

Razvoj superferitnega nerjavnega jekla

Development of Superferritic Stainless Steel

N. Smajić, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Izdelali smo matematični model in na njegovi osnovi računalniški program, ki nam omogoča izvajanje modelnih poskusov. Rezultati številnih modelnih poskusov so nam omogočili ugotavljanje optimalnih procesnih parametrov vakuumske obdelave, ki zagotavljajo zelo nizko skupno vsebnost ogljika in dušika, kar je osnovna značilnost superferitnega nerjavnega jekla.

Mathematical model of vacuum decarburising coupled with simultaneous denitriding was elaborated and used to generate a computer programme for the simulation of VOD operation in order to perform model tests aimed to determine optimum process parameters for the manufacture of superferritic stainless steel with extra low content of carbon and nitrogen.

1 Uvod

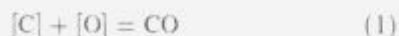
Nove jeklarske tehnologije, napredek na področju izdelave nerjavnih jekel, čedalje ostrejša konkurenčna borba na svetovnem tržišču in precejšnja vlaganja v raziskovalno delo so privedli do pojava superferitnih nerjavnih jekel.

V Slovenskih železarnah smo se uspešno vključili v ta razvoj in smo v okviru projekta Nerjavna jekla, v fazi osvajanja tehnologije izdelave izredno čistega feritnega nerjavnega jekla z 16–17% Cr z minimalno skupno vsebnostjo dušika in ogljika.

2 Problemi izdelave superferitnih jekel

2.1 Vsebnost ogljika—vakuumska oksidacije

Vsebnost ogljika v nerjavnem jeklu je izrednega pomena ne le za mehanske, temveč tudi in predvsem korozijske lastnosti. Znano je, da je kritična vsebnost ogljika pri 0.03% C, ker je že majhen porast ogljika od nekaj deset ppm katastrofalen za korozijsko obstojnost nerjavnih jekel, ki pade v tem primeru celo za dva reda velikosti tj. za cca 100 krat. Nove ELC (Extra Low Carbon) kvalitete imajo praviloma $\leq 0.03\%$ C. V našem primeru superferitnih jekel pa moramo to mejo premakniti na $\leq 0.01\%$ C. Doseganje tako nizkih vsebnosti ogljika v talinah, ki so visoko legirane s kromom, je zelo težavno in povezano s prekomerno oksidacijo kroma v žlindro in naglim porastom temperature. Zato je ključnega pomena, da sprožimo vakuumsko razogljčenje tj. oksidacijo ogljika z lastnim kisikom taline, ki poteka z reakcijo:



2.2 Vsebnost dušika—vakuumsko razduščenje

Vakuumsko razduščenje poteka z reakcijo desorpcije:



Ta reakcija poteka predvsem na površini mehurčkov CO oz. CO + Ar, ki se hitro vzpenjajo proti površini taline. Taline, ki vsebujejo krom, imajo visoko afiniteto do dušika, zato je razduščenje bolj težavno kot pri navadnih

jeklih. Obseg razduščenja je odvisen od začetne vsebnosti dušika, temperature, tlaka, vsebnosti kroma in ostalih elementov, ki vplivajo na aktivnost dušika v talini, viskoznosti, količini in sestavi žlindre, parcialnega tlaka dušika nad talino, časa in velikosti reakcijske površine. Ta pa je odvisna od števila vseh plinskih mehurčkov, ki so šli skozi talino med vakuumsko obdelavo oziroma od aktivne površine vseh mehurčkov. Izraz aktivna površina se nanaša na tisti del površine mehurčka, ki ni onesnažen s površinsko aktivnimi elementi. Najbolj površinsko aktivni elementi v Fe talinah sta S in O. Med površinsko aktivne štejemo tudi dušik. Tako izraz aktivna površina dejansko prikriva vpliv vsebnosti žvepla in kisika na obseg in kinetiko razduščenja.

2.3 Skupna vsebnost ogljika in dušika

Skupna vsebnost ogljika in dušika v feritnih nerjavnih jeklih je odločilnega pomena za uporabnost teh jekel predvsem za duktilnost in žilavost. Obenem je skupna vsebnost (C + N) osnovni kriterij, po katerem ločimo superferitna od feritnih jekel. Intemi predpisi glede vsebnosti (C + N) vseh velikih proizvajalcev superferitnih jekel so prilagojeni možnostim njihove AOD tehnologije. Ker v Jeklarni Bela Železame Jesenice razpolagamo z EOP-VOD tehnologijo z 90-tonsko sodobno VOD napravo, imamo v tem pogledu veliko prednost pred konkurenco, ker lahko dosežemo občutno nižjo skupno vsebnost ogljika in dušika, kar je izrednega pomena, ker je obdelovalnost teh jekel veliko boljše pri nižji vsebnosti (C + N).

2.4 Vpliv žvepla in kisika

Vpliv žvepla in kisika na obseg in kinetiko razduščenja kljub intenzivnim raziskavam v zadnjem času⁶⁻¹⁵ še ni nesporno pojasnjen. Tako različni avtorji navajajo različne zakonitosti oz. odvisnosti med kinetično konstanto razduščenja k_N in vsebnostjo kisika in žvepla v talini. Nekateri od teh rezultatov so rezultat matematičnih izvajanj, ki imajo termodinamično osnovo, vendar so običajno nemerljive vrednosti v obliki konstant izbrane na ta način, da se doseže zadostna skladnost med praktičnimi rezultati in modelom. Najbolj znane in verjetno najbolj zanesljive

so naslednje relacije, ki ponazarjajo vpliv kisika in žvepla v talini na kinetiko razdušičenja.

Byrne in Belton¹¹:

$$k_N = \frac{3.25}{1 + 220a_O + 130a_S} \quad (3)$$

Banya et al.¹²:

$$k_N = \frac{3.15f_N^2}{1 + 220a_O + 130a_S} \quad (4)$$

Takahashi et al.¹³:

$$k_N = \frac{3.16}{1 + 268a_O + 134a_S} \quad (5)$$

Choh et al.¹⁴:

$$k_N = \frac{10f_N}{1 + 953a_O} \quad (6)$$

Harashima et al.¹⁵:

$$k_N = \frac{15.0}{(1 + 161a_O + 63.4a_S)^2} \quad (7)$$

2.5 Model mehanizma razdušičenja

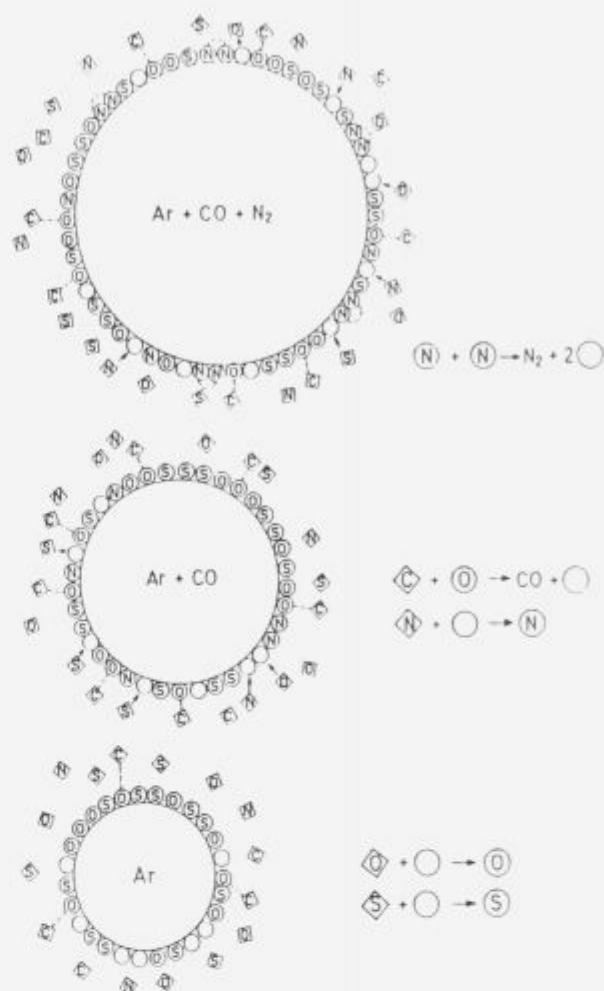
Zanimivo je, da nobeden izmed avtorjev¹¹⁻¹⁵ ne ponuja svojega modela, tj. lastnega koncepta mehanizma razdušičenja. Vsak predloženi fizikalni model mora zadoščati vsaj osnovnim zahtevam:

- mora temeljiti na znanih fizikalno-kemičnih zakonitostih,
- mora uspešno razlagati ugotovljena dejstva in pojave in
- mora vsebovati čim manj nedokazljivih oz. spornih hipotez.

Model istočasnega poteka razogljičenja in razdušičenja, ki ga predlagamo in shematično prikazujemo na sl. 1 v splošnem zadošča omenjenim zahtevam.

Na sliki vidimo plinski mehurček, ki se hitro dviguje v talini in pri tem narašča zaradi znižanja ferostatičnega tlaka in povečanja mase. V spodnjem delu slike vidimo majhen mehurček argona neposredno po njegovi tvorbi. Koncentracija atomov kisika in žvepla je povečana v neposredni okolici mehurčka, ker ta dodatno vsebuje vse atome kisika in žvepla, ki so bili v volumnu iztisnjene taline in zaradi dobro znane površinske aktivnosti žvepla in kisika. Novo nastala površina je zato zelo hitro zasedena z atomi kisika in žvepla. Na spodnjem delu slike vidimo, da ta proces še ni končan. Na površini mehurčka argona so še zaostala prosta mesta, ki bodo hitro zasedena z atomi žvepla in kisika. Ob koncu te primarne faze medfazna površina plin/talina tj. površina mehurčka argona je popolnoma prekrita z atomi kisika in žvepla. Čeprav je tudi dušik površinsko aktiven element, je njegova površinska aktivnost veliko manjša zato nima možnosti, da se iz taline prebije na površino talina/mehurček.

Drugo fazo tega procesa vidimo na srednjem delu slike, ki predstavlja isti mehurček. Velikost mehurčka je dosti večja, ker je manjši stolpec taline nad njim (mehurček se hitro dviga zaradi vzgona) in ker poleg argona sedaj že vsebuje tudi CO. Kisik na površini mehurčka reagira z ogljikom



Slika 1. Model mehanizma istočasnega razogljičenja in razdušičenja.

Figure 1. The proposed model for the mechanism of simultaneous decarburisation and denitriding.

iz taline v CO, ki difundira v notranjost mehurčka. Tako nastali prazen prostor na površini talina/mehurček sedaj lahko zavzame bližnji atom dušika. Na desni strani srednjega dela slike 1 vidimo shematično nakazan potek tega procesa. Po prvi reakciji nastaja CO in praznina na površini talina/mehurček, po drugi pa se ta praznina zapolni z atomom dušika iz taline. Z nastankom CO izpraznjene prostore na površini talina/mehurček lahko seveda zasedejo tudi atomi kisika in žvepla, kot v prvi fazi tega procesa. To pomeni, da v drugi fazi potekata tudi reakciji prve faze prikazani na desni strani spodnjega dela slike. Mehurček, ki sedaj vsebuje argon in CO se naprej hitro dviguje. Omenjene štiri reakcije, dve iz prve in dve iz druge faze potekajo nemoteno naprej. Še več: znižanje tlaka zelo ugodno vpliva na potek reakcije $[C] + [O] \rightarrow CO$, ki se zato pospešuje. Pri tem pospešeno nastajajo nove praznine v filmu taline na površini talina/mehurček, v katere se vgnezdijo novi atomi kisika, žvepla in dušika. V nadaljevanju tega procesa tj. v tretji fazi—zgornji del slike 1—se končno začne desorpcija dušika. Reakcija je shematično prikazana na desni strani zgornjega dela slike 1. Povsod, kjer se dva atoma dušika nahajata na površini mehurčka drug ob drugem lahko pride do rekombinacije atomov v molekulo dušika: $[N] + [N] = N_2$, ki se potem desorbira s površine talina/mehurček in di-

fundira v notranjost mehurčka. Pri tem nastaneta prosti praznini na medfazni površini talina/mehurček. Poleg te desorpcijske reakcije v tretji fazi potekajo seveda tudi vse štiri že omenjene reakcije in sicer dve iz prve in dve iz druge faze.

Zgoraj predstavljeni model uspešno pojasnjuje vse pomembne ugotovitve in dejstva ter praktične izkušnje pridobljene v industrijski izdelavi jekel z minimalno vsebnostjo dušika oz. ELI nerjavnih jekel.

3 Tehnologija izdelave

3.1 Modelni poskusi in industrijska praksa

Ker smo v dosedanjih raziskavah¹⁻⁴ uspešno izdelali matematični model razdušičenja v VOD pogojih, ki omogoča izvedbo modelnih poskusov, s katerimi lahko simuliramo potek VOD obdelave v industrijskih pogojih, smo izvedli serijo modelnih poskusov, da bi raziskali vpliv različnih tehnoloških variant vakuumskega razdušičenja.

3.2 Predlog sprememb tehnologije

Sedanja tehnologija razdušičenja je dvostopenjska. Oksidacijo ogljika nanreč prekinemo prvič pri 0.8% C–1.0% C in drugič pri približno 0.4% C. Prekinitvev pihanja kisika omogoča boljši vakuum in zato bistveno hitrejši potek razdušičenja. Sodeč po literaturi in dosegljivih podatkih ta dvostopenjski postopek razdušičenja uporabljajo vsi proizvajalci superferitnih jekel. S številnimi modelnimi poskusi smo prišli do nekaterih ugotovitev, ki so nam omogočile bistveno izboljšanje omenjene tehnologije. Iz razumljivih vzrokov ni možno navajati podrobnosti. Bistveno je, da spremenjena tehnologija omogoča, da dosežemo okoli 60 ppm dušika, kar nam pri dopustni meji $(C + N) \leq 250$ ppm omogoča, da proces razogljichenja dokončamo že pri 190 ppm C tj. praktično 0,02% C.

4 Zaključki

- Računalniški program, izdelan na osnovi integralnega matematičnega modela, ki poleg razogljichenja vključuje tudi vakuumsko razdušičenje talin z visoko vsebnostjo kroma smo uporabili za računalniško simulacijo izdelave nerjavnih jekel v delovnih pogojih, ki ustrezajo industrijski VOD napravi: temperatura 1550–1750°C, tlak 100 Pa–0.1 MPa, P_{CO} 0.1 MPa–10 Pa.
- Izdelali smo lastni model mehanizma zaviralnega učinka površinsko aktivnih elementov kisika in žvepla na razdušičenje talin na osnovi Fe.
- Z modelnimi poskusi smo izpopolnili tehnologijo izdelave super feritnih jekel tako, da ob intenzivnem argoniranju (trije argonski "kanni" morajo biti aktivni!) lahko dosežemo cca 60 ppm dušika, kar zadošča za izdelavo super feritnega jekla z dovoljeno vsebnostjo $(C + N) \leq 250$ ppm.
- Za znižanje skupne vsebnosti ogljika in dušika v super feritnem nerjavnem jeklu priporočamo izvedbo odžveplanja še pred vakuumsko obdelavo v primerih, ko analiza ob raztalitvi kaže vsebnost žvepla $\geq 0.030\%$ S, ker žveplo v precejšnji meri zavira razdušičenje.

5 Literatura

- 1 N. Smajić, Superferitna nerjavna jekla, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, N 86-007, 1986.
- 2 N. Smajić, Superferitna nerjavna jekla II. del., Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, N 87-007, 1987.
- 3 N. Smajić, Študij kinetike vakuumskega razdušičenja talin, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, N 88-006, 1988.
- 4 N. Smajić, Študij kinetike vakuumskega razdušičenja super feritnih talin, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, N 89-007, 1989.
- 5 Anonym., Metal Progress, June 1979.
- 6 S. Banya et al., Tetsu-to-Hagane, 60, (1974), 1443.
- 7 K. Shimne et al., Transactions of ISIJ, 28(1982)4.
- 8 K. Shimne et al., Transactions of ISIJ, (1988)4.
- 9 T. Harada in D. Janke, Steel Research, (1989)8.
- 10 Choh et al., Transactions ISIJ, 19, 1979, 221/30.
- 11 M. Byrne in G.R. Belton, Metal. Trans. 14B, 1983, 441/49.
- 12 S. Banya et al., Metal. Trans. 19B, 1988, 233/42.
- 13 M. Takahashi et al., Tetsu-to-Hagane, 72, 1986, 419/25.
- 14 T. Choh et al., Tetsu-to-Hagane, (Transactions ISIJ)
- 15 K. Harashima et al., Tetsu-to-Hagane, 73, 1987, 1559/566.
- 16 Anonym., Materials Development, Steel Times, August 1986, 431.
- 17 K.H. Heinen et al., Stahl und Eisen, No. 5, 1990, 87/92.
- 18 S. Akiyama et al., Nippon Stainless Tech. Rep. 12, 1986, 31
- 19 Fujio Ishii et al., Tetsu-to-Hagane 68,1982, 946/55.
- 20 Z. Morita et al., ibid. (1979)11.
- 21 H. Katayama et al., Transactions of ISIJ, 18, 1978, 761–767.
- 22 K. Mori, Transactions of ISIJ, 28, 1988, 246–261.
- 23 A. Boljšov, Metalli (1982)1.
- 24 Lewis in Mc Lean, Canadian Metallurgical Quarterly, (1979)3.
- 25 W. Pluschkell, Stahl und Eisen 110 (1990)5, 61/70.
- 26 K.Heinen et al., Stahl und Eisen 110 (1990)5, 87/92
- 27 Eckart Hees, Stahl und Eisen 110 (1990)5, 75/82
- 28 Gorges H. et al., Stahl und Eisen 96 (1976) 1251/58.
- 29 Baum R. et al., Stahl und Eisen 95 (1975), 973/81.
- 30 Otto J. et al., Stahl und Eisen 96 (1976) 1939/45.
- 31 Steinmetz E. et al., Steel Research 58 (1987)7, 310/18.
- 32 Steinmetz E. et al., Stahl und Eisen 107 (1987), 493/96.