

RAZVOJ TEHNOLOGIJE IZDELAVE NERJAVNIH JEKEL, BOGATIH Z DUŠIKOM

THE DEVELOPMENT OF A HIGH-PERFORMANCE PRODUCTION OF NITROGEN-ALLOYED STAINLESS STEELS

Blaženko Koroušič¹, Jože Triplat², Franc Tehovnik¹, Boštjan Arh¹

¹Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

²SŽ ACRONI, d. o. o., 4270 Jesenice, Slovenija
blazenko.korouasic@imt.si

Prejem rokopisa - received: 2002-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 2002-11-27

Opisane so tehnološke značilnosti izdelave nerjavnih jekel z uvajanjem plinskega dušika v tekoče jeklo (ponovca ali vakuumska naprava), izdelano po postopku VOD (vacuum oxygen decarburization). Plinski dušik se uvaja v 90-tonsko talino preko posebnega kopja, instaliranega v pokrov ponovce. Začetne koncentracije topnega dušika v talini so določene z operacijskimi pogoji. Razvoj postopka nadušičenja jekla je namenjen tako za izdelavo jekel, bogatih z dušikom, ki imajo izboljšane uporabniške lastnosti, kakor tudi s ciljem znižanja stroškov legiranja, izhajajoč iz možnosti nadomeščanja dela dragega niklja v standardnih stabiliziranih avstenitnih jeklih z dodatki dušika, ob zagotavljanju približno enakega deleža delta-ferita. Principi nadomeščanja niklja z dušikom temeljijo na uporabi optimalnega razmerja Cr- in Ni-ekvivalentov (Schäfflerjev diagram).

Ključne besede: nerjavna jekla, tehnologija VOD, legiranje dušika, kinetika prenosa dušika v talino, ekonomski aspekti procesa legiranja dušika

This study focuses on the production of high-alloyed nitrogen stainless steels, introducing nitrogen into a liquid steel (ladle or tank degassers) over a gas-blowing system, including the VOD (vacuum oxygen decarburization) process. Nitrogen gas will be injected into 90 tonne melts through a top lance installed over the VOD ladle. The initial concentrations of nitrogen are given by the operational conditions. This technique has been driven to improve the steel's properties, but also to reduce costs; for example, nitrogen can be used to replace the expensive nickel in standard stabilized austenitic steels. The application of nitrogen as an alloying agent to obtain optimal Cr- and Ni-equivalents is based on the use of the Schäffler diagram.

Keywords: VOD route for stainless steels, nitrogen alloying, and importance of process control and gas blowing in the melt, economic point of process

1 UVOD

Nerjavna jekla postajajo vse bolj popularna tudi na področjih, kjer so se dosedaj uporabljala navadna, nizko legirana jekla. Zlasti opazno je naraščanje uporabe nerjavnih jekel na področju konstrukcij naprav za potrebe petrokemije, pri gradnji naprav za ekološke namene ter v gradbeništvu. V proizvodnem programu ACRONI, Jesenice, igrajo nerjavna jekla pomembno vlogo, in kot kažejo napovedi, se bo njihov delež v naslednjih letih še povečeval.

Zadnjih 10 let so opazni veliki premiki pri razvoju novih vrst nerjavnih jekel, zlasti na področju kemične industrije, ki je kot prva začela masovno nadomeščati kvalitetna nizkolegirana jekla z nerjavnimi. Šele nato je sledila avtomobilska industrija, izdelki za gospodinjstva, transport in nazadnje gradnja konstrukcij. Ta razvrstitev porabnikov nerjavnega jekla velja še danes.

Razvijajo se tudi novi trgi, ki so povezani z različnimi industrijskimi vejami, kot so ekologija, rafinerije, termoelektrarne, gradnja odžveplevalnih naprav ter gradnja velikih rezervoarjev za pitno vodo. V zadnjem času je izredno porastlo zanimanje za nerjavna jekla s povečano vsebnostjo dušika in poudarkom na povečani korozijski odpornosti do agresivnih medijev pri nizkih in srednje visokih temperaturah. Navsezadnje je zanimanje

za nerjavna jekla s povečano vsebnostjo dušika posledica izredno visoke cene niklja v nekaj zadnjih letih. Legiranje nekaterih vrst avstenitnih nerjavnih jekel z dušikom s ciljem delnega nadomeščanja niklja z dušikom postopno postaja praksa številnih jeklarn po svetu, kar seveda vpliva na konkurenčnost njihovih izdelkov na svetovnem trgu.

2 JEKLARSKE ZAKONITOSTI VNOSA DUŠIKA V TEKOČE JEKLO

Dušik ima v jeklarski praksi dve popolnoma različni karakteristiki:

- Vsebnost dušika pri številnih jeklih deluje škodljivo na njihove uporabne lastnosti. Zato jeklarji vlagajo velike napore za njegovo omejitev oziroma njegov nekontrolirani vnos med izdelavo jekla, zato je njegova vsebnost vse bolj pogosto predpisana.
- Pri določenih kombinacijah kemijske sestave jekla deluje dušik kot koristen legirni element in odločilno prispeva k izboljšanju tako mehanskih kot tudi uporabniških (npr. korozijskih) lastnosti nerjavnih jekel.

Znano je dejstvo, da je topnost dušika v železu pri "jeklarskih" temperaturah omejena. Termodinamika

reakcije raztapljanja dušika v jeklu je pokazala, da na njegovo topnost lahko vplivamo s tremi vplivnimi veličinami:

- s temperaturo taline
- s parcialnim tlakom dušika nad talino in
- s kemično sestavo jekla.

Osnova za predstavitev zakonitosti topnosti dušika v jeklu je Sievertsov zakon, ki ga opisuje znana enačba 1:

$$[\% \text{ N}] = \frac{K_N}{f_N} \cdot \sqrt{p_{N_2}} \quad (1)$$

kjer pomeni:

K_N konstanto ravnotežja za reakcijo $[\% \text{ N}] = 1/2 \text{ N}_2$ (g), ki je funkcija temperature, ki jo lahko opišemo z enačbo 2:

$$\log K_N = \frac{247}{T} - 1,22 \quad (2)$$

Pri temperaturi 1600 °C je vrednost $K_N = 0,0396$, kar pomeni, da je topnost dušika pri tej temperaturi in tlaku dušika 1 bar okoli 400 mg/kg.

f_N je koeficient aktivnosti dušika, ki ga izračunavamo po enačbi 3:

$$\log f_N = e_N^C \cdot [\% \text{ C}] + e_N^{\text{Si}} \cdot [\% \text{ Si}] + \dots \quad (3)$$

Nekateri elementi prispevajo k dvigu topnosti dušika. Tako imajo elementi Ti, Nb in V največjo nagnjenost k tvorbi nitridov. Elementi Cr, Mo in Mn so tisti, ki dejansko učinkujejo na dvig topnosti dušika. Krom v jeklu povečuje topnost dušika tako v tekočem kot tudi v trdnem stanju.

3 KINETIKA NADUŠIČENJA TEKOČEGA JEKLA

V jeklarski praksi obstajata dva načina vnosa dušika v talino:

- z dodatkom zlitin, bogatih z dušikom, kot sta FeCrN in FeMnN
- s plinsko fazo z vpihovanjem plinskega dušika v talino (po navadi skozi posebej vgrajeno šobo v dnu ponovce ali po posebnem kopju).

Uporabili smo metodo kopja, kar bo predstavljeno kasneje s podrobnim opisom uporabljene tehnologije. V primeru vpihovanja plinskega dušika je mehanizem njegovega prenosa veliko bolj kompleksen. Plinski dušik se v obliki plinskih mehurčkov premika skozi talino in se na svoji poti proti površini delno raztaplja v tekočem jeklu. Reakcijo raztapljanja dušika zapišemo v obliki:



Entalpija reakcije raztapljanja dušika v tekočem jeklu je endotermna, kar pomeni, da se bo toplota porabljala med njegovim vpihovanjem. Čas, ki je potreben, da se doseže termodinamično ravnotežje v talini, določa kinetika reakcije (4). Številne raziskave, opisane v literaturi, so potrdile, da prenos dušika iz plinske faze v talino lahko opišemo z reakcijo 1. reda:

$$\frac{d[\% \text{ N}]}{dt} = -k_1 \cdot \frac{A}{V} \cdot f_N \cdot ([\% \text{ N}] - [\% \text{ N}]_{\text{eq}}) \quad (5)$$

kjer pomeni:

A - reakcijska površina

V - prostornina taline

$[\% \text{ N}]$, $[\% \text{ N}]_{\text{eq}}$ vsebnost dušika v času t in v ravnotežju

k_1 - reakcijski koeficient masnega prenosa dušika

f_N - koeficient aktivnosti dušika.

Po integraciji enačbe (5) dobimo znano obliko za izračunavanje kinetike naduščičenja tekočega jekla s tekočim dušikom:

$$\ln \frac{[\% \text{ N}]_t - [\% \text{ N}]_{\text{eq}}}{[\% \text{ N}]_s - [\% \text{ N}]_{\text{eq}}} = -k_1 \cdot \frac{A}{V} \cdot f_N \cdot t \quad (6)$$

kjer pomeni:

$[\% \text{ N}]_t$, $[\% \text{ N}]_s$ vsebnost dušika v času t in začetna vsebnost dušika v talini pred pričetkom naduščičenja.

Za kvantitativno uporabo enačbe (6) je ključnega pomena določitev dveh parametrov, in sicer:

k_1 - reakcijski koeficient masnega prenosa dušika

A - reakcijska površina.

Iz teorije vpihovanja plinskih medijev v tekoče jeklo (skozi porozni kamen ali kopje) je znano, da plin tvori mehurčke različne velikosti, ki nato na svoji poti proti površini taline postopno naraščajo.

Industrijski poizkusi Steinmetza in Schellerja (30-tonska naprava VOD) so pokazali, da lahko celotni masni koeficient dušika opišemo (v določenih razmerah) z enačbo:

$$k_1 \cdot \frac{A}{V} = a \cdot \dot{V}_{N_2} + b \quad (7)$$

kjer pomenita:

a , b koeficienta, odvisna od praktičnih pogojev, \dot{V}_{N_2} je pretok vpihanega dušika (m^3/h).

V konkretnem primeru (30-tonska naprava VOD) so uporabljene naslednje vrednosti:

$$k_1 \cdot \frac{A}{V} = (1,695 \cdot \dot{V}_{N_2} - 2,262) \cdot 10^{-3} \quad (8)$$

Pri uporabi enačbe (8) moramo upoštevati naslednja dejstva:

1. Vpliv pretoka \dot{V}_{N_2} dušika (m^3/h) sledi do določene stopnje kinetiki tvorbe plinskih mehurčkov in tudi energiji mešanja (W/t).
2. Pri nekem kritičnem pretoku se korelacija med temi parametri poslabša, ker večji del vpihanega dušika zapušča talino po najkrajši možni poti, ustvarjajoč znano "oko" na površini taline.

Dejansko moramo upoštevati število argonskih kamnov, njihovo porazdelitev ter dinamiko dovajanja argona.

Korelacijsko enačbo med k_1 in \dot{V}_{N_2} L/(t-min) lahko zapišemo v obliki:

Tabela 1: Odvisnost celotnega koeficienta masnega prenosa dušika - k_1 od specifičnega pretoka dušika V_{N_2} m³/(t·min)**Table 1:** Rate of total constant - k_1 as a function of the coefficient of mass transfer of nitrogen-specific flow rate V_{N_2} m³/(t·min)

V_{N_2} (m ³ /h)	10	20	30	40	50	60	70	80
Coef. mas.- k_1 (*)	0,0147	0,0316	0,0486	0,0655	0,0825	0,099	0,116	0,133
V_{N_2} (L/t·min)	5,6	11,1	16,7	22,2	27,8	33,3	38,9	44,4

(*) Izračunano po enačbi (9).

Tabela 2: Okvirna kemična sestava nerjavnega jekla pred pričetkom vpihovanja kisika v VOD**Table 2:** The chemical composition of the melt (AISI 304 DP) before the start of the oxygen blowing

% C	% Si	% Mn	% Cr	% Ni	% Mo
0,78	0,02	1,11	20,29	8,52	0,506

Tabela 3: Kemična sestava t. i. V2-probe po končani VCD-fazi**Table 3:** The chemical composition of the melt (AISI 304 DP) after the finished VCD stage

	% C	% Si	% Mn	% S	% Cr	% Ni
V2-probe	0,013	0,01	0,89	0,009	19,15	8,48
Napoved	0,0101	0,02	0,86	-	18,79	8,61

$$k_1 \cdot \frac{A}{V} = (3,05 \cdot \dot{V}_{N_2} - 2,26) \cdot 10^{-3} \quad (9)$$

kjer je k_1 konstanta masnega prenosa dušika (cm/s) (tabela 1).

Na **sliki 1** so prikazani rezultati odvisnosti izkoristka dušika od intenzitete vpihovanja dušika, dobljeni v realni praksi, in vrisani rezultati simulacije za 30- in 85-tonsko napravo VOD.

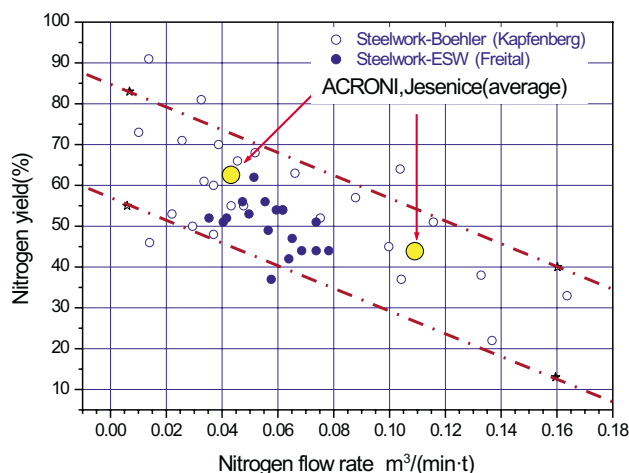
Pri kinetiki absorpcije dušika v tekočem jeklu igra pomembno vlogo površinska napetost taline. Številne raziskave so pokazale, da je pri tem pomembna navzočnost kisika in žvepla pred pričetkom vpihovanja dušika. V nekoliko spremenjeni obliki so podobno odvisnost med konstanto masnega prenosa dušika k_1 in vsebnostjo kisika in žvepla prikazali Wu in sodelavci in jo definirali z enačbo:

$$\beta_c = \frac{3,05 f_N^2}{1 + 220 a_o + 130 a_s}$$

4 OPIS TEHNOLOGIJE VPIHOVANJA DUŠIKA PRI IZDELAVI NERJAVNIH JEKEL

ACRONI-Jesenice ima dolgoletno tradicijo in bogate izkušnje na področju izdelave nerjavnih jekel in se zadnjih nekaj let uvršča v evropskem prostoru med pomembnejše proizvajalce.

Po končanem postopku taljenja kovinskega vložka v EOP (povprečni časi v EOP so $79 \pm 7,5$ min) in nastavitvi potrebnih parametrov taline (predpisana kemična sestava in temperatura taline) sledi prebod taline v pregreto VOD-ponovco in posnemanje pečne žlindre ob takojšnji priključitvi argona za mešanje taline. Proces izdelave nerjavnih jekel poteka po vakuumskem postopku, pri katerem razlikujemo dve ključni tehnološki fazi: oksidacija z plinskim kisikom v vakuumu in prilagajanje

**Slika 1:** Odvisnost izkoristka dušika od intenzitete vpihovanja dušika v talino**Figure 1:** Nitrogen yield as a function of the nitrogen-specific flow rate m³/(t·min)

kemične sestave taline ciljnim vrednostim ter nastavitve optimalne temperature taline pred začetkom litja na livni napravi.

Odvisno od kemične sestave taline dodajamo poleg žlindrinah dodatkov (ca. 5 kg/t CaO + 0,7 kg/t dolomita) še vse potrebne kovinske dodatke (FeCrHC, FeMnHC, FeMo ...), da spravimo kemično sestavo taline v takšne optimalne meje, da po redukciji žlindre ni treba dodajati dragih legur, kot so FeCrLC, čisti Mn in druge (**tabela 2**).

V prvi fazi vpihovanja kisika najprej oksidira silicij zaradi visoke afinitete do kisika, nato sledi oksidacija ogljika, ki se manifestira v takojšnji tvorbi CO, ki ga vakuumske črpalke (večinoma vodne črpalke do ca. 0,2 % C in šele nato parni ejektorji) izčrpajo do tlaka okoli 100 do 200 mbar. Proces oksidacije VOD je po navadi končan, ko talina doseže vsebnost ogljika od 0,09 % do

0,11 % (odvisno od ciljne koncentracije ogljika), kar se pokaže v hitrem padcu tlaka do 40 mbar, padcu temperature dimnih plinov in pri kontroli procesa VOD ('PATMETER') v naglem padcu vsebnosti CO v dimnih plinih.

V tej fazi izdelave jekla še ni mogoče dobiti podatkov o kemični sestavi jekla, temperaturi taline, vsebnosti kisika v njej, ker je vakuumska komora še zaprta in bi vsako odpiranje in prekinitev procesa pomenila podaljšanje procesa izdelave in velike toplotne izgube. Zato se v redni praksi takoj nadaljuje t. i. **proces razogljičenja z lastnim kisikom - VCD faza**. V tej tehnološki fazi preostali ogljik v nizkem vakuum reagira z lastnim kisikom v talini in žlindri in po 15 do 25 minutah doseže ciljno vsebnost ogljika (**tabela 3**).

Šele po končani VCD-fazi se tlak v komori poveča in nato odpre pokrov na VOD-ponvi, nato sledi jemanje vzorca taline in merjenje temperature, v zadnjih letih pa tudi merjenje aktivnega kisika. Redukcijo žlindre izvedemo z dodatki FeSi+Al, po navadi v razmerju 5 : 1, pri čemer se del silicija in manjši del aluminija preneseta v talino (legirni elementi). Vakuumsko komoro ponovno pokrijemo in pri nizkem tlaku potekajo reakcije redukcije žlindre. Novo nastalo žlindro, v kateri ni več kovinskih oksidov, imenujemo **bela žlindra**, ki po končanem VOD-procesu na odlagališču razpade, če niso narejeni posebni ukrepi za njeno stabilizacijo (**tabeli 4 in 5**).

Tabela 4: Meritev temperature taline in aktivnosti kisika pred pričetkom redukcije žlindre

Table 4: Measurement of melt temperature and oxygen activity before the start of the slag reduction

Temperatura (°C)	EMK(mV)	a _O (mg/kg)
1633	29	62,82

Tabela 5: Parametri za redukcijo žlindre po končani VCD-fazi

Table 5: Slag reduction parameters after the finished VCD stage

	CaO	CaF ₂	FeSi70	Al-kov.
ACRONI	2000	600	800	200
Napoved	2016	240	592	209

Šele po končani redukciji in degazaciji, ki traja tudi od 20 do 25 minut, odkrijemo ponev in odvisno od analize vzorca in temperature taline izvedemo dokončno korekturo kemične sestave, in če je potrebno z dodatki t. i. 'hladilnega vložka' uravnavamo temperaturo taline, ker je nastavitev livne temperature izrednega pomena za kvaliteto odlitega slaba.

5 TEHNOLOŠKE FAZE PRI VOD-POSTOPKU

Postopek izdelave nerjavnih jekel po VOD je razmeroma dolg celo pri t. i. navadnih kvalitetah, medtem ko pri izdelavi t. i. stabiliziranih kvalitetah lahko traja tudi do 6 ur.

Zlasti zahtevna so jekla z vsebnostjo ogljika okoli 0,01 %, ker je treba vsebnost ogljika preveriti tudi večkrat, kar podaljša postopek za nadaljnjih 10 do 15 minut. Ker je delovni ritem v EOP hitrejši in ker se litje celotne količine izdelanega jekla opravi na kontinuirani, postane usklajevanje delovnega ritma izrednega pomena.

5.1 Kontrola procesa vakuumske oksidacije

Za kontrolirani nadzor reakcij, ki potekajo med vakuumsko oksidacijo, je treba poznati mehanizme in vplivne parametre, ki so odgovorni za potek ključnih reakcij v fazi dovajanja kisika in v času delovanja vakuuma.

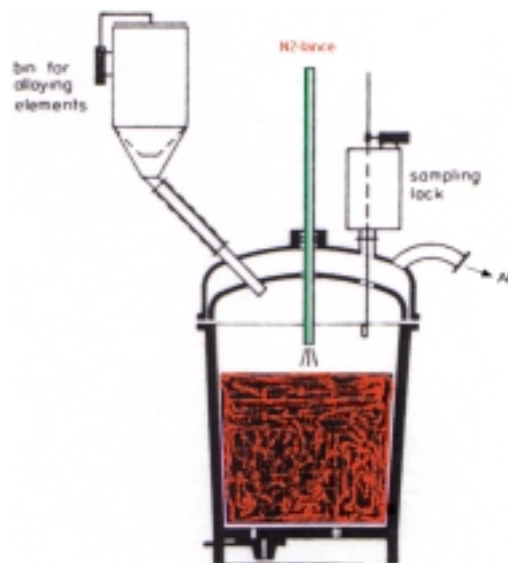
Povezavo z mehanizmom oksidacijsko-redukcijskih procesov je možno dobiti z aktivnostjo kisika v talini. Danes je to posebej zanimiv način, ker aktivnost kisika v talini lahko merimo s kisikovo sondo in je le treba definirati medsebojne odnose.

5.2 Priprava procesnih parametrov med izdelavo industrijske šarže

V talino nerjavnega jekla z maso okoli 85 ton in začetno kemično sestavo pihamo kisik s povprečnim pretokom 960 (m³/h) pri tlaku okoli 220 do 250 mbar. Po ca. 5 minutah pričenemo vpihovati Fe-oksida v skupni količini ca. 1500 kg (okoli 100 kg/min Fe₂O₃).

Nadaljnji padec kroma pričakujemo zaradi delovanja dveh vplivnih parametrov med nadaljnjim procesom, in sicer:

- po vpihovanju Fe-oksida sledi delna razredčitev taline zaradi dodatkov hladilnega železa



Slika 2: Shematski videz naprave za vpihovanje plinskega dušika skozi kopje v VOD-ponovco

Figure 2: Schematic layout of the VOD equipment for the production of the high nitrogen steels

- med procesom oksidacije ogljika bo prišlo do delne oksidacije kroma.

Sledi priprava za redukcijo žilindre. Ker je temperatura taline še vedno visoka, operater dodaja 1400 kg hladilnega sredstva, kar nekoliko spremeni kemično sestavo taline in predvsem ohladi talino na temperaturo 1511 °C.

5.3 Vpihovanje dušika v talino

Kot je bilo že uvodoma povedano, tehnologija vnosa dušika v tekoče jeklo temelji na več postopkih, med katerimi sta pomembna predvsem:

- vpihovanje plinskega dušika skozi porozni kamen, vgrajen v dno ponovce
- vpihovanje plinskega dušika skozi posebno kopje, vgrajeno v pokrov ponovce.

Na **sliki 2** je shematsko prikazana izvedba tehnologije vpihovanja dušika v tekoče jeklo.

Plinski dušik se dovaja pod pritiskom okoli 13 bar v količinah okoli 600 m³/h skozi kopje, obzidano iz ognjevzdržnega materiala. V jeklarni ACRONI-Jesenice so se odločili za tehnologijo kopja, vgrajenega na pokrov VOD-ponovce.

6 OPIS INDUSTRIJSKEGA POIZKUSA VPIHOVANJA DUŠIKA V NERJAVEČE JEKLO

Vpihovanje plinskega dušika v tekoče jeklo sledi takoj po jemanju t. i. V3-probe, ki pokaže stanje kemijske sestave, in po meritvi temperature taline.

Zaradi nepoznanja kinetičnih parametrov vpihovanja smo v prvem koraku vpihali le 95,3 m³ dušika, pri čemer smo predpostavili izkoristek okoli 45 % (**tabela 6**). V 15. minuti od začetka procesa vpihovanja dušika (in po končani prvi fazi vpihovanja) smo vzeli vzorec taline K1, ki je pokazal naslednjo sestavo, ki je navedena v **tabeli 7**.

Iz porasta vsebnosti dušika v tej prvi fazi vpihovanja dobimo oceno izkoristka dušika:

$$\eta(N_2) = (0,083 - 0,021) \cdot 85300 \cdot 22,4 / 28 \cdot 95,3 \cdot 100 = 44,5 \%$$

Izračunana vrednost izkoristka $\eta(N_2)$ pri specifičnem pretoku dušika - $Q(N_2)$:

$$Q_{N_2} = \frac{95,3}{85,35 \cdot 10} = 0,11 \text{ m}^3/\text{min} \cdot \text{t}$$

se ujema z opisanimi ugotovitvami drugih avtorjev (**slika 1**).

Ker je ciljna vsebnost dušika okoli 0,1 % N₂ je po dodatku manjših količin čistega Mn in niklja ponovno vpihan dušik, tokrat v količini 31,4 m³. Po jemanju končne probe t. i. K2 je bila pri tem dosežena sestava jekla - **tabela 8**.

Tudi ocena celotnega izkoristka dušika pokaže, da je bil okoli 45 %.

6.1 Ekonomski učinki legiranja jekla s dušikom pri izdelavi nerjavnih jekel

Kot smo uvodoma povedali, obstajata dva ekonomsko upravičena razloga za uporabo dušika v nerjavnih jeklih:

Po znani teoriji tvorbe t. i. δ - faze, znane tudi pod pojmom DELTA-FERIT, ki ima škodljive učinke pri nadaljnji obdelavi in uporabi (npr. varjenju konstrukcij) nerjavnih jekel, kontrola količine DELTA-FERITA temelji na uporabi ravnotežnih odnosov v trifaznem sistemu Fe-Cr-Ni in na znanem Schafflerjevem diagramu. Z uporabo Cr- in Ni-ekvivalentov je izpeljana in dokazana uporaba dušika na račun zmanjšanja porabe oz. vsebnosti niklja pri izdelavi avstenitnih korozijsko obstojnih nerjavnih jekel.

Legiranje nerjavnih jekel s dušikom vodi do izboljšanja trdnosti jekla kakor tudi njegove korozijske odpornosti.

Zaradi razvoja novih jeklarskih tehnologij so se odprle nove možnosti za komercialno upravičeno in zanesljivo izdelavo nerjavnih jekel, legiranih z dušikom.

Tabela 6: Kemična sestava t. i. V3-probe in temperatura taline pred pričetkom vpihovanja dušika

Table 6: The chemical composition of the melt (AISI 304 DP) before the start of the nitrogen blowing

	% C	% Si	% Mn	% S	% Cr	% Ni	% N	Temp. (°C)
V3-probe	0,028	0,32	1,02	0,002	19,08	8,35	0,021	1511

Tabela 7: Kemična sestava t. i. K1-probe in temperatura taline po končanem vpihovanju 95,3 m³ dušika

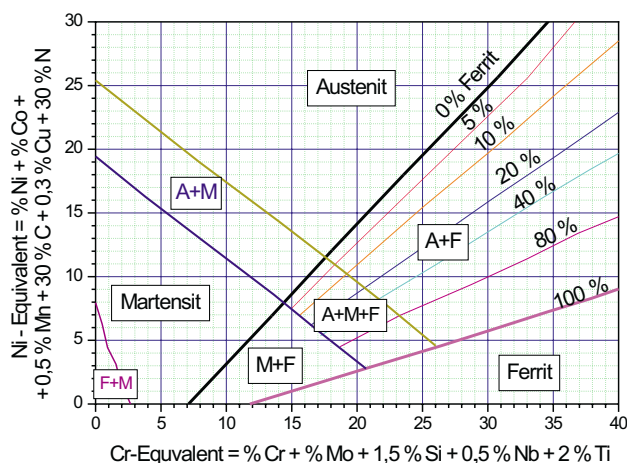
Table 7: The chemical composition of the melt (by K1-probe) after the 1st step of the nitrogen blowing (95.3 m³)

	% C	% Si	% Mn	% S	% Cr	% Ni	% N	Temp. (°C)
K1-probe	0,028	0,26	1,03	0,001	19,22	8,15	0,083	~1500

Tabela 8: Kemična sestava t. i. K2-probe in temperatura taline po dodatnem vpihovanju 31,4 m³ dušika

Table 8: The chemical composition of the melt (by K2-probe) after the 2nd step of the nitrogen blowing (31.4 m³)

	% C	% Si	% Mn	% S	% Cr	% Ni	% N	Temp. (°C)
K2-probe	0,027	0,27	1,15	0,001	19,15	8,41	0,105	1493



Slika 3: Schafflerjev diagram za oceno tvorbe DELTA-FERIT-a v nerjavnih jeklih

Figure 3: Ni - Cr equivalents in Schaffler diagram

6.2 Nadomeščanje niklja z dušikom pri izdelavi nerjavnih jekel

Pri izdelavi nerjavnih jekel in njihovi nadaljnji predelavi lahko v okviru standardnih norm, ki predpisujejo kemijsko sestavo, dosežemo oba cilja, tj. znižanje vsebnosti niklja (prihranki pri legiranju) ob istočasno zagotovljeni vsebnosti DELTA-FERITA med 2 % in 7 %.

Schäfflerjev diagram (slika 3) prikazuje odvisnost kemične sestave jekla od strukturnih lastnosti in s tem udeležbo ferita pri sobni temperaturi.

Na absciso nanese elemente, ki podpirajo tvorbo feritne faze, ki jih označuje t. i. Cr-ekvivalent:

$$\text{Cr-ekvivalent} = \% \text{ Cr} + \% \text{ Mo} + 1,5 \% \text{ Si} + 0,5 \% \text{ Nb} + 2 \% \text{ Ti} + 5 \% \text{ V} + 0,75 \% \text{ W} \quad (10)$$

Na ordinato nanese elemente, ki podpirajo tvorbo avstenitne faze, ki jo označuje t. i. Ni-ekvivalent:

$$\text{Ni-ekvivalent} = \% \text{ Ni} + \% \text{ Co} + 0,5 \% \text{ Mn} + 0,5 \% \text{ Nb} + 30 \% \text{ C} + 0,3 \% \text{ Cu} + 30 \% \text{ N} \quad (11)$$

Iz enačbe (13) za Ni-ekvivalent izhaja ugotovitev, da pri jeklih, pri katerih težimo k višjemu Ni-ekvivalentu, lahko del niklja nadomestimo z drugimi legirnimi elementi, npr. z dodatki mangana in dušika. V strokovni literaturi obstaja nekaj variant tovrstnih enačb, toda v resnici so le manjše razlike v vrednosti posameznih koeficientov.

Oceno vsebnosti delta-ferita iz znanih vrednosti Cr- in Ni-ekvivalenta podaja naslednja enačba vzeta iz literature:

$$\text{DELTA-FERIT} = 3,34 \cdot \text{Cr-ekv.} - 2,46 \cdot \text{Ni-ekv.} - 28,8 \quad (12)$$

Lastna statistična obdelava Schöfflerjevega diagrama je dala naslednjo enačbo za oceno delta-ferita iz znanih vrednosti Cr- in Ni-ekvivalenta:

$$\text{DELTA-FERIT} = 60,8 - 56,7 \cdot \left(\frac{\text{Ni}_{\text{eq}} + 3,0}{1,02 \cdot \text{Cr} - 4,8} \right) \quad (13)$$

7 SKLEPI

- Podali smo teoretične in tehnološke osnove za izdelavo nerjavnih jekel, bogatih z dušikom, in sicer po metodi vpihovanja plinskega dušika v talino.
- Izvršili smo industrijsko aplikacijo naduščanja nerjavnega jekla kvalitete AC11EXDP-304DP (interna oznaka ACRONI-Jesenice) z uporabo industrijske naprave za vpihovanje plinov v 90-tonsko ponev v jeklarni ACRONI-Jesenice
- Cilj raziskav je bil preveriti metodologijo vnosa dušika skozi posebno kopje in oceniti zanesljivost te metode pri naduščanju jekla v dveh območjih, ki jih narekuje namen uporabe.

- a) pri delni substituciji niklja v Ni-ekvivalentu zadošča že stopnja naduščanja nerjavnih jekel tipa AISI 304 okoli $\Delta N = 0,03$ %. Porast dušika na tem nivoju (z manjšo korekcijo vsebnosti mangana) omogoča znižanje 1 % Ni v jeklu, kar prinaša prihranke pri legiranju v višini: 65 EUR/t
- b) pri izdelavi avstenitnih-korozijsko obstojnih jeklih stopnja naduščanja naraste na $\Delta N = 0,2$ %. V teh primerih je treba povečati čas vpihovanja dušika. Pri naših poizkusih smo vpihali v dveh korakih, skupaj cca. okoli 126 m³ dušika in povečali vsebnost dušika od 0,021 % na 0,105 %.

- Doseženi izkoristek dušika je ocenjen na okoli 45 %, kar se ujema z ugotovitvami drugih avtorjev, ki so uporabili podobno tehniko vpihovanja dušika v talino.
- Prikazan je mehanizem izračunavanja t. i. delta-ferita na osnovi znanih vrednosti Cr- in Ni-ekvivalenta.

Kot kažejo dosedanje praktične izkušnje, se opisano in vpeljano tehnologijo že uporablja kot rutinsko metodo pri izdelavi standardnih kvalitet nerjavnih jekel, med katerimi se posebej odlikujejo duplex-nerjavna jekla avstenitno-feritnega tipa, ki kažejo odlične korozijske lastnosti in se zato hitro uveljavljajo v procesni tehniki.

8 LITERATURA

- ¹ Fruehan, R. J.: *Ladle Metallurgy Principles and Practices*, (Warrendale, PA: Iron and Steel Society, 1985)
- ² Emi T.: "Trends in Steel Refining Technology", Scaninject VII, 7 Int. Conf. Refining Proc., (MEFOS, Lulea, Sweden, 1995), Part 1, 225-247
- ³ Fruehan R. J.: "Reaction Rates and Rate Limiting Factors in Iron Bath Smelting" Proc.Savard/Lee Int. Symp. On Bath Smelting, Eds, J. K. Brimacombe P.Mackay, G. J. W. Kor, C. Bickert and M. G. Ranade, (TMS, Warrendale, PA, USA, 1992), 233-248
- ⁴ Frehser J. Kubisch C.: "Metallurgie und Eigenschaften unter hohem Druck erschmolzener stickstoffhaltiger legierter Stähle"; Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 108 (1963) 11, 369-380

- ⁵ Berns H.; Lueg J.: "Properties of hot-work tool steels containing nitrogen"; Proc. 1st Int. Conf. on High Nitrogen Steels, HNS '88, May 1988, Lille (F), The Institute of Metals, 322-326.
- ⁶ Ernst C., Rasche K.: "Nitrogen alloyed tool steels"; Proc. 3rd Int. Conf. on Tooling, Interlaken (CH), 1992, 481-429
- ⁷ Steinmetz, E., P. R. Scheller: Fundamentals of nitrogen transfer in gas-metal bath systems during nitrogen injection, Steel research, 58 (1987)7, 303-309
- ⁸ Steinmetz, E., P. R. Scheller: Fundamentals of nitrogen transfer in gas-metal bath systems during nitrogen injection, Steel research, 58 (1987)7, 310-318
- ⁹ Pietschmann, G., M. Epler, A. Kucharz, R. Huber: Anwendung von Stickstoff beim VOD-Verfahren Neue Hütte, 33 Jhg, H6, junij 1988, 220-223