

ŽELEZARSKI ZBORNIK

IZDAJAJO ŽELEZARNE JESENICE, RAVNE, ŠTORE IN METALURŠKI INŠTITUT

LETO 24

LJUBLJANA

DECEMBER 1990

Fosfor v nerjavnih jeklih Phosphorus in Stainless Steel

N. Smajič^{*1}, A. Lagoja^{*2}, J. Arh^{*2}

UDK: 669.046.545.2:669.15-194.56
ASM/SLA: D11s, EGJ42, SSe

Problem fosforja v nerjavnih jeklih je že dosegel kritične razsežnosti. Uporaba cenenejšega starega železa s povsem neznano, občasno zelo visoko vsebnostjo fosforja in lastnega povratnega materiala v vložku je osnovni vzrok akumulacije fosforja v nerjavnih jeklih. Poleg splošnih podatkov, ki kažejo postopno rast vsebnosti fosforja v naših nerjavnih jeklih, članek obravnava teoretske osnove in tehnološke možnosti odfosforenjenja nerjavnih talin v oksidacijskih in redukcijskih pogojih.

The problem of phosphorus in stainless steel has gradually become critical. The utilization of recirculatory tailings and cheap scrap which contains completely unknown and occasionally very high amounts of phosphorus is the main reason for the accumulation of phosphorus in stainless steel. Besides general data describing steady rise in phosphorus content of our stainless steel the work deals with thermodynamical possibilities and technological potentials of dephosphorization of stainless steel in oxidizing and reducing conditions.

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 stalno rastočih zahtev v pogledu čistosti nerjavnih jekel.

V Slovenskih železarnah smo se uspešno vključili v ta razvoj in smo v fazi optimiranja in racionalizacije proizvodnje nerjavnih jekel. Raziskovalno delo poteka v okviru projekta **Nerjavna jekla**, v katerem je izpostavljen med drugimi tudi problem fosforja v nerjavnih jeklih. Problem fosforja v nerjavnih jeklih je splošno znan, ker sta afiniteti fosforja in kroma do kisika približno enaki. To pomeni, da fosforja ne moremo selektivno oksidirati, ker istočasno poteka tudi oksidacija kroma. Problem je aktualen že nekaj let in se čedalje bolj zaostroje zaradi naraščajočih zahtev po jeklih z minimalno vsebnostjo fosforja, posebno pri nerjavnih jeklih, namenjenih za izdelavo varilne žice oz. elektrod za varjenje nerjavne pločevine. Ker je več kot 70 % svetovne proizvodnje nerjavnega jekla ploščati program v obliki pločevine in travov in ker so varjene konstrukcije praktično popolnoma odrinile zakovičene, se pojavlja problem fosforja v toplotni obremenjeni coni. Fosfor tako kot žveplo povzroča tako imenovano vročo razpokljivost (1, 2) v varilni oz. toplotno obremenjeni coni. Fosfor v nerjavnem jeklu, predvsem v avstenitem jeklu, npr. 18/8, pa je še posebno škodljiv, ker povzroča t. im. napetostno korozijo (2, 3). Povečanje vsebnosti nikla zmanjšuje občutljivost na napetostno korozijo v kloridnih medijih, vendar so potrebni zelo veliki

INTRODUCTION

New steelmaking technologies, development in the field of stainless steel production, ever increasing competitiveness on world market and ample investments in research and development have resulted in growing demands for cleaner steel. This trend holds also for Slovenian ironworks (Slovenian Ironworks) where the research aimed at optimization and rationalization of the production of stainless steel has been established in the form of **Stainless Steel** project which also includes the phosphorus problem. The problem of phosphorus in stainless steel is well known. The cause for it lies in similar affinities of chromium and phosphorus for oxygen. Therefore, selective oxidation of phosphorus is not possible because of simultaneous oxidation of chromium. The problem has been noted for a number of years growing ever worse due to a steady increase in demand for stainless steel with the lowest phosphorus content possible especially for welding electrodes and filler materials utilized when welding stainless construction, tubes, plates, sheet and strip. Since more than 70 % of stainless steel is used as flat products in the form of sheet and strip mainly and because the riveted construction has been almost completely suppressed by welded one the phosphorus gained importance since its harmful influence in heat treated zone of welded construction is specially emphasized. Phosphorus as well as sulfur is responsible for hot shortness (1, 2). Phosphorus in austenitic stainless steel is particularly harmful (2, 3) because of stress corrosion cracking (SCC). An increase in nickel content diminishes susceptibility to SCC in chloride environment but the required Ni content is high and amounts even to 40% Ni in order to eliminate the danger of SCC which is too expensive. The solution of phosphorus problem can be sought for on the basis of theory of metallurgical processes i.e., metallurgical thermodynamics. First of all at

^{*1} Dr. Nijaz Smajič, dipl. ing. met., — SŽ — Metalurški inštitut Ljubljana, Lepi pot 6, 61000 Ljubljana

^{*2} Aleš Lagoja, Joža Arh — Železarna Jesenice

^{**} Originalno objavljeno: ŽZb 24 (1990) 4

^{***} Rokopis prejet: september 1990

datki — do 40 % Ni, če želimo zagotovo preprečiti pojav napetostne korozije, kar je seveda izredno drago.

Razrešitev problema fosforja v nerjavnem jeklu lahko poiščemo na osnovi teorije metalurških procesov oz. predvsem na termodinamični osnovi. Najprej je treba temeljito raziskati vse možnosti vsaj delno selektivne oksidacije fosforja ob neizogibnem, toda še sprejemljivem obsegu istočasne oksidacije kroma v žilindro. Odgovoriti moramo torej na vprašanje: v koliki meri in na kakšen način lahko zvišamo aktivnost fosforja in zmanjšamo aktivnost kroma ter tako uresničimo vsaj delno selektivno oksidacijo fosforja. Vprašanje pa je tudi, ali lahko poteka odfosforenjenje nerjavnega jekla v redukcijskih pogojih, kar je druga smer raziskav, ki zelo intenzivno poteka kaj zadnjih deset let na tem področju.

AKUMULACIJA FOSFORJA

Vzroki akumulacije fosforja v nerjavnih jeklih

Ker za odfosforenjenje nerjavnega jekla nimamo ustreznega tehnološkega postopka, z uporabo cenenejšega starega železa in povratnega nerjavnega jekla prihaja do postopne, vendar neizogibne akumulacije fosforja v nerjavnih jeklih. Stanje je zelo resno tudi pri največjih svetovnih proizvajalcih nerjavnega jekla. Najboljši dokaz je zelo intenzivno raziskovalno delo (1—24) na tem področju zadnjih 10—15 let, t. j. v času, ko je konti litje nerjavnega jekla bilo že vpeljano. S konti litjem se močno zmanjša delež povratnega materiala in s tem tudi nevarnost nadaljnjega kopičenja fosforja. Toda stalno naraščajoče zahteve po odpornosti na napetostno korozijo, ki so jo nekoč imeli za »Ahilovo peto« nerjavnega jekla, in nevarnost, ki jo predstavlja fosfor v varjenih konstrukcijah ter škodljivi vpliv fosforja na predelavnost v vročem (hot shortness) so privedli do zahtev po zelo nizki vsebnosti fosforja v nerjavnih jeklih, namenjenih občutljivim in zahtevnim aplikacijam, kot so nuklearni reaktorji, termoelektrarne, raketna in letalska industrija, ipd. Za take in podobne namene so začeli uporabljati zelo drage surovine z izredno nizko vsebnostjo fosforja, kot je feromangan sur affine, Mond nikel, elektrolitski krom (1) ipd., kar je še bolj spodbudilo raziskave različnih možnosti odfosforenjenja nerjavnega jekla. Le za ilustracijo postopnega naraščanja fosforja v naših nerjavnih jeklih podajamo **sliko 1**, na kateri jasno vidimo naraščanje vsebnosti fosforja v obdobju 1976—1988 za avstenitna nerjavna jekla ACRONI 11 Ti in ACRONI 11 ex.

Vpliv sestavljanja vložka

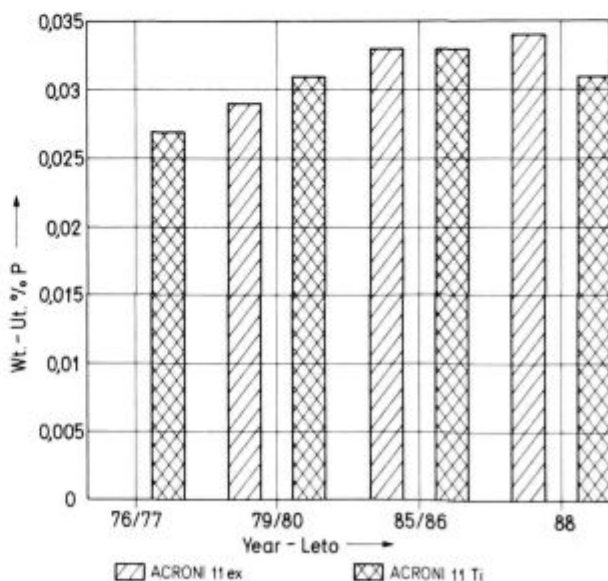
Način sestavljanja vložka ima izredno velik vpliv na obseg in potek akumulacije fosforja v nerjavnih jeklih. Vse jeklarne, ki so večinoma uporabljale tehnologijo pretapljanja lastnih odpadkov, kot se imenuje delo, pri katerem je vložek sestavljen iz 100 % lastnega povratnega nerjavnega jekla, so danes v občutno boljšem položaju glede vsebnosti fosforja v svojem nerjavnem jeklu v primerjavi z jeklarnami, ki so lastno nerjavno jeklo — povratni material — redno uporabljale kot **delež vložka**. V jeklarnah, kjer so vložek sestavljali tako, da je bil delež povratnega lastnega nerjavnega jekla 25—45 %, so za del vložka morali uporabljati staro železo. Vsebnosti fosforja v starem železu pa praktično ne moremo kontrolirati. Lahko le po raztalitvi ugotovimo veliko vsebnost fosforja, toda talina že vsebuje krom in je odfosforenjenje praktično nemogoče. Če ni konti litja, se 30—40 % tega materiala vključi v povratni material, ki stalno kroži, kar pomeni, da poraste vsebnost fosforja v tem povratnem materialu, s tem pa tudi v novem nerjavnem jeklu. To je osnovni vzrok, zaradi katerega je vsebnost fosforja v

least partially selective oxidation of phosphorus must be examined bearing in mind that only limited oxidation of chromium can be tolerated. Therefore, possible diminution of chromium activity coupled with simultaneous increase in phosphorus activity and method to achieve it must be investigated. Dephosphorization of stainless melt under reducing conditions is another direction which has been for more than ten years intensely examined.

ACCUMULATION OF PHOSPHORUS

Causes for accumulation of phosphorus in stainless steel

Since technology for dephosphorization of stainless steel is not available the use of stainless scrap together with commercial iron scrap with unknown and unpredictable phosphorus content results in continuous accumulation of phosphorus in stainless steel. The situation is quite serious which is reflected by intensification of research work (1—24) during the last 10—15 years in this field i.e., even after the continuous casting was introduced. The substitution of continuous casting for ingot casting drastically reduced the amount of recirculating stainless material. Consequently, the danger of phosphorus accumulation in stainless steel has also been diminished. However, growing demands for generally cleaner stainless steel, better resistance to stress corrosion cracking (SCC), lower phosphorus content to evade the hot shortness and to decrease problems associated with harmful phosphorus influence especially in welded constructions resulted in demands for very low phosphorus content in stainless steel for nuclear reactors, thermal power stations, rocket, aviation and space technology, etc. To satisfy rigorous requirements for such applications expensive raw materials with very low phosphorus content like ferro manganese suraffine, Mond nickel, electrolytic chromium (1) et. must be utilized. The resulting rise in production costs has given a



Slika 1

Postopni porast vsebnosti fosforja v naših avstenitnih nerjavnih jeklih ACRONI 11 ex in ACRONI 11 Ti.

Fig. 1

Gradual increase in the phosphorus content of our austenitic stainless steel ACRONI 11 ex and ACRONI 11 Ti.

nerjavnem jeklu številnih jeklarn že na zdavnaj postavljeni in zastareli zgornji dopustni meji 0.030–0.040 % P ali zelo blizu nje. Ta način dela je praktično onemogočil od-fosforenjenje, ker bi bilo skrajno neracionalno založiti npr. samo 25 % vložka v obliki starega železa in odstraniti fosfor z žlindro na znan in razmeroma preprost način (primerna bazičnost in dodatek Fe rude oz. lastne škaje) ter šele potem dodati ostali del vložka, ki vsebuje krom.

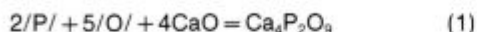
Druga, nekoliko bolj racionalna možnost je uporaba lastnega čistega vložka namesto starega železa, z neznan vsebnostjo fosforja. Čisti vložek pa seveda moramo izdelati iz takega starega železa. To metodo lahko uporabimo le v posebnih primerih, ko zavestno in ne glede na stroške želimo izdelati nerjavno jeklo s posebno nizko vsebnostjo fosforja, npr. za visoko kvalitete elektrode oz. dodatne materiale za varjenje nerjavnih jekel.

Vpliv konti litja

Vse inovacije v jeklarstvu so se skoraj vedno najprej začele uporabljati pri izdelavi nerjavnih jekel, ker so zaradi visoke cene tudi možni prihranki bistveno večji. Tako so tudi konti litja takoj aplicirali na nerjavna jekla, kar je imelo za rezultat bistveno večji izkoristek, produktivnost in proizvodnjo ter nižje proizvodne, predvsem energetske stroške. Dodatni, torej postranski učinek je pri tem bistveno znižanje kopičenja fosforja v nerjavnih jeklih, ker se je s konti litjem močno znižal delež povratnega materiala.

TEORETSKE OSNOVE ODFOSFORENJA NERJAVNIH JEKEL

Fosfor, raztopljen v staljenem železu ali jeklu, ima podobno kot krom razmeroma visoko afiniteto do kisika. To seveda pomeni, da je nemogoče oziroma zelo težko tako izbrati delovne pogoje oksidacije, da oksidiramo fosfor brez občutnih izgub kroma, ki se pri tem tudi oksidira v Cr_2O_3 oz. Cr_3O_4 . Fosfor oksidira v fosfor pentoksid (P_2O_5), katerega aktivnost začne naraščati, dokler ne doseže tolikšne vrednosti, da se oksidacija fosforja ustavi. Če pa dodamo apno, s katerim reagira fosfor pentoksid v $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ oz. v $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, aktivnost P_2O_5 v žlindri pade in se oksidacija fosforja lahko nadaljuje. Proces lahko opišemo z naslednjo enačbo:



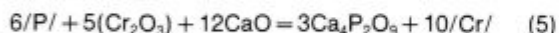
$$\Delta G^\circ = -1336600 + 546,8 T \text{ (Joulov)} \quad (2)$$

Če upoštevamo, da je nosilec kisika Cr_2O_3 , t.j. če upoštevamo reakcijo:



$$\Delta G^\circ = -707800 + 303,7 T \text{ (Joulov)}, \quad (4)$$

lahko opišemo proces prenosa fosforja iz nerjavne taline v žlindro z reakcijo:



$$\Delta G^\circ = -470800 + 121,9 T \text{ (Joulov)} \quad (6)$$

S stališča teorije metalurških procesov za od-fosforenjenje je potrebno zagotoviti naslednje ugodne pogoje:

- velika bazičnost žlindre,
- zadosten oksidacijski potencial žlindre,
- čim nižja temperatura,
- nizko tališče žlindre, kar lahko dosežemo z dodatkom jedavca, sode, kloridov itd.
- dobro tekočo žlindro — po potrebi dodatek CaF_2 ,
- nizko vsebnost Si in Mn v vložku,
- čim hitrejšo tvorbo žlindre, t.j. raztapljanja apna,
- zadostno količino žlindre,

new and strong impetus for investigation of different possibilities for dephosphorization of stainless steel. Gradual increase in phosphorus content of our ACRONI 11 Ti and ACRONI 11 EX austenitic stainless steel from 1976 to 1988 is clearly seen in fig. 1.

Influence of metallic charge

The rate of phosphorus accumulation significantly depends on the method used to make up the charge. Steelworks which have utilized stainless tailings by remelting practice where the metallic charge is composed 100 % from stainless scrap are in a better position today in respect to phosphorus in stainless steel as compared to steelworks which have regularly utilized stainless tailings as a part of metallic charge. In such case there are 25 % to 45 % of recirculating stainless material which combined with the use of cheap commercial scrap with unpredictable amount of phosphorus results in phosphorus accumulation. This is the main cause for the fact that phosphorus in stainless steel of numerous steelworks has approached to or already reached the old and outdated tolerance 0.030–0.040 % P limit.

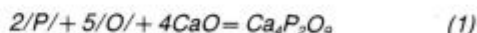
To charge and melt first only scrap which makes approx. only 25 % of metallic charge and perform the standard and well known dephosphorization treatment requiring high basicity and adequate oxygen potential before the addition of chromium bearing charge is impractical. Another hardly more rational possibility is to utilize scrap for the production of pure "virgin" charge which is subsequently used instead of scrap. This way can be used only in special cases where strict requirements for very low phosphorus contents must be fulfilled e.g., high quality electrode material for stainless steel welding.

Influence of continuous casting

All innovations in steelmaking have firstly been applied in the production of stainless steel because of comparatively high production costs and the highest potential savings. Thus continuous casting too was at first applied to stainless steel resulting in notably higher yield, productivity and production at lower production especially energy costs. Additional effect was a sharp decrease in recirculatory tailings with favorable influence on phosphorus accumulation.

THEORETICAL PRINCIPLES OF STAINLESS STEEL DEPHOSPHORIZATION

Phosphorus dissolved in molten iron has similarly as chromium a comparatively high affinity to oxygen. It means that it is hardly possible to use the oxidation conditions appropriate for efficient oxidation of phosphorus without accompanying oxidation of chromium to Cr_2O_3 and Cr_3O_4 . Phosphorus oxidizes to (P_2O_5) which activity begins to increase until the oxidation finally stops. However, in the presence of CaO dissolved in slag (P_2O_5) reacts with CaO into $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ or $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ resulting in a strong decrease in the activity of P_2O_5 in slag. Consequently, the oxidation of phosphorus to (P_2O_5) can continue. The process can be described by the following equation:



$$\Delta G^\circ = -1336600 + 546,8 T \text{ (Joules)} \quad (2)$$

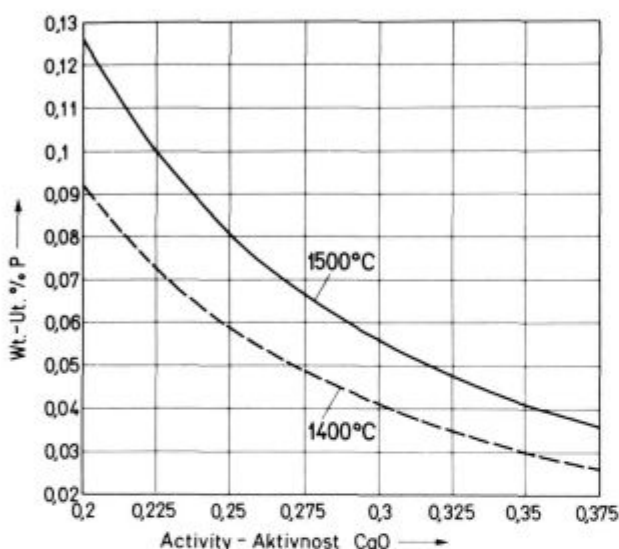
Taking into account the reaction:



- preprečitev redukcije fosforja iz žlindre nazaj v talino in
- visoko vsebnost ogljika, ki povečuje aktivnost fosforja in zmanjšuje aktivnost kroma (4).

Vpliv bazičnosti

Predvsem pri odfosforenjenju v oksidacijskih pogojih, pri katerem se fosfor oksidira v P_2O_5 , ima bazičnost izrazit vpliv na obseg odfosforenjenja. Visoka aktivnost CaO , ki je s termodinamičnega stališča ekvivalenten pojem bolj znani »bazičnosti«, neposredno vpliva na reakcijo (1) oz. (5). Na **sliki 2** vidimo vpliv aktivnosti CaO v žlindri na termodinamično ravnotežno vsebnost fosforja v talini z 18 % Cr in 2 % C pri 1400 in 1500 °C.



Slika 2

Vpliv aktivnosti CaO v žlindri na termodinamično ravnotežno vsebnost fosforja v talini z 18 % Cr in 2 % C pri 1400 in 1500 °C.

Fig. 2

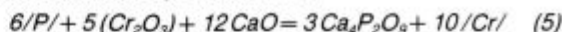
The influence of CaO activity in slag on the equilibrium phosphorus content of 18 % Cr and 2 % C melt at 1400 and 1500 °C.

Vpliv temperature

Niža temperatura ima pozitiven učinek na potek eksotermnih reakcij. Žal isto velja za (1) in (3), tj. pri nižjih temperaturah je oksidacija tako fosforja kot kroma pospešena. Če upoštevamo eno in drugo reakcijo, lahko opredelimo vpliv temperature na odfosforenjenje nerjavnega jekla na osnovi reakcije (5) oz. (6). Pozitiven vpliv temperature lahko pričakujemo na osnovi izpeljane enačbe (6), ker je reakcija (5) eksotermna, kar pomeni, da je za njen potek bolj ugodna nizka temperatura. To sklepanje je sicer pravilno, toda nezadostno. Gre namreč za to, ali sploh lahko odfosforimo talino, ki ima npr. 18 % Cr, na običajni jeklarski temperaturi, npr. 1550–1600 °C. Če termodinamična analiza pokaže, da je to možno, potem bomo lahko proces odfosforenjenja vodili takoj po raztalitvi, t.j. še v peči. Vendar lahko pričakujemo močno oksidacijo kroma, kar je seveda ne le neugodno, temveč se bo oksidacija fosforja celo ustavila zaradi trdne žlindre, kar je znano iz prakse. Vprašanje je torej, kako nizka mora biti temperatura taline, da bi potekala oksidacija fosforja ob čim manjši oksidaciji kroma. V ta namen je torej zaželeno, da ima talina čim nižje tališče, kar lahko dosežemo z višjo vsebnostjo ogljika. Pri tem dosežemo dodatni pozitiven učinek — znižamo

$$\Delta G^\circ = -707800 + 303,7 T \text{ (Joules)} \quad (4)$$

the transfer of phosphorus from stainless melt to slag can be described by the reaction:



$$\Delta G^\circ = -470800 + 121,9 T \text{ (Joules)} \quad (6)$$

According to the theory of metallurgical processes the favorable conditions for phosphorus oxidation are:

- high basicity of slag,
- sufficiently high oxidation potential of slag,
- low temperature,
- low melting point of slag which can be obtained by addition of CaF_2 , soda, chlorides etc.,
- high slag fluidity, which can be improved by CaF_2 addition,
- low Si and Mn content of melt,
- quick formation of slag (i.e., high rate of CaO dissolution),
- sufficient amount of slag,
- high carbon content which increases the activity of phosphorus and decreases the activity of chromium (4), and finally
- reduction of phosphorus from slag back to the melt must be prevented.

Influence of basicity

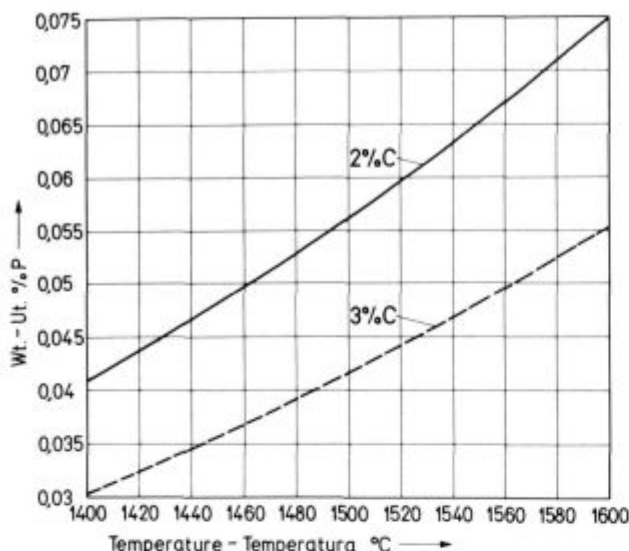
The basicity has a strong influence on the rate of dephosphorization in oxidizing conditions i.e., where phosphorus oxidizes to P_2O_5 . High activity of CaO in slag is the thermodynamical expression equivalent to much better known "basicity". It directly influences the rate of reaction (1) viz., (5). The influence of CaO activity in slag on equilibrium phosphorus content of melt containing 18 % Cr and 2 % C at 1400 and 1500 °C can be seen in **fig. 2**.

Influence of temperature

It is well known that the lower the temperature the higher is the rate of exothermic reactions. Therefore, the same holds both for (1) and (3) i.e., a lower temperature increases the rate of dephosphorization as well as the oxidation of chromium. Taking into account both (1) and (3) the effect of temperature on dephosphorization of stainless steel can be defined on the basis of reaction (5) viz. (6). Based on (6) a favorable influence of lower temperature can be expected due to exothermic character of reaction (5). The conclusion is correct however, it is not sufficient. The question is whether it is possible at all to dephosphorize a melt with e.g., 18 % Cr at temperatures between 1550–1600 °C. If it were thermodynamically possible dephosphorization could be carried out immediately after melting down i.e., in furnace. However, a strong oxidation of chromium must be expected which is not only harmful but will also result in almost solid slag and the end of dephosphorization as known from industrial practice. Desired lower working temperature can be obtained by increase in carbon content which simultaneously decreases chromium and increases phosphorus activity exerting additional favorable influence. The effect of temperature and carbon content on equilibrium phosphorus content of melt with 18 % Cr is presented in **fig. 3**.

Influence of chromium

The influence of chromium can be seen from **fig. 4**.



Slika 3

Vpliv temperature taline na termodinamično dosegljivo vsebnost fosforja v talini z 18 % Cr in 2 % oziroma 3 % C.

Fig. 3

The influence of temperature on the equilibrium phosphorus content of 18 % Cr melt at 2 % C and 3 % C.

aktivnost kroma in zvišamo aktivnost fosforja! Na **sliki 3** vidimo vpliv temperature in vsebnosti ogljika v talini z 18 % Cr.

Vpliv kroma

Vpliv vsebnosti kroma v talini na dosegljivo vsebnost fosforja kaže **slika 4**.

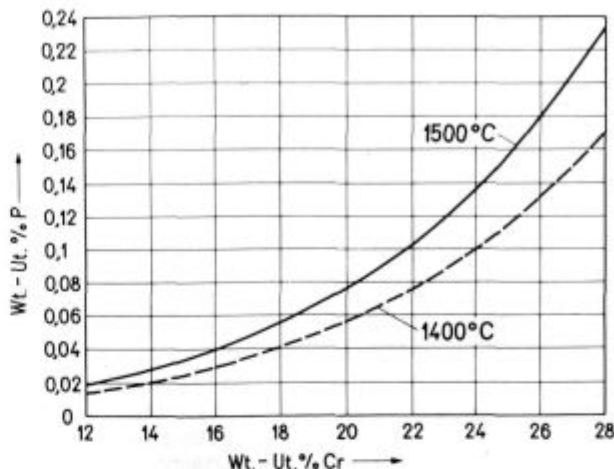
Vpliv ogljika

Vpliv ogljika je izredno pomemben. Ogljik tudi znižuje tališče, kar tukaj ne analiziramo. **Slika 5** kaže le termodinamični vpliv ogljika.

TEHNOLOŠKE MOŽNOSTI

EOP — VAD (LF) — VOD tehnologija

Za razliko od EOP-AOD so možnosti EOP-VOD tehnologije za učinkovito odfosforenjenje nerjavnih jekel dosti slabše. Kot smo spoznali s termodinamično analizo sistema Fe-C-Cr-P-O v staljenem stanju, katere osnovne izsledke podajamo na sl. 2—5 za odfosforenjenje taline z 18 % Cr, potrebujemo vsebnost ogljika nad 2 % C in temperaturo pod 1400 °C. To pomeni, da mora odfosforenjenje potekati še pred razogljitvenjem, torej pred VOD obdelavo, ki s svoje strani zahteva primerno visoko temperaturo taline pred začetkom vakuumiranja zaradi velikih toplotnih izgub. Z drugimi besedami: v naših pogojih ni mogoče odfosforenjenje, razen z vključitvijo VAD naprave ali ponovne peči (LF) med EOP in VOD. Pri tem je treba posebej poudariti, da tehnološka linija EOP — VAD (LF) — VOD po svoji produktivnosti bistveno zaostaja za linijo EOP — AOD. Produktivnost tehnološke linije je omejena s produktivnostjo najmanj produktivnega člena. V tem primeru je to VOD naprava. Zaradi tega je povsem neracionalno vkomponirati v tandem dva agregata, kot sta UHP EOP in VOD, ki se po svoji produktivnosti sploh ne moreta primerjati. Ponovna peč velike kapacitete in razmeroma majhne moči, ki bi imela vlogo buffera oz. holding peči, bi sicer bila idealna za odfosfo-



Slika 4

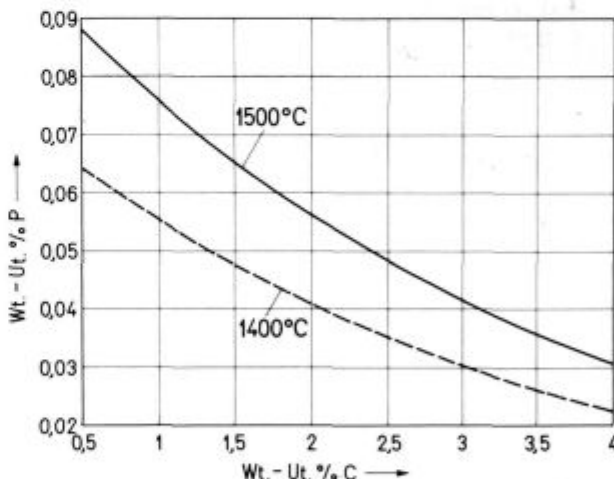
Vpliv vsebnosti kroma na termodinamično dosegljivo vsebnost fosforja v talini z 2 % C pri 1400 in 1500 °C.

Fig. 4

The effect of chromium on the equilibrium phosphorus content in melt containing 2 % C at 1400 and 1500 °C.

Influence of carbon

The influence of carbon is very important because it also decreases the melting point which is not considered here. Therefore, **fig. 5** presents only thermodynamic influence of carbon.



Slika 5

Vpliv vsebnosti ogljika na termodinamično dosegljivo vsebnost fosforja v talini z 18 % Cr pri 1400 in 1500 °C.

Fig. 5

The influence of carbon on the equilibrium phosphorus content of 18 % Cr melt at 1400 and 1500 °C.

TECHNOLOGIC POSSIBILITIES

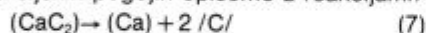
EAF — VAD (LF) — VOD technology

As compared to EAF-AOD the dephosphorization potentials of EAF-VOD technology are lower. The results of thermodynamic analysis of Fe-C-Cr-P-O system in liquid state given in figs. 2—5 clearly show that the carbon content of at least 2 % C and a temperature lower than 1400 °C is required for modest dephosphorization of 18 % Cr melt. Consequently, dephosphorization must be carried out before vacuum oxygen decarburization

renje v tistih primerih, ko ob raztalitvi ugotovimo prekomerno vsebnost fosforja in bi precej prispevala k boljši in lažji sinhronizaciji dela s konti litjem, to je k tkim. sukcesivnemu litju. Druga možnost odfosforenjenja bi bila neposredno v peči, ko bi se pojavila nujna potreba po odfosforenjenju, npr. če bi ob raztalitvi ugotovili, da talina vsebuje $\geq 0.040\%$ P. Ob povečanem dodatku apna, jedavca in dodatku karburita ter kromove rude, da bi dobili v žlindri za odfosforenjenje potreben Cr_2O_3 , in upoštevanju podatkov s slik 2—5 bi zelo verjetno lahko zmanjšali fosfor na 0.030% P oz. pod 0.030% . Seveda je to zasilna rešitev, ki pride v poštev le v izrednih primerih, kot so tako visoke vsebnosti fosforja ob raztalitvi. Prava rešitev problema fosforja v nerjavnem jeklu pa je v uporabi le tistih surovih, za katere natančno vemo, da vsebujejo malo fosforja. Z drugimi besedami: vložek ne sme vsebovati manjvrednega starega železa, če želimo izključiti neprijetna presenečenja z analizo ob raztalitvi.

Odfosforenjenje v redukcijskih pogojih

Odfosforenjenje v redukcijskih pogojih je še vedno, kljub intenzivnim raziskavam (5—11), v začetni fazi razvoja in poskusov v laboratorijskem ter le redko v pol-industrijskem merilu. Namesto v obliki fosfata fosfor odstranimo v obliki fosfida, tako imamo v žlindri Ca_3P_2 namesto $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$. Najcenejši vir potrebnega kalcija je CaC_2 , ki razpade v Ca in ogljik, tako da lahko proces odfosforenjenja v redukcijskih pogojih opišemo z reakcijami:



Poskusi odfosforenjenja po tem postopku (8) so omogočili izdelavo jekla SUS 304, kar ustreza AISI 304 z 0.010% P. V Hitachi Steel so pri poskusih v 10-tonski EOP s streljanjem Ca žice v redukcijskih pogojih ob optimalni vsebnosti C in O po eni uri dosegli 31% odfosforenjenja ob istočasnem 55% odžvepljanju. Ker kalcij iz taline in žlindre praviloma uhaja v obliki hlapov, je povečanje tlaka ugodno za potek odfosforenjenja, kakor tudi zaščitna (Ar) atmosfera (10). Razlika v ceni CaO in CaC_2 ali celo Ca žice je tako velika, da postopek odfosforenjenja v redukcijskih pogojih verjetno nima perspektive. Dodajmo še, da Ca_3P_2 iz žlindre reagira že z zračno vlago v zelo strupeni PH_3 :



Odfosforenjenje v oksidacijskih pogojih

Pri odfosforenjenju v oksidacijskih pogojih, ki poteka po reakcijah (1), (3) in (5), je osnovni problem, ki je predmet intenzivnih raziskav (4, 12—24), izbira optimalne sestave žlindre, ki mora zagotavljati čim višjo bazičnost ob zadovoljivi viskoznosti ter primernem oksidacijskem potencialu, ki ne sme biti prevelik, sicer zaradi intenzivne oksidacije kroma postane žlindra gosta ali celo trdna. V raziskavah so preizkušeni skoraj vsi žlindrni sistemi in dodatki, kot npr. BaO, Li_2CO_3 , soda $\text{CaO}-\text{CaF}_2$, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCl_2 , $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$, $\text{CaF}_2-\text{CaCl}_2$ -oksidi, itd. Laboratorijski poskusi s sistemom BaO-BaF₂ (11) pri 1350°C so bili razmeroma uspešni. V poskusih z žlindro $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{FeO}$ z dodatkom Li_2CO_3 , ki so bili izvedeni v 30-tonskem AOD konvertorju (12), je v jeklu 18/9 znižana vsebnost fosforja z 250 ppm na 60 ppm . Poskusi v 10-tonskem AOD konvertorju (14) z žlindro BaO-BaCl₂- Cr_2O_3 so bili tudi zelo uspešni, saj so v jeklu AISI 316 znižali vsebnost fosforja z 230 ppm na 60 ppm . Videti je (15), da BaO ustvarja višji kisikov potencial v žlindri in omogoča večjo topnost Cr_2O_3 brez izgube viskoznosti. V Kawasaki Steel (16) so v 100-tonski EOP

(VOD). However, VOD treatment requires adequately high initial temperature of melt to compensate for heat losses during comparatively slow and long decarburization. In other words EAF-VOD technology is not suitable for dephosphorization without supplemental heating either by ladle furnace (LF) or vacuum arc degassing (VAD) equipment which should be interplaced between EAF and VOD. It is to be noted that the productivity of EAF — VAD (LF) — VOD technology is significantly lower as compared to EAF-AOD technology. Since the productivity of a technological line is defined by "bottle neck" the tandem arrangement of UHP EAF with its high productivity and VOD unit known by its low productivity is not rational. Therefore, ladle furnace utilized mainly as buffer and holding furnace should be included. Moreover, it can also be used for dephosphorization at controlled temperature and desired high carbon content in the case of a high phosphorus content after the melt down. Besides, it could also help to improve and facilitate the synchronization of the operation of EAF-LF-VOD production line with continuous casting (CC) machine, which is required for very useful sequential casting. Another possibility suitable in emergency cases i.e. at phosphorus content $\geq 0.040\%$ P is dephosphorization in EAF. With increased amount of CaO and additions of CaF_2 , carburizing means and chromium ore to provide for the formation of Cr_2O_3 rich slag required for dephosphorization according to figs. 2—5 phosphorus content can be decreased down to $\leq 0.030\%$ P. Of course, the right solution of the phosphorus problem lies in the use of raw materials with known and low phosphorus content. The charge must not contain cheap commercial scrap with unknown and frequently high phosphorus content in order to eliminate unpleasant surprise at melt down.

Dephosphorization under reducing conditions

Despite intensified research work (5—11) dephosphorization under reducing conditions is still in the initial stage of development. Investigations only on laboratory and rarely semi industrial scale have been carried out. Phosphorus is removed in the form of phosphide instead of phosphate i.e., slag contains Ca_3P_2 instead of $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$. The cheapest source of calcium required is CaC_2 which decomposes into Ca and carbon. Thus dephosphorization under reducing conditions can be described by reactions:



The method has been used in the production of SUS 304 steel which is Japanese equivalent of AISI 304 with 0.010% P (8). Simultaneous dephosphorization and desulfurization by 31% and 55% respectively, has been attained in a 10 tons EAF at Hitachi Steel after one hour by injection of Ca wire under reducing conditions at optimum carbon and oxygen content (8). Since calcium boiling point is lower than temperature of melt an increase in pressure as well as the use of argon is useful (10). The price of calcium in the form of CaC_2 or even Ca wire as compared to CaO is a serious drawback for dephosphorization under reducing conditions. Besides, Ca_3P_2 from slag reacts with air moisture into very poisonous PH_3 :



Dephosphorization under oxidizing conditions

Under oxidizing conditions dephosphorization proceeds according to (1), (3) and (5). The main problem

dosegli 27 % odfosforenje taline s 13 % Cr in 3 % C. Ta rezultat se precej dobro ujema z našimi izračuni oz. rezultati na slikah 2—6. Podobno velja za poskuse (17), izvedene na 50-tonski EOP-VAD tehnološki liniji v Nipon Kokan Kogyo — Keihin Works, pri katerih so dosegli 43 % odfosforenja in 82 % odžveplanja jekla 18/8 pri 1370—1480 °C in 4.1—4.5 % C z uporabo 100 kg žindre $\text{CaO-CaF}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ na tono jekla. Boljše rezultate so dosegli (praktično brez oksidacije kroma) z žindro $\text{CaO-NaF-Cr}_2\text{O}_3$, ko je bila stopnja odfosforenja praktično enaka, toda talina je vsebovala le 2 % C. Rezultati se razmeroma dobro ujemajo z našimi predvidevanji.

PREDLOGI IN PRIPOROČILA

Ker je osnovni vzrok stalnega naraščanja vsebnosti fosforja v nerjavnem jeklu dejstvo, da za vložek uporabljamo lastne nerjavne odpadke in staro železo s praviloma neznano in občasno visoko vsebnostjo fosforja, damo naslednje predloge, s katerimi lahko obrnemo proces akumulacije fosforja v nasprotno smer, tj. v proces stalnega in postopnega zmanjševanja vsebnosti fosforja v naših nerjavnih jeklih.

Dosedanji način sestavljanja vložka je treba opustiti. Vložek moramo sestavljati:

a) izključno iz lastnega nerjavnega jekla (100 % vložka).

EOP-VOD tehnologija omogoča dobro rafinacijo z izkuhanjem že pri zelo nizki vsebnosti ogljika. Ob raztalitvi bi talina vsebovala manj kot 0.1 % C. Proces razogljčenja, in s tem celotna VOD obdelava, bi bila skrajšana vsaj za 70—90 minut, kar bi pripomoglo k lažji sinhronizaciji UHP peči z VOD napravo. V tako izdelanem jeklu, brez uporabe starega železa in le z malo dodatki z zelo nizko vsebnostjo fosforja za dolegiranje (Cr, Ni, Mn, Ti...), vsebnost fosforja ne more biti večja od sedanje vsebnosti fosforja v našem nerjavnem jeklu. Lahko bi kvečjemu bila za spoznanje manjša;

b) iz dveh delov, pri čemer prvi del ca. 70 % sestoji iz starega železa s feroniklom oz. niklom, (ali brez njega) ki ga že med raztalitvijo na že preizkušeni način (25) odfosforimo ter nato dodamo ca. 30 % ferokroma karbure.

Še pred dodatkom ferokroma bi talina vsebovala po odfosforenjenju povprečno le 80 ppm fosforja (25). Domači ferokrom karbure vsebuje manj kot 0.015 % P, tako bi na ta način izdelano jeklo vsebovalo manj kot 0.015 % P. Odpadki z 0.015 % P bi potem močno razredčili vsebnost fosforja v povratnem materialu in bi se tako začel proces postopnega znižanja vsebnosti fosforja;

c) v primeru avstenitnega jekla pa iz ca. 70 % domačega (13—15 % Ni) feronikla in ca 30 % domačega ferokroma karbure, t.j. popolnoma brez lastnega povratnega jekla in brez starega železa.

Ker domači feronikl vsebuje povprečno manj kot 0.010 % P, (26, 27) bi bilo tako sestavljanje vložka ne le najbolj ekonomično, temveč bi tudi zagotovo znižalo vsebnost fosforja v našem nerjavnem jeklu na manj oz. največ 0.015 % P. Železo v FeNi se ne plača, torej je najbolj ugodna uporaba feronikla, ki vsebuje le 13—15 % Ni. V tem primeru lahko sestavimo najcenejši možni vložek z dodatkom ca. 70 % FeNi in 30 % ferokroma karbure. Tržne razmere zahtevajo danes od vseh racionalno obnašanje, ta način sestavljanja vložka pa omogoča bistveno znižanje lastne cene. Pri domačih proizvajalcih (Feronikl-Kosovo in v kratkem znova FENI-Kavadarci) pa je možno naročiti izdelavo FeNi z 13—15 % Ni, kot ga že več kot 20 let prav v ta namen proizvajajo in uporabljajo Japonci, ki so obenem največji in najbolj uspešni svetovni proizvajalec nerjavnega jekla.

here which is the object of numerous investigations (4, 12—24) is the choice of optimum slag composition. The highest basicity at sufficient viscosity and appropriate oxygen potential to prevent chromium from excess oxidation are most important. Almost all slag systems and possible additions have been investigated e.g., BaO , Li_2CO_3 , soda, CaO-CaF_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCl_2 , CaO-CaCl_2 , $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ -oxides, etc.. Laboratory experiments (11) with BaO-BaF_2 system at 1350 °C were relatively successful. Tests (12) with $\text{CaO-CaF}_2\text{-FeO}$ slag with Li_2CO_3 addition carried out in 30 ton AOD unit resulted in decrease of phosphorus content of 18/9 steel from 250 ppm to 60 ppm. Similar tests (14) in a 10 ton AOD converter with $\text{BaO-BaCl}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ slag were also very successful since the phosphorus content of AISI 316 steel was decreased from 230 ppm to 60 ppm. It seems (15) that BaO in slag maintains a higher oxygen potential and increases the solubility of Cr_2O_3 without harmful influence on slag viscosity. At Kawasaki Steel (16) 27 % dephosphorization was achieved in 100 t EAF of a melt with 13 % Cr and 3 % C. It well agrees with our calculations partly presented in figs. 2—5. The same holds for the results obtained on 50 ton EAF-VAD technologic line of Nipon Kokan Kogyo — Keihin Works (17) where a 18/8 melt containing 4.1—4.5 % C was simultaneously dephosphorized by 43 % and desulfurized by 82 % at 1370—1480 °C with the consumption of 100 kg of $\text{CaO-CaF}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ slag per ton of steel. Better results, almost without oxidation of chromium, were obtained with the use of $\text{CaO-NaF-Cr}_2\text{O}_3$ slag since practically the same degree of dephosphorization was achieved at only 2 % C. Generally, all these results agree with our calculations.

SUGGESTIONS

Since the main cause for accumulation of phosphorus in stainless steel is recirculatory stainless material particularly tailings, the use of cheap commercial scrap has only made the situation even worse, the following suggestions and measures can be offered not only to stop the phosphorus accumulation but also to revert it to a continuous and gradual decrease of phosphorus in our stainless steel. The practice of making up metallic charge should be changed as follows.

a) Recirculatory tailings should be used only by so called remelting process wherein the charge is made entirely from tailings.

Since EAF-VOD technology due to vacuum treatment in VOD unit assures sufficient "boiling", clean steel can be produced even at a low initial carbon content. At melt down in UHP EAF carbon content would be about 0.1 % C. Decarburization stage and entire VOD treatment could be shortened at least by 70—90 minutes which would help to obtain better synchronization of EAF and VOD operation. Phosphorus content of steel produced in this way without the use of cheap scrap and with only small alloy additions for trimming (Cr, Ni, Mn, Ti, etc.) can not exceed the present level.

b) About 70 % of metallic charge composed of scrap and ferromanganese, if any required, should be melted down and dephosphorized in common way (25) before addition of required chromium (approx. 30 %) in the form of ferrochromium carbure or ferrochromium charge if available.

After dephosphorization of the melt without chromium its phosphorus content would be on the average 80 ppm P (25). Since our ferrochromium contains less than 0.015 % P the phosphorus content of steel will be at worst 0.015 % P. The use of tailings of this low phosphorus

ZAKLJUČKI

Izvedena je termodinamična analiza sistema Fe-Cr-C-O-P v staljenem stanju, kar je omogočilo izdelavo ustreznega računalniškega programa, s katerim smo analizirali možnost oksidacijskega odfosforenjenja talin z visoko vsebnostjo kroma ter ugotovili:

- vpliv bazičnosti,
- vpliv temperature,
- vpliv vsebnosti kroma in
- vpliv vsebnosti ogljika

na termodinamično ravnotežje, t.j. najmanjšo možno vsebnost fosforja, ki jo ob optimalnih delovnih pogojih še lahko dosežemo z oksidacijskim odfosforenjenjem.

— Za relativno uspešno odfosforenjenje nerjavnega jekla lahko uporabljamo žlindro tipa CaO-CaF₂-Cr₂O₃, vendar

- vsebnost ogljika pri 18 % Cr mora biti večja kot 2 % C in
- temperatura mora biti pod 1400 °C.

Podani so vzroki dosedanje akumulacije fosforja v našem nerjavnem jeklu ter predlogi, ki omogočajo bolj ekonomično izdelavo avstenitnega nerjavnega jekla z zelo nizkim fosforjem ter postopno zniževanje vsebnosti fosforja v naših nerjavnih jeklih.

horus steel as a part of metallic charge will not only stop further accumulation of phosphorus but will also cause a gradual and continuous reduction in phosphorus content of our stainless steel.

c) The charge for austenitic heats should be composed from approx. 70 % of ferronickel with approx. 13—15 % Ni and approx. 30 % of ferrochromium carbure i. e., without any tailings and commercial scrap.

Because home made ferronickel contains on the average less than 0.010 % P (26, 27) if this practice were introduced it would be not only most economical but would also reduce phosphorus content to below or at least equal to 0.015 % P. The highest amount of pure iron even free from charge can be obtained through the use of ferronickel containing 13—15 % Ni only. Consequently, the cheapest charge consists from 70 % of poor (13—15 % Ni) ferronickel and about 30 % ferrochromium carbure. Such a rational practice which can result in significant decrease of production costs is imposed by hard market competition. Ferronickel with 13—15 % Ni as has been used for more than 20 years by Japan producers can be supplied by Feroniki—Kosovo and FeNi Kavadarci which is going to restore the production.

CONCLUSION

Thermodynamic analysis of Fe-Cr-C-O-P system in molten state was carried out. By the use of a corresponding computer program dephosphorization of high chromium melt under oxidizing conditions was investigated. The influence of basicity, temperature, chromium and carbon was determined on the lowest i. e., the equilibrium phosphorus content attainable at optimum oxidizing conditions.

— For comparatively successful dephosphorization CaO-CaF₂-Cr₂O₃ slag can be used, however

— carbon content of 18 % Cr melt must be $\geq 2\%$ C and

— temperature must not exceed 1400 °C.

Reasons for the accumulation of phosphorus in our stainless steel are described and suggestions are given as how to revert it. The use of poor ferronickel (13—15 % Ni) for more economic production of low phosphorus austenitic stainless steel is recommended.

LITERATURA/REFERENCES

1. D. Peckner, I. M. Bernstein «Handbook of Stainless Steels», Mc Graw-Hill, New York, 1977.
2. Keizi Ohsaki, Hisayoshi Kanazashi, Transactions ISIJ, vol. 24 1984, B97
3. Kiminari Kawakami, Stahl und Eisen, 108, (1988) 13
4. Inoue, R. et al., Transactions ISIJ, 28 (1988) 3
5. Hiroyuki Katayama et al., Transactions ISIJ, 19 (1979)
6. Kitamura, K. et al., Tetsu-to-Hagane, (1987) 2
7. Katayama, H. et al., Tetsu-to-Hagane, (1979) p 1167/74
8. Kitamura, K. et al. Transactions ISIJ, 24 (1984) p 631/38
9. Arato, T. et al., Tetsu-to-Hagane, 70 (1984) 12
10. Kawachi, Y. et al., Tetsu-to-Hagane, 71 (1985) p 1071
11. Katayama, H. et al., Tetsu-to-Hagane, 72 (1986) 2
12. Tabuchi, S. et al., Tetsu-to-Hagane, 71 (1985) 6
13. Yamauchi, T. et al., Tetsu-to-Hagane, 69 (1983) 15
14. Yamauchi, T. et al., Tetsu-to-Hagane, 72 (1986) 2
15. Sakane, T. et al., Tetsu-to-Hagane, 70 (1984) 12
16. Matsuo, T. et al., Tetsu-to-Hagane, 72 (1986) 2
17. Onuma, K. et al., Tetsu-to-Hagane, 72 (1986) 2
18. Masayuki, H. et al., Proceedings of 3rd VAD/VOD Conference, Aachen, 14.—17. 10. 1986
19. Ryuji, N. et al. Transactions ISIJ, 27 (1987) B-295.
20. Kolganov, G. S. et al., Stal, (1978) 3
21. nove, S. et al., Transactions ISIJ, 28 (1988) 3
22. Usui, T. et al., Transactions ISIJ, 26 (1986) 2
23. Yamamoto, K. et al., Transactions ISIJ, 26 (1986) 2
24. Kunisada, K. et al., Transactions ISIJ, 26 (1986) 2
25. Smajić, N. et al., Poročilo MI 87-013, Ljubljana 1987.
26. Smajić, N. et al., Poročilo MI 86-010, Ljubljana 1986.
27. Smajić, N. et al., «Restartiranje FENI», Inž. SŽ — Bled 1988.