



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

256352

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 21 C 5/28

(22) Přihlášeno 19 04 73
(21) PV 2838-73
(32) (31)(33) Právo přednosti od 20 04 72
(245733) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 02 89

(72) Autor vynálezu

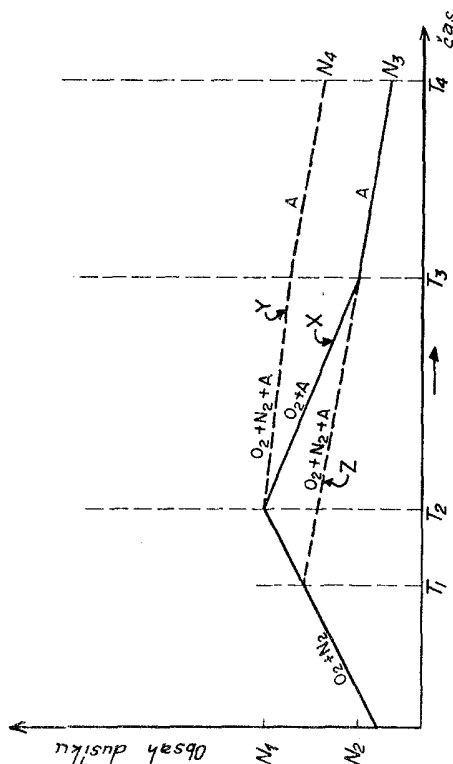
SACCOMANO JOSEPH MICHAEL, ELLIS JOHN DOUGLAS Jr., FT. WAYNE, INDIANA,
CHOULET RICHARD JAY, PHOENIX, ARIZONA, DEATH FRANK STUART, CARMEL,
NEW YORK (Sp.st.a.)

(73) Majitel patentu

JOSLYN MFG. and SUPPLY CO., CHICAGO, ILLINOIS, UNION CARBIDE CORPORATION,
NEW YORK (Sp.st.a.)

(54) Způsob rafinace tavenin železných kovů

Způsob rafinace tavenin železných kovů a slitin, při němž obsah dusíku v rafinovaném roztaveném kovu může být nastaven na jakoukoliv požadovanou úroveň až do 90 % úrovně, při níž je dusík při tlaku okolí v rovnováze s dusíkem rozpuštěným v kovu, zahrnující oduhličení taveniny dmýcháním směsi kyslíku a jednoatomového plynu pod hladinou taveniny, při kterém se v první fázi oduhličení, během nadmychávání prvních objemově 50 až 70 % z celkového množství kyslíku potřebného pro oduhličení, dmýchá do taveniny kyslík ve směsi s dusíkem, načež se v následující fázi oduhličení pokračuje ve dmýchání kyslíku ve směsi s dusíkem a/nebo s jednoatomovým plynem, zejména argonem až do ukončení oduhličení, kdy poměr dmýchaných objemů kyslíku k dusíku a/nebo jednoatomovému plynu je menší než poměr objemů kyslíku k dusíku, dmýchaných během první fáze oduhličování, načež se po ukončení oduhličování zavádí pod hladinu taveniny samotný jednoatomový plyn, zejména argon.



Vynález se týká rafinačního procesu, v jehož průběhu je roztavený kov dekarburizován pomocí podpovrchového zavádění kyslíku a jednoatomového plynu

Způsob rafinace taveného kovu zaváděním kyslíku a argonu nebo ekvivalentního jednoatomového plynu pod povrch taveniny byl vynalezen ke snížení obsahu uhlíku a je chráněn americkým patentem USA pat č. 3 252 790 a zlepšený způsob týkající se řízeného foukání je chráněn americkým patentem USA pat č. 3 046 107.

Takové známé způsoby dekarburizace směsí argonu a kyslíku jsou duplexní pochody používané zejména k rafinaci nerezavějících ocelí bez podstatné ztráty chromu. Po natavení šrotu a příslušných legur v peci se roztavený kov zbaví strusky a převede se do rafinační nádoby, ve které je dekarburizován podpovrchovým foukáním směsí argonu a kyslíku. Pak je roztavený kov redukován, dokončen a odpíchnut do lící pánve.

Pojem "redukce" ve zde používaném smyslu znamená zpětné získávání kovových materiálů ze strusky, jako například chromu a manganu, které se okysličily v průběhu dekarburizační operace, přidáním méně hodnotného materiálu, jako je křemík nebo hliník, které mají větší afinitu ke kyslíku než žádané materiály, čímž dojde k převedení redukováného chromu nebo manganu v kovové formě zpět do taveniny. Redukce se však nemusí provádět výhradně pevnými materiály. Jelikož se rozpuštěný vodík účinně odstraňuje z taveniny inertním plynem, je možné redukovat oxidované kovové materiály ve strusce injektováním plynů uvolňujících vodík, jako jsou vodík, amoniak NH_3 nebo uhlovodíkový plyn, jako je například metan, propan nebo přírodní plyn.

Pojem "dokončování" ve zde používaném smyslu znamená jednu nebo všechny běžné operace po redukcí, jimiž se roztavený kov připravuje k odpichu a lití, to je zbavení strusky, desulfurizace, konečná úprava složení, úprava teploty a desoxidace.

Vhodná rafinační nádoba, která se může pootáčet do vodorovné polohy, k sázení, k udržování lázně na teplotě, k odebrání vzorku a k odpichu je chráněna francouzským patentem číslo 2 056 845. V průběhu rafinace se nádoba pootočí do svislé polohy a směs argonu a kyslíku o různém vzájemném poměru se vhání dmyšními trubicemi umístěnými na dně nebo na boku nádoby.

V důsledku toho mají výrobci ocelí malou možnost řídit konečný obsah dusíku v oceli, která se vyrábí, jelikož obsah dusíku v oceli je zpravidla charakteristický pro ten který způsob výroby oceli. V uhlíkových ocelích například je zbytkový obsah dusíku u ocelí vyráběných Martinským způsobem nejnižší, a jeho obsah postupně vzrůstal při výrobě v bážických kyslíkových pecích, v elektrických pecích a při výrobě způsobem Bessemerovým. Vysoký obsah zbytkového dusíku v Bessemerových ocelích bránil skutečně použití tohoto materiálu pro některé hlavní účely a nakonec přispěl ke skutečnému upuštění od tohoto procesu v USA a k silnému omezení jeho použití v ostatních částech světa.

Pokud jde o výrobu nerezavějící oceli, vyrábí se většina světové produkce v elektrických obloukových pecích. Při tomto postupu závisí množství zbytkového dusíku na řadě faktorů; nejdůležitější z těchto faktorů je rychlost tavení, typ vsázky, složení tavby, doba rafinace a způsob dokončování. Jelikož tyto faktory jsou všeobecně dány takovými úvahami, jako jsou ekonomická hlediska, dostupnost surovin, složení slitiny a obsah ostatních zbytkových prvků, jako je kyslík a síra, měli výrobci ocelí jen málo praktických možností řídit obsah zbytkového dusíku. Je ovšem možné zvýšit konečný obsah dusíku v tavbě přidáním elektrolytických slitin manganu nebo ferroslitin obsahujících dusík, tento postup má však četné nevýhody. Především mangan a ferroslitiny jsou drahé; kromě toho zjištění obsahu dusíku v tavbě je často spojeno s omyly. Jestliže je množství přísady legur velké, absorbuje natavení a rozpuštění přidané slitiny velké množství tepla, což vyžaduje doby prodlevy v peci k dokončení tavby. Dusík přidaný tímto způsobem je tudíž přidáván na úkor produktivity a ekonomie výroby.

Ačkoliv podle uvedeného amerického patentu číslo 3 046 107 je dusík ekvivalentní argonu

při procesu se směsí argonu a kyslíku, platí tato ekvivalence jenom pokud jde o jeho funkci při dekarburizační operaci a i tehdy pouze pro ty druhy oceli, ve kterých mohou být velká množství zbytkového dusíku tolerována. Je tomu tak proto, že náhrada argonu dusíkem se projevuje tím, že vyčištěná tavba obsahuje množství dusíku, které se blíží rovnovážnému množství dusíku v atmosféře obklopující tavbu za tlaku a teploty okolí a složení tavby. Tato množství se obecně nazývá "rovnovážné množství dusíku" a lze ho vypočítat z teoretických termodynamických úvah způsobu známými pracovníkům zaškoleným v oboru: viz například Chipman a Corrigan "Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Steel" (Určování rozpustnosti dusíku v roztavené oceli), Trans. AIME. Svazek 233, červenec 1965.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob rafinace tavenin železných kovů a slitin, při němž obsah dusíku v rafinovaném roztaveném kovu může být nastaven na jakoukoliv požadovanou úroveň až do 90 % úrovně, při níž je dusík při tlaku okolí v rovnováze s dusíkem rozpuštěným v kovu, zahrnující oduhličení taveniny dmýcháním směsi kyslíku a jednoatomového plynu pod hladinu taveniny, podle vynálezu, jehož podstatou je, že v první fázi oduhličení, během nadmýchávání prvních objemově 50 až 70 % z celkového množství kyslíku potřebného pro oduhličení, se dmýchá do taveniny kyslík ve směsi s dusíkem, načež se v následující fázi oduhličení pokračuje ve dmýchání kyslíku ve směsi s dusíkem a/nebo s jednoatomovým plynem, zejména argonem až do ukončení oduhličování, kdy poměr dmýchaných objemů kyslíku k dusíku a/nebo jednoatomovému plynu je menší než poměr objemů kyslíku k dusíku, dmýchaných během první fáze oduhličování, načež se po ukončení oduhličování zavádí pod hladinu taveniny samotný jednoatomový plyn, zejména argon.

Předností způsobu podle vynálezu je snadná a ekonomická proveditelnost, jelikož se v průběhu dekarburizace nahraňuje jeden nebo několik zvolených podílů argonu levnějším dusíkem, aniž se zvýší obsah dusíku v kovu.

Jednoatomový plyn použitý pro dokončení dekarburizačního pochodu se může opatřit buď náhradou části dusíku obsaženého v plynné směsi použité v průběhu počáteční periody dekarburizace, nebo přidáním do takové směsi plynů.

Způsob podle vynálezu se může vhodně použít pro různé železné kovy a slitiny zahrnující železo s nízkým obsahem uhlíku, uhlíkatou ocel, nerezavějící ocel, železné slitiny obsahující 3 až 40 % hmot. chromu a slitiny na bázi niklu. Slitiny mohou obsahovat wolfram, vanad, zirkon, měď, hliník, křemík, síru, titan, mangan, molybden a jiné běžně užívané legovací složky. Rafinace se může provádět buď v jednotlivých šaržích, nebo kontinuálně.

Jediný obrázek na přiloženém výkresu je grafické znázornění změny obsahu dusíku v tavenině v průběhu rafinace způsobem podle tohoto vynálezu, při které se v průběhu první dekarburizační periody zavádí směs kyslíku a dusíku, ve druhé periodě je dusík ve směsi nahrazen argonem /křivka $\underline{X}$ /, nebo se do směsi přidává /křivka $\underline{Y}$ / a dekarburizovaná tavenina se pak upravuje samotným argonem.

Z tohoto obrázku je zřejmé, že v průběhu první dekarburizační periody, za použití směsi kyslíku a dusíku, obsah dusíku v tavenině vzrůstá těsně k rovnovážnému obsahu $\underline{N}_1$ za zvláštních podmínek teploty a složení taveniny a okolního tlaku plynného dusíku v rafinační nádobě. V průběhu druhé periody dekarburizace náhrada dusíku argonem /křivka $\underline{X}$ / způsobuje rychlý pokles obsahu dusíku v tavenině. Druhá perioda pokračuje tak dlouho, dokud se nedosáhne žádaného obsahu uhlíku a specifikovaného obsahu dusíku $\underline{N}_2$, v závislosti na konečném obsahu $\underline{N}_3$ žádaném při odpichu. Jelikož pokračující zavádění argonu v průběhu redukce a dokončovacích operací způsobuje přídavné i když poměrně malé snížení obsahu dusíku, je zřejmé, že bod $\underline{N}_1$, při kterém se přepíná dusík na argon, závisí na množství argonu zaváděného jak ve druhé periodě dekarburizace tak na konečném obsahu dusíku $\underline{N}_3$, který má být v odpichovaném kovu.

Křivka $\underline{Y}$ zachycuje průběh obsahu dusíku v tavenině, který se nastaví, jestliže se v odpichnuté tavbě žádá vyšší obsah dusíku $\underline{N}_4$ a jestliže se v průběhu druhé periody dekarburizace

používá tříísložkové směsi plynů obsahující argon - kyslík - dusík. Křivka Z znázorňuje průběh obsahu dusíku, jestliže je záměrem stejný obsah dusíku N_2 v tavenině za použití tříísložkové směsi plynu dusík - kyslík - argon ve druhé dekarburizační periodě. V tomto případě se první perioda ukončuje dříve v době T_1 , dříve tedy než doba T_2 z předešlého příkladu, jelikož rychlost, kterou klesá obsah dusíku v tavenině, je pomalejší v případě, kdy je v zaváděné směsi obsažen dusík, než když zaváděná plynná směs dusík neobsahuje, jak je znázorněno křivkou X .

V provozní praxi dekarburizace nerezavějící oceli směsí argonu a kyslíku bylo pozorováno v případech, kdy argon byl jediným plynem používaným spolu s kyslíkem, že konečný obsah dusíku získaný v tavenině po dekarburizaci, redukci a dokončení byl o 30 až 50 % nižší, než jakého se dosáhne normálně při běžném postupu v obloukové peci. Na druhé straně, jak již bylo uvedeno, byl konstatován významně odlišný problém v případě, kdy bylo použito dusíku jakožto jediného přídavného plynu ke kyslíku v průběhu rafinační operace. V tomto druhém případě, se na konci rafinačního stupně obsah rozpuštěného dusíku blížil rovnovážné hodnotě. Jakkoliv to není překvapením vzhledem k teoretickým úvahám, ukazovaly dřívější praktické zkušenosti, že těsného přiblížení k teoreticky vypočítané rovnovážné hodnotě se v praxi nikdy nedosáhlo; viz Ward, "The Physical Chemistry of Iron and Steelmaking" /Fyzikální chemie železářství a ocelářství/ 1952, str. 182 až 183. Kromě toho v Bessemerově postupu, kde se do taveniny zavádí vzduch /obsahující přibližně 79 % dusíku/ je pozorovaný obsah dusíku v dekarburizované oceli normálně 0,01 až 0,02 %, zatímco rovnovážné množství je asi 0,04 %. Je tedy naměřený konečný obsah dusíku v takových taveninách typicky 25 až 50 % hodnoty, určené teoretickými podmínkami rovnováhy. Myšlenka, že za oxidačních podmínek nedochází v tavenině k přijímání dusíku, jako například že nedochází k přijímání dusíku v průběhu dekarburizace, je zahrnuta také v americkém patentovém spise č. 2 537 103.

Na rozdíl od dosavadního stavu techniky bylo zjištěno, že při provádění dekarburizace argonem a kyslíkem s dusíkem jakožto inertním plynem, zůstává mnohem větší obsah dusíku v dekarburizované tavenině, než se předpokládalo. Například při použití dusíku a kyslíku při rafinaci 17 tun tavby A. I. S. I. typu nerezavějící oceli 304/o hmotnostním složení 18 až 20 % chromu, 8 až 10 % niklu, maximálně 1,0 % křemíku, maximálně 2,0 % manganu a maximálně 0,08 % uhlíku/ je skutečný obsah dusíku 0,136 %, zatímco rovnovážné množství je asi 0,145 %. Tavenina dosahuje tudíž téměř 94 % rovnovážného množství. Dusík, zaváděný v průběhu redukce, desulfurace a dokončovacích operací zvýšil obsah na 0,207 % ve srovnání s vypočítanou rovnovážnou hodnotou 0,247 %, to je na asi 80 % rovnovážné hodnoty.

V průběhu dokončovacích operací, jestliže se složení tavby upraví tak, aby splnilo konečný předpis, se může dusík přidávat jednoduše zaváděním plynného dusíku do taveniny po dobu závisející na požadovaném konečném obsahu. Tento proces se může označit jakožto "legování" dusíkem. Nebylo možno očekávat, že množství přijatého dusíku je vysoce reprodukovatelné a pro důvody, které již byly uvedeny, neočekávaně vysoké. Při použití této techniky je možné získat zbytkový obsah dusíku v tavenině až do asi 50 % rovnovážné hodnoty za tlaku dusíku 0,1 MPa rychlým a ekonomickým způsobem. Může se dosáhnout obsahu nad 50 % rovnovážného obsahu: avšak množství dusíku začíná klesat a způsob se stává méně účinným. V tabulce 1 jsou výsledky pěti zkoušek, při kterých se zvýšil obsah dusíku v nerezavějící oceli pouhým 20 až 69 vteřinovým zaváděním dusíku.

T a b u l k a 1

Typ oceli	Počáteční obsah dusíku /% hmot/	Konečný	$m^3 \cdot h^{-1}$ dusíku	Čas /s/
316 ⁺	0,021	0,032	340	20
316	0,019	0,041	340	45
304 ⁺⁺	0,044	0,061	283	34
304L ⁺⁺⁺	0,043	0,066	283	52
304L	0,028	0,059	283	69

složení uvedeno v % hmotnosti

⁺ 16 až 18 % chromu, 10 až 14 % niklu, maximálně 2,0 % manganu, maximálně 1,0 % křemíku, maximálně 0,10 % uhlíku

⁺⁺ 18 až 20 % chromu, 8 až 10 % niklu, maximálně 2,0 % manganu, maximálně 1,0 % křemíku a maximálně 0,08 % uhlíku

⁺⁺⁺ 18 až 20 % chromu, 8 až 10 % niklu, maximálně 2,0 % manganu, maximálně 1,0 % křemíku a maximálně 0,03 % uhlíku.

V mnoha dřívějších studiích kineticky absorpce a desorpce dusíku bylo zjištěno, že odplynění za použití buď vakua, nebo argonu je velmi neúčinné se zřetelem na odstranění dusíku. Je uvedeno například v práci Pehlke a Elliot "Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys - II Kinetics" /Rozpustnost dusíku v tekutých slitinách železa - Kinetika/, Trans. of Met. Soc. AIME /1963/, že je tomu tak zvláště tehdy, jestliže jsou přítomny povrchově aktivní prvky, jako je kyslík nebo síra. V důsledku toho se očekávalo, že za oxidačních podmínek, jaké jsou například v průběhu dekarburizace argonem a kyslíkem, bude obtížné odstranit podstatnější množství rozpuštěného dusíku z taveniny. Bylo však neočekávaně zjištěno, že i za oxidačních podmínek dekarburizačního postupu je možné odstranit podstatné množství dusíku. Následkem toho je možno nahradit dusíkem argon alespoň v počáteční fázi dekarburizační periody, i když se taveninou absorbuje závažné množství dusíku.

Množství dusíku, kterým se může nahradit argon, je ve vztahu k jeho konečnému množství v tavenině při odpichu. Například pro nerezavějící ocel 304, ve které má být konečné množství dusíku menší než 0,05 %, se může použít dusíku v průběhu dekarburizace až přibližně do 60 % množství kyslíku vypočítaného pro vhánění k dekarburizaci. Obecně je bod, ve kterém je dusík nahrazen argonem mezi 50 až 70 % vypočteného množství kyslíku potřebného při zavádění při dekarburizaci. Toto množství kyslíku se vypočte normálním stechiometrickým způsobem, přičemž se bere v úvahu kyslík potřebný k oxidaci nejen uhlíku, aby byl odstraněn v podobě kysličníku uhelnatého, ale také k oxidaci křemíku a jiných kovových prvků v tavenině, které obvykle přecházejí do strusky ve formě kysličníků. V takovém vypočteném bodě se použije argonu k náhradě dusíku pro účely další dekarburizace, jakož také pro snížení obsahu rozpuštěného dusíku v tavenině na požadovanou hodnotu.

Dva následující příklady objasňují dva výhodné příklady provedení způsobu podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

Tento příklad objasňuje způsob provedení postupu podle vynálezu, při kterém se používá dusík jakožto jediného plynu přidávaného ke kyslíku v průběhu první periody dekarburizačního postupu, načež následuje druhá perioda, ve které se používá argonu k náhradě za dusík. Tavenina nerezavějící oceli obsahuje před dekarburizací v % hmotnosti 0,78 % uhlíku, 0,51 % manganu, 0,41 % křemíku, 18,25 % chromu a 8,05 % niklu. Velikost tavby je 17 tun. V tabulce jsou zachyceny změny teploty, obsahu uhlíku, množství plynu a obsahu dusíku na začátku, v průběhu první a druhé periody dekarburizace a po redukci.

T a b u l k a 2

	Teplota °C	Čas /min/	O ₂		Ar /m ³ .h ⁻¹ /	N ₂ N ₂ % hmot
Začátek	1 477	0	0,78	-	-	- 0,042
Dekarburizace						
1. perioda	1 638	25	0,31	453	-	226 0,075
Dekarburizace						
2. perioda	1 620	15	0,06	198	396	- 0,048
Redukce	1 549	4	0,07	-	283	- 0,041

Z tabulky 2 je zřejmé, že obsah dusíku vzrůstá v průběhu první dekarburizační periody z 0,042 % na 0,075 % jakožto výsledek zavádění dvou až jednoho objemu kyslíku k dusíku. Avšak v průběhu druhého dekarburizačního stupně klesá obsah dusíku na 0,048 % jakožto výsledek zavádění jednoho až dvou objemů kyslíku k argonu. Pokračující zavádění samotného argonu v průběhu redukce snižuje obsah dusíku na 0,041 %.

P ř í k l a d 2

Tento příklad objasňuje jiný způsob provedení postupu podle tohoto vynálezu, při kterém se používá dusíku spolu s kyslíkem v průběhu první periody dekarburizačního postupu, načež následuje druhá perioda, při které se používá argonu jakožto náhrady dusíku. Tavenina nerezavějící oceli před dekarburizací má následující složení: 0,35 % uhlíku, 0,34 % manganu, 0,36 % křemíku, 16,22 % chromu a 0,14 % niklu, v % hmot. Velikost tavby je 17 tun. V tabulce 3 jsou zachyceny změny teploty, obsahu uhlíku, množství plynu a obsah dusíku na začátku, v průběhu první a druhé periody dekarburizace a po redukci.

T a b u l k a 3

	Teplota °C	Čas /min/	O ₂		Ar /m ³ .h ⁻¹ /	N ₂ N ₂ % hmot.
Začátek	1 538	0	1,35	-	-	- 0,036
Dekarburizace						
1. perioda	1 693	40	0,21 ⁺	452	-	226 0,068 ⁺
Dekarburizace						
2. perioda	1 693	8	0,05	198	396	- 0,075
Redukce	1 621	4	0,05	283	283	- 0,056

⁺ Vzorky odebrané 35 minut po dekarburizaci

Z tabulky 3 je zřejmé, že vysoký obsah dusíku 0,075 % způsobený použitím dusíku v průběhu první periody dekarburizace se sníží na 0,056 % zaváděním argonu. Obsah 0,036 % dusíku, uvedený v tabulce, není skutečnou výchozí hodnotou, avšak spíše typickou hodnotou pro složení uvažované tavby /výchozí hodnota nebyla odebrána/. Poznámává se, že se kyslík zaváděl i při redukci. Nebylo to z důvodu dekarburizace, avšak spíše k předejití nadměrnému poklesu teploty tavby.

V uvedených příkladech se poměr kyslík:argon ve druhé periodě dekarburizace udržuje na nižší hodnotě než poměr kyslík:dusík v první periodě dekarburizace, takže dochází k minimalizaci oxidace chromu při oxidaci uhlíku. Za stejného důvodu při použití dusíku jako přídavného plynu k argonu v průběhu druhé periody se udržuje poměr kyslíku k argonu a dusíku dohromady s výhodou na nižší hodnotě než je poměr kyslík:dusík při první dekarburizační periodě.

Uvedené příklady popisují oddělené individuální způsoby provedení pochodu podle vynálezu; pracovníkům zaškoleným v oboru je zřejmé, že způsob, chráněný tímto vynálezem, je možno různě obměňovat k dosažení maximálních výhod se zřetelem na ekonomiku plynu, reprodukovatelnost a řízení obsahu dusíku v konečném produktu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob rafinace tavenin železných kovů a slitin, při němž obsah dusíku v rafinovaném roztaveném kovu může být nastaven na jakoukoliv požadovanou úroveň až do 90 % úrovně, při níž je dusík při tlaku okolí v rovnováze s dusíkem rozpuštěným v kovu, zahrnující oduhličení taveniny dmýcháním směsi kyslíku a jednoatomového plynu pod hladinu taveniny, vyznačený tím, že v první fázi oduhličení, během nadmýchávání prvních objemově 50 až 79 % z celkového množství kyslíku potřebného pro oduhličení, se dmýchá do taveniny kyslík ve směsi s dusíkem, načež se v následující fázi oduhličení pokračuje ve dmýchání kyslíku ve směsi s dusíkem a/nebo s jednoatomovým plynem, zejména argonem až do ukončení oduhličování, kdy poměr dmýchaných objemů kyslíku k dusíku a/nebo jednoatomovému plynu je menší než poměr objemů kyslíku k dusíku, dmýchaných během první fáze oduhličování, načež se po ukončeném oduhličování zavádí pod hladinu taveniny samotný jednoatomový plyn, zejména argon.

1 výkres

