

Sebastian SOBULA , Krystian JABROCKI¹

EFEKTY WYTAPIANIA STALIWA TYPU 19Cr-10Ni-2Mo W PRÓŻNI

1. WPROWADZENIE

Czystość staliwa ma podstawowe znaczenie w kształtowaniu własności użytkowych jak i technologicznych odlewów. Obserwuje się to szczególnie silnie w przypadku stali niestopowych, gdzie zmniejszenie zawartości siarki, fosforu, tlenu i azotu poprawia właściwości plastyczne i pozwala na pracę odlewów w warunkach zarezerwowanych dla stali niskostopowych. Ogólnie można powiedzieć, że ograniczenie zawartości tych pierwiastków poprawia udarność w temperaturach poniżej 0°C, polepsza spawalność a także zmniejsza skłonność do pęknięć na gorąco w czasie obróbki cieplnej odlewów lub spawania.

W staliwach wysokostopowych, przeznaczonych do pracy w środowiskach kwaśnych i alkalicznych (18Cr-9Ni, 18Cr-10Ni-2Mo), własności mechaniczne nie odgrywają tak dużej roli jak w przypadku stali konstrukcyjnych. W tych zastosowaniach główny nacisk kładzie się na podwyższenie własności antykorozyjnych. Dlatego oprócz zawartości siarki, fosforu i tlenu ogranicza się również zawartość węgla. Chrom bowiem tworzy węgliki i poprzez to osnowa w pobliżu węglika jest zubożona w ten pierwiastek, co silnie zwiększa korozję międzykrystaliczną i wżerową.

Siarka, podobnie jak fosfor jest jednym z najbardziej szkodliwych pierwiastków w stalach i staliwach. Według [1] siarka tworząc niskotopliwą eutektykę np. Fe-FeS o temperaturze krzepnięcia 988°C, lub w obecności tlenu (układ Fe-S-O) eutektykę o temperaturze krzepnięcia 1320°C [2], wpływa istotnie na skłonność staliwa do pęknięć na gorąco. Powstają one nie tylko w czasie stygnięcia odlewów w formach, ale także po naprawach metodą spawania. Podczas spawania stali obserwuje się także ujemny wpływ zawartości siarki na lejność spoiny, pomimo że S i O zmniejszają napięcie powierzchniowe (γ) wraz ze wzrostem stężenia [3, 4]. I tak na przykład, dla stali 304 lub 316, zawierającej powyżej 50 ppm S współczynnik dy/dT , który opisuje zmianę napięcia powierzchniowego od temperatury, zmienia znak z ujemnego na dodatni. Według Shanping'a i in. [5] wpływa to istotnie na zmniejszenie lejności spoiny i pogarsza warunki spawania.

Siarka obok węgla wywiera także duży wpływ na zmniejszenie odporności na korozję wżerową. Znany i częściowo udowodniony jest wpływ siarczków na ten typ korozji [7], w wyniku rozpuszczania się siarczków w środowisku korozyjnym, zubażania w chrom obszarów w pobliżu siarczków i naprężeń mechanicznych powodujących uszkodzenie warstwy pasywnej powstałej w pobliżu wtrąceń. Siarczki, które na ogół występują

¹ Dr inż. Sebastian SOBULA,

- Katedra Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych , Wydział Odlewnictwa AGH

Mgr inż. Krystian Jabrocki,

- Dyplomant

w skupiskach łącznie z tlenkami, wydatnie pogarszają odporność na korozję. Według Sudesh'a [7] w stali 304 o zawartości siarki około 0,08% potencjał korozji wżerowej wynosi około 100mV dla stężenia 0,1M jonów chlorkowych i jest 2 krotnie niższy niż dla tej samej stali o zawartości siarki poniżej 0,03% (ok. 220mV). Podobnie dla stali 316L (0,03%S) i 316LVM (0,008%S) wytapianej w próżni, dla 0,4M stężenia jonów chlorkowych potencjał korozji wżerowej wynosi odpowiednio 230mV i ponad 800mV. Tak więc, im niższe stężenie siarki w stali, tym wyższy potencjał korozji wżerowej, a tym samym lepsza odporność na korozję wżerową.

Dzięki zastosowaniu pozapiecowej obróbki próżniowej ciekłej stali, lub wytapiania w piecach próżniowych, możliwa jest znaczna poprawa czystości stali kwasoodpornych. Podstawowe efekty tej technologii to:

- możliwość odwęglania stali wysokostopowych nawet poniżej 0,01%C,
- usunięcie siarki (poniżej 0,01%),
- głębokie odtlenienie (do 10 ppm),
- usunięcie wodoru (poniżej 1ppm),
- usunięcie azotu (poniżej 20 ppm)

Należy tu podkreślić, że usuwanie azotu w próżni jest mniej efektywne niż usuwanie wodoru. Według Turkdogan'a [8] przy zastosowaniu takich samych parametrów próżni, osiągnięte stężenie azotu jest w przybliżeniu 10 razy większe niż stężenie wodoru. Jednakże azot w pewnych gatunkach stali kwasoodpornych jest składnikiem pożądanym, stabilizującym austenit i zastępującym pewną zawartość niklu. We współczesnych gatunkach stali kwasoodpornych, szczególnie typu ferrytyczno – austenitycznego, wprowadza się nawet do 3000 ppm azotu. Dlatego, po zakończeniu obróbki próżniowej, stosuje się przedmuchiwanie tych stali czystym azotem, w celu uzupełnienia do żądanej zawartości [9]. Istotnym problemem w praktyce odlewnictwa staliwa jest utrzymanie tak dużego stężenia azotu bez powstawania pęcherzy gazowych w odlewach. Pomimo wysokiej rozpuszczalności azotu w staliwach 18Cr-9Ni wynoszącej do 1000 ppm zdarza się, że wady tego typu powstają poniżej tego stężenia [10].

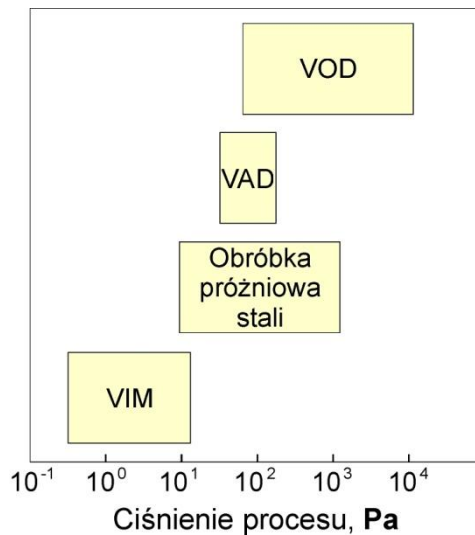
2. PRÓŻNIOWE WYTAPIANIE STALI

Podstawowe procesy próżniowe, mające praktyczne zastosowanie w odlewnictwie staliwa to:

- indukcyjne topienie w próżni – VIM,
- próżniowe odwęglanie tlenem – VOD,
- próżniowe odgazowanie z zastosowaniem nagrzewania łukiem elektrycznym – VAD.

Na rys. 1 przedstawiono zakresy stosowanych ciśnień w tych metodach. W czasie wytapiania próżniowego stali mają miejsce następujące procesy [11]:

- redukcja tlenków przy pomocy węgla rozpuszczonego w stali,
- przesunięcie stanu równowagi reakcji w których powstający produkt jest gazowy, w kierunku wydzielania produktu,
- odparowywanie składników o prężności par wyższej od prężności par żelaza,
- dysocjacja tlenków,
- desorpcja gazów (np. wodoru) z powierzchni kąpieli stalowej.

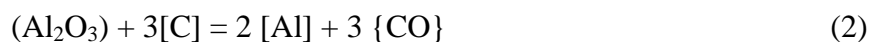


Rys. 1. Zakres ciśnień stosowany w metalurgii próżniowej stali [9]. VOD – vacuum oxygen decarburization, VAD – vacuum arc degassing, VIM – vacuum induction melting

Wśród wymienionych procesów, duże znaczenie ma redukcja tlenków węglem rozpuszczonym w ciekłej stali np.:



Ciśnienie równowagowe reakcji (1) wynosi 81,1 kPa, [12] poniżej tej wartości następuje redukcja krzemionki, tym szybciej im niższe jest ciśnienie. Dlatego też przydatność kwarcowych materiałów ogniotrwałych w procesach próżniowych jest niska. Najlepiej w warunkach wytapiania stali przy obniżonym ciśnieniu sprawdzają się materiały korundowe, lub magnezjowe, choć i te tlenki są redukowane przy pomocy węgla, np.:



dla której ciśnienie równowagowe tlenku węgla wynosi ok. 2,20 kPa w temperaturze 1600°C [9]. Innymi słowy obniżanie ciśnienia znacząco wpływa na obniżenie temperatury początku redukcji tlenku metali węglem. Najbardziej stabilnym tlenkiem w warunkach próżniowego wytapiania stali jest tlenek wapnia, dla którego ciśnienie równowagowe CO wynosi 91 Pa [9].

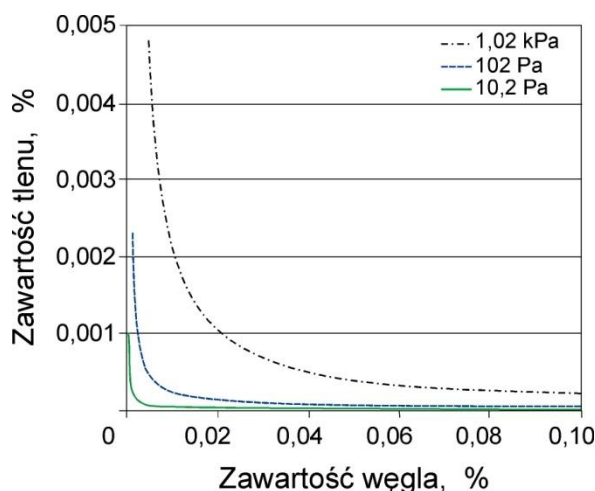
Niektóre reakcje w których powstający produkt jest gazowy, w warunkach próżni mają znacznie intensywniejszy przebieg niż w warunkach atmosferycznych. Taką reakcją jest np. odtlenianie stali węglem:



Stała równowagi tej reakcji wynosi:

$$\log K_3 = \log \frac{P_{\{\text{CO}\}}}{a_{[\text{O}]} \cdot a_{[\text{C}]}} = \frac{1168}{T} + 2,07 \quad (4)$$

Na rys. 2 przedstawiono równowagowe stężenie tlenu i węgla w temperaturze 1600°C w zależności od ciśnienia procesu, wyliczone z równania (4) przy uproszczeniu, że aktywności tlenu i węgla są równe ich stężeniu. Krzywe równowagi reakcji (3) przedstawione na rys. 2 wskazują, że obniżanie ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi tej reakcji do niższych stężeń węgla i tlenu. Należy też podkreślić, że obniżanie ciśnienia poniżej 102 Pa nie przynosi już tak efektywnego odwęglania jak początkowe obniżenie ciśnienia z 1020 Pa do 102 Pa. Między innymi z tego powodu, w stosowanych technologiach przemysłowych wytapiania próżniowego stali stosuje się próżnię rzędu 10÷1000 Pa.



Rys. 2. Równowagowe stężenie tlenu i węgla w zależności od ciśnienia p_{CO}

Usuwanie szkodliwych domieszek w procesie próżniowego wytapiania stali wiąże się z prężnością par żelaza, składników stopowych i szkodliwych domieszek. Jeśli prężność par danego składnika jest większa od prężności par żelaza, wtedy następuje odparowywanie tego składnika zgodnie z reakcją:



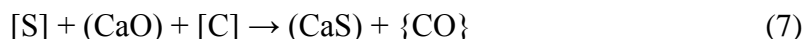
Odparować z ciekłej stali mogą takie składniki jak Bi ($i=2$), Sn ($i=2$), As ($i=2,3,4,5$), Cu, S ale parują również podstawowe składniki jak Si ($i=2,3$), Mn.

3. WARUNKI ODSIARCZANIA W PRÓŻNI

W procesach atmosferycznych odsiarczanie realizuje się poprzez stosowanie silnie zasadowego żużla i głębokiego odtlenienia ciekłej stali. Zasadowość żużla zwiększa się przy pomocy tlenku wapnia, reakcja odsiarczania ma wtedy postać:



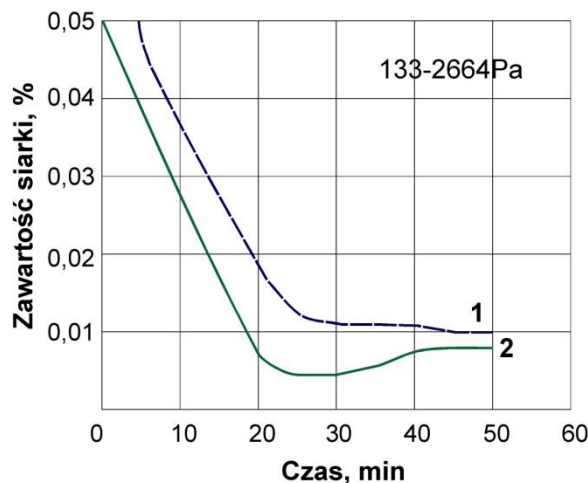
W procesach próżniowych w których możliwe jest wprowadzenie tlenku wapnia reakcja ta może przebiegać również zgodnie z reakcją [2]:



Wtedy stężenie siarki będzie się zmniejszać wraz z obniżaniem ciśnienia aż do osiągnięcia równowagi reakcji (7).

Według Word'a i Hall'a [13] wytapianie stali węglowych przy ciśnieniu $0,13 \div 2,66$ kPa w piecu indukcyjnym w obecności CaO, umożliwia intensywne usuwanie siarki już po kilku minutach. Minimalne stężenie siarki osiąga się po 20 – 30 min, w zależności od zawartości krzemu i glinu (rys. 3). Wynika z tego, że lepsze efekty odsiarczania uzyskuje się po odtlenieniu ginem niż krzemem.

W wytapianiu stali metodą indukcyjnego topienia w próżni (VIM) odsiarczanie zgodnie z reakcją (6) i (7) może być ograniczone ze względu na brak ciekłego żużla umożliwiającego reakcje siarki z wapnem. Ale odsiarczanie mimo wszystko występuje w tej metodzie. Według Blachy [9] w temperaturze 1600°C dla stopu $0,4\%\text{C}$; $0,2\%\text{Si}$; $0,2\%\text{S}$ obok siarki parują takie związki siarki jak CS_2 , CS , H_2S , SO_2 , SiS_2 . I dla przykładu, w tych warunkach prężność par siarki wynosi $0,38$ Pa a prężność par węgliku siarki $0,33$ Pa [9].



Rys. 3. Zmiana zawartości siarki w stali w procesie VIM [13].
1-0,029%C i 0,21%Si; 2 - 0,035%C, 0,015%Si i 0,035%Al

Łatwość usuwania siarki w procesach próżniowych tłumaczy się tym, że siarka jest składnikiem aktywnym powierzchniowo, tak więc już po kilku minutach od roztopienia następuje jej koncentracja w warstwach powierzchniowych ciekłej stali. Obniżenie ciśnienia nad kąpielą powoduje wtedy parowanie siarki z warstw powierzchniowych. Proces ten jest dość szybki i po kilku minutach otrzymuje się widoczny spadek stężenia siarki.

4. METODYKA BADAŃ

Do badań wybrano staliwo kwasoodporne L0H18N9M2 o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1. Wytopy prowadzono w próżniowym piecu indukcyjnym firmy Balzers o pojemności 1 kg z jednorodnego wsadu wytopionego wcześniej w piecu indukcyjnym w atmosferze powietrza.

TABELA 1. Skład chemiczny gatunków staliwa kwasoodpornego wybranego do badań

Oznaczenie	Skład chemiczny % mas.									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
AISI 316	max 0,08	max 1,00	max 2,00	max 0,045	max 0,030	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0	max 0,10	reszta
AISI 316L	max 0,03	max 1,00	max 2,00	max 0,045	max 0,030	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0	max 0,10	j.w.
LH18N10M2*	max 0,07	max 2,00	max 2,00	max 0,035	max 0,035	17,0-19,0	9,0-11,0	2,0-2,5	-	j.w.
GX6CrNiMo 1810**	max 0,07	max 1,50	max 1,50	max 0,045	max 0,030	18,0-20,0	10,0-12,0	2,0-3,0	-	j.w.

*PN-86/H-83158, **DIN 17 445

Wsad pocięto i oczyszczono z zanieczyszczeń (tlenków i resztek masy formierskiej). Masa wsadu wynosiła 0,70-0,75kg. Ciśnienie w komorze roboczej w czasie roztopiania i nagrzewania do 1620°C wynosiło 66Pa. W momencie osiągnięcia tej temperatury do komory roboczej doprowadzano czysty argon aż do osiągnięcia ciśnienia 53,28 kPa (400 Torów). Stal przetrzymywano w tych warunkach przez okres 3min (wytop 1-3) lub 6min (wytop 2-6). Na 2 minuty przed zalaniem form, do stali wprowadzano glin w ilości 1,2g. Po wystygnięciu formy wybijano, a z odlewów pobrano próbki w celu określenia składu chemicznego.

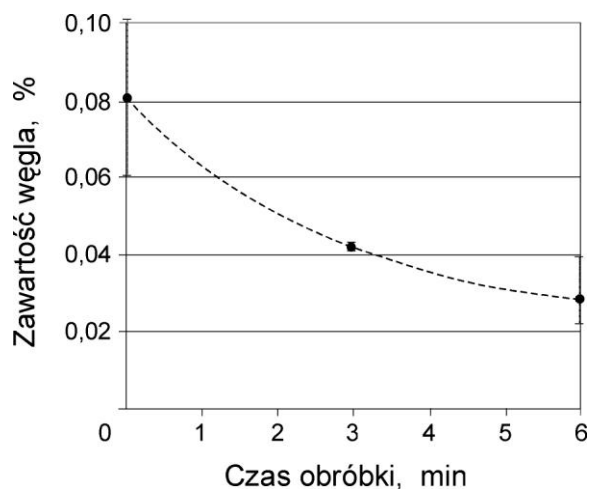
5. ANALIZA WYNIKÓW

Wytapianie staliwa kwasoodpornego metodą VIM, posiada pewne wady, do których należy zaliczyć konieczność stosowania wsadu o znanym składzie chemicznym i niskiej zawartości fosforu i węgla. W piecu tego typu, wytop prowadzony jest bez okresu świeżenia umożliwiającego usunięcie znacznej ilości tych składników. Dodatkowo nie ma możliwości prowadzenia obróbki metalu pod żużłem, gdyż jest on mało reaktywny i spychany do ścianek tygła w wyniku ruchu metalu. Obserwowany w czasie wytapiania stali w procesie próżniowym spadek stężenia węgla jest wywołany głównie redukowaniem poprzez węgiel tlenków pochodzących z zanieczyszczeń obecnych we wsadzie (SiO_2 , MnO), bądź z redukcji wyłożenia ogniotrwałego tygła. Pewne pierwiastki do których należy siarka, miedź, mangan, chrom są usuwane na drodze parowania bezpośrednio z kąpieli. Analizę składu chemicznego wsadu oraz otrzymanych wytopów zestawiono w tabeli 2.

TABELA 2. Skład chemiczny wsadu i otrzymanych wytopów

Oznaczenie	Skład chemiczny % mas.										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	O	Fe
Skład wsadu	0,082*	0,21	0,45	0,031	0,029	19,0	10,6	2,80	0,083	0,0330	reszta
Wytop 1-3	0,041*	0,28	0,52	0,026	0,020	18,3	10,3	2,91	0,073	0,0220	reszta
Wytop 2-6	0,034*	0,25	0,49	0,019	0,013	18,5	10,5	2,72	0,080	0,0065	reszta

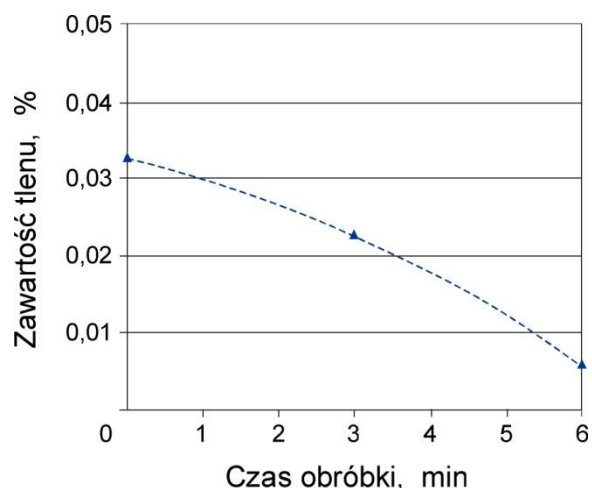
*wykonano przy pomocy urządzenia LECO



Rys. 4. Wyniki zmian zawartości węgla w wytopie 3 i 6 min.

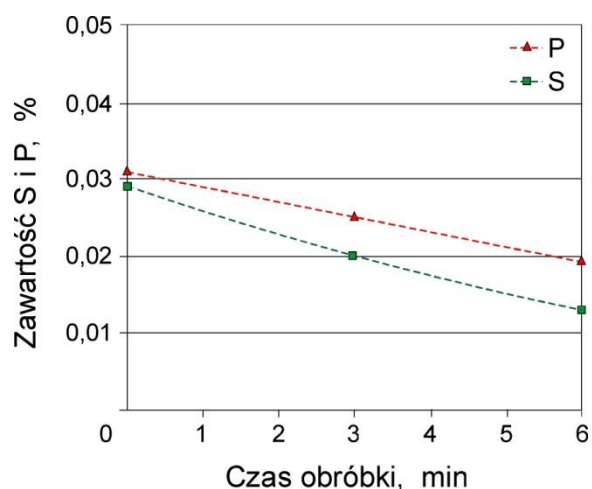
W stosunku do składu początkowego, obserwuje się w czasie prowadzenia wytopów w próżni obniżenie zawartości następujących pierwiastków: węgla, tlenu, siarki i fosforu. Zawartość węgla (rys. 4) zmniejsza się w czasie prowadzenia wytopów w próżni z 0,082% do 0,041% i 0,034% odpowiednio dla czasu 3 i 6 min. Z kolei stężenie tlenu całkowitego (rys.5), które wynosiło 330 ppm we wsadzie po trzech minutach osiągnęło 220 ppm a po 6 minutach zmniejszyło się do 65 ppm.

Wyniki zmian zawartości siarki i fosforu zestawiono na rys. 6. Obserwuje się dość wyraźne zmniejszanie stężenia tych szkodliwych pierwiastków w czasie przetrzymywania w próżni. Zawartość siarki zmniejszyła się z 0,029 do 0,013% po 6 minutach, z kolei stężenie fosforu zmniejszyło się z 0,031 do 0,019% w tym okresie. Zarówno zmiana stężenia siarki jak i fosforu była zbliżona do liniowej w warunkach prowadzonych wytopów.



Rys. 5. Zmiany zawartości tlenu w wytopie 3 min i 6 min

Należy tutaj podkreślić, że nie stosowano żużla złożonego z CaO, który mógłby działać odsiarczająco. Istotny jest także fakt obniżenia zawartości fosforu dla stali tego typu. Według Tochowicza [13], nie ma możliwości usunięcia fosforu ze stali w próżni, gdyż współczynnik odparowania P ze stopów żelaza jest mniejszy od 1, więc szybkość odparowania żelaza jest większa od szybkości odparowania P. Jedynie przy wyższych zawartościach tlenu w stopach wynoszących 0,2-0,3% możliwe jest usunięcie części fosforu, prawdopodobnie w postaci jego tlenku.



Rys. 6. Zmiany zawartości siarki i fosforu w wytopie 3 min i 6 min

Wnioski

1. W wytopach staliwa L0H18N10M2 metodą indukcyjnego topienia w próżni można zmniejszyć zawartość szkodliwych domieszek, takich jak tlen, siarka i fosfor.
2. Wprowadzenie 53 kPa argonu po ustabilizowaniu warunków wytapiania pozwoliło zapobiec parowaniu miedzi, chromu, krzemu i manganu.
3. Stosowany czas do 6 min był zbyt krótki aby usunąć istotnie azot z ciekłej stali.
4. Już po 6 minutach wytapiania w próżni można uzyskać staliwo o zawartości poniżej 65ppm tlenu całkowitego i 0,03% węgla

Literatura

- [1] - I. Telejko: Kruchosc stalowa w zakresie temperatur stanu stal-cieklego. Wydawnictwo Naukowe Akapit, Krakow 2004
- [2] - M. Krucinski: Metalurgia stali. Wydawnictwo AGH, Krakow 1986 PL ISSN 0239-6114
- [3] - Y. Su, Z.Li, K.C. Mills: equation to estimate the surface tensions of stainless steels. Journal of Materials Science **40**, 2201-2205 (2005) ISSN 0022-2461
- [4] - R.F. Brooks, P.N. Quested: Surface tension of steels. Journal of Materials Science **40**, 2233-2238 (2005) ISSN 0022-2461
- [5] - L. Shanping, F. Hidetoshi, N. Kiyoshi: Effects of CO₂ shielding gas additions and welding speed on GTA weld shape. Journal of Materials Science **40**, 2481-2485 (2005) ISSN 0022-2461
- [7] - Sudesh T.L. et al.: Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions. Corrosion Science **49** (2007) pp. 1755-1764
- [8] - Turdogan E.T.: Fundamentals of steelmaking, Academic Press, London 1990
- [9] - Blacha L.: Metalurgia pruzniowa. Wydawnictwo Politechniki Slaskiej, Gliwice 2004. ISBN 83-733-233-3
- [10] - Praca statutowa nr 11.11.170.127: Rozpuszczalnosc azotu w stalowie Cr-Ni a stopien zagazowania odlewow. Krakow 2001
- [11] - A. Staronka, M. Holtzer, M. Piekarska: Podstawy fizykochemii procesow metalurgicznych i odlewniczych. Wydawnictwo AGH, Krakow 1991 PL ISSN 0239-6114
- [12] ASM Handbook, Metals Handbook, vol. 15, 1988, p. 394
- [13] Tochowicz S. i in: Metalurgia pruzniowa stali. Wyd. Slask, Katowice 1978

Opracowano w ramach pracy nr 10.10.170.360