

JERNKONTORETS FORSKNING

D
(IM-40695)

795

2003-07-02

95003

LEGERINGAR OCH FÖRORENINGAR I STÅL, STATUSRAPPORT

Rapport av Bevis Hutchinson, Margareta Nylén, Institutet för Metallforskning

Keywords: Legeringar, föroreningar, stål, metalliska material, recirkulering, återvinning, kritiska halter

SAMMANFATTNING

Denna rapport är ett försök att ge en översiktlig sammanställning av dagens situation när det gäller vilka legeringar och föroreningar som kan orsaka problem vid recirkulering av metalliska material. Sammanställningen är kortfattad och översiktlig, främst tänkt att användas som en orientering för icke-metallurger och som underlag för att ta ställning till inom vilka områden som framtida forskningsarbete är speciellt nödvändigt.

Sammanställningen baseras på en begränsad litteraturgenomgång och ett antal intervjuer med erfarna personer inom stålindustrin.

1. Bakgrund

Denna rapport är ett försök att ge en översiktlig sammanställning av dagens situation när det gäller vilka legeringar och föroreningar som kan orsaka problem vid recirkulering av metalliska material. Sammanställningen är kortfattad och översiktlig, främst tänkt att användas som en orientering för icke-metallurger och som underlag för att ta ställning till inom vilka områden som framtida forskningsarbete är speciellt nödvändigt.

Sammanställningen baseras på en begränsad litteraturgenomgång och ett antal intervjuer med erfarna personer inom stålindustrin. Av relevant litteratur kan nämnas särskilt diverse omfattande arbete inom ECSC t.ex.(1, 2, 3, 4, 5) och ett flertal detaljerade kartläggningar av olika typer av stål (6, 7, 8).

Huvudsyftet med projektet har varit att kartlägga acceptabla gränser för olika föroreningar i stål. Denna tillsynes enkla målsättning kompliceras av flera saker. För det första, hur kan föroreningar särskiljas från legeringselement? I praktiken kan det vara samma grundämne, som i ett fall är en förorening och i ett annat fall, ett avsiktligt tillsatt legeringselement. Det kan sägas att en förorening bara är "ett legeringselement på fel ställe". Sedan, delvis på grund av detta, är effekten av föroreningar mycket olika i olika produkter. Vissa produkter är tåliga medan andra kan påverkas starkt av låga halter av specifika ämnen. Ofta är det inte egenskaperna hos själva slutprodukten som påverkas menligt av föroreningar utan dess tillverkningsprocess. Alternativa processer kan då ställa helt olika krav, t.ex. såväl högre som lägre renhet på råmaterialet. Ytterligare en faktor som kom fram i våra diskussioner var att vissa element kan vara oönskade trots att de inte har någon negativ påverkan på vare sig produkten eller processen. Deras närvaro kan göra att biprodukter t.ex. från betningsbadet eller filter, inte betingar ett lika högt värde eller blir mer kostsamma att hantera. Just sådana observationer belyser det faktum att problem med föroreningar mycket ofta primärt är av ekonomisk natur och relativt sällan är de enbart tekniska.

2. Legeringselement

Eftersom inget legeringselement är billigare än järn (utom kväve som är ett legeringsämne i rostfritt material) finns det alltid en strävan att hålla nere legeringshalterna i material. Trenden är att man försöker ersätta legeringstillsetser med processtyrning, t.ex. värmebehandlingar, när än detta är möjligt. Risker för slöseri med överanvändning av legeringar förefaller vara mycket liten eftersom den ekonomiska drivkraften sammanfaller så pass tydligt med den miljömässiga. Dessutom, som författarna har diskuterat tidigare (9), finns en betydligt större miljövinst från klok användning av legeringstillsetser än de påstådda miljömässiga nackdelarna som "hopblandning" av material orsakar.

Några av fördelarna med användning av legerade stål och metaller som påpekats tidigare är:

- Genom att använda material med högre hållfasthet/bättre prestanda, så reduceras det totala materialbehovet i produkten och därmed minskas miljöbelastningen i alla steg i produktionen.

- Genom att förlänga livslängden (t.ex. bättre korrosionsmotstånd eller slitstyrka) minskar behovet av nytt material.
- Genom material med högre hållfasthet i t.ex. fordon kan vikten reduceras och därmed energiförbrukning vid användning.
- Genom att använda speciellt utvecklade material erhålls tekniska lösningar som är nödvändiga för miljöskonande utvecklingar (t.ex. vätelagring, bränsleceller, solceller, ersättning av olja med biomassa i kraftvärmeverk).

Det problem som kan utpekats som viktigast är inte eliminering av legeringselement utan snarare hur dessa kan bäst bevaras för utnyttjande i nya generationer av material. Recirkulering av legeringselement skulle sannolikt kunna förbättras genom bättre sortering men för många använda element behövs dessutom förändringar i processerna. Det är idag sällsynt att de metallurgiska processerna är optimerade för att behålla legeringsämnen i stålet. Ett viktigt undantag är naturligtvis rostfritt stål där huvuddelen av krom, nickel och molybden hålls kvar vid omsmältning av skrot. Däremot förloras det mesta av mangan, krom, niob vanadin, titan, zink mm. när konstruktionsstål smältas om i elektrougnar

I processindustrin pågår kontinuerligt arbete för att förbättra utnyttjandet av material och energi. Delområden där ytterligare insatser sannolikt skulle ge avsevärda förbättringar är;

- Förfina skrotsortering för optimalt utnyttjande av existerande legeringselement
- Anpassa omsmältningsprocesser för att bibehålla legeringsämnen i stålet så långt som det är möjligt
- Recirkulera restprodukter, slagg och stoft, för att utvinna legeringselement från dessa.

3. Föroreningselement

3.1 Inledning

I Sverige står den skrotbaserade stålindustrin för ca 40% av råstålsproduktionen. Att siffran inte är högre är naturligt eftersom Sverige har stora tillgångar på järnmalm. Det är viktigt att påpeka att denna fördelning inte har något att göra med ståls recirkulationsgrad. Vad som däremot är värt att notera är att man vid malmbaserad ståltillverkning använder ca 20% skrot som ingångsmaterial. Detta skrot har till uppgift att sänka temperaturen i konverten och andelen skrot kan inte höjas nämnvärt. Allt stål kan inte tillverkas från skrot och det viktigaste skälet till det är att skrotet inte räcker i dagens samhälle.

Den beskrivna situationen och det faktum att ståltillverkningen baseras på mycket goda kunskaper om hur de metallurgiska processerna kan optimeras gör att det recirkulerade materialet kan användas på ett optimerat sätt och därmed undviks normalt eventuella problem med höjda föroreningshalter. Svaren från intervjuer ger intrycket att problem med föroreningshalter idag inte är särskilt stora.

Föroreningsämnen kan tillföras materialet på flera olika sätt. I malm finns ett flertal olika grundämnen naturligt, legeringsämnen som tillförs innehåller också låg halter av icke önskvärda ämnen, elektrolytiskt framställt Ni och Mn innehåller t.ex. föroreningar. Även

från ugnsinfodringen tillförs stålet låga halter föroreningsämnen. De föroreningar som tillförs via eget recirkulerat skrot och med köpt skrot är det lättare att ha kontroll på.

I ljuset av en framtida kraftigt ökad recirkuleringsgrad måste frågan om föroreningselement i stål studeras i ett lite bredare perspektiv. Finns det risk för problem med en ökad skrotanvändning? Vilka element kan orsaka problem? Vilken typ av problem kan uppstå och finns det sätt att undvika dessa? På sikt finns ett helt annat perspektiv även om man i de flesta fall, inom överskådlig tid, kan styra föroreningsnivåerna i de producerade materialen med hjälp av bra kontroll av ingående material.

Omsmältningsprocessen för stålskrot utgör i allmänhet en utmärkt raffinering. (Det kan faktiskt anses som för effektiv ibland med tanke att man avlägsnar även mycket legeringselement som sedan måste tillsättas på nytt). Vissa ämnen stannar kvar i stålet medan andra, oädlare element, oxideras och återfinns i slaggen. Andra grundämnen avdunstar, om de har högt ångtryck, för att senare utskiljas som stoft vid avgasrening. Tabell 1, sammanställd från information i (10), sammanfattar hur olika element reagerar i omsmältningsprocessen. Det kan dock poängteras att verkligheten är ibland mer komplicerad. Till och med ett så pass reaktivt element som titan kan bli kvar i stålet i halter av ca. 0.005% som är tillräckligt för att orsaka problem med vissa speciella stålprodukter.

Tabell 1 Resultat av omsmältningsprocessen på olika element i stål

Element som behålls i stålet	Element som går till slaggsfasen	Element som samlas i rökgångar och processfilter
As, Co, Cu, Mo, Ni, P, Sb, Sn, W, Cr ca 95% kvar	Al, B, Si, Mn, Nb, S, V(delvis), Ti	Pb, Bi, Zn i form av oxid

3.2 Föroreningselement i stålet

En sammanfattning av kritiska halter för olika föroreningar och produkttyper återges i Tabell 2 och är baserade på information från industrirepresentanter. De angivna halterna kan vara direkt information från ett industriföretag, medelvärden från flera företag eller av oss gjorda bedömningar. De acceptabla nivåerna/ gränsvärdena varierar kraftigt mellan olika stålsorter som framgår i tabellen. Det kan tilläggas att frågan gäller inte endast maxhalter. I vissa processer är det snarare mycket viktigt att de aktuella föroreningsnivåerna är konstanta så att tillverkningsprocesserna kan anpassas till en viss nivå och hållas stabila.

Många specifika fall är kända där en eller fler föroreningar har negativ inverkan på en stålprodukt eller en process, se tabell 2. Här ges bara några exempel.

Emi och Wijk (11) ger en utmärkt översikt av föroreningar i stål och beskriver samtidigt metallurgiska metoder för att sänka föroreningshalterna.

Det troligen mest kända och viktiga fallet är förekomsten av koppar i stål. Genom selektiv oxidation av järnet i uppvärmningsugnen kan koppar anrikas till den grad att smältfilmer

bildas och sedan penetrerar austenitkorngränser, detta orsakar rödskörhet av kolstål vid bearbetning vid förhöjd temperatur. Resultat blir mycket fula ytor på produkten som reducerar dess värde eller gör den oanvändbar. Ett gränsvärde på ca. 0.25% Cu anges ofta men detta bör inte betraktas som absolut. Rostfria och rosttröga (Corten) stål innehåller mellan 0.5% och 1% Cu enligt specifikation. Mycket högre halter av koppar kan tillåtas om ytoxidationen kan förhindras. Ett pågående projekt (12) har visat, till exempel, att bandgjutning med efterföljande direkt varmvalsning är mycket lovande för hantering av högkopparhaltigt stål.

Ett annat exempel där processen förändrar konceptet kring tolerabla föroreningshalter är pulvermetallurgi. Heltäta, HIPade material klarar ca. 5 gånger högre föroreningshalter än konventionellt tillverkade stål. Exempel på sådana föroreningar är Bi, Cu, Sn, As och Pb. Däremot kräver sinterstål hög renhet i det ingående pulvret för att detta blir mjukt och lätt att komprimera kallt till önskad densitet. Zou och Grinder (13) har kartlagt hur varmduktiliteten hos pulvermetallurgiskt framställda stål påverkas av låga halter av bly och vismut.

För rostfritt material bestäms stålets fosforhalt helt av halten P i utgångsmaterialen, eftersom fosfor som tagit upp i slaggen kommer att gå tillbaka till stålet då Fe och Cr reduceras tillbaka. För mer låglegerade material där det, traditionellt inte anses lika viktigt att behålla legeringsämnen i stålet, justeras vanligen P-halten i de metallurgiska processerna.

Närvaron av tenn försämrar avsevärt möjligheterna att varmbearbeta låglegerade stål som också innehåller koppar. Det blir ännu lättare att bilda de farliga smältefilmerna i samband med oxidation. Nickel kan tillsättas för att hålla problemet med koppar i stål nere, men nickel är ett dyrt legeringselement och dessutom är denna taktik inte godtagbart i ett längre perspektiv av hållbar tillväxt.

En produkttyp där låga föroreningshalter anses vara viktiga är tunn pressplåt med krav på bra formbarhet. Detta material är i det närmaste rent järn. Alla element som tillsätts järn orsakar härdning i större eller mindre grad och därmed försämrar duktilitet och formbarhet.

Ett speciellt fall är kobolt i stål som omöjliggör användning av materialet inom kärnkraftsindustrin eftersom Co har långlivade och extremt aktiva isotoper. Kobolt tas inte bort vid omsmältning varför tillgång till råmaterial med låg Co halt är nödvändig för stål som ska användas inom kärnkraft.

3.3 Föroreningselement i biprodukter

Metalliska grundämnen finns med i biprodukter från stålverken och ofta är de kraftigt anrikade. Detta kan ha stor betydelse för industrins lönsamhet.

Zink från galvaniserad plåt koncentreras som oxid i filter till elektrougnar och kan ha ett värde om halten är tillräckligt hög. Om ZnO-innehållet däremot är för lågt som t.ex. i konvertorstoft måste företaget betala för att det skall bli omhändertaget för deponering.

Vissa element i slagg eller stoft kan öka företagets kostnad för kvittblivning, eftersom biprodukten kommer att betraktas som miljöfarligt avfall och således kräver särskild behandling. Om biprodukten anrikas på sådana föroreningselement som, t.ex Pb, Hg, As eller Cd, så kan denna dessutom beläggas med en straffskatt.

Salter som är utvunna ur betbad kan ha ett ekonomiskt värde om de är tillräckligt rena. Till exempel, är betbadsprodukter från malmbaserade stål lämpliga för tillverkning av keramiska ferritmagneter. Om halten av legeringselement eller föroreningar i stålet ökar så blir järnsalterna olämpliga för detta ändamål och deras värde minskar avsevärt. Ett annat intressant fall är användning av järnsalter från betbadet vid framställning av ansiktspulver. Låga halter av element som Pb, Sn, Cd eller Ni erfordras för denna användning.

Tabell 2. Sammanfattning av kritiska halter för olika föroreningar och produkttyper.

3.3.1 Produkttyp – Elektroplåt			
Element	Typ av problem	Kritisk halt	Anmärkning
Ni	Betbadsrester har inte kommersiellt värde om kontaminerade med Ni och därför måste därför deponeras	0,04%	EES använder endast primärstål. Stor risk vid övergång till skrotbaserat stål
Cr	dito	0,05%	dito
Ti	Hindrar korntillväxt vid slutglödning pga. TiN och TiC utskiljning – försämrar magnetiska egenskaper –svårare att avkola stålet till spec. (<30ppm C)	<~50ppm	Malm innehållande Ti är orsaken idag till förekomst. Större risk vid övergång till skrotbaserat stål
V	dito	<~150ppm	dito
Nb	dito	<~100ppm	dito
3.3.2 Produkttyp – Verktygsstål			
Element	Typ av problem	Kritisk halt	Anmärkning
P	Risk för anlöpningsförsprödning	<0,01 – 0,02%	Halten beror på stålsort. Skrotet väljs noggrant för att hålla ner föroreningshalter.
Sb	dito	<~0,005%	dito
Cu,Bi,Sn	Varmbearbetbarheten	<~0,3%	dito
W , Mo	Försvårar mjukglödningen	<~ 0,1%	dito
Mo	dito	<~ 0,08%	dito
Ni	Påverkar hårdbarheten	<~0,3%	dito
Co	Påverkar hårdbarheten	<~0,2%	dito

Ti	Bildar nitrider/karbider som verkar menligt på mikrostruktur	<~0,008%	dito
Nb, Zr	Ger oönskad utskiljningshärdning	<~0,03%	dito
V	dito	<~0,2%	dito
Ca	Ger felaktig inneslutningsform	<~0,003%	Dito Kan styras genom raffinering av stålet.

3.3.3 Produkttyp – Långa varmvalsade låglegerade produkter

Element	Typ av problem	Kritisk halt	Anmärkning
Cu	Kunden specificerar	0,05%- 0,25%	Skrotsortering används för att uppnå behövlig renhet. Är inte problem idag men kan bli så med upprepad återvinning.
Cr	Ger upphov till variation i hårdbarheten	<~0,3%	
Mo	dito	<~0,1%	
Ni	dito	<~0,1%	
P	Anlöpningsförsprödning hos svets HAZ, (den värmepåverkade zonen)	<~0,015%	Kan styras genom raffinering av stålet.
Sb, Sn, As	dito	~20 ppm	

3.3.4 Produkttyp – kullagerstål

Element	Typ av problem	Kritisk halt	Anmärkning
Cu	Problem vid varmbearbetning, orsakar sprickor, ytproblem	<0.2 eller <0.3	Det finns alltid gräns för Cu, den är dimensionsberoende och vanligen kundspecifik

As	Ytproblem		Lagkraven gör att halterna inte kommer upp i sådana nivåer att det uppstår problem med materialen
Pb	Anrikas till korngränser		Lagkraven gör att halterna inte kommer upp i sådana nivåer att det uppstår problem med materialen
S	Är idag mer att betrakta som legeringsämne i dessa material	ibland < 10 ppm el. < 20 ppm	Vanligen inga problem med S eftersom halten kan sänkas i processen till önskad nivå, eller bindas till Mn. ofta 20-40ppm
P	Lägger sig i korngränser	<0.025 ibland <0.015	Det går att sänka halten P i smältprocessen, men för kostsamt
Ti	Bildar lätt inneslutningar med C och N	30 ppm	Ti kommer in i materialet via tillsatta legeringsämnen, särskilt ferrokrom och ferrokisel, inte genom skrot
Ca	Risk för inneslutningar		

3.3.5 Produkttyp – Tunna platta kallvalsade låglegerade produkter

Element	Typ av problem	Kritisk halt	Anmärkning
Cu	Försämrade formbarhet hos slutprodukten	~0,1%	Sällan problem med stål från masugn men svårare med skrotbaseat elektrostaål
Ni	dito	~0,1%	Bindefasen i pellets är en källa till Ni i stål utöver föroreningar i skrot
V	dito	~0,02%	Förekommer pga närvaro i järnmalm

Ovanstående gränsvärden gäller för mjuk extraformbar tunnplåt.

För höghållfasta kallvalsade och varmvalsade band anses tillåtna halter kunna vara dubbelt så höga..

Inga problem med varmskorhet för kombinationer av Cu<~0,2% med Sn<~0,02%

Det är sannolikt att även högre halter än dessa kunde tolereras eftersom SSAB Tunnpålat använder i praktiken enbart mycket ren stålråvara

3.3.6 Produkttyp – Varmvalsad låglegerad grovplåt

Element	Typ av problem	Kritisk halt	Anmärkning
S	Försämring av seghet	0.003-0.025%	
P	Segheten, speciellt efter avspänningsglödning	0.009-0.03%	
Cu	Varmbearbetbarhet	0.25%	

Eftersom SSAB Oxelösund använder i praktiken enbart mycket ren stålråvara upplevs inte de flesta föroreningsnivåer som problem

3.3.7 Produkttyp – Austenitiska Rostfria Stål

Element	Typ av problem	Kritisk halt	Anmärkning
Co	Stål för kärnkraftindustrin Långlivad isotop	0.1%	Ca 0.1-0.2%, typiska värden idag <0.05% kritiskt värde för kärnkraftindustrin
Cu	Normalt inget problem		Gynnsamt för korrosion och skärbarheten, det finns Cu-legerade rostfria stål. Problem kan uppstå vid svetsning av vissa höglegerade stål
Pb,Bi,, As,Sb	Svårt att smida Svårt att bearbeta även på andra sätt	Analyseras vanligen inte vanl. halt, 1-20ppm	Alltför tidkrävande att analysera vid produktion. Pb-halt i ingående material kontrolleras
P, S	Försämrad bearbetbarhet hos höglegerade austenitiska stål		
Sn	Penetrerar korngränser, problem vid svetsning		
Zn	Finns inte i materialet efter tillverkning		Problem kan uppstå vid svetsning mot Zn-belagt stål, penetrerar korngränserna

3.3.8 Produkttyp – Duplexa Rostfria Stål

Element	Typ av problem	Kritisk halt	Anmärkning
Cu	Normalt inga problem		Det finns Cu-legerade sorter
V,Ti	Försämrar slagsegheten		
Pb,Bi,, As,Sb	Svårt att smida Svårt att bearbeta även på andra sätt	Analyseras vanligen inte vanl. halt, 1-20ppm	Alltför tidkrävande att analysera vid produktion. Pb-halt i ingående material kontrolleras
P, S	Sämre varmduktilitet och svetsbarhet	<0.015 för tryckkärl	
Sn	Penetrerar korngränser, problem vid svetsning		

3.3.9 Produkttyp – Ferritiska Rostfria Stål

Element	Typ av problem	Kritisk halt	Anmärkning
Ni	Påverkar ferrit/austenit balansen vid hög temperatur och således styrning av varmvalsning	0.5%	Kräver skrotsortering. Oftast uppstår från kontamination i ugnen efter austenitiska smältor
Cu	Påverkar ferrit/austenit balansen vid hög temperatur och således styrning av varmvalsning. Även formbarheten påverkas	0.5%	Kräver skrotsortering.
Pb, Sn	Reducerar värdet av biprodukter från betbadet		Kräver skrotsortering.

4. Erkännande

Författarna vill rikta stort tack till alla de erfarna personer, inom den stålindustrin, som har bidragit med sitt kunnande till denna sammanställning.

Följande personer har varit särskilt behjälpliga;

Magnus Lindenmo, EES Surahammar, Alf Sandberg Uddeholm Tooling, David Porter Fundia, Harry Pettersson SSAB Tunnpå, Per Hansson SSAB Oxelösund, Olle Grönder PM Technology, Sven-Olof Ericsson och Patrik Ölund Ovako, Ulf Lundell och Olle Wijk Sandvik Materials Technology, Richard Barrett, Camilla Kaplin och Jan-Olov Andersson AvestaPolarit,

5. Referenser

-
- 1 ECSC projekt; "Effects of tramp elements in flat and long products", EUR 16672, 1995.
 - 2 ECSC projekt; "Recycling of scrap for high quality products", Projektnummer 7210-CB/205, Referensnummer C1.2/94.
 - 3 ECSC projekt; "Influence of tramp elements on the resistance to hot deformation and on the properties and products" Projektnummer 7210-PR/093, Referensnummer D3.2/98.
 - 4 ECSC projekt; "Effect on hot deformation of surface segregation of tramp elements", Projektnummer 7210-MA/936, Referensnummer F3.2/90.
 - 5 ECSC-projekt; "Influence of tramp elements on stainless steel", Projektnummer 7210-MA/931, Referensnummer F3/F9.3/86.
 - 6 Göran Berglund, "Inverkan av föroreningar på austenitiska rostfria ståls egenskaper", Jernkontorets Forskning D 64 1973.
 - 7 E.T.Stephenson, "Effect of Recycling on Residuals, Processing, and Properties of Carbon and Low-Alloy Steels", Metall.Trans.A, Vol. 14A, No 3, 1983, sid 343-353
 - 8 P.J.Koros, "Issues in Recycling Galvanized Scrap", Ironand Steelmaker, Vol.23, No.1,1996,sid 21-27
 - 9 Bevis Hutchinson, Margareta Nylén, "Alloy for the Environment", IM-2001-027.
 - 10 Rune Lagneborg, Eva Waltersson, "Guide för legeringsmetaller och spårelement i stål", Jernkontorets Forskning M 4, 2001.
 - 11 Toshihiko Emi, Olle Wijk, "Results in Steel Products – Impacts on Properties and Measures to minimize them" Steelmaking Conference Proceedings, 1996, sid 551-565.

12 ECSC-Project 7210-PR-276, "Improving the Properties of near net shape cast strip containing copper and tin from scrap."

13 Zhiqiang Zou och Olle Gröndler, "Effect of Lead and Bismuth on the Hot Ductility of Powder Austenitic Stainless Steel 316L."