

Pomen in vloga silicija pri izdelavi nerjavnega jekla

UDK: 669.15-194.56:669.187.2

ASM/SLA: SS, R1h, W18s

N. Smajić

1. del: Termodinamično ravnotežje silicij-ogljik v električni obločni peči

Več kot 90 % svetovne proizvodnje nerjavnega jekla se danes izdeluje po sodobnih tim. dupleks postopkih EOP-AOD, EOP-VOD ali EOP-RHO. Električno obločno peč (EOP) pri tem uporabljamo za taljenje vložka in delno oksidacijo primesi, predvsem silicija in ogljika. Ta primarna oksidacija ima nalogo pripraviti talino za sekundarno oksidacijo in nadaljnjo metalurško obdelavo, ki poteka v enem izmed omenjenih agregatov ponovne metalurgije. Prekomerna vsebnost silicija povzroča velike težave med sekundarno oksidacijo (velika količina žlindre, velika poraba ognjeobstoje obloge, zmanjšana produktivnost itd.). Predpis, po katerem talina npr. za VOD, ne sme vsebovati več kot 0,20 % Si in več kot 1,3 % C, je sicer koristen, vendar ne zadošča za optimalno vodenje procesa, ki zahteva poznavanje termodinamičnih ravnotežnih stanj silicij-ogljik, silicij-krom ter silicij-ogljik-krom. V pričujočem prvem delu obravnavamo 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.

1. UVOD

Oksidacijska faza izdelave jekla, pri kateri ogljik in ostale primesi v talini oksidiramo s pihanjem kisika od zgoraj, tj. na površino taline, ima nekatere svoje značilnosti. Predvsem je treba poudariti, da pri tem načinu oksidacije oksidacijske reakcije potekajo pretežno na medfazni površini talina/plinska atmosfera in manj na medfaznih površinah sistema talina/žlindra/plinska atmosfera. Reakcijska površina je torej močno omejena. Z istočasnim vpihovanjem argona od spodaj dovajamo svežo talino v reakcijsko cono, ki je dejansko omejena na tisti del površine taline, ki je neposredno izpostavljen curku kisika in zaradi tega, kakor tudi zaradi stalnega dotoka argona od spodaj, ni pokrit z žlindro. Ta del odkrite površine taline je odvisen od količine žlindre. V primeru, da ima talina razmeroma veliko vsebnost silicija, dobimo seveda veliko količino žlindre, zaradi bazične obloge peči oz. ponovce potrebujemo ustrezno večji dodatek apna, kar lahko bistveno zmanjša intenzivnost oksidacije. Če oksidacijo izvajamo ob istočasnem vakuumiranju, kot npr. v RHO in VOD postopku, vakuumiranje sicer nekoliko omili težave, ki jih povzroča žlindra na površini taline. Za isti učinek mešanja potrebujemo namreč manj argona pri intenzivnem vakuumiranju, vendar se odkrita površina taline, tako imenovano »oko«, v katerem talina »kuha«, pri tem bistveno ne poveča.

Problem so najprej spoznali na Japonskem, kjer so ugotovili, da velika količina žlindre zaradi velike vsebnosti silicija močno skrajša življenjsko dobo ognjevarne obloge v RHO oz. VOD napravah in obenem povzroča

občutno znižanje produktivnosti. Zaradi tega v zadnjem času posvečajo veliko pozornost problemu vsebnosti silicija in uvajajo t. im. predoksidacijo, v kateri najprej oksidirajo Si. Žlindro nato temeljito odstranijo in šele potem talino vakuumsko oksidirajo v RHO oz. VOD napravi.

V Evropi in drugod se držijo predpisa oz. priporočila, da naj talina, namenjena vakuumski oksidaciji v VOD napravi, vsebuje maksimalno 1,3–1,4 % C in maksimalno 0,20 % Si. Pri izdelavi nerjavnih jekel oz. jekel z visoko vsebnostjo kroma in nizkem ogljiku to pomeni, da pri uporabi visokoogljčnega FeCr v vložku, ki je najcenejši vir kroma, moramo vložek po raztalitvi v EOP oksidirati vsaj toliko, da dosežemo prej omenjene oz. nižje vsebnosti C in Si.

Predpis o maksimalno dovoljeni vsebnosti C in Si v talinah za VOD so izdelali v Wittnu na osnovi lastnih, zdaj že več kot desetletnih izkušenj pri delu z VOD postopkom. Tam so namreč ugotovili, da pri razmeroma veliki vsebnosti Si prvih 5–10 minut oksidira le silicij in da praktično ne poteka oksidacija ogljika kljub intenzivnemu vakuumiranju. To seveda zmanjšuje produktivnost VOD naprave in povzroča veliko porabo ognjevarne obloge. Pri tem je pomembno, da do tega pojava pride že pri skromni prekoračitvi maksimalno dovoljene 0,20 % vsebnosti Si. Dejstvo, da imamo tako posplošen predpis, je najboljši dokaz, da še ne poznamo ravnotežja ogljik – silicij, in še manj vplive posameznih faktorjev na to ravnotežje. Zato smo v tem delu raziskovali termodinamično ravnotežje med ogljikom in silicijem ter ravnotežje med silicijem in kromom, in sicer v odvisnosti od vseh vplivnih parametrov. Rezultate teh raziskav dajemo v taki obliki, ki omogoča jeklarjem, da se izognejo omenjenim težavam in čim lažje ter čim bolj uspešno osvojijo VOD tehnologijo izdelave visoko kvalitetnih jekel.

2. TERMODINAMIČNO RAVNOTEŽJE SILICIJ – OGLJIK V EOP

Optimizacijo tehnno-ekonomskih parametrov izdelave visokokvalitetnih jekel nasploh, in posebno jekel z veliko vsebnostjo kroma ob nizkem ogljiku, ne moremo uresničiti brez poznavanja termodinamičnega ravnotežja Si/C. Predvsem potrebujemo odgovor na naslednja vprašanja:

- kolikšna je vsebnost silicija v talini, ki ima ob koncu oksidacije v EOP npr. 18 % Cr in 0,4 % C,
- kaj vse vpliva na vsebnost silicija ob koncu oksidacije,
- v kakšnih pogojih primarne oksidacije (tj. oksidacije v EOP) dosežemo minimalno vsebnost Si ob koncu oksidacije,
- ali je silicij v danem primeru na začetku oksidacije oz. ob raztalitvi možno dovolj oksidirati brez oksidacije kroma,

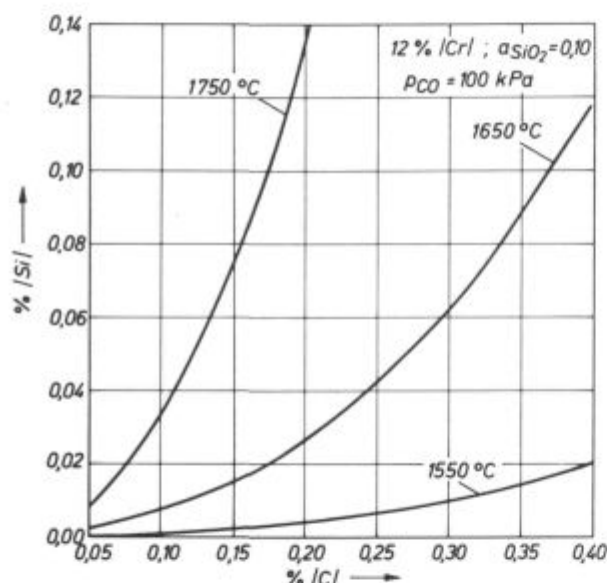
— kdaj se vzpostavi dvojno ravnotežje silicij — ogljik, ko začne istočasna oksidacija obeh elementov,
— kdaj se začne oksidacija kroma, tj. kdaj nastopi trojno ravnotežje silicij — ogljik — krom,
— kdaj moramo prenehati s primarno oksidacijo, da bi se izognili oksidaciji kroma in potrebi po redukciji žlindre v EOP.

To je le majhen del vprašanj, ki zanimajo jeklarja in na katere ne najde odgovora v obstoječi strokovni literaturi, čeprav sta od odgovorov na ta vprašanja veliko odvisna produktivnost in proizvodna cena izdelanega jekla.

2.1 Vpliv temperature

Slika 1 kaže izoterme ravnotežja med silicijem in ogljikom za temperature 1550, 1650 in 1750 °C v talinah z 12 % Cr v pogojih klasičnega postopka izdelave nerjavnega jekla v EOP.

S slike jasno vidimo, kako velik je vpliv temperature taline na ravnotežje med silicijem in ogljikom. Tako ima npr. talina z 12 % Cr in 0,20 % C pri 1550 °C manj kot 0,01 % Si, pri 1650 °C približno 0,026 % Si in pri 1750 °C že 0,14 % Si!



Sl. 1

Vpliv temperature na termodinamično ravnotežje med silicijem in ogljikom v talini. Klasičen postopek izdelave nerjavnega jekla v EOP.

Fig. 1

Influence of temperature on the thermodynamic equilibrium between silicon and carbon in melt. Standard process of manufacturing stainless steel in an arc furnace.

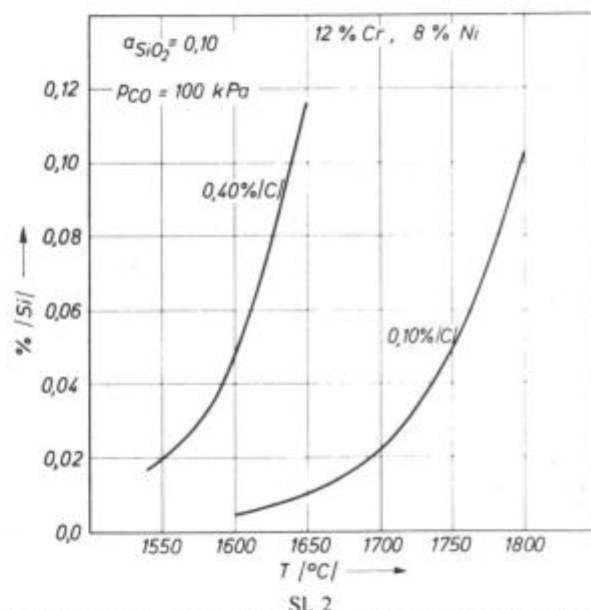
Običajno imamo po raztalitvi 0,2—0,4 % Si in 0,3 do 0,5 % C ob 10—12 % Cr. Vsebnost silicija je torej bistveno večja od ravnotežne in se zato ob začetku pihanja kisika v tem in vseh podobnih primerih najprej začne oksidacija silicija. Pri tem seveda narašča temperatura taline. Selektivna oksidacija silicija poteka, dokler se ne vzpostavi termodinamično ravnotežje Si/C za dano temperaturo taline. Če se npr. temperatura taline dvigne zaradi oksidacije silicija s 1550 °C na 1650 °C, potem pri talini z 12 % Cr in 0,4 % C selektivna oksidacija silicija poteka do 0,12 % Si. Od tega momenta imamo

ravnotežje Si/C (izoterma pri 1650 °C na sliki 1) in se začne istočasna oksidacija silicija in ogljika. Zaradi istočasnega naraščanja temperature taline vsebnost Si in C ne pada po omenjeni krivulji, temveč je hitrost oksidacije silicija z rastočo temperaturo vse manjša glede na hitrost oksidacije ogljika. Vsebnosti ogljika in silicija se dejansko nahajata nekje nad izotermo za 1650 in pod izotermo za 1750 °C. Tako npr., če ima talina pri 1750 °C 0,11 % C, je vsebnost silicija 0,04 %.

2.2 Vpliv temperature in ogljika

Vsebnost Si v talini z 12 % Cr in 8 % Ni v odvisnosti od temperature in vsebnosti ogljika kaže **slika 2**.

S slike vidimo, da ravnotežna vsebnost Si hitro narašča z rastočo temperaturo. Pri tem je zanimivo, da je vpliv temperature dosti večji pri višjih vsebnostih ogljika. Krivulje ravnotežja Si/C v odvisnosti od temperature za druge vsebnosti ogljika imajo podoben potek. Tako se vse ravnotežne krivulje za vsebnosti ogljika med 0,10 in 0,40 % C nahajajo vmes med narisanimi krivuljama na sliki 2.



Sl. 2

Vpliv temperature in ogljika na ravnotežno vsebnost silicija v talinah z 12 % Cr in 8 % Ni v EOP.

Fig. 2

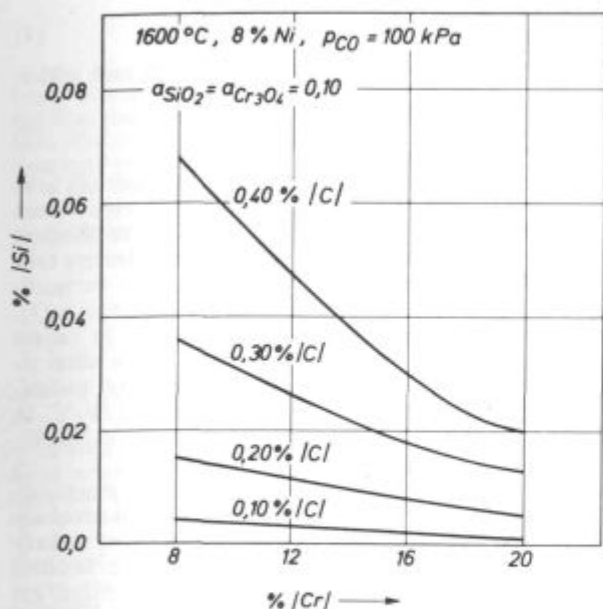
Influence of temperature and carbon on the equilibrium content of silicon in melts with 12 % Cr and 8 % Ni in an arc furnace

V dosednji analizi nismo upoštevali dejstva, da se med oksidacijo zaradi prehoda Si v žlindro spreminja vsebnost in s tem tudi aktivnost SiO_2 v žlindri. Ta zopet vpliva na ravnotežje Si/C. Obenem je treba upoštevati, da se končno vzpostavi trojno ravnotežje silicij — ogljik — krom in se začne oksidacija kroma, kar seveda zopet spreminja ravnotežno vsebnost Si v talini.

2.3 Vpliv kroma

Vpliv kroma na ravnotežje Si/C za pogoje v EOP lahko vidimo na **sliki 3**. Slika kaže stanje na začetku oksidacije v EOP, in sicer velja za taline, ki vsebujejo 8 % Ni pri 1600 °C in 0,10—0,40 % C.

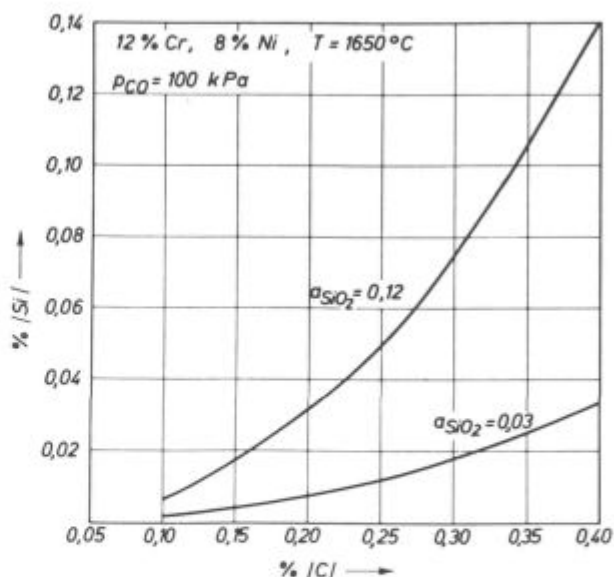
Kot vidimo s slike, narašča vpliv kroma z rastočim ogljikom. Tako pri 0,10 % C krom v mejah 8—20 % Cr



Sl. 3

Vpliv kroma na vsebnost silicija, ki je v ravnotežju z 0,10–0,40 % C in 8 % Ni pri 1600 °C v EOP.

Fig. 3
Influence of chromium on the silicon content being in equilibrium with 0.10–0.40 % C and 8 % Ni at 1600 °C in an arc furnace



Sl. 4

Ravnotežje silicij — ogljik v odvisnosti od aktivnosti SiO_2 v žlindri. Talina v EOP vsebuje 12 % Cr in 8 % Ni, temperatura taline: 1650 °C.

Fig. 4
Equilibrium silicon — carbon depending on the SiO_2 activity in slag. Melt in arc furnace contains 12 % Cr and 8 % Ni, melt temperature: 1650 °C.

2.4 Vpliv aktivnosti SiO_2

Med oksidacijo zaradi odgora silicija v žlindro narašča vsebnost SiO_2 v žlindri in s tem tudi aktivnost, tj. a_{SiO_2} . Naraščajoča aktivnost SiO_2 v žlindri zavira oksidacijo silicija, tj. njegov prehod iz taline v žlindro, kar je znano iz osnov termodinamike. Kvalitativno nam je torej vpliv aktivnosti SiO_2 na ravnotežje med silicijem in ogljikom v talini znan. Brez vsakega proračuna lahko zatrdimo, da pri vseh ostalih enakih pogojih večja aktivnost SiO_2 v žlindri pomeni večjo vsebnost Si, ki je v ravnotežju z dano vsebnostjo ogljika. Vendar nam takšna posplošena ugotovitev ne zadošča. Potrebujemo kvantitativne podatke o vplivu aktivnosti SiO_2 na ravnotežje Si/C vsaj v tistem območju aktivnosti SiO_2 , ki je praktičnega pomena. V primeru izdelave nerjavnih jekel se aktivnost SiO_2 spreminja v območju med 0,03 in 0,12. Natančna vrednost je odvisna od začetne vsebnosti Si v talini, od količine in bazičnosti žlindre oz. od sestave žlindre in taline ter seveda od temperature.

Slika 4 kaže vpliv aktivnosti SiO_2 na ravnotežje Si/C v talinah z 12 % Cr in 8 % Ni pri temperaturi taline od 1650 °C za pogoje dela v elektroobločni peči.

Diagram na sliki 4 nam poleg kvantitativnih informacij o ravnotežni vsebnosti Si in ogljika v omenjenih pogojih omogoča še eno zanimivo ugotovitev. Iz slike je namreč jasno, da imamo skoraj linearno odvisnost med silicijem in ogljikom pri zelo bazični žlindri, tj. ko je $a_{\text{SiO}_2} = 0,03$. Pri večji aktivnosti SiO_2 pa je ta odvisnost parabolična.

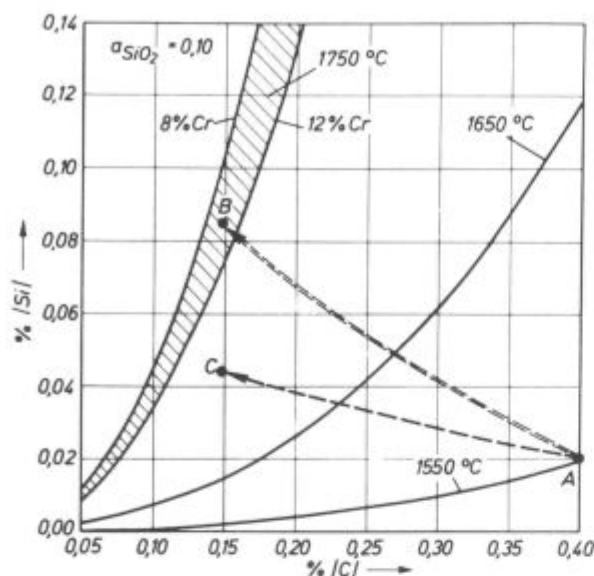
Drugače povedano, vse tovrstne taline pri omenjenih pogojih z vsebnostjo ogljika do 0,32 % imajo manj kot 0,02 % Si in se vsebnost Si praktično linearno

zmanjšuje z znižanjem vsebnosti ogljika. Za praktika je klarja to pomeni, da lahko v tem primeru zanemarimo vsebnost Si v talini in da lahko predpostavimo, da skoraj ves Si iz taline oksidira v žlindro. Pri manjši bazičnosti žlindre, tj. ko je a_{SiO_2} večji — npr. 0,12, odvisnost med silicijem in ogljikom ni več linearna, temveč je parabolična, in sicer vidimo, da v začetku žilavenja vsebnost silicija pada hitreje kot proti koncu oksidacije. Ugotovitev velja v absolutnem in v relativnem smislu, tj. glede na ogljik.

Tako npr. znižanje vsebnosti ogljika za 0,05 % z 0,40 na 0,35 % C pomeni, da se bo obenem vsebnost Si znižala za približno 0,034 % (od 0,14 % na 0,106 % Si), medtem ko isti padec ogljika v območju od 0,15 do 0,10 % C pomeni dosti manjše znižanje silicija, in sicer le za 0,010 % (od 0,018 na 0,008). To seveda lahko zanemarimo.

2.5 Oksidacija in redukcija Si v EOP

V zadnji fazi oksidacije v EOP lahko nastopi tudi redukcija Si iz žlindre. Med oksidacijo namreč narašča temperatura taline, pada vsebnost kroma v talini (zaradi oksidacije kroma v žlindro) in raste aktivnost SiO_2 v žlindri. Vsi omenjeni pojavi povzročajo povečanje vsebnosti Si, ki je v ravnotežju z ogljikom v talini. To lahko vidimo iz že obravnavanih diagramov o vplivu temperature (sliki 1 in 2), kroma (slika 3) in aktivnosti SiO_2 v žlindri (slika 4). To pomeni, da oksidaciji silicija sledi njegova redukcija. Vzemimo za primer talino z majhno vsebnostjo silicija neposredno po raztalitvi, ki ima še 12 % Cr in 0,40 % C. Nadkritična vsebnost Si se hitro zmanjša že v začetku oksidacije, ko poteka selektivna oksidacija Si. Pri tem se temperatura taline bistveno ne poveča zaradi majhne količine Si. Če je pri tem temperatura taline npr. 1500 °C, sestavo taline lahko prikažemo kot točko A v diagramu na sliki 5.



Sl. 5
Sprememba vsebnosti Si v talini med oksidacijo v EOP.

Fig. 5
Change in silicon content in melt during oxidation in an arc furnace.

Nadkritična vsebnost Si (nad točko A) se zaradi majhne vsebnosti in selektivne oksidacije hitro zmanjša, dokler se v točki A ne doseže kritična vsebnost Si, tj. ravnotežje med silicijem in ogljikom. Sedaj šele začne žilavenje, tj. oksidacija ogljika ob istočasni oksidaciji kroma. Ker pri tem začne naraščati temperatura taline, kljub znižanju vsebnosti ogljika raste ravnotežna vsebnost Si. Če predpostavimo, da ima talina pri 1750 °C še 0,15 % C, kar pomeni, da bo vsebnost kroma približno 10 %, mora talina vsebovati nekaj nad 0,08 % Si, kot kaže točka B na sliki 5. Teoretično bi se torej koncentracija Si v talini morala med oksidacijo spremeniti vzdolž krivulje AB na sliki 5. To seveda velja le v hipotetičnem primeru, da se termodinamično ravnotežje trenutno vzpostavlja kljub stalni spremembi vseh vplivnih faktorjev (vsebnost ogljika, temperatura, aktivnost SiO_2 in vsebnost kroma v talini). V praksi ni tako. Povečanje silicija v talini je možno le z njegovo redukcijo iz žilindre po reakciji:



Če sedaj upoštevamo, da ogljik reagira tudi s kisikom po reakciji:



je povsem jasno, da so pogoji za potek reakcije (2) veliko bolj ugodni, kot za reakcijo (1). Reakcija (1) namreč lahko poteka le na reakcijski površini talina/žilindra, medtem ko reakcija (2) poteka v celotnem volumnu taline. Zaradi tega reakcija (1) poteka bolj počasi, termodinamično ravnotežje Si/C, ki ga opredeljuje reakcija (1), se vzpostavlja z zamudo in je zato vsebnost Si vedno manjša od ravnotežne. Koncentracija silicija v talini sicer raste, vendar ne po krivulji AB, temveč bolj počasi, kar lahko ponazorimo s krivuljo AC. Pri 1750 °C in 0,15 % C torej nimamo približno 0,08 % Si (točka B), temveč le okrog 0,04 % Si (točka C na sliki 5).

Redukcija Si torej poteka, vendar le v omejenem obsegu, ker je njena kinetika omejena z velikostjo reakcijske površine in potrebno difuzijo reaktantov in reakcijskih produktov od reakcijske površine talina/žilindra, oz. k njej. Po koncu oksidacije pa se talina ohlaja, kar znova povzroči premik ravnotežja Si/C proti nižjim vrednostim Si in se tako reducirani Si znova oksidira, saj je zopet porušeno ravnotežje Si/C. Ravnotežje se ponovno vzpostavi kot rezultat reakcije:



Pri tem tudi reakcija (1) obrne smer in namesto redukcije poteka sedaj oksidacija Si v talini.

Reakcija (3) verjetno poteka v dveh stopnjah:



in sicer znotraj celotnega volumna taline. To pomeni, da se hitro ponovno vzpostavi termodinamično ravnotežje med silicijem in ogljikom v talini. Vsebnost Si v talini bo torej na koncu oksidacije znova na izotermi ravnotežja Si/C za dano temperaturo. Na sliki vidimo, da bo pri npr. 0,05 % C in temperaturi 1750 °C talina vsebovala cca 0,01 % Si in pri 1650 °C, tj. pri nadaljnjem ohlajanju praktično nimamo več silicija v talini.

Praksa kaže, da pri klasični izdelavi nerjavnega jekla v EOP ob koncu oksidacije talina praktično ne vsebuje Si, kar se povsem ujema z našimi proračuni termodinamičnih ravnotežnih stanj in prejšnjo analizo.

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil wird das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Silizium und Kohlenstoff in einer Eisenhaltigen Schmelze die für die Herstellung von nichtrostendem Stahl nach dem klassischen Verfahren im Lichtbogenofen bestimmt ist behandelt. Die Rechenerauswertung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Silizium und Kohlenstoff in der Schmelze ermöglicht die Bestimmung und die Analyse des Einflusses der Temperatur, der Zusammensetzung der Schmelze (dass heisst der Gehalte der Einflusselemente) und der

Schlachenzusammensetzung bzw. der SiO_2 Aktivität in der Schlacke auf den Gleichgewichtsgehalt von Si, welcher in der Frischperiode aufgestellt wird. Diagramme sind ausgearbeitet worden, welche die Isothermen des Gleichgewichtes Si — C bei 1550, 1650 und 1750 °C für die Schmelzen mit einem Cr Gehalt von 12 % und SiO_2 Aktivität = 0,10 darstellen, weiter den Einfluss der Temperatur zwischen 1550 und 1800 °C, den Einfluss von Cr zwischen 8 und 20 % und den Einfluss der SiO_2 Aktivität zwischen 0,03 und 0,12.

SUMMARY

The first part treats the thermodynamic equilibrium between silicon and carbon in the iron melt for manufacturing stainless steel by a standard process, i. e. in an electric arc furnace. The computer evaluation of the thermodynamic equilibrium between silicon and carbon in the melt enables the definition and the analysis of the influence of temperature, melt composition (i. e. content of influential constituents), and slag composition or SiO_2 activity in the slag on the equilibrium con-

tent of silicon which is established during the oxidation phase in manufacturing stainless steel. Diagrams are constructed which present the isotherms of the Si-C equilibrium at 1550, 1650, and 1750°C for melts containing 12 % Cr at the SiO_2 activity $a = 0.10$, influence of the temperature between 1550 and 1800°C, influence of chromium between 8 and 20 % Cr, and influence of the SiO_2 activity between 0.03 and 0.12.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой статье рассмотрено термодинамическое равновесие между кремнием и углеродом в расплаве, назначенного для изготовления нержавеющей стали классическим способом в дуговой электропечи (ДЭП). Расчёт термодинамического равновесия между кремнием и углеродом в расплаве выполнен с применением счётчика даёт возможность проанализировать влияние температуры, состава расплава (т. е. содержание элементов имеющее влияние),

состава шлага отн. активности SiO_2 в шлаке на состояние равновесия с, которое восстанавливается в фазе окисления при изготовлении нержавеющей стали. Приведены диаграммы, которые наглядно объясняют изотермы равновесия Si-C при t -ах 1550°C, 1650°C и 1750°C для расплавов с содержанием 12 % Cr при активности SiO_2 $a = 0.10$, влияние t -ур между 1550 и 1800°C, влияние хрома между 8 и 20 % Cr, а также влияние активности SiO_2 между 0,03 % и 0,12 %.