] + 110,7457 \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2) + (-151,0923) \quad (5.16)$$

Reprezentată grafic în fig. 5.27:

Înlocuind în ecuația (5.14) pentru $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = [(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)]_{\text{med}}$ și rezultă:

$$\eta_{f-H-A}(I_{b3} = I_{b3\text{med}}) = (-8,0236) \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2)^2 + 2,2725 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2]^2 + 5,0916 \cdot [(\text{CaO}/\text{SiO}_2) \cdot (\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2] + 74,9619 \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2) - 2,1529 \cdot [(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2] - 70,4135 \quad (5.17)$$

Reprezentată grafic în fig. 5.28:

Reprezentarea grafică pentru corelația –(5.15.):

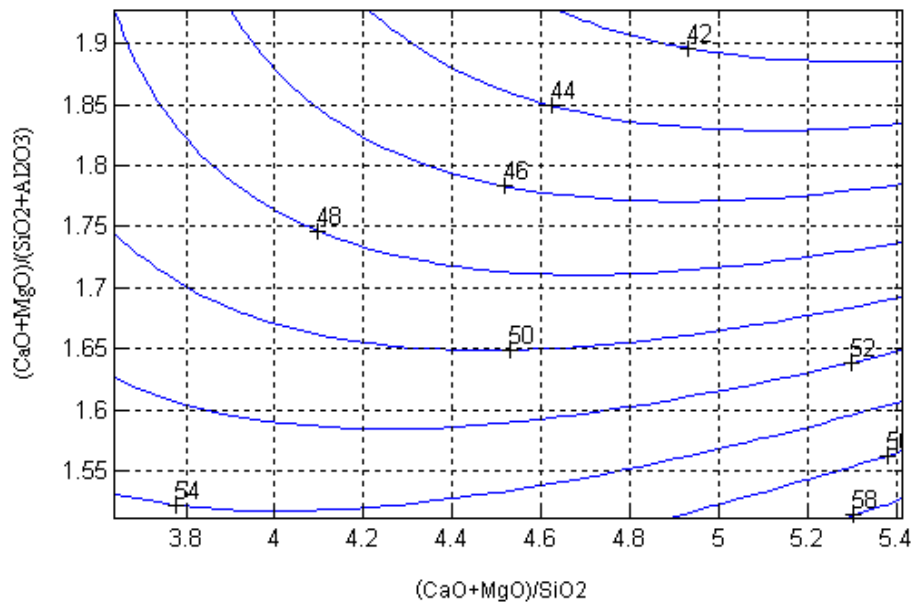
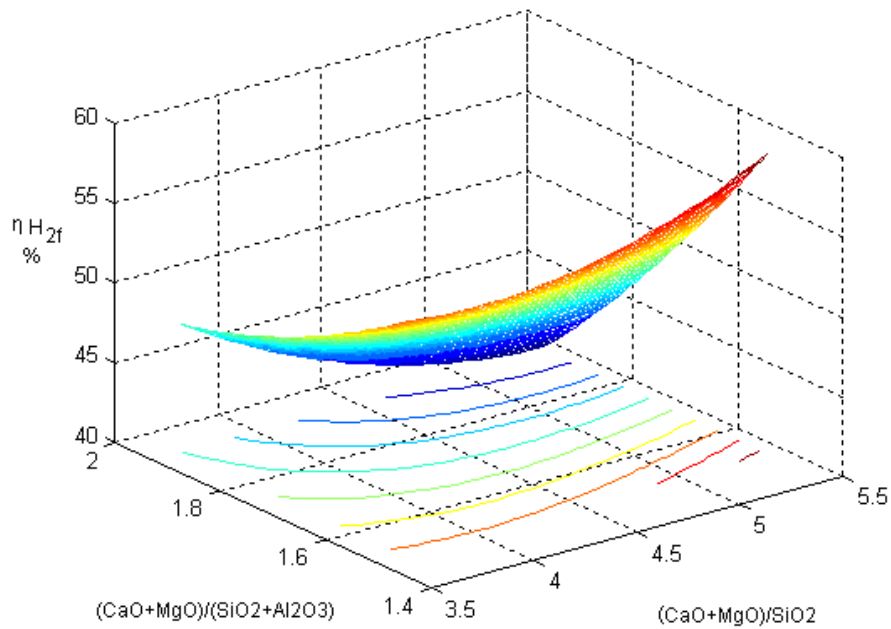


Fig. 5.26. $\eta_{f-H-A} = f((CaO/SiO_2)_{med}, (CaO+MgO)/SiO_2, (CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3))$

Reprezentarea grafică pentru corelația –(5.16.):

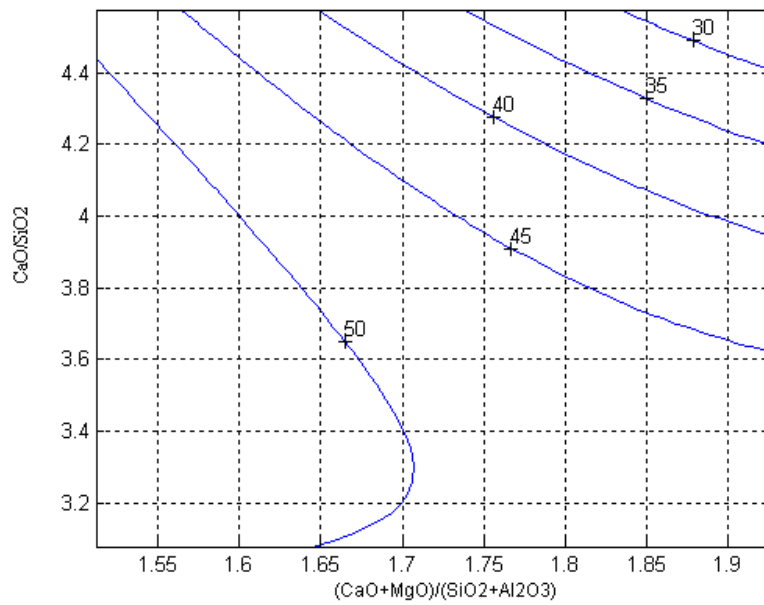
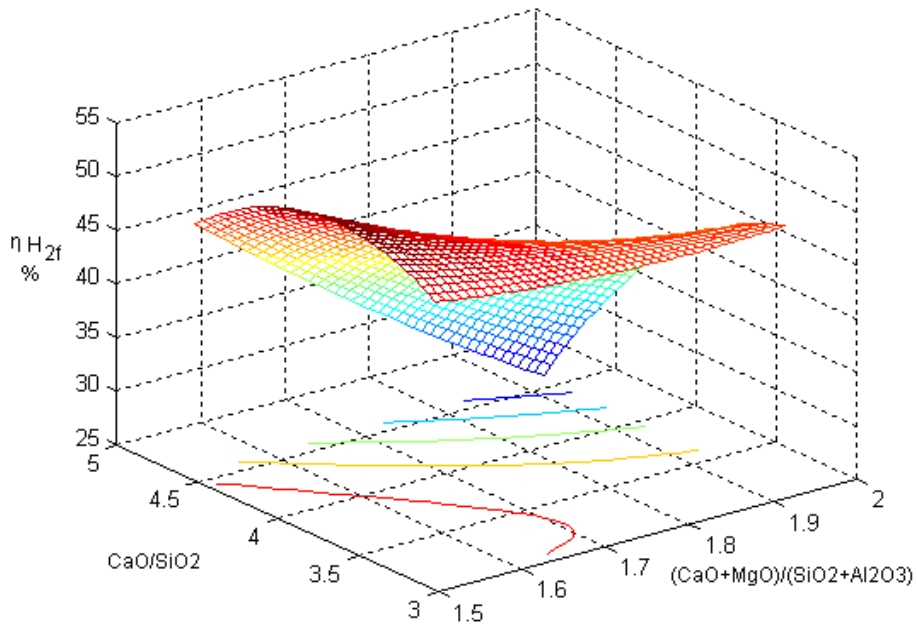


Fig. 5.27. $\eta_{f-H-A} = f \left(\left(\frac{CaO}{SiO_2} \right), \left[\frac{CaO+MgO}{SiO_2} \right]_{med}, \frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} \right)$

Reprezentarea grafică pentru corelația –(5.17.):

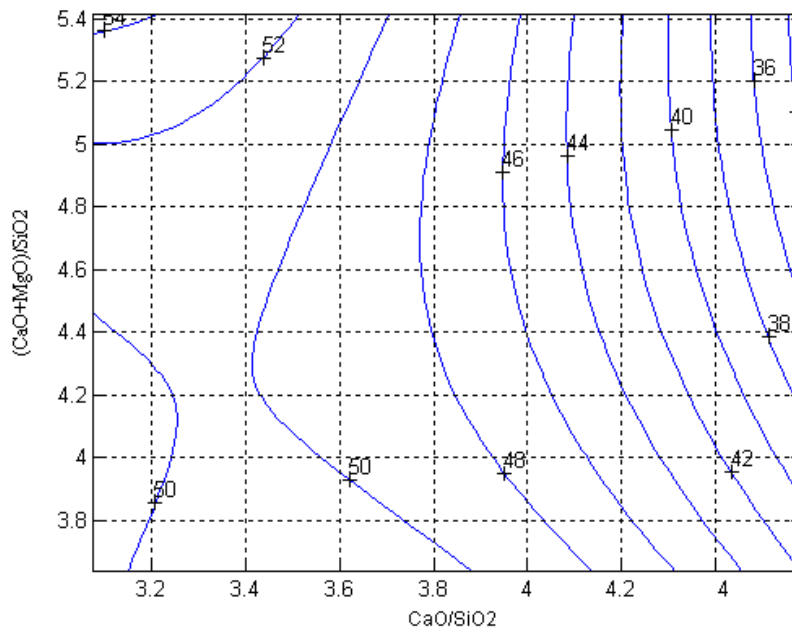
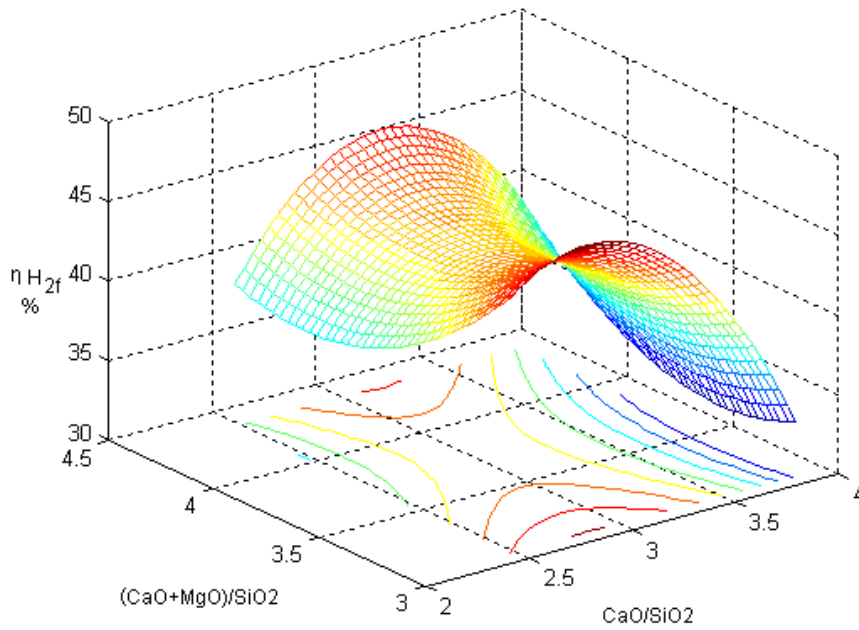


Fig. 5.28. $\eta_{f-H-A} = f ((CaO/SiO_2), (CaO+MgO)/SiO_2, [(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)]_{med})$

5.3.2. Varianta B var necalcinat

Ecuția generală a hipersuprafeței de regresie:

$$\eta_{f-H-B} = (-14,4263) \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2)^2 + 8,4303 \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2]^2 + 17,0274 \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)]^2 + 7,4354 \cdot [(\text{CaO}/\text{SiO}_2) \cdot (\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2] + (-2,8709) \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2] \cdot (\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) + (-36,0268) \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaO}/\text{SiO}_2] + 113,4768 \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2) + (-82,2804) \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2] + 38,144 \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)] + 21,5354 \quad (5.18)$$

Coeficientul de corelație:

$$R = 0,9$$

Abaterea de la suprafața de regresie :

$$S = 2,6867$$

Coordonatele punctului șă : $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,565$; $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 = 4,0787$;

$$(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,9373; \eta_{f-H-B} = 36,2205\%$$

Înlocuind în ecuația (5.18) pentru $(\text{CaO}/\text{SiO}_2) = [(\text{CaO}/\text{SiO}_2)]_{\text{med}}$ și rezultă:

$$\eta_{f-H-B}(I_{b1}=I_{b1\text{med}}) = 8,4303 \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2]^2 + 17,0274 \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)]^2 + (-2,8709) \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2] \cdot (\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) + (-58,8328) \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2] + (-75,4664) \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)] + 235,9209 \quad (5.19)$$

Reprezentată grafic în fig. 5.29:

Înlocuind în ecuația (5.18) pentru $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 = [(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2]_{\text{med}}$ și rezultă :

$$\eta_{f-H-B}(I_{b2}=I_{b2\text{med}}) = 17,0274 \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)]^2 + (-14,4263) \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2)^2 + (-36,0268) \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaO}/\text{SiO}_2] + 27,524 \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)] + 140,9804 \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2) - 167,4708 \quad (5.20)$$

Reprezentată grafic în fig. 5.30:

Înlocuind în ecuația (5.18) $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = [(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)]_{\text{med}}$ și rezultă:

$$\eta_{f-H-B}(I_{b3}=I_{b3\text{med}}) = (-14,4263) \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2)^2 + 8,4303 \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2]^2 + 7,4354 \cdot [(\text{CaO}/\text{SiO}_2) \cdot (\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2] + 59,4366 \cdot (\text{CaO}/\text{SiO}_2) + (-86,5867) \cdot [(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2] + 117,0631 \quad (5.21)$$

Reprezentată grafic în fig. 5.31:

Reprezentarea grafică pentru corelația –(5.19.):

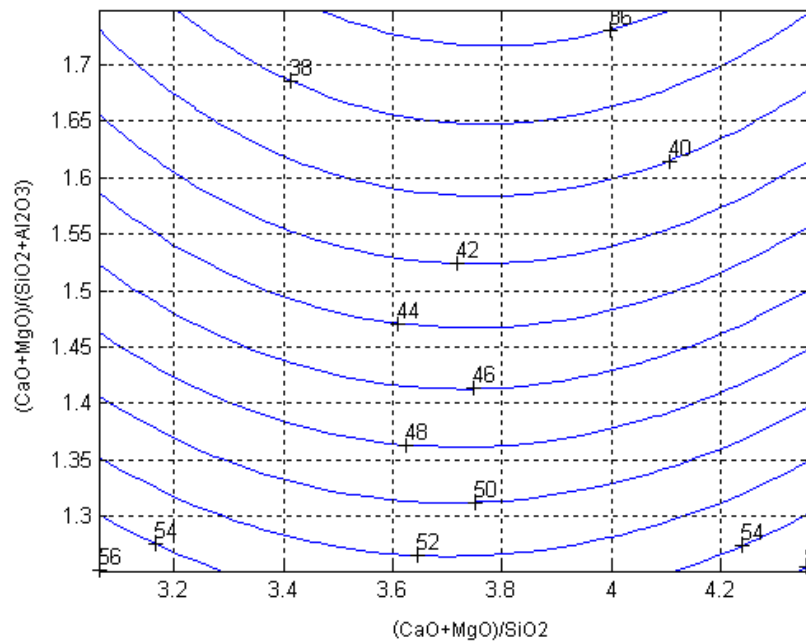
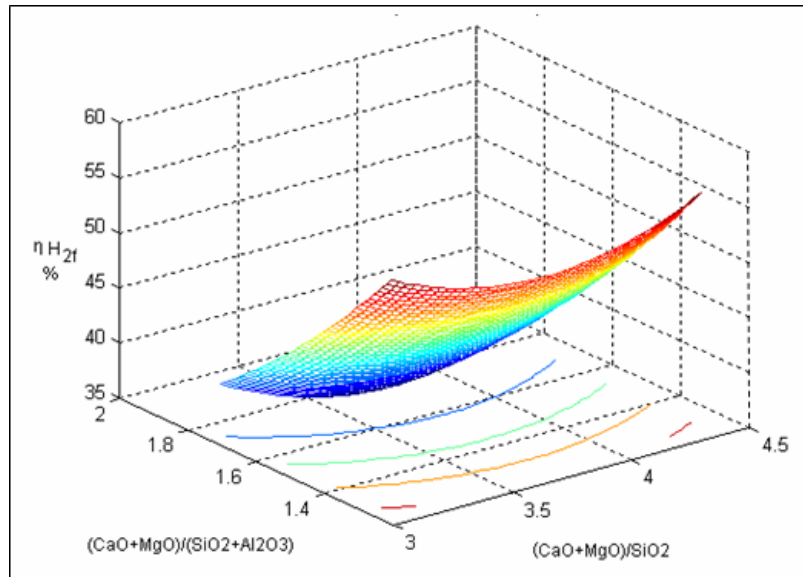


Fig. 5.29. $\eta_{F-H-B} = f ([CaO/SiO_2]_{med}, (CaO+MgO)/SiO_2, (CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3))$

Reprezentarea grafică pentru corelația –(5.20.):

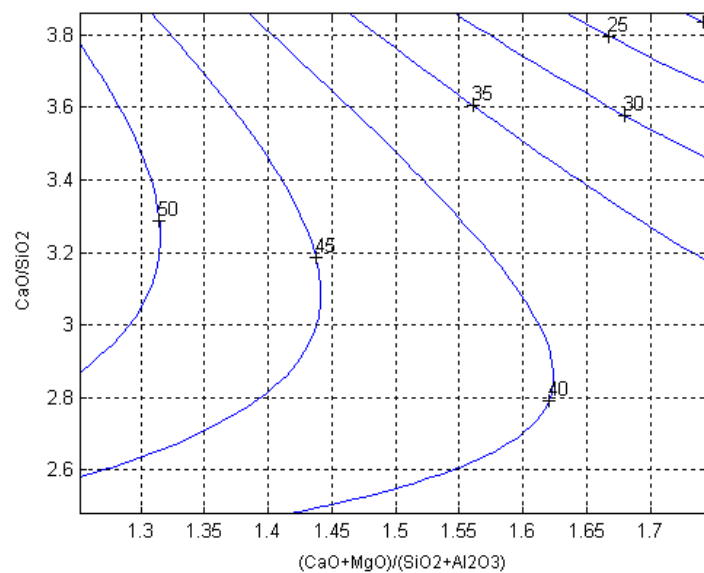
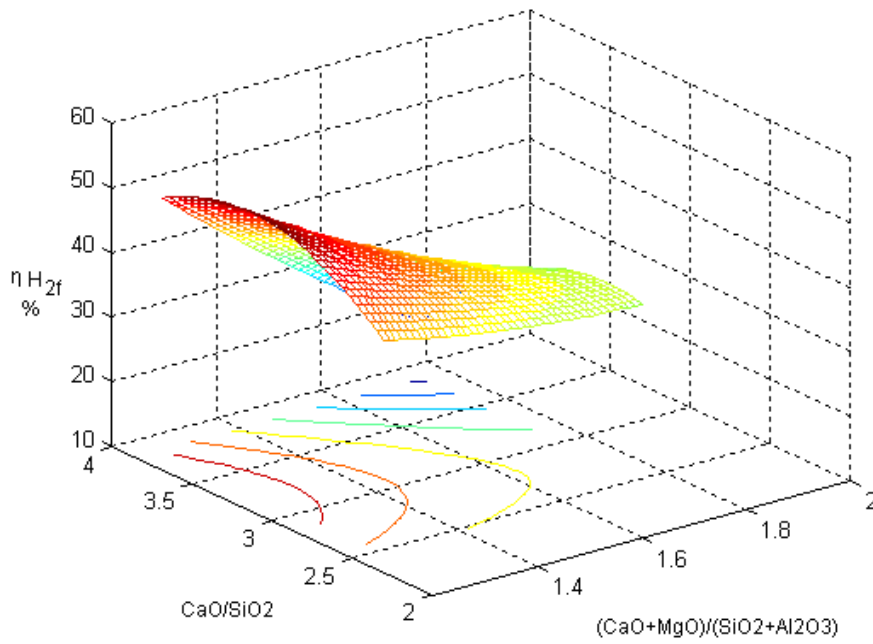


Fig. 5.30. $\eta_{f-H-B} = f \left(\left(\frac{CaO}{SiO_2} \right), \left[\frac{CaO+MgO}{SiO_2} \right]_{med}, \frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} \right)$

Reprezentarea grafică pentru corelația –(5.21.):

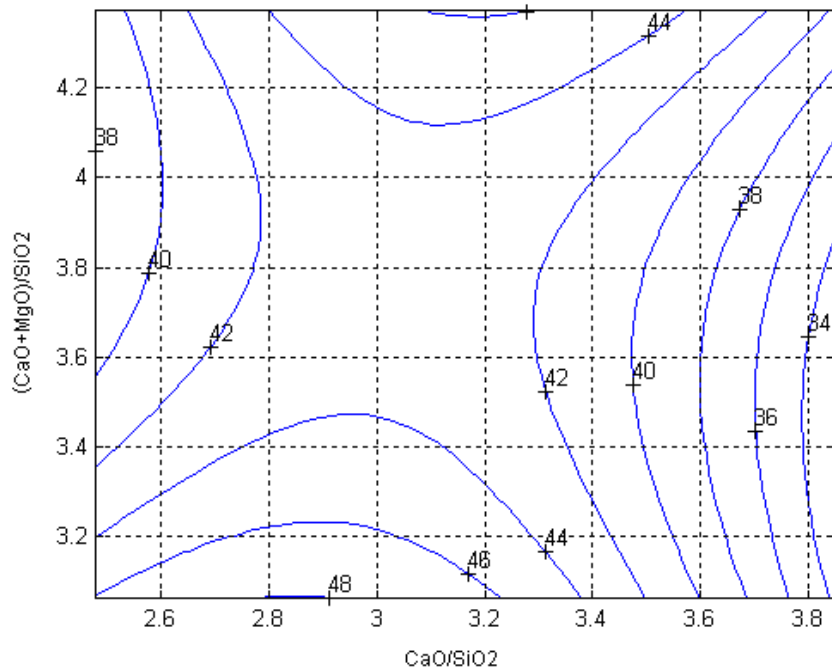
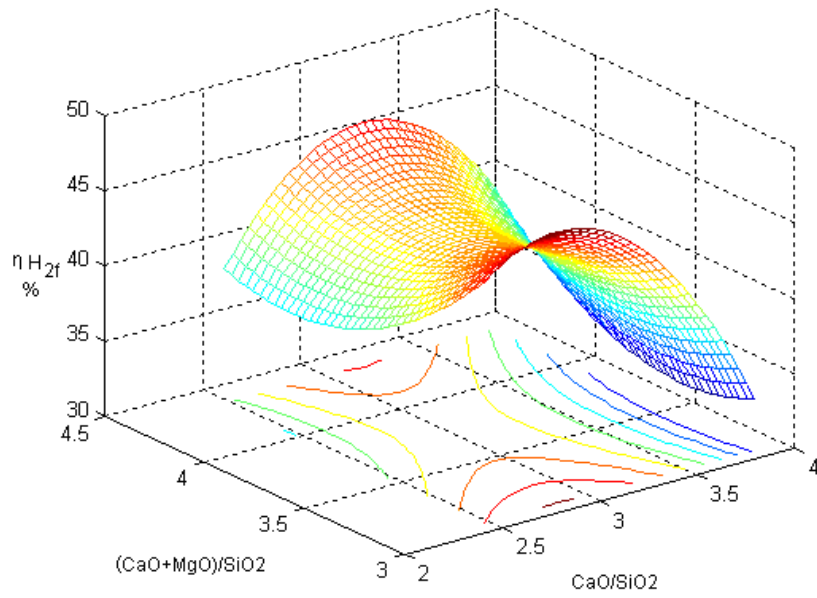


Fig. 5.31. $\eta_{f-H-B} = f((CaO/SiO_2), (CaO+MgO)/SiO_2, [(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)]_{med})$

5.3.3. Analiza rezultatelor obținute

1) Având în vedere importanța zgurii la procesarea oțelului în oala de turnare, mai precis în instalații de tip LF, asupra desulfurării și dezoxidării oțelului, din analiza influenței acestor zgurii asupra randamentului de eliminare a hidrogenului s-a constatat că acestea au o influență semnificativă asupra acestuia;

2) După cum se observă, am analizat influența zgurii din punct de vedere al compoziției chimice, exprimată prin diferiți indici de bazicitate asupra randamentului de eliminare a hidrogenului, în două variante tehnologice: cu var calcinat și cu var necalcinat;

3) În ambele variante ecuațiile de corelație triplă, din punct de vedere al coeficientului de corelație R și a abaterii de la suprafața de regresie S ($R = 0,8719$ și $S = 3,7984$ pentru corelația (5.14) și $R = 0,90$ și $S = 2,6867$ pentru corelația (5.18)) sunt reprezentative și exprimă foarte clar influența zgurii asupra randamentului de eliminare a hidrogenului;

4) La ambele corelații punctul staționar este de tip șea, la fel și pentru corelațiile duble care derivă din cele triple, prin înlocuirea unui parametru independent cu valoarea medie, ceea ce face posibilă reprezentarea grafică a acestor corelații;

5) Valorile pentru indicii de bazicitate trebuie să varieze în așa fel încât valorile obținute pentru randamentul de eliminare a hidrogenului să se situeze în subdomeniile hașurate;

6) Valorile pentru punctele de maxim obținute la corelațiile simple se situează pentru varianta de lucru cu adaos de var calcinat pentru formarea zgurii sintetice, în subdomeniile hașurate;

7) Obținerea unor valori mai mari pentru randamentul de eliminare a hidrogenului și conținuturi mai scăzute de hidrogen în oțel, în varianta de formare a zgurii cu var calcinat comparativ cu varianta de lucru cu var necalcinat, conduce la obligativitatea utilizării la formarea unor zguri sintetice numai a varului calcinat.

5.4. Concluzii

Din cercetările efectuate, a rezultatelor obținute ca urmare a prelucrării datelor în programele de calcul EXCEL și MATLAB referitoare la randamentul de eliminare a hidrogenului și a analizei acestora, rezultă o serie de concluzii și anume:

1) Scoaterea de oțel la turnarea continuă este influențată de conținutul de hidrogen în oțelul din distribuitor, aceasta scăzând semnificativ dacă $[H] > 8\text{ppm}$, ca urmare a defectelor pe care le generează hidrogenul în produsul turnat continuu, respectiv în cel laminat.

2) Parametrii barbotării, durată, presiunea și debitul de argon au o influență puternică asupra randamentului de eliminare a hidrogenului; în cazul prelucrării datelor în programul EXCEL, corelațiile obținute (funcții polinomiale de gradul II, cu punct de maxim) au permis determinarea unor intervale de variație pentru parametrii barbotării, astfel încât valorile pentru randamentul de eliminare a hidrogenului să fie cât mai aproape de valorile maxime ($\eta_{H\text{ max}} = 51,48\%$, pentru $\eta_H = f(D_b)$; $\eta_{H\text{ max}} = 53,02\%$, pentru $\eta_H = f(T_b)$; $\eta_{H\text{ max}} = 54,42\%$, pentru $\eta_H = f(P_b)$).

3) Prelucrarea datelor în programul Matlab a permis obținerea unor ecuații de corelație dublă de gradul I, II, III și IV. Din punct de vedere a coeficienților de corelație și a abaterii de la suprafața de regresie, precum și a posibilităților de

analiză a corelației și de aplicare a acestora în practică, consider că ecuațiile de corelație de gradul II și III redau foarte bine dependența dintre cei trei parametri ai barbotării și randamentul de eliminare a hidrogenului. Reprezentarea grafică a ecuațiilor a permis stabilirea unor subdomenii de variație a parametrilor barbotării în vederea obținerii pentru randamentul de eliminare a hidrogenului de cel puțin 51% (de dorit în interiorul curbelor de nivel de valoare 55%), cu variația parametrilor independenți în limitele tehnologice; suprafețele de corelație generate de funcții de gradul II prezintă punct de maxim.

4) De asemenea am obținut corelația triplă prin prelucrarea tot în programul Matlab a aceluiași date care au fost prelucrate în programul Excel și Matlab pentru corelațiile duble; prezentarea grafică a corelațiilor duble care rezultă din corelația triplă, prezintă punct de maxim și permite alegerea subdomeniilor de variație pentru parametrii procesării pentru a obține valori pentru randamentul de eliminare a hidrogenului cât mai apropiate de valoarea maximă; rezultatele obținute sunt comparabile cu cele obținute la corelațiile duble, în sensul că valorile pentru randamentul de eliminare a hidrogenului sunt apropiate și de asemenea limitele de variație a parametrilor barbotării, ceea ce confirmă valabilitatea corelațiilor obținute.

5) Referitor la temperatura oțelului pe durata procesării în instalația L.F., creșterea acesteia determină creșterea valorii pentru randamentul de eliminare a hidrogenului spre valoarea maximă; punctul de maxim pentru corelațiile exprimate grafic este situat spre limita superioară din punct de vedere a intervalului de variație a temperaturii; s-a luat în studiu temperatura oțelului la începutul și sfârșitul tratamentului (T_1 și T_4) și două temperaturi intermediare după 20 și respectiv 40 min de la începerea tratamentului (T_2 și T_3); pentru randamentul de eliminare a hidrogenului valorile maxime sunt: $\eta_{H \max} = 52,78\%$ pentru $\eta_H = f(T_1)$; $\eta_{H \max} = 51,85\%$, pentru $\eta_H = f(T_2)$; $\eta_{H \max} = 52,58\%$, pentru $\eta_H = f(T_3)$ și $\eta_{H \max} = 53,82\%$, pentru $\eta_H = f(T_4)$.

6) Zgura sintetică utilizată pentru desulfurarea și dezoxidarea oțelului are influență pozitivă asupra procesului de eliminare a hidrogenului. De menționat că procesul de eliminare a hidrogenului a fost studiat pe durata tratamentului în L.F., atunci când s-a urmărit ca zgura să aibă caracteristici care să conducă la o desulfurare și dezoxidare avansată.

7) Corelațiile referitoare la influența zgurii asupra randamentului de eliminare a hidrogenului s-au obținut la fel ca și celelalte menționate mai sus prin prelucrarea datelor în programul EXCEL pentru corelații simple și în programul MATLAB pentru corelații multiple; influența zgurii asupra procesului de eliminare a hidrogenului din baia metalică.

8) Corelațiile obținute în programul EXCEL, sunt prezentate sub formă grafică sub forma unor curbe de corelație de gradul II, prezintă punct de maxim, ceea ce permite obținerea unor valori cât mai aproape de cea maximă pentru randamentul de eliminare a hidrogenului; din analiza curbelor de corelație rezultă că se pot obține valori apropiate de valoarea maximă a randamentului pentru valori a parametrilor independenți situate în intervalul de variație realizat în practica curentă, interval determinat de cerințele de realizare a unei desulfurări și dezoxidări avansate.

9) Cercetările efectuate în prezentul capitol au avut în vedere și influența calității varului asupra procesului de eliminare a hidrogenului din baia metalică, luând în studiu utilizarea pentru formarea zgurii a varului calcinat și respectiv necalcinat; corelațiile triple obținute referitoare la dependența randamentului de eliminare a hidrogenului în funcție de bazicitatea zgurii sintetice, exprimată prin diferiți indici de bazicitate, sunt reprezentative pentru procesul studiat.

6. CERCETĂRI ȘI EXPERIMENTĂRI PRIVIND ELIMINAREA AZOTULUI DIN OȚELURILE ELABORATE PE FLUXUL TEHNOLOGIC E.B.T.- L.F.-T.C.

6.1. Considerații privind influența azotului asupra scoaterii de metal

Nitrurile care nu se îndepărtează rămân fin dispersate în oțel caruia îi servesc drept centre de cristalizare, iar azotul nelegat ca nitruri se regăsește în ferita căreia - împreună cu oxigenul - îi mărește tendința spre fragilitate la rece și spre îmbătrânire.

Variația conținutului de azot în oțel pe diferite faze tehnologice se prezintă în fig.6.1.

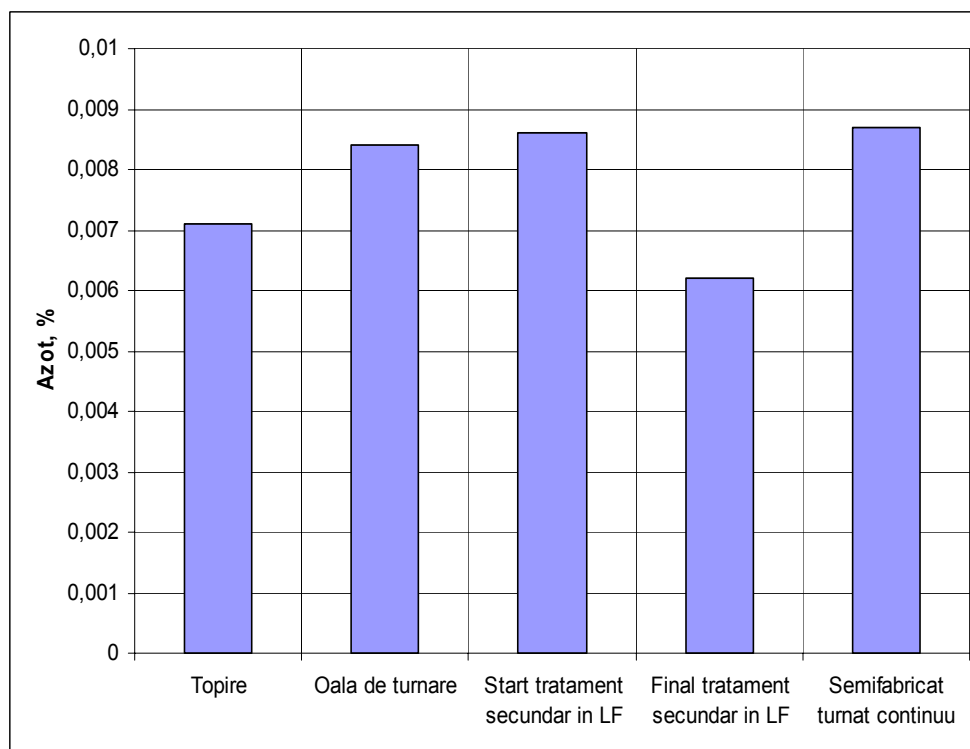


Fig.6.1. Conținutul de azot în oțel pe parcursul elaborării oțelului în cuptorul electric cu arc.

6.2. Cercetări privind influența parametrilor procesării oțelului în instalația L.F. asupra randamentului de îndepărtare a azotului

În cadrul acestui subcapitol, am studiat posibilitățile creșterii gradului de îndepărtare a azotului la oțelurile elaborate în sistemul duplex: cuptoare cu arc electric tip E.B.T - instalație de tratare în oala de turnare tip L.F. Practic experimentările au decurs în același cadru experimental ca la studiul hidrogenului, mai precis la aceleași șarje, a fost determinată și evoluția azotului, pe baza cărora s-a determinat randamentul de îndepărtare a azotului. În studiu au fost luați aceiași parametri independenți, datele au fost prelucrate în programele EXCEL și MATLAB (la fel ca și în cazul hidrogenului) în vederea obținerii unor corelații între parametrii cercetați.

6.2.1. Prelucrarea datelor în programul EXCEL

În cadrul acestor prelucrări am obținut următoarele corelații: $\eta_N = f(D_b)$; $\eta_N = f(T_b)$; $\eta_N = f(P_b)$ și $\eta_N = f(T)$

6.2.1.1. Rezultate obținute

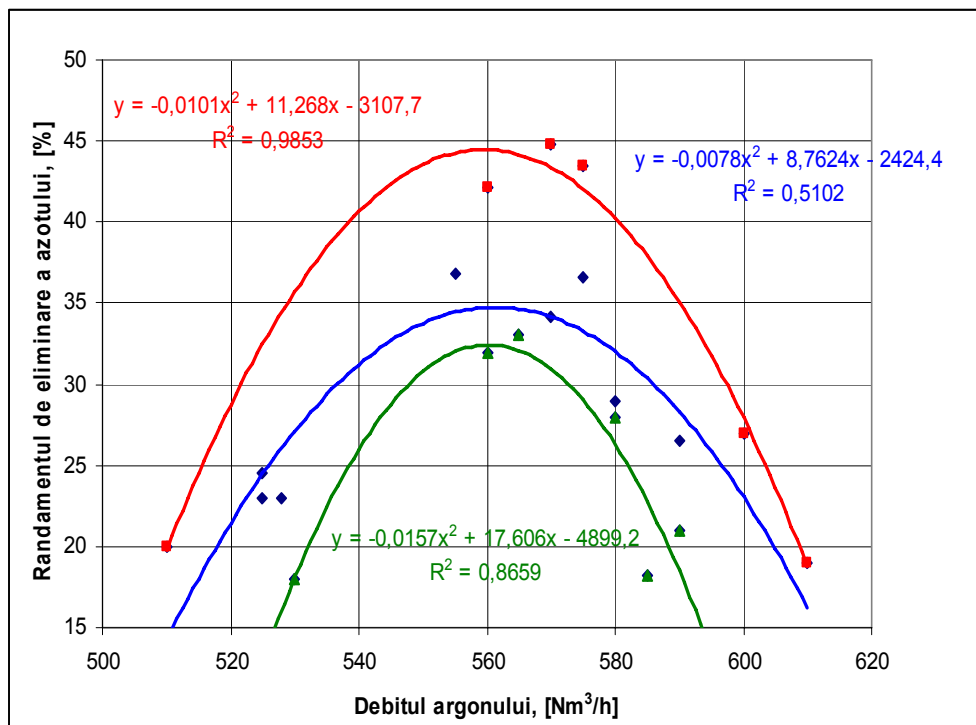


Fig.6.2. Influența debitului de argon asupra randamentului de eliminare a azotului.

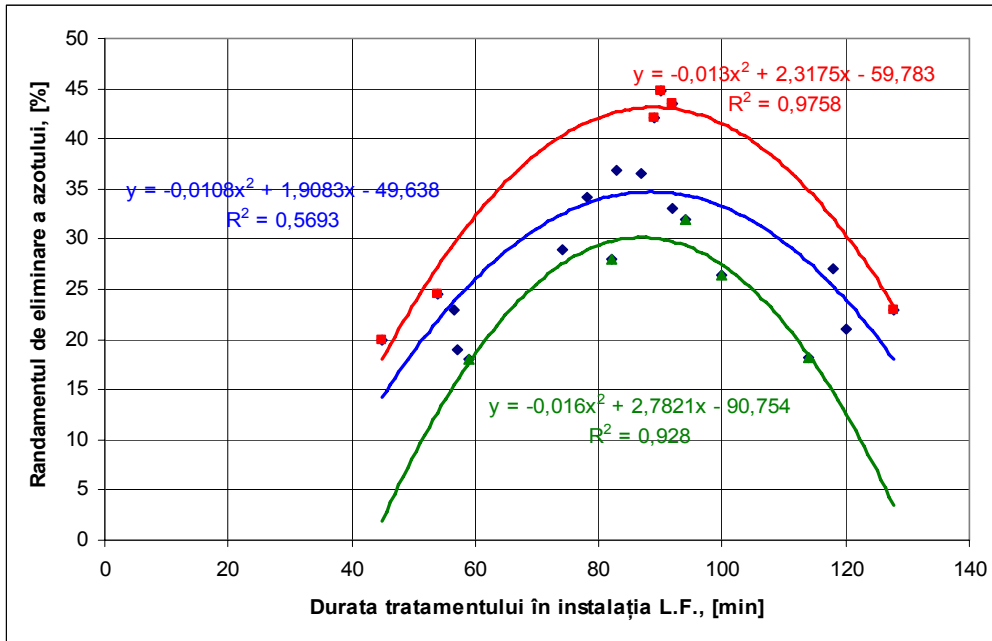


Fig.6.3. Influența duratei de barbotare asupra randamentului de eliminare a azotului.

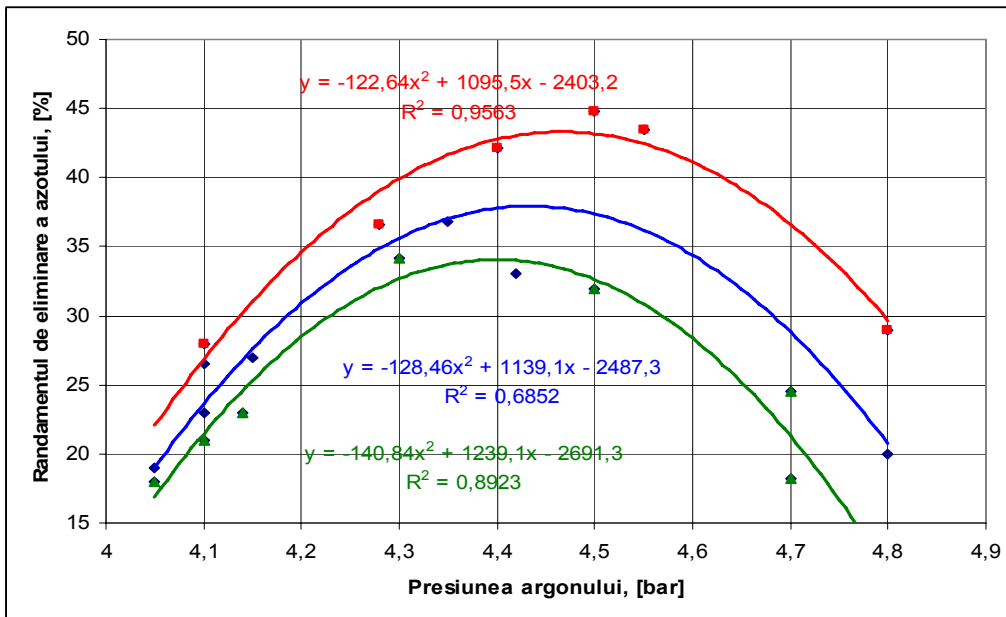


Fig.6.4. Influența presiunii argonului asupra randamentului de eliminare a azotului.

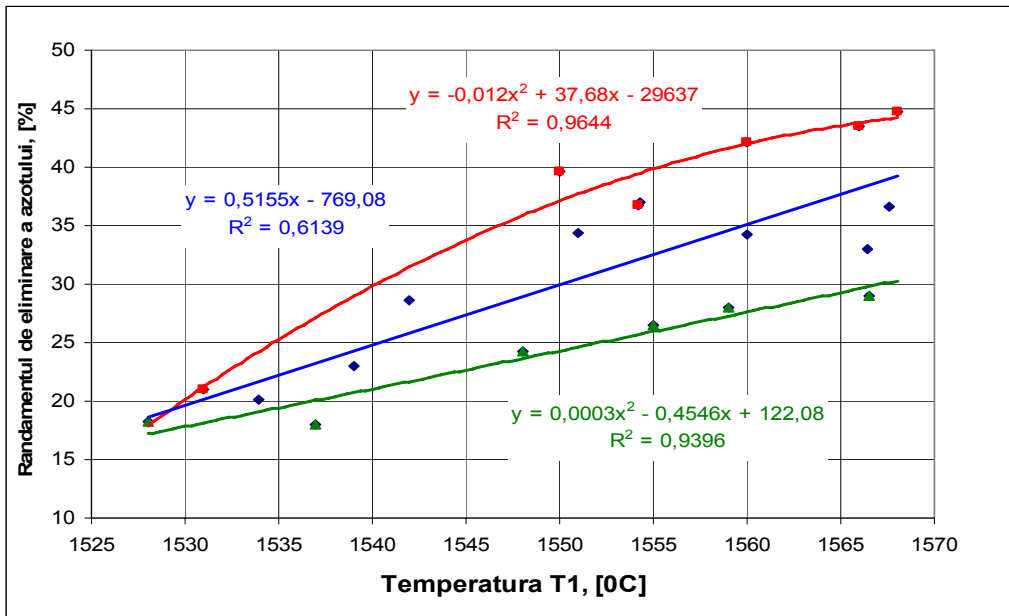


Fig. 6.5. Influența temperaturii oțelului la începutul tratamentului secundar asupra randamentului de eliminare a azotului.

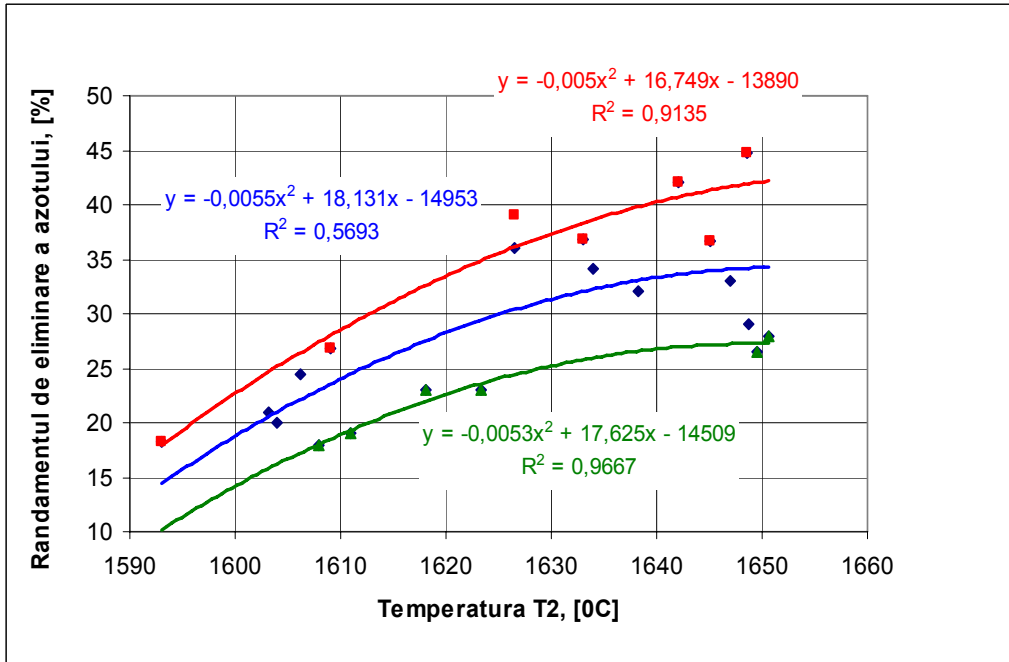


Fig. 6.6. Influența temperaturii oțelului după 20 min. de tratament secundar asupra randamentului de eliminare a azotului.

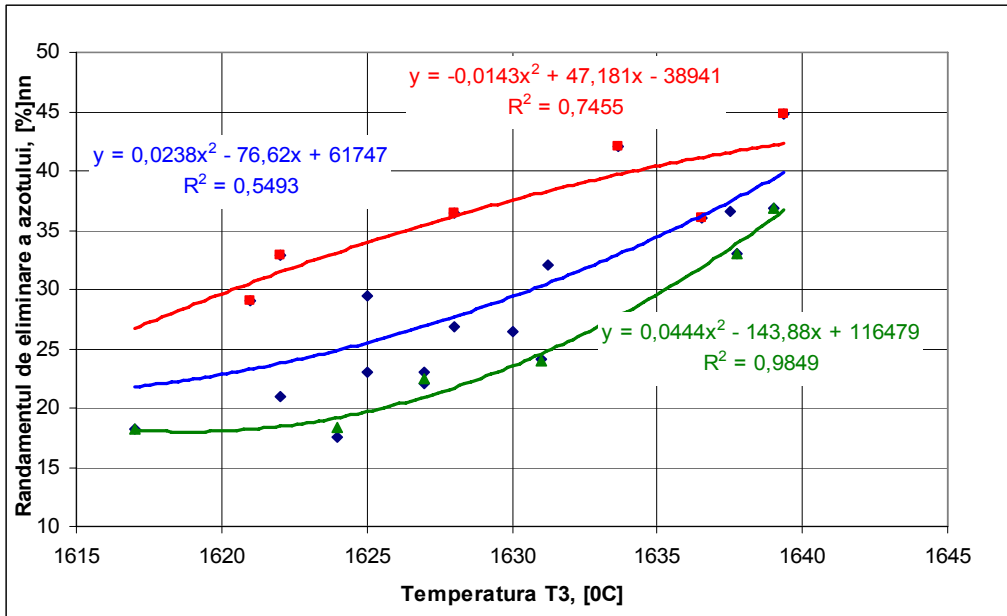


Fig. 6.7. Influența temperaturii oțelului după 40 min. de tratament secundar asupra randamentului de eliminare a azotului.

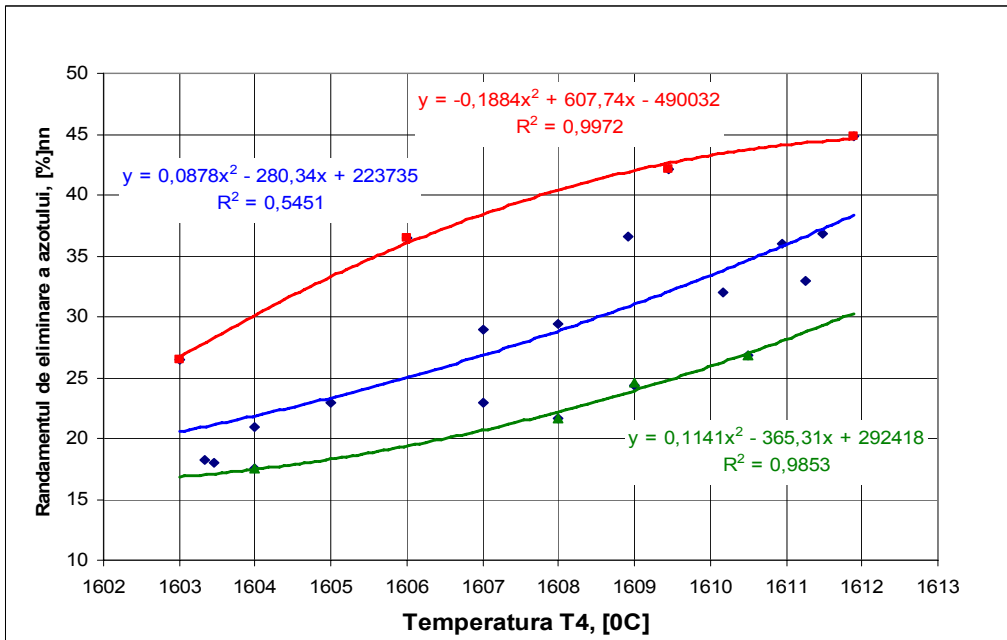


Fig. 6.8. Influența temperaturii oțelului la finalul tratamentului secundar asupra randamentului de eliminare a azotului.

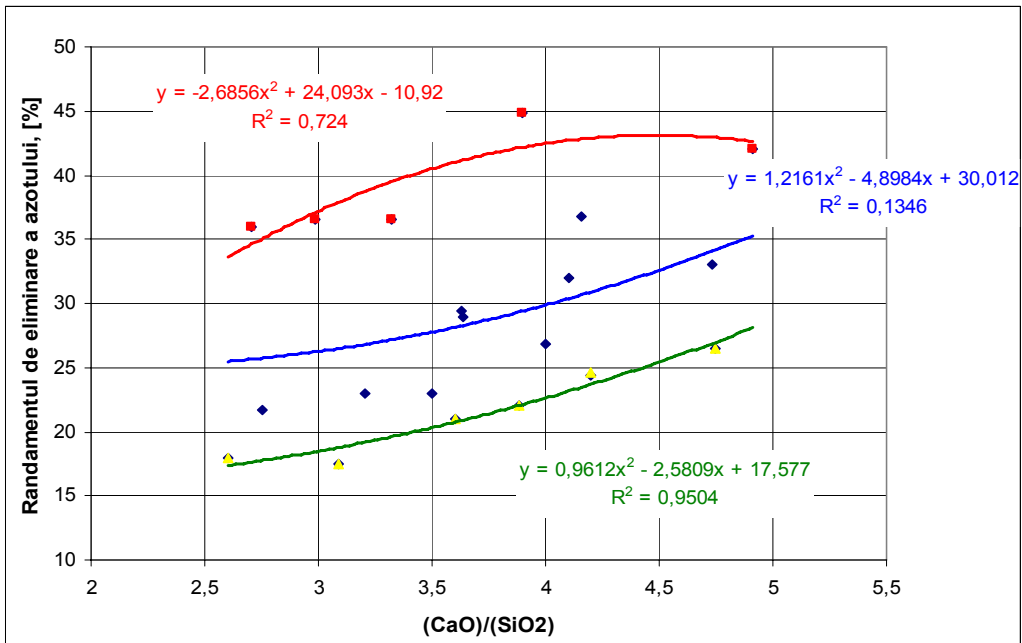


Fig. 6.9. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a azotului.

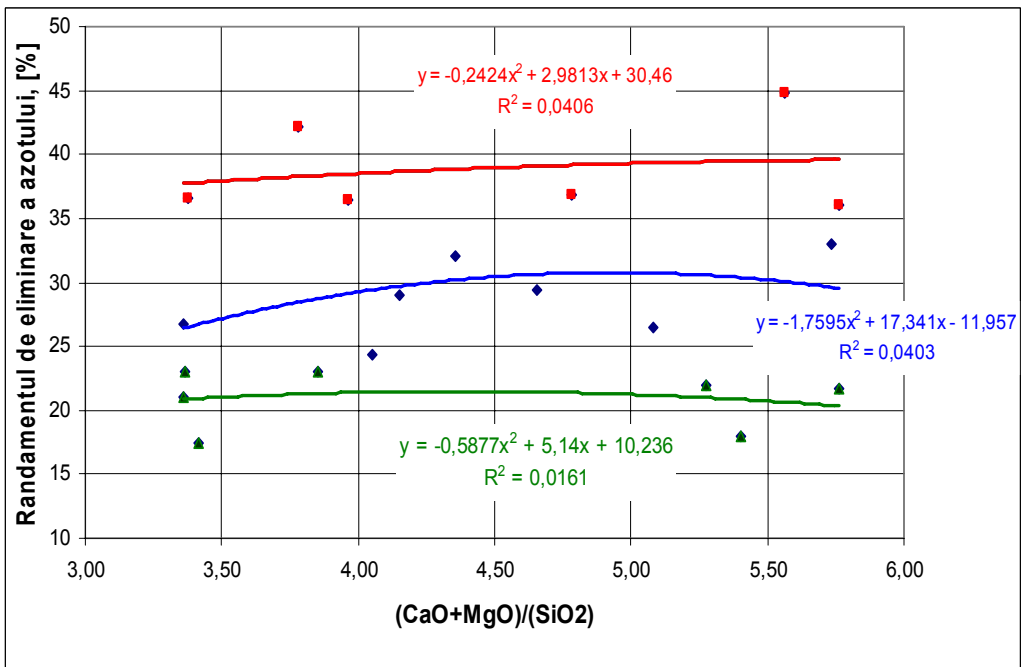


Fig.6.10. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a azotului.

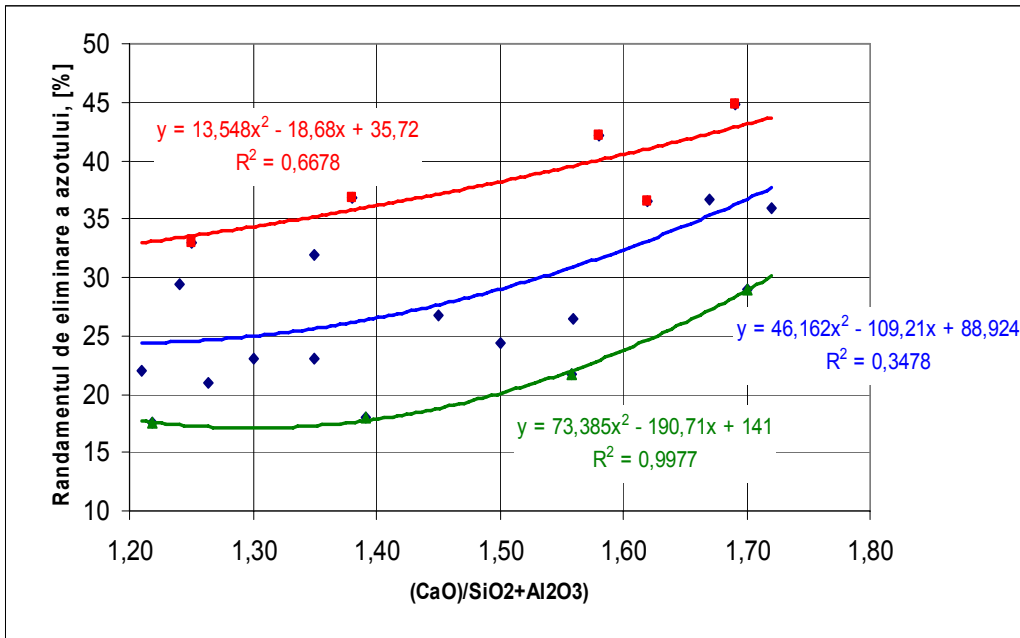


Fig. 6.11. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a azotului.

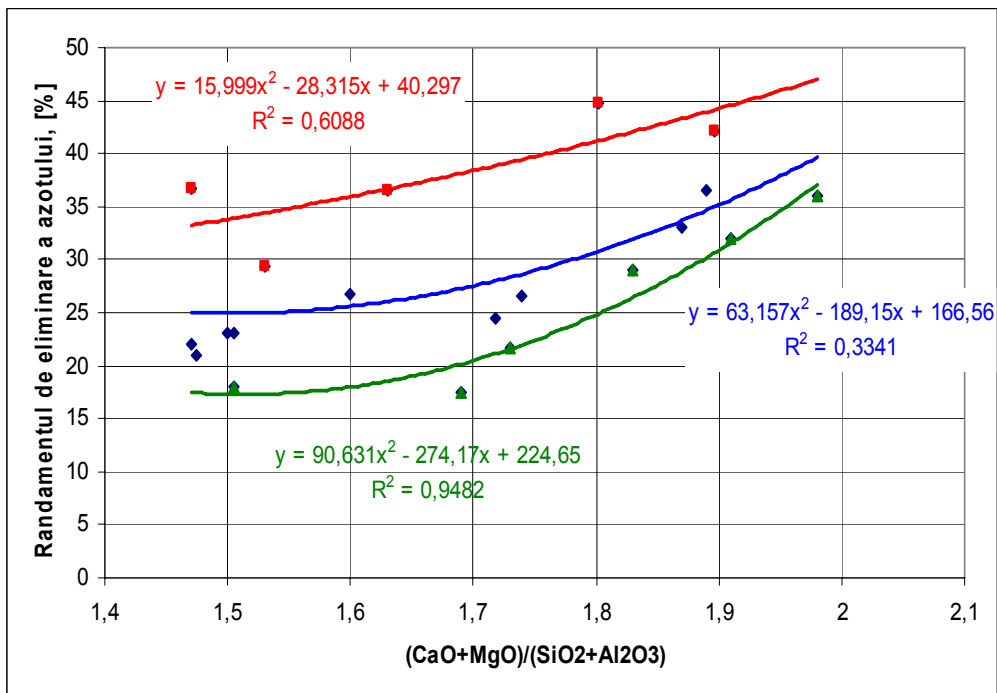


Fig.6.12. Influența bazicității zgurii asupra randamentului de îndepărtare a azotului.

6.2.1.2. Analiza rezultatelor obținute

Analizând rezultatele obținute și prezentate în fig. 6.2. – 6.12. am constatat următoarele:

- din punct de vedere matematic, în toate cazurile prezentate, corelațiile sunt de forma unor funcții polinomiale de gradul 2;

- în patru cazuri, punctul extrem al funcției este situat în limitele tehnologice, acesta fiind punct de maxim, ceea ce din punct de vedere tehnologic înseamnă că pentru randamentul de eliminare a azotului se atinge o valoare maximă pentru o anumită valoare a parametrului tehnologic independent; în zece cazuri din cele din cele douăsprezece analizate din punct de vedere al valorii coeficientului de corelație, consider corelațiile semnificative;

- pentru fiecare caz în parte sunt prezentate limita superioară și respectiv inferioară a domeniului de variație, exprimate atât sub formă analitică, cât și grafică, corelațiile fiind sub forma unor funcții polinomiale de gradul 2;

- în cazul randamentului de îndepărtare a azotului am urmărit valorile posibile a fi obținute, prin încadrarea parametrilor tehnologici independenți în limitele impuse de randamentul de îndepărtare a azotului;

- pentru corelația randamentului de îndepărtare a azotului funcție de debitul argonului la barbotare (fig.6.2), punctul de maxim are coordonatele **(561,69; 34,98)**; încadrarea debitului de argon în limitele 525–595 Nm³/h, conduce la obținerea unui randament de îndepărtare a azotului între 25-35% dacă avem în vedere ecuația de corelație, respectiv 25–45% dacă avem în vedere corelația care reprezintă limita superioară a domeniului de variație;

- pentru corelația randamentului de îndepărtare a azotului funcție de durata de barbotare (fig.6.3.), punctul de maxim are coordonatele (88,34; 34,99); încadrarea duratei de barbotare între 58-115 min, conduce la obținerea unui randament de îndepărtare a azotului între 25 -35% dacă avem în vedere ecuația de corelație, respectiv 25 – 45% dacă avem în vedere corelația care reprezintă limita superioara a domeniului de variație;

- pentru corelația randamentului de îndepărtare a azotului funcție de presiunea argonului la barbotare (fig 6.4.), punctul de maxim are coordonatele (4,43; 37,62); încadrarea duratei de barbotare între 4,1- 4,75 bar, conduce la obținerea unui randament de îndepărtare a azotului între 23-35% dacă avem în vedere ecuația de corelație, respectiv 23 – 45% dacă avem în vedere corelația care reprezintă limita superioară a domeniului de variație;

- referitor la influența temperaturii băii metalice asupra randamentului de îndepărtare a azotului (fig.6.5. - fig.6.8.), se constată că o creștere a temperaturii atât la începerea tratamentului, cât și pe durata acestuia, determină o creștere a valorilor pentru parametrul dependent; coordonatele punctelor extreme (minim sau maxim) sunt în afara domeniului tehnologic, cu excepția corelației reprezentată în fig.6.6 care prezintă punct de maxim de coordonate (1648,18; 34,87);

- din punct de vedere tehnologic, creșterea temperaturii băii metalice pe durata tratamentului în instalația L.F., conduce la o reducere a vâscozității oțelului, ceea ce asigură o difuziune mai intensă a azotului din oțel în bulele de argon, pe de o parte, iar pe de altă parte o rezistență mai mică la deplasarea bulelor de argon;

- creșterea temperaturii oțelului trebuie să se încadreze în limitele tehnologice, o depășire a limitei superioare poate determina o reoxidare a băii, respectiv la un proces de absorbție mai intens decât cel de desorbție;

- încadrarea temperaturilor pe durata tratamentului în limitele prevăzute la eliminarea hidrogenului asigură valori pentru randamentul de eliminare a azotului în limitele 25 - 45%.

- referitor la influența caracteristicilor zgurii, mai precis a unor indicatori determinați de compoziția chimică a acesteia, asupra randamentului de îndepărtare a azotului, la fel ca și în cazul hidrogenului, am analizat acest aspect ca un fenomen secundar, în sensul că zgura sintetică are ca scop principal desulfurarea și dezoxidarea oțelului; în continuare se prezintă o analiză tehnologică privind influența zgurii asupra randamentului de eliminare a azotului;

- din corelațiile prezentate grafic în fig.6.9 – fig.6.12., rezultă că zgurile sintetice utilizate industrial pot asigura valori bune pentru randamentul de eliminare a azotului, acestea fiind cuprinse în intervalul 20 – 45%, având în vedere și corelația care limitează domeniul la partea superioară.

În continuare se prezintă influența unor elemente din baia metalică asupra conținutului de azot din baia metalică.

Adsorbția azotului în baia metalică este puternic influențată de activitatea oxigenului (fig.6.13). La terminarea dezoxidării activitatea oxigenului având o valoare ridicată se constată o adsorbție redusă a azotului iar în timpul evacuării datorită scăderii activității oxigenului are loc o creștere a conținutului de azot din oțel.

După efectuarea tratamentului secundar al oțelului în instalația L.F. se constată o dată cu creșterea % de Mn o creștere a concentrației de azot din oțel, fapt datorat folosirii FeMn cu carbon scăzut care conține o cantitate importantă de azot (fig.6.14.).

Știind faptul că siliciul este un puternic dezoxidant, și analizând graficele prezentate în fig.6.15 se confirmă faptul că odată cu creșterea procentului de siliciu în baia metalică este favorizată adsorbția azotului în oțelul lichid.

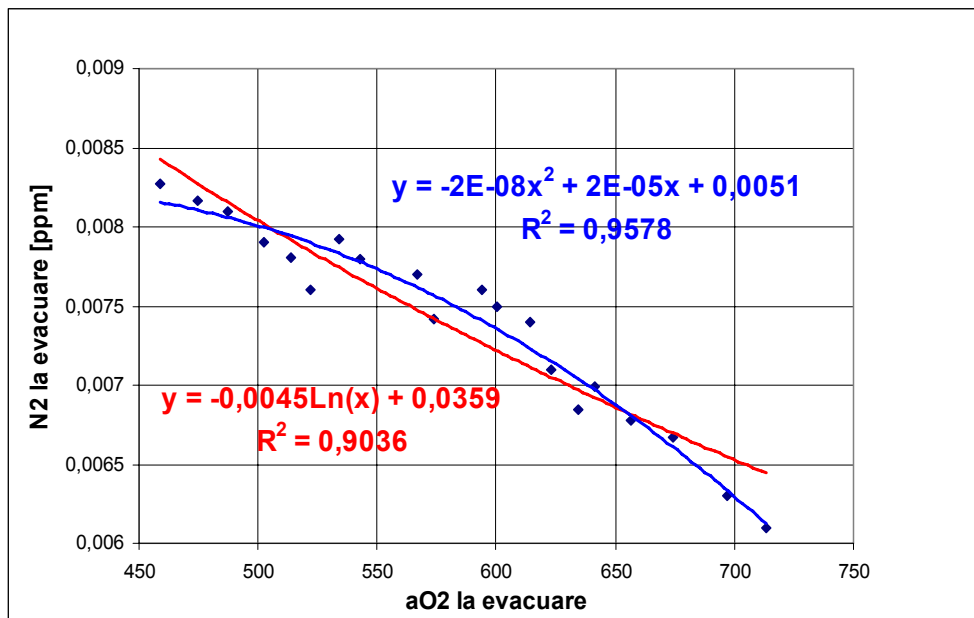


Fig.6.13. Variația conținutului de azot din oțel la evacuare funcție de activitatea oxigenului la evacuare

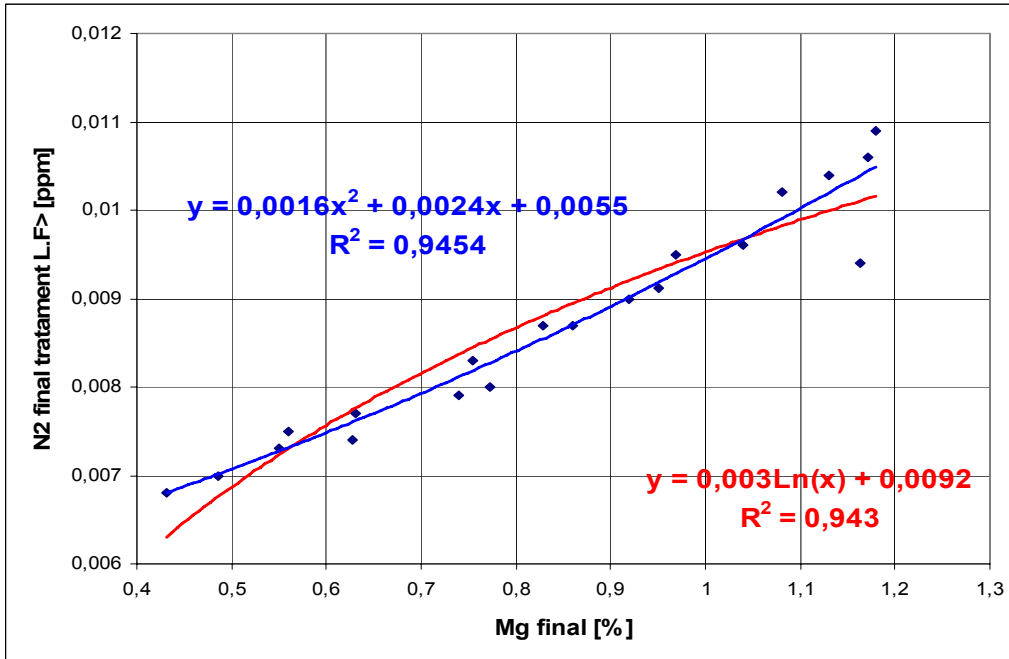


Fig.6.14. Variația conținutului de azot din oțel la sfârșitul tratamentului în L.F., în funcție de conținutul final de mangan.

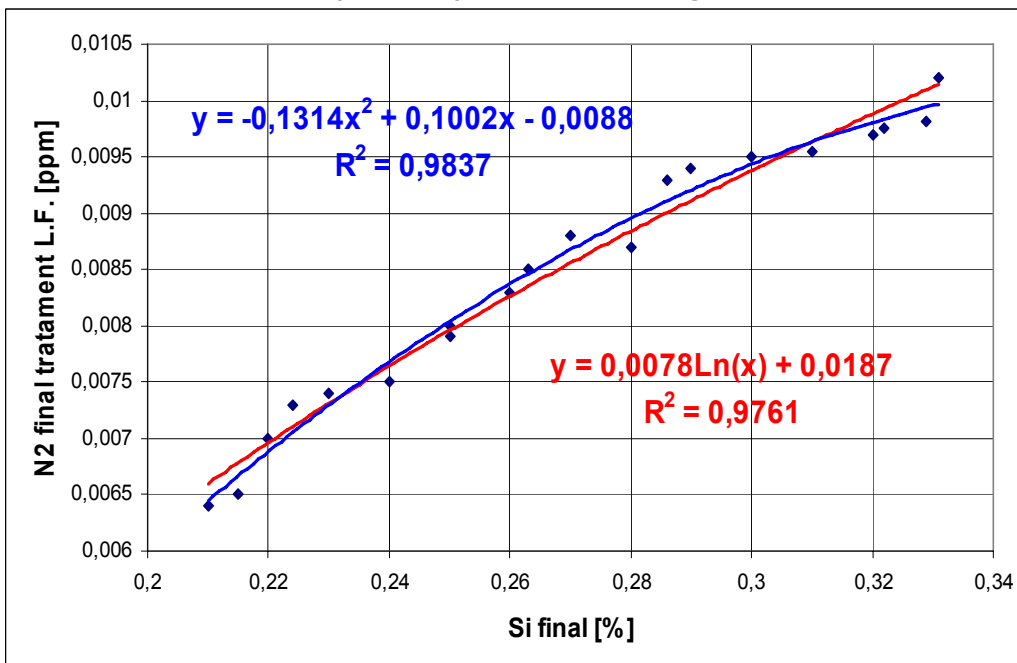


Fig.6.15. Variația conținutului de azot din oțel la sfârșitul tratamentului în L.F., în funcție de conținutul final de siliciu.

6.2.2. Procesare date în programul Matlab pentru obținerea corelațiilor multiple

În programul Matlab au fost prelucrate datele referitoare la parametrii vidării (durată, presiune și debit argon) și randamentul de eliminare a azotului. Referitor la parametrii barbotării, am prelucrat aceleași date ca în programul Excel, respectiv aceleași ca la studiul gradului de eliminare a hidrogenului. Din prelucrarea datelor s-a obținut ecuația de corelație triplă între parametrii studiați și menționați mai sus.

6.2.2.1. Rezultate obținute

În continuare se prezintă ecuațiile suprafețelor de regresie obținute la prelucrarea datelor în programul MATLAB, pentru corelațiile duble.

Corelația multiplă $\eta_N = f(D_b, P_b, T_b)$

- limite de variație ale variabilelor:

$D_b = 525 - 610 \text{ Nm}^3/\text{h}$; $P_b = 4.05 - 4.8 \text{ bari}$;

$T_b = 51-120 \text{ min}$; $\eta_N = 18 - 44.8\%$;

- valorile medii și abaterile variabilelor:

Valori medii	Abaterile variabilelor
$D_b = 569,15 \text{ (Nm}^3/\text{h)}$	25,714
$P_b = 4,3795 \text{ (bar)}$	0,24965
$T_b = 84,95 \text{ (min)}$	21,082
$\eta_H = 29,585 \text{ (%)}$	8,3315

- ecuația hipersuprafeței de regresie:

$$\eta_N = 0.0019962 \cdot D_b^2 - 87.6482 \cdot P_b^2 - 0.011553 \cdot T_b^2 + 0.041388 \cdot D_b \cdot P_b - 0.25336 \cdot P_b \cdot T_b + 0.001467 \cdot T_b \cdot D_b - 2.5201 \cdot D_b + 775.0549 \cdot P_b + 2.2375 \cdot T_b - 1074.3239 \quad (6.1)$$

- coeficienții hipersuprafeței: $\text{cof} = 1.0e+003 * 0.0000$

- coeficientul de corelație: $R = 0.8952$

- abaterea de la suprafața de regresie: $S = 3.7127\%$

- coordonatele punctului șea sunt :

$D_b = 554.6005(\text{Nm}^3/\text{h})$; $P_b = 4.4317(\text{bar})$; $T_b = 83.459(\text{min})$; $\eta_N = 37.6433(\%)$;

Așa cum am menționat și în capitolul anterior hipersuprafața nu poate fi reprezentată în spațiul cu 4 dimensiuni, s-a recurs la înlocuirea, succesiv, a câte unei variabile independente cu valoarea ei medie.

Aceste suprafețe, care aparțin spațiului cu 3 dimensiuni, pot fi reprezentate și interpretate de tehnologi.

$$\eta_N (D_b, P_b, T = T_{bmed}) = 0.0019962 \cdot D_b^2 - 87.6482 \cdot P_b^2 + 0.041388 \cdot D_b \cdot P_b - 2.3954 \cdot D_b + 753.5318 \cdot P_b - 967.6133 \quad (6.2)$$

Punct staționar: $D_b = 554.8121$; $P_b = 4.3825$; $\eta_N = 38,4517$; punct șea;

$$\eta_N (T_b, D_b, P = P_{bmed}) = -0.011553 \cdot T_b^2 + 0.0019962 \cdot D_b^2 + 0.001467 \cdot T_b \cdot D_b + 1.128 \cdot T_b - 2.3388 \cdot D_b + 638.9355 \quad (6.3)$$

Punct staționar: $D_b = 555.3017$; $T_b = 84,0011$; $\eta_N = 38.2685$; punct șea;

$$\eta_N f(P_b, T_b, D = D_{bmed}) = -87.6482 \cdot P_b^2 - 0.011553 \cdot T_b^2 - 0.25336 \cdot P_b \cdot T_b + 798.611 \cdot P_b + 3.0725 \cdot T_b - 1861.9818 \quad (6.4)$$

Punct staționar: $T_b = 84,1231$; $P_b = 4,4205$; $\eta_N = 39.3412$; punct șea

Reprezentarea grafică pentru corelația – 6.2.

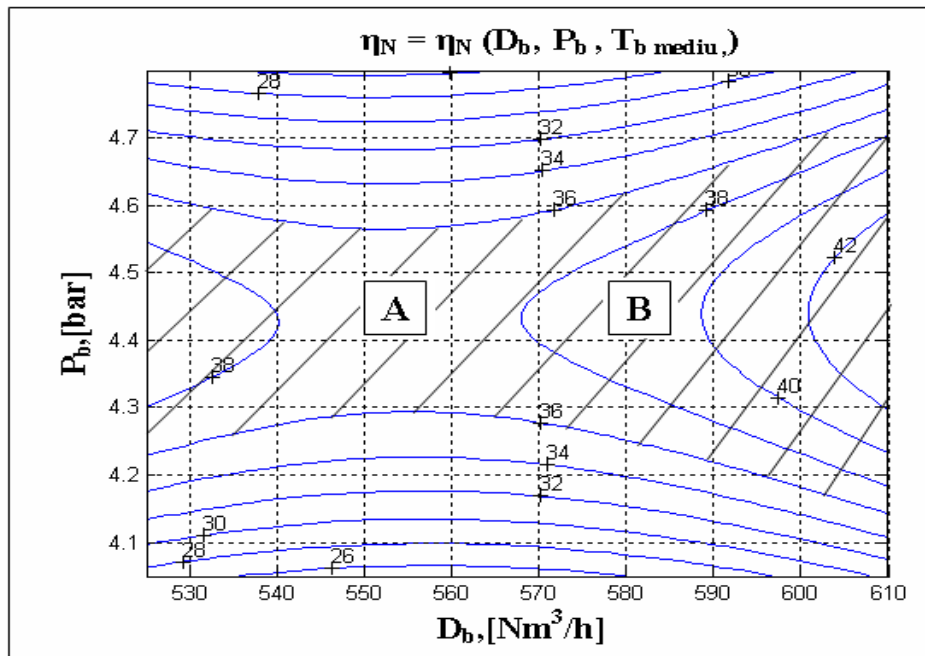
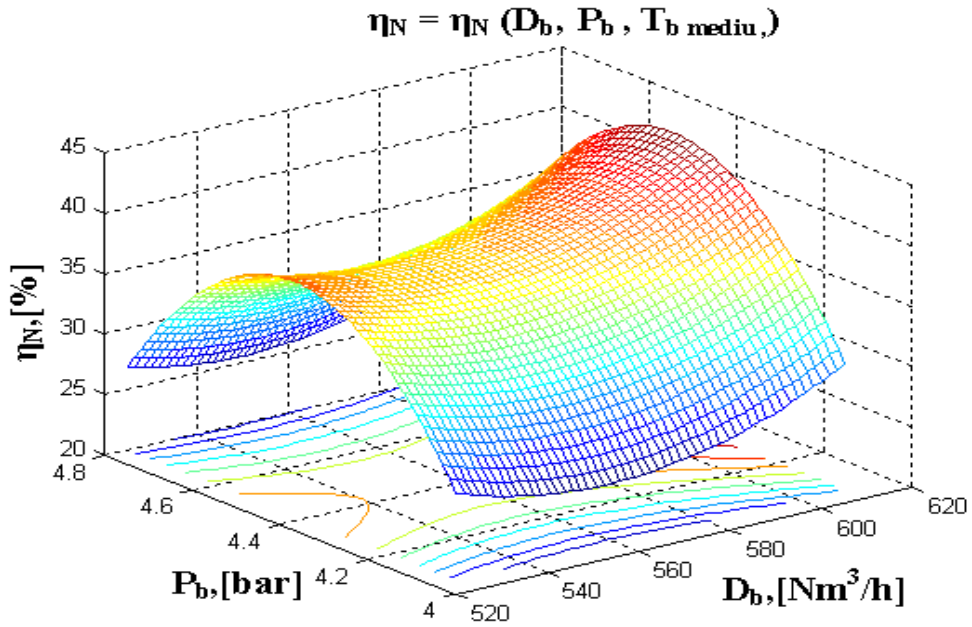


Fig.6.16. $\eta_N = (P_b, T_b, T_b = T_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2

Reprezentarea grafică pentru corelația – 6.3.

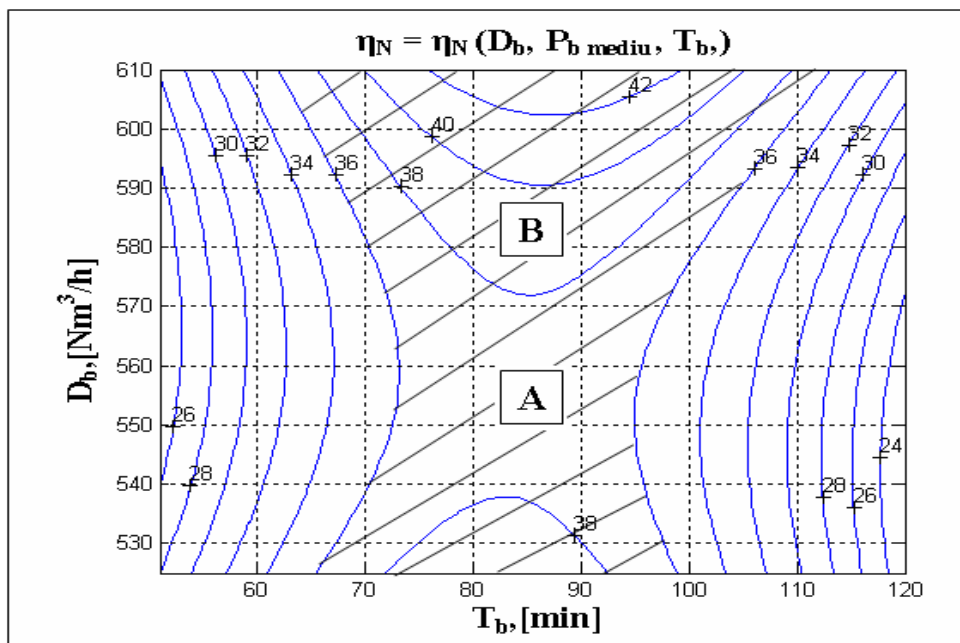
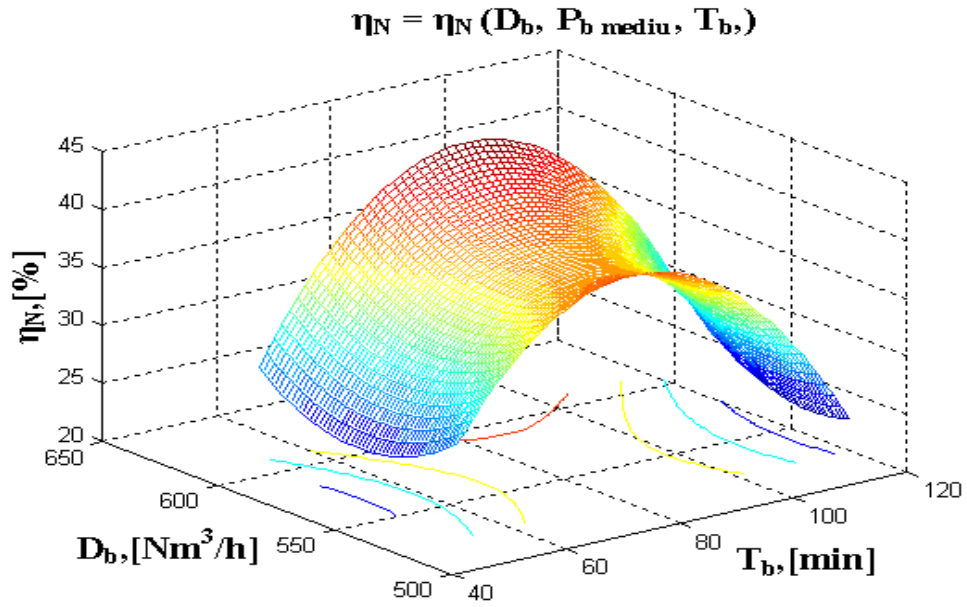


Fig.6.17. $\eta_N = (T_b, D_b, P_{br} = P_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2

Reprezentarea grafică pentru corelația – 6.4.

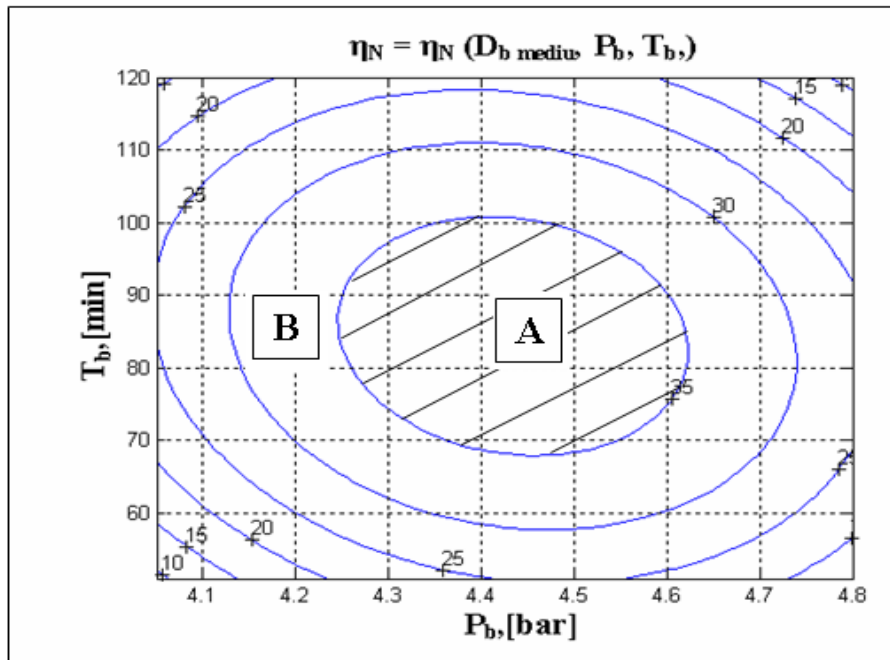
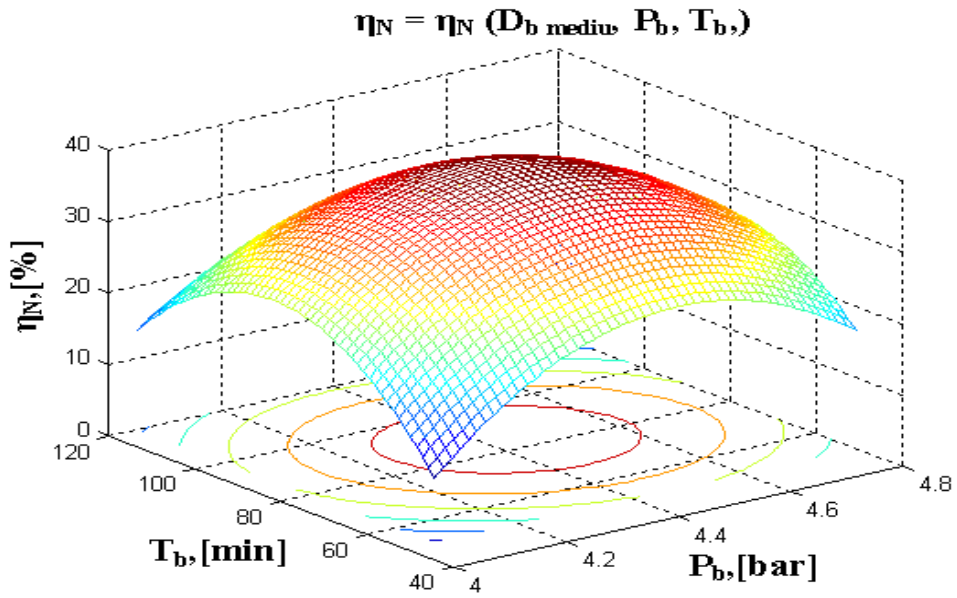


Fig.6.18. $\eta_N = (D_b, P_b, D_b = D_{\text{mediu}})$ – corelație de gradul 2

6.2.2.2 Analiza rezultatelor obținute

La fel ca și în cazul analizei rezultatelor obținute în cazul corelațiilor simple privind randamentul de eliminare a azotului, și în cazul corelațiilor triple s-au obținut o serie de rezultate semnificative, din analiza cărora se desprind mai multe observații.

1) Prelucrarea aceluiași date pentru stabilirea corelației triple privind dependența dintre randamentul de eliminare a azotului și parametrii vidării (durata tratării, presiunea și debitul de argon) ca și la corelațiile simple, permit o analiză comparativă a rezultatelor obținute;

2) Având în vedere valoarea coeficientului de corelație triplă $R = 0,8952$ și a abaterii $S=3,7127$ considerăm că această corelație redă foarte bine corelația dintre cei trei parametri a tratării oțelului în instalația LF și randamentul de eliminare a azotului;

3) Hipersuprafața de regresie prezintă punctul șea de coordonate: $P_b = 4,4317$; $D_b = 554,6995$; $T_b = 83,459$ și $\eta_N = 37,6433$, situare în domeniile tehnologice.

4) La fel ca și în cazul studiului hidrogenului și în cazul azotului, hipersuprafața de regresie exprimată sub formă analitică prin funcția polinomială de gradul II și prezentată de relația (6.1), nu poate fi reprezentată grafic (în spațiul cu 4 dimensiuni), prin înlocuirea succesivă a câte unei variabile independente cu valoarea medie este posibilă prezentarea acestor corelații în spațiul tridimensional și analiza tehnologică a acestora;

5) Corelația $\eta_N (T_b = T_{bmed}) = f(D_b, P_b)$ exprimată analitic prin ecuația (6.2) și grafic în fig.6.16. care stabilește printr-o funcție de gradul II dependența dintre gradul de eliminare a azotului (parametru dependent), debitul și presiunea argonului la barbotare (parametri independenți), are pentru η_N la punctul staționar, respectiv șea valoarea de 38,4517%, situată în reprezentarea grafică din figura menționată mai sus în domeniul hașurat (A). Stabilirea debitului și a presiunii argonului la barbotare trebuie astfel făcută încât proiecția suprafeței de corelație să se situeze în subdomeniul A, ceea ce asigură obținerea pentru η_N a unor valori apropiate de valoarea punctului staționar, dar și peste această valoare.

6) În cazul corelației $\eta_N (P_b = P_{bmed}) = f(D_b, T_b)$ exprimată analitic prin relația (6.3) și grafic în fig.6.17, stabilește printr-o funcție de gradul II dependența dintre gradul de eliminare a azotului (parametru dependent), debitul argonului folosit la barbotare și durata acesteia (parametri independenți), are pentru η_N la punctul staționar, respectiv șea valoarea de 38,2685%, situată în reprezentarea grafică din figura menționată mai sus în domeniul hașurat (A).

7) La fel ca și în prezentările anterioare și în cazul corelației $\eta_H (D_b = D_{bmed}) = f(T_b, P_b)$ exprimată analitic prin relația (6.4) și grafic în fig. 6.18., stabilește printr-o funcție de gradul II dependența dintre gradul de eliminare a azotului (parametru dependent), presiunea argonului folosit la barbotare și durata acesteia (parametri independenți), are pentru η_N la punctul staționar, respectiv maxim valoarea de 39,3412 situată în reprezentarea grafică din figura menționată mai sus în domeniul hașurat (A).

8) Situația pentru randamentul de eliminare a azotului în domeniile hașurate este realizabilă prin menținerea parametrilor independenți în limitele tehnologice de variație.

9) Influența cumulată a parametrilor barbotării conduce la valori mai mari pentru randamentul de eliminare a azotului cu 0,5 -3,0 mai mari.

6.3. Concluzii

Din cercetările efectuate, privind randamentul de eliminare a azotului din baia de oțel, și a analizei acestora, rezultă o serie de concluzii și anume:

1) Parametrii barbotării, durată, presiunea și debitul de argon au o influență semnificativă asupra randamentului de eliminare a azotului; prelucrarea datelor în programul EXCEL, a condus la obținerea unor corelații (funcții polinomiale de gradul II, cu punct de maxim), pe baza cărora se pot determina intervale de variație pentru parametrii barbotării, astfel încât valorile pentru randamentul de eliminare a azotului să fie cât mai aproape de valorile maxime ($\eta_{N \max} = 34,98\%$, pentru $\eta_N = f(D_b)$; $\eta_{N \max} = 34,99\%$, pentru $\eta_N = f(T_b)$; $\eta_{N \max} = 37,62\%$, pentru $\eta_N = f(P_b)$).

2) Prin prelucrarea în programul Matlab a acelorași date referitoare la parametrii barbotării (D_b , T_b , P_b) care au fost prelucrate în programul Excel; prezentarea grafică a corelațiilor duble care rezultă din corelația triplă, prezintă punct de maxim și permite alegerea subdomeniilor de variație pentru parametrii procesării pentru a obține valori pentru randamentul de eliminare a azotului cât mai apropiate de valoarea maximă; valoarea coeficientului de corelație $R = 0,8952$ și a abaterii de la suprafața de regresie: $S = 3,7127\%$, confirmă valabilitatea acestei corelații; efectul influenței combinate a parametrilor barbotării asupra randamentului de eliminare a azotului, a condus la obținerea unor valori mai mari pentru acest parametru ($\eta_N = 37,6433\%$ - corelația triplă; $\eta_N = 38,4517\%$ - corelația dublă pentru $T = T_{med}$; $\eta_N = 38,2685\%$ - corelația dublă pentru $P = P_{med}$; $\eta_N = 39,3412\%$ - corelația dublă pentru $D = D_{med}$) în comparație cu cele obținute la corelațiile simple.

3) Din punct de vedere a temperaturii oțelului, pe durata procesării în instalația LF, creșterea acesteia determină creșterea valorii pentru randamentul de eliminare a azotului spre valoarea maximă; o singură corelație prezintă punct de maxim (pentru $T_2=1648,18$; $R_N = 34,87\%$);) situat la limita superioară a domeniului de variație a temperaturii, alte două corelații prezintă punct de minim (T_3 și T_4), situat în exteriorul domeniului de variație a temperaturii, sub limita inferioară a domeniului și o corelație este de gradul I).

4) Zgura sintetică utilizată pentru desulfurarea și dezoxidarea oțelului are influență pozitivă asupra procesului de eliminare a azotului, dar având în vedere valorile pentru coeficienții de corelație (prelucrarea datelor în programul EXCEL), influența este mult mai puțin semnificativă; de menționat că procesul de eliminare a azotului, la fel ca și a hidrogenului, a fost studiat pe durata tratamentului în L.F., atunci când s-a urmărit ca zgura să aibă caracteristici care să conducă la o desulfurare și dezoxidare avansată.

5) Conținutul de azot din baia de oțel, respectiv procesul de eliminare a acestuia din baia metalică, este influențat și de elementele din baia metalică, de exemplu, siliciul și manganul favorizează procesul de dizolvare în baie, iar în cazul oxigenului creșterea activității acestuia, conduce la scăderea conținutului de azot din baie.

6) Din cercetările efectuate, a rezultat că randamentul de eliminarea azotului, poate fi controlat prin parametrii procesului de barbotare a oțelului în instalația L.F. (durată, temperatura oțelului presiune și debit argon).

7. VERIFICAREA INDUSTRIALĂ A REZULTATELOR CERCETĂRII

În urma cercetărilor, experimentărilor efectate la nivel industrial și a prelucrărilor matematice în programele EXCEL și MATLAB a datelor obținute (o parte direct prin intermediul aparatelor de măsură și control, iar o altă parte prin determinări de laborator), au rezultat o serie de corelații simple și multiple privind procesul de eliminare a gazelor (hidrogen și azot) din oțel. Pe baza valorilor coeficienților de corelație, a abaterilor de la ecuațiile de corelație, a reprezentărilor grafice și a analizelor tehnologice, am considerat că rezultatele corespund realității din practica curentă a elaborării și turnării oțelului. Ca urmare rezultatele obținute au fost verificate la nivel industrial (pe același flux de elaborare-turnare pe care s-au efectuat cercetările), urmând a fi implementate pe fluxul industrial de producție. Verificările industriale au fost realizate pe un lot de trei șarje, urmărite de la încărcătură până la terminarea turnării.

Încărcătura metalică a fost alcătuită din câte trei bene fiecare șarjă, structura acesteia fiind prezentată în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1. Structura încărcăturii metalice.

Nr.șarjă	Fier vechi ușor [t.]	Fier vechi greu [t.]	Rebut țeavă [t.]	E.6 (baloți tablă) [t.]	Greutate totală șarjă [t.]
1.	20,2	40,8	23,0	42,4	126,4
2.	18,1	37,4	31,2	38,1	124,8
3.	22,3	41,4	22,7	39,2	125,6

Materialele utilizate pentru formarea zgurii în agregatul de elaborare, atât din punct de vedere calitativ cât și cantitativ, precum și consumul de oxigen sunt prezentate în tabelul 7.2.

Tabelul 7.2. Materiale pentru formarea zgurii.

Nr.șarjă	Var bulgări [kg.]	Var dolomitic [kg.]	Grafit insuflat [kg.]	Oxigen insuflat [Nm ³ .]
1.	3824	1427	873	2742
2.	4162	1573	1024	3245
3.	3952	1498	907	2967

Menționez că atât varul bulgări cât și varul dolomitic au fost supuse procesului de calcinare în vederea eliminării umidității absorbite din aer, mai ales dacă oțelăria nu dispune de fabrică de var proprie.

La terminarea topirii s-au prelevat probe de oțel și de zgură în vederea determinării compoziției chimice și s-a măsurat temperatura băii metalice.

Compoziția chimică a zgurii la terminarea topirii se prezintă în tabelul 7.3.

Tabelul 7.3. Compoziția chimică a zgurii la terminarea topirii

Nr șarjă	S [%]	Al ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	Cr ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MgO [%]	MnO [%]	P ₂ O ₅ [%]	SiO ₂ [%]	FeO [%]	Bazicitate (CaO)/ (SiO ₂)
1	0,071	5,06	25,16	1,11	11,21	6,81	4,45	0,263	11,08	33,63	2,271
2	0,104	5,44	29,11	0,98	9,12	6,24	4,72	0,298	12,67	27,37	2,298
3	0,084	5,55	33,33	1,08	8,07	8,61	4,55	0,353	12,38	23,417	2,692

Compoziția chimică a oțelului la topire este prezentată în tabelul 7.4.

Tabelul 7.4. Compoziția chimică a oțelului la topire

Nr șarjă	C [%]	Mn [%]	Si [%]	S [%]	P [%] [%]	Cr [%]	Ni [%]	Cu [%]	Mo [%]	Al [%]	N [%]
1	0,1	0,09	0,01	0,008	0,008	0,11	0,08	0,2	0,05	0,774	0,0120
2	0,06	0,08	0	0,04	0,006	0,07	0,09	0,16	0,05	0,317	0,0098
3	0,06	0,07	0	0,045	0,006	0,08	0,06	0,14	0,08	0,273	0,0084

Temperatura oțelului la topire și evacuare, precum și durata evacuării se prezintă în tabelul 7.5.

Tabelul 7.5. Temperatura oțelului și durata evacuării

Număr șarjă	Temperatura oțelului [°C]		Durata evacuare [min]
	topire	evacuare	
1	1538	1647	4
2	1542	1639	5
3	1547	1642	5

În timpul evacuării în oala de turnare au fost adăugate materiale pentru dezoxidare și corecția compoziției chimice a oțelului, precum și pentru formarea zgurii în oala de turnare, conform tabelului 7.6. Începutul adaosului de materiale s-a efectuat când oala de turnare a fost umplută în proporție de 20 - 25%, ordinea acestora fiind FeSi, Cocs, SiMn, FeMn, var, procesul de adaos desfășurându-se într-un flux continuu de la startul adaosului la final.

Tabelul 7.6. Adaosurile efectuate în oala de turnare în timpul evacuării.

Număr șarjă	Var [Kg]	FeMn [Kg]	SiMn [Kg]	FeSi [Kg]	Cocs [Kg]
1	800	290	494	297	89
2	800	298	505	299	91
3	700	222	488	290	91

La finalul evacuării și adaosului de materiale, oala de turnare este transportată cu ajutorul macaralei de 175 t la instalația de tratament secundar de tip L.F., unde are loc barbotarea oțelului cu argon, adaosuri de materiale pentru formarea zgurii sintetice pentru rafinarea oțelului, precum și reglarea temperaturii băii metalice. Valorile obținute pentru parametri urmăriți se prezintă în tabelul 7.7.

Tabelul 7.7. Parametrii procesării oțelului în oală (L.F.)

Număr șarjă	Timp tratament L.F. [min]	Timp menținere oțel în oală [min]	Debit Argon [l/min]	Presiune Argon [bar]
1	93	139	586	4,7
2	89	141	550	4,2
3	56	96	570	4,8

După aproximativ un minut de la inițierea procesului de barbotare cu argon, concomitent cu acesta se începe procesul de încălzirea și alierea a oțelului. Evoluția temperaturii oțelului pe parcursul tratamentului secundar este prezentată în tabelul 7.8.

Tabelul 7.8. Parametrii procesării oțelului în oală (L.F.)

Număr șarjă	Temperatura în oala de turnare [°C]	Observații
1	a)1564; b)1632; c)1627; d) 1618;	a) început de tratament; b) după 20min.; c) după 40min.; d) final de tratament
2	a)1547; b)1629; c)1631; d) 1604;	a) început de tratament; b) după 20min.; c) după 40min.; d) final de tratament
3	a)1558; b)1641; c)1633; d) 1611;	a) început de tratament; b) după 20min.; c) după 40min.; d) final de tratament.

În instalația de tratament secundar se formează o nouă zgură, ce are ca principal rol realizarea desulfurării, dar totodată trebuie să aibă caracteristici optime (vâscozitate, bazicitate) pentru intensificarea proceselor de degazare și decantare a incluziunilor.

Cantitățile de materiale adăugate oțelului în instalația de tratament secundar de tip L.F. sunt prezentate în tabelul 7.9.

Tabelul 7.9. Adaosurile de materiale în oală (L.F.)

Număr șarjă	Var [Kg]	Bauxita [Kg]	FeMn [Kg]	SiMn [Kg]	FeSi [Kg]	Al [Kg]	SiCa [Kg]
1	1500	900	60	60	160	50	85
2	1500	900	50	0	50	55	85
3	1500	900	100	150	60	50	85

Începutul adaosului de materiale s-a efectuat după un minut de la inițierea procesului de barbotare, primul material fiind bauxita, după aproximativ 5 minute se adaugă din 5 în 5 minute 3 porții a câte 500 kg var și 200 kg bauxită iar după aproximativ 10 minute de la finalizarea formării zgurii se adaugă într-o singură porție cantitatea de feroaliaje necesare corecției compoziției chimice a oțelului în funcție de marca ce se urmărește a fi realizată. Cu aproximativ 15 minute înainte de a se trimite oala cu oțel la instalația T.C. se începe imersia firului de aluminiu, după imersarea acestuia se respectă o pauză de 6-8 minute cu barbotare foarte redusă apoi se trece la imersarea firului de silico-calcium.

La finalul tratamentului secundar oțelul are următoarea compoziție:

Tabelul 7.10. Compoziția chimică a oțelului la finalul tratamentului în oală (L.F.)

Număr șarjă	C [%]	Mn [%]	Si [%]	S [%]	P [%]	Cr [%]	Ni [%]	Cu [%]	Mo [%]	Al [%]	N [%]
1	0,14	0,72	0,27	0,007	0,013	0,10	0,09	0,19	0,05	0,34	0,0075
2	0,15	0,71	0,27	0,003	0,012	0,08	0,10	0,16	0,05	0,31	0,0068
3	0,14	0,74	0,28	0,005	0,015	0,13	0,08	0,17	0,04	0,33	0,0072

Principalii constituenți ai zgurii, nou formate, sunt prezentați în tabelul 7.11.

Tabelul 7.11. Compoziția chimică a zgurii la finalul tratamentului în oală (L.F.)

Nr șarjă	S [%]	Al ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MgO [%]	MnO [%]	P ₂ O ₅ [%]	SiO ₂ [%]	FeO [%]	(CaO)/ (SiO ₂)
1	1,008	15,82	52,07	0,326	8,20	0,001	0,034	14,36	0,0032	3,626
2	0,800	12,25	53,03	0,752	9,12	0,001	0,026	13,26	0,0028	3,999
3	0,878	18,71	50,74	0,437	7,82	0,001	0,024	13,40	0,0034	3,786

Pentru a se evidenția evoluția și eficiența proceselor de degazare ce au loc pe parcursul tratamentului secundar conținutul de gaze măsurat și analizat, pentru cele trei șarje, se poate vizualiza tabelul 7.12.

Tabelul 7.12. Evoluția conținutului de gaze în oțel

Număr șarjă	H ₂ topire [ppm]	H ₂ inițial L.F. [ppm]	H ₂ final L.F. [ppm]	η _H . [%]	N ₂ topire [ppm]	N ₂ inițial L.F. [ppm]	N ₂ final L.F. [ppm]	η _N . [%]
1	9,2	10,3	6,2	39,80	0,0120	0,0126	0,0095	24,60
2	8,6	9,8	5,4	44,89	0,0098	0,0107	0,0072	32,27
3	8,1	9,5	5,3	44,21	0,0104	0,0119	0,0081	31,93

În totalitate cele trei șarje au fost turnate pe o instalație de turnare, prevăzută cu cinci fire de diametru 270 (mm), în zile și secvențe distincte.

Evoluția temperaturilor pe parcursul turnării este prezentată tabelul 7.13.

Tabelul 7.13. Evoluția temperaturii oțelului din distribuitor pe durata turnării continue

Număr șarjă	Temperatura distribuitor [°C]	Observații
1	a)1583; b)1562; c)1547	a) start turnare; b) după 22 min.; c) după 38 min.
2	a)1571; b)1558; c)1539	a) start turnare; b) după 21 min.; c) după 42 min.
3	a)1584; b)1548; c)1531	a) start turnare; b) după 23 min.; c) după 44 min.

Cele trei șarje au fost turnate în secvențe diferite de turnare, șarjele studiate fiind de fiecare dată a doua șarjă în secvență, scoaterea de metal pentru fiecare șarjă în parte fiind următoarea: șarja 1 - 99,4%, șarja 2 - 99,7 %, șarja 3 - 99,9%.

În concluzie consider că rezultatele obținute în cadrul verificărilor industriale confirmă valabilitatea cercetărilor efectuate în cadrul prezentei lucrări.

8. CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI CONCLUZII GENERALE

8.1. Importanța și oportunitatea temei

Importanța și oportunitatea soluționării unei teme de cercetare cu subiectul prezentei teze de doctorat este justificată în principal prin:

- Competiția acerbă existentă pe piața mondială între producătorii de oțel și cerințele tot mai severe ale clienților obligă la obținerea unor oțeluri cu caracteristici fizico-mecanice superioare, în condiții economice avantajoase, ceea ce implică utilizarea unor tehnologii cât mai ieftine și eficiente de elaborare și rafinare a oțelurilor, așa cum este și cea de tratare secundară a oțelurilor în instalații de tratament secundar fără utilizarea vidului;

- În prezent, optica potrivit căreia prioritate trebuie acordată creșterii economice, a fost înlocuită cu conceptul de dezvoltare durabilă, care cuprinde necesitatea integrării obiectivelor economice cu cele ecologice și de protecția mediului.

Lansarea în cercetare a unei astfel de teme este susținută în special prin:

- Necesitatea factorilor de decizie ca aceștia să aibă la dispoziție studii și cercetări, dobândite prin diverse metodologii (inclusiv modelare matematică) de cercetare avansată. În aceste condiții devin deosebit de importante posibilitățile de predicție a proceselor prin modelare experimentală, în vederea conducerii optimale a acestora.

Importanța cunoașterii în detaliu a fenomenelor și proceselor care au loc la degazarea oțelurilor prin injecția gazelor inerte, precum și a interacțiunii și intercondiționării complexe între acestea, în condițiile echipării oțelăriilor electrice cu agregate ultraperformante și de dezvoltare a „Metalurgiei în oală”

8.2. Aspecte de noutate și contribuții personale

Scopul prezentei teze de doctorat a fost acela de a răspunde la cât mai multe întrebări legate de problematica obținerii, prin asigurarea unor condiții optime de elaborare și tratament secundar, a unor oțeluri cu conținuturi scăzute de gaze remanente și impurități, în condiții economice cât mai avantajoase.

Obiectul cercetărilor efectuate în prezenta teză de doctorat îl constituie unul dintre procedeele relativ ieftine de rafinare a oțelului și anume *tratamentul secundar optimizat al acestuia, fără utilizarea vidului*, procedeu ce poate fi utilizat pentru o gamă largă de oțeluri, atât pentru cele predeoxidate cu siliciu și mangan, cât și pentru cele ce impun o puritate avansată, dezoxidate cu aluminiu, procedeu ce are ca efecte o degazare și decantare optimă a incluziunilor din oțeluri.

Pe parcursul realizării temei propuse, s-au efectuat studii și cercetări experimentale la nivel industrial și prelucrări matematice privind parametrii tehnologici specifici proceselor de rafinare a oțelurilor cu gaze inerte (sistemul de injecție, debitul și presiunea gazului, durata procesului), precum și de tratare cu zguri sintetice (compoziție chimică, adaos specific, temperatură de topire, vâscozitate) și cei referitori la reducerea conținutului de gaze în oțel, pentru a stabili

modalitățile de influențare a acestora, în vederea obținerii unor oțeluri cu conținut scăzut de gaze, în condiții de reproductibilitate și eficiență tehnico-economică.

În cadrul temei de cercetare principalele direcții urmărite au fost analiza fluxului de elaborare în cuptoare de tip E.B.T., tratarea oțelului lichid în instalații L.F. și turnarea pe instalații de turnare continuă în vederea obținerii unor mărci de oțel cu conținuturi scăzute de hidrogen și azot în baia metalică, fără a folosi instalații de vidare.

Teza de doctorat a urmărit două direcții de cercetare:

1) *Posibilitatea de control cât mai precis al procesului de elaborare și tratare secundară prin barbotare cu gaze inerte (argon) al oțelurilor, în vederea minimizării conținuturilor finale de azot și hidrogen ale acestora.* În acest sens, am urmărit stabilirea factorilor cu influență semnificativă asupra tratării secundare a oțelurilor, prin injecție cu gaze inerte și prelucrarea lor într-un model matematic, care să permită controlul procesului de tratament.

2) *Obținerea unor parametri care să corespundă din punct de vedere al mărimilor fizice utilizării lor la reducerea conținutului de gaze din oțeluri.* În acest sens, am obținut și verificat în utilizarea industrială parametri optimizați, tehnologii moderne și metode de lucru practice aplicabile în vederea obținerii unor oțeluri cu conținut scăzut de gaze.

Cu toate că metoda de tratare prin barbotare este demult cunoscută și utilizată la elaborarea oțelurilor, literatura de specialitate nu cuprinde date aprofundate în acest domeniu, date care să permită stabilirea condițiilor optime de desfășurare a acestui proces. Explicația acestui fapt stă, probabil, pe de o parte în efectul cert pe care îl are această metodă de tratament, indiferent de condițiile practice de utilizare se asigură eliminarea hidrogenului și a azotului, dar la valori scăzute ale randamentelor, iar pe de altă parte în costurile scăzute ale acestui procedeu, ceea ce nu a impus necesitatea de studiere aprofundată a procedurii.

Din aceste motive, consider că prezenta teza de doctorat aduce o importantă contribuție, atât teoretică, cât și practică, în domeniul rafinării oțelurilor prin procedee aplicabile pe o scară cât mai largă și cu costuri cât mai scăzute, în condiții ce asigură realizarea unor oțeluri de înaltă calitate destinate fabricării țevilor trase la cald.

Din punct de vedere al **contribuțiilor personale**, pot fi evidențiate următoarele:

1) Pe baza analizei literaturii de specialitate și a constatărilor tehnologice din practica curentă, în mod deosebit în carul oțelărilor electrice, am realizat în sinteză un studiu privind proveniența gazelor în oțel, procesele, comportarea acestora în baia de oțel, posibilitățile de îndepărtare, metodele de cercetare și nu în ultimul rând efectul negativ al acestora asupra calității oțelului.

2) Analiza amănunțită a fluxului tehnologic de elaborare a oțelului în cuptor electric cu arc tip E.B.T. și în instalații de tip oală – cuptor (L.F.) și turnat continuu (T.C.), cu specificarea surselor de hidrogen și azot pentru baia metalică și măsurile care trebuie luate pentru evitarea acestora.

3) Determinarea dependenței dintre defectele superficiale a semifabricatelor turnate continuu și conținutul de hidrogen pe de o parte, iar pe de altă parte corespondența dintre compoziția oxizilor din zona cu defecte superficială și prafurile utilizate la turnarea continuă.

4) Stabilirea corelației între conținutul de hidrogen și scoaterea de semifabricat turnat continuu.

5) Stabilirea prin utilizarea programului de calcul EXCEL a unor ecuații de corelație simple (reprezentative din punct de vedere a coeficienților de corelație) între:

- parametrii principali ai tratamentului în instalația L.F. (temperatură, durata barbotării, debitul și presiunea argonului) și gradul de eliminare a hidrogenului și respectiv a azotului;

- parametrii zgurii sintetice cu caracter desulfurant și dezoxidant, exprimați prin diferiți indici de bazicitate și gradul de eliminare a hidrogenului și respectiv a azotului.

6) Reprezentarea sub formă analitică și grafică a ecuațiilor de corelație (funcții polinomiale de gradul II) și determinarea limitelor de variație pentru parametri independenți, în vederea obținerii pentru randamentul de eliminare a hidrogenului, respectiv a azotului valori cât mai apropiate de cele maxime rezultate din corelații.

7) Determinarea și prezentarea sub formă analitică și grafică a ecuațiilor care delimitează domeniile de variație a randamentului de eliminare a hidrogenului, și respectiv a azotului, la partea superioară și cea inferioară.

8) Stabilirea prin utilizarea programului de calcul MATLAB, pentru determinarea sub formă analitică și grafică a corelațiilor multiple (duble și triple) între gradul de eliminare a hidrogenului și azotului și parametrii procesării oțelului în instalația de tip L.F., în funcție de principalii parametri ai procesării (durata procesului, debitul și presiunea argonului folosit la barbotare) pe de o parte, iar pe de altă parte în funcție și de caracteristicile zgurei sintetice (cu caracter desulfurant și dezoxidant).

9) Stabilirea posibilităților de alegerea a valorilor pentru parametrii independenți, în vederea obținerii unor anumite valori dorite pentru randamentul de eliminare a hidrogenului respectiv a azotului.

10) Verificarea industrială pe același flux tehnologic pe care s-au efectuat experimentările, a rezultatelor acestora, ceea ce prin rezultatele obținute confirmă valabilitatea cercetărilor efectuate.

a) Cantitativ, aportul propriu este ilustrat de:

- dintr-un total de 211 pagini (162 în cuprins și 49 în anexe), circa 87% reprezintă text original;
- materialul grafic, de prelucrare matematică și tabelară este structurat astfel:

Figuri		Tabele		Relații	
Din literatură	Proprii	Din literatură	Proprii	Din literatură	Proprii
31	62	4	14	127	34

b) Din punct de vedere științific:

- Studiul teoretic de actualitate, bazat pe o bogată literatură de specialitate, în domeniul rafinării oțelurilor și, în special al tratării acestuia în instalații de tip L.F. (fără utilizarea vidului), studiu care a permis formularea direcțiilor de cercetare urmărite în prezenta lucrare.
- Stabilirea unei metodologii de cercetare care să permită o succesiune clară și logică a aspectelor cercetate, precum și o evidențiere a corelațiilor

- existente între acestea și care să conducă la perspectiva aplicării la scară industrială a rezultatelor obținute.

c) Diseminarea rezultatelor și a cunoștințelor dobândite s-a făcut prin publicații originale în legătură cu titlul tezei, prezentate în bibliografia lucrării, într-un număr de șapte articole, dintre care unul publicat în revistă cotate **I.S.I.**, două în volume ale unor manifestări științifice internaționale din străinătate și două în volumele unor manifestări științifice internaționale din țară, cotate **B.D.I.**, alte două la workshopurile organizate în cadrul școlii doctorale. Este în curs de publicare la editura Politehnica din Timișoara o carte adresată studenților masteranzi și doctoranzi, respectiv specialiștilor din industria siderurgică cu titlul "Contribuții privind influența gazelor asupra calității produselor din oțel"

8.3. Concluzii finale

Din cercetarea efectuată atât pe baza studiului literaturii de specialitate și pe baza experimentărilor industriale, cât și în urma verificării industriale a rezultatelor obținute, rezultă următoarele concluzii:

1) Procesele dinamice și cele fizico-chimice care se desfășoară la injectarea gazelor inerte în oțelul lichid pentru realizarea proceselor de rafinare din punct de vedere a conținutului de gaze, se află într-o permanentă intercondiționare, analiza acestora putând fi realizată prin metode directe sau indirecte, literatura de specialitate neprecizând care din metode ar fi de preferat.

2) În cadrul metodelor de cercetare directă (metodă aplicată în cadrul cercetării efectuate și prezentată în această lucrare) este evidențiată interacțiunea complexă între topitură metalică, zgură, căptușeală refractară pe de-o parte și bulele de gaz pe de altă parte, cu efecte benefice asupra creșterii purității oțelului în gaze și incluziuni nemetalice.

3) Conținutul de gaze în oțelul lichid, variabil pe parcursul diferitelor etape de elaborare - turnare - solidificare este rezultatul a doua procese de sens contrar: îndepărtarea hidrogenului și azotului din baia lichidă ca rezultat al fierberii băii, respectiv barbotării și pătrunderea acestora din atmosfera cuptorului, prin zgură și dizolvarea lor, respectiv absorbția din atmosferă, când din diferite motive pe suprafața băii nu există zgură, precum și la turnare dacă jetul nu este protejat.

4) Procesele hidrodinamice care au loc la injectarea gazelor inerte au fost studiate în diverse variante tehnologice:

- injectarea centrică sau excentrică a gazului printr-o lance introdusă în baia metalică pe la partea superioară a oalei de turnare;

- injectarea centrică sau excentrică prin dop poros sau ajutaje pe la partea inferioară a oalei;

- injectarea combinată, centrică și excentrică pe la partea inferioară a oalei de turnare.

5) Comparând diferitele variante de injectare a gazelor se pot trage următoarele concluzii:

- injectarea pe la partea inferioară a oalei de turnare este mai eficientă decât cea pe la partea superioară, întrucât nivelul energetic din baie este mai mare, rezultând viteze de recirculare superioare;

- distribuția vitezelor în fluid este mai omogenă în sensul: injectare centrică → injectare excentrică → injectare combinată centrică și excentrică.

6) Pe parcursul anilor cu toate că problema rafinării, inclusiv a conținutului de gaze a fost mereu analizată, sunt încă aspecte care mai necesită cercetări, determinate și de procedeele și tehnologiile noi de elaborare a oțelului, dintre care

ies în evidență procedeul de elaborare a oțelului în cuptorul cu arc electric de mare putere și procesarea oțelului lichid în afara agregatului de elaborare.

7) În literatura de specialitate sunt bine precizate sistemele binare și respectiv ternare pentru zgurile sintetice reducătoare, și dispunând în prezent de tehnica modernă de analiză chimică se pot stabili corelații între caracteristicile zgurii, parametrii barbotării, considerați ca parametri independenți și randamentul de eliminare a hidrogenului și azotului din oțelul lichid, considerați ca parametri dependenți.

8) Experimentările industriale s-au efectuat la oțelăria electrică (O.E.2) a ArcelorMittal Hunedoara, care este echipată cu un cuptor cu arc electric performant tip E.B.T., de capacitate 100t/șarjă, respectiv 550 000 t/an și prevăzut cu o instalație de desprăfuire a gazelor arse cu **dog house**, concentrația de pulberi realizată la emisie având concentrații scăzute de sub 20 mg/m³.

9) Procesul de elaborare este controlat cu ajutorul a 4 calculatoare de proces, durata elaborării în cuptor este în medie de 75 min și oțelul lichid este procesat în continuare în instalația L.F., procedeu care valorifică potențialul efect al rafinării oțelului prin încălzirea cu arc electric la presiune atmosferică (reglarea temperaturii) și amestecării sub influența injectării gazelor inerte (degazare și omogenizare termică și chimică a băii metalice).

10) Pentru șarjele urmărite în cadrul experimentărilor industriale, s-au obținut următoarele consumuri medii pe șarjă: 3500 kg var, 1000 kg var dolomitic (sau magnezită granulată), 21kg/t cocs pentru spumarea zgurii, 40Nm³/t oxigen, energie electrică=500 kwh/t, și încărcătură metalică 1,12 t.fv./t.oțel lichid.

11) Pentru eficientizarea procesului de elaborare și pentru creșterea gradului de siguranță în exploatare a cuptoarelor de tip E.B.T, s-au introdus în exploatare ca și tehnologii complementare următoarele dispozitive: manipulatorul CATFIS, injectorul CARBONJET Mk.III și duza supersonică „DE LAVAL”.

12) Pe probe studiate la Centrul de cercetare ArcelorMittal, Esch-sur-Alzette Luxembourg s-au constatat defecte cauzate de hidrogen de tipul fisurilor superficiale stelare și găurilor; fisurile superficiale stelare formate de hidrogenul în exces au adâncimi de 0,4mm în secțiune transversală și 0,3mm în secțiune longitudinală, și este semnalată în interiorul acestora prezența FeO-SiO₂; găurile sunt provocate de valori mari ale hidrogenului pe produsul finit (H₂ =8,4-8,7 ppm), cu adâncimi de 3,2 -5,9 mm, baza tuturor găurilor este acoperită de un strat de țundăr.

13) Parametrii barbotării, durata, presiunea și debitul de argon, precum și temperatura oțelului pe durata tratamentului au o influență puternică asupra randamentului de eliminare a hidrogenului, fapt confirmat de rezultatele obținute la prelucrarea datelor în programul EXCEL (corelații exprimate atât analitic, cât și grafic sub forma unor funcții de gradul II, cu punct extrem punct de maxim); pentru coeficienții de corelație valori de peste 0,95 și pentru randamentul de eliminare a hidrogenului de peste 50%.

14) Prelucrarea aceluiași date ca în programul EXCEL (date referitoare la durata barbotării, presiunea și debitul argonului, și respectiv randamentul de eliminare a hidrogenului) și în programul Matlab a permis obținerea între aceleași parametri a unor ecuații de corelație dubla de gradul I, II, III și IV, precum și a unei corelații triple. Pentru ecuațiile de corelație dublă de gradul II, III și IV, precum și pentru corelația triplă valorile pentru coeficienții de corelație de peste 0,95 și pentru randamentul de eliminare a hidrogenului de peste 55%, precum și valorile relativ scăzute pentru abaterile de la suprafețele de regresie confirmă valabilitatea ecuațiilor de corelație. În cazul corelațiilor duble de gradul I, valorile pentru coeficienții de corelație sunt cuprinse în limitele 0,30 – 0,40, mult mai scăzute decât

la celelalte, astfel încât este indicat ca procesul de degazare să fie analizat după celelalte corelații. De remarcat faptul că pentru coeficienții de corelație multiplă valorile pentru coeficienții de corelație și pentru randamentul de eliminare a hidrogenului sunt mai mari în comparație cu corelațiile simple, fapt generat de influența combinată (în sens pozitiv) asupra randamentului de eliminare a hidrogenului.

15) Procesul de eliminare a hidrogenului și respectiv a azotului din baia de oțel pe durata tratării oțelului în instalația L.F., a fost studiat utilizând în oală zgură sintetică cu caracter desulfurant și dezoxidant. Corelațiile privind influența calității zgurii (exprimată prin diferiți indici de bazicitate) asupra randamentului de eliminare a hidrogenului, s-au obținut tot prin prelucrarea datelor în cele două programe de calcul EXCEL și MATLAB. Ecuațiile de corelație simplă și multiplă sunt reprezentative pentru procesul studiat, fapt confirmat de valorile pentru coeficienții de corelație și de rezultatele obținute la verificările industriale a cercetărilor efectuate.

16) Procesul de eliminare a azotului din baia de oțel pe durata tratamentului în instalația de tip L.F., are loc concomitent cu cel de eliminare a hidrogenului, motiv pentru care s-au luat în studiu aceiași parametri independenți (evident aceleași șarje), datele fiind și în acest caz prelucrate în cele două programe de calcul EXCEL și MATLAB. În privința influenței principalilor parametri ai barbotării cu argon asupra randamentului de eliminare a azotului, atât ecuațiile corelație simple cât și multiple sunt reprezentative din punct de vedere a valorilor coeficienților de corelație și a randamentului de eliminare a azotului. Referitor la influența zgurii reducătoare asupra procesului de îndepărtării azotului din baia metalică, influența este mai puțin semnificativă decât asupra hidrogenului.

17) Valabilitatea cercetărilor efectuate este confirmată de rezultatele obținute la verificările industriale.

> ANEXE <

ANEXA NR.1.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ZGURILOR FORMATE ÎN L.F. PENTRU ȘARJELE
ANALIZATE

Nr sarja	Marca otel	S	Al2O3	CaO	Fe2O3	MgO	MnO	P2O5	SiO2	FeO	Basicity (CaO/SiO ₂)
1	OLT 35	0,071	5,06	25,16	44,84	6,81	4,45	0,263	11,08	40,348	2,271
2	OLT 35	0,104	5,44	29,11	36,49	6,24	4,72	0,298	12,67	32,834	2,298
3	OLT 35	0,084	5,55	33,33	31,47	8,61	4,55	0,353	12,38	28,317	2,692
4	OLT 35	0,072	5,66	30,89	32,03	7,38	4,95	0,377	12,69	28,821	2,434
5	OLT 35	0,094	6,48	31,79	32,55	6,21	5,37	0,402	14,33	29,289	2,218
6	OLT 35	0,079	6,87	28,26	31,99	5,98	5,38	0,345	20,51	28,785	1,378
7	OLT 35	0,067	7,28	30,63	24,41	6,91	5,47	0,348	21,31	21,964	1,437
8	OLT 35	0,025	4,37	22,84	47,56	7,49	4,08	0,321	9,68	42,795	2,360
9	OLT 35	0,040	5,16	24,14	44,17	7,51	3,81	0,296	12,41	39,745	1,945
10	OLT 35	0,027	4,68	24,04	39,45	10,03	4,54	0,359	11,56	35,498	2,080
11	OLT 35	0,074	7,25	25,36	38,42	8,13	4,17	0,338	14,41	34,571	1,760
12	OLT 35	0,043	4,63	20,79	52,99	6,90	3,49	0,282	8,74	47,681	2,379
13	OLT 35	0,085	6,07	25,81	39,95	7,25	4,47	0,363	14,82	35,947	1,742
14	OLT 35	0,090	3,64	25,32	43,31	6,99	4,81	0,352	14,98	38,971	1,690
15	OLT 35	0,177	6,20	26,80	40,64	5,86	5,04	0,347	14,36	36,568	1,866
16	OLT 35	0,066	6,35	29,01	27,19	10,00	5,41	0,224	13,28	24,466	2,184
17	OLT 35	0,060	5,74	24,64	41,55	9,41	4,33	0,373	11,91	37,387	2,069
18	OLT 35	0,169	5,72	33,13	30,69	7,03	5,16	0,387	14,17	27,615	2,338
19	OLT 35	0,136	6,95	37,13	22,93	6,84	4,73	0,474	18,92	20,633	1,962
20	OLT 35	0,130	5,46	34,27	34,13	4,85	5,73	0,363	11,99	30,711	2,858
21	OLT 35	0,174	5,39	38,26	29,47	4,91	5,67	0,383	11,40	26,517	3,356
22	OLT 35	0,161	5,92	44,03	23,22	4,69	4,37	0,431	12,85	20,894	3,426
23	OLT 35	0,149	5,91	41,78	26,52	4,46	4,72	0,469	13,71	23,863	3,047
24	OLT 35	0,185	5,33	35,50	26,44	8,20	4,35	0,452	12,35	23,791	2,874
25	OLT 35	0,195	5,87	38,05	25,49	7,22	4,46	0,480	13,34	22,936	2,852
26	OLT 35	0,131	5,24	32,45	39,93	4,51	3,76	0,343	11,29	35,929	2,874
27	OLT 35	0,107	6,65	34,42	18,57	9,17	5,59	0,466	15,46	16,710	2,226
28	OLT 35	0,288	6,04	39,81	27,26	6,11	5,17	0,428	11,99	24,529	3,320
29	OLT 35	0,164	6,27	45,36	15,00	6,42	4,08	0,321	11,89	13,497	3,815
30	OLT 35	0,103	6,36	34,43	25,13	5,46	5,11	0,345	13,51	22,612	2,548
31	OLT 35	0,236	7,02	38,59	22,44	7,27	5,83	0,435	14,90	20,192	2,590
32	OLT 35	0,222	6,96	40,54	27,45	4,77	6,24	0,415	11,22	24,700	3,613
33	OLT 35	0,297	6,46	45,33	21,15	4,78	5,07	0,458	12,88	19,031	3,519
34	OLT 35	0,217	6,49	46,58	18,94	4,18	5,07	0,442	13,71	17,042	3,398

35	OLT 35	0,253	7,04	41,12	20,38	3,89	4,80	0,385	16,90	18,338	2,433
36	OLT 35	0,148	6,16	38,19	26,78	5,22	4,77	0,439	11,84	24,097	3,226
37	OLT 35	0,292	6,54	44,99	15,16	6,80	4,72	0,400	14,19	13,641	3,171
38	OLT 35	0,245	6,94	39,73	13,99	8,68	5,30	0,346	20,18	12,588	1,969
39	OLT 35	0,212	6,95	41,39	19,04	8,25	4,57	0,393	17,11	17,132	2,419
40	OLT 35	0,154	6,14	33,14	30,27	5,07	5,06	0,367	11,45	27,237	2,894
41	OLT 35	0,239	6,61	44,35	18,41	4,66	5,08	0,384	14,09	16,566	3,148
42	OLT 35	0,234	6,20	42,42	24,19	5,44	5,26	0,416	12,74	21,766	3,330
43	OLT 35	0,283	6,64	38,67	18,56	6,54	6,25	0,418	16,54	16,701	2,338
44	OLT 35	0,200	6,73	36,89	22,01	6,00	6,15	0,454	17,18	19,805	2,147
45	OLT 35	0,126	6,33	36,24	25,34	7,23	5,10	0,413	14,54	22,801	2,492
46	OLT 35	0,144	6,48	36,91	21,78	8,16	5,69	0,430	15,50	19,598	2,381
47	OLT 35	0,305	6,82	40,88	17,04	7,71	5,30	0,401	14,01	15,333	2,918
48	OLT 35	0,167	6,66	35,81	23,52	6,36	5,32	0,414	15,64	21,164	2,290
49	OLT 35	0,133	6,34	36,57	26,44	6,39	5,68	0,420	14,56	23,791	2,512
50	OLT 35	0,152	6,95	36,24	22,12	7,96	6,08	0,437	16,04	19,904	2,259
51	OLT 35	0,173	6,42	30,44	40,25	5,81	4,82	0,356	10,93	36,217	2,785
52	OLT 35	0,132	6,57	34,88	21,78	6,71	4,19	0,495	19,14	19,598	1,822
53	OLT 35	0,136	5,94	34,49	25,11	7,42	4,36	0,459	19,06	22,594	1,810
54	OLT 35	0,139	5,10	36,94	32,05	6,24	4,49	0,437	13,04	28,839	2,833
55	OLT 35	0,139	7,03	30,48	25,01	8,45	4,80	0,235	20,64	22,504	1,477
56	OLT 35	0,105	6,30	31,47	31,42	6,64	4,65	0,336	15,41	28,272	2,042
57	OLT 35	0,086	5,51	30,42	35,98	7,18	5,02	0,337	13,54	32,375	2,247
58	OLT 35	0,119	6,18	35,81	25,15	7,18	5,04	0,403	14,17	22,630	2,527

ANEXA NR.2.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELULUI ȘI EVOLUȚIA CONȚINUTULUI DE AZOT
PE FIECARE PROBĂ PENTRU ȘARJELE STUDIATE

Numar sarja	Marca otel	Numar proba	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cu	Mo	Al	Ca	N
44361	OLT35MOD	5	0,14	0,72	0,27	0,007	0,013	0,09	0,19	0,05	0,023	0,0024	0,0092
44361	OLT35MOD	4	0,14	0,72	0,27	0,007	0,013	0,09	0,19	0,05	0,028	0,006	0,0078
44361	OLT35MOD	3	0,13	0,71	0,19	0,027	0,012	0,09	0,19	0,05	0,005	0,0005	0,0074
44361	OLT35MOD	2	0,13	0,46	0,21	0,078	0,012	0,09	0,19	0,05	0,714	0,0001	0,0072
44361	OLT35MOD	1	0,1	0,09	0,01	0,008	0,008	0,08	0,2	0,05	0,774	0,3411	0,012
44360	OLT35MOD	5	0,15	0,7	0,27	0,003	0,01	0,1	0,16	0,05	0,02	0,001	0,0094
44360	OLT35MOD	4	0,14	0,7	0,25	0,003	0,01	0,1	0,16	0,05	0,028	0,0035	0,0075
44360	OLT35MOD	3	0,14	0,61	0,16	0,015	0,011	0,1	0,16	0,05	0,005	0,0006	0,0081
44360	OLT35MOD	2	0,12	0,39	0,15	0,056	0,009	0,1	0,16	0,05	0,38	0,0001	0,0072
44360	OLT35MOD	1	0,06	0,08	0	0,04	0,006	0,09	0,16	0,05	0,317	0,0001	0,0068
44359	G52S	6	0,15	1,27	0,25	0,005	0,015	0,07	0,15	0,06	0,02	0,0017	0,0092
44359	G52S	5	0,15	1,26	0,22	0,005	0,015	0,07	0,15	0,06	0,026	0,0042	0,0078
44359	G52S	4	0,14	1,17	0,21	0,008	0,015	0,07	0,15	0,06	0,006	0,0019	0,0074
44359	G52S	3	0,14	1,08	0,2	0,032	0,015	0,07	0,15	0,07	0,686	0,0002	0,0072
44359	G52S	2	0,14	0,66	0,13	0,07	0,014	0,07	0,15	0,07	0,416	0,0002	0,012
44359	G52S	1	0,06	0,07	0	0,045	0,006	0,06	0,14	0,08	0,273	0,0003	0,007
44347	OLT35MOD	6	0,14	0,71	0,28	0,005	0,015	0,08	0,17	0,04	0,024	0,0026	0,0089
44347	OLT35MOD	5	0,15	0,71	0,28	0,006	0,017	0,08	0,17	0,04	0,025	0,0037	0,0085
44347	OLT35MOD	4	0,15	0,69	0,26	0,006	0,016	0,07	0,17	0,04	0,028	0,012	0,008
44347	OLT35MOD	3	0,12	0,69	0,21	0,007	0,016	0,07	0,17	0,04	0,007	0,0015	0,0096
44347	OLT35MOD	2	0,11	0,7	0,14	0,012	0,016	0,08	0,17	0,04	0,008	0,0003	0,0088
44347	OLT35MOD	1	0,09	0,4	0,1	0,05	0,016	0,07	0,17	0,04	0,671	0	0,0072
44346	OLT35MOD	6	0,15	0,71	0,28	0,006	0,017	0,08	0,17	0,04	0,025	0,0037	0,0085
44346	OLT35MOD	5	0,15	0,69	0,26	0,006	0,016	0,07	0,17	0,04	0,028	0,012	0,008
44346	OLT35MOD	4	0,12	0,69	0,21	0,007	0,016	0,07	0,17	0,04	0,007	0,0015	0,0085
44346	OLT35MOD	3	0,11	0,7	0,14	0,012	0,016	0,08	0,17	0,04	0,008	0,0003	0,008
44346	OLT35MOD	2	0,09	0,4	0,1	0,05	0,016	0,07	0,17	0,04	0,671	0	0,0072
44346	OLT35MOD	1	0,13	0,17	0	0,043	0,01	0,07	0,17	0,04	0,579	0,0002	0,0066
44345	OLT35MOD	6	0,14	0,75	0,27	0,005	0,013	0,07	0,18	0,04	0,029	0,0021	0,0095
44345	OLT35MOD	5	0,14	0,77	0,28	0,005	0,012	0,07	0,18	0,04	0,031	0,003	0,0097
44345	OLT35MOD	4	0,13	0,75	0,27	0,005	0,012	0,07	0,18	0,04	0,033	0,009	0,0072
44345	OLT35MOD	3	0,13	0,68	0,24	0,014	0,013	0,07	0,18	0,04	0,012	0,007	0,007
44345	OLT35MOD	2	0,1	0,49	0,17	0,06	0,015	0,07	0,18	0,04	0,667	0,0001	0,007
44345	OLT35MOD	1	0,32	0,17	0,02	0,045	0,013	0,06	0,17	0,05	0,15	0,0001	0,007

44344	OLT35MOD	6	0,14	0,75	0,27	0,005	0,013	0,07	0,18	0,04	0,029	0,0021	0,0095
44344	OLT35MOD	5	0,14	0,77	0,28	0,005	0,012	0,07	0,18	0,04	0,031	0,003	0,0097
44344	OLT35MOD	4	0,13	0,75	0,27	0,005	0,012	0,07	0,18	0,04	0,033	0,009	0,0072
44344	OLT35MOD	3	0,13	0,68	0,24	0,014	0,013	0,07	0,18	0,04	0,012	0,007	0,007
44344	OLT35MOD	2	0,1	0,49	0,17	0,06	0,015	0,07	0,18	0,04	0,667	0,0001	0,007
44344	OLT35MOD	1	0,32	0,17	0,02	0,045	0,013	0,06	0,17	0,05	0,15	0,0001	0,007
44343	OLT35MOD	5	0,13	0,75	0,25	0,005	0,011	0,07	0,16	0,03	0,025	0,004	0,0095
44343	OLT35MOD	4	0,14	0,76	0,24	0,006	0,012	0,07	0,16	0,03	0,033	0,0115	0,008
44343	OLT35MOD	3	0,13	0,75	0,2	0,011	0,01	0,07	0,16	0,03	0,009	0,0006	0,008
44343	OLT35MOD	2	0,13	0,7	0,2	0,052	0,008	0,07	0,16	0,03	0,63	0,0002	0,0083
44343	OLT35MOD	1	0,09	0,11	0	0,054	0,008	0,06	0,15	0,04	0,47	0,0002	0,007
44342	OLT35MOD	6	0,15	0,76	0,27	0,005	0,013	0,08	0,17	0,04	0,028	0,0018	0,009
44342	OLT35MOD	5	0,15	0,78	0,27	0,005	0,011	0,08	0,17	0,04	0,03	0,0025	0,0093
44342	OLT35MOD	4	0,14	0,76	0,25	0,004	0,011	0,08	0,17	0,04	0,037	0,0076	0,0073
44342	OLT35MOD	3	0,13	0,76	0,21	0,009	0,011	0,08	0,17	0,04	0,01	0,0013	0,0087
44342	OLT35MOD	2	0,12	0,75	0,2	0,052	0,011	0,08	0,17	0,04	0,59	0,0001	0,0079
44342	OLT35MOD	1	0,35	0,18	0	0,052	0,009	0,06	0,16	0,04	0,54	0,0001	0,0075
44341	OLT35MOD	6	0,15	0,76	0,27	0,005	0,013	0,08	0,17	0,04	0,028	0,0018	0,009
44341	OLT35MOD	5	0,15	0,78	0,27	0,005	0,011	0,08	0,17	0,04	0,03	0,0025	0,0093
44341	OLT35MOD	4	0,14	0,76	0,25	0,004	0,011	0,08	0,17	0,04	0,037	0,0076	0,0073
44341	OLT35MOD	3	0,13	0,76	0,21	0,009	0,011	0,08	0,17	0,04	0,01	0,0013	0,0087
44341	OLT35MOD	2	0,12	0,75	0,2	0,052	0,011	0,08	0,17	0,04	0,59	0,0001	0,0079
44341	OLT35MOD	1	0,35	0,18	0	0,052	0,009	0,06	0,16	0,04	0,54	0,0001	0,0075
44340	OLT35MOD	5	0,16	0,75	0,25	0,004	0,009	0,08	0,16	0,03	0,026	0,0019	0,0091
44340	OLT35MOD	4	0,16	0,74	0,24	0,005	0,009	0,08	0,16	0,03	0,032	0,0088	0,0085
44340	OLT35MOD	3	0,12	0,74	0,23	0,009	0,009	0,08	0,16	0,03	0,007	0,0008	0,0088
44340	OLT35MOD	2	0,12	0,56	0,21	0,057	0,009	0,08	0,16	0,03	0,005	0,0001	0,0088
44340	OLT35MOD	1	0,07	0,1	0	0,046	0,01	0,06	0,14	0,03	0,54	0,0002	0,0077
44339	OLT35MOD	6	0,15	0,74	0,29	0,006	0,014	0,11	0,19	0,02	0,028	0,0042	0,0088
44339	OLT35MOD	5	0,13	0,74	0,27	0,006	0,012	0,11	0,19	0,02	0,033	0,012	0,0075
44339	OLT35MOD	4	0,12	0,7	0,23	0,015	0,012	0,11	0,19	0,02	0,013	0,0021	0,008
44339	OLT35MOD	3	0,07	0,43	0,17	0,062	0,009	0,11	0,19	0,02	0,626	0,0001	0,0075
44339	OLT35MOD	2	0,28	0,16	0,01	0,058	0,009	0,07	0,19	0,02	0,256	0	0,007
44339	OLT35MOD	1	0,15	0,73	0,29	0,005	0,013	0,11	0,19	0,02	0,027	0,0028	0,0086
44338	OLT35MOD	6	0,14	0,76	0,26	0,005	0,014	0,08	0,17	0,03	0,033	0,0026	0,01
44338	OLT35MOD	5	0,15	0,76	0,26	0,005	0,015	0,08	0,17	0,03	0,034	0,0041	0,0112
44338	OLT35MOD	4	0,14	0,75	0,25	0,007	0,017	0,08	0,17	0,03	0,038	0,0128	0,008

44338	OLT35MOD	3	0,12	0,68	0,19	0,017	0,015	0,08	0,17	0,03	0,015	0,0016	0,0078
44338	OLT35MOD	2	0,08	0,57	0,22	0,07	0,013	0,08	0,17	0,03	0,79	0,0006	0,0072
44338	OLT35MOD	1	0,15	0,12	0,01	0,075	0,009	0,07	0,18	0,03	0,546	0,0005	0,0065
44337	OLT35MOD	5	0,13	0,77	0,24	0,005	0,009	0,06	0,14	0,04	0,032	0,004	0,0095
44337	OLT35MOD	4	0,13	0,78	0,24	0,006	0,01	0,06	0,14	0,04	0,035	0,011	0,0088
44337	OLT35MOD	3	0,13	0,69	0,19	0,014	0,01	0,06	0,14	0,04	0,009	0,0018	0,0088
44337	OLT35MOD	2	0,11	0,58	0,21	0,055	0,01	0,06	0,14	0,04	0,55	0,0001	0,0085
44337	OLT35MOD	1	0,21	0,16	0,01	0,047	0,007	0,06	0,13	0,04	0,303	0,0002	0,008
44336	OLT35MOD	5	0,15	0,77	0,3	0,005	0,01	0,06	0,15	0,03	0,031	0,0047	0,0093
44336	OLT35MOD	4	0,14	0,76	0,29	0,005	0,01	0,06	0,15	0,03	0,036	0,0095	0,008
44336	OLT35MOD	3	0,13	0,69	0,25	0,011	0,01	0,06	0,15	0,03	0,015	0,0025	0,0085
44336	OLT35MOD	2	0,1	0,55	0,21	0,052	0,007	0,06	0,15	0,03	0,51	0,0002	0,0076
44336	OLT35MOD	1	0,14	0,13	0	0,058	0,008	0,06	0,14	0,03	0,73	0,0023	0,0071
44331	OLT35MOD	7	0,16	0,69	0,31	0,005	0,01	0,1	0,17	0,03	0,034	0,007	0,01
44331	OLT35MOD	6	0,15	0,7	0,3	0,005	0,01	0,1	0,17	0,03	0,037	0,013	0,0085
44331	OLT35MOD	5	0,15	0,68	0,25	0,005	0,01	0,1	0,16	0,03	0,008	0,0016	0,009
44331	OLT35MOD	4	0,11	0,62	0,21	0,022	0,01	0,1	0,17	0,03	0,015	0,0006	0,0086
44331	OLT35MOD	3	0,06	0,48	0,18	0,067	0,008	0,09	0,17	0,03	0,84	0,0003	0,0078
44331	OLT35MOD	2	0,09	0,1	0	0,07	0,006	0,09	0,17	0,03	0,184	0,0002	0,007
44331	OLT35MOD	1	0,16	0,7	0,31	0,005	0,01	0,1	0,17	0,03	0,033	0,0034	0,0094
44330	OLT35MOD	7	0,16	0,65	0,26	0,005	0,01	0,07	0,16	0,04	0,021	0,0014	0,013
44330	OLT35MOD	6	0,15	0,65	0,26	0,005	0,009	0,07	0,16	0,04	0,025	0,0015	0,011
44330	OLT35MOD	5	0,14	0,66	0,25	0,005	0,009	0,07	0,16	0,04	0,031	0,0125	0,0095
44330	OLT35MOD	4	0,12	0,66	0,21	0,006	0,009	0,07	0,16	0,04	0,006	0,0016	0,0105
44330	OLT35MOD	3	0,11	0,62	0,16	0,012	0,009	0,07	0,16	0,04	0,637	0,0024	0,0105
44330	OLT35MOD	2	0,06	0,26	0,1	0,065	0,008	0,08	0,15	0,04	0,52	0,0001	0,0075
44330	OLT35MOD	1	0,08	0,09	0,01	0,05	0,005	0,08	0,13	0,04	0,43	0,0001	0,0065
44329	OLT35MOD	8	0,15	0,65	0,35	0,005	0,01	0,07	0,16	0,04	0,027	0,0043	0,0130
44329	OLT35MOD	7	0,15	0,65	0,34	0,005	0,01	0,07	0,16	0,04	0,027	0,0048	0,0125
44329	OLT35MOD	6	0,14	0,65	0,25	0,006	0,01	0,07	0,16	0,04	0,033	0,01	0,0098
44329	OLT35MOD	5	0,12	0,64	0,22	0,008	0,01	0,07	0,16	0,04	0,006	0,0013	0,0095
44329	OLT35MOD	4	0,11	0,66	0,17	0,01	0,01	0,07	0,16	0,04	0,519	0,0006	0,009
44329	OLT35MOD	3	0,13	0,93	0,13	0,016	0,011	0,07	0,17	0,04	0,02	0,0015	0,0085
44329	OLT35MOD	2	0,13	0,93	0,2	0,065	0,011	0,07	0,17	0,04	0,583	0,0002	0,0085
44329	OLT35MOD	1	0,32	0,15	0	0,075	0,013	0,07	0,17	0,04	0,75	0,0001	0,0077
44324	OLT35MOD	5	0,14	0,74	0,3	0,007	0,012	0,06	0,16	0,02	0,035	0,0035	0,0084
44324	OLT35MOD	4	0,13	0,73	0,3	0,008	0,012	0,06	0,16	0,02	0,037	0,008	0,007

44324	OLT35MOD	3	0,12	0,64	0,26	0,013	0,011	0,06	0,16	0,02	0,012	0,0007	0,008
44324	OLT35MOD	2	0,07	0,51	0,2	0,046	0,01	0,06	0,16	0,02	0,477	0,0005	0,007
44324	OLT35MOD	1	0,18	0,12	0,01	0,042	0,008	0,06	0,16	0,02	0,593	0,001	0,0065
44323	OLT35MOD	7	0,14	0,7	0,24	0,007	0,012	0,06	0,16	0,03	0,031	0,0042	0,0095
44323	OLT35MOD	6	0,13	0,69	0,22	0,007	0,012	0,06	0,16	0,03	0,035	0,01	0,0085
44323	OLT35MOD	5	0,13	0,7	0,2	0,01	0,012	0,06	0,16	0,03	0,007	0,0028	0,009
44323	OLT35MOD	4	0,12	0,69	0,21	0,017	0,012	0,06	0,16	0,03	0,006	0,0012	0,009
44323	OLT35MOD	3	0,13	0,6	0,21	0,03	0,012	0,06	0,16	0,03	0,015	0,0008	0,009
44323	OLT35MOD	2	0,09	0,42	0,2	0,055	0,01	0,06	0,16	0,03	0,603	0,0001	0,0083
44323	OLT35MOD	1	0,1	0,07	0,01	0,05	0,009	0,06	0,16	0,03	0,78	0,0004	0,006
44322	OLT35MOD	6	0,15	0,71	0,31	0,008	0,014	0,07	0,21	0,02	0,027	0,0043	0,011
44322	OLT35MOD	5	0,13	0,72	0,3	0,008	0,014	0,06	0,21	0,02	0,03	0,0076	0,0085
44322	OLT35MOD	4	0,14	0,7	0,25	0,012	0,014	0,07	0,21	0,02	0,006	0,0009	0,008
44322	OLT35MOD	3	0,12	0,61	0,26	0,014	0,013	0,06	0,22	0,02	0,007	0,0018	0,0085
44322	OLT35MOD	2	0,12	0,56	0,14	0,022	0,013	0,06	0,22	0,02	0,43	0,0003	0,01
44322	OLT35MOD	1	0,15	0,11	0,01	0,062	0,01	0,05	0,15	0,02	0,464	0,0007	0,006
44321	OLT35MOD	7	0,15	0,69	0,25	0,007	0,013	0,06	0,22	0,02	0,031	0,01	0,0092
44321	OLT35MOD	6	0,15	0,7	0,21	0,008	0,013	0,06	0,22	0,02	0,005	0,001	0,0094
44321	OLT35MOD	5	0,12	0,62	0,17	0,014	0,013	0,06	0,22	0,02	0,005	0,0006	0,0095
44321	OLT35MOD	4	0,12	0,62	0,17	0,026	0,013	0,06	0,22	0,02	0,005	0,0004	0,0095
44321	OLT35MOD	3	0,13	0,56	0,21	0,03	0,011	0,06	0,23	0,02	0,667	0	0,01
44321	OLT35MOD	2	0,08	0,51	0,19	0,066	0,01	0,06	0,27	0,02	0,75	0,0001	0,01
44321	OLT35MOD	1	0,22	0,15	0,02	0,07	0,013	0,06	0,25	0,02	0,646	0,0002	0,0072
44320	OLT35MOD	5	0,14	0,66	0,3	0,004	0,011	0,06	0,14	0,02	0,027	0,0024	0,0091
44320	OLT35MOD	4	0,13	0,65	0,28	0,004	0,011	0,06	0,14	0,02	0,031	0,0047	0,0066
44320	OLT35MOD	3	0,13	0,66	0,22	0,011	0,011	0,06	0,14	0,02	0,721	0,0017	0,0082
44320	OLT35MOD	2	0,11	0,61	0,23	0,072	0,011	0,06	0,14	0,02	0,493	0,0003	0,0067
44320	OLT35MOD	1	0,1	0,13	0,01	0,053	0,008	0,06	0,13	0,02	0,827	0,0002	0,0068
44319	OLT35MOD	5	0,16	0,66	0,26	0,005	0,008	0,06	0,12	0,03	0,027	0,0018	0,0078
44319	OLT35MOD	4	0,16	0,66	0,25	0,005	0,008	0,06	0,12	0,03	0,031	0,0064	0,007
44319	OLT35MOD	3	0,12	0,65	0,2	0,014	0,008	0,05	0,12	0,03	0,009	0,0015	0,0074
44319	OLT35MOD	2	0,11	0,57	0,24	0,055	0,007	0,06	0,13	0,03	0,529	0,0005	0,0074
44319	OLT35MOD	1	0,08	0,1	0	0,052	0,005	0,05	0,12	0,03	0,553	0,0001	0,0062
44318	OLT35MOD	5	0,15	0,67	0,28	0,005	0,01	0,06	0,14	0,03	0,026	0,0026	0,0098
44318	OLT35MOD	4	0,15	0,67	0,28	0,005	0,01	0,06	0,14	0,03	0,03	0,01	0,0075
44318	OLT35MOD	3	0,12	0,68	0,23	0,014	0,01	0,06	0,14	0,03	0,007	0,0021	0,0075
44318	OLT35MOD	2	0,12	0,5	0,19	0,051	0,01	0,06	0,14	0,03	0,642	0,0001	0,0088

44318	OLT35MOD	1	0,06	0,09	0	0,05	0,009	0,06	0,14	0,04	0,386	0,0001	0,008
44285	OLT35MOD	5	0,14	0,69	0,28	0,005	0,011	0,06	0,14	0,03	0,03	0,0025	0,009
44285	OLT35MOD	4	0,14	0,68	0,27	0,005	0,01	0,06	0,14	0,03	0,033	0,007	0,007
44285	OLT35MOD	3	0,13	0,61	0,25	0,014	0,01	0,06	0,14	0,03	0,007	0,0015	0,006
44285	OLT35MOD	2	0,1	0,4	0,19	0,06	0,01	0,06	0,14	0,03	0,005	0,0001	0,0074
44285	OLT35MOD	1	0,09	0,08	0	0,047	0,006	0,06	0,13	0,03	0,141	0,0001	0,007
44284	OLT35MOD	5	0,14	0,7	0,28	0,008	0,01	0,09	0,15	0,02	0,024	0,0025	0,0094
44284	OLT35MOD	4	0,14	0,72	0,28	0,008	0,01	0,09	0,15	0,02	0,03	0,0055	0,0052
44284	OLT35MOD	3	0,12	0,62	0,24	0,02	0,01	0,09	0,15	0,02	0,008	0,0005	0,0065
44284	OLT35MOD	2	0,1	0,39	0,19	0,078	0,009	0,09	0,15	0,02	0,005	0,0001	0,006
44284	OLT35MOD	1	0,06	0,06	0	0,049	0,004	0,08	0,14	0,02	0,631	0,0002	0,005
44283	OLT35MOD	5	0,16	0,72	0,28	0,003	0,009	0,08	0,15	0,03	0,032	0,0039	0,01
44283	OLT35MOD	4	0,14	0,7	0,26	0,003	0,009	0,08	0,15	0,03	0,033	0,006	0,0057
44283	OLT35MOD	3	0,13	0,66	0,22	0,009	0,008	0,08	0,15	0,03	0,011	0,0004	0,007
44283	OLT35MOD	2	0,11	0,45	0,28	0,056	0,007	0,08	0,16	0,03	0,005	0,0002	0,007
44283	OLT35MOD	1	0,04	0,06	0	0,045	0,004	0,08	0,16	0,03	0,577	0,0117	0,006
44282	OLT35MOD	5	0,15	0,7	0,28	0,004	0,011	0,08	0,16	0,04	0,025	0,0025	0,01
44282	OLT35MOD	4	0,14	0,68	0,27	0,006	0,01	0,08	0,16	0,04	0,028	0,0062	0,0053
44282	OLT35MOD	3	0,13	0,63	0,25	0,013	0,01	0,08	0,16	0,04	0,005	0,0007	0,008
44282	OLT35MOD	2	0,08	0,39	0,2	0,084	0,009	0,08	0,16	0,05	0,005	0,0001	0,008
44282	OLT35MOD	1	0,03	0,03	0	0,066	0,003	0,07	0,15	0,05	0,229	0,001	0,007
44281	OLT35MOD	5	0,14	0,73	0,28	0,003	0,01	0,09	0,13	0,04	0,029	0,0024	0,0086
44281	OLT35MOD	4	0,13	0,7	0,26	0,003	0,011	0,09	0,13	0,04	0,034	0,0066	0,0062
44281	OLT35MOD	3	0,13	0,66	0,24	0,007	0,011	0,09	0,13	0,04	0,007	0,0016	0,0068
44281	OLT35MOD	2	0,12	0,54	0,16	0,063	0,01	0,09	0,13	0,04	0,005	0,0007	0,0082
44281	OLT35MOD	1	0,05	0,06	0	0,05	0,005	0,1	0,12	0,05	0,494	0,0001	0,0061
44280	OLT35MOD	5	0,15	0,76	0,29	0,004	0,008	0,06	0,11	0,03	0,029	0,0018	0,0086
44280	OLT35MOD	4	0,13	0,75	0,26	0,004	0,008	0,06	0,11	0,03	0,037	0,0074	0,0066
44280	OLT35MOD	3	0,13	0,75	0,22	0,007	0,008	0,06	0,11	0,03	0,007	0,001	0,0082
44280	OLT35MOD	2	0,13	0,68	0,23	0,053	0,007	0,06	0,11	0,03	0,005	0	0,0071
44280	OLT35MOD	1	0,05	0,06	0	0,05	0,005	0,05	0,11	0,03	0,576	0,0001	0,0055
44279	OLT35MOD	5	0,15	0,74	0,31	0,006	0,01	0,11	0,14	0,05	0,027	0,0033	0,0071
44279	OLT35MOD	4	0,15	0,75	0,29	0,006	0,01	0,11	0,14	0,05	0,03	0,0078	0,0062
44279	OLT35MOD	3	0,14	0,74	0,25	0,011	0,009	0,1	0,14	0,04	0,007	0,0015	0,0056
44279	OLT35MOD	2	0,1	0,4	0,14	0,056	0,008	0,11	0,14	0,05	0,005	0	0,0066
44279	OLT35MOD	1	0,07	0,1	0	0,055	0,006	0,08	0,11	0,05	0,594	0,0001	0,0057
44278	OLT35MOD	5	0,16	0,64	0,32	0,004	0,01	0,09	0,14	0,03	0,028	0,0033	0,0093

44278	OLT35MOD	4	0,14	0,61	0,3	0,004	0,01	0,09	0,14	0,03	0,035	0,0066	0,0062
44278	OLT35MOD	3	0,14	0,61	0,26	0,01	0,01	0,09	0,14	0,03	0,006	0,0006	0,007
44278	OLT35MOD	2	0,1	0,43	0,19	0,065	0,009	0,09	0,14	0,03	0,005	0,0001	0,0086
44278	OLT35MOD	1	0,06	0,04	0	0,068	0,008	0,07	0,14	0,03	0,226	0,0001	0,0075
44277	OLT35MOD	5	0,16	0,71	0,3	0,005	0,011	0,08	0,15	0,03	0,027	0,0037	0,0089
44277	OLT35MOD	4	0,15	0,71	0,3	0,005	0,011	0,08	0,16	0,03	0,033	0,0072	0,0065
44277	OLT35MOD	3	0,14	0,66	0,27	0,012	0,011	0,08	0,16	0,03	0,013	0,0328	0,008
44277	OLT35MOD	2	0,11	0,42	0,24	0,083	0,01	0,08	0,16	0,03	0,005	0,0001	0,0082
44277	OLT35MOD	1	0,03	0,04	0	0,064	0,005	0,08	0,14	0,04	0,149	0,0001	0,0085
44276	OLT35MOD	5	0,16	0,68	0,27	0,006	0,01	0,07	0,15	0,03	0,027	0,004	0,0097
44276	OLT35MOD	4	0,14	0,68	0,26	0,006	0,01	0,07	0,15	0,03	0,032	0,006	0,0067
44276	OLT35MOD	3	0,14	0,67	0,23	0,016	0,009	0,07	0,15	0,03	0,009	0,0004	0,0085
44276	OLT35MOD	2	0,11	0,43	0,23	0,079	0,008	0,07	0,15	0,03	0,005	0,0001	0,008
44276	OLT35MOD	1	0,05	0,05	0	0,08	0,006	0,07	0,16	0,03	0,672	0,0002	0,0073
44275	OLT35MOD	5	0,14	0,72	0,28	0,007	0,01	0,06	0,14	0,03	0,029	0,0028	0,01
44275	OLT35MOD	4	0,14	0,72	0,28	0,007	0,01	0,06	0,14	0,03	0,033	0,006	0,008
44275	OLT35MOD	3	0,13	0,63	0,22	0,017	0,009	0,06	0,14	0,02	0,01	0,0004	0,008
44275	OLT35MOD	2	0,11	0,43	0,24	0,076	0,008	0,06	0,14	0,02	0,005	0,0006	0,008
44275	OLT35MOD	1	0,04	0,05	0	0,057	0,005	0,05	0,15	0,03	0,204	0,0001	0,007
44274	OLT35MOD	5	0,15	0,72	0,29	0,003	0,009	0,06	0,11	0,03	0,029	0,003	0,0093
44274	OLT35MOD	4	0,14	0,72	0,27	0,004	0,009	0,06	0,11	0,03	0,033	0,005	0,0066
44274	OLT35MOD	3	0,13	0,63	0,23	0,01	0,008	0,06	0,11	0,03	0,01	0,0009	0,008
44274	OLT35MOD	2	0,08	0,4	0,23	0,048	0,007	0,06	0,11	0,03	0,005	0	0,008
44274	OLT35MOD	1	0,04	0,05	0	0,048	0,005	0,06	0,12	0,03	0,392	0,0001	0,013
44273	OLT35MOD	6	0,16	0,75	0,24	0,005	0,014	0,07	0,15	0,04	0,024	0,0028	0,009
44273	OLT35MOD	5	0,15	0,75	0,24	0,007	0,014	0,07	0,15	0,04	0,029	0,006	0,006
44273	OLT35MOD	4	0,14	0,76	0,19	0,014	0,013	0,07	0,15	0,04	0,005	0,0007	0,008
44273	OLT35MOD	3	0,13	0,62	0,19	0,031	0,012	0,07	0,15	0,04	0,006	0,0018	0,011
44273	OLT35MOD	2	0,08	0,3	0,16	0,064	0,011	0,07	0,15	0,04	0,005	0,0001	0,011
44273	OLT35MOD	1	0,02	0,04	0	0,045	0,005	0,05	0,12	0,05	0,294	0,0002	0,008
44272	OLT35MOD	5	0,15	0,71	0,31	0,005	0,011	0,06	0,14	0,03	0,022	0,0029	0,0071
44272	OLT35MOD	4	0,14	0,7	0,29	0,005	0,011	0,06	0,14	0,03	0,027	0,0069	0,0057
44272	OLT35MOD	3	0,14	0,69	0,29	0,01	0,011	0,06	0,14	0,03	0,008	0,0036	0,0061
44272	OLT35MOD	2	0,1	0,43	0,16	0,081	0,009	0,06	0,14	0,03	0,005	0,0003	0,0097
44272	OLT35MOD	1	0,06	0,05	0,01	0,078	0,008	0,06	0,14	0,03	0,644	0,0004	0,0059
44271	OLT35MOD	5	0,14	0,74	0,29	0,006	0,013	0,07	0,16	0,03	0,027	0,0032	0,0079
44271	OLT35MOD	4	0,13	0,74	0,28	0,006	0,013	0,07	0,16	0,03	0,034	0,0075	0,0067

44271	OLT35MOD	3	0,13	0,68	0,23	0,022	0,013	0,07	0,16	0,03	0,01	0,0008	0,0072
44271	OLT35MOD	2	0,1	0,48	0,16	0,092	0,011	0,07	0,17	0,03	0,005	0	0,0086
44271	OLT35MOD	1	0,07	0,07	0,01	0,08	0,01	0,06	0,12	0,04	0,565	0,0003	0,0059
44270	OLT35MOD	6	0,15	0,73	0,28	0,008	0,019	0,06	0,13	0,03	0,027	0,0033	0,0097
44270	OLT35MOD	5	0,14	0,73	0,27	0,008	0,019	0,06	0,13	0,03	0,032	0,0072	0,0073
44270	OLT35MOD	4	0,14	0,73	0,21	0,015	0,019	0,06	0,12	0,03	0,005	0,0015	0,0076
44270	OLT35MOD	3	0,14	0,73	0,17	0,026	0,019	0,06	0,13	0,03	0,005	0,0014	0,0074
44270	OLT35MOD	2	0,11	0,39	0,13	0,113	0,017	0,06	0,13	0,03	0,005	0,0001	0,0087
44270	OLT35MOD	1	0,05	0,04	0,01	0,079	0,009	0,05	0,11	0,04	0,566	0	0,0066
44269	OLT35MOD	5	0,15	0,73	0,27	0,003	0,009	0,07	0,12	0,03	0,029	0,0022	0,0089
44269	OLT35MOD	4	0,13	0,7	0,24	0,003	0,009	0,07	0,12	0,03	0,038	0,0062	0,008
44269	OLT35MOD	3	0,12	0,63	0,2	0,008	0,008	0,06	0,12	0,03	0,007	0,0026	0,0072
44269	OLT35MOD	2	0,12	0,49	0,18	0,062	0,008	0,07	0,12	0,03	0,005	0,0001	0,0073
44269	OLT35MOD	1	0,06	0,08	0,01	0,055	0,006	0,07	0,14	0,03	0,498	0,0003	0,0061
44268	OLT35MOD	5	0,14	0,64	0,3	0,007	0,01	0,06	0,12	0,03	0,03	0,0041	0,009
44268	OLT35MOD	4	0,13	0,64	0,31	0,007	0,01	0,06	0,12	0,03	0,033	0,0082	0,0085
44268	OLT35MOD	3	0,12	0,63	0,26	0,01	0,01	0,06	0,12	0,03	0,007	0,0005	0,0082
44268	OLT35MOD	2	0,09	0,43	0,2	0,058	0,009	0,06	0,12	0,03	0,005	0,0001	0,0082
44268	OLT35MOD	1	0,06	0,07	0	0,048	0,005	0,06	0,12	0,04	0,1	0,0001	0,0078
44267	OLT35MOD	5	0,14	0,66	0,27	0,007	0,009	0,08	0,12	0,02	0,031	0,0036	0,0098
44267	OLT35MOD	4	0,14	0,66	0,27	0,008	0,009	0,08	0,12	0,02	0,035	0,006	0,009
44267	OLT35MOD	3	0,14	0,64	0,23	0,011	0,008	0,08	0,12	0,02	0,007	0,0005	0,0091
44267	OLT35MOD	2	0,14	0,48	0,25	0,065	0,008	0,08	0,12	0,02	0,005	0,0011	0,0085
44267	OLT35MOD	1	0,08	0,09	0,01	0,058	0,005	0,06	0,12	0,02	0,56	0,0007	0,0068
44266	OLT35MOD	6	0,15	0,6	0,23	0,005	0,01	0,09	0,12	0,02	0,014	0	0,012
44266	OLT35MOD	5	0,14	0,63	0,27	0,005	0,01	0,09	0,12	0,02	0,027	0,0035	0,0115
44266	OLT35MOD	4	0,14	0,64	0,26	0,005	0,01	0,09	0,12	0,02	0,033	0,008	0,0098
44266	OLT35MOD	3	0,13	0,62	0,23	0,011	0,01	0,08	0,12	0,02	0,007	0,0011	0,0098
44266	OLT35MOD	2	0,11	0,44	0,17	0,082	0,009	0,09	0,12	0,02	0,005	0,0001	0,0095
44266	OLT35MOD	1	0,07	0,08	0,01	0,05	0,005	0,07	0,12	0,02	0,29	0,0002	0,008
44265	OLT35MOD	5	0,14	0,63	0,27	0,005	0,011	0,08	0,15	0,03	0,027	0,0024	0,01
44265	OLT35MOD	4	0,13	0,64	0,27	0,005	0,011	0,08	0,15	0,03	0,032	0,0045	0,009
44265	OLT35MOD	3	0,13	0,63	0,18	0,015	0,011	0,07	0,15	0,03	0,005	0,0005	0,0095
44265	OLT35MOD	2	0,13	0,38	0,21	0,076	0,01	0,08	0,15	0,03	0,005	0,0001	0,0095
44265	OLT35MOD	1	0,03	0,05	0	0,04	0,005	0,06	0,11	0,04	0,516	0,0001	0,0105
44210	OLT35MOD	5	0,15	0,72	0,3	0,005	0,016	0,09	0,14	0,02	0,032	0,003	0,01
44210	OLT35MOD	4	0,15	0,72	0,3	0,005	0,017	0,09	0,14	0,02	0,037	0,007	0,008

44210	OLT35MOD	3	0,13	0,63	0,26	0,012	0,16	0,09	0,14	0,02	0,013	0,0006	0,0077
44210	OLT35MOD	2	0,05	0,46	0,15	0,083	0,015	0,09	0,14	0,02	0,005	0,0001	0,007
44210	OLT35MOD	1	0,08	0,1	0,01	0,085	0,007	0,09	0,14	0,02	0,565	0,0026	0,0055
44209	OLT35MOD	5	0,15	0,72	0,3	0,005	0,016	0,09	0,14	0,02	0,032	0,003	0,01
44209	OLT35MOD	4	0,15	0,72	0,3	0,005	0,017	0,09	0,14	0,02	0,037	0,007	0,008
44209	OLT35MOD	3	0,13	0,63	0,26	0,012	0,16	0,09	0,14	0,02	0,013	0,0006	0,0077
44209	OLT35MOD	2	0,05	0,46	0,15	0,083	0,015	0,09	0,14	0,02	0,005	0,0001	0,007
44209	OLT35MOD	1	0,08	0,1	0,01	0,085	0,007	0,09	0,14	0,02	0,565	0,0026	0,0055
44208	OLT35MOD	5	0,15	0,7	0,26	0,004	0,015	0,06	0,13	0,01	0,033	0,0032	0,0092
44208	OLT35MOD	4	0,14	0,7	0,26	0,004	0,016	0,06	0,13	0,01	0,034	0,005	0,0082
44208	OLT35MOD	3	0,14	0,61	0,2	0,009	0,015	0,06	0,13	0,01	0,008	0,0005	0,008
44208	OLT35MOD	2	0,1	0,44	0,12	0,08	0,014	0,06	0,14	0,01	0,005	0,0001	0,008
44208	OLT35MOD	1	0,1	0,09	0,01	0,08	0,005	0,05	0,13	0,01	0,2	0,0002	0,0062
44207	OLT35MOD	7	0,14	0,66	0,24	0,006	0,02	0,09	0,15	0,02	0,03	0,0028	0,0085
44207	OLT35MOD	6	0,14	0,67	0,24	0,007	0,02	0,09	0,15	0,02	0,033	0,004	0,008
44207	OLT35MOD	5	0,14	0,67	0,23	0,006	0,02	0,09	0,15	0,02	0,036	0,0055	0,007
44207	OLT35MOD	4	0,13	0,69	0,19	0,009	0,02	0,09	0,15	0,02	0,005	0	0,007
44207	OLT35MOD	3	0,11	0,66	0,19	0,015	0,019	0,09	0,15	0,02	0,006	0,0016	0,007
44207	OLT35MOD	2	0,08	0,59	0,19	0,09	0,018	0,09	0,15	0,02	0,005	0	0,007
44207	OLT35MOD	1	0,21	0,11	0	0,08	0,009	0,08	0,18	0,02	0,41	0,0014	0,005
44206	OLT35MOD	5	0,17	0,7	0,25	0,007	0,011	0,13	0,16	0,03	0,03	0,003	0,0095
44206	OLT35MOD	4	0,16	0,68	0,23	0,007	0,011	0,13	0,16	0,03	0,034	0,0074	0,0074
44206	OLT35MOD	3	0,13	0,65	0,2	0,016	0,011	0,13	0,16	0,03	0,005	0,0009	0,0053
44206	OLT35MOD	2	0,1	0,47	0,19	0,121	0,01	0,13	0,17	0,03	0,005	0,0001	0,0055
44206	OLT35MOD	1	0,19	0,08	0	0,104	0,008	0,11	0,17	0,02	0,383	0,0004	0,005
44205	OLT35MOD	5	0,16	0,7	0,26	0,006	0,013	0,08	0,16	0,02	0,032	0,0029	0,0081
44205	OLT35MOD	4	0,15	0,7	0,26	0,006	0,013	0,08	0,16	0,02	0,037	0,0075	0,006
44205	OLT35MOD	3	0,15	0,65	0,12	0,015	0,012	0,08	0,16	0,02	0,005	0,0014	0,0057
44205	OLT35MOD	2	0,08	0,48	0,21	0,1	0,011	0,08	0,16	0,02	0,005	0,0001	0,0065
44205	OLT35MOD	1	0,17	0,09	0	0,106	0,012	0,07	0,16	0,01	0,329	0,0016	0,005
44204	OLT35MOD	6	0,16	0,72	0,27	0,004	0,014	0,09	0,17	0,02	0,026	0,0019	0,0082
44204	OLT35MOD	5	0,15	0,7	0,25	0,004	0,014	0,1	0,17	0,02	0,028	0,0045	0,006
44204	OLT35MOD	4	0,15	0,56	0,19	0,016	0,014	0,1	0,17	0,02	0,005	0,0015	0,0088
44204	OLT35MOD	3	0,13	0,34	0,19	0,037	0,013	0,1	0,17	0,02	0,006	0,0079	0,0058
44204	OLT35MOD	2	0,09	0,25	0,1	0,08	0,012	0,1	0,17	0,02	0,474	0,0003	0,0062
44204	OLT35MOD	1	0,04	0,05	0	0,061	0,005	0,07	0,16	0,02	0,488	0,0001	0,004
44203	OLT35MOD	5	0,14	0,74	0,28	0,004	0,015	0,08	0,02	0,02	0,026	0,0028	0,0078

44203	OLT35MOD	4	0,14	0,74	0,29	0,004	0,015	0,08	0,16	0,02	0,029	0,0059	0,0054
44203	OLT35MOD	3	0,13	0,65	0,23	0,021	0,014	0,08	0,16	0,02	0,006	0,0009	0,006
44203	OLT35MOD	2	0,07	0,4	0,15	0,086	0,012	0,08	0,16	0,02	0,005	0,0003	0,0059
44203	OLT35MOD	1	0,06	0,1	0,01	0,079	0,006	0,08	0,16	0,02	0,325	0,0003	0,0062
44284	OLT35MOD	5	0,14	0,7	0,28	0,008	0,01	0,09	0,15	0,02	0,024	0,0025	0,0094
44284	OLT35MOD	4	0,14	0,72	0,28	0,008	0,01	0,09	0,15	0,02	0,03	0,0055	0,0052
44284	OLT35MOD	3	0,12	0,62	0,24	0,02	0,01	0,09	0,15	0,02	0,008	0,0005	0,0065
44284	OLT35MOD	2	0,1	0,39	0,19	0,078	0,009	0,09	0,15	0,02	0,005	0,0001	0,006
44284	OLT35MOD	1	0,06	0,06	0	0,049	0,004	0,08	0,14	0,02	0,631	0,0002	0,005
44283	OLT35MOD	5	0,16	0,72	0,28	0,003	0,009	0,08	0,15	0,03	0,032	0,0039	0,01
44283	OLT35MOD	4	0,14	0,7	0,26	0,003	0,009	0,08	0,15	0,03	0,033	0,006	0,0057
44283	OLT35MOD	3	0,13	0,66	0,22	0,009	0,008	0,08	0,15	0,03	0,011	0,0004	0,007
44283	OLT35MOD	2	0,11	0,45	0,28	0,056	0,007	0,08	0,16	0,03	0,005	0,0002	0,007
44283	OLT35MOD	1	0,04	0,06	0	0,045	0,004	0,08	0,16	0,03	0,577	0,0117	0,006

ANEXA NR.3.

CONȚINUTUL DE HIDROGEN, AZOT, SULF ȘI SCOATEREA DE METAL
PENTRU ȘARJELE ANALIZATE

Nr.sarja	Marca otel	H ₂	N ₂	S	Mn	Mn/S	Scoatere
1	OLT35M	5,3	0,0091	0,003	0,66	220	82,4
2	OLT35M	4,7	0,0094	0,003	0,66	220	81,7
3	OLT35M	5,1	0,0099	0,003	0,62	206,6667	85,5
4	OLT35M	6,3	0,0097	0,003	0,71	236,6667	81,3
5	OLT35M	4,7	0,0092	0,003	0,65	216,6667	78,7
6	OLT35M	4,6	0,0097	0,002	0,66	330	69,9
7	OLT35M	5,1	0,0097	0,002	0,68	340	94,4
8	OLT35M	4,8	0,0096	0,003	0,66	220	90,5
9	OLT35M	5,1	0,0089	0,003	0,66	220	96,6
10	OLT35M	4,2	0,0081	0,008	0,72	90	96,5
11	OLT35M	4,2	0,0099	0,003	0,67	223,3333	97,7
12	OLT35M	4,4	0,0095	0,006	0,67	111,6667	76
13	OLT35M	5,2	0,0087	0,004	0,67	167,5	88
14	OLT35M	5,6	0,0088	0,003	0,64	213,3333	91,3
15	OLT35M	4,8	0,0090	0,003	0,64	213,3333	99,3
16	OLT35M	4,3	0,0087	0,003	0,63	210	99,4
17	OLT35M	4,6	0,0098	0,008	0,72	90	94,4
18	OLT35M	5,2	0,0092	0,005	0,62	124	95,9
19	OLT35M	5,1	0,0097	0,003	0,66	220	87,1
20	OLT35M	5,8	0,0088	0,007	0,62	88,57143	94,2
21	OLT35M	5,7	0,0090	0,003	0,66	220	98,8
22	OLT35M	5,1	0,0087	0,004	0,62	155	96,4
23	OLT35M	6,4	0,0089	0,007	0,64	91,42857	92,2
24	OLT35M	5,7	0,0095	0,003	0,64	213,3333	92,4
25	OLT35M	5,1	0,0099	0,003	0,72	240	91,3
26	OLT35M	5,4	0,0094	0,004	0,66	165	89
27	OLT35M	7,1	0,0090	0,006	0,64	106,6667	98,5
28	OLT35M	5	0,0096	0,002	0,64	320	97,2
29	OLT35M	4,8	0,0089	0,002	0,64	320	97,7
30	OLT35M	5,1	0,0095	0,003	0,64	213,3333	91
31	OLT35M	6,6	0,0098	0,007	0,63	90	98,7

32	OLT35M	4,6	0,0097	0,008	0,63	78,75	98
33	OLT35M	4,9	0,0098	0,003	0,64	213,3333	98,6
34	OLT35M	5,6	0,0096	0,003	0,65	216,6667	99,2
35	OLT35M	5,4	0,0092	0,009	0,66	73,33333	91,9
36	OLT35M	5,1	0,0093	0,003	0,68	226,6667	93,8
37	OLT35M	5,2	0,0098	0,006	0,66	110	93,6
38	OLT35M	5	0,0099	0,010	0,70	70	98,8
39	OLT35M	6,1	0,0094	0,003	0,68	226,6667	88,6
40	OLT35M	6,3	0,0090	0,003	0,66	220	96,5
41	OLT35M	4,8	0,0099	0,005	0,71	142	99,7
42	OLT35M	5,8	0,0090	0,003	1,26	420	93,3
43	OLT35M	6,0	0,0088	0,003	1,17	390	98,1
44	OLT35M	5,9	0,0092	0,003	1,18	393,3333	99,7
45	OLT35M	5,3	0,0098	0,003	1,26	420	99,8
46	OLT35M	4,2	0,0094	0,010	1,15	115	98,8
47	OLT35M	4,4	0,0090	0,004	1,19	297,5	100
48	OLT35M	7,4	0,0090	0,004	1,18	295	97,3
49	OLT35M	6,8	0,0090	0,005	1,23	246	96,3
50	OLT35M	8,0	0,0090	0,009	1,24	137,7778	84
51	OLT35M	4,3	0,0092	0,003	1,17	390	100
52	OLT35M	8,7	0,0089	0,003	1,22	406,6667	81,2
53	OLT35M	4,1	0,0090	0,003	1,21	403,3333	100
54	OLT35M	5,6	0,0096	0,003	1,18	393,3333	98,5
55	OLT35M	7,9	0,0094	0,003	1,20	400	85,7
56	OLT35M	8,4	0,0090	0,003	0,68	226,6667	61,58
57	OLT35M	8,9	0,0092	0,003	0,66	220	83,88
58	OLT35M	8,7	0,0099	0,003	0,66	220	70,43
59	OLT35M	8,3	0,0090	0,009	0,72	80	91,94
60	OLT35M	7,8	0,0098	0,007	0,72	102,8571	91,93
61	OLT35M	10,4	0,0078	0,003	0,66	220	46,97
62	OLT35M	6,8	0,0088	0,003	0,64	213,3333	93,98
63	OLT35M	7,2	0,0096	0,010	0,68	68	94,13
64	OLT35M	10,9	0,0095	0,003	0,63	210	46,86

65	OLT35M	9,3	0,0091	0,004	0,66	165	50,94
66	OLT35M	8,6	0,0100	0,003	0,63	210	82,38
67	OLT35M	5,7	0,0100	0,003	0,66	220	98,88
68	OLT35M	7,4	0,0100	0,003	0,68	226,6667	88,3
69	OLT35M	10,9	0,0100	0,004	0,72	180	48,39
70	OLT35M	10,3	0,0095	0,007	0,68	97,14286	49,58
71	OLT35M	8,9	0,0100	0,010	0,62	62	54,07
72	OLT35M	11,4	0,0100	0,003	0,68	226,6667	36,15
73	OLT35M	9,7	0,0080	0,009	0,60	66,66667	48,04
74	OLT35M	11,1	0,0098	0,006	0,65	108,33333	37,33
75	OLT35M	11,9	0,0100	0,010	0,66	66	36,02
76	OLT35M	12,1	0,0080	0,007	0,70	100	35,76
77	OLT35M	13,2	0,0092	0,010	0,74	74	31,01
78	OLT35M	6,4	0,0100	0,003	0,52	173,33333	98,5
79	OLT35M	8,0	0,0100	0,005	0,58	116	99,1
80	OLT35M	7,4	0,0105	0,013	0,61	46,92308	93,1
81	OLT35M	7,8	0,0100	0,010	0,52	52	88,6
82	OLT35M	8,8	0,0100	0,003	0,68	226,6667	88,9
83	OLT35M	8,8	0,0093	0,007	0,68	97,14286	100
84	OLT35M	7,7	0,0084	0,010	0,66	66	75,5
85	OLT35M	8,3	0,0080	0,010	0,64	64	100
86	OLT35M	8,6	0,0100	0,005	0,62	124	92,1
87	OLT35M	7,8	0,0095	0,009	0,64	71,11111	91,5
88	OLT35M	8,4	0,0088	0,010	0,71	71	74,1
89	OLT35M	7,2	0,0097	0,010	0,68	68	83,5
90	OLT35M	7,8	0,0095	0,004	0,68	170	96,8
91	OLT35M	7,6	0,0098	0,004	0,72	180	89,8
92	OLT35M	7,6	0,0100	0,005	0,66	132	100
93	OLT35M	8,1	0,0100	0,009	0,64	71,11111	90,9
94	OLT35M	4,7	0,0100	0,003	1,16	386,6667	99,9
95	OLT35M	5,0	0,0091	0,004	1,15	287,5	100
96	OLT35M	5,4	0,0099	0,003	1,15	383,33333	96,9
97	OLT35M	5,0	0,0096	0,005	1,14	228	98
98	OLT35M	4,1	0,0091	0,008	1,10	137,5	90,6

99	OLT35M	5,5	0,0090	0,003	1,13	376,6667	100
100	OLT35M	4,8	0,0095	0,003	1,08	360	98,2
101	OLT35M	5,7	0,0088	0,007	1,28	182,8571	97,2
102	OLT35M	4,9	0,0096	0,003	1,16	386,6667	100
103	OLT35M	4,2	0,0097	0,005	1,08	216	100
104	OLT35M	6,8	0,0090	0,003	1,15	383,3333	87
105	OLT35M	4,1	0,0096	0,003	1,15	383,3333	93,4
106	OLT35M	4,4	0,0092	0,003	1,08	360	91,3
107	OLT35M	4,7	0,0089	0,003	1,12	373,3333	90
108	OLT35M	5,2	0,0090	0,003	1,14	380	100
109	OLT35M	5,1	0,0092	0,003	1,12	373,3333	100
110	OLT35M	4,0	0,0090	0,007	1,08	154,2857	92,8
111	OLT35M	4,7	0,0088	0,003	1,06	353,3333	99,8
112	OLT35M	4,3	0,0090	0,006	1,13	188,3333	99,7

ANEXA NR.4.

EVOLUȚIA CONȚINUTULUI DE AZOT ȘI HIDROGEN PENTRU ȘARJELE
ANALIZATE

Nr. Sarja	Marca	N, ppm disk-pin	H ₂ LF, ppm	H ₂ TC, ppm	H ₂ Asim ppm	Supraincalzire °C
43070	OLT35Mod	89	4,5	7	2,5	33
43068	OLT35Mod	96	4,5	6,2	1,7	37
43069	OLT35Mod	93	4,1	5,3	1,2	42
43071	OLT35Mod	97	5,7	8,1	2,4	36
43073	OLT35Mod	94	5,1	6	0,9	40
43074	OLT35Mod	100	4,6	6,8	2,2	37
43072	OLT35Mod	102	5,6	8,2	2,6	39
43076	OLT35Mod	92	5,3	7,2	1,9	38
43075	OLT35Mod	88	5	6,9	1,9	36
43083	G52S	96	4,4	6,5	2,1	37
43082	G52S	100	5,1	7	1,9	34
43084	G52S	95	5,3	6,9	1,6	43
43085	G52S	98	4,2	6,6	2,4	38
43086	G52S	110	4,9	6,1	1,2	42
43087	OLT35Mod	95	4,1	5,8	1,7	41
43088	OLT35Mod	100	5,2	6,1	0,9	22
43089	OLT35Mod	98	5,5	6,8	1,3	30
43091	OLT45Mod	95	5,7	8,6	2,9	48
43090	OLT45Mod	91	5,2	8	2,8	42
43092	OLT45Mod	98	5,8	7	1,2	39
43094	T 70S	100	5,4	7,1	1,7	43
43093	T 70S	110	4,8	7,2	2,4	55
43095	T 70S	125	4,9	6,8	1,9	44
43096	T 70S	100	5,1	6,4	1,3	36
43098	T 70S	94	4,3	6,9	2,6	49
43097	T 70S	89	5,7	7,8	2,1	40
43099	T 70S	96	5,4	7,5	2,1	43
43101	OLT35Mod	90	5,5	7,6	2,1	41
43100	OLT35Mod	99	5,8	7,1	1,3	49
43102	OLT35Mod	100	4,6	6,9	2,3	45
43103	OLT35Mod	98	4,8	6,6	1,8	45
43104	OLT35Mod	98	5	6,8	1,8	44
43105	OLT35Mod	82	5,9	7,8	1,9	40
43107	G52S	100	5,1	8,1	3	39
43106	G52S	100	4,4	6	1,6	41
43108	G52S	100	6,8	7,2	0,4	38
43110	G52S	86	4,2	5,3	1,1	42
43109	G52S	115	4,9	6,2	1,3	22
43112	T 70S	94	4,3	5,4	1,1	40

ANEXA NR.5.

PARAMETRII GAZULUI DE BARBOTARE (ARGON) ȘI DURATA TRATAMENTULUI
SECUNDAR ÎN INSTALAȚIA L.F

Număr șarjă	Presiunea argonului (Pb), [bar]	Debitul argonului (Db), [Nm ³ /h]	Durata barbotării (Tb), [min]
1	4,7	600	98
2	4,2	550	74
3	4,8	610	63
4	5,1	550	71
5	4,4	550	58
6	4,1	550	62
7	4,2	560	87
8	4,3	600	84
9	5,8	560	79
10	4,6	640	48
11	3,8	510	56
12	3,5	620	59
13	4,1	570	64
14	4,9	520	67
15	3,8	630	62
16	3,6	640	73
17	4,3	560	75
18	3,7	650	104
19	4,5	570	93
20	4,2	590	96
21	4,3	580	89
22	4,8	540	102
23	4,9	530	51
24	5,1	500	56
25	3,8	640	79
26	3,9	630	105
27	4,2	560	103
28	4,6	520	91
29	4,5	580	94
30	4,7	570	49

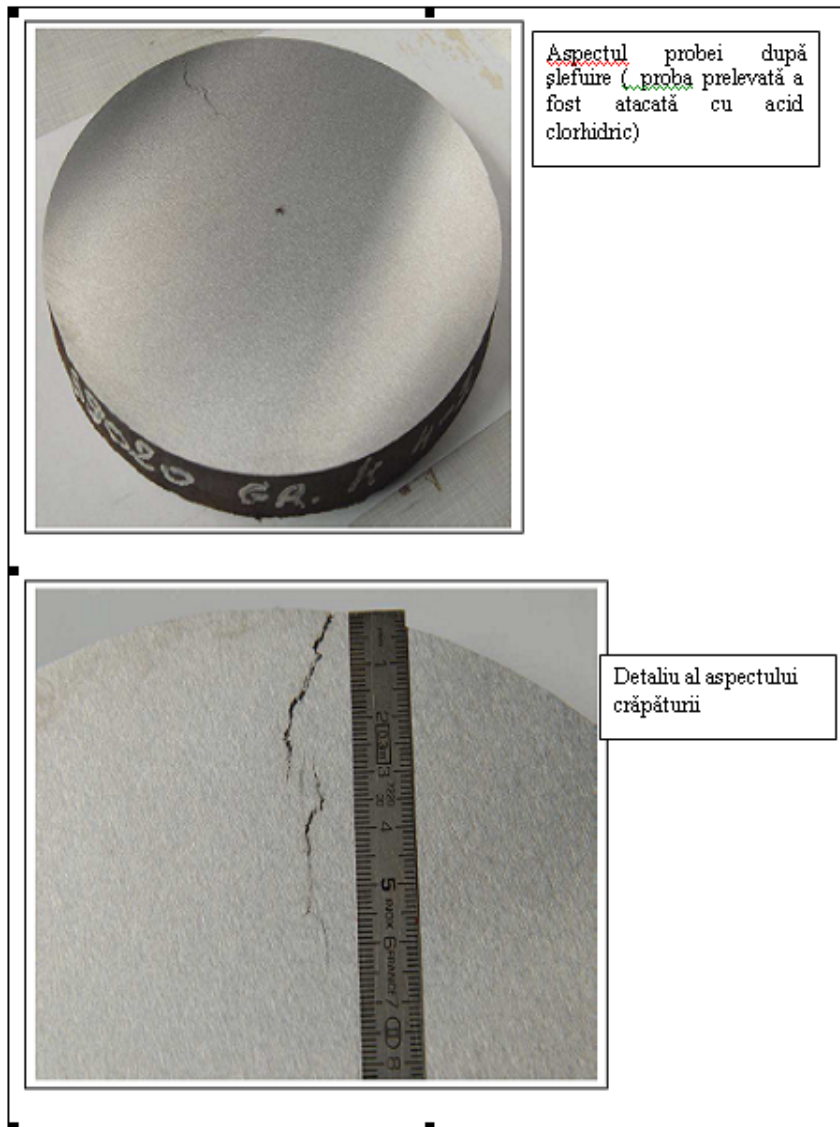
ANEXA NR.6.

BULETINE DE ANALIZE A PROBELOR CU DEFECTE PRELEVATE DIN ȘARJELE
STUDIATE

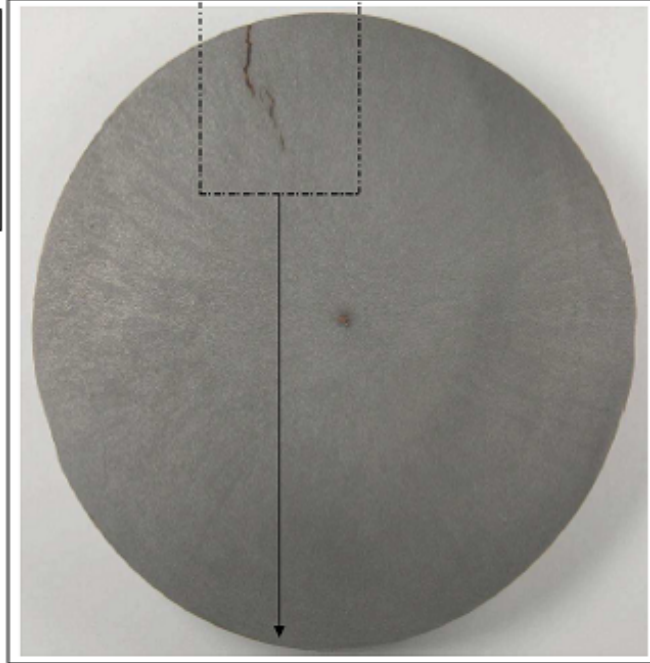
BULETIN DE ANALIZĂ NR.1

1. Aspectul țaglei

Proba de țagă arată o fisură longitudinală adâncă (adâncime până la 6,5 mm). Morfologia fisurii arată o succesiune de linii de umbră. Nu s-a observat nici o neconformitate de suprafață sau depresiune de suprafață în jurul acestui defect.



După atacul cu 25% HNO_3 și apă nu s-a observat nici o perturbare a solidificării sau defect de macrostructură în jurul crăpăturii, circularitatea probei fiind omogenă.



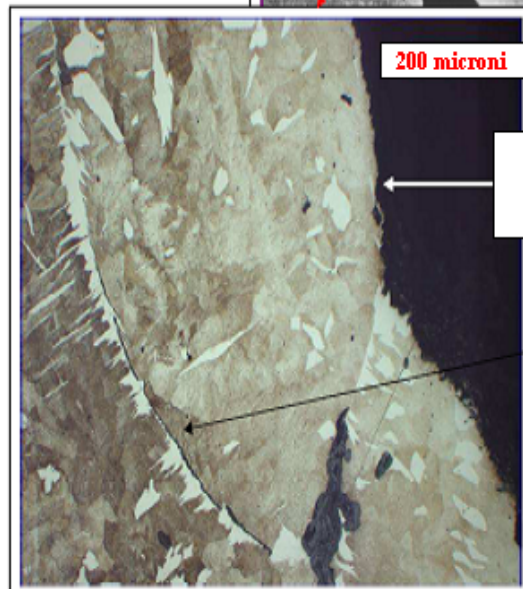
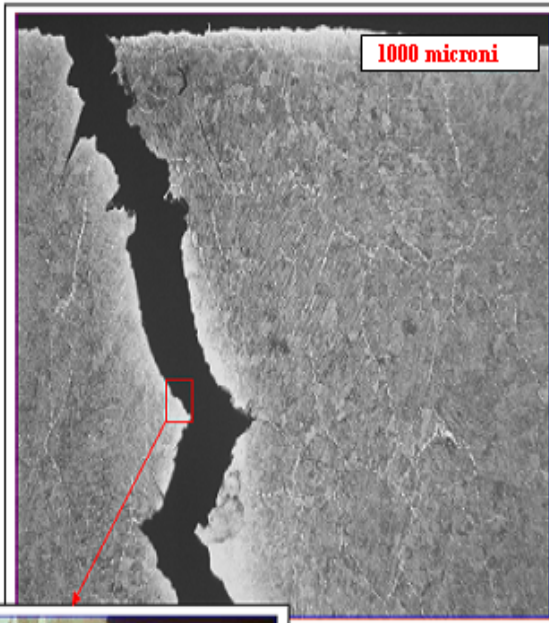
2. Analizele chimice pe produs (% x 10⁻³)

șarja	C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Al	Mo	N	CEV*
39020	0,310	1,303	0,011	0,001	0,292	0,122	0,064	0,032	0,015	0,0119	552

*CEV= $C + (Cr + Mo + V) / 5 + (Ni + Cu) / 15$

Sub suprafață, în secțiune se poate observa:

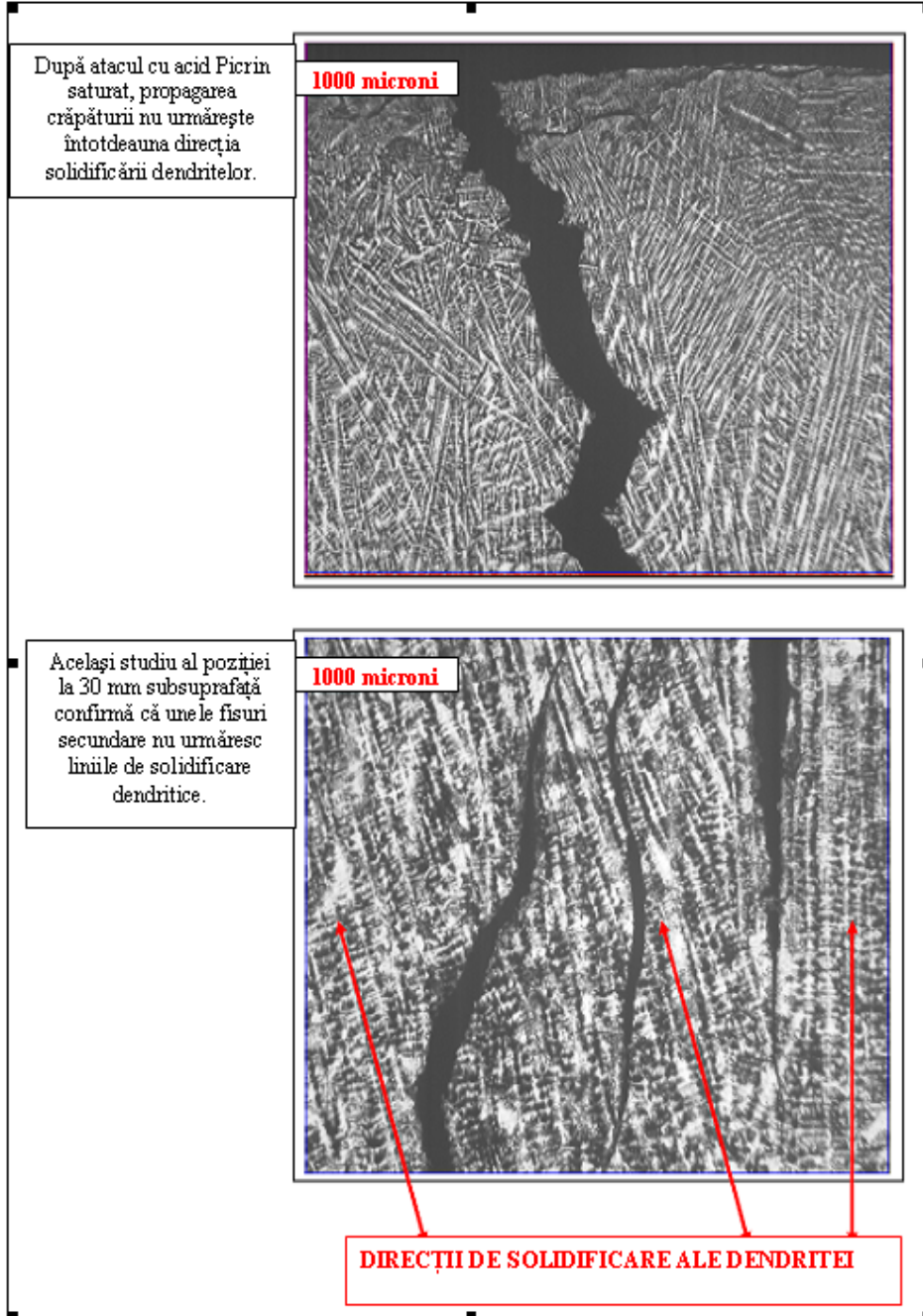
- o crăpătură larg deschisă (lățime de 1000 micrometri) cu pereți perfect înbrăcați sau suprapuși unii peste alții
- o propagare de-a lungul filmului de ferită ce se mărginește cu rețeaua austenitică (forma cu linii de umbră)
- fisuri secundare interne de-a lungul filmului de ferită.
- lipsa oxidării pe pereții crăpăturii principale și absența unui strat de țunder în interiorul crăpăturii și chiar la partea superioară a acesteia.



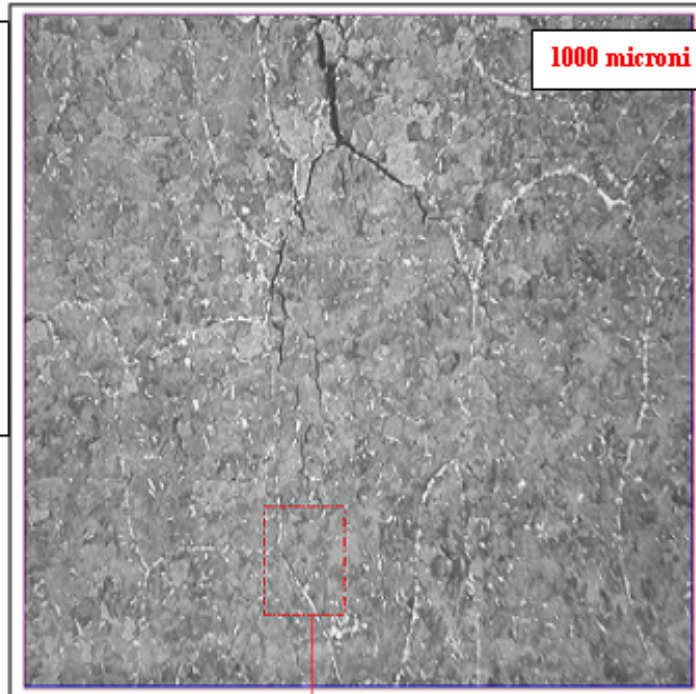
Lipsa oxidării și decarburizării pe pereții crăpăturii principale

Fisură secundară de-a lungul filmului de ferită la limita grăunților gamma (prezența feritei aciculare)

3. Examinarea secțiunii



La distanța de 65 mm de suprafață (rădăcina crăpăturii principale) după atacul cu nital observăm aceeași direcție de propagare de-a lungul filmului de ferită. De asemenea se observă și câteva microfisuri ce se propagă înăuntrul grăunților gamma, de-a lungul dendritelor solidificate.

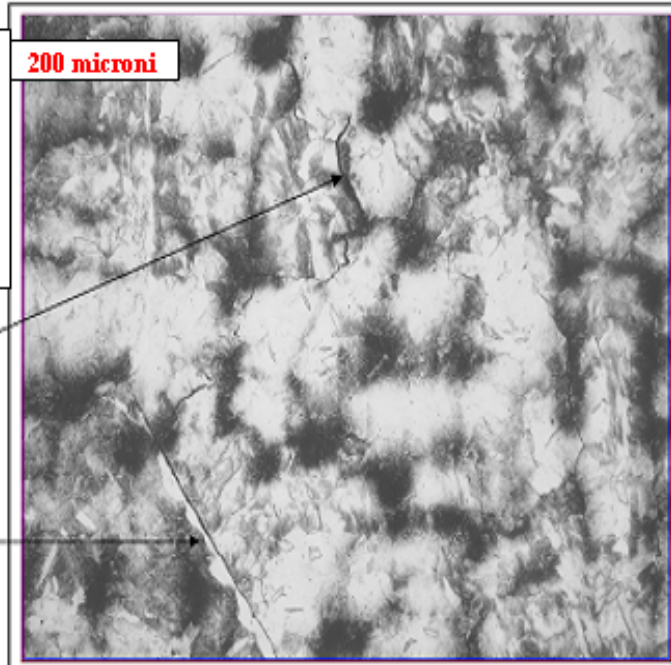


1000 microni

○

Detaliul după atacul cu acid Picrin saturat confirmă că unele microfisuri se propagă atât de-a lungul filmului de ferită la limitele grăunțului și de-a lungul liniilor interdendritice.

200 microni



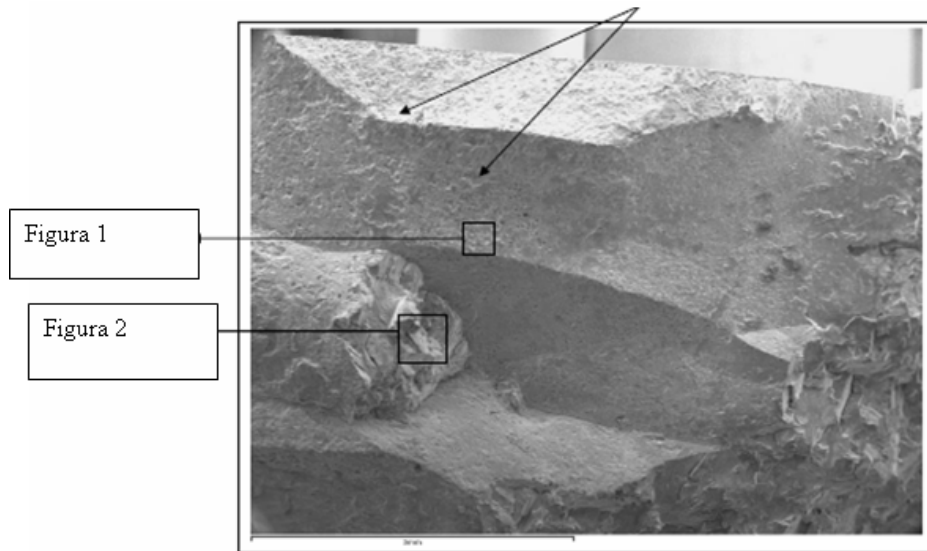
Microfisură de-a lungul dendritelor solidificate

Microfisură de-a lungul filmului de ferită

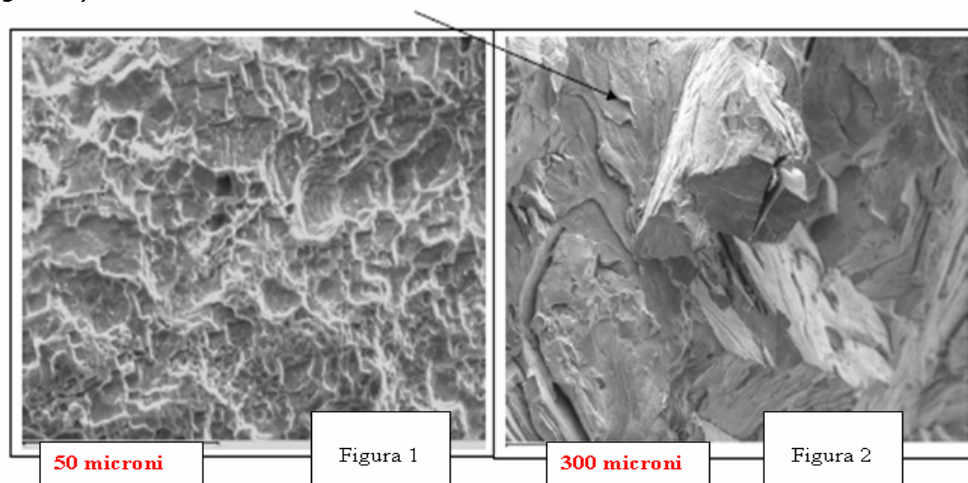
4. Morfologia fracturii după deschiderea fisurii

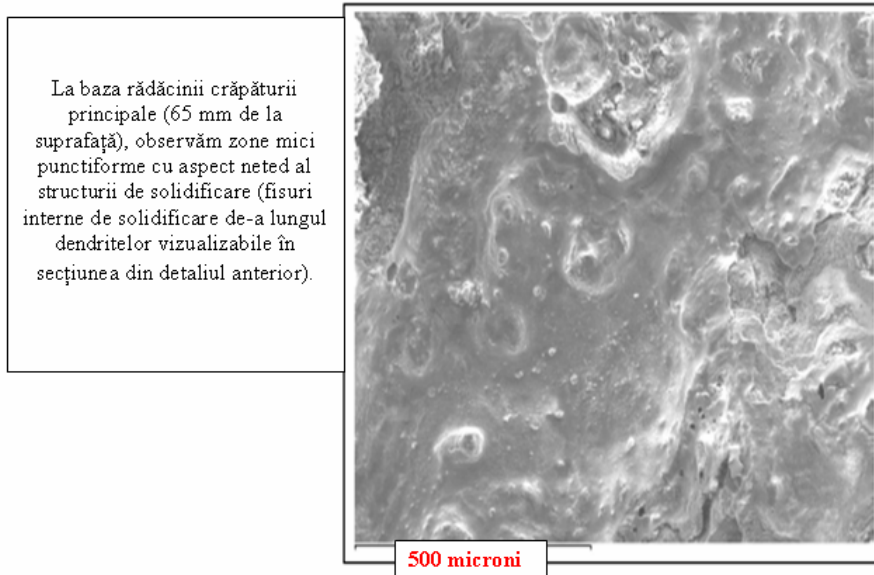
După deschiderea fisurii, principalul aspect al fracturii după analizarea la microscop arată o propagare fragilă de-a lungul rețelei grăunților austenitici globulari.

(cu aspecte de austenită cristalizată intergranulară).



Detaliul din interiorul crăpăturii (figura 1) arată un aspect transgranular fin și fragil. (în rețeaua de grăunți feritici nucleați de-a lungul foștilor grăunți austenitici). Comparativ cu acest model, fractura indusă de deschiderea crăpăturii sub azotul lichid prezintă un clivaj mai accentuat cu nervuri și asperități mari intragranulare (figura 2)





5. Comentarii

Examinarea probei de țagă prelevată din șarja 39020 (Grad K) arată o crăpătură adâncă longitudinală cu adâncimea de 65 mm unde nu s-a observat nici o depresiune de suprafață și nici un alt defect metalurgic.

Examinarea secțiunii arată că:

- principala crăpătură prezintă o propagare precipitată și este înconjurată de fisuri interne secundare
- nu s-au observat oxidări sau decarburări în pereții crăpăturii principale
- crăpătura principală și rețeaua de fisuri secundare se propagă de obicei de-a lungul filmului de ferită la limitele grăunților gamma și în ansamblu nu pot fi asimilate cu crăpăturile provocate de solidificare
- crăpătura principală și rețeaua de fisuri secundare pot fi provocate de azotul excedentar în oțel ($N_2 = 0,0119 \% \times 10^{-3}$)

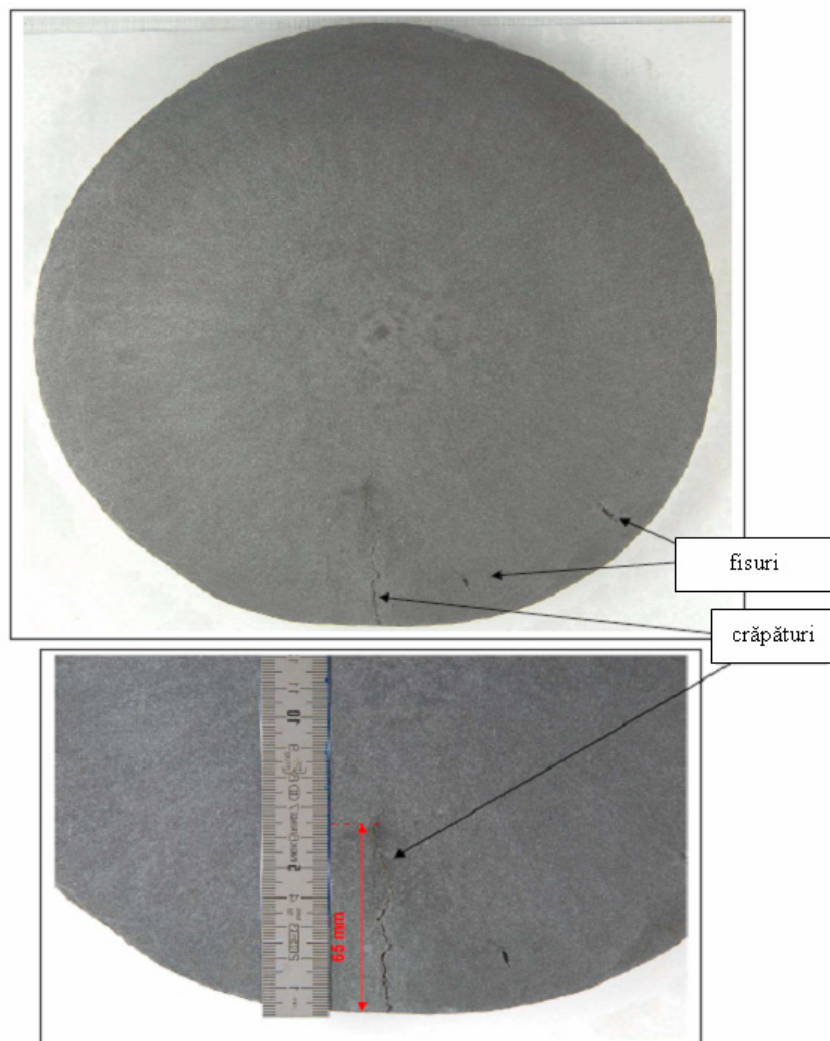
Analiza fracturii confirmă că principalul mod de propagare se datorează fragilității transgranulare de-a lungul rețelei de grăunți mari austenitici.

Astfel toate caracteristicile crăpăturii duc la o așa numită ruptură prin fragilizarea la rece, defect tipic provocat de azotul în exces.

BULETIN DE ANALIZĂ NR.2

1. Aspectul probei (Grad K – șarja 37506)

Proba primită prezintă o fisură de la suprafață spre inima țaglei cu o adâncime de 65 mm perpendiculară pe suprafața exterioară. Pe ambele părți ale acestui principal defect s-au observat numeroase fisuri interne paralele (ele nefiind vizibile la o analiză macro). Două porozități elongate de subsuprafață (cu distanța minimă dintre porozități și suprafață de 10 mm) au fost de asemenea detectate în apropierea zonei fisurii principale.



2. Analize chimice

2.1. Analizele chimice pe produs (% x 10⁻³)

proba	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo	Sn	N	Ca	CEV*
șarja 37506 - Grad K	306	1273	281	14	1	167	70	79	18	14	10	11,7	3,1	552

*CEV= $C + (Cr + Mo + V) / 5 + (Ni + Cu) / 15$

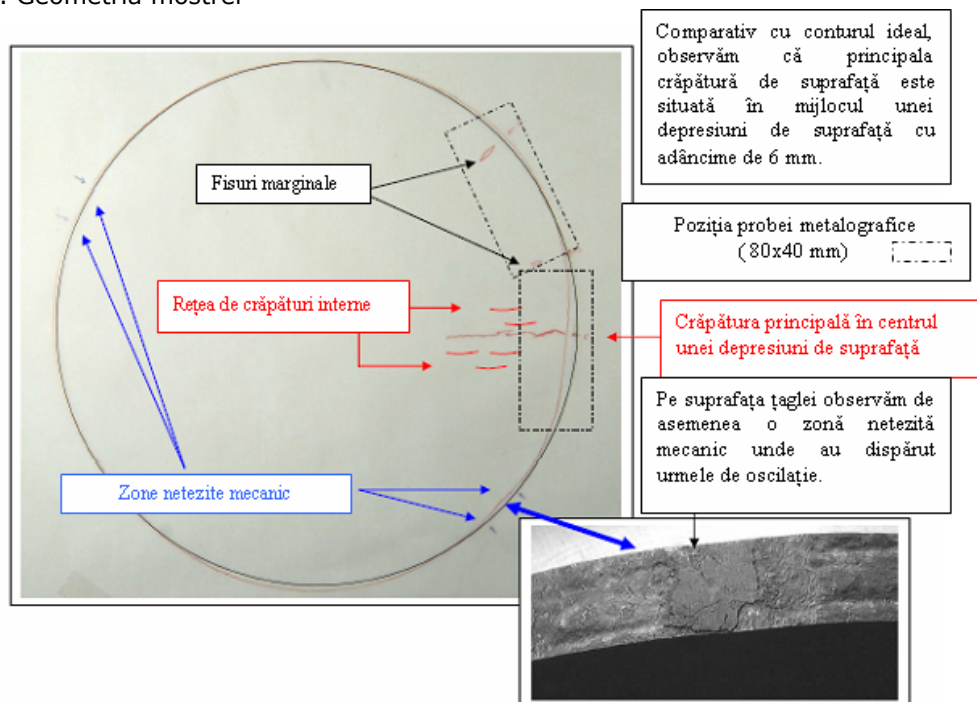
$Cu + 8Sn (\% \times 10^{-3})$	247
---------------------------------	-----

2.2. Analiza probei țintă. (% x 10⁻³)

marca	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo	N
Grad 'K' Min.	280	1200	170						8		
Max.	330	1450	370	30	30	300	300	300	30	60	12

Analiza chimica a produsului este compatibilă cu ținta Hunedoarei pentru Grad 'K' (oțel C-Mn, Si-Al calmat, turnare continuă jet protejat)

3. Geometria mostrei

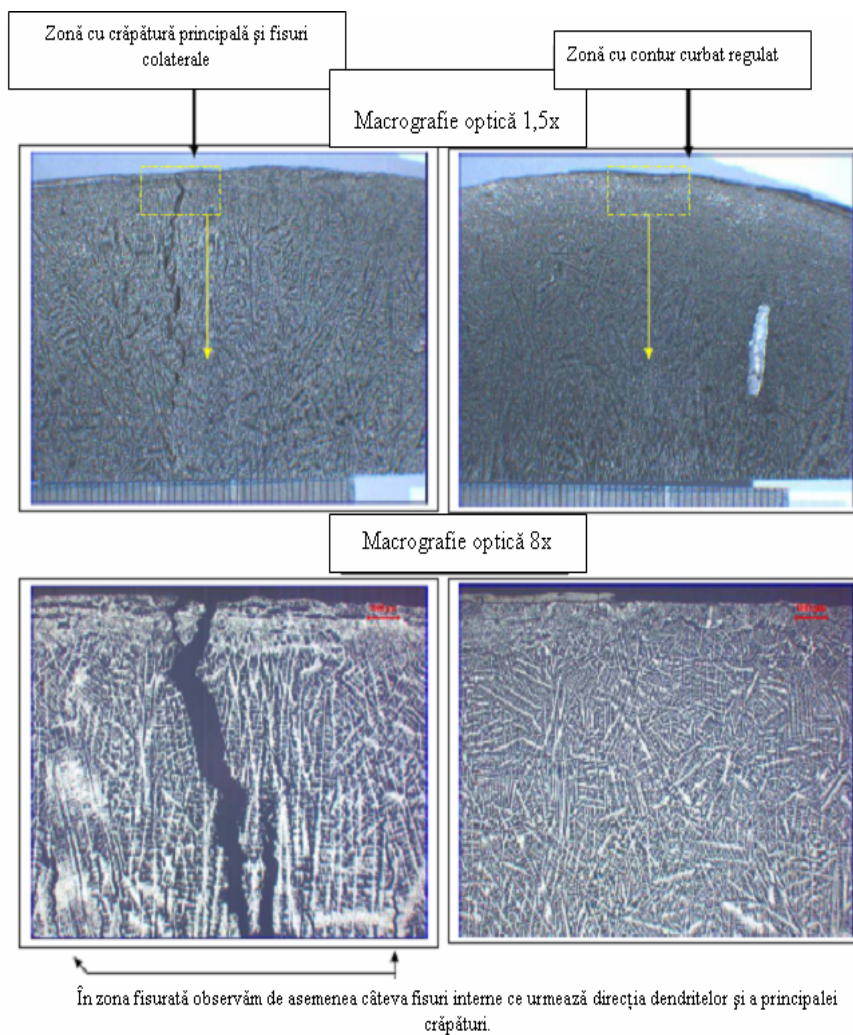


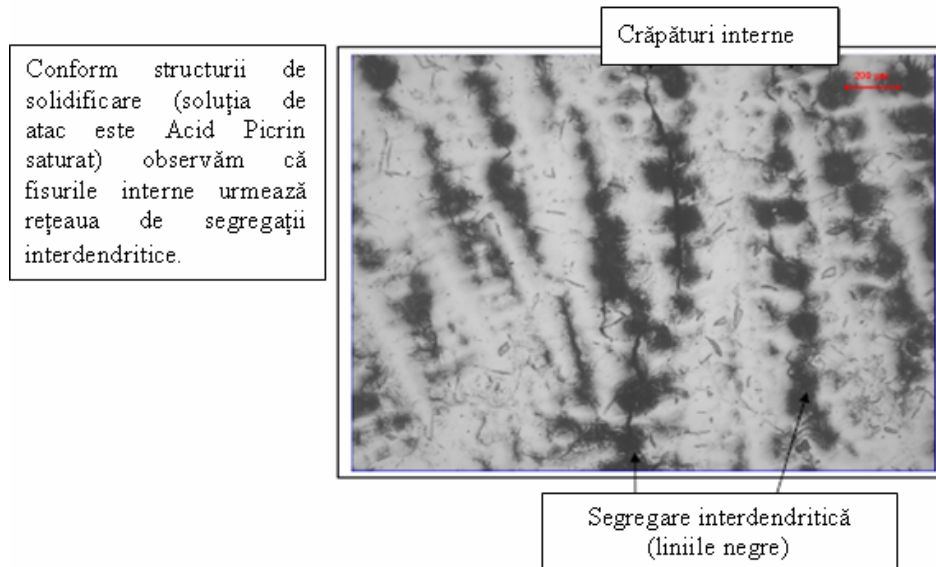
4. Examinare metalografică

4.1. Structura de solidificare

Comparația între structurile de solidificare din interiorul și din exteriorul zonei fisurate arată:

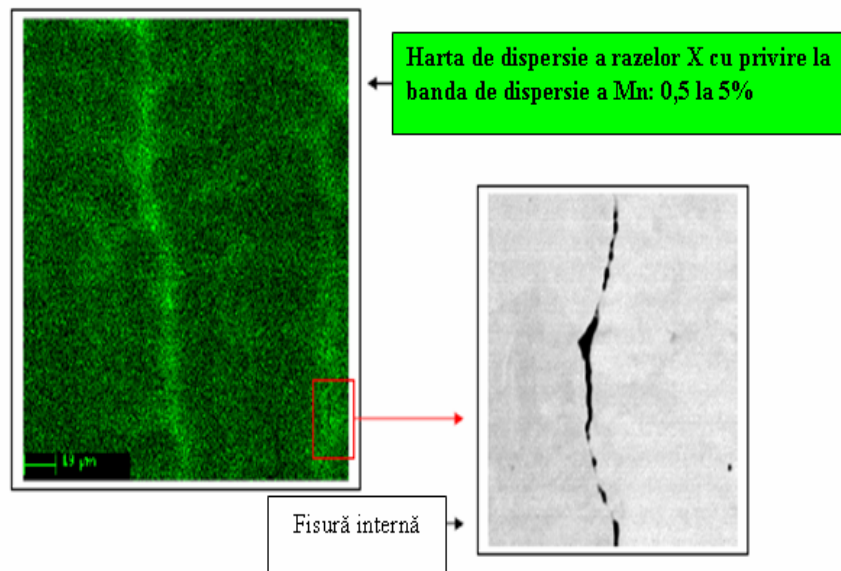
- în interiorul zonei fisurate, o solidificare de-a lungul brațelor dendritice columnare mari și groase, perpendicular pe suprafață
- în exteriorul zonei fisurate, dendrite mici și dezorientate, tipice unei subsuprafețe cu grăunți coaxiali.



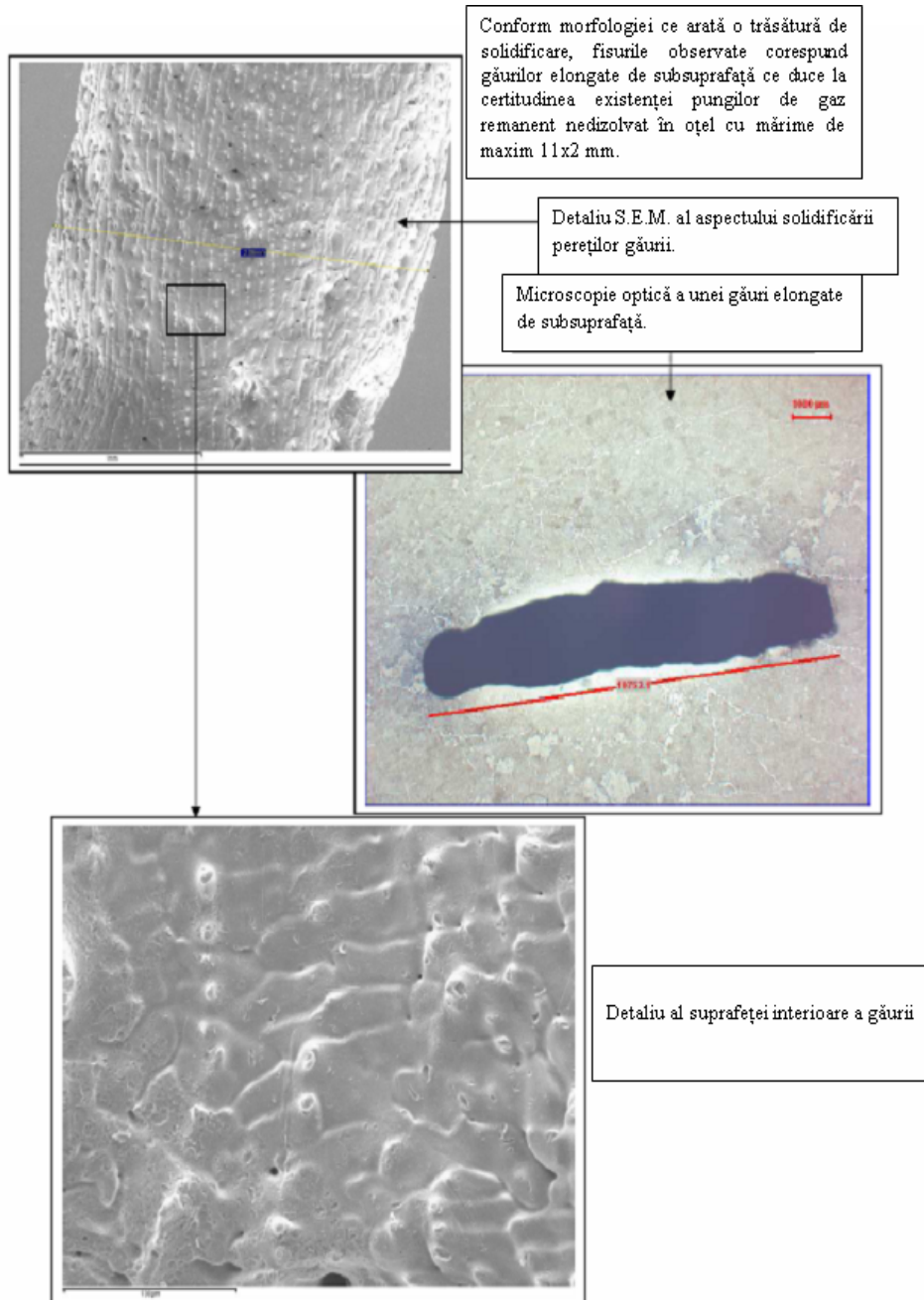


Câteva hărți cu raze X efectuate cu microanalizorul de testare a electronilor (EPMA – WDS) au fost realizate pe regiunile cu fisuri interne. Elementele analizate au fost C, O, P, S, Mn, Cu, Sn.

Harta cu raze X de mai jos arată doar o segregare inter-dendritică a manganului de-a lungul propagării fisurilor interne.



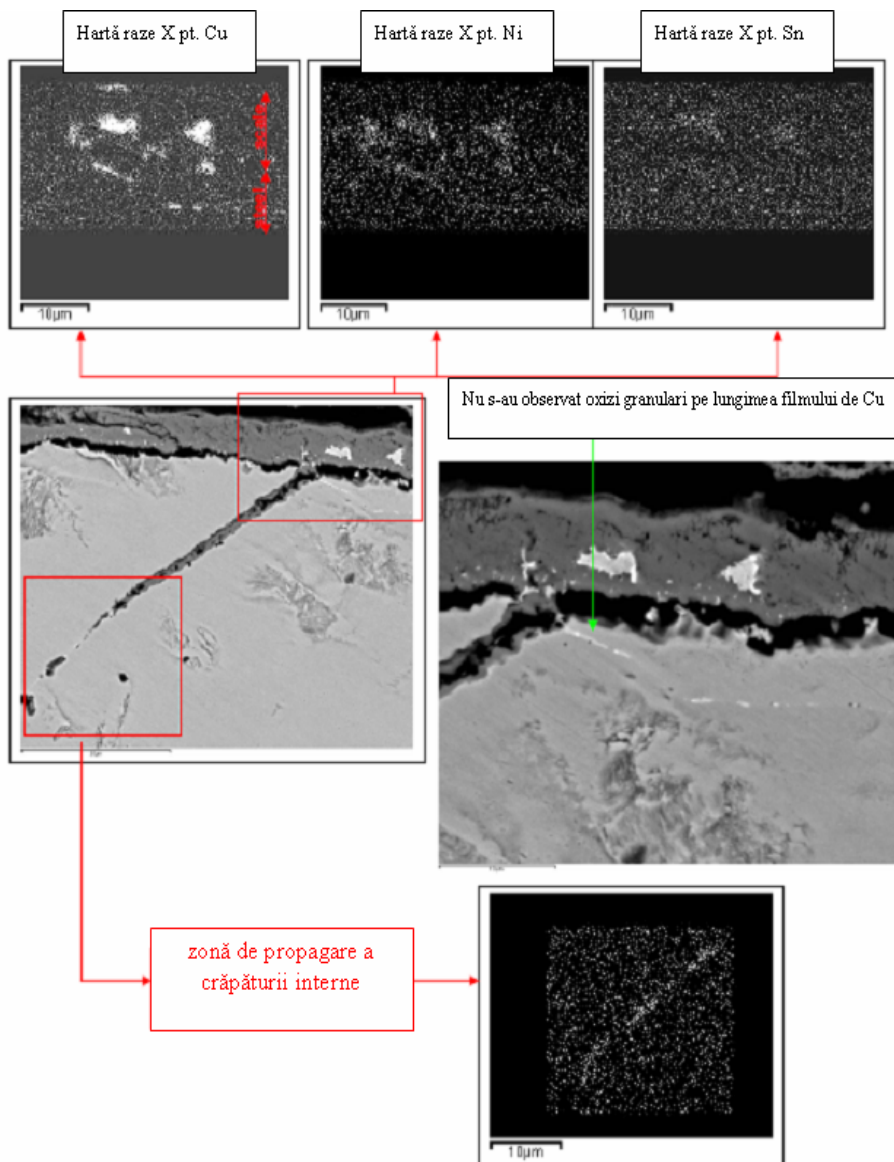
4.2. Fisuri



4.3. Observare S.E.M. a suprafeței exterioare

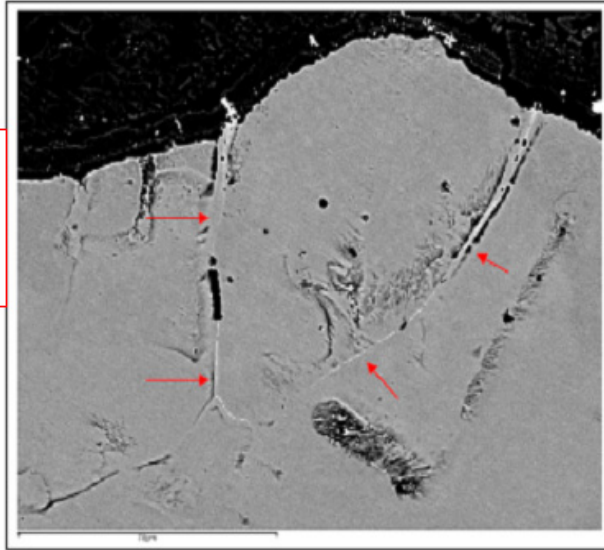
Examinarea suprafeței exterioare a țaglei rotunde arată:

- numeroși precipitați din cupru metallic în interiorul stratului de țunder (cu mici cantități de Ni și Sn).
- amorse de fisură ce se propagă la limita grăunților gama. Aceste fisuri sunt îmbogățite de precipitați de cupru metallic.

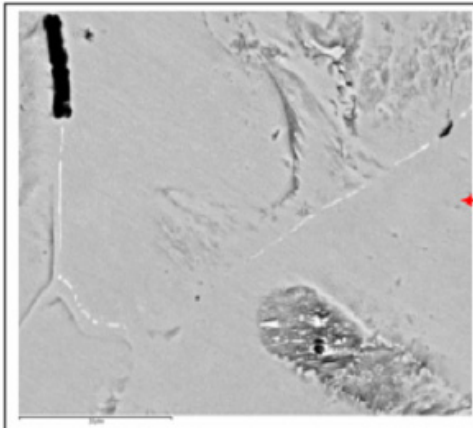


Al doilea exemplu de mai jos arată de asemenea un film continuu intergranular îmbogățit cu cupru metalic. Liniile negre de-a lungul filmului de cupru corespund unui defect provocat de procedeul de turnare.

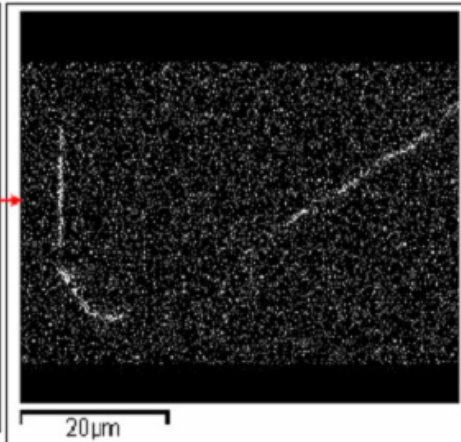
Detaliu al grăuntelui austenitic cu film continuu de cupru la limitele grăuntelui (filmul alb →)



Detaliu de la baza grăuntelui austenitic



Hartă raze X pt. Cu



5. Concluzii

Originea crăpăturilor adânci de suprafață (asociate cu crăpăturile interne)
Conform cu :

1) morfologia care prezintă o crăpătură longitudinală adâncă perpendiculară pe suprafață,

2) localizarea sa în mijlocul unei depresiuni de suprafață,

3) structura sa de de solidificare ce prezintă ramificații dendritice largi și lungi, originea crăpăturii adânci de 65 mm poate fi o perturbare a solidificării în cristalizor. Această crăpătură de suprafață este învecinată cu numeroase crăpături interne paralele cu scheletul dendritic, posibil provocate de excesul de gaze remanente în oțel. ($N_2 > 70\%$).

Comparația dintre structurile de solidificare din interiorul și exteriorul crăpăturilor arată:

- în interiorul zonei fisurate, o solidificare de-a lungul zonelor dendritice perpendiculare pe suprafață, ce prezintă o solidificare în cristalizor cu un gradient redus de răcire.

- în exteriorul zonei fisurate, dendrite mici, subțiri și dezorientate, tipice unor grăunți coaxiali de subsuprafață, ce prezintă o solidificare în cristalizor cu un gradient mare de răcire.

Porozități interne

Conform aspectului de solidificare al pereților porozităților, acestea corespund găurilor elongate de subsuprafață, probabil în relație cu gazele nedizolvate în oțel ($H_2 > 6,3$ ppm)

Crăpături de suprafață

În ce privește observarea suprafeței, observăm prezența rețelelor de fisuri îmbogățite cu film de cupru și precipitați.

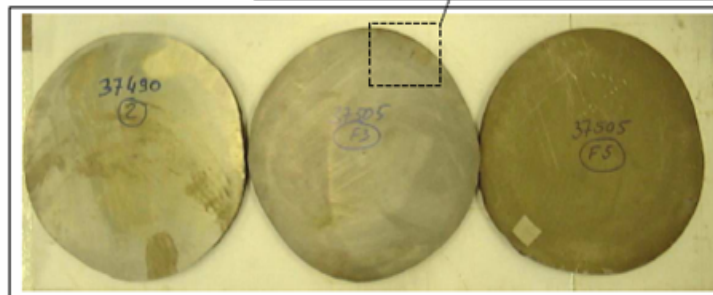
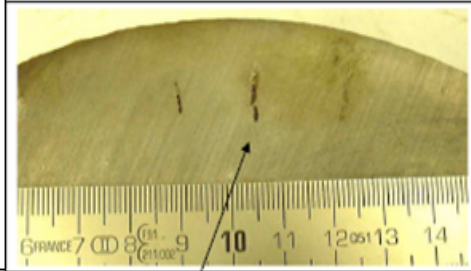
BULETIN DE ANALIZĂ NR.3.**1. Aspectul probelor**

Proba nr.2 din șarja 37490 /OLT35M a fost fără defecte.

Grad K – șarja 37505

- proba F3: rețea de găuri alungite sub suprafață

- proba F5: rețele de crăpături stelare sub suprafață

**2. Analize chimice****2.1. Analize chimice pe produs ($\% \times 10^{-3}$)**

proba	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo	V	Sn	N	Ca	CEV*
șarja 37490	161	614	297	9	2	159	89	96	25	34	2	11	10,4	7,0	305
șarja 37505/F3	292	1313	282	15	1	166	65	77	19	14	3	10	7,8	2,3	543
șarja 37505/F5	307	1305	283	15	1	164	65	77	19	14	3	10	8,8	3,0	557

*CEV= $C + (Cr + Mo + V) / 5 + (Ni + Cu) / 15$

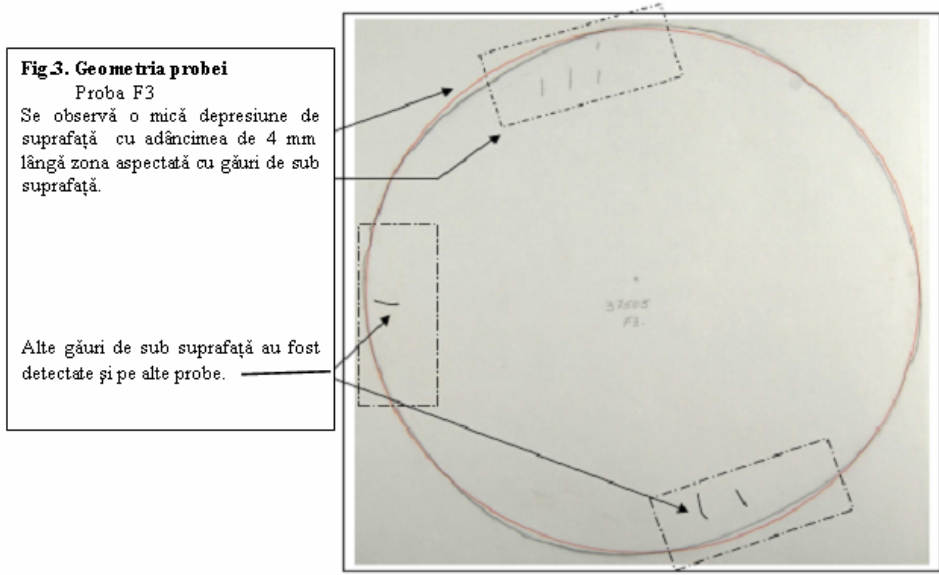
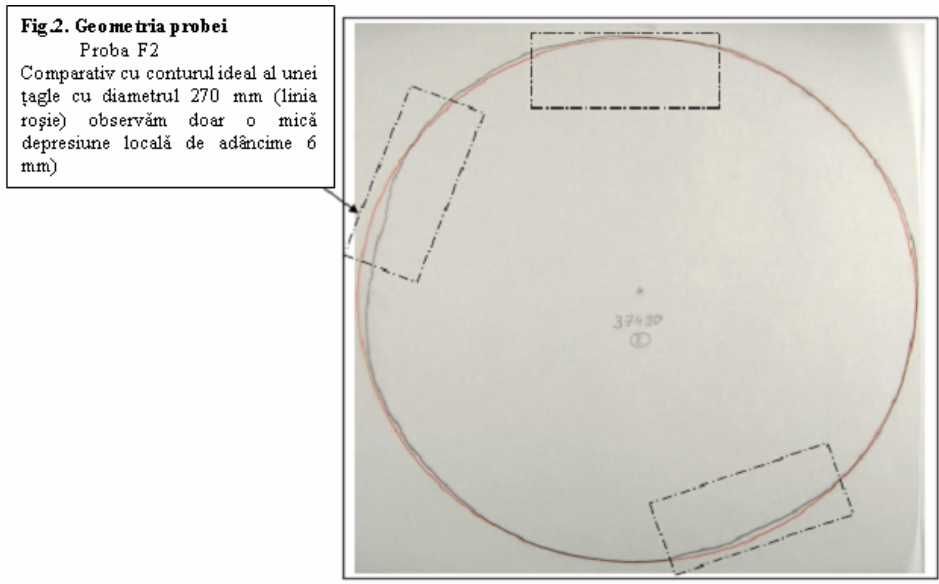
	37490 - 2	37505 - F3	37505 - F5
Cu+ 8Sn ($\% \times 10^{-3}$)	247	246	244

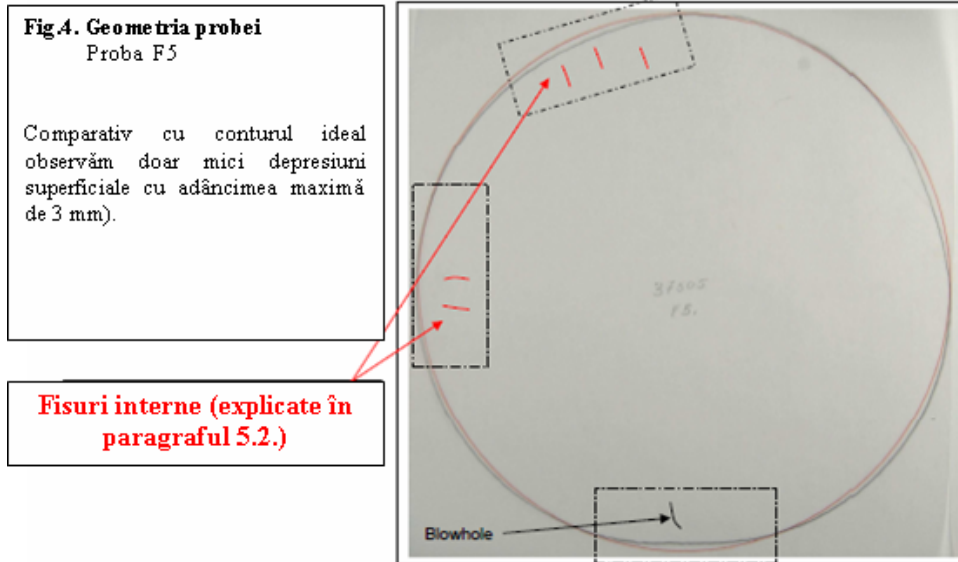
2.2. Analizele țintă conform cu mărcile interne de oțel de la Hunedoara ($\% \times 10^{-3}$)

Marca	C	Mn	Si	P	S	Cu	Cr	Ni	Al	Mo	N
K	Min.	280	1200	170					8		
	Max.	330	1450	370	30	30	300	300	300	30	60
OLT35 mod	Min.	140	400	200					20		
	Max.	180	800	350	20	10	250	100	2000	50	50

Analizele chimice ale produsului sunt compatibile cu țintele Hunedoarei pentru mărcile K și OLT35mod (C-Mn & Si-Al oțeluri calmate, turnate continuu cu jet protejat)

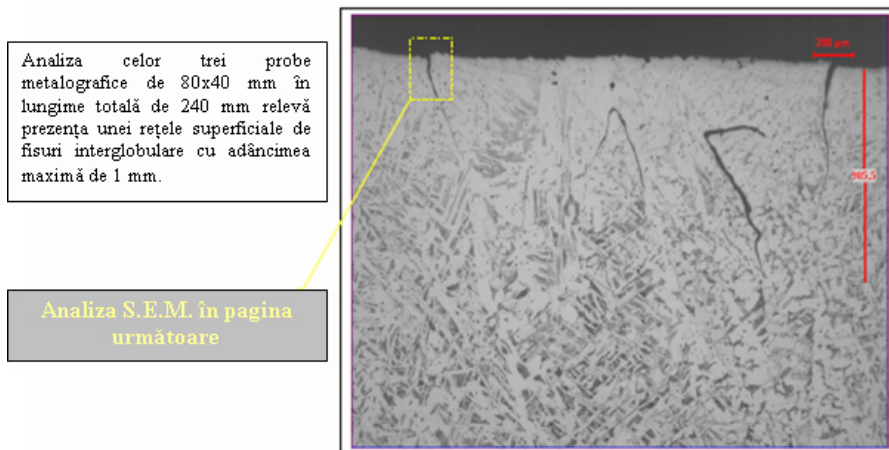
3. Geometria probelor





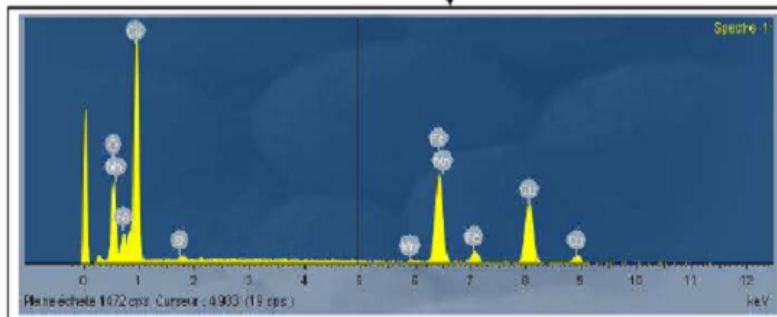
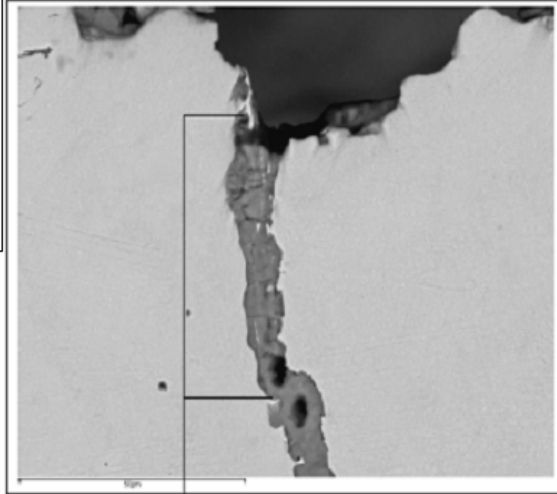
4. Examinare metalografică a probei F2

4.1. Examinarea suprafeței exterioare

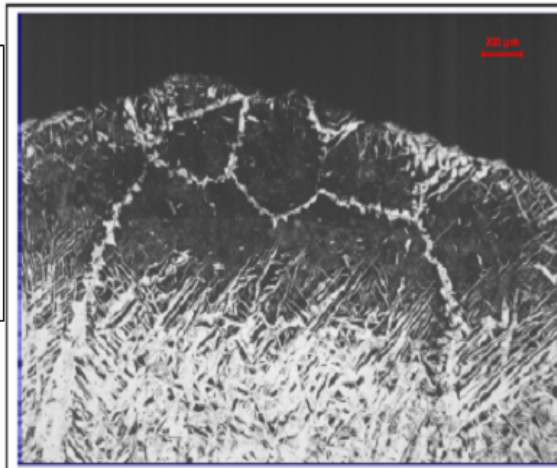


La scanarea cu microscopul electronic, dispersia electronilor arată astfel:

- microfisuri deschise umplute cu țunder,
- la interfața dintre baza de oțel și stratul de țunder se observă prezența precipitatului de Cu îmbogățit (precipitații vizualizate cu alb),



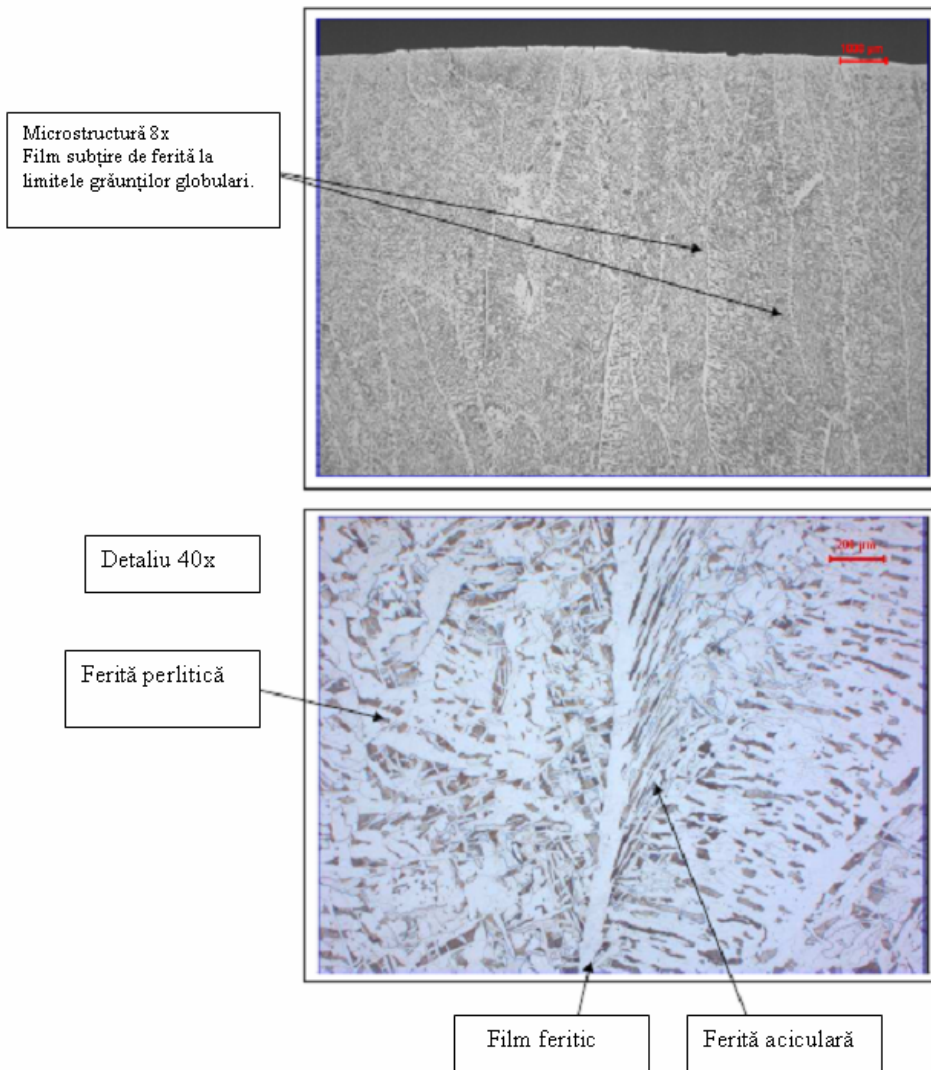
În câteva locuri observăm o carburare locală a suprafeței ce conține o cantitate de microstructură perlitică. Această carburare ar trebui să fie consecința reacției dintre oțel și praful de turnare în faza de germinare a cristalizării.

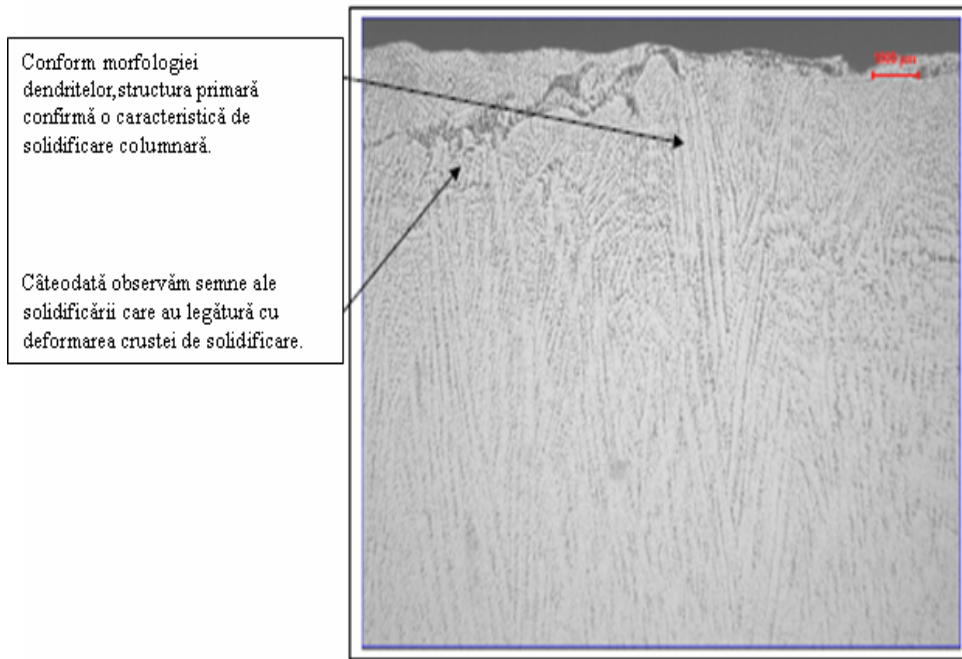


4.2. Macrostructură și microstructură

După atacul cu nital, microstructura la o mărire mică (8x) arată un aspect în formă de coloană (chiar și la suprafața exterioară) care includ perlită și ferită (câteodată ferită aciculară lângă marginile grăuntelui) microstructură înconjurată de un film feritic subțire la limitele grăunților gamma.

Nu a fost detectat nici un defect intern în cele trei mostre examinate.





4.3. Comentarii

Proba analizată nr.2, provenită de la marca OLT35M, nu prezintă nici un defect în ce privește structura internă.

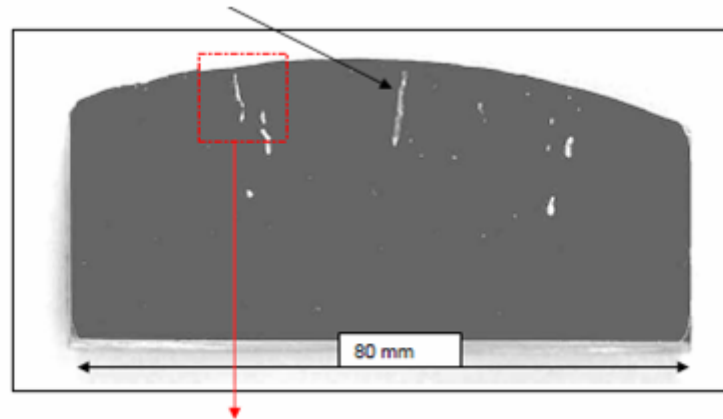
Cu toate acestea observăm o zonă de solidificare columnară ce conține grăunți de austenită brută înconjurați de un film subțire de ferită ce tind spre exteriorul probei.

Crăpăturile de suprafață (posibil provocate de hidrogenul în exces 9,3 ppm) combinate cu zonă de solidificare columnară ce conține grăunți de austenită brută înconjurați de un film subțire de ferită ce tind spre exteriorul probei pot fi puncte de amorsă pentru ulterioare defecte ce apar în procesele următoare de prelucrare.

5. Examinare metalografică a probelor ce rezultă din șarja de marcă Grad K

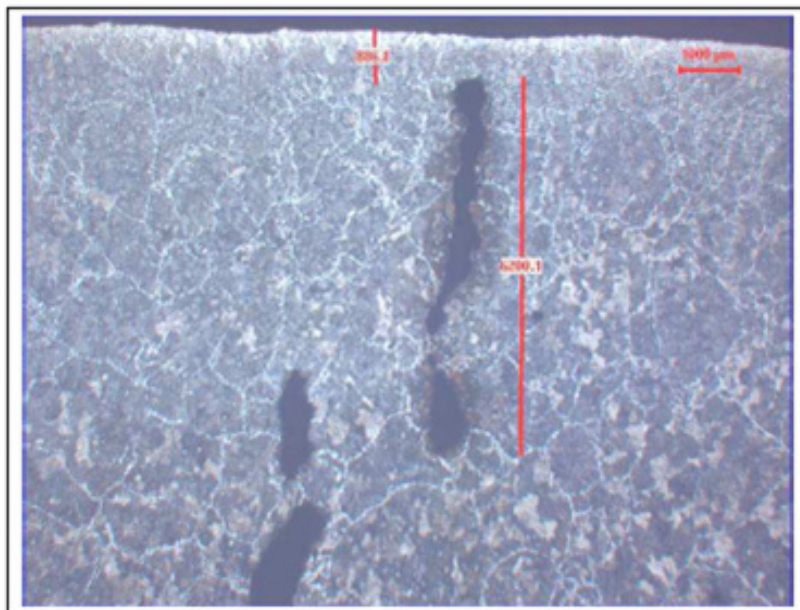
5.1. Proba nr. F3 ce rezultă din șarja nr. 37505

Toate cele 3 probe metalografice prelevate din șarja de analizat arată găuri de subsuprafață (cu certitudine provocate de gazele remanente N; H) care s-au închis la suprafață. Macrografia de mai jos arată cele mai pronunțate defecte observate. Lungimea maximă a acestor găuri este de 10 mm.

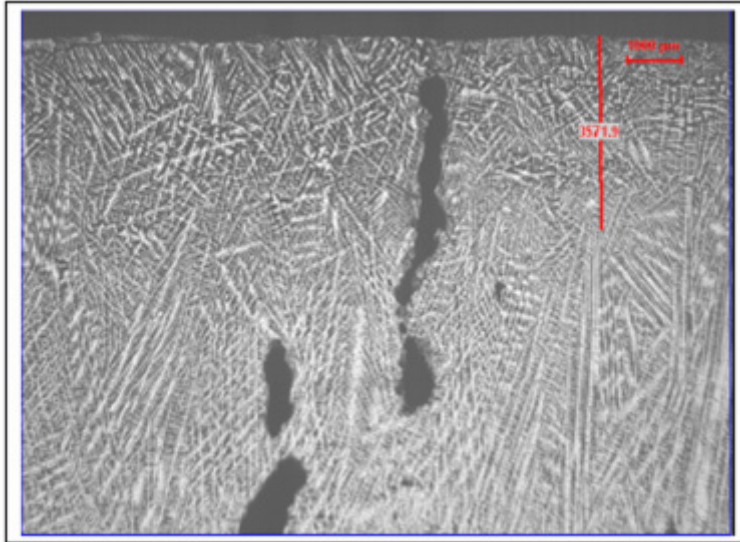


Detaliul microscopic de mai jos arată că aceste găuri pot fi foarte aproape de suprafața exterioară a profilului (distanța găurii față de suprafață fiind mai mică de 1 mm). Nu s-a detectat nici un fel de segregare în jurul rădăcinii găurii. Microstructura e compusă din ferită și perlită înconjurată de un film subțire de ferită în jurul grăunților gamma.

Mai jos observăm o elongare a grăunților austenitici columnari.



Structura de solidificare prezintă dendrite coaxiale pe primii 3-4 mm de la suprafața externă. Mai jos scheletul de solidificare este columnar, perpendicular pe suprafață.



Comentarii:

Proba F3 care rezultă din șarja 37505 – Grad K este îmbogățită puternic de găurile elongate de subsuprafață detectate pe toate cele 3 probe metalografice.

Aceste găuri nu sunt segregate dar conform cu proximitatea suprafeței externe (distanța de la găuri la suprafață este mai mică de 1 mm) ar putea fi provocate de azotul și hidrogenul în exces. S-au observat mici fisuri interne.

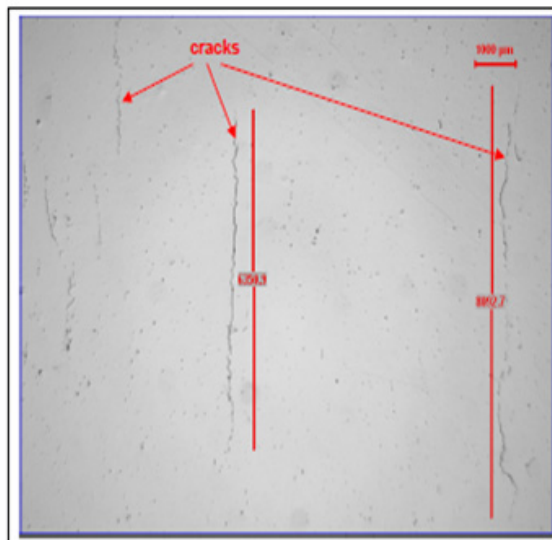
În ce privește macrostructura, s-a observat un strat de austenită coaxială cu grosimea de aproximativ 10 mm.

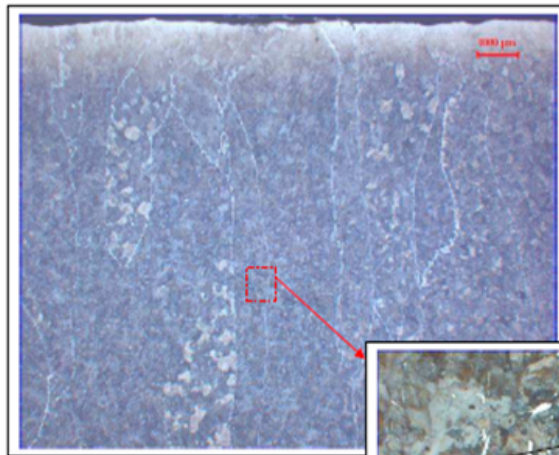
Microstructura e compusă din perlită și ferită înconjurată de un film subțire de ferită la limita grăunților gamma.

5.2. Proba F5 din șarja 37505

5.2.1. Fisuri interne

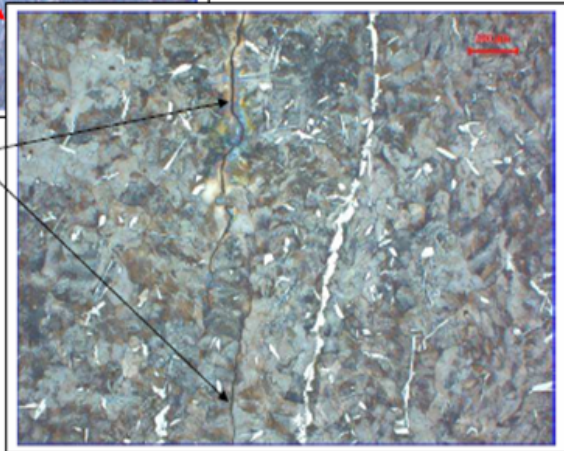
Două din cele trei eșantioane lustruite (80x40 mm) au fost afectate de fisuri interne cu lungimea maximă de 8,1 mm perpendiculare pe suprafață și situate într-o zonă situată între 7 și 25 mm de la suprafața exterioară a profilului turnat.



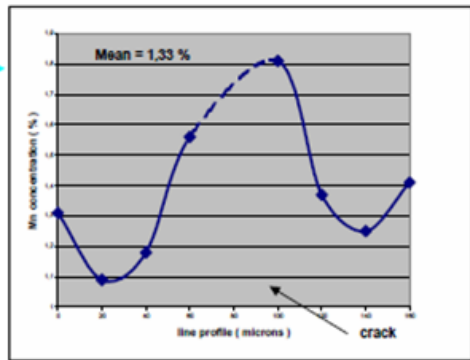
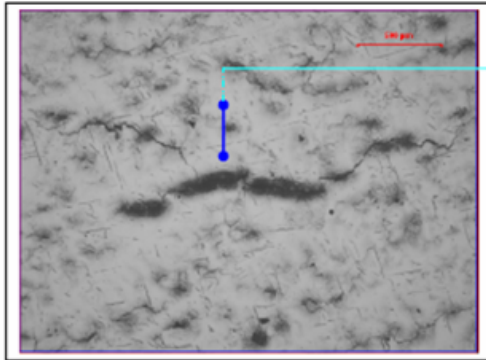


După atacul cu nital observăm că aceste fisuri interne se propagă în austenita primară care tinde spre suprafață (observăm un film subțire de ferită la limitele grăunților gamma).

Conform propagării pe lățimea granulelor de perlită, aceste fisuri interne sunt transgranulare.



Conform structurii de solidificare (atacul cu acid Picrin) observăm că fisurile interne urmează o rețea interdendritică unde avem o segregare puternică a manganului (concentrație maximă măsurată = 1,8 % comparativ cu concentrația principală de 1,33 %).



Comentarii :

Principalele caracteristici ale fisurilor interne sunt :

- o lungime maximă de 8,1 mm ;
- poziția într-o gamă situată între 7 și 25 mm sub suprafață ;
- propagarea lor trans-granulară pe lățimea microstructurii ferită-perlită și pe lungimea rețelei ;
- primare de solidificare interdendritică segregat în mangan.

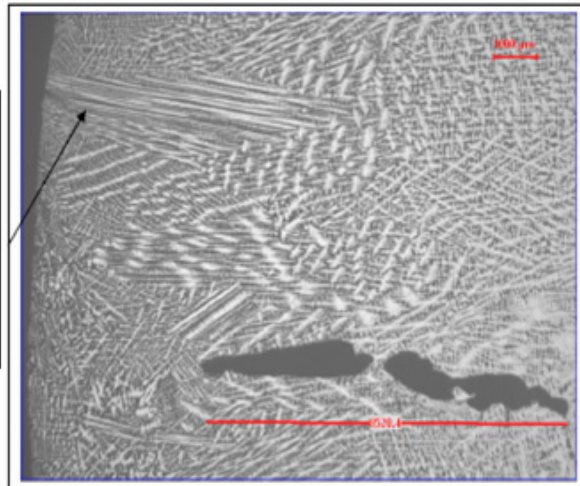
Observăm de asemenea o structură columnară brută care merge spre suprafață.

Conform distanței față de suprafața exterioară (cel puțin 7 mm) aceste crăpături interne pot fi re-sudate în timpul procesului de deformare la cald și nu generează defecte pe produsele laminate.

Cu toate acestea propagarea fisurilor nu poate fi exclusă ca urmare a tensiunilor intervenite în timpul procesului de fabricare a țevilor.

5.2.2. Gaura

Ă fost detectată o gaură (posibil provocată de hidrogen) într-o probă metalografică.
 Această gaură de diametru 8,5 mm e situată la 4 mm sub suprafață.
 Structura de solidificare confirmă aspectul solidificării columnare ce are la bază dendritele elongate ce tind spre suprafață.



Comentarii:

În ce privește analiza suprafeței observăm:

- prezența unei rețele de 6 fisuri stelare intergranulare îmbogățite cu precipitați de cupru (supraîncălzire locală)
- câteodată prezența unor componente ale prafului de turnare.

Aceste fisuri intergranulare combinate cu grăunții austenitici columnari care vin spre suprafață ar trebui să fie punctul de pornire al unora din defectele de suprafață în timpul proceselor de laminare.

BIBLIOGRAFIE

1. Million, A., Million C., *Hidrogenul în oțeluri și îmbinări sudate*, București, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1968.
2. Nica, Ghe., Socalici, A., Ardelean, E., Hepuț, T., *Tehnologii pentru îmbunătățirea calității oțelului*, Ed. Mirton, Timișoara, 2003.
3. Butnariu, I., Geantă V., *Tehnologii speciale de elaborare și rafinare a oțelurilor*, Universitatea Politehnică București, 1993.
4. Tripșa, I., Rău, A., *Metalurgia oțelului*, Editura Didactică și Pedagogică, 1973.
5. Vacu, S. ș.a. , *Elaborarea oțelurilor aliate*, vol.I. București, Editura Tehnică, 1980
6. Tripșa, I., Pumnea, C., *Retopirea și rafinarea oțelurilor*, Editura Tehnică, București, 1984.
7. Geantă, V., *Procedee și tehnologii de rafinare a oțelului*, Editura PRINTECH, București, 2003.
8. Mândru, C., *Cercetări privind îmbunătățirea calității oțelurilor speciale prin metalurgie secundară*, Teză de doctorat, U.P.B., 2007.
9. Ștefănoiu, R., *Cercetări privind procesele de rafinare a oțelurilor cu gaze inerte*, Teză de doctorat, U.P.B. 2004.
10. Mazumdar D., Guthrie, R.L., *The Physical and Mathematical Modelling of Gas Stirred Ladle Systems*, I.S.I.J. International, vol. 35, nr. 1, 1995.
11. Brimacombe, J.K., Nakanishi, K., Anagbo, P.E., Richards, G.G., *Process Dynamics: Gas-Liquid*, The Elliott Symposium on Chemical Process Metallurgy, Iron and Steel Society, Pennsylvania, U.S.A., 1990.
12. Kishimoto, Y., Sheng, Y., Irons, G., Chang, J., *Energy Dissipation Distribution in Gas-stirred Liquids*, I.S.I.J. International, Japonia, vol. 39, nr. 2, 1999.
13. Ștefănoiu, R, Geantă,V., *Sisteme de injectare a gazelor inerte utilizate în cadrul metalurgiei secundare* , în „Metalurgia”, 2005, nr. 7
14. Geantă, V., *Procese și tehnologii de obținere a oțelurilor de înaltă puritate prin tratare în afara cuptorului*, Teză de doctorat, U.P.B., 1998.
15. Făgărășanu, M., Ursu,V., Zămîrcă, Ș., Popa, A., Dobrescu, M., *Determinarea gazelor și incluziunilor nemetalice din materialele metalice*, Editura Tehnică, București, 1977

16. Ardelean, E., **Drăgoi, F.**, Ardelean, M., Heput, T., *Posibilități de creștere a purității oțelurilor prin intermediul zgurilor în agregatul de elaborare*, International Symposium on Advanced Engineering & Applied Management 40th Anniversary in Higher Education (1970-2010) AE&AM-40 Hunedoara, Romania, November 2010, pp.8
17. **Drăgoi, F.**, Ardelean, E., Heput, T., *Studiu de impact al parametrilor tehnologici folosiți în instalațiile L.F. asupra randamentului de eliminare a hidrogenului*, 11th International Symposium Interdisciplinary Regional Research, ISIRR 2010 Szeged, Hungary, October 2010, pp.21
18. **Drăgoi, F.**, Socalici, A., Ardelean, E., Popa, E., Heput, T., *Researches on the influence of the slags formed in the installations on the hydrogen removal efficiency*, Revista de metalurgia Madrid Volumen 47 No 6 noviembre-diciembre 2011 Madrid (España) ISSN: 0034-BSZ0 pp.477-484 ; **I.S.I.**
19. **Drăgoi, F.**, Socalici, A., Heput, T., Ardelean, E., *Researches on the influence of gas content from the steel on its quality*, Proceedings of the 4th International Conference on Manufacturing Engineering, Quality and Production Systems, **MEQAPS'11**, Barcelona, Spain, September 15-17 2011, pp.139-146 Published by WSEAS Press, www.wseas.org ISSN:1792-4693; ISBN:978-1-61804-031-2 ; **I.S.I. Proceedings**
20. **Drăgoi, F.**, Ardelean, E., *Study on increasing to remove continuously cast steel for the production of pipes*, Annals of Faculty Engineering Hunedoara – International Journal of Engineering, Imprint: Mirton Timisoara ; Edited by: Faculty of Engineering Hunedoara, University Politehnica Timisoara, Fascicule 3 Tome VIII/2010 ISSN: 1584-2673 (CD edition) pp.195-200
21. **Drăgoi, F.**, Socalici, A., Heput, T., Ardelean, E., *Industrial Research on the use of basic powdery waste in siderurgy*, International U.A.B. – B.EN.A. conference environmental engineering and sustainable development, Alba Iulia, Romania, May 26-27th, 2011, pp.302-303 AETERNITAS Publishing House, Alba Iulia, 2011 ISBN:976-606-613-002-8
22. Molinero, J, Laradogoitia, J J, Bilbao, E, *New Technologies for Low Nitrogen EAF Steelmaking*, 6th European Electric Steelmaking Conference, Düsseldorf (Germany), 13-15 June, 1999, Les Éditions de la Revue de Métallurgie, pp. 51-57
23. Millman, M S, *Benchmarking Nitrogen in EAF Steelmaking, Nitrogen in Steel: Processing and Product Requirements*, Conference Proceedings, London (UK), 27-28 September, 2000, The Institute of Materials, 2001
24. Pickering, F B, *Some Beneficial Effects of Nitrogen in Steel, High Nitrogen Steel*, Conference Proceedings, 18-20 May, 1988, Lille (France), The Institute of Metals, pp. 10-31
25. Fruehan, R. J., *Fundamentals and Practice For Producing Low Nitrogen Steels*, ISIJ, Vol. (1996) Supplement, pp. S58-S61

26. Fruehan, R. J. , Goldstein, D, *Behaviour of DRI and its Effect on Nitrogen in the EAF*, 5th European Electric Steel Congress, Paris (France), 19-23 June, 1995, Les Éditions de la Revue de Métallurgie, pp. 25-36
27. Giguere, L, Leblond, M, Normandin, P, *The Effect of Raw Materials Quality on the Making, Shaping and Treating of Special Quality Steels from EAF, Strand Cast Processing*, 54th Electric Furnace Conference Proceedings, Dallas (USA), 9-12 December, 1996, The Iron and Steel Society, pp. 503-508
28. Bannenberg, N, Bergmann, B, Gaye, H, *Combined Decrease of Sulphur, Nitrogen, Hydrogen and Total Oxygen in Only One Secondary Steelmaking Operation*, Steel Research, No. 10, 1992, pp. 431-437.
29. *Using HBI in an Electric Arc Furnace and its Influence on the Performance of the Finished Steel Products*, Internal report, Baosteel Group, Shanghai No. 5 Steel Co. Ltd, Shanghai (China), 2000
30. Sano, M., Makino, H., *Behaviour of Gas Jet and Plume in Liquid Metal*, Transaction I.S.I.J., Japonia, vol. 26, nr. 4, 1986.
31. Harada, T., Janke, D., Steel Research, G0, 1989, pp.337-342.
32. Mori, K., *Kinetics of Fundamental Reactions Pertinent to Steelmaking Process*, Transaction I.S.I.J., Japonia, vol. 28, nr. 4, 1988.
33. Nodif, M. , *Elaborarea oțelurilor cu conținuturi scăzute de carbon și azot*, în „Revista de Metalurgie – CIT”, 1990, nr. 1, pag. 63
34. Rao, Y.K.; Lee, H.G., ISS Transactions, 4, 1984, pp. 1-10.
35. Geantă, V., Berceanu, E, *Studii și cercetări privind solubilitatea azotului în sistemele metalice multicomponente cu grad ridicat de aliere*, în „Cercetări Metalurgice”, 1992, vol. 31, pag. 297
36. Cho, W.D., Rao, Y.K., Ironmaking and Steelmaking, 17, a⁴, 1990, pp. 201-272 and 273-281.
37. Sano, M., Mori, K., Transactions ISIJ , 20, 1980, pp. 675-681.
38. Sano, M., Mori, K., Transactions ISIJ, ZZ, 1983, pp. 169-125.
39. Huin, D., Saint-Raymond, H., Stouvenot, F., Gaye, H., Chatelain, F., Pluquet,R., Perrin, E., Proceedings of the 84th Steelmaking Conference, March 25-28, 2001, Baltimore, Iron and Steel Society, pp. 601-611.
40. Bergmann, B., Bannenberg, N., *Schlackenführung und Schlackenoptimierung in der Sekundärmetallurgie*, Stahl u. Eisen 111 (1991) No. 1, p. 125-131.
41. Bergmann, B., Bannenberg, N, Gaye, H., La Revue de Metallurgie-CIT, n' 11. 1989, pp. 907-918.

42. Gaye, H., Bannenberg, N., Bergmann, B., *Steel Research*, 63, 1992, pp. 431
43. Gaye, H., Huin, D., Bannenberg, N., Bergmann, B.: 11th International Conference on Vacuum Metallurgy, Antibes-Juan-les Pins, 1992, SFV, pp. 50- 54.
44. Berthet, A.J.; Denier, G.; Gaye, H., *Proceedings of the Third International Iron and Steel Congress*, April 16-20, 1978, Chicago, American Society for Metals, pp.201-208.
45. Fruehan, R.J.; Martonik, L.J. *Metallurgical Transactions B*, 118, 1980, pp. 615 – 621.
46. Ban-ya, S.; Ishii, F.; Iguchi, Y.; Nagasaka, T.. *Metallurgical Transactions B*, 1gB, 1988, pp.233-242.
47. Narita, K.; Koyama, S.; Makino, T.; Okamura, M.: *Transactions ISIJ*,12, 1gT2, pp. 444-453.
48. Belton, G.R., *Metallurgical Transactions B*, 7B, 1970, pp.35-42.
49. Belton, G. R., *Metallurgical Transactions B*, 24B, 1993, pp. 241-258.
50. Glaws, P.C.; Fruehan, R.J.: *Metallurgical Transactions B*, 17B., 1986, pp. 317-322.
51. Gatellier, C.; Gaye, H.: *La Revue de Metallurgie-CIT*, no 1, 1986, pp. 25-42.
52. Belton, G.R.: *Can. Metallurgical Quarterly* : 21, 1982, pp. 137-145.
53. Harashima, K.; Mizoguchi, S.; Matsuo, M.; Kiyose, A.: *ISIJ International*, 32, 1992, pp 111-119.
54. Glaws, P.C.; Fruehan, R.J.: *Metallurgical Transactions B*, 168, 1985, pp.551-559.
55. Byrne, M.; Belton, G.R.: *Metallurgical Transactions B*, 14P, 1983, pp. 441-449.
56. *Production of EAF Steels with low contents in N₂ and S through vacuum treatment*, ECSC Agreement No 7210 - PR/135 Draft Final Report Period 01 July 1999 - 30 June 2002 ,SIDENOR, S.A, BFI, PROFILARBED, IRSID, MEFOS.
57. Mazumdar, D., Kajani, S. K., Ghosh, A., *Mass Transfer Between Solid and Liquid in Vessels Agitated by Bubble Plume*, *Steel Research*, vol. 61, nr. 8, 1990.
58. Wright, J. K., *Steel Dissolution in Quiescent and Gas Stirred Fe/C Melts*, *Metallurgical Transactions B*, Volume 20 B, nr. 6, 1989.
59. Lehner, T., Carlsson, G. Hsiao, T.C., *On Fluid Flow and Metallurgical Reaction in Gas Stirred Melts*, Scaninject II, 2-nd International Conference on Injection Metallurgy, Lulea, Suedia, 1980.

60. Deo, B., Boom, R., *Fundamentals of Steelmaking Metallurgy*, Pretinence Hall International, 1993.
61. Kim, S., Fruehan, R.J., *Physical Modeling of Liquid/Liquid Mass Transfer in Gas Stirred Ladles*, Metallurgical Transactions B, Volume 18B, nr. 6, 1987.
62. Neagu, G., Ștefănescu, F., *Modelarea fizică a rafinării aliajelor prin barbotare*, C.N.M.S.M. 2002.
63. Ștefănescu, F., Bratu, C., Neagu, G., *Modelare fizică în metalurgie*, Editura UPB, 1997.
64. Zhang, L., Taniguchi, S., Matsumoto, K., *Water Model Study on Inclusion Removal from Liquid Steel by Bubble Flotation under Turbulent Conditions*, Ironmaking and Steelmaking, vol. 29, nr. 5, 2002.
65. Sinha, U. P., McNallan, M. J., *Mixing in Ladles by Vertical Injection of Gas and Gas-Particle Jets - A Water Model Study*, Metallurgical Transactions B, Volume 16 B, nr. 12, 1985.
66. Ștefanoiu, R., *Researches Regarding the Solid-Liquid Mass Transfer in Gas Stirred Cylindrical Vessels*, Buletinul UPB, vol. , nr. 2004.
67. Tokunaga, H., Iguchi, M., Tatemichi, H., *Heat Transfer between Bubbles and Molten Wood's Metal*, ISIJ International, vol. 35, nr. 1, 1995.
68. Amarendra, K., Mazumdar, D., *Mass Transfer between Solid and Liquid in a Gas-Stirred Vessel*, Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 23 B, 1997.
69. Asai, S., Kawachi, M., Muchi, I., *Mass Transfer Rate in Ladle Refining Processes*, Scaninject III. 3 - rd International Conference on Refining of Iron and Steel by Powder Injection, Lulea, Suedia, 1983.
70. Qu, Y., Liang, Y., Liu, L., *A Model Study of Mixing and Mass Transfer in Ladle Injection*, Scaninject III. 3 - rd International Conference on Refining of Iron and Steel by Powder Injection, Lulea, Suedia, 1983.
71. Ștefanoiu, R., *Modelling of the Solid-Liquid Mass Transfer in Gas Stirred Systems*, Conferinta Internationale EUROMAT 2003, Lausanne, Elvetia, 2003.
73. ***Cercetare, instrucțiuni tehnologice de elaborare, S.C. ARCELORMITTAL S.A. Hunedoara, 2009.
74. Engh, T.A., Larsen, K., *Penetration of particle-gas jets into liquids*, In: Ironmaking and steelmaking, S.U.A., nr.6, 1979.
75. Messing, T., *Dapmfstrahl-Vacuumpumpen bei der Sthalentgasung in Giespfannen*, Standard-Messo Duisburg, 1962.

76. Herman, J.K., Schulte, E., Sickbert, A., *Ergebnisse der Vakuumbehandlung unlegierter Stähle mit niedrigen Kohlenstoffgehalt*, In: Stahl und Eisen, Germania, nr.13, 1962.
77. Meyer, J., *Utilizarea instalațiilor BV de degazare pentru fabricarea pieselor forjate*, Al VIII-lea Simpozion Internațional DH/BV, Estepona, Spania, 1978, (traducere CPMIM).
78. Fernandes, S., Borio, V., Arenos, E.P., *Aplicații ale stației de degazare VB de la uzinele Reinoso-Spania*, Al VIII-lea Simpozion Internațional DH/BV, Estepona, Spania, 1978, (traducere CPMIM).
79. Mahajan, K.I., Chaki, A.K., Pavanjpe, V., *Stația de degazare a jetului de metal Bochumer-Verein de la uzina "Central Foundry Forje Plant"*, India, Al VIII-lea Simpozion Internațional DH/BV, Estepona, Spania, 1978, (traducere CPMIM).
80. Asai, S., Kawachi, M., Muchi, I., *Mass transfer rate in ladle refining processes*, Departament of Iron Steel Engineering Nagoya University, Japan, 3-rd Internațional Conference on Injection Metallurgy, Lulea, MEFOS, Jernkontoret, 1983.
81. Antoine, J., Olette, M., *Le traitement sous vide de l'acier liquide*, In: C.I.T., Franța, nr.5, 1979.
82. Randak, R., Eberbach, R., Henrich, R., Voge, H., *Erfahrungen mit dem Vacuumheilverfahren bei der Sehandlung von Edlestahles ans dem Siemens-Martin-Ofen*, Stahl und Eisen, nr.19, 1970.
83. Masai, A., Sakata, N., Oukubot, M., *Deoxidation practice in DH vacuum treatment*, Iron and Steel International, nr.2, 1976, pag.25-34.
84. Kaiyuan, R., Aiqi, Z., Shuqin, Y., *Water modeling of VI process and its application for the production of large forgings*, Nei Mongol Institute of Metal Research, China, , 3-rd Internațional Conference on Injection Metallurgy, Lulea, MEFOS, Jernkontoret, 1983.
85. Kaddah, N.H., Szekely, J., *Turbulence and agitation in ladle metallurgical operations*, Depatament of Material Science and Engineering MIT, U.S.A., 3-rd International Conference on Injection Metallurgy, Lulea, MEFOS, Jernkontoret, 1983.
86. Pasarica, V., Croitoru, L., Cosmeleata, G., *Proveniența și conținutul de incluziuni de zgură în oțelul pentru rulmenți degazat și dezoxidat în vid cu Al și FeSi*, În: Metalurgia, România, nr.4, 1981.
87. Pasarica, V., Croitoru, L., Cosmeleata, G., *Proveniența și conținutul de incluziuni nemetalice cu baza Al_2O_3 în oțelul pentru rulmenți*, În: Metalurgia, România, nr.7, 1981.
88. Chitu, Gh., *Evoluția metalurgiei în oală*, În: Metalurgia, România, nr.4, 1984, pag.222-224.
89. ** Buletin de informare tehnico-economică, CSH, nr.7-9, 1979.

90. Schmidt, M., ș.a., *Die Herstellung hochlegierter Edelstahle im Sauerstoffanblas-Konverter*, In: Stahl und Eisen 88,1968, nr.4, pag.155-156.
91. Bauer, H., Behrens, F.K., Walter, M., *Das Vacuumfrischen hochchromaltigen Stahle im Konverter*, In: Stahl und Eisen 97,1979, nr19, pag.39.
92. Kamii, N., Onuba, S., Eto, B., *Development of a New Steel Melting and Refining/LD-RHOB Process*, In: Transaction I.S.I.J., Japonia, vol.19, 1979, pag.58
93. Hanas, B., Karlsson, G., *Moderne Konstruktionsprinzipien und Entwicklungstendenzen für Netzfrequenz-Induktionsofen mit Schmelztiegel*, In: Sonderdruck ans ASEA-Zeitschrift 13, nr.4, 1968, pag.75-79.
94. Hammarhund, E., Samuelsson, P., *Induktive umriihung bei der Behandlung von Stahl*, In: Sonderdruck ans ASEA-Zeitschrift 13, nr.2, 1964, pag.48-53.
95. Kreuzer, W.H., *La procede SKF-MR d'elaboration de l'acier avec fusion dans un four a cuves jumelees et affinage dans un four-poche*, In: C.I.T., nr.4, 1972, pag.897-906, Franța.
96. Popa, M.E., *Cercetări privind influența proceselor fizico-chimico-metalurgice ce au loc la interfețele cristalizor-zgură-oțel lichid*, Teză de doctorat, U.P.T., 2009.
97. Oargă, N., Hepuț, T., Ardelean, E., Popa, E., *Studiu privind defectele interne a semifabricatelor turnate continuu*, Tomul III, Fascicola 1, 2001.
98. Oargă, N., Hepuț, T., Ardelean, E., Popa, E., *Studiu privind defectele de suprafață a semifabricatelor turnate continuu*, Analele Facultății de Inginerie Hunedoara, Tomul III, Fascicola 1, 2001.
99. Socalici, A., Abrudean, C., Ardelean, E., Hepuț, T., *Researches concerning the influence of solidification process about the quality of Semi-manufactured good continuous casting*, Scientific Bulletin of the "Politehnica" University of Timișoara, 2005.
100. Hepuț, T., Ardelean, E., Socalici, A., Popa, E., *Experimentări și rezultate cu privire la lubrefierea la interfațacrystalizor – semifabricat turnat continuu*, Analele Facultății de Inginerie Hunedoara, Tomul III, Fascicola 1, 2001.
101. Ilca, I., Hepuț, T., Karsai, E., Oargă, N., *Research on the metal consumption with continuous casting*, Buletinul UPT, Tom 42(26), Fascicola 1, 1997.
102. Gâdea, S., *Manualul inginerului metalurg*, Editura Tehnică București, 1979.
103. *** Revista Metalurgia, nr.3, 2001.
104. *** Revista Metalurgia, nr.12, 2001.
105. *** Revista Metalurgia, nr.8, 2001.

106. *** Continuous Casting Conference, Linz, 1996.
107. *** Sthal un Eisen 103, No.10, 1983.
108. *** Steel Times International, Sew\pt.1981.
109. *** Steel Tehnology Styhal Internațional, 1998.
110. Iancu, A., *Soluții de proiectare a jetului de oțel lichid la turnarea continuă în relație cu calitatea semifabricatelor*, București, 1998.
111. Iancu, A., *Experimentări industriale de corelare a parametrilor tehnologici cu indicatorii de calitate ai semifabricatelor turnate continuu*, 1994.
112. Iancu, A., *Experimentări industriale de evaluare a variantelor tehnologice de protecție a jetului de oțel la turnarea continuă*, București.
113. *** Eurofer, anual report, Bruxelles, 2000.
114. *** Documentația tehnică a firmei Danieli, 2002.
115. World Steel Association – <http://www.worldsteel.org/>.
116. Steel Making Process – <http://www.ssab.com/en/Investor--Media/About-SSAB/Steel-making-process/>
117. Medium-frequency coreless induction furnaces – <http://www.otto-junker.de/go/en/products-technologies/furnaces-for-cast-iron-steel/medium-frequency-induction-furnaces.html>.
118. Electric Arc Furnace – <http://tehnologicaland.blogspot.ro/2011/11/eaf-electric-arc-furnace.html>.
119. Kopeliovich, D., *Desulfurization of steel, Ladle Refining*, [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=desulfurization of steel](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=desulfurization_of_steel)
120. Gas Purging Systems, Catalog de prezentare al grupului RADEX, 2001.
121. Ștefănoiu, R., Geantă, V., *Rafinarea oțelurilor prin injectarea gazelor inerte*, Editura BREN, 2008.
122. Catalog de prezentare SPECTROLAB M10 și Manual de utilizare http://www.spectro.com/pages/e/p010213_lab_overview.htm?gclid=CKeR-SNs71CFc93fAodvWAAmq
123. Stubbles, J., *The Basic Oxygen Steelmaking (BOS)Process*, http://www.steel.org/learning/howmade/bos_process.htm.
124. InjectLime, Carmeuse Lime & Stone, www.carmeusena.com.

-
125. Manual de Instrucțiuni și Operare Multi-Lab Hydris, Heraeus Electro-Nite, <http://heraeus-electro-nite.com>
126. Secondary Steelmaking Simulation, version 2 User Guide – http://www.steeluniversity.org/content/html/eng/SSM_UserGuide.pdf.
127. SMS MEVAC, The heart of steel making SECONDARY METALLURGY <http://www.sms-mevac.com/>.
128. Siemens VAI, Secondary metallurgy solutions, <http://www.industry.siemens.com/verticals/metals-industry/en/metals/steelmaking/secondary-metallurgy/pages/home.aspx>
129. Cuculeanu, G., Ciobotaru, V., *Procese tehnologice din industria metalurgică, cursuri digitale* <http://www.biblioteca-digitala.ase.ro/biblioteca/carte2.asp?id=229&idb>
130. Cojocaru-Filipiuc, V., *Obținerea oțelului și aspecte structurale ale aliajelor feroase*, <http://www.tuiasi.ro/users/112/V.Cojocaru-Filipiuc-%20OASAF.pdf>