

Termodinamične osnove proizvodnje nerjavnega jekla

UDK: 669.15-194.56:669.187.2
ASM/SLA: SS, R1h, W18s

N. Smajić

1. del: KLASIČNA TEHNOLOGIJA

Opisane so možnosti bistvenega izboljšanja klasične tehnologije izdelave nerjavnega jekla v elektroobločni peči, kar lahko dosežemo z opuščanjem dosedanjega empiričnega načina dela z aplikacijo termodinamičnih zakonitosti. Z boljšim poznavanjem teorije metalurških procesov in termodinamičnih osnov lahko podaljšamo selektivno oksidacijo ogljika do bistveno nižjih vsebnosti ogljika in se tako izognemo prekomerni oksidaciji kroma v žlindro. Ključnega pomena za optimalno vodenje oksidacije je pravilna temperatura taline pred začetkom pihanja kisika. Pravilno temperaturo začetka oksidacije lahko določimo iz danega diagrama v odvisnosti od vsebnosti kroma in ogljika, tj. od analize prve probe prvega preizkušanca.

1. UVOD

Intenziviranje metalurških reakcij v oksidacijski fazi izdelave nerjavnega jekla smo do sedaj obravnavali predvsem s stališča povečanja produktivnosti elektroobločne peči (EOP), ki ga lahko dosežemo z maksimalno možno selektivnostjo oksidacije ogljika. Na ta način namreč preprečujemo prekomerno oksidacijo kroma v žlindro, skrajšamo redukcijsko periodo in znižamo porabo apna, nizkoogljicnega FeCr, ferosilicija in električne energije, kar pomeni, da poleg krajšega trajanja šarže dosežemo tudi občutne prihranke pri proizvodnih stroških. Pri tem nismo obravnavali problema intenziviranja oksidacije, temveč le selektivnost oksidacije ogljika. Ta pristop k problemu izdelave nerjavnega jekla brez dvoma obeta bistveno večji uspeh kot usmeritev na intenziviranje

oksidacije, s katerim ni možno doseči posebnih prihrankov glede na dejstvo, da je trajanje oksidacije razmeroma kratko glede na celoten čas trajanja šarže. Po drugi strani smo tako precej zanemarili pomen, ki ga ima topnost in s tem tudi vsebnost kisika med oksidacijo in ob koncu oksidacije. Vsebnost kisika v talini namreč odločilno vpliva, ne le na hitrost oksidacije ogljika v talini, temveč tudi na porabo dezoksidantov, uspeh dezoksidacije in odžveplanja ter vsebnost oksidnih vključkov, tj. na čistočo izdelanega jekla. Poleg tega vsebnost kisika v jeklu vpliva tudi na vsebnost dušika in vodika v jeklu. Znano je namreč, da se med intenzivnim »izkuhavanjem« iz taline izločata tudi dušik in vodik, kar pomeni, da je določena vsebnost kisika v talini nujno potrebna, vendar mora biti ob koncu »izkuhavanja« čim manjša. Precipitacijska dezoksidacija namreč zapušča veliko število oksidnih vključkov, kar včasih pogubno vpliva na kvaliteto izdelanega jekla.

Zaradi tega v novejšem času posvečamo veliko pozornost čistoči jekla in njegovi korozijski obstojnosti, kar je privedlo do novih kvalitete, kot so ELI (Extra Low Interstitials) in VCD (Vacuum Carbon Deoxidation) poleg zdaj že dobro znanih ELC (Extra Low Carbon) nerjavnih jekel. Vse pogosteje se zahtevajo VCD kvalitete, tj. jekla, ki so vakuumsko dezoksidirana z »lastnim« ogljikom ter jekla z zelo nizko vsebnostjo ogljika in dušika ($C + N \leq 150$ ppm), tj. ELI jekla. Klasična, tj. precipitacijska dezoksidacija je praktično prepovedana za jekla, namenjena zahtevnim konstrukcijam, kot npr. za parogeneratorje jedrskih elektrarn, za turbinske rotorje, različne cevovode in reaktorje v kemični in naftni industriji, v letalstvu in raketni tehniki itd.



PO 1961/86

Vsebnost kisika je posebno kritična v nerjavnih jeklih, ker krom močno zvišuje topnost kisika v talini, poleg tega pa zelo zniža dezoksidacijsko sposobnost silicija, oz. ferosilicija in vseh ostalih dezoksidantov na bazi silicija. Krom namreč znižuje aktivnost silicija, zato za dezoksidacijo nerjavnih jekel ne moremo uporabljati dezoksidante, kot so FeSi, SiMn ipd.

Čeravno omenjenih visoko zahtevnih kvalitet nerjavnih jekel pri nas še ne izdelujemo, uvajanje sodobne tehnologije, tj. VOD postopka za izdelavo nerjavnih jekel v SZ odpira možnost proizvodnje najbolj kvalitetnih nerjavnih jekel in ne samo znižanja proizvodnih stroškov pri izdelavi običajnih nerjavnih jekel. Za uvajanje sodobne tehnologije in osvajanje novih kvalitet nerjavnih jekel pa je nujno potrebno boljše poznavanje vsebnosti in topnosti kisika v talinah, ki vsebujejo krom.

2. KLASIČNA TEHNOLOGIJA

Nerjavna jekla pri nas še vedno izdelujemo po klasični tehnologiji, tj. v elektroobložni peči. Vložek vsebuje 0,35–0,80 % C in 8–13 % Cr. Ves krom v vložku naj bo iz najcenejših virov, kot npr. FeCr carbure ali FeCr charge, tj. FeCr, ki zaradi prenizke vsebnosti Cr in previsoke vsebnosti ogljika in silicija ne zadošča standardom in je zato cenejši ter iz lastnih nerjavnih odpadkov. Med oksidacijo s kisikom temperatura taline hitro narašča, tako da lahko doseže 2000 in celo 2100 °C. V splošnem velja, da temperatura taline ne sme presežati 1850 °C, čeprav kratkotrajno včasih močno presega to vrednost, kar seveda škoduje ognjevarni oblogi peči. Zato temperaturo uravnava z dodatki feronikla, sintra NiO in z odpadki trafo in dinamo jekla. Približno 1/3 kroma oksidira v žlindro, ki jo v naslednji, tj. redukcijski fazi reduciramo z dodatki ferosilicija in nizkoogljčnega siliko kroma. Bazičnost žlindre mora biti vsaj 1,5. Večji dodatek apna, potreben za večjo bazičnost, poveča množino žlindre in s tem tudi izgube nereduciranega kroma, saj po redukciji žlindra vsebuje še 4–6 % Cr₂O₃. Vsaj polovico tega zaostalega kroma bi sicer bilo možno reducirati, vendar bi to bilo neracionalno, ker redukcija v zadnji fazi poteka zelo počasi. Preostali potrebni krom do predpisane sestave moramo dodati v obliki zelo dragega nizkoogljčnega ferokroma.

Ker je razmerje v ceni ferokroma carbure in FeCr suraffine približno 1:2, je cena kroma, ki ga dobimo iz FeCr carbure, oziroma z redukcijo iz žlindre in cena za redukcijo porabljenega FeSi še vedno manjša, kot je cena FeCr s. a., zato je ta postopek izpodrinil prvotni način proizvodnje z »deviškim« vložkom (brez kroma), pri katerem je bil ves potrebni krom v obliki dragega FeCr s. a.

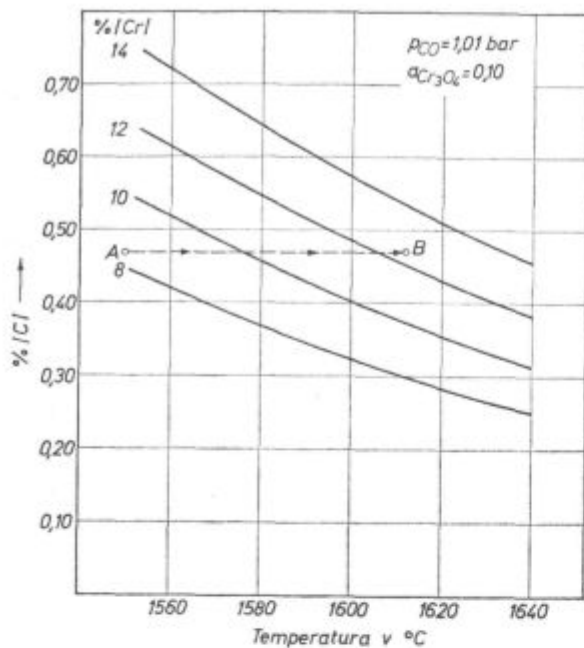
Pri dobrem delu dosežemo izkoristek kroma 80 do 90 %. Opisani postopek je le ena izmed številnih možnih variant klasične tehnologije, vendar ima to prednost, da omogoča najnižje proizvodne

stroške, zahteva pa zelo skrbno delo in aplikacijo termodinamičnih zakonitosti (1, 2, 3) ter predstavlja skrajni doseg klasične tehnologije. Če je le možno, je treba v vložku uporabiti še cenejši vir kroma, kot je to FeCr charge, tj. polprodukt iz proizvodnje FeCr s. a., ki vsebuje manj kot 60 % Cr in več kot 4 % Si ter silikrom C kvalitete. Številni raziskovalci (4, 5, 6) so v petdesetih letih vztrajno in uspešno izpolnjevali klasično tehnologijo, vendar je metalurška termodinamika bila takrat še nezadostno razvita, da bi lahko Hilty (4), Crafts in Rassbach (5) in ostali zaključili to delo. Šele nadaljni razvoj termodinamike (interakcijski parametri) in pojav elektronskih računalnikov je ustvaril pogoje za dokončno optimizacijo klasične tehnologije. Medtem pa je nova tehnologija, ki temelji na dupleks postopkih (AOD, VOD, CLU, ipd.) povsem izpodrinila klasični postopek.

2.1 Priprava taline za oksidacijo

Osnovna pomanjkljivost dosedanjega načina dela je v tem, da se začenja z vpihovanjem kisika neodvisno od rezultatov analize prvega preizkušanca, tj. ne glede na to, ali so ustvarjeni pogoji za selektivno oksidacijo ogljika. V termodinamični analizi sistema Fe-Cr-C-O (1) smo definirali t. im. kritično koncentracijo ogljika. To je namreč tista koncentracija ogljika, ki ustreza termodinamičnemu ravnotežju C-Cr-O. To ravnotežje med ogljikom, kromom in kisikom, ki so raztopljeni v Fe talini, se spreminja s temperaturo, parcialnim tlakom CO, oz. s stopnjo vakuumu, manj pa s sestavo taline in žlindre. V ravnotežnih pogojih, tj. pri kritični koncentraciji ogljika poteka istočasno oksidacija ogljika in kroma, kar pomeni, da ni možna selektivna oksidacija ogljika. Če je koncentracija ogljika večja od kritične, kar lahko določimo npr. z mikroročunalnikom, v katerega vnesemo podatke o sestavi (analiza prvega preizkušanca) in temperaturi taline, lahko takoj začnemo z oksidacijo, ker ni potrebna nobena priprava taline pred začetkom vpihovanja kisika. Potrebni termodinamični proračuni so precej zahtevni in bi brez računalnika zahtevali nekaj ur, zato je nujna uporaba računalnika, ki na osnovi ustreznega programa opravi potrebne izračune zelo hitro. Tako n. pr. že navadni mikroročunalnik s kapaciteto RAM spomina od 4 K opravi to delo v nekaj sekundah.

V primeru, da je koncentracija ogljika manjša od kritične, ne smemo začeti z oksidacijo, ker bi sicer potekala selektivna oksidacija kroma. To pomeni, da moramo talino prej pripraviti za oksidacijo. Ena možnost je, da talino naogljčimo, kar zahteva precej časa. Druga, veliko bolj enostavna, je pregrevanje taline na potrebno temperaturo, ki nam jo v tem primeru izračuna in pokaže računalnik. Tako bo n. pr., če imamo talino z 0,47 % C in 12,5 % Cr pri temperaturi 1550 °C (točka A na sl. 1) računalnik »zahteval«, da talino segrejemo na 1612 °C (točka B) in šele nato začnemo pihati kisik.



Slika 1

Vpliv temperature na ravnotežje C-Cr-O

Fig. 1

Influence of temperature on the C-Cr-O equilibrium

Priprava taline za oksidacijo obsega torej preprosto segrevanje na tako temperaturo, da se vzpostavi termodinamično ravnotežje C-O, oziroma da dosežemo za spoznanje nadkritično koncentracijo ogljika, kar omogoča selektivno oksidacijo ogljika.

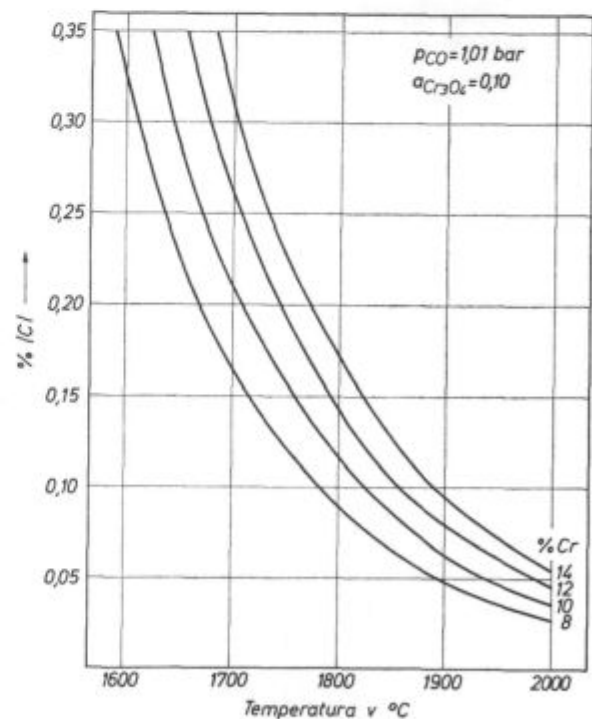
Ravnotežje C-Cr-O se namreč hitro premika z rastočo temperaturo proti nižjim koncentracijam ogljika, kot kaže diagram na sl. 1. Potreben računalniški program in vse omenjene odvisnosti smo že prej izračunali (2), vendar je diagram, ki ga zdaj prikazujemo na sl. 1, izdelan tako podrobno, da omogoča izvedbo opisanega postopka tudi brez računalnika. Iz njega namreč jeklar zlahka ugotovi, da je 0,47 % C pri 1550 °C nadkritična koncentracija za talino z n. pr. 8 % Cr in podkritična koncentracija ogljika za vse taline, ki vsebujejo več kot 9 % Cr. Obenem lahko ugotovimo potrebno temperaturo, na katero moramo segreti talino pred začetkom oksidacije.

2.2 Optimalni potek oksidacije v elektrooblični peči

Termodinamičnega optimalnega poteka oksidacije, ki smo ga že prej definirali (1), ne smemo enačiti z najbolj gospodarnim načinom dela, čeprav sta oba pojma v neposredni povezavi. Po definiciji je namreč termodinamično optimalni potek oksidacije tisti potek žilavenja, pri katerem imamo popolnoma selektivno oksidacijo ogljika, kar zagotavljamo z ustreznim segrevanjem taline, oz. z regulacijo temperature, ki mora ves čas slediti potek ustrezne krivulje na sl. 2, oziroma računalniško programirano odvisnost med trenutno vse-

nostjo ogljika in temperaturo taline. Če temperatura narašča hitreje, jo moramo znižati n. pr. z dodatkom FeNi ali z odpadki trafo, oz. dinamo jekla, ali pa ustrezno zmanjšati intenzivnost pihanja kisika, kar je sicer manj ugodno, ker s tem podaljšamo čas oksidacije. V nasprotnem primeru je obzidava peči po nepotrebnem izpostavljena prekomerni toplotni obremenitvi. Če je hitrost segrevanja taline zaradi oksidacije prenizka, jo moramo zvišati, da se izognemo oksidaciji kroma v žlindro. To lahko storimo s povečanjem intenzivnosti pihanja kisika. Večje peči imajo zaradi večje toplotne vsebnosti in relativno manjših toplotnih izgub (3) pri enakih pogojih hitrejši potek segrevanja taline med oksidacijo kot manjše peči. Krivulja segrevanja taline med žilavenjem je torej specifična za vsako peč in jo moramo določiti eksperimentalno za posamezno peč, in sicer odvisno od začetne vsebnosti ogljika in silicija, začetne temperature oksidacije in intenzivnosti pihanja kisika.

Na sliki 2 vidimo ustrezne krivulje za taline z 8, 10, 12 in 14 % Cr v temperaturnem območju med 1600 in 2000 °C. Če sprejmemo, da je maksimalno dovoljena temperatura taline 1850 °C, lahko vidimo, da talino z 8 % Cr lahko oksidiramo vse do 0,065 % C brez oksidacije kroma. To velja seveda s pogojem, da smo uskladili hitrost oksidacije s hitrostjo segrevanja taline, kot to zahteva diagram na sl. 2. Če je talina vsebovala več kroma pred začetkom pihanja, je ves prebitni krom, kar ga je bilo nad 8 %, oksidiral v žlindro. Pri izdelavi



Slika 2

Termodinamično optimalni potek oksidacije v elektro peči

Fig. 2

Thermodynamically optimal course of oxydation in electric arc furnace

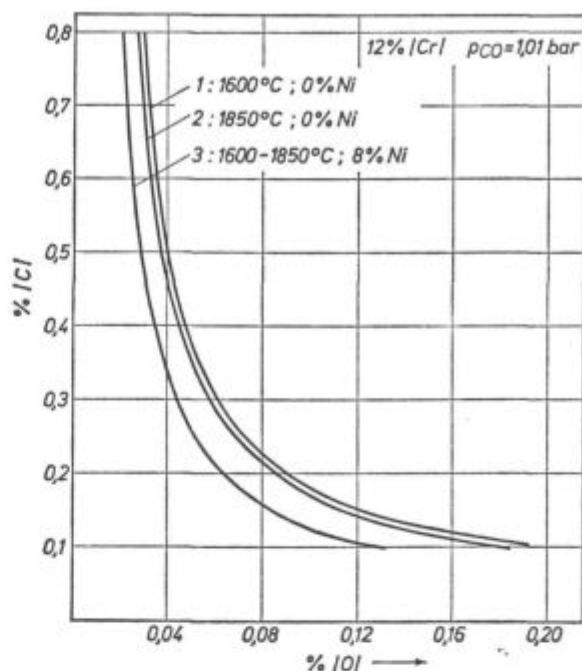
jekla 18/8 s predpisano vsebnostjo ogljika, npr. 0,10 % bi torej lahko popolnoma izpustili fazo redukcije, če bi uporabili vložek z 8 % Cr. V tem primeru bi seveda vseh potrebnih 10 % Cr morali dodati v obliki dragega nizkoogljicnega ferokroma in bi to bilo negospodarno, čeprav bi bila oksidacija izvedena termodinamično optimalno. Zato v praksi izhajamo iz vložka, ki ima n. pr. 12 % Cr, zaradi česar nam ob pravilnem delu približno 4 % kroma odgori v žlindro, ki jo potem reduciramo, tako potreben dodatek FeCr suraffine zmanjšamo od 10–11 % na 7–8 %, kar je veliko bolj ekonomično, kljub daljšem trajanju šarže, večji porabi apna, FeSi in električne energije.

Ta način oksidacije je optimalen s stališča proizvodnih stroškov in se torej razlikuje od termodinamično optimalnega, pri katerem ni oksidacije kroma, ravno v tem, da namenoma dopušča delno oksidacijo kroma, vendar v najmanjši možni meri. Zato je poznavanje termodinamičnega optimuma nujno.

2.3 Ravnotežje C-O v prvi fazi oksidacije

V primeru pravilno sestavljenega vložka, oziroma pravilne priprave taline za oksidacijo, tj. pravilne temperature začetka oksidacije, imamo v prvi fazi oksidacije skoraj popolnoma selektivno oksidacijo ogljika. Vsebnost kisika v talini je določena z ravnotežjem C-O. Ogljik v nadkritični koncentraciji učinkovito ščiti krom pred oksidacijo. Krom v talini znižuje aktivnost ogljika in kisika, saj sta oba interakcijska parametra negativna: $e_C^{Cr} = -0,024$ in $e_O^{Cr} = -0,045$. To pomeni, da krom povečuje topnost kisika v talini. Zaradi tega taline s kromom vsebujejo pri enakem ogljiku več kisika kot taline brez kroma, čeprav imamo v obeh primerih ravnotežje C-O. Za ravnotežje med ogljikom in kisikom v jeklu je znano, da je le malo odvisno od temperature, kar vidimo tudi iz diagrama na sliki 3, ki nam prikazuje ravnotežno odvisnost med ogljikom in kisikom v talini z 12 % Cr.

Na sliki 3 vidimo tri krivulje. Krivulji 1 in 2 veljata za talino z 12 % Cr brez Ni, vendar krivulja 1 velja za 1600 °C, krivulja 2 pa za 1850 °C. Vidimo torej, da lahko vpliv temperature v tem primeru skoraj zanemarimo. Če talina vsebuje še Ni, potem je krivulja premaknjena v levo, t. j. pri enakem ogljiku je vsebnost kisika manjša. Nikelj torej zmanjšuje topnost kisika. Vpliv Ni je bistveno večji kot vpliv temperature in ga zato ne smemo zanemariti. Nikelj namreč povečuje aktivnost ogljika in kisika, saj sta oba interakcijska parametra pozitivna: $e_C^{Ni} = 0,012$ in $e_O^{Ni} = 0,005$. To pomeni, da Ni poboljšuje selektivnost oksidacije ogljika, in kot vidimo, premakne ravnotežno krivuljo v levo, oziroma navzdol. Ob dodatku Ni nastopi torej prenasičenost taline z ogljikom glede na množino kisika, ki je v talini, zato se oksidacija ogljika pospeši in sistem skuša znova vzpostaviti porušeno ravnotežje. Selektivnost oksidacije



Slika 3

Vpliv Ni in temperature na ravnotežje C-O med prvo fazo oksidacije v elektro obločni peči

Fig. 3

Influence of Ni and temperature on the C-O equilibrium during the first step of oxidation in electric arc furnace

ogljika se še dodatno izboljša zaradi vpliva Ni na aktivnost kroma v talini, interakcijski parameter $e_{Cr}^{Ni} = -0,009$, tj. Ni zmanjšuje aktivnost kroma.

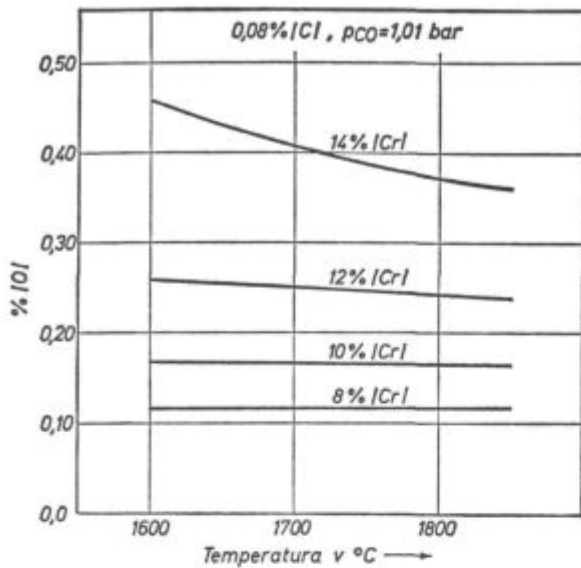
2.4 Vpliv temperature na vsebnost kisika

Čeprav smo ugotovili, da vpliv temperature na vsebnost kisika v talini z 12 % Cr lahko zanemarimo (sl. 3), vsaj v območju med 1600 in 1850 °C in kljub temu, da je znano, da je ravnotežje C-O razmeroma malo odvisno od temperature, je treba še kvantitativno ugotoviti, kako na to temperaturno odvisnost vpliva krom. Kot vidimo iz slike 4, je vpliv temperature na vsebnost kisika pri konstantnem ogljiku (0,08 % C) odvisen od vsebnosti kroma v talini.

Kot vidimo iz slike 4, temperatura skoraj nima vpliva na vsebnost kisika v talinah, ki vsebujejo 8–10 % Cr. Pri naraščanju vsebnosti Cr je vpliv temperature čedalje bolj izrazit, tako da je, čeprav majhen, povsem jase pri talinah z 12 % Cr in izrazit pri talinah, ki vsebujejo 14 % Cr. Računalska obdelava je pokazala, da do vsebnosti približno 10 % Cr temperatura povečuje vsebnost kisika v talini, nad 10 % Cr pa naraščanje temperature povzroča znižanje vsebnosti kisika.

2.5 Selektivna oksidacija ogljika v prvi fazi oksidacije

V prvi fazi oksidacije v elektroobločni peči poteka selektivna oksidacija ogljika in se vsebnost kisika v talini spreminja, kot to kaže slika 5. Medtem ko ogljik zaradi oksidacije pada in kisik

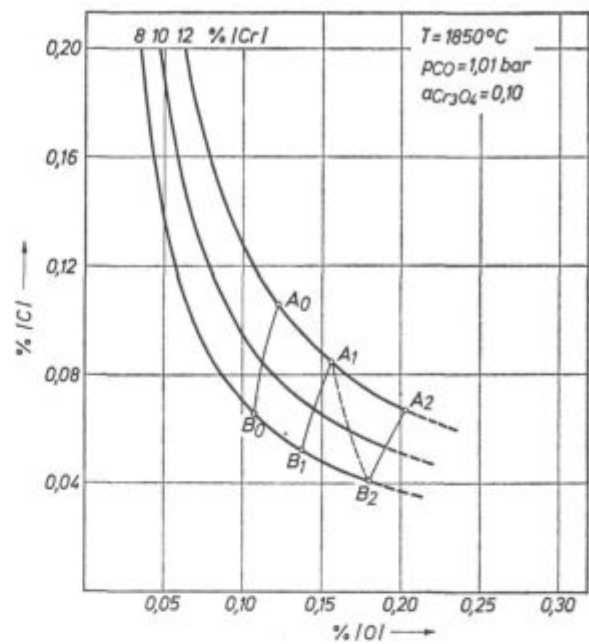


Slika 4

Vpliv temperature na vsebnost kisika v talini z 0,08 % C in 8–14 % Cr pri $p_{CO} = 1,01$ bar

Fig. 4

Influence of temperature on the oxygen content in melt with 0,08 % C and 8–14 % Cr at $p_{CO} = 1,01$ bar



Slika 6

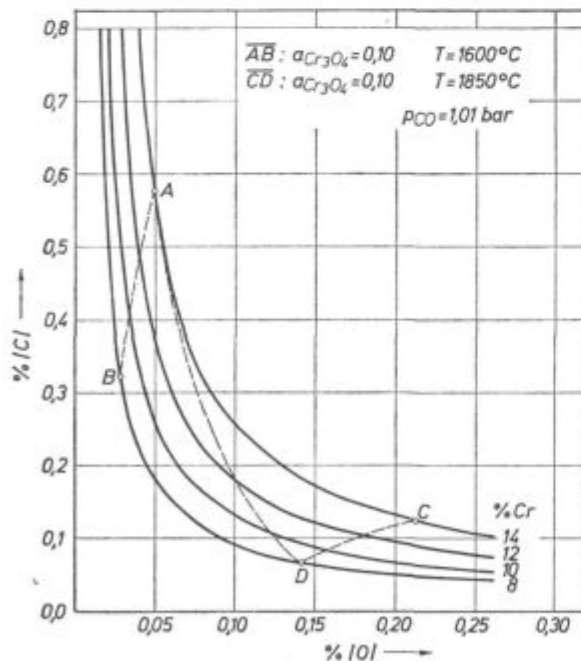
Vpliv Ni in $a_{Cr_2O_3}$ v končni fazi oksidacije

Fig. 6

Influence of Ni and $a_{Cr_2O_3}$ in the final step of oxydation

raste, se koncentracija ogljika približuje kritični koncentraciji, ko nastopi trojno ravnotežje C-Cr-O namesto ravnotežja C-O. Kritične koncentracije ogljika pri temperaturi 1600 °C kaže krivulja AB na sliki 5. Ker med oksidacijo narašča temperatura

taline, smo vrisali še krivuljo CD, ki kaže kritične koncentracije ogljika, tj. meje, do katerih lahko poteka selektivna oksidacija ogljika pri temperaturi 1850 °C.



Slika 5

Vsebnost kisika v talini z 8–14 % Cr med oksidacijo v elektro obločni peči

Fig. 5

Oxygen content in the melt with 8–14 % Cr during the oxydation in electric arc furnace

Kot vidimo s slike 5, vsebnost kisika v talini narašča med selektivno oksidacijo ogljika. Ko se vzpostavi ravnotežje C-Cr-O, tj. ko prebitni ogljik odgori, se začne istočasna oksidacija ogljika in kroma. Pri tem začne vsebnost kisika v talini upadati po krivulji AB, oz. CD, odvisno od temperature.

V primeru taline z npr. 14 % Cr in 0,6 % C in konstantni temperaturi 1600 °C ter ob predpostavki, da se temperatura med oksidacijo ne spreminja, kar je seveda nerealno, bi selektivna oksidacija ogljika potekala po krivulji za 14 % Cr od točke pri 0,6 % C do točke A, ko bi se začela istočasna oksidacija kroma in ogljika. Oksidacija naprej poteka po krivulji AB in bi v točki B imeli le 8 % Cr pri 0,32 % C in temperaturi 1600 °C. Če pa predpostavimo konstantno temperaturo 1850 °C, potem bi potekala oksidacija po isti krivulji vse do točke C, t. j. do 0,12 % C in nato po krivulji CD ob oksidaciji kroma in ogljika, tako da bi pri 8 % kroma dosegli 0,065 % C — točka D.

Točko D lahko torej dobimo bodisi po poti ABD ali ACD, končni rezultat je enak. Za pot ACD potrebujemo temperaturo 1850 °C, za pot ABD pa 1600 °C za odsek AB in 1850 °C za odsek BD. V praksi pa temperatura postopoma narašča med oksidacijo in je dejanska pot žilavenja dana s krivuljo AD.

Najbolj neugodna izmed treh omenjenih možnosti je oksidacija po poti ABD, in sicer zato, ker je oksidacija ogljika po krivulji BD zelo otežkočena in zato počasna zaradi velike količine žlindre, ki bi bila v našem primeru praktično strjena, saj bi vsebovala preko 35 % Cr_3O_4 . Najbolj ugodna pa je oksidacija po poti ACD, ker bi potekala zelo hitro na odseku AC glede na to, da bi žindra bila dobro tekoča, saj bi vsebovala le 4–6 % Cr_3O_4 , ker bi v tem primeru imeli selektivno oksidacijo ogljika. Ta primer jasno kaže pomen dobrega usklajevanja temperature taline s hitrostjo žilavenja in je ravnotežje C-Cr-O treba opazovati kot ravnotežje C-Cr-O-T. Prenizka temperatura ob začetku pihanja kisika ima zelo neugodne posledice, posebno če je še povezana z majhno intenzivnostjo pihanja kisika in če delamo v majhni peči.

2.6 Ravnotežje C-Cr-O ob koncu oksidacije

Ob koncu oksidacije nimamo več selektivne oksidacije ogljika in smo v področju termodinamičnega ravnotežja med ogljikom, kromom in kisikom v talini. V analizi slike 5 smo zanemarili vpliv sestave žlindre in taline, oziroma vpliv aktivnosti kromoksida v žindri in vsebnosti Ni v talini, temveč smo obravnavali le vpliv temperature. Dia-

gram na sliki 6 nam ponazarja vpliv Ni in $a_{\text{Cr}_3\text{O}_4}$ v končni fazi oksidacije in je prirejen tako, da čimbolj ustreza dejanskemu stanju ob koncu oksidacije v elektroobložni peči.

Pri izdelavi feritnih jekel, t. j. ko talina ne vsebuje Ni, selektivna oksidacija ogljika pri 1850 °C, t. j. ob koncu oksidacije, poteka po izotermah CO na sliki 6 do presečišča ustrezne izoterme s krivuljo A_0B_0 in potem naprej po tej krivulji ob istočasnem odgoru kroma. Pri izdelavi avstenitnih jekel, npr. jekla 18/8, vsebuje talina ob koncu oksidacije približno 8 % Ni, kar premakne ravnotežje C-Cr-O, t. j. krivuljo A_0B_0 v lego krivulje A_1B_1 . Obe krivulji veljata za razmeroma nizko aktivnost Cr_3O_4 , t. j. za $a_{\text{Cr}_3\text{O}_4} = 0,10$. Pri večji aktivnosti Cr_3O_4 , t. j. pri večji vsebnosti Cr v žindri se krivulja ravnotežja C-Cr-O premakne proti nižji koncentraciji ogljika. Tako se ravnotežje C-Cr-O premakne iz A_1B_1 v A_2B_2 , če aktivnost Cr_3O_4 v žindri naraste od 0,10 na 0,25. Potemtakem poteka oksidacija taline z n. pr. 12 % Cr in 8 % Ni ob koncu pihanja po izotermi za 12 % Cr in 1850 °C do točke A_1 , ko se doseže ravnotežje C-Cr-O, in nato ob oksidaciji kroma in ustreznem naraščanju aktivnosti krom-oksida po krivulji A_1B_2 . Pri pravilnem delu lahko torej ob koncu oksidacije pri 1850 °C dosežemo 0,04 % C ob 8 % Cr v talini.

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil werden die thermodynamischen Grundlagen der Erzeugung von nichtrostenden Stählen nach der klassischen Technologie im Lichtbogenofen behandelt, während dem im zweiten Teil die jezeitliche Technologie der Erzeugung von nichtrostenden Stählen nach dem Duplex Verfahren Lichtbogenofen — Vakuumfrischen behandelt wird. Die Einflüsse der Temperatur, des Nickel und Chromgehaltes in der Schmelze auf das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff im Bereich der selektiven Oxydation von Kohlenstoff, welche in der ersten Phase der Oxydation unter der Bedingung Verläuft, dass die Konzentration von Kohlenstoff gleich oder grösser von der kritischen Konzentration ist, werden analysiert. Ein Diagramm wird angegeben nach dem es möglich ist der Oxydation von Chrom in der Anfangsphase der Oxydation durch die Überhitzung der Schmelze auf die entsprechende

Temperatur vor dem Sauerstoffblasen auszuweichen. Chrom in der Schmelze verschiebt die Isothermen C-O gegen höheren, Nickel aber gegen niedrigeren Kohlenstoffgehalten. Die zweite Phase der Oxydation verläuft bei gleichzeitiger Oxydation von Chrom und Kohlenstoff, dass heisst unter den Bedingungen des Gleichgewichtes C-Cr-O. Durch die Erhöhung der Temperatur und des Nickelgehaltes in der Schmelze, kann das Gleichgewicht C-Cr-O gegen niedrigeren Kohlenstoffgehalten verschoben werden und so die selektive Oxydation von Kohlenstoff verlängert werden. Ein Programm für den Rechner ist ausgearbeitet worden welcher eine optimale Führung der Oxydation und eine wesentliche Verbesserung der klassischen Technologie durch die Applikation der bisherigen empirischen Arbeitart möglich macht.

SUMMARY

The first part treats the thermodynamical principles of manufacturing stainless steel by standard technology, i. e. in electric arc furnace, while the second part will modern technology of manufacturing stainless steel by duplex process in electric arc furnace and VOD. Influences of the temperature, and of nickel and chromium contents in the melt on the equilibrium between carbon and oxygen are analysed, i. e. in the region of selective carbon oxidation occurring in the first step of oxidation under the condition that the carbon concentration is equal or greater of the so called critical concentration. A diagram is presented which enables the prevention of chromium oxidation in the first step of oxydation by overheating the melt to a corre-

sponding temperature before the start of oxygen blowing. Chromium in the melt shifts C-O isotherms to higher, and nickel to lower initial carbon contents. The second step of oxidation means simultaneous oxidation of chromium and carbon, i. e. under the conditions of C-Cr-O equilibrium. Increased temperature and nickel content in melt shift the C-Cr-O equilibrium to lower carbon contents and thus the selective oxidation of carbon is prolonged. Developed computer programme enables optimal control of oxidation and thus essential improvement of the standard technology by applying thermodynamical rules instead of present empirical way of work.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой части изложения рассмотрены основы производства нержавеющей сталей по классической технологии т. е. в дуговой электропечи, а в другой части — современная технология производства этих сталей дуплекс способом: дуговая электропечь — VOD.

Проанализированы влияния температуры и содержания Ni и Cr в расплаве на равновесие между углеродом и кислородом т. е. в пределе селективного окисления углерода, которое происходит в первой фазе окислительного процесса под условием, если концентрация углерода одинакова или превышает критическую концентрацию.

Приведена диаграмма, которая дает возможность отклониться от окисления Cr в первой фазе окислительного процесса с перегревом расплава на соответствующую температуру до начала вдувания кислорода.

В расплаве элемент Cr передвигает изотермы C-O к более высоким, а Ni к более низким содержанием углерода. Следующая фаза окисления происходит при одновременном окислении хрома и углерода т. е. при условиях равновесия C-Cr-O.

С повышением температуры и содержания Ni в расплаве можно передвинуть равновесие C-Cr-O к низким содержаниям углерода и, таким образом, продолжить селективное окисление углерода.

Разработанная вычислительная программа дает возможность выполнять оптимальный процесс окисления и осуществить улучшение классической технологии с применением термодинамических закономерностей вместо до сих пор существующего эмпирического способа работы.