

## **Sposób wytwarzania stali z renem**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stali z renem, który znajduje zastosowanie w procesie stalowniczym do wytwarzania stali o różnym składzie chemicznym bezpośrednio w piecach indukcyjnych i łukowych typu otwartego lub próżniowego, jak również do wytwarzania stopu żelaza z renem i innymi pierwiastkami do dalszego wykorzystania w produkcji stali jako nośnika renu.

Ren jest uważany za niezwykle atrakcyjny materiał w przypadku zastosowań na elementy pracujące w wysokich temperaturach i agresywnych środowiskach. Szczególne zastosowanie znalazł w postaci stopów z takimi pierwiastkami jak: nikiel, wanad czy niob, a także w postaci powłok. Od szeregu lat prowadzone są na świecie badania nad wykorzystaniem renu do kształtowania właściwości stali konstrukcyjnych. Niewielkie ilości renu wprowadzanego do stali zawierających wolfram zwiększają ich wytrzymałość na pełzanie długookresowe. Wynika to z faktu, że obecność renu w stali obniża dyfuzyjność wolframu na kilka sposobów. Stwierdzono, że w przypadku stali chromowej z wolframem wielkość współczynnika dyfuzji wzajemnej dla stopu zawierającego ren jest około pięciokrotnie mniejsza niż dla stali bez renu. Mechanizmy powodujące spowolnienie dyfuzji wolframu w stopach Fe-15Cr zawierających ren nie są do końca wyjaśnione.

Znane ze stanu techniki rozwiązania obejmujące stale zawierające ren zazwyczaj nie wskazują sposobu ich wytwarzania w zakresie technologii stalowniczej, a w szczególności sposobu wprowadzania renu do ciekłej stali i materiałów użytych jako nośnika renu. W szczególności z europejskiego dokumentu patentowego nr EP 0976844 znana jest stal chromowa z zawartością

od 8,0 do 13,00% Cr, w której oprócz innych dodatków stopowych, znajduje się co najmniej jeden z następujących pierwiastków: Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd w ilości od 0,01 do 2,00 %, dzięki czemu stal ta wykazuje odporność na kruche pękanie, utlenianie i pełzanie.

Z amerykańskiego dokumentu patentowego nr US 6174385 znana jest ferrytyczna stal żaroodporna (o strukturze krystalicznej regularnej przestrzennie centrowanej) zasadniczo pozbawiona ferrytu zawierająca od 10,0 do 13,5% Cr i między innymi do 3,0% Re.

Utrudnienia w stosowaniu renu wynikają z jego wysokiej temperatury topliwości i dużego powinowactwa chemicznego do tlenu.

Nieliczne informacje literaturowe wskazują, że stale z renem wytwarzane są przy użyciu renu metalicznego i/lub jego stopów. Z chińskiego dokumentu patentowego nr CN 104164630 znana jest stal stopowa odporna na korozję o dużej wytrzymałości przeznaczona na elementy samochodowe wraz z metodą jej otrzymywania. Rozwiązanie dotyczy stali o następującym składzie chemicznym: od 0,34 do 0,46 % C, od 0,2 do 0,5% Si, od 0,06 do 0,07% Mn, od 0,1 do 0,15% Ni, 0,15 do 0,18 % Ti, od 0,034 do 0,037% Re, od 0,02 do 0,04% Cr, od 0,035 do 0,058% B, od 0,03 do 0,05% Hf, 0,2-0,4% S, < 0,02% P, pozostałe Fe. Stal ta wytapiana jest z użyciem stopów metali, w tym stopu renu w dwóch etapach. Pierwszy etap realizowany jest w próżniowym piecu indukcyjnym, gdzie uzyskuje się stal zawierającą jedynie 1/3 wymaganej ilości składników stopowych. Drugi etap odbywa się w piecu łukowym, gdzie wsad stalowy z pierwszego etapu topi się i uzupełnia jego skład chemiczny.

Celem wynalazku jest opracowanie alternatywnego sposobu wprowadzenia renu do stopów żelaza z węglem zapewniającego obniżenie kosztów wytwarzania stali z renem oraz maksymalizację uzysku renu w stali.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stali z renelem charakteryzujący się tym, że renelem wprowadza się do wsadu metalicznego w piecu stalowniczym lub do kąpielii metalowej w postaci jego związków chemicznych w specjalnych nabojach o dwuwarstwowej osłonie, gdzie wewnętrzną warstwę ochronną naboju stanowi blacha aluminiowa, zaś zewnętrzną warstwę ochronną naboju stanowi blacha ze stali niskowęglowej.

Korzystnie jest, gdy renelem wprowadza się do wsadu lub kąpielii metalowej w postaci nadrelianu amonu.

Równie korzystnie jest, gdy zewnętrzną warstwę ochronną naboju stanowi blacha z żelaza armco.

O wielkości utworzonego naboju i o grubości blach użytych do jego sporządzenia decyduje wielkość wytopu i wymagana ilość dodatku renelem. W przypadku wytopów przemysłowych przewiduje się stosowanie blach o grubości od 0,2 do 1,0 mm do sporządzania naboju.

Zaletą wynalazku jest zastosowanie, zamiast renelem metalicznego lub jego stopów z niklem czy wolframem, związków chemicznych renelem, co znacznie obniża koszty wytwarzania stali.

Kolejną zaletą wynalazku jest to, że związki renelem wprowadzane są w osłonie dwóch powłok do wsadu metalicznego w piecu stalowniczym ze - złomem stalowym lub do kąpielii stalowej dzięki czemu minimalizuje się efekt gwałtownego rozkładu termicznego tych związków w kontakcie z wysoką temperaturą i/lub ciekłą kąpielą stalową. Zewnętrzna warstwa ochronna naboju w postaci blachy z żelaza armco lub stali opóźnia roztopianie się warstwy aluminiowej, zaś wewnętrzna warstwa ochronna naboju w postaci aluminium reaguje z kolei z tlenkami renelem tworzącymi się w wyniku rozkładu jego związków oraz z resztkowym tlenem rozpuszczonym w kąpielii stalowej, co sprzyja przechodzeniu renelem do kąpielii stalowej. W konsekwencji ogranicza się kontakt dodatku z powietrzem i maksymalizuje uzysk renelem w stali.

W pierwszym przykładzie wykonania przedstawiono sposób wytwarzania stali stosowanych w energetyce na rury kotłów, które zawierają 0,5% Re. Po roztopieniu wsadu i uzyskaniu wymaganego składu chemicznego ciekłej stali oraz odtlenieniu kąpieli w piecu, wprowadza się do stali przygotowane naboje z nośnikiem renu w postaci nadrenianu amonu. Nadrenian amonu zawiera 69,4% czystego renu. Ilość wymaganego dodatku nadrenianu oblicza się z uwzględnieniem jego 20% zgaru (inaczej 80% uzysku). Uwzględniając uzysk renu i jego zawartość w nadrenianiu amonu, w przypadku stali, która w swoim składzie chemicznym ma zawierać 0,5% Re, ilość dodawanego do ciekłej stali nadrenianu amonu w przeliczeniu na każdy Mg ciekłej stali będzie wynosić:

$$0,005 \cdot 1,2 \cdot \frac{100}{69,4} = 0,0086 \text{ Mg}$$

Ilość 0,0086 Mg oznacza 8,6 kg na 1 Mg ciekłej stali. Tę ilość nadrenianu należy rozłożyć na co najmniej trzy równe porcje po około 2,86 kg, z których należy wykonać naboje. Naboje wykonuje się zawijając szczelnie porcje nadrenianu najpierw w blachę aluminiową o grubości około 0,1 mm, a następnie w blachę stalową o grubości 0,2 mm.

Drugi przykład wykonania obejmuje sposób wytwarzania stali stosowanych w energetyce na rury kotłów, które zawierają 3,0% Re. Sposób postępowania jest analogiczny jak w przykładzie pierwszym, przy czym do wytopu stali o zawartości 3,0 % renu, ilość niezbędnego dodatku nadrenianu amonu wyniesie 51,8 kg na 1 Mg ciekłej stali. Tę ilość nadrenianu należy rozłożyć na co najmniej 10 porcji po około 5,18 kg, z których należy wykonać naboje.

RZECZNIK PATENTOWY  
mgr inż. Jeremi Marszałek  
nr wojewódzki 757

DYREKTOR INSTYTUTU

prof. dr hab. Józef Paduch