

Vakuumsko razduščenje nerjavnih jekel

Vacuum Removal of Nitrogen from Molten Stainless Steel

UDK: 669.046.517-982:669.15-194.57:669.786
ASM/SLA: D9s, EGp, SSd, D8m

N. Smajić*¹



Na osnovi termodinamične analize multikomponentnega sistema Fe-Cr-C-Si-Mn-Ti-O-N v staljenem stanju smo izdelali matematični model vakuumskega razduščenja v pogojih EOP-VOD dupleks postopka izdelave nerjavnih jekel. Osnovne termodinamične podatke smo prevzeli iz literature (1—18). Na osnovi modela izdelani računalniški program nam je omogočil izvedbo tkim. modelnih poskusov, s katerimi simuliramo vakuumsko obdelavo v industrijski 65-tonski VOD napravi. S tako pridobljenimi »izkušnjami« smo lahko izdelali praktična navodila za izdelavo superferitnih jekel, ki vsebujejo izredno nizke skupne vsebnosti ogljika in dušika.

UVOD

Vakuumsko razduščenje je odločilna faza v tehnologiji izdelave jekel s predpisano zelo nizko oziroma zaželeno čim nižjo vsebnostjo dušika, predvsem pa v proizvodnji superferitnih nerjavnih jekel. Feritna nerjavna jekla se v industrijski praksi niso uspela uveljaviti v takem obsegu kot avstenitna ali martenzitna nerjavna jekla predvsem zaradi slabše varinosti in zelo slabe žilavosti, posebno v velikih presekih in že pri temperaturah, ki so le nekoliko pod sobno temperaturo. Posebno to velja za jekla, ki vsebujejo veliko kroma. Mnenje, da je visoka vsebnost kroma osnovni vzrok teh pomanjkljivosti feritnega jekla, se je le postopoma spreminjalo. V šestdesetih letih je končno prevladalo spoznanje, da je visoka vsebnost intersticijskih elementov (C, N, S...), predvsem ogljika in dušika, tisti odločilni faktor, ki v povezavi z visoko vsebnostjo kroma povzroča tako pomembno poslabšanje uporabnih lastnosti feritnih nerjavnih jekel. Pri tem je ugotovljeno, da so jekla z višjo vsebnostjo kroma bistveno bolj občutljiva na vsebnost ogljika in dušika. Raziskave na tem področju se intenzivno nadaljujejo, posebno kritična glede na vsebnost dušika pa so jekla, namenjena za globoki vlek, in v novejšem času tudi superavstenitna ELI nerjavna jekla. Številne izdelke visoke tehnologije, kot so solarni kolektorji in avtomobilski katalitični izpušni sistemi, lahko izdelujemo iz superferitnega jekla 18—2. Pri višjih vsebnostih kroma (24—26 % Cr) ob dodatkih Mo in Ni pa so ta jekla odporna celo na morsko vodo ter jih lahko uporabljamo namesto bistveno dražjih superzlitin, CuNi zlitin in celo titanovih zlitin za toplotne izmenjevalce pri elektrarnah,

Mathematical model of vacuum removal of nitrogen under industrial conditions involved in EAF-VOD production of stainless steel has been elaborated on the basis of thermodynamical analysis of Fe-Cr-C-Si-Mn-Ti-O-N system in liquid state. Thermodynamic data published in literature (1—18) have been utilized. The model has been used for development of the computer program which makes it possible to perform so-called model tests, i. e. the simulation of vacuum treatment in a 65 ton VOD unit. The "experience" obtained in this way helped to work out instruction manual for the production of superferritic stainless steel with extra low carbon and nitrogen.

INTRODUCTION

Vacuum removal of nitrogen is the key step in the production of steel with prescribed very low nitrogen content which often should be as low as possible. It is specially important in the production of superferritic stainless steel. Ferritic stainless steel has not been so widely applied as austenitic or martensitic stainless first of all because of pure weldability and very low toughness specially in large cross-section and at temperatures lightly lower than room temperature already. This is true particularly for high chromium steel. For a very long time the poor properties of ferritic steel were attributed solely to high chromium content. This opinion changed gradually. Finally in sixties it was established and generally accepted that a high content of interstitial elements, particularly carbon and nitrogen, combined with high chromium play a decisive role in so serious deterioration of application properties of ferritic stainless steel. It has been found that steel with higher chromium content is more sensitive to harmful influence of carbon and nitrogen.

Intense investigations are being carried in this field since low nitrogen content is essential for deep drawing grade and superaustenitic extra low interstitials (ELI) steel, recently. A number of high technology products such as solar cells and automobile exhaust catalytic systems can be manufactured from superferritic 18-2 steel. At higher chromium content ($Cr \geq 24\%$) and 2—4 % molybdenum and Ni addition superferritic steel is resistant even to sea water. Consequently, it can be used instead of more expensive superalloys, cunifer or even titanium alloys for heat exchangers of power stations located on sea coast or on big strongly contaminated rivers, for process equipment in chemical and food industry, for various containers for storage and rail, road, sea and air transport of chemicals and food such

*¹ Dr. Nijaz Smajić, dipl. ing. met., — SŽ — Metalurški inštitut Ljubljana, Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

** Originalno objavljeno: Zzb 24 (1990) 1

*** Rokopis prejet: november 1989

lociranih na morski obali in obrežjih velikih močno onesnaženih rek, za procesno opremo v kemični in živilski industriji, za različne zaboynike za skladiščenje in železniški, cestni, pomorski ter letalski transport kemikalij in živil, vina, piva, mleka, mesa, sadnih sokov itd.

Zaradi nagle rasti cene niklja, ki se zadnja tri leta giblje med 15.000 in 22.000 \$/tono ELI (Extra Low Interstitials) so feritna oz. superferitna jekla postala še bolj zanimiva, saj ob primerno nizki vsebnosti dušika in ogljika ter manjšem dodatku molibdena (2–4 %) lahko v številnih aplikacijah zelo uspešno nadomestijo bistveno dražja avstenitna jekla 18/8 in 18/10 oz. AISI 304 in AISI 316.

MEHANIZEM IN KINETIKA VAKUUMSKEGA RAZDUŠIČENJA

Mehanizem razduščenja

Za razduščenje jeklenih talin nimamo na razpolago nobene kemične reakcije, s katero bi lahko dušik vezali v neko spojino in ga na ta način odstranili iz taline, kot pri razogljčenju, pri katerem ogljik odstranimo v obliki CO. Mehanizem razduščenja je zato povsem jase in nesporen. Vakuumsko razduščenje poteka z desorpcijsko reakcijo:



in sicer na medfazni površini plin/talina. Proces pa je sestavljen iz procesov difuzije reaktantov k reakcijski površini, same desorpcijske reakcije ter difuzije reakcijskih produktov od reakcijske površine. Tvorbo nove, v tem primeru plinske faze, močno olajša obstoj mehurčkov argona in CO in vakuum. Koeficient masnega prenosa lahko izboljšamo z mešanjem s pomočjo argona in tako vplivamo na kinetiko razduščenja.

Kinetika razduščenja

Teoretično bi moralo biti nesporno, da gre v primeru reakcije (1) za reakcijo drugega reda, vendar nekateri avtorji obravnavajo desorpcijo dušika kot reakcijo prvega reda, pri kateri je kinetika določena z:

$$dN = k (/N/ - /N/e) dt \quad (2)$$

V primeru reakcije drugega reda proces desorpcije dušika iz taline poteka v skladu s kinetičnimi zakoni, ki veljajo za reakcije drugega reda:

$$d(1/%N)dt = k_N \quad (3)$$

$$- d/%N/ = k_N dt /%N/{}^2 \quad (4)$$

Ob predpostavki, da ravnotežna koncentracija dušika ni enaka nič, kot implicirata enačbi (3) in (4) dobimo:

$$- d/%N/ = k_N dt (/%N/{}^2 - /%N_{eq}/{}^2) \quad (5)$$

V zgornjih izrazih $/%N/$ predstavlja vsebnost dušika, raztopljenega v talini, $/%N/e$ ravnotežno koncentracijo dušika, konstanta k pa označuje hitrost kemične reakcije, ki vključuje tudi koeficient masnega prenosa.

Iz osnov teorije metalurških procesov pa lahko opredelimo naslednje pogoje, ugodne za potek razduščenja:

- velika reakcijska površina
- čimmanjša vsebnost površinskih aktivnih elementov, predvsem žvepla in kisika, ki se sicer koncentrirata na reakcijski površini in jo s tem pasivizirata ter
- čimnižji tlak oz. parcialni tlak dušika.

Potemtakem imamo najbolj ugodne pogoje za razduščenje v samem začetku vakuumske oksidacije:

— nastaja veliko mehurčkov CO, kar pomeni veliko reakcijsko površino,

as wine, beer, milk, meat, fruit juice, etc. Due to high price of Ni which has been for three years between 15 000 and 22 000 \$/ton ELI ferritic steel has become very interesting since at adequately low content of carbon and nitrogen and small addition (2–4 %) of molybdenum it can be successfully used in numerous application instead of much more expensive austenitic AISI 304 and AISI 316 grade.

MECHANISM AND KINETICS OF VACUUM NITROGEN REMOVAL

Mechanism

For the difference of carbon which is removed as CO there is no available chemical reaction to produce some nitrogen compound which could easily be removed from molten steel. The mechanism of vacuum removal of nitrogen is therefore simple and clear enough. Vacuum removal of nitrogen from molten steel proceeds by reaction of desorption:



on reaction interface melt/gas. The process is composed of the diffusion of reactants to reaction interface, desorption itself and diffusion of reaction products from reaction interface. The formation of new, gaseous phase is strongly facilitated by vacuum and "boiling" which results from argon and CO bubbles. The coefficient of mass transfer is essentially increased by argon stirring which increases the rate of nitrogen removal.

Kinetics

From theoretical view point (1) is undoubtedly reaction of the second order however, certain authors consider it as a first order reaction the reaction rate of which is given by:

$$\frac{dN}{dt} = k (/N/ - /N/e) \quad (2)$$

Reaction rate of the second order reaction is defined by expression:

$$d(1/%N)/dt = k_N \quad (3)$$

from which we have

$$- d/%N/ = k_N dt /%N/{}^2 \quad (4)$$

Assuming that the equilibrium content of nitrogen differs from zero:

$$- d/%N/ = k_N dt (/%N/{}^2 - /%N_{eq}/{}^2) \quad (5)$$

In above expressions $/%N/$ represents wt. % of nitrogen dissolved in molten steel, $/%N/e$ is the equilibrium nitrogen content of steel, k is rate constant which involves coefficient of mass transfer also. According to theory of metallurgical processes the favorable conditions for vacuum removal of nitrogen are:

- large reaction interface
- low content of surface active elements specially oxygen and sulphur which passivate reaction surface,
- low pressure i. e. low partial pressure of nitrogen.

Consequently, the most favorable conditions for nitrogen removal are in the very beginning of vacuum oxygen decarburization since:

- there is a great number of CO bubbles i. e. great reaction surface,
- oxygen content is low because of a high carbon content,
- partial pressure of nitrogen is low due to a high amount of CO

- vsebnost kisika je majhna zaradi visokega ogljika,
- nizek parcialni tlak dušika, ker je plinska faza razredčena z veliko količino CO,
- velik koeficient aktivnosti, zato je tudi aktivnost dušika velika zaradi visoke vsebnosti ogljika.

MATEMATIČNI MODEL

Osnovne predpostavke

Matematični model vakuumskega razduščenja talin z visoko vsebnostjo kroma v pogojih, ki so tipični za VOD postopek izdelave nerjavnih jekel, sestavljajo naslednje osnovne predpostavke:

a) Vse tri faze, tj. plin, žilindra in talina, so popolnoma homogene.

b) V sistemu, ki ga sestavlja VOD ponovca s talino, žilindro in plinsko fazo nad talino, vključno s plinskimi mehurčki v talini, ni temperaturnih gradientov. Temperatura je v vsaki točki sistema enaka. Med vakuumsko obdelavo se temperatura spreminja, odvisno od reakcijske toplote in toplotnih izgub.

c) Prevladujočo vlogo pri razduščenju, ki poteka po reakciji (1), ima število in velikost plinskih mehurčkov, tako da vlogo medfazne površine talina/žilindra in talina/plinska faza nad talino lahko zanemarimo.

d) Mešanje taline zaradi argona in mehurčkov CO, ki nastanejo z oksidacijo ogljika s kisikom, raztopljenim v talini, je dovolj intenzivno, tako da je celotna hitrost razduščenja neodvisna od hitrosti difuzije reaktantov in reakcijskih produktov k reakcijski površini oz. od reakcijske površine.

e) Proces desorpcije dušika iz taline, ki poteka na medfazni površini talina/plin, tj. na površini mehurčka, doseže termodinamično ravnotežje, še preden mehurček splava na površino taline. Parcialni tlak dušika v mehurčku, ki zapušča površino taline, je torej enak ravnotežnemu parcialnemu tlaku dušika v talini.

f) Razduščenje je reakcija drugega reda in poteka skladno z enačbo (5). S tem smo tudi predpostavili, da je hitrost razduščenja omejena s hitrostjo desorpcijske reakcije na reakcijski, tj. medfazni površini talina/mehurček.

RAČUNALNIŠKA SIMULACIJA

Modelni poskusi

Izdelani model nam omogoča izvedbo tkim. modelnih poskusov, kar je posebno pomembno pri osvajanju novih in optimiranju obstoječih tehnoloških procesov. Po izdelavi matematičnega modela smo izdelali računalniški program, ki omogoča računalniško simulacijo vakuumskega razduščenja na 65-tonski VOD napravi na računalnikih, ki so kompatibilni z IBM PC, XT in AT. Na sliki 1 vidimo primerjavo rezultatov matematičnega modela in dejanskih vsebnosti dušika med izdelavo superferitnega jekla s 17 % Cr. Z modelnimi poskusi smo ugotovili tudi vpliv vakuuma, temperature in sestave taline na potek razduščenja.

Vpliv vakuuma

Ugotovili smo, da je globina in čas vakuumiranja odločilnega pomena za učinkovito razduščenje v VOD ponovci. Simulacija je pokazala, da lahko z VOD obdelavo dosežemo skupno vsebnost dušika in ogljika v jeklu s 17 % Cr pod 150 ppm, tj. $(C+N) < 150$ ppm. Pri višji vsebnosti kroma, npr. 24 % Cr, pa je bolj smotrna uporaba drugih postopkov, kot so VIM (Vacuum Induction Melting), VAR (Vacuum Argon Remelting) in EB (Electron Beam).

- high activity of nitrogen as a result of high carbon content.

MATHEMATICAL MODEL

Basic assumptions

The mathematical model of vacuum removal of nitrogen in industrial conditions typical for EAF-VOD production of stainless steel is composed from the following basic assumptions:

a) All three phases i. e., gas, slag and steel are perfectly homogeneous,

b) There are no temperature gradients present in the system made up from VOD ladle, slag, steel and gaseous phase including CO and argon containing bubbles. Temperature in all points of the system is the same and uniform. It changes uniformly as a result of reaction heats and heat losses.

c) Desorption of nitrogen proceeds by reaction (1). The share of bubble surface in the overall reaction surface is so high due to a large number of bubbles and their size that the role of slag/melt and melt/gaseous atmosphere above melt reaction interface can be neglected.

d) Melt stirring by argon and CO bubbles is so intense that the over-all rate of nitrogen removal is independent from diffusion.

e) Desorption reaction which proceeds on gas/melt interface i. e., on bubble surface is ended due to thermodynamic equilibrium even before bubbles reach melt surface. In other words the partial pressure of nitrogen in bubbles leaving the melt surface is in equilibrium with partial pressure of nitrogen dissolved in melt.

f) Nitrogen removal is a reaction of the second order and proceeds according to reaction (5). That means that nitrogen removal rate is limited by the rate of nitrogen desorption proceeding on bubble surface.

COMPUTERIZED SIMULATION

Model tests

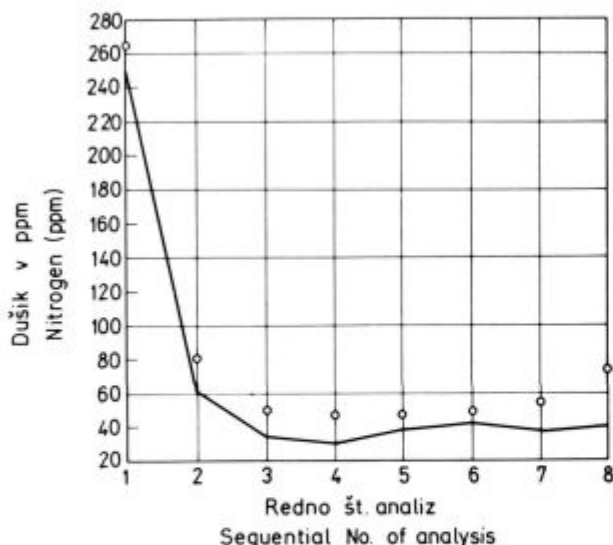
The model makes it possible to carry out so-called model tests which are of great value specially for development of new and improvement of existing technological processes. A computer program developed for IBM PC, XT and AT computers enables computerized simulation of vacuum removal of nitrogen in a 65 ton VOD unit. The comparison of predicted and actual nitrogen content of 17 % Cr steel in the course of processing Heat Nr. 110944 is given in fig. 1. The influence of vacuum, temperature and composition of melt on nitrogen removal was also determined by model testing.

Influence of vacuum

It has been determined that the intensity of vacuum and duration of vacuum treatment is of key importance for successful removal of nitrogen during VOD processing. Model tests have shown that under industrial conditions 17 % Cr ferritic steel with lower than 150 ppm of C+N can be produced in a common VOD unit. At chromium content above 24 % Cr the use of (VIM) vacuum induction melting, (VAR) vacuum argon remelting and (EB) electron beam process is more promising.

Influence of temperature

As regards the influence of temperature on nitrogen content of molten stainless steel it is quite the opposite to that of common steel. The higher the temperature the lower is the nitrogen content i. e. the nitrogen solubility.



Slika 1

Primerjava rezultatov matematičnega modela in dejanskih vsebnosti dušika med potekom izdelave jekla s 17 % Cr (Št. 110944)

Fig. 1

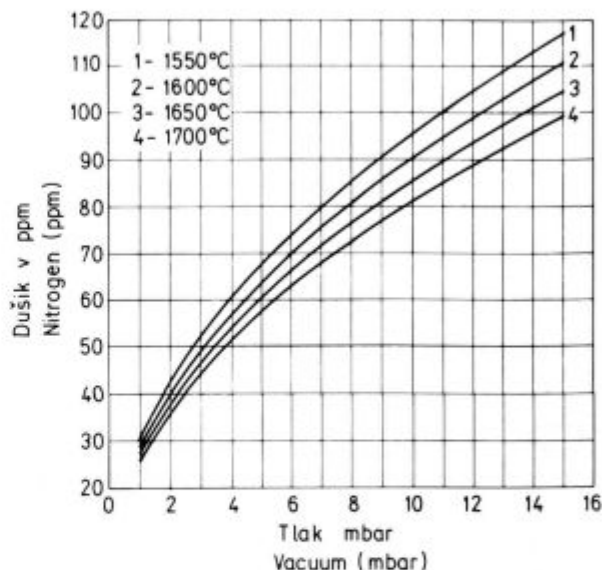
Comparison of predicted and actual nitrogen content of 17 % Cr steel in the course of processing Heat Nr. 110944.

Vpliv temperature

Vpliv temperature na vsebnost dušika v nerjavnih talinah je povsem nasproten kot pri ostalih jeklih. Čim višja je temperatura taline, toliko nižja je namreč topnost dušika. To kvalitativno spoznanje pa nam seveda ne zadošča. Modelni poskusi so pokazali, da je vpliv temperature med razduščenjem oz. ob koncu razduščenja nepomemben. Po drugi strani smo ugotovili (19, 20), da je temperatura precej vpliven dejavnik na vsebnost dušika pri normalnem tlaku in visoki vsebnosti ogljika, tj. ob začetku VOD obdelave. V dobro predpripravo taline sodi torej skrb za razmeroma visoko temperaturo in visoko vsebnost ogljika v talini ob prebodu iz elektroobložne peči oz. v VOD ponovci neposredno pred začetkom vakuumiranja. Enkratna ali dvakratna prekinitve pihanja kisika, ki ji sledi faza razduščenja ob intenzivnem vakuumiranju, je seveda povezana s podaljšanjem časa VOD obdelave, torej tudi z izgubo toplote in ustreznim padcem temperature. Višjo začetno temperaturo taline potrebujemo torej ne le zato, ker je začetna vsebnost dušika v tem primeru manjša, temveč tudi za kritje omenjenih povečanih toplotnih izgub. Vpliv vakuumiranja na talino, ki ima 16 % Cr, vidimo na **sliki 2**.

Vpliv kisika in žvepla

Kisik in žvepla, raztopljeni v staljenem železu oz. jeklu, sta znana kot površinsko aktivna elementa. To pomeni, da je površinska koncentracija teh elementov večja od povprečne, ki jo sicer merimo s kemično analizo vzorcev. Desorpcija dušika je tipična površinska reakcija, kar seveda velja nasploh za desorpcijo. To sicer še ne pomeni, da je omejevalni faktor, tim. »ozko grlo« reakcije razduščenja, nujno desorpcija. Možno je seveda, da je hitrost razduščenja omejena s koeficientom prenosa mase, tj. z difuzijo atomov dušika iz taline k najbližji površini. Najbližja površina je lahko medfazna površina talina/žlindra, talina/trdna snov ali talina/plinska faza. Nesporno je najbolj ugodna zadnja možnost, ker je desorpcija v tem primeru močno olajšana. Zaradi prisot-



Slika 2

Vpliv vakuumiranja in temperature na dosegljivo vsebnost dušika pri 16 % Cr in 0.01 % C.

Fig. 2

Influence of vacuum and temperature on nitrogen content of 16 % Cr and 0.01 % C steel.

The tests have also shown that temperature influence during and at the end of vacuum oxygen decarburization can be neglected. On the other side a strong influence of temperature was found (19, 20) on the nitrogen content of molten stainless steel in VOD ladle before vacuum treatment i. e., at atmospheric pressure and a high carbon content of melt. Care for high enough temperature and carbon content of melt must be taken at tapping EAF or at the start of VOD treatment. One or two stop of oxygen blowing followed by intense evacuating is of course associated with heat losses. The influence of vacuum and temperature on nitrogen content of 16 % Cr steel is seen in **fig. 2**.

Influence of oxygen and sulphur

Oxygen and sulphur dissolved in iron based melt are surface active elements. Their surface concentration is therefore higher than the average determined by chemical analysis. Desorption of nitrogen is a typical surface reaction. It does not mean that the limiting step of nitrogen removal must be the desorption itself. Nitrogen removal can be limited by diffusion rate also of nitrogen dissolved atoms to the nearest free surface which can be melt/slag, melt/solid or melt/gas interface. The last one is the most favorable because of low partial pressure of nitrogen in CO or/and argon bubbles. However, due to the presence of surface active elements bubble surface is at least partly contaminated and therefore passivated. Moreover, oxygen and sulphur atoms can even form a compact monoatomic adsorbed layer which prevents nitrogen from reaching the surface. In this case the desorption can be completely stopped in despite of favorable thermodynamic conditions (deep vacuum, high activity of nitrogen in melt, low partial pressure of nitrogen in gaseous phase, high temperature) and kinetics conditions (good mixing, high argon consumption). Reference literature has practically omitted to discuss the influence of surface active elements except for

nosti površinsko aktivnih elementov pa je površina vsaj delno pasivizirana. Na površini prisotni in občutno koncentrirani atomi kisika in žvepla ustvarijo lahko kompaktno monoatomno plast, s tem preprečijo dostop atomom dušika na površino in je tako desorpcija lahko prekinjena, kljub drugače ugodnim termodinamičnim (nizek tlak, velika aktivnost dušika v talini, visoka temperatura, nizek parcialni tlak dušika v plinski fazi) in kinetičnim pogojem (dobro mešanje, velika poraba argona). V literaturi vpliv kisika in žvepla praktično sploh ni obdelan. Omenjajo le, da površinsko aktivni elementi morajo, vsaj v »nadkritičnih« koncentracijah, imeti negativen vpliv na razduščenje. Izjemi sta S. Ban-ya (3) in K. Shinme s sodelavci (4), ki ugotavljajo, da kisik in žveplo zmanjšujeta kinetično konstanto k_N desorpcije dušika.

Vpliv argona

Argon v sekundarni oz. ponovčni metalurgiji uporabljam za intenzivno mešanje taline, kar je pogoj za uspešno homogenizacijo temperature in sestave. Več argona v enoti časa pomeni boljše mešanje. Bolj se torej približamo termodinamičnemu ravnotežju, kar pomeni, da lahko dosežemo ob sicer enakih ostalih pogojih (vakuum, temperatura, čas vakuumiranja oz. razduščenja) nižjo vsebnost dušika. Razen tega pozitivnega učinka argona na hitrost doseganja ravnotežja, torej na kinetiko razduščenja, imamo še dodatni pozitivni vpliv, ki izhaja iz dejstva, da argon znižuje parcialni tlak dušika v plinskih mehurčkih in v plinski atmosferi nad talino ter s tem premika termodinamično ravnotežje reakcije (1) v desno stran, tj. v smeri desorpcije dušika. V VOD napravah je običajno poraba argona v mejah 1–2 litra/min, tono. Prve VOD naprave so imele praviloma le en t.im. argonski »kamen«, tj. ognjevaren blok s poroznostjo odprtega tipa, vzdan običajno ekscentrično v dno ponovce. Zaradi opisanih pozitivnih vplivov intenzivnega argoniziranja danes praktično vse VOD naprave uporabljajo ponovce z dvema ali celo tremi argonskimi »kamni«. Poraba argona med VOD obdelavo je zato danes večja. Iz praktičnih vzrokov je težko in neprimerno, pa tudi zaradi cene argona neekonomično uporabljati v VOD pogojih več kot 4–6 litrov Ar/min, tono.

ZAKLJUČKI

— Izdelali smo matematični model vakuumskega razduščenja talin z visoko vsebnostjo kroma v delovnih pogojih, ki ustrezajo industrijski VOD napravi (temperatura 1550–1750°C, in tlak 100 Pa — 0,1 MPa, P_{CO} 0,1 MPa — 10 Pa).

— Izdelani model smo umerili in preizkusili ter ugotovili, da omogoča uspešno simulacijo vakuumskega razduščenja v 65-tonski VOD napravi ter izvedbo tkim. modelnih poskusov.

— Analiza mehanizma vpliva kisika in žvepla v talini je privedla do utemeljene domneve, da dezoksidacija, ki jo predlagajo nekateri japonski raziskovalci (4,5) pred globokim vakuumiranjem, verjetno ne bo imela pozitivnega učinka na razduščenje, ker bi s tem zmanjšali tvorbo CO mehurčkov v fazi globokega vakuumiranja. Vsebnost žvepla v talinah, namenjenih izdelavi jekla z minimalno vsebnostjo dušika, naj bo čim nižja.

S. Ban-ya (3) and K. Shinme et al. (4), who stated that oxygen and sulphur reduce kinetics constant k_N of nitrogen desorption.

Influence of argon stirring

Argon in secondary metalurgy or ladle metallurgy has been used mainly for intense mixing of melt which is necessary condition for successful homogenization of melt temperature and composition. A higher consumption of argon means normally a better mixing and quicker approach to thermodynamic equilibrium. Beside this positive influence of argon on kinetics, argon also decreases partial pressure of nitrogen in bubbles and gaseous atmosphere above melt surface which results in the shift of thermodynamic equilibrium of (1) to the right. Argon consumption in VOD units is 1–2 l/ton, min. First VOD units were equipped with one argon block but nowadays two or three blocks are common. Therefore specific consumption of argon has increased. For practical and economic reasons the upper limit of specific argon consumption lies within 4–6 liters Ar/min, ton.

CONCLUSIONS

— Mathematical model of vacuum removal of nitrogen from high chromium melt under operation conditions (temperature 1550–1750°C, and pressure 100 Pa — 0,1 MPa, P_{CO} 0,1 MPa — 10 Pa) which correspond to industrial VOD processing has been developed.

— The model has been tested and verified as successful and able to perform model tests and simulation of vacuum nitrogen removal in a 65 ton VOD unit.

— Based on an analysis of the influence of oxygen and sulphur it can be concluded that deoxidation, recommended by (4) and (5) prior to deep vacuum degassing stage would probably be ineffective or even deleterious for nitrogen removal since it would significantly decrease the amount of CO bubbles. Sulphur content of melt aimed for the production of superferritic steel should be as low as possible.

LITERATURA/REFERENCES

1. Fujio Ishii et al., *Tetsu-to-Hagane* 68, 1982, str. 946/55.
2. Z. Morita et al., *ibid.*, No. 11, 1979.
3. S. Ban-ya et al., *Tetsu-to-Hagane*, 60, (1974).
4. K. Shimne et al., *Proceedings of 100th ISIJ Meeting*, October 1980.
5. K. Shimne et al., *Transactions of ISIJ*, No. 4, 1982.
6. K. Shimne et al., *Transactions of ISIJ*, No. 4, 1988.
7. J. F. Elliot et al., *Thermochemistry for Steelmaking*, vol. 2, Addison — Wesley, London 1963.
8. H. Wada in R. D. Pehlke, *Met. Transactions*, B, 1977.
9. Ja. N. Javojckij et al., *Vzajmedejstvije gazov s metallami*, Nauka, Moskva 1973, str. 98—104.
10. H. Schenk et al., *Arch. Eisenhuettenwes.*, 33, No. 7, 1962.
11. J. N. Surovoj et al., *Vzajmedejstvije gazov s metallami*, Nauka, Moskva 1973, str. 118—125.
12. F. Tsukamoto, *Transactions of ISIJ*, 26, 1986, s. 273/81.
13. H. Katayama et al., *Transactions of ISIJ*, 18, 1978.
14. O. Yukio et al., *Kawasaki Steel*, 12, 1980, str. 561/70.
15. S. Iwaoka et al., *Proceedings of Stainless Steel, London 1977*, str. 1939—1256.
16. K. E. Pinnow, *ibid.*, str. 231/45.
17. C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, Cambridge 1952.
18. B. I. Leonovič et al., *Metalli*, No. 4, 1980.
19. N. Smajić, *Superferitna nerjavna jekla*, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, N 86-007, 1986.
20. N. Smajić, *Superferitna nerjavna jekla II del.*, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, N 86-007, 1986.
21. H. Katayama et al., *Transactions of ISIJ*, 18, 1978, str. 761—767.
22. K. Mori, *Transactions of ISIJ*, 28, 1988, 246—261.
23. A. Boljšov, *Metalli št. 1*, 1982.
24. Lewis in Mc Lean, *Canadian Metallurgical Quarterly*, št. 3, 1979.