

Dušik v tekočem jeklu

Nitrogen in the Molten Steel

B. Koroušič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije*

Namen tega kratkega pregleda je, da sumira današnje trende pri kontroli dušika v jeklarski tehnologiji.

V nekaterih primerih ima dušik, raztopljen v jeklu pozitiven vpliv (izboljšuje lastnosti) in v nekaterih drugih primerih nastopajo negativni učinki, znani kot napake pri litju, kar je posledica padca topnosti dušika v času strjevanja jekla (tvorba por, nitridov in podobno).

V zadnjem času narašča interes za jekla z povečano vsebnostjo dušika, kajti tovrstna jekla kažejo izredno ugodne mehanske in fizikalne lastnosti.

Ključne besede: topnost dušika v jeklu in žlindrah, nova jekla s povečano vsebnostjo dušika

The aim of this short review is to summarize the present-day trends in the nitrogen control in the steelmaking technology.

In the some cases has nitrogen in the steel a beneficial effect (improve properties) in the other cases may occur also negative effect causing severe defects during casting due to excessive drop in nitrogen salubility on solidification (gas pores or nitride precipitation).

Recently there has been an increased interest in steels with high nitrogen contents, as they can show extraordinary mechanical in physical properties.

Key words: nitrogen salubility in the molten steel and slags, new steel grades with high esertent of nitrogen.

1 Uvod

Dušik sodi v tki. skupino plinov skupaj z vodikom in kisikom. V jeklarski praksi je razširjeno mnenje, da prisotnost dušika v jeklu ni zaželjena in naj bo njegova vsebnost čim nižja. Z razvojem novih jekel in tehnologij velja danes ugotovitev, da je dušik v določenih jeklih zaželen in ga namenoma dodajamo v drugih primerih (zlasti pri masovnih kvalitetah) pa njegovo vsebino kontroliramo in skušamo držati v predpisanih mejah.

Namen tega predavanja je pregled sodobnega znanja o obnašanju in kontroli dušika v jeklarski tehnologiji.

Vsebina:

- Termodinamika topnosti dušika v trdnem in tekočem jeklu,
- Topnost dušika v jeklarskih žlindrah,
- Legiranje jekel s dušikom — razvoj novih jekel,
- Razdušičenje jekel v vakuumu,
- Uporaba dušika v jeklarskih procesih.

Zaradi omejenega prostora v tem prispevku žal lahko podamo le osnovne smernice brez poglobljanja v tematiko.

2 Termodinamične zakonitosti topnosti dušika v jeklu

Teoretične zakonitosti topnosti dušika v železovih zlitinah so dobro poznane. Izhodišče je znani Sieverts-ov zakon:

$$N_2(g) = 2[N] \quad (1)$$

s konstanto ravnotežja k_N :

$$k_N = \frac{a_N^2}{PN_2} = \frac{[N]^2 f_N^2}{PN_2} \quad (2)$$

Koeficient aktivnosti dušika je funkcija kemične sestave jekla in temperature:

$$\log f_N = e_N^x [x_1] + e_N^x [x_2] + \dots + e_N^x [x_n] \quad (3)$$

kjer je:

a_N	aktivnost dušika,
$[N]$	vsebnost dušika,
f_N	koeficient aktivnosti dušika.
$[x_n]$	koncentracija elementa x_n
e_N^x	koeficienti interakcije.

Legirni elementi različno vplivajo na topnost dušika v tekočem stanju, in jih lahko razdelimo v dve skupini:

1. Elementi, ki dvigajo topnost dušika:
Ti, Zr, V, Nb, Cr, Ta, Mn, Mo, W
2. Elementi ki, znižujejo topnost dušika:
Cu, Sn, Sb, As, Co, Ni, Al, Si, P, B, C, N

Za prikaz vpliva elementov na topnost dušika, zlasti pri visoko-legiranih jeklih je zanimiv prikaz preko ogljikovega $C_{[eq]}$ oziroma kromovega ekvivalenta $Cr_{[eq]}$. Ta način omogoča univerzalen prikaz vpliva sestave jekla na topnost dušika pri različnih temperaturah.

Tabela 1. Koeficienti aktivnosti dušika in faktorji equivalence za C in Cr

Skupina a).	Ti	Zr	V	Nb	Cr	Ta	Mn	Mo	W
e_N^x	-0.93	-0.63	-0.098	-0.05	-0.048	-0.033	-0.024	-0.013	-0.002
$C_{[eq]}$	19.40	13.13	2.05	1.05	1.00	0.69	0.50	0.27	0.04

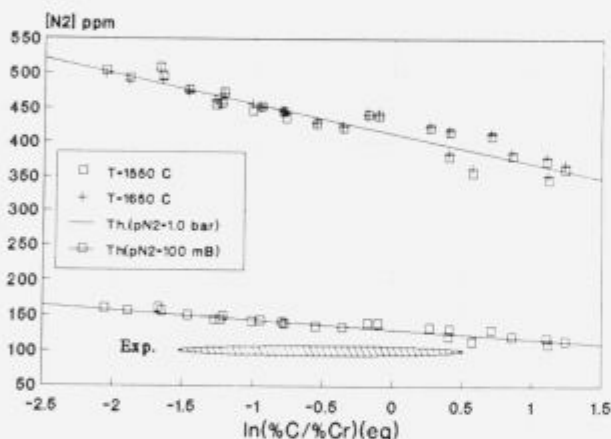
Skupina b).	Cu	Sn	Sb	As	Co	Ni
e_N^x	0.006	0.008	0.01	0.01	0.01	0.011
$C_{[eq]}$	0.051	0.068	0.085	0.085	0.085	0.093

Skupina b).	Al	Si	P	B	C	N
e_N^x	0.04	0.043	0.048	0.083	0.118	0.13
$C_{[eq]}$	0.339	0.364	0.407	0.703	1.0	1.102

Na **sliki 1** je prikazan primer izračuna topnosti dušika za 25 različnih vrst jekel iz proizvodnega programa Železarne Štore pri dveh različnih parcialnih tlakih dušika in dveh temperaturah 1550 in 1650°C.

Na levi strani slike 1 so razvrčena visoko legirana jekla s Cr, Mn in na desni strani nizko legirana in visoko-ogljivena jekla.

Max. topnost dušika



n02/n12

Slika 1. Odvisnost max. topnosti dušika od faktorja $C_{[eq]}/C_{[eq]}$ za 25 jekel iz proizvodnega programa Železarne Štore pri $p_{N_2} = 1$ oz. 0.1 bar in $T = 1550$ oz. 1650°C .

$C_{[eq]}$ in $C_{[eq]}$ sta izračunana na osnovi podatkov podanih v **tabeli 1**.

V realnih pogojih npr. pri izdelavi jekel v EOP je parcialni tlak v tki. *fazi oksidacije* p_{N_2} znatno nižji zato so tudi dejanske topnosti dušika v talini, kot je razvidno iz slike 3–4 krat nižje.

V trdnem stanju topnost dušika naglo pada in znaša v čistem železu:

- za δ -fazo:

$$\log\left(\frac{a_N^2}{p_{N_2}}\right) = -\frac{2660}{T} - 2.36 \quad (4)$$

$$a_{[N]} = 0.0112\% \text{ pri } T = 1539^\circ\text{C in } p_{N_2} = 1 \text{ bar}$$

- za γ -fazo:

$$\log\left(\frac{a_N^2}{p_{N_2}}\right) = -\frac{840}{T} - 3.864 \quad (5)$$

$$a_{[N]} = 0.0225\% \text{ pri } T = 1200^\circ\text{C in } p_{N_2} = 1 \text{ bar}$$

- za α -fazo:

$$\log\left(\frac{a_N^2}{p_{N_2}}\right) = -\frac{3160}{T} - 1.009 \quad (6)$$

$$a_{[N]} = 0.0140\% \text{ pri } T = 900^\circ\text{C in } p_{N_2} = 1 \text{ bar}$$

Seveda, dejanske vrednosti $[N]$ so odvisne od vsebnosti legiranih elementov in so v prisotnosti kroma (nad 15% Cr) lahko reda velikosti 1000 ppm celo v feritni osnovi.

3 Topnost dušika v jeklarskih žlindrah

V zadnjem času se velika pozornost posveča topnosti dušika v jeklarskih žlindrah, ker modelni izračuni kontrolnih algoritmov kažejo, da je poznavanje topnosti dušika v žlindrah izredno pomembno pri napovedi in kontroli dušika v talini.

Na tem mestu lahko le omenimo osnovno ugotovitev, da je poleg sestave žlindre in njene temperature odločilna za vsebnost dušika v talini stopnja dezoksidiranosti taline oziroma aktivnost kisika. Praktične ugotovitve so:

- čim bolj oksidativna je žlindra (tj. čim večja je vsebnost Fe-, Mn- oksidov) tem nižja je vsebnost dušika v žlindri (npr. LD-postopek),
- kapaciteta nitrida v žlindri:

$$C_{(N)}^* = \frac{(N)}{[N]} (a_{[O]})^{2/3}$$

- čim višja je temperatura in bazičnost žlindre, tem večja je vsebnost dušika v žlindri.

4 Legiranje jekel z dušikom

Jekla z namensko dodanim dušikom so relativno nova jekla, čeprav je postopek legiranja dušika s ferrolegurami, bogatih s dušikom že dalj časa poznan.

Gre predvsem za nove metode legiranja preko plinske faze pri tlakih nad 40 barov. Gre dejansko za HIGH-TECH materiale, ki imajo strogo določeno uporabo kot je naftna industrija, generatorji in naprave za ekologijo (odprava škodljivih primesi v termocentralah). Pri jeklih z visokim dušikom imamo opravka v glavnem z visoko legiranimi jekli, kajti prisotnost legiranih elementov po eni strani izboljšuje mehanske lastnosti po drugi strani pa povečuje topnost dušika.

Dve tehnologiji legiranja jekel s dušikom sta trenutno najbolj v ospredju:

1. Nadušičenje preko plinske faze pri visokih tlakih,

2. Vpihovanje dušika v talino (gre predvsem za nerjavna jekla).

Zelo raziskano je področje in znane številne korelacije med vsebnostjo dušika in tlakom dušika ter kinetiko naduščanja s plinskim dušikom za 30–100 tonske ponovce in nizko-legirana jekla.

5 Razduščenje jekla v vakuumu

Pri nekaterih nerjavnih jeklih kot so superferitna jekla, prisotnost dušika povzroča krhkost, zato je zahteva, da bo vsebnost C+N pod kritično mejo. Številne raziskave o tehnologiji izdelave superferitnih jekel so pokazale, da ima na hitrost odprave dušika iz taline v vakuumu velik vpliv prisotnost kisika in žvepla, ki sta površinsko aktivna elementa.

Na splošno velja zakonitost, da je hitrost odprave dušika iz taline proporcionalna $[N]^2$:

$$-\frac{d[N]}{dt} = k_N \frac{A}{V} [N]^2 \quad (7)$$

pri čemer je: $k_N = f([O], [S])$

6 Zaključki

V kratkem prispevku so omenjene le osnovne značilnosti sodobnih trendov napovedih in kontrole dušika v jeklarski praksi. Dušik kot element nastopa v nekaterih primerih kot moteči element s številnimi tehnološkimi posledicami za kvaliteto jekla pogosto tudi storilnost konti-naprav in v drugih primerih pa je njegova prisotnost zaželena in nastopa kot legirni element.

Zlasti je pomembno na tem mestu poudariti nagli razvoj novih jekel s povečano vsebnostjo dušika.

7 Literatura

- ¹ Hutter U.: Electric Arc Furnace Bottom Bubbling, -Stirring, -Purging, Today's Exciting Challenge for Electric Arc Steelmakers, Radex-Rundschau, H.2/3 (1988) S. 551–565.
- ² Inoye R., H. Inoue, H. Suito: Partitions of Nitrogen and Sulfur between CaO – Al₂O₃ Melts and Liquid Iron, ISIJ International, Vol. 31 (1991), No. 12, pp. 1389–1395.
- ³ Harashima K., Sh. Mizoguchi, M. Matsuo, A. Kiyose: Rates of Nitrogen and Carbon Removal from Liquid Iron in Low Content Region under Reduced Pressures, ISIJ International, Vol. 32 (1992), No. 1, pp. 111–119.