

Pomen in vloga silicija pri izdelavi nerjavnega jekla

UDK: 669.15-194.56:669.187.2

ASM/SLA: SS, R1h, W18s

N. Smajić

II. del: Termodinamično ravnotežje Si — C v VOD ter Si — Cr v EOP

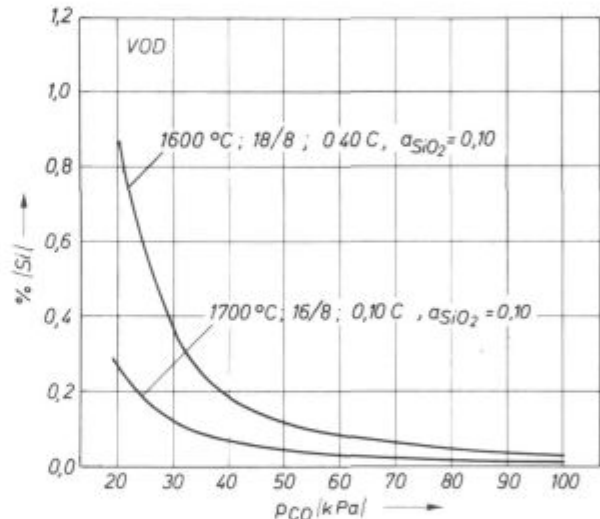
V prvem delu smo obravnavali termodinamično ravnotežno stanje med silicijem in ogljikom v talini, ki že vsebuje ves potreben krom. Poznavanje tega ravnotežnega stanja v EOP je bistvenega pomena za učinkovito vakuumsko oksidacijo v VOD napravi. V pričujočem drugem delu je izvedena analiza termodinamičnih ravnotežnih stanj Si-C v VOD in Si-Cr v EOP v odvisnosti od temperature, stopnje vakuumu oziroma parcialnega tlaka CO, sestave taline in sestave žilindre oziroma aktivnosti SiO_2 in Cr_2O_3 v žilindri.

1. TERMODINAMIČNO RAVNOTEŽJE SILICIJ — OGLJIK V VOD

V dupleks postopku EOP — VOD izdelave nerjavnega jekla sledi primarni oksidaciji v EOP sekundarna, vakuumsko oksidacija v VOD ponovci. Talina, namenjena VOD obdelavi, vsebuje ob koncu primarne oksidacije ves potreben krom. Pri izdelavi jekel, vrste 18/8 to pomeni, da talina, pripravljena za VOD, vsebuje 18 % Cr in seveda ustrezno vsebnost ogljika, ki mora zaščititi tako veliko množino kroma pred oksidacijo. Primarna oksidacija se torej mora končati, še preden se začne intenzivna oksidacija kroma, t. j. najpozneje ob dosegu trojnega ravnotežja silicij — ogljik — krom. Idealno usklajenost delovanja EOP in VOD imamo takrat, ko lahko primarno oksidacijo (v EOP) dokončamo še v območju ravnotežja Si/C, vendar neposredno pred trojnim ravnotežjem Si/C/Cr, kar nam zagotavlja minimalno možno vsebnost Si v talini in Cr v žilindri. V tem primeru se lahko izognemo dolgotrajni redukciji žilindre v EOP, kar pomembno prispeva k produktivnosti EOP, obenem pa zaradi majhne vsebnosti Si v talini dobimo v VOD minimalno količino žilindre, kar zopet pozitivno vpliva na produktivnost VOD naprave. Ta način dela zagotavlja optimizacijo produktivnosti in proizvodnih stroškov.

1.1 Vpliv vakuumu

Sekundarno oksidacijo v dupleks postopku EOP — VOD opravljamo v VOD napravi ob istočasnem vakuumiranju. S stalnim vakuumiranjem stimuliramo potek



Slika 1

Odkvisnost ravnotežne vsebnosti Si od parcialnega tlaka CO oz. vakuumu za talini z 0,40 % C, 18 % Cr in 8 % Ni pri 1600°C oz. 0,10 % C, 16 % Cr in 8 % Ni pri 1700°C

Fig. 1

Equilibrium Si content depending on CO partial pressure or vacuum for the melt with 0.40 % C, 18 % Cr, and 8 % Ni at 1600°C, or 0.10 % C, 16 % Cr, and 8 % Ni at 1700°C respectively.

reakcije žilavenja: $(C) + (O) = CO$, kar pomeni, da se ravnotežje med silicijem in ogljikom premakne proti nižjim vsebnostim ogljika.

Na sliki 1 vidimo, kako hitro raste vsebnost silicija, ki je v ravnotežju z 0,40 % C oz. 0,10 % C v talinah, namenjenih izdelavi nerjavnega jekla, vrste 18/8 pri 1600°C oz. 1700°C z rastočo intenziteto vakuumiranja. Pred začetkom vakuumске oksidacije, t. j., ko imamo še atmosferski tlak ($p_{CO} = 100$ kPa), je ravnotežna vsebnost Si v talini daleč pod maksimalno dovoljeno (0,20 % Si) vrednostjo.

Če torej talina vsebuje pri 1600°C 0,40 % C, 18 % Cr in 8 % Ni, je ravnotežna vsebnost Si približno 0,03 %.



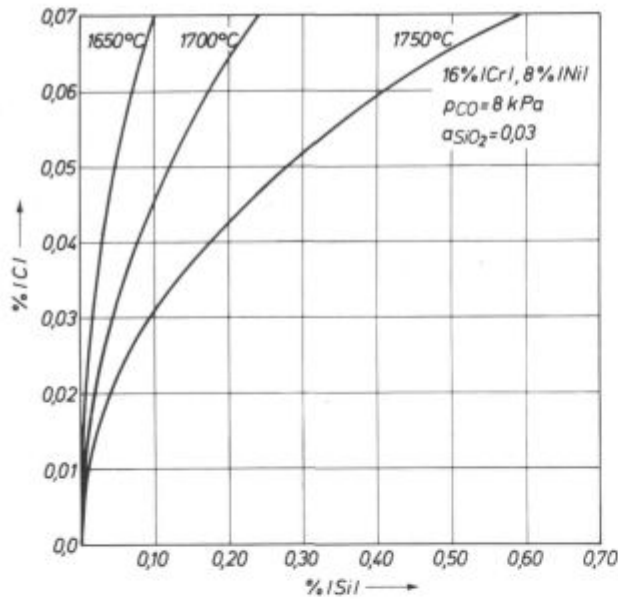
70 1965 / 86

Če bi začeli pihati kisik pred vakuumiranjem, bi ves prebitni Si, kar ga je več kot 0,03 %, selektivno oksidiral in bi pri 0,03 % Si dosegli ravnotežje z 0,40 % C, ko bi se začela oksidacija ogljika.

Seveda tako ne delamo. Potrebno je najprej začeti z vakuumiranjem, da premaknemo ravnotežje Si/C proti višji vrednosti silicija, in tako preprečimo selektivno oksidacijo Si in tvorbo večje količine SiO₂ oz. žlindre. Že pri skromnem vakuumu od 40 kPa (0,4 atm. oz. 300 torra), kot kaže krivulja, ravnotežna vsebnost Si znaša 0,20 % Si. Tako taline, ki pri omenjenih pogojih vsebujejo do 0,20 % Si pri 1600 °C, lahko že začnemo oksidirati brez nevarnosti za oksidacijo Si. Med vakuumsko oksidacijo raste temperatura taline in pada vsebnost ogljika. Ravnotežje Si/C spremenimo z vakuumiranjem tako, da imamo namesto istočasne oksidacije Si in C le selektivno oksidacijo ogljika. Zaradi znižanja vsebnosti ogljika kljub intenzivnemu vakuumiranju kmalu dosežemo ravnotežje Si/C, ko se začne oksidacija silicija. Končno se vzpostavi še trojno ravnotežje med silicijem, ogljikom in kromom.

1.2 Vpliv temperature ob koncu vakuumske oksidacije

Vpliv temperature na ravnotežje med ogljikom in silicijem ob koncu vakuumske oksidacije kaže **slika 2**.



Slika 2

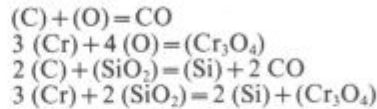
Vpliv temperature na ravnotežje Si/C ob koncu vakuumske oksidacije za temperature 1650, 1700 in 1750 °C

Fig. 2

Influence of temperature on the Si/C equilibrium at the end of vacuum refining for the temperatures 1650, 1700, and 1750 °C.

Vakuumsko oksidacijo v VOD končamo običajno pri 1700 °C in ca. 0,07 % C. Kot vidimo s slike 2, izoterma ravnotežja Si/C pri 1700 °C kaže, da bi pri 0,07 % C morali imeti 0,24 % Si. Ker ga toliko nismo imeli v začetku vakuumske oksidacije (maks. 0,20 % Si), ga torej ne moremo imeti toliko, kolikor to ustreza ravnotežju Si/C. To pomeni, da minimalno vsebnost Si v talini dosežemo ravno v trenutku, ko se dvojno ravnotežje Si/C

spremeni v trojno ravnotežje Si/C/Cr. Od tega trenutka se namreč ustvarijo pogoji za redukcijo Si iz žlindre, in sicer sta enakovredna reducenta ogljik in krom. Poteka torej naslednje reakcije:

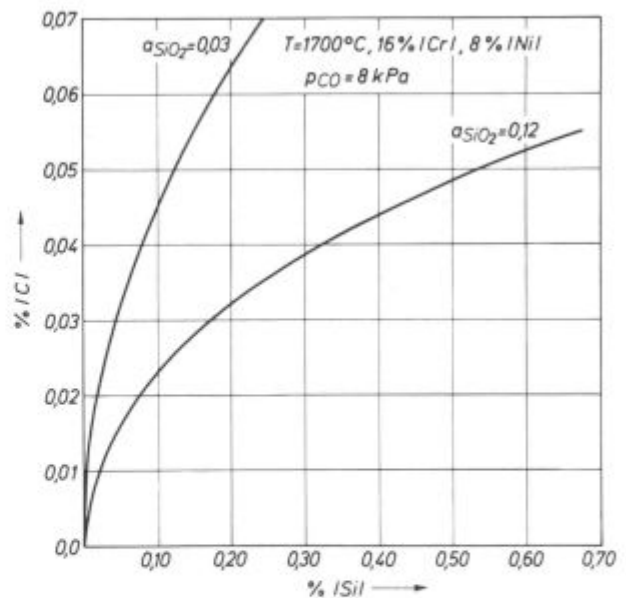


Ob istočasni oksidaciji ogljika in kroma poteka redukcija silicija iz žlindre. Pogoj za redukcijo Si je seveda dovolj visoka temperatura taline, kar vidimo tudi s slike 2.

Po koncu vakuumske oksidacije talino še vakuumiramo ob povečanem vpihovanju argona. Pri tem se talina ohlaja. Žilavenje poteka z lastnim kisikom. Nižji ogljik pomeni tudi nižjo vsebnost Si, t. j., redukcijo silicija sedaj zopet nadomesti njegova oksidacija, ki tudi poteka z lastnim kisikom. Obseg te oksidacije je večji pri nižji temperaturi. Talina pri npr. 0,02 % C vsebuje ob ravnotežju Si/C manj kot 0,05 % Si, kot to kaže slika 2. To seveda velja le za primer, da je aktivnost SiO₂ enaka 0,03, t. j. zelo nizka. Ob večji aktivnosti SiO₂ v žlindri (običajno je takrat 0,10–0,12) talina ob koncu oksidacije vsebuje ca. 0,08 % Si. Na končno vrednost Si v tej fazi poleg temperature najbolj vpliva aktivnost SiO₂.

1.3 Vpliv aktivnosti SiO₂

Vpliv aktivnosti SiO₂ na ravnotežje Si/C med vakuumiranjem brez pihanja kisika, t. j. ob koncu VOD obdelave kaže **slika 3**. To zadnjo fazo oksidacije ogljika, ki poteka s kisikom, ki je raztopljen v talini, označujejo kot VCD proces (Vacuum Carbon Deoxidation). Dejansko gre torej za dezoksidacijo z ogljikom, kar omogoča intenzivno vakuumiranje. Ta faza je zelo pomembna za čistočo izdelanega jekla, saj s tem lahko bistveno



Slika 3

Vpliv aktivnosti SiO₂ na ravnotežje med Si in C med vakuumsko dezoksidacijo z ogljikom (VCD)

Fig. 3

Influence of the SiO₂ activity on the Si/C equilibrium during the vacuum deoxidation by carbon (VCD).

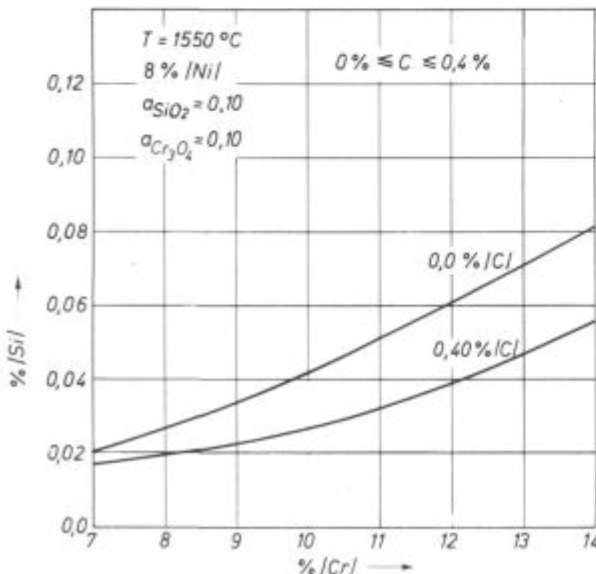
zmanjšamo vsebnost kisika v talini in vsebnost oksidnih vključkov. Vakuumska dezoksidacija namreč ne zapušča nobenih oksidnih vključkov, za razliko od precipitacijske dezoksidacije z dodajanjem dezoksidantov, kot so Al in Si. V novejšem času je za celo vrsto visokokvalitetnih jekel za najbolj zahtevne namene (letalska, raketska in jedrska tehnika) precipitacijska dezoksidacija celo izrecno prepovedana in naročniki zahtevajo le jeklo, ki je vakuumsko dezoksidirano z lastnim ogljikom, t. im. VCD jeklo.

2. TERMODINAMIČNO RAVNOTEŽJE SILICIJ — KROM V EOP

Termodinamično ravnotežje med silicijem in kromom v talini se v EOP vzpostavlja le v primeru nepravilno sestavljenega vložka. Pri pravilni sestavi vložka pihanje kisika lahko začnemo takoj po raztalitvi. V tem primeru najprej oksidira silicij, ki zaradi svoje nadkritične vsebnosti ščiti ogljik in krom pred oksidacijo. Ko je dosežena kritična koncentracija silicija, t. j. tista, ki je v ravnotežju z ogljikom v talini, selektivno oksidacijo silicija nadomesti istočasna oksidacija silicija in ogljika. V nadaljevanju oksidacije končno dosežemo trojno ravnotežje, silicij — ogljik — krom, ko se začne oksidacija kroma.

Pravilno sestavljen vložek kaže npr. naslednja analiza vzorca taline po raztalitvi (t. im. prvi preizkušanelec): 0,45 % C, 11,3 % Cr in 0,30 % Si.

V primeru nepravilno sestavljenega vložka, t. j., ko je vsebnost ogljika podkritična, tako da ne ščiti kroma pred oksidacijo, pa se ravnotežje Si/Cr vzpostavi prej kot ravnotežje Si/C. Tak primer bi imeli npr. pri 0,25 % C v zgornji talini. To pomeni, da po raztalitvi ne smemo začeti s pihanjem kisika, temveč bi z dodatnim ogrevanjem morali ustvariti najprej ravnotežje C/Cr in šele nato začeti z oksidacijo. Če tega ne storimo, najprej seveda oksidira Si, nato dosežemo ravnotežje Si/Cr in začne oksidirati krom, šele potem začne žilavenje, t. j. oksidacija ogljika, ko dosežemo trojno ravnotežje Si/Cr/C.



Slika 4

Vpliv ogljika na ravnotežje Si/Cr v EOP

Fig. 4

Influence of carbon on the Si/Cr equilibrium in the arc furnace

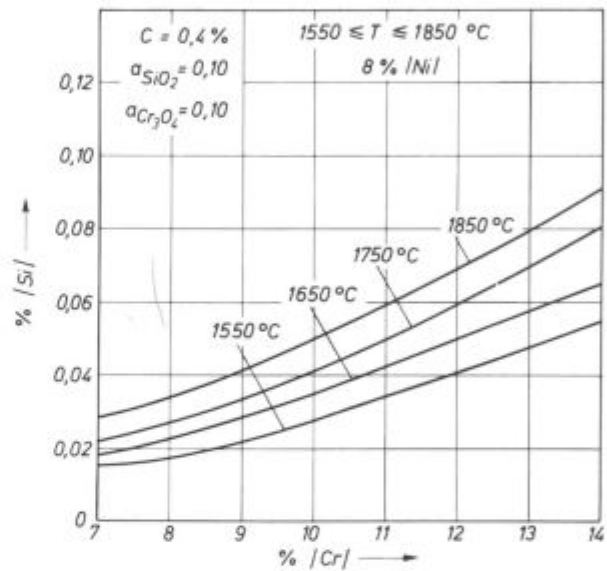
2.1 Vpliv ogljika

Slika 4 kaže ravnotežje med silicijem in kromom ob raztalitvi vložka v EOP, t. j. pri temperaturi 1550 °C za dve vsebnosti ogljika v talini. Vidimo, da je ravnotežna vsebnost silicija manjša pri večji vsebnosti ogljika.

Kot vidimo, krivulji za 0 % C in 0,4 % C nista vzporedni, t. j. vpliv ogljika raste z rastočo vsebnostjo kroma.

2.2 Vpliv temperature pri 0,4 % C

Temperatura vpliva na ravnotežje med silicijem in kromom na enak način kot na ravnotežje med silicijem in ogljikom. V obeh primerih namreč narašča ravnotežna vsebnost silicija s porastom temperature taline. Vpliv temperature na ravnotežje Si/Cr v talini, ki vsebuje 0,40 % C, nam kaže slika 5.



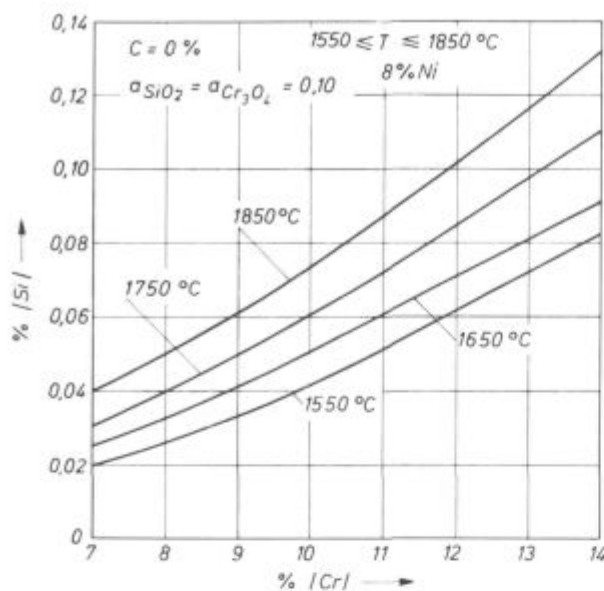
Slika 5

Vpliv temperature na ravnotežje Si/Cr v EOP pri 0,40 % C

Fig. 5

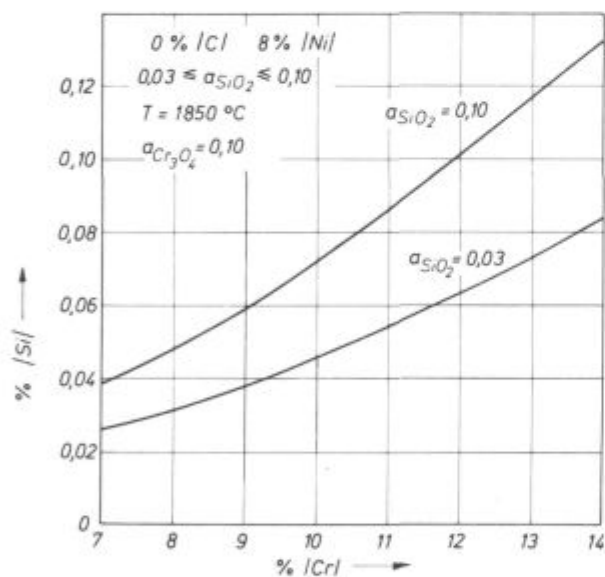
Influence of temperature on the Si/Cr equilibrium in the arc furnace at 0.40 % C.

Diagram na sliki 5 nam med drugim pomaga, da določimo, kako se bo spreminjala vsebnost silicija med oksidacijo v EOP. Vzemimo primer taline, ki ima neposredno po raztalitvi, t. j. pri 1550 °C 0,40 % C in 12 % Cr. Kot vidimo s slike, bi morala ta talina imeti 0,04 % Si. Seveda je po raztalitvi vsebnost Si običajno dosti večja, kar pomeni, da bo potekala najprej oksidacija silicija. Namesto do 0,04 % Si, bo selektivna oksidacija Si potekala zaradi rastoče temperature le do 0,05 % Si s predpostavko, da je medtem temperatura taline dosegla 1650 °C. Takrat se začne oksidacija kroma, zaradi česar temperatura še bolj narašča. Če vzamemo, da ima talina pri 1850 °C še 9 % Cr. Vsebnost silicija bi bila 0,04 %, če bi talina vsebovala začetnih 0,40 % C, kar seveda ni mogoče in je vsebnost ogljika v tem trenutku približno 0,10 % oz. nekaj pod 0,10 %. Ker nižji ogljik pomeni v tem primeru višji silicij, bo vsebnost Si, ki je v ravnotežju z 9 % Cr pri 1850 °C višja, kot kaže slika 5, ki velja le za taline z 0,40 % C. Zato si moramo pomagati s sliko 6, ki se nanaša na taline, ki praktično nimajo ogljika.



Slika 6
Vpliv temperature na ravnotežje Si/Cr v EOP pri 0,0 % C

Fig. 6
Influence of temperature on the Si/Cr equilibrium in the arc furnace at 0.0 % C.



Slika 7
Vpliv aktivnosti SiO₂ na ravnotežje Si/Cr v zadnji fazi oksidacije v EOP pri 1850°C

Fig. 7
Influence of the SiO₂ activity on the Si/Cr equilibrium in the last stage of refining in the arc furnace at 1850°C.

2.3 Vpliv temperature pri 0,0 % C

V zadnji fazi oksidacije v EOP v vsakem primeru pada vsebnost kroma in ogljika. Pri tem narašča temperatura taline. Porast temperature in padec vsebnosti ogljika premikata ravnotežje Si/Cr proti višji vsebnosti silicija. S slike 6 tako vidimo, da mora prej obravnavani primer taline z 9 % Cr pri 1850°C pri talinah brez oglji-

ka vsebovati 0,06 % Si. Na sliki 5 pa smo videli, da mora ista talina v istih pogojih, toda pri 0,40 % C imeti 0,04 % Si. Ker bo vsebnost ogljika zagotovo med 0,10 in 0,0 %, je jasno, da mora biti vsebnost Si med 0,05 in 0,06 %. Med ohlajanjem taline Si znova oksidira, ker v tem smislu vpliva temperatura na ravnotežje Si/Cr. To pomeni, da ob vsakem dodajanju različnih dodatkov (ferokrom, lastni odpadki, apno, Ni oz. FeNi) ter ob prenehanju pihanja nastane padec temperature taline, kar potisne ravnotežje med silicijem in kromom na nižjo vsebnost silicija.

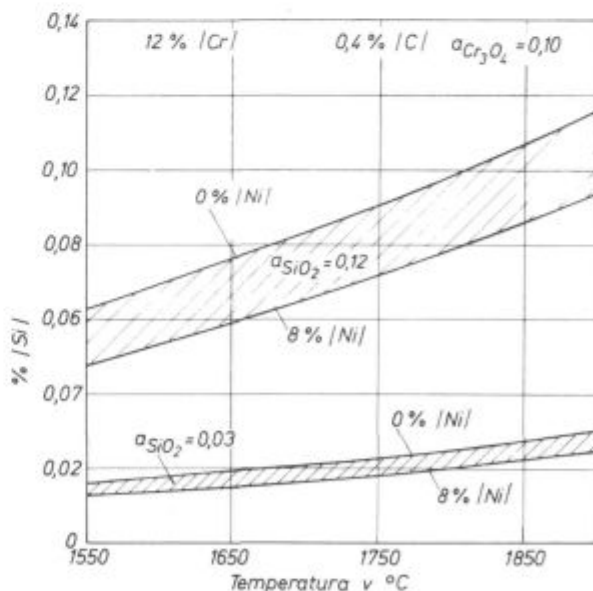
2.4 Vpliv aktivnosti SiO₂

Kvalitativni vpliv aktivnosti SiO₂ v žilindri na ravnotežje med silicijem in kromom v talini je dobro znan. Iz termodinamičnih osnov namreč vemo, da je vsebnost silicija v talini premo sorazmerna aktivnosti SiO₂ v žilindri. To pomeni, da je vsebnost Si v talini večja pri večji aktivnosti SiO₂. Seveda nam ta kvalitativna ugotovitev ne zadošča. Vprašanje je torej, koliko je večja ravnotežna vsebnost Si, če je aktivnost SiO₂ namesto 0,05 n. pr. 0,10. In seveda, koliko je sploh pri a_{SiO₂} = 0,05.

Odgovor na to in podobna vprašanja dobimo na sliki 7, ki kaže vpliv aktivnosti SiO₂ v žilindri na vsebnost Si, ki je v ravnotežju s kromom v talini brez ogljika, z 8 % Ni ter pri temperaturi 1850°C, t. j. v pogojih, ki ustrezajo zadnji fazi oksidacije v EOP pri klasičnem postopku izdelave nerjavnega jekla.

2.5 Vpliv temperature, niklja in aktivnosti SiO₂

Čeprav je analiza vpliva posameznih dejavnikov na ravnotežje Si/Cr brez dvoma zelo koristna in jasna, vendar temu načinu predstavitve termodinamičnih ravnotežnih stanj lahko očitamo, da je bolj prirejen za učne namene in manj kot pomoč in napotek k praktičnemu delu. V praksi imamo namreč vedno kombiniran



Slika 8
Vpliv temperature, niklja in aktivnosti SiO₂ na ravnotežje Si/Cr v talinah z 12 % Cr in 0,40 % C

Fig. 8
Influence of temperature, nickel, and SiO₂ activity on the Si/Cr equilibrium in the melts with 12 % Cr and 0.40 % C.

vpliv večjega števila vplivnih dejavnikov. Tako v našem primeru analize ravnotežja med silicijem in kromom oksidacijo silicija spremlja porast temperature in aktivnosti SiO_2 . Pozneje, kot se začne še oksidacija ogljika in kroma, zaradi tega temperatura taline še hitreje narašča, se močno spreminja sestava taline, itn., kar vse vpliva na omenjeno ravnotežje. Sinteza vseh teh vplivov je v večini primerov nemogoča v grafični t. j. v dvodimenzionalni obliki. Le izjemno je v nekaterih specifičnih primerih možno grafično predstaviti kombiniran vpliv večjega števila vplivnih dejavnikov, kot n. pr. na sliki 8, ki nam omogoča vpogled v kombiniran vpliv temperature, niklja in a_{SiO_2} .

Tako na sliki 8 vidimo, da nikelj v talni potisne ravnotežje med silicijem in 12 % Cr proti nižji vsebnosti silicija. Dodatno lahko ugotovimo, da je vpliv temperatu-

re manjši pri nižji aktivnosti SiO_2 . Prav tako vidimo, da enako velja za vpliv Ni, ki je toliko večji, kolikor je večja aktivnost SiO_2 .

Vse te dodatne informacije sploh ne bi mogli dobiti iz diagrama, ki bi kazal odvisnost ravnotežja Si/Cr od enega vplivnega dejavnika. Za jeklarja praktila so torej veliko boljši diagrami, ki namesto izoliranega vpliva enega dejavnika kažejo sintezo oz. kombiniran vpliv večjega števila vplivnih dejavnikov, kot je primer na sliki 8. Žal, to ni vedno mogoče. Tukaj nam pride na pomoč računalnik. Izdelani računalniški programi nam namreč omogočajo, da v vsakem konkretnem primeru dobimo skoraj trenutno odgovor na vsako smiselno vprašanje. Diagram na sliki 8 je le vzorec, ki naj nazorno pokaže le majhen del rezultatov računalniške obdelave termodinamične analize ravnotežja Si/C in Si/Cr.

ZUSAMMENFASSUNG

Im zweiten Teil wird das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Silizium und Kohlenstoff in einer Eisenhaltigen Schmelze behandelt, die für die Herstellung von nichtrostenden Stählen nach dem Duplex Verfahren LBO — VOD bestimmt ist und zwar während der VOD Behandlung, und das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Silizium und Chrom im Lichtbogenofen. Die Rechenerauswertung des Thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Silizium und Kohlenstoff bzw. zwischen Silizium und Chrom in der Schmelze

ermöglicht die Bestimmung und die Analyse des Einflusses der Temperatur des CO Partialdruckes der Zusammensetzung der Schmelze und der Schlacke bzw. der SiO_2 Aktivität in der Schlacke auf den Gleichgewichtsgehalt von Si, welcher in der Frischperiode der Erzeugung von nichtrostendem Stahl aufgestellt wird. Diagramme sind ausgearbeitet worden welche die Einflüsse der einzelnen Einflussparameter auf den Gleichgewichtszustand Si/C in der VOD Anlage und Si/Cr im Lichtbogenofen darstellen.

SUMMARY

The second part of the paper treats the thermodynamic equilibrium between silicon and carbon in the iron melt destined for the manufacturing stainless steel in the duplex arc furnace — VOD process during the VOD treatment, and the thermodynamic equilibrium between silicon and chromium in the EAF treatment. The computer calculation of the thermodynamic equilibrium between silicon and carbon, and silicon and chromium respectively in the melt enables the determina-

tion and the analysis of the influence of temperature, CO partial pressure, melt composition, and the composition of slag or the SiO_2 activity in the slag on the equilibrium silicon content which is obtained during the refining stage in manufacturing stainless steel. Diagrams were constructed which represent the influences of single influential parameters on the Si/C equilibrium state in VOD, and Si/Cr state in EAF.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вторая часть этого исследования рассматривает термодинамическое равновесие между кремнием и углеродом в расплаве железа, предназначенного для изготовления нержавеющей стали дуплексным способом: дуговая электропечь — устройство для окисления в вакууме. Во время обработки в вакуумном устройстве определяли термодинамическое равновесие между кремнием и хромом в дуговой электропечи. Выполненные, при помощи вычислительной машины, термодинамические равновесия между кремнием и углеродом, отн. между кремнием и хромом в расплаве

дают возможность определить и проанализировать влияние температуры, парциального давления CO , состава расплава и шлака, отн. от активности SiO_2 в шлаке, на равновесие содержание Si, которое устанавливается в течении окислительной фазы изготовления нержавеющей стали. Приведены диаграммы, которые показывают влияния отдельных существенных параметров на положение равновесия Si/C в устройстве для окисления в вакууме и Si/Cr в дуговой электропечи.