

PRÓBY LABORATORYJNE WYTAPIANIA STALI Z RENEM

Przeprowadzono laboratoryjne próby wytapiania stali z renem. Eksperymenty wytapiania poprzedzono analizą termiczną nadrenianu amonu wytwarzanego w kraju, który wybrano jako nośnik renu w zaplanowanych próbach, a także symulacjami komputerowymi wykonanymi przy użyciu programów: ThermoCalc i JMat Pro, celem określenia temperatury likwidus i solidus dla stali chromowych wytypowanych do badań. Próby wytapiania stali z renem przeprowadzono w trzech różnych piecach laboratoryjnych: otwartym z wykorzystaniem osłony gazu obojętnego i próżniowych z odgazowaniem stali w próżni i uzupełnieniem dodatku renu w atmosferze argonu przy obniżonym ciśnieniu. W sumie wykonano 6 wytopów wg pięciu wariantów technologicznych. Pręty kute z wytopów badawczych wykorzystano do badań metaloznawczych, które objęły analizę struktury oraz próby plastometryczne przeprowadzone za pomocą symulatora Gleeble 3800. W wyniku badań stwierdzono, że zapewniając odpowiednie warunki możliwe jest wytapianie stali z renem, przy użyciu jako jego nośnika nadrenianu amonu. Ograniczenie kontaktu nośnika renu z tlenem pozwoliło osiągnąć na poziomie 87% uzysk renu w stali.

Słowa kluczowe: ren, stal, proces wytwarzania, właściwości stali

LABORATORY TESTS OF SMELTING STEELS WITH RHENIUM

Laboratory trials of rhenium containing steels smelting were conducted. The trials were preceded with thermal analysis of ammonium perrhenate produced in Poland, which was selected as rhenium carrier in smelting trials. The thermodynamics calculations were also performed with ThermoCalc and JMatPro computer programs. The aim of the calculations was to evaluate the solidus and liquidus temperatures of chromium steels selected for the investigation. The smelting trials were conducted with three different laboratory furnaces: open one with the inert gas protection and vacuum ones with steels' de-gazing and addition of rhenium in the argon atmosphere with under lowered pressure. For plastometric tests conducted in Gleeble 3800, the smelts were forged into rods having 15 mm in diameter. The microanalysis of the non-metallic inclusions in the rods did not revealed the presence of rhenium combined in oxides. As a result, one can suppose that rhenium forms solid solution with the matrix. It was shown that ensuring proper conditions, it is possible to smelt rhenium containing steels using ammonium perrhenate as a carrier of rhenium. The protection of this carrier against oxygen allowed for the rhenium yield as high as 87% in the tested steels.

Keywords: rhenium, steel, steelmaking process, steel properties

1. WPROWADZENIE

Ren jest szóstym pierwiastkiem, co do rzadkości występowania, a jego udział w skorupie ziemskiej szacuje się na poziomie $4 \cdot 10^{-4}$ ppm. W przyrodzie występuje wyłącznie w stanie rozproszonym. Źródłem jego otrzymywania na skalę przemysłową są koncentraty molibdenowe i rudy miedzi. W Polsce ren występuje jako domieszka w złożach miedzi w okolicach Lubina.

Polska jest jednym z nielicznych na świecie producentem pierwotnego renu, czyli pozyskiwanego z rud. W naszym kraju wytwarza się go około 5 t rocznie, przy całkowitej produkcji światowej rzędu 50 t renu pierwotnego. Około 21 Mg/rok renu odzyskuje się z surowców wtórnych pochodzących z procesów: wytapiania, odlewania (nadlewy, korzenie), skrawania, oraz z recyklingu złomu [1].

Ren jest jednym z najdroższych metali, przy czym jego ceny, tak jak i innych metali i surowców, ulegają okresowym wahaniom i wynoszą od 3,5 do 12 tys. USD za kilogram [2].

Pierwiastek ten charakteryzuje się między innymi:

- wysoką temperaturą topnienia, wynoszącą około 3180°C ,
- trzecią, co do wielkości, wśród metali (po irydzie (Ir) i osmie (Os)) wartością modułu Younga (moduł sprężystości podłużnej): $461 \div 471$ GPa,
- czwartą po osmie, irydzie i platynie (Pt) najwyższą gęstością: $21,00 \div 21,02$ g/cm³,
- jedną z najwyższych wśród wszystkich pierwiastków wartością współczynnika umocnienia: 0,353,
- niskim współczynnikiem tarcia,
- wysoką twardością.

W przeciwieństwie do innych metali wysokotemperaturowych Re ma strukturę heksagonalną gęsto upakowaną (HCP), a nie regularną przestrzennie centrowaną (BCC). Z tego powodu nie podlega przemianom ze stanu ciągliwego w kruchy w temperaturach podzerowych. Wymienione właściwości przekładają się na wysoką odporność na zużycie powłok renowych i stopów z renem. Ren wykazuje doskonałą wytrzymałość na rozciąganie i wytrzymałość na pełzanie w szerokim

zakresie temperatur, aż do około 2800°C. Dzięki temu, elementy wykonane z jego udziałem mają doskonałą wytrzymałość mechaniczną i sztywność, co umożliwia także ograniczanie ich przekrojów [3].

Ren nie tworzy węglików dzięki względnie wysokiej rozpuszczalności węgla w jego sieci krystalicznej. Wykazuje wysoką odporność na działanie wielu agresywnych czynników środowiskowych, w tym na działanie kwasu solnego i siarkowego, wody morskiej, a także większości gazów spalinowych, jak też wodoru w podwyższonych temperaturach.

Wszystko to sprawia, że ren jest uważany za niezwykle atrakcyjny materiał w przypadku zastosowań na elementy pracujące w wysokich temperaturach i agresywnych środowiskach. W postaci stopów stosowany jest między innymi w produkcji:

- monokrystalicznych łopatek turbin silników lotniczych [3,4] i turbin energetycznych (stopy z niklem),
- łopatek pomp i sprężarek (stopy z niklem i glinem),
- narzędzi do zgrzewania tarcowego z przemieszczaniem (SFW) [5] (stopy: W-25Re i W-25Re-4HfC [6]),
- elementów koszulek, w których jest zamknięte paliwo jądrowe (stop z niobem),
- precyzyjnych, niezawodnych i trwałych termopar do kontroli temperatury w zakresie do 2200°C, np. spalin opuszczających silniki samolotów,
- a także powłok w przemyśle obronnym (np. wewnętrznej powierzchni luf działek średniego i dużego kalibru [7]) i cywilnym w tym w kosmonautyce (np. w komorach spalania i dyszach wylotowych raket), atomistyce, w przyrządach i urządzeniach elektrycznych (styków elektrycznych, w elektromagnesach spektrografów masowych, w lampach i elektrodach elektronowych, czujnikach jonizacyjnych, elementach grzejnych i urządzeniach półprzewodnikowych, w zastosowaniach w przemyśle chemicznym i materiałowym i urządzeniach biomedycznych).

Ren znalazł także wykorzystanie w katalizatorach. Jest to drugi, co do wielkości obszar wykorzystania renu. Katalizatory renowe stosowane są w rafineriach ropy naftowej, głównie przy wyrobie bezołowiowej, wysokooktanowej benzyny. W tym przypadku stosowane są katalizatory Pt-Re. Katalizatory z użyciem Re_2O_7 są często stosowane w reakcji podwójnej wymiany olefin, czyli w procesie wytwarzania etylenu i propylenu – podstawowych półproduktów dla przemysłu tworzyw sztucznych. Katalizatory renowe są wyjątkowo odporne na tak zwane zatrucie katalizatora azotem, siarką i fosforem. Stosowane są w procesie uwodornienia czyстых wysokowartościowych chemikaliów. Katalizatory renowo-cynowe (Re-Sn) są wykorzystywane w procesie uwodornienia kwasu oleinowego [3].

W przeciwieństwie do wykorzystania renu w nadstopach i w powłokach stosunkowo mało jest publikacji na temat stali z renem, natomiast istnieje szereg patentów na takie stale, np.:

- Europejski patent nr EP 0 976 844 A2 (opublikowany 02.02.2000 w biuletynie 2000/05) będący patentem US 123761 z 27.07.1998 na stal chromową z zawartością od 8,0 do 13,00% Cr i oprócz innych dodatków stopowych, co najmniej jednego z następujących pierwiastków: Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd w ilości od 0,01 do 2,00%, wykazującą odporność na kruche pękanie, utlenianie i pełzanie.
- Patent USA nr US 6174385 B1 (z dn. 16.11.1998) na ferrytyczną stal żaroodporną (o strukturze krystalycznej regularnej przestrzennie centrowanej) zasadniczo pozbawionej ferrytu stal chromową zawierającą od 10,0 do 13,5% Cr i między innymi do 3,0% Re.

licznej regularnej przestrzennie centrowanej) zasadniczo pozbawionej ferrytu stal chromową zawierającą od 10,0 do 13,5% Cr i między innymi do 3,0% Re.

- Patent Chiński nr CN 201410357845 z dn. 25.07.2014 na odporną na korozję stal o dużej wytrzymałości przeznaczoną na elementy samochodowe o następującym składzie chemicznym: 0,34÷0,46% C, 0,2÷0,5% Si, 0,06÷0,07% Mn, 0,1÷0,15% Ni, 0,15÷0,18% Ti, 0,034÷0,037% Re, 0,02÷0,04% Cr, 0,035÷0,058% B, 0,03÷0,05% Hf, 0,2÷0,4% S, < 0,02% P, pozostałe Fe. Z nielicznych publikacji wynika, że od szeregu lat prowadzone są na świecie badania nad wykorzystaniem renu do kształtowania właściwości stali konstrukcyjnych.

W ich wyniku stwierdzono, że pierwiastki wysokotopliwe takie jak Mo, W i Re, podwyższają wytrzymałość na pełzanie w wysokich temperaturach żaroodpornych wysokochromowych stali ferrytycznych. Mechanizm tego zjawiska polega na stabilizacji mikrostruktury, o czym decyduje dyfuzyjność ww. pierwiastków.

W żaroodpornych wysokochromowych stalach ferrytycznych fazy Lavesa (Fe, Cr) $_2$ (W, Mo) wydzielają się wraz z węglkami M_{23}C_6 oraz węglikoazotkami MX. Zmiany mikrostruktury stali w czasie pełzania powodują, że długookresowa wytrzymałość na pełzanie w temperaturze 650°C staje się znacznie mniejsza od ekstrapolowanej wartości wytrzymałości z krótkoterminowej próby pełzania.

Małe dodatki Re efektywnie zwiększają wytrzymałości na pełzanie długookresowe stali zawierających wolfram. 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 Re jest około pięciokrotnie mniejsza niż dla stali bez renu. Mechanizmy powodujące spowolnienie dyfuzji wolframu w stopach Fe-15Cr zawierających ren nie jest do końca wyjaśniona [8].

Utrudnienia w wytwarzaniu renu i jego stosowaniu wynikają z jego wysokiej ceny, oraz takich właściwości jak wysoka temperatura topności i duże powinowactwo chemiczne do tlenu.

Ren dostępny jest na rynku w postaci:

- metalicznej: proszku lub w formie sprasowanej i spieczonej, przy czym spiekanie proszku renu wykonuje się w próżni lub w atmosferze wodoru, ale także w postaci prętów, taśm, drutów o czystości 99,99% lub 99,9% lub stopów, np.: W-Re i Mo-Re (Mo-41Re, Mo-47,5Re)
 - związków chemicznych: soli kwasu nadrenowego (HReO_4) zwanych nadrenianami, przy czym najczęściej spotykanym na rynku jest nadrenian amonu NH_4ReO_4 ; bezwodnikiem kwasu nadrenowego jest heptatlenek direnu, Re_2O_7 , który w stanie stałym występuje w formie uwodnionej jako $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$.
- Obok procesu pirometalurgicznego wytapiania nadstopów, technologiami najczęściej stosowanymi przy wykorzystywaniu przemysłowym renu są: metalurgia proszków i niskotemperaturowe osadzanie chemiczne (CVD).

Celem podjęcia własnej pracy badawczej było zbadanie możliwości wytwarzania stopów żelaza z renem, pozyskania wiedzy na temat warunków termodynamicznych tego procesu, a także właściwości tych stopów.

Tabela 1. Składy chemiczne stali wytypowanych do przeprowadzenia prób (% masy)

Table 1. Chemical compositions of steels selected for the tests (wt %)

Stal	Normy		Skład chemiczny (% masy)													
	ASME	JIS	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	Co	Cu	V	Nb	B	Re	N
2.25Cr1.6WVNb Wariant 1	T/P23	STBA24J1	0,06	0,2	0,45	2,25	–	0,1	1,6	–	–	0,25	0,05	0,003	0,5	0,007
2.25Cr1.6WVNb Wariant 2	T/P23	STBA24J1	0,06	0,2	0,45	2,25	–	0,1	1,6	–	–	0,25	0,05	0,003	3,0	0,007
Eksperymentalna Wariant 1	–	–	0,12	0,2	0,7	15,0	1,0	0,5	0,5	0,5	1,0	0,20	0,07	0,003	0,5	0,05
Eksperymentalna Wariant 2	–	–	0,12	0,2	0,7	15,0	1,0	0,5	0,5	0,5	1,0	0,20	0,07	0,003	3,0	0,05

2. EKSPERYMENTY WYTAPIANIA STALI Z RENEM W SKALI LABORATORYJNEJ

Do przeprowadzenia prób wytapiania stali z renelem wytypowano dwa gatunki stali z grupy stali chromowych przeznaczonych dla energetyki, których składy podano w tabeli 1.

Zaplanowano wykonanie eksperymentów wytapiania obu stali z dwoma poziomami zawartości renelem: 0,5% i 3,0%. Nośnikiem renelem w zaplanowanych wytopach był nadrenian amonu – związek wytwarzany w Polsce.

2.1. OKREŚLENIE WARUNKÓW PRZEBIEGU PROCESU

Przed przystąpieniem do wykonania eksperymentów wytapiania stali z renelem wykonano obliczenia termodynamiczne oraz analizy termiczne nadrenianu amonu, który zaplanowano wykorzystać jako nośnika renelem. Celem symulacji numerycznych i fizycznych było określenie warunków brzegowych procesu wytapiania. Na podstawie wyznaczonych temperatur likwidusu i solidusu, a także zmian gęstości i objętości założono warunki brzegowe eksperymentów wytapiania, w tym temperatury przegrzania-odlewania wytopów badaw-

czych. Wyniki analizy termicznej nadrenianu amonu pomogły w wyborze sposobu wytapiania zapewniającym maksymalizację uzysku Re w stali.

Obliczenia termodynamiczne wykonano przy użyciu programów: ThermoCalc i JMat Pro. W ich wyniku określono temperaturę likwidusu i solidusu dla stali o składach chemicznych przedstawionych w tabeli 1.

Wyznaczone w ten sposób wartości tych temperatur dla stali o zawartości około 2% Cr podano w tabeli 2. Na rys. 1–5 przedstawiono przykłady wyników symulacji przebiegu zmian parametrów fizyko-chemicznych w zależności od temperatury dla stali o zawartości około 2% Cr.

Tabela 2. Temperatura solidus i likwidus dla stali 2.25Cr1.6WVNb zawierającej około 2% Cr i Re w ilości 0,5% i 3%

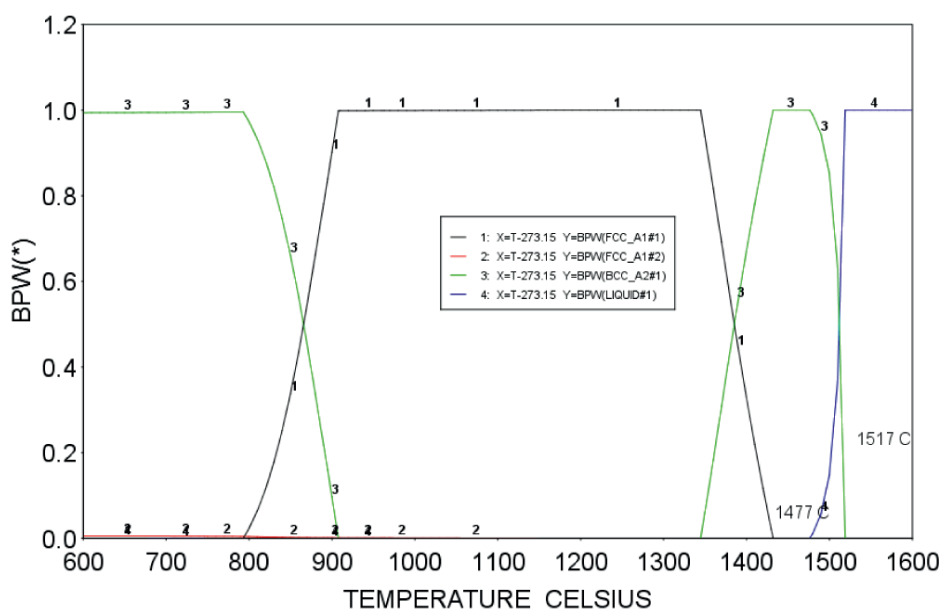
Table 2. Solidus and liquidus temperature of the 2.25Cr1.6WVNb steel containing 2% Cr and Re in the amount of 0.5% and 3%

Stal o zawartości	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_l, ^\circ\text{C}$
2% Cr	1477,1	1517,5
2%Cr+0.5%Re	1481,2	1519,1
2%Cr+3%Re	1500,2	1558,1

2016.04.19.13.59.48

SSOL2: B, C, CR, FE, MN, MO, N, NB, SI, V, W

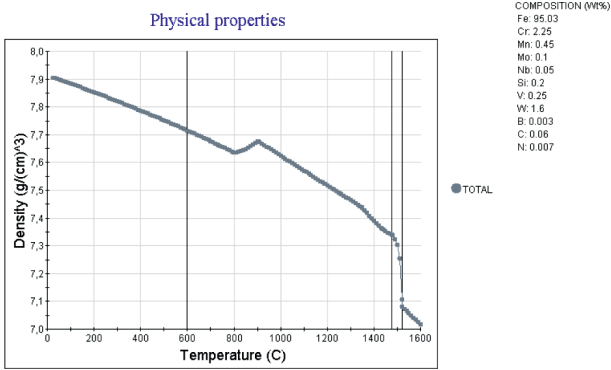
N=1., P=1.01325E5, W(C)=6E-4, W(SI)=2E-3, W(MN)=4.5E-3, W(CR)=2.25E-2, W(MO)=1E-3, W(W)=1.6E-2, W(V)=2.5E-3, W(NB)=5E-4, W(B)=3E-5, W(N)=7E-5



- 1 – FCC_A1#1 – austenit
- 2 – FCC_A1#2 – węglikozotek (V,Nb) (C,N) o strukturze typu chlorku sodu
- 3 – BCC_A2#1 – ferryt (struktura regularna objętościowo centrowana)
- 4 – LIQUID#1 – ciekła stal

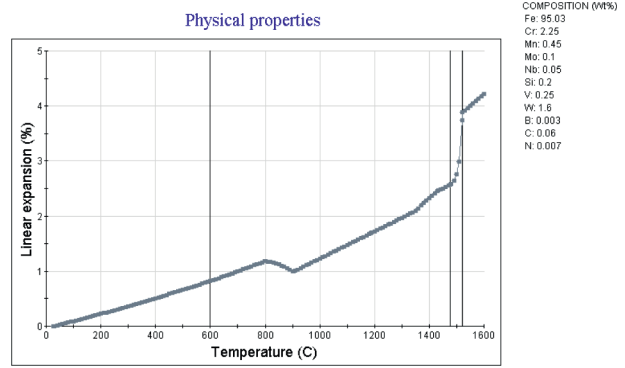
Rys. 1. Zmiana udziału faz w funkcji temperatury dla stali o podanym wyżej składzie (w ułamkach masowych) – Stal 2.25Cr1.6WVNb

Fig 1. Change in phases volume fraction as a function of temperature for the steel of the composition specified in the top part of the graph



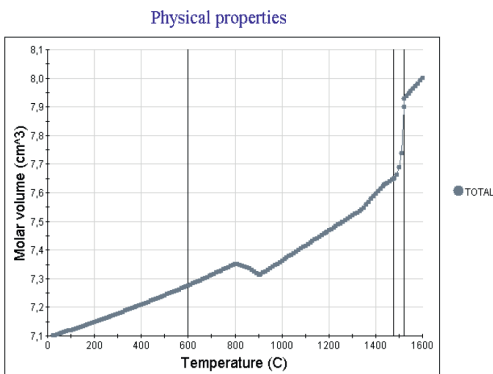
Rys. 2. Zmiana gęstości stali 2.25Cr1.6WVNb w funkcji temperatury

Fig. 2. Change of the 2.25Cr1.6WVNb steel's density as a function of temperature



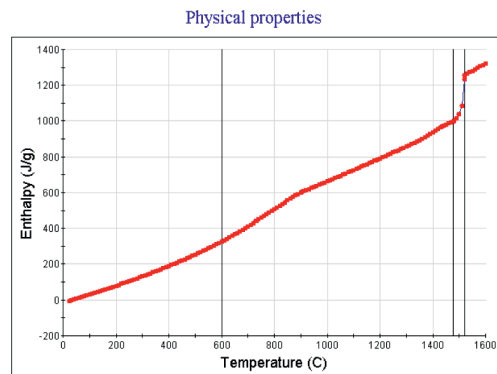
Rys. 4. Zmiana rozszerzalności liniowej stali 2.25Cr1.6WVNb w funkcji temperatury

Fig. 4. Change of the 2.25Cr1.6WVNb steel's linear expansion coefficient as a function of temperature



Rys. 3. Zmiana objętości molowej stali 2.25Cr1.6WVNb w funkcji temperatury

Fig. 3. Change of the 2.25Cr1.6WVNb steel's molar fraction as a function of temperature



Rys. 5. Zmiany entalpii stali 2.25Cr1.6WVNb w funkcji temperatury

Fig. 5. Changes of 2.25Cr1.6WVNb steel's enthalpy as a function of temperature

Te same obliczenia komputerowe wykonano dla stali o zawartości około 15% Cr. Wartości wyznaczonej temperatury likwidus i solidus dla stali o zawartości około 15% Cr oraz 0,5 i 3,0% Re (według analizy podanej w tabeli 1) podano w tabeli 3. Na rys. 6–9 przedstawiono przebieg zmian właściwości fizyko-chemicznych tych stali w funkcji temperatury.

Tabela 3. Temperatura solidus i likwidus wyznaczona dla stali eksperymentalnej o składzie podanym w tabeli 1

Table 3. Solidus and liquidus temperature calculated for experimental steels with the composition given in the table 1

Stal o zawartości	T_s , °C	T_l , °C
15%Cr	1370,8	1476,9
15%Cr+0,5%Re	1372,3	1479,2
15%Cr+3%Re	1379,8	1491,2

Uzyskane dane z symulacji numerycznej umożliwiły zaplanowanie prób laboratoryjnych wytapiania stali z renelem.

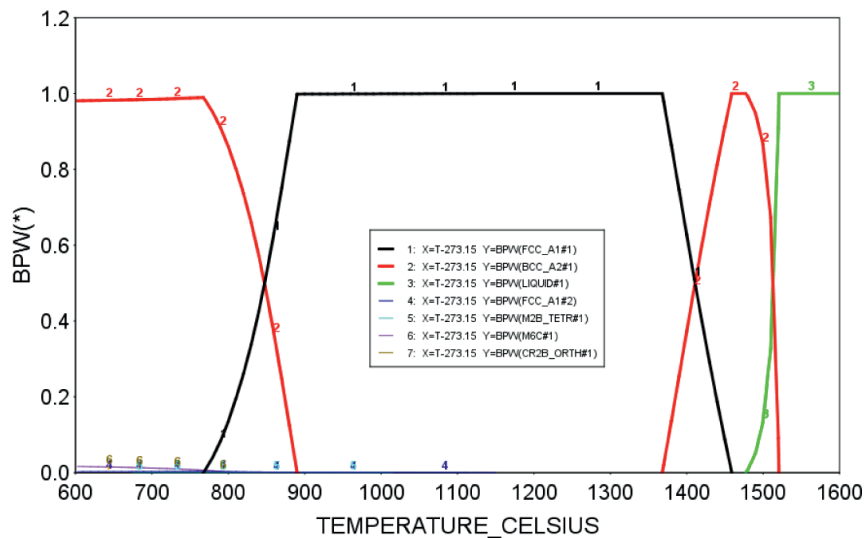
Przed przystąpieniem do prób wytapiania stali z renelem wykonano także analizę termiczną nadrenianu amonu (NH_4ReO_4) w atmosferze utleniającej powietrza syntetycznego i w atmosferze obojętnej argonu.

Symultaniczną analizę termiczną TG-DTA + QMS (termogravimetrię i różnicową analizę termiczną z analizą gazów) wykonano na analizatorze termicznym STA 449 F3 Jupiter sprzężonym z kwadrupolowym spektrometrem masowy 403 Aëolos firmy NETZSCH (Rys. 10).

Parametry wykonanych analiz:

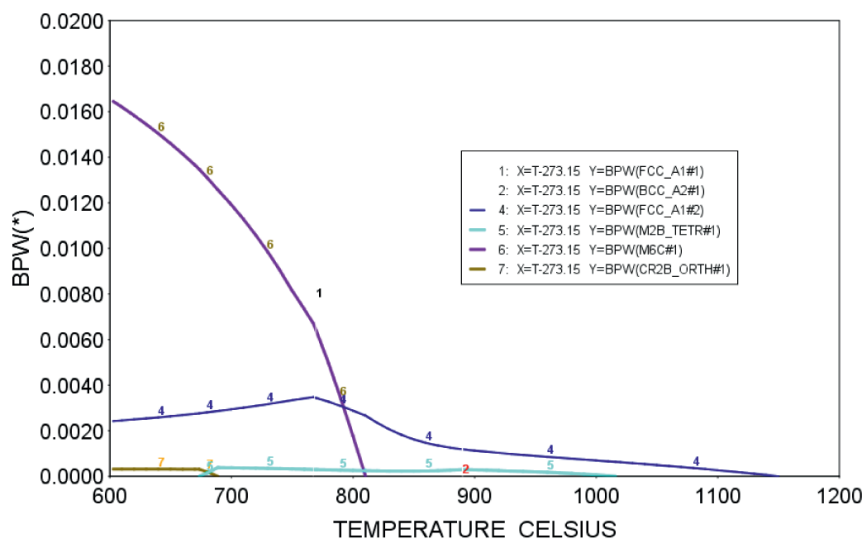
- masa próbki: ok. 15 mg,
 - zakres temperatur analizy: od 40 do ok. 740°C
 - szybkość grzania: 10°C/min,
 - atmosfera:
 - powietrze syntetyczne – analiza w warunkach utleniających,
 - argon – analiza w atmosferze obojętnej.
- Wyniki analizy termicznej nadrenianu amonu wykorzystanego do wykonania wytopów stali z renelem przedstawiono na rys. 11 i 12.
- W wyniku przeprowadzonej analizy termicznej nadrenianu amonu w atmosferze utleniającej (Rys. 11), stwierdzono:
- dwa etapy ubytku masy:
 - pierwszy, wynoszący ok. 2%, a zachodzący w przedziale temperatur od około 200 do około 240°C,
 - drugi, wynoszący ok. 98% i zachodzący w przedziale temperatur od około 270°C do około 530°C.
 - w zakresie do temperatury około 536,6°C w atmosferze powietrza syntetycznego nadrenian amonu uległ rozkładowi i w całości przeszedł w stan gazowy,
 - z próbki ogrzewanej w atmosferze utleniającej w zakresie temperatur od 200°C do około 540°C, stwierdzono wydzielanie się amoniaku oraz tlenku azotu w temperaturach od około 480°C do około 550°C.
- Z kolei w przypadku analizy termicznej nadrenianu amonu w atmosferze obojętnej (Rys. 12), stwierdzono:
- trzy etapy ubytku masy:
 - pierwszy: ok. 0,8%, w zakresie do temperatury około 246,5°C,

a) 2017.04.27.10.28.07
 SSOL2: B, C, CR, FE, MN, MO, N, NB, RE, SI, V, W
 N=1., P=1.01325E5, W(C)=6E-4, W(SI)=2E-3, W(MN)=4.5E-3, W(CR)=2.25E-2, W(MO)=1E-3, W(W)=1.6E-2, W(V)=2.5E-3, W(NB)=5E-4, W(RE)=5E-3, W(N)=7E-5, W(B)=3E-5



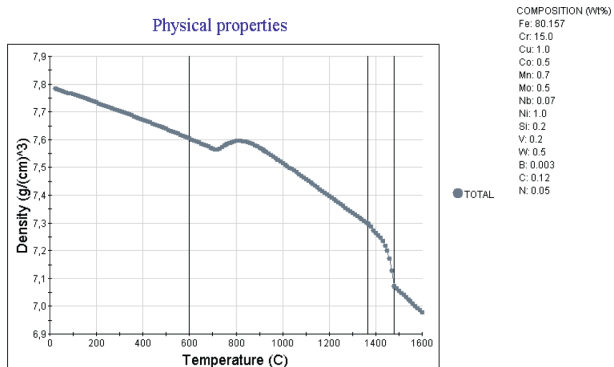
- 1 – FCC_A1#1 – austenit
- 2 – BCC_A2#1 – ferryt (struktura regularna objętościowo centrowana)
- 3 – LIQUID#1 – ciekła stal
- 4 – FCC_A1#2 – węglikoazotek (V,Nb) (C,N) o strukturze typu chlorku sodu
- 5 – M2B_TETR#1 – borek typu M2B, o strukturze tetraedycznej
- 6 – M6C#1 – węgiel typu M6C
- 7 – CR2B_ORTH#1 – borek chromu

b) 2017.04.27.10.31.01
 SSOL2: B, C, CR, FE, MN, MO, N, NB, RE, SI, V, W
 N=1., P=1.01325E5, W(C)=6E-4, W(SI)=2E-3, W(MN)=4.5E-3, W(CR)=2.25E-2, W(MO)=1E-3, W(W)=1.6E-2, W(V)=2.5E-3, W(NB)=5E-4, W(RE)=5E-3, W(N)=7E-5, W(B)=3E-5



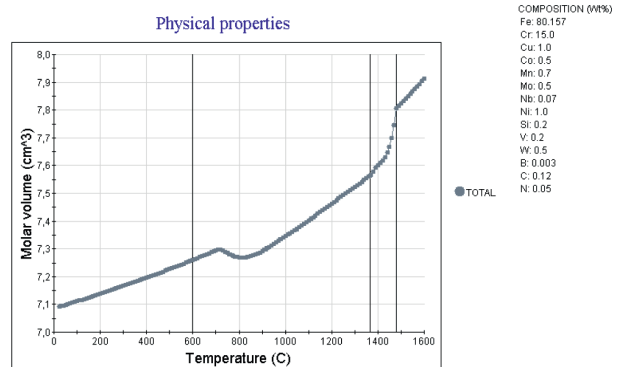
Rys. 6. Zmiana udziału faz wyrażona w ułamkach masowych w funkcji temperatury dla stali (2.25Cr1.6WVNb Wariant 1) o podanym wyżej składzie: a) wszystkie fazy, b) zoom – fazy występujące w mniejszych ilościach;

Fig. 6. Change phases volume fraction as a function of temperature for the (2.25Cr1.6WVNb Wariant 1) steel composition specified in the top part of the graph: a) all phases, b) zoom – phases occurring in smaller quantities



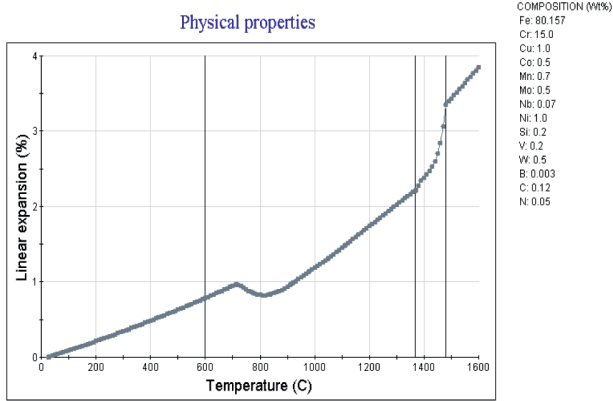
Rys. 7. Zmiana gęstości stali w funkcji temperatury; stal Eksperymentalna bez Re

Fig. 7. Change of the density of the steel as a function of temperature; Experimental steel without Re



Rys. 8. Zmiany objętości stali w funkcji temperatury; stal Eksperymentalna bez Re

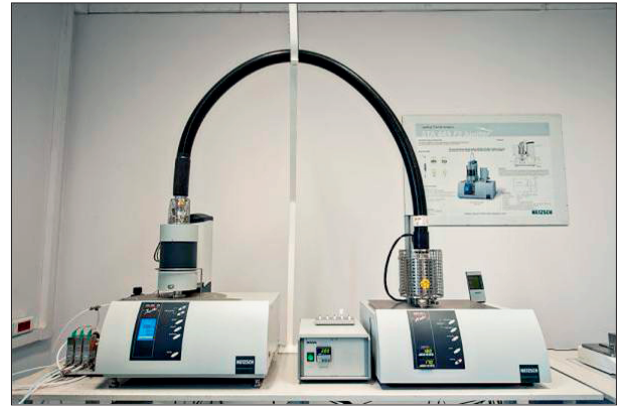
Fig. 8. Change of the molar volume of the steel as a function of temperature; Experimental steel without Re



Rys. 9. Zmiany rozszerzalności liniowej stali w funkcji temperatury; stal Eksperymentalna bez Re

Fig. 9. Change of the linear expansion of the steel as a function of temperature; Experimental steel without Re

- drugi: wynoszący ok. 14,8%, w zakresie temp. od 246,5°C do 438,8°C,
- trzeci: wynoszący 12,6%, w zakresie od 438,8°C do 717,7°C (koniec eksperymentu), a przebiegający w dwóch etapach: pierwszy – szybki ubytek masy w zakresie do temperatury około 540°C i drugi wolny, przy czym sumaryczny ubytek masy wyniósł 28,2%,
- w drugim etapie ubytku masy (w zakresie temperatur 246,5°C do 438,8°C) wystąpiło pochłanianie ciepła (krzywa DTA) oraz wydzielanie się H_2O , NH_3 i tlenu,

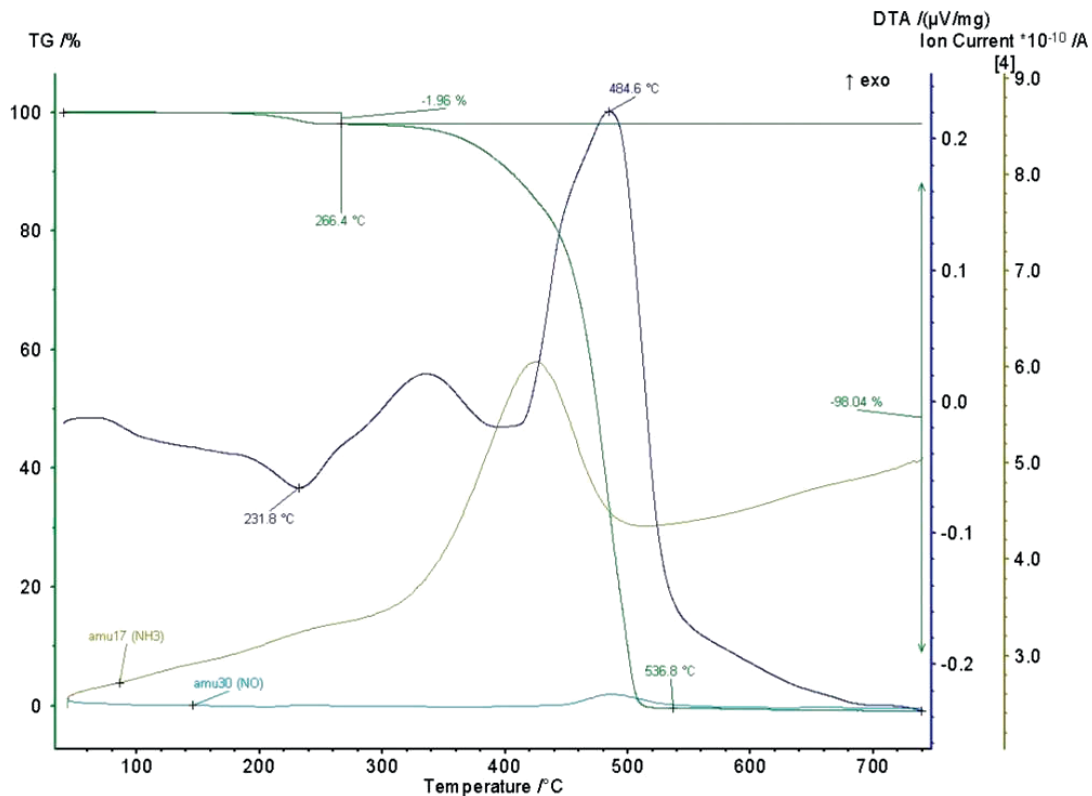


Rys. 10. Stanowisko do symultanicznej analizy termicznej TG-DTA/DSC z równoczesną analizą składu gazów QMS firmy NETZSCH (STA 449 F3 Jupiter + 403 Aeolos)

Fig. 10. Stend for simultaneous thermal analysis TG-DTA/DSC and gas composition analysis by QMS NETZSCH (STA 449 F3 Jupiter + 403 aeolos)

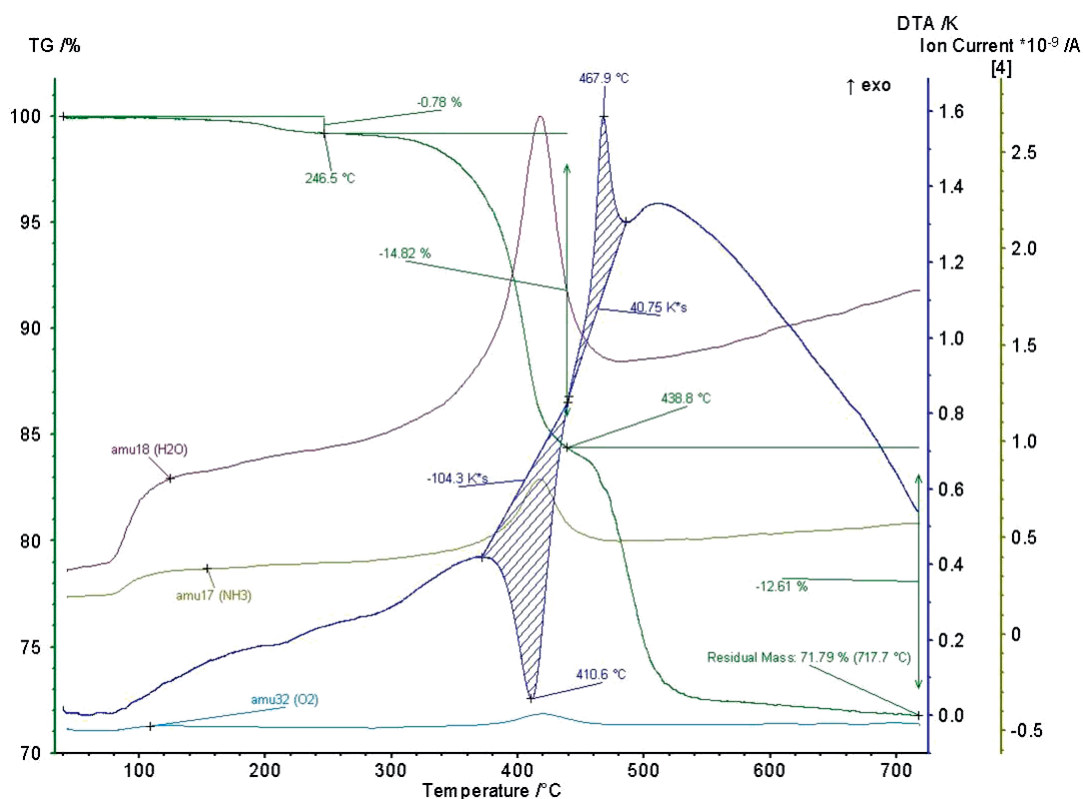
- po przekroczeniu temperatury ok. 440°C wystąpił efekt wydzielania ciepła z maksimum w punkcie 467,9°C,
- po zakończeniu eksperymentu pozostało ok. 71,8% masy pierwotnej próbki, co w przybliżeniu odpowiada stechiometrycznemu udziałowi renu w nadrenianiu amonu. (Według specyfikacji w NH_4ReO_4 zawiera 69,4% renu.)

Z przeprowadzonej analizy termicznej wynika potrzeba zastosowania specjalnych sposobów użycia nadrenianu amonu jako nośnika renu w procesie wytwarzania stali z udziałem tego pierwiastka. Należy zapewnić ochronę przed kontaktem nadrenianu z tlenem.



Rys. 11. Krzywe TG i DTA oraz wyniki analizy składu wyznaczone w czasie analizy termicznej próbki nadrenianu amonu przeprowadzonej w atmosferze utleniającej (powietrze syntetyczne)

Fig. 11. TG and DTA curves and the results of the gases composition analysis determined during thermal analysis of ammonium perrhenate sample in oxidizing atmosphere (synthetic air)



Rys. 12. Krzywe TG i DTA oraz wyniki analizy składu wyznaczone w czasie analizy termicznej próbki nadrenianu amonu przeprowadzonej w atmosferze obojętnej (argon)

Fig. 12. TG and DTA curves and the results of the gases composition analysis determined during thermal analysis of ammonium perrhenate sample in neutral atmosphere (argon)

2.2. PRZEBIEG LABORATORYJNYCH PRÓB WYTAPIANIA STALI Z RENEM

Wytapy laboratoryjne stali z renem wykonano w trzech piecach:

- otwartym piecu indukcyjnym AG 18 z tygłem o pojemności około 5 kg ciekłej stali (Rys. 13a) z zastosowaniem ochrony argonowej,

- próżniowym piecu indukcyjnym o maksymalnej masie wytopu do 5 kg z zastosowaniem atmosfery gazu obojętnej (Rys. 13b),
- próżniowym piecu indukcyjnym VIMLab 30 z tygłem o pojemności 30 kg stali (Rys. 13c) z okresem odgazowania w próżni i wytapiania w atmosferze argonu przy obniżonym ciśnieniu.



Rys. 13. Urządzenia wytapiające wykorzystane do prób wytapiania stali z renem: a) otwarty piec indukcyjny, b) próżniowy piec indukcyjny o pojemności do 5 kg ciekłej stali

Fig. 13. Smelting furnaces used for the tests of steel-smelting with rhenium: a) open induction furnace, b) vacuum induction furnace with capacity of around 5 kg of liquid steel



Rys. 13 cd. Urządzenia wytapiające wykorzystane do prób wytapiania stali z renem: c) próżniowy piec indukcyjny VIMLab 30 o pojemności do 30 kg ciekłej stali

Fig. 13 con. Smelting furnaces used for the tests of steel-smelting with rhenium: c) vacuum induction furnace VIM-Lab30 with capacity of around 5 kg of liquid steel



Rys. 14. Nadrenian amonu (NH_4ReO_4) zastosowany do prób wytapiania stali

Fig. 14. Ammonium perrhenate (NH_4ReO_4) used for steel-making tests

Nadrenian amonu, który ma postać drobnych kryształów (Rys. 14), przygotowano do wprowadzenia do stali lub wsadu w specjalny sposób, celem ograniczenia jego kontaktu z atmosferą jak i opóźnienia procesu roztopienia.

Sposób wprowadzenia renu do ciekłej stali lub wsadu wytopu w postaci nadrenian amonu jest w trakcie patentowania.

W sumie, wykonując 6 wytopów, przetestowano 5 wariantów wytwarzania stali chromowych z różnym poziomem zawartości renu (0,5% i 3% masowych), różniących się między sobą:

- poziomem ochrony gazem obojętnym,
- ciśnieniem nad kąpielą,
- sposobem wprowadzania nośnika renu (roztopienie wraz ze wsadem w całości lub częściowo – reszta po roztopieniu wsadu metalicznego).

Eksperymenty wytapiania stali z renem poprzedzono wykonaniem wytopów porównawczych bez renu według składów chemicznych podanych w tabeli 1. Wykonano je w piecu VIMLab 30 (Rys. 13c) z użyciem próżni i atmosfery argonu. Ciekłą stal odlano do żeliwnej wlewnicy z nadstawką. Następnie wlewniki zostały przekute na pręty o średnicy około 50 mm. Pręty te po oczyszczeniu z zendry, pocięto na odpowiedniej wielkości kawałki, tak aby mieściły się w tyglu korundowym otwartego pieca indukcyjnego (Rys. 13a) i próżniowego (Rys. 13b), w których wykonywano wytopy badawcze z dodatkiem renu.

Stal odlewano do wlewnic z nadstawkami po uzyskaniu przegrzania kąpieli stalowej o około 100°C powyżej temperatury likwidusu.

Wlewniki przekuto na pręty o średnicy $\varnothing 18$ mm z przeznaczeniem do badań materiałoznawczych.

Warianty laboratoryjnych wytopów stali z renem podano w tabeli 4, a uzyskane składy chemiczne poszczególnych wytopów podano w tabeli 5.

Uzyskano dużą zgodność temperatur likwidusu wyznaczonych przy użyciu programu komputerowego i temperatur rzeczywistych odnotowanych w czasie eksperymentów.

Wykonane eksperymenty wytapiania stali z renem potwierdziły przydatność użycia do tego celu nadrenianu amonu. O wielkości uzysku renu decyduje ograniczenie kontaktu nadrenianu amonu z tlenem. Uzysk

Tabela 4. Warianty wykonanych eksperymentów i ich wyniki

Table 4. Variants of the conducted experiments and their results

Wariant	Rodzaj pieca	Sposób wprowadzania Re w postaci nadrenianu		Atmosfera i ciśnienie, w czasie		Zakładany poziom zaw. Re w stali, %	Uzysk Re, %
		do wsadu	do kąpieli	roztopiania wsadu	wprowadzania Re		
1	Otwarty Wytop nr 322	2/3 masy	1/3	Ar, atmosfery	Ar + powiet. atmosfery.	0,5	52
1	Otwarty Wytop nr 323	2/3 masy	1/3	Ar, atmosfery	Ar + powiet. atmosfery.	0,7	78,6
2	Otwarty Wytop nr 324	1/2	1/2	Ar, atmosfery	Ar + powiet. atmosfery.	3,0	67,5
3	Próżniowy	całość	–	Ar, 250 mbar	–	0,7	83,0
4	Próżniowy Wytop N112	~60%	~40%	Ar, 250 mbar	Ar, 250 mbar	0,5	82,3
5	Próżniowy Wytop N125	~40 (43%) w składzie złomu	57% po odgazowaniu		Ar, 250 mbar	0,55	87,3

Tabela 5. Składy chemiczne wytopów laboratoryjnych stali z renem

Table 5. Chemical composition of the laboratory steel melts with rhenium

Nr wytopu	Wariant technologii	Zawartość składnika, % masy															
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Cu	Nb	W	V	B	Al	Re
322	1	0,11	0,27	0,14	0,01	0,015	13,3	1,0	0,52	0,53	0,87		0,53	0,14	0,002	0,01	0,26
323	1	0,044	0,36	0,23	0,011	0,012	2,55		0,12			0,039	1,7	0,23	0,002	0,019	1,1
324	2	0,16	0,44	0,21	0,01	0,02	14,0	1,24	0,53	0,52	0,83		0,63	0,2	0,002	0,01	2,43
N1	3	0,11	0,64	0,20	0,01	0,01	15,2	1,1	0,53		0,061	0,92	0,53	0,19	0,002	0,01	0,73
N112	4	0,14	0,66	0,22	0,01	0,01	14,6	1,0	0,48		0,071	0,89	0,53	0,2	0,071	0,01	0,53
N125	5	0,13	0,74	0,22	0,009	0,013	15,12	1,0	0,41		0,070	1,00	0,61	0,20	0,071	0,01	0,48

ten wzrasta ze wzrostem skuteczności ochrony nadrenianu przed kontaktem z tlenem. W przypadku wytopów w piecu otwartym zastosowano ochronę gazem obojętnym. Nie ujawniono wpływu sposobu wprowadzania nadrenianu: do wsadu czy do kąpeli stalowej, przy czym w obu przypadkach nadrenian dodawano w specjalny sposób, zapewniający ograniczenie jego kontakt z atmosferą powietrza, a także opóźniającym jego roztopienie i/lub rozpuszczanie w kąpeli stalowej. Największy uzysk zapewniło wytapianie w piecu próżniowym umożliwiającym odgazowanie kąpeli stalowej przed wprowadzeniem nośnika renu w atmosferze argonu.

3. BADANIA MATERIAŁOZNAWCZE

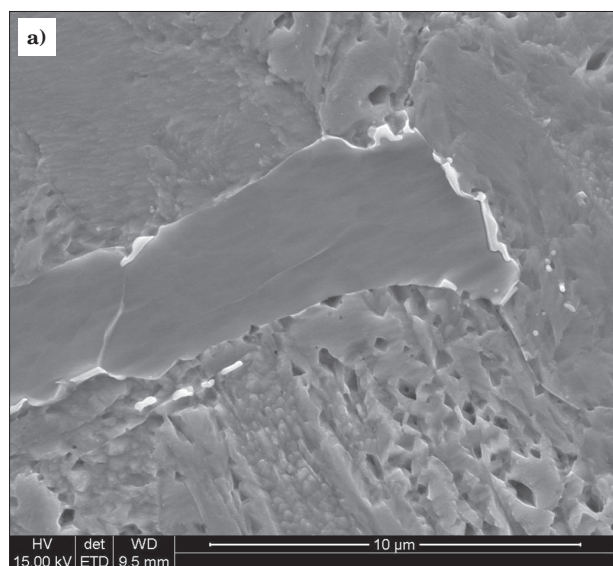
Stale uzyskane w wyniku przeprowadzonych eksperymentalnych wytopów posłużyły do badań metaloznawczych. Badania te objęły analizę struktury oraz próby plastometryczne, które wykonano na prętach odkutyh w zakresie temperatur 1200÷900°C.

Analiza mikrostruktury miała głównie na celu określenie wpływu na nią dodatku Re. Z kolei

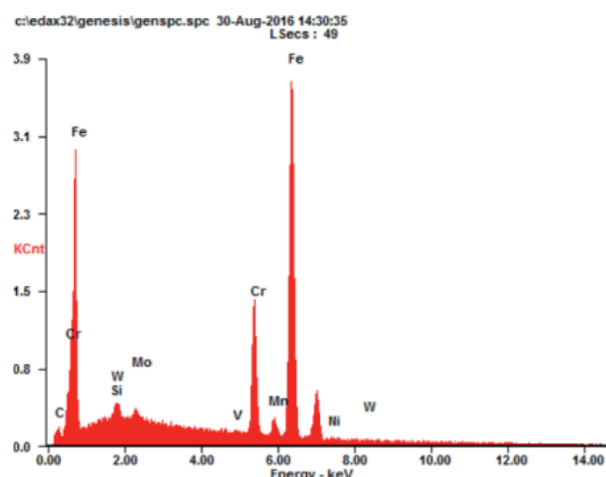
badania plastometryczne przeprowadzono głównie mając na celu scharakteryzowanie wpływu wysokiej zawartości chromu oraz obecności w stali renu na naprężenie uplastyczniające w temperaturach walcowania rur dla energetyki. Próby plastometryczne przeprowadzono za pomocą symulatora Gleeble 3800, w którym odkształcano próbki cylindryczne o wymiarach $\Phi 10 \times 12$ mm.

Przykładową mikrostrukturę pręta ze stali N1 po kuciu i chłodzeniu w powietrzu przedstawiono na rys. 15. Mikrostruktura ta składa się z martenzytu odpuszczonego, ferrytu i cząstek węglików z głównym udziałem węgla $M_{23}C_6$. Mikroanaliza cząstek tlenków, przeprowadzona na 15 obiektach, nie wykazała obecności w nich renu. Można zatem wnioskować, że ten składnik stali występuje w stali w postaci roztworu stałego.

Badania plastometryczne wykazały, że w maksymalnej temperaturze odkształcenia wynoszącej 1200°C w porównywanych z uwagi na skład chemiczny stalach, bez i z dodatkiem renu, zainicjowana została rekryształizacja dynamiczna. Wartość odkształcenia kry-



b)

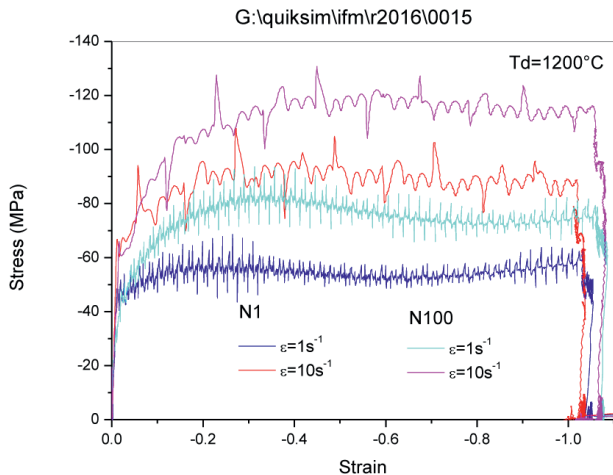


Zawartość składnika, % masy															
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu	W	V	B	Al	Re	
0,11	0,64	0,20	0,01	0,01	15,2	1,1	0,53	0,061	0,92	0,53	0,19	0,002	0,01	0,73	

Rys. 15. Badania struktury pręta $\Phi 15$ mm z wytopu N1 o składzie chemicznym podanym poniżej: (a) przykład struktur występujących w środkowej części pręta; (b) wynik mikroanalizy składu chemicznego cząstki wskazanej na rys. (a)

Fig. 15. Investigation of the structure of the steel rod having diameter $\Phi 15$ mm made of the melt N1 with chemical composition given below: (a) example of the structures in the middle of the rod; (b) the result of microanalysis of chemical composition of the particle indicated in fig. (a)

tycznego do zainicjowania rekrytalizacji dynamicznej rośnie ze wzrostem prędkości odkształcenia. Zależność naprężenia uplastyczniającego od temperatury i prędkości odkształcenia jest typowa dla większości stopów technicznych, tzn. naprężenie uplastyczniające rośnie w miarę obniżania temperatury odkształcenia i ze wzrostem prędkości odkształcenia. Należy jednak podkreślić, że naprężenie uplastyczniające obu badanych stali jest bardzo wrażliwe na prędkość odkształcenia, a ponadto, naprężenie uplastyczniające stali z renem jest wyższe od naprężenia uplastyczniającego stali bez udziału tego pierwiastka (Rys. 16).



Rys. 16. Krzywe naprężenie – odkształcenie próbek z wytopu z renem (N1) i bez renu (N100) uzyskane w próbie plastometrycznej wykonanej w temperaturze 1200°C

Fig. 16. Stress – strain curves determined for samples of the steel with rhenium (N1) and without rhenium (N100) during plastometric tests conducted at 1200°C

5. PODSUMOWANIE

W światowym przemyśle wzrasta zainteresowanie renem jako dodatkiem polepszającym właściwości stali, przejawiające się podejmowaniem badań w tym kierunku. Wynikać to może z faktu znanych wysokich właściwości użytkowych stopów z renem, jak i z faktu malejących cen tego do niedawna bardzo drogiego pierwiastka.

Przeprowadzono próby wytapiania stali z Re, stosując jako nośnik renu nadrenian amonu wytwarzany w Polsce.

Wykonana analiza termiczna nadrenianu amonu wykazała, że materiał ten musi być wprowadzany do ciekłej stali w sposób zapewniający jego ochronę przed utlenianiem. Ogrzewany w atmosferze powietrza rozkłada się i przechodzi w stan gazowy etapami, przy czym w całości stanowi fazę gazową w temperaturze około 760°C. W atmosferze argonu w tym zakresie temperatur następuje rozkład nadrenianu, przy czym po zakończeniu eksperymentu pozostało około 71,8% masy pierwotnej próbki, co w przybliżeniu odpowiada stechiometrycznemu udziałowi renu w nadrenianie amonu.

Z tego powodu wytopy badawcze wykonano w atmosferze ochronnej gazu obojętnego (argonu), a także w piecu próżniowym umożliwiającym odgazowanie kąpieli oraz wprowadzanie nadrenianu w atmosferze gazu obojętnego, przy obniżonym ciśnieniu (250 mbar). Dodatkowo nadrenian amonu przygotowano do wprowadzenia do kąpieli stalowej lub wsadu wytopu w specjalny sposób, celem ograniczenia jego kontaktu z atmosferą jak i opóźnienia procesu roztapiania.

Z przeprowadzonych eksperymentów wytapiania stali z renem, przy użyciu jako jego nośnika nadrenianu renu wynika, że proces taki jest możliwy. Uzysk renu zależy od sposobu jego wprowadzania. Celem jego maksymalizacji konieczne jest ograniczenie kontaktu nadrenianu z tlenem. Odpowiednio zabezpieczony nadrenian amonu można wprowadzać do ciekłej stali bez niekorzystnych efektów, jak: rozbryzgi, wyrzuty, itp.

O stopniu przyswojenia renu wprowadzanego w postaci nadrenianu najprawdopodobniej decyduje brak kontaktu z tlenem w podwyższonych temperaturach. Należy go zatem wprowadzać do kąpieli odtlenionej, wykorzystując metodę opóźniającą proces reakcji z ciekłą stalą, w atmosferze gazu obojętnego, a najlepiej przy obniżonym ciśnieniu.

Przy ciśnieniu gazu obojętnego, równym ciśnieniu atmosferycznemu osiągnięto uzysk renu na średnim poziomie około 70%. Uzysk renu można zwiększyć do 83÷87%, wytapiając stal w warunkach obniżonego ciśnienia gazu obojętnego.

Planuje się kontynuację badań nad zwiększeniem uzysku renu w wytopach stali z tym pierwiastkiem, a także nad właściwościami stopów żelaza z renem.

LITERATURA

- [1] L. Rhenium Grabowski, A Supoply Chain Overview including Alloy Chemistry, Applications and Price Performance over the Last Four Decades, 3rd International Conference By-Product Metals in Non-Ferrous Metals Industry, Wrocław, 15-17 May 2013.
- [2] http://gold-silver.com.ua/valuable_metals/valuable_metals.html (dostęp 27.02.17).
- [3] A. Naor, N. Eliaz, E. Gileadi, R. Taylor, Properties and Applications of Rhenium and Its Alloys, *The AMMTIAC*, 5 (1) (2010) 11-15.
- [4] http://viam.ru/sites/default/files/uploads/booklets/pdf/zhar_2012.pdf (dostęp 27.02.17).
- [5] J. Perrett, J. Martin, J. Peterson, R. Steel, S. Packer, Friction stir welding of industrial steels, Paper presented at TMS Annual Meeting 2011. 27 Feb. – 3 March 2011, San Diego, CA., USA, <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/published-papers/validation-of-civa-software-september-2005/friction-stir-welding-of-industrial-steels/>
- [6] Rhenium Alloys, Inc.: www.rheniumalloys.com (dostęp 27.02.17).
- [7] W. Garrett, A.J. Sherman, J. Stiglich, Rhenium as a Hard Chrome Replacement for Gun Tubes, *Materials and Manufacturing Processes* 21 (6) (2006) 618-620.
- [8] T. Kunieda, K. Yamashita, Y. Murata, T. Koyama, M. Morinaga, Wpływ renu na dyfuzyjność wolframu w stopach żelaza z chromem, *Materials Transactions* 47 (8) (2006) 2106-2108.