

4 Stickstoffbewegung von der Roheisen- bis zur Stahlerzeugung

Zwischen dem Roheisenabstich am Hochofen und dem Vergießen des fertigen Stahls an der Stranggießanlage liegen eine Reihe von Verfahrensschritten, die den Verlauf des Stickstoffgehaltes in der Schmelze beeinflussen. Die Stickstoffbewegung während dieser einzelnen Phasen soll im folgenden erläutert werden. Falls keine speziellen Literaturangaben gemacht sind, wurden die Darstellungen den Arbeiten von *JANKE* [Jan92] (Rohstahlerzeugung) sowie *BANNENBERG* und *BERGMANN* [Ban92] (Sekundärmetallurgie) entnommen. Einen genauen Überblick über die „Einstellung niedrigster und engbegrenzter Stickstoffgehalte in unlegierten und legierten Eisen- und Stahlschmelzen“ liefert auch der gleichnamige Abschlußbericht der Europäischen Gemeinschaften für Kohle und Stahl [Sch92].

Bedingt durch die relativ niedrigen Temperaturen (ca. 1325-1475 °C) sowie die hohen Kohlenstoff- und Siliciumgehalte und deren aktivitätserhöhende Wirkung liegen die Stickstoffgehalte im Roheisen im allgemeinen zwischen 30 und 160 µg/g. Bei Verwendung titanreicher Ilmenitzusätze (FeTiO_3) im Hochofenmöller und der damit verbundenen Ausscheidung von Titanitriden bzw. -carbonitriden ist ein N-Gehalt von 30-60 µg/g zu erreichen.

Eine spürbare Reduzierung des Stickstoffgehaltes kann in der Roheisenentschwefelung erreicht werden. Hierbei besitzt nicht die Art des eingesetzten Entschwefelungsmittels (Calciumcarbid/Magnesium oder Kalk/Kalkstein), sondern das verwendete Fördergas den größeren Einfluß. Während bei der Verwendung von Stickstoff eine Aufstickung beobachtet wird, resultiert beim Einblasen von Argon eine Entstickung um bis zu 15 µg/g. Neben dem Ausspülen von Stickstoff wird ein Mitreißen von feinverteilten Nitriden und Carbonitriden durch die eingeblasenen Entschwefelungsmittel als Ursache vermutet.

Eine weitere Entstickung findet im anschließenden Konverterprozess statt. Beim gängigen Sauerstoffaufblasverfahren wird reiner Sauerstoff auf die Schmelze geblasen, was u. a. eine Abnahme des Stickstoffpartialdrucks im Gasraum mit sich bringt. Ein zusätzlicher Bodenspülgasstrom (ca. 0,5 - 1 % der Sauerstoffblasrate) sorgt für eine gute Durchmischung. Das beim Frischen gebildete Kohlenmonoxid führt zu einer intensiven Spülung und entgast auf diese Art die Schmelze [Kem95]. Gerade der abnehmende Kohlenstoffgehalt und die steigende Temperatur können jedoch gegen Blasende zu einer erneuten, leichten Aufstickung

führen. Entscheidend hierfür sind zusätzlich die Stickstoffgehalte in der Schmelze und im Sauerstoff sowie die Möglichkeit des Falschlufteinfalls.

Die Art des verwendeten Bodenspülgases (Ar oder N₂) besitzt ebenfalls einen großen Einfluß auf den Stickstoffendgehalt. Üblicherweise wird in der Anfangsphase mit N₂, im späteren Verlauf mit Ar gespült. Ein Umschaltzeitpunkt bei 50 % der Gesamtblaszeit ergibt nur eine geringe Aufstickung gegenüber einem 100%igen Ar-Einsatz. Bei Schmelzen mit gezielt niedrigem Stickstoffgehalt ist eine reine Argonspülung anzustreben.

Ausschlaggebend für den erreichten Stickstoffendgehalt nach dem Konverterprozess sind neben den genannten Parametern die Konzentrationen im eingesetzten Roheisen sowie im Schrottzusatz. In der Regel liegen die Stickstoffgehalte gegen Blasende zwischen 15 und 30 µg/g. Dies sind die geringsten Gehalte, die bei der gesamten Stahlherstellung erreicht werden, da die Schmelze zu jedem weiteren Zeitpunkt der Sekundärmetallurgie in Kontakt mit der Umgebungsluft steht, d. h. es besteht ständig die Möglichkeit, Luftstickstoff aufzunehmen.

Die Aufgabe der Sekundärmetallurgie, die sich dem Konverterprozess anschließt, ist es, die gewünschte Stahlqualität hinsichtlich der Elementzusammensetzung einzustellen. Für Stickstoff heißt dies, daß entweder ein möglichst geringer oder ein engbegrenzter Gehalt anzustreben ist. Bei der Einstellung eines möglichst niedrigen Stickstoffgehaltes ist auf ein Nachblasen im Konverter zwecks weiterer Reduzierung des Kohlenstoffgehaltes zu verzichten, da aufgrund des nur noch geringen CO/CO₂-Volumenstromes die Wahrscheinlichkeit für einen Falschlufteinfall steigt. Weiterhin wird durch eine späte Zugabe der Desoxidationsmittel bzw. durch einen unberuhigten Abstich eine starke Aufnahme von Luftstickstoff vermieden. Der Grund hierfür kann die schon erwähnte oberflächenaktive Wirkung von Sauerstoff und/oder die noch andauernde Bildung von CO und das damit verbundene Austreiben von Stickstoff sein.

Findet als weiterer Schritt eine Stahlentschwefelung durch ein Einblasen von CaSi in Argon statt, führt die Oberflächenreaktion von unverbrauchtem Calcium mit der Umgebungsluft zu einem Unterdruck und zu einem zusätzlichen Ansaugen von Luft im Bereich der Schmelzenoberfläche. Bei einer reinen Argonspülanlage entsteht dieser Unterdruck nicht und es resultiert ein geringeres Luftstickstoffangebot. Eine zusätzliche Abschirmung gegenüber

der Umgebungsluft kann ein Pfannendeckel und ein Spülen des Gasraumes zwischen Pfanne und Deckel mit Argon darstellen. Durch Zugabe bestimmter Mengen an Kalkstickstoff (CaCN_2) ist es möglich, gezielte Stickstoffkonzentrationen einzustellen.

Ein weiterer Schritt zum Abbau hoher Stickstoffgehalte kann in der Stahlgasung stattfinden. Im Vergleich zu Vakuum-Umlauf-Entgasungsanlagen (RH-Anlagen) werden bessere Entstickungsgrade bei Pfannenstandentgasungsanlagen auf Basis der Bodenspülung erreicht. Mit einem Druck von ca. 1 mbar wird hierbei Argon durch den Pfannenboden in die Schmelze geleitet. Während der Aufsteigphase der Argonblasen kann so viel gelöster Stickstoff in die Blasen übergehen, bis dort der Gleichgewichtspartialdruck herrscht. Bei Anwesenheit der oberflächenaktiven Elemente Sauerstoff und Schwefel wird der Stickstoffübergang von der Schmelze in die Gasblase behindert und der Entstickungsgrad entsprechend abgesenkt. Zusammengefaßt sind also für den Entstickungsgrad in der Pfannenstandentgasung der Stickstoffanfangsgehalt, die Argonspülgasrate und -menge, die Sauerstoff- und Schwefelgehalte sowie der angelegte Unterdruck entscheidend. Anfangsstickstoffgehalte von bis zu 100 $\mu\text{g/g}$ können bei geringen Sauerstoff- und Schwefelgehalten von 2 bzw. 10 $\mu\text{g/g}$, einer Argonspülrate von 10 L/(min*t Stahl) und einem Druck von 1 mbar auf 30 $\mu\text{g/g}$ abgesenkt werden. Bei der Verwendung von Stickstoff als Spülgas ist es möglich, gezielte Stickstoffgehalte während des Entgasungsvorganges einzustellen. Hierdurch spart man den zusätzlichen Schritt der Stickstoffgasspülung nach der Stahlgasung. Es gelten auch hier die für den Entstickungsprozeß genannten Rahmenbedingungen.

Die während der Sekundärmetallurgie eingestellten Stickstoffgehalte bleiben aufgrund von Abschirmmaßnahmen gegenüber der Umgebungsluft auch während des Gießprozesses weitgehend erhalten. Erhöhte Stickstoffbefunde nach einem Neufüllen des Verteilers lassen sich durch gezielte Gegenmaßnahmen, wie dem Initialisieren mit Argon, vermeiden.