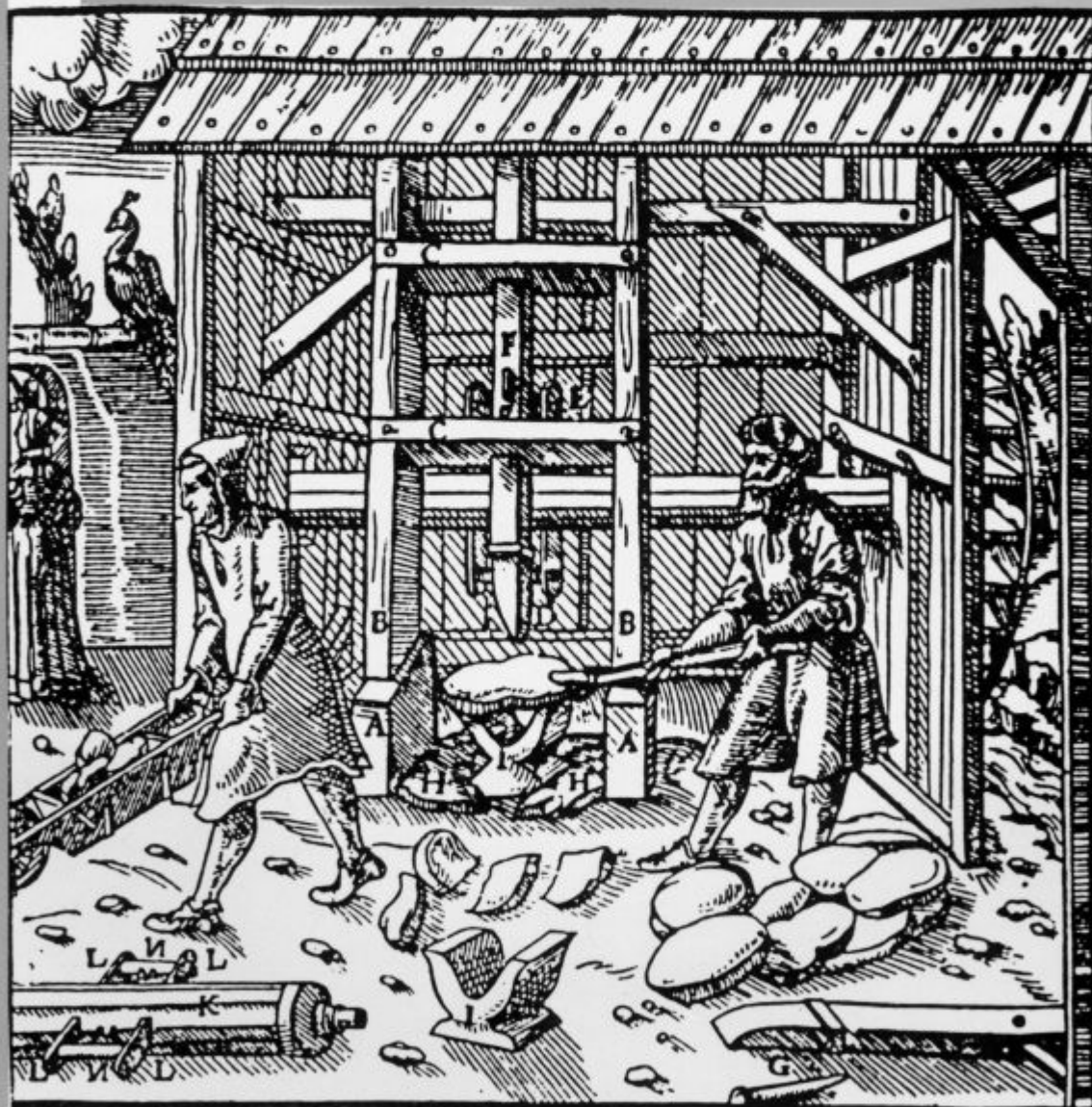


KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

LETO 26 št. 1-2 1992

Zbornik predavanj
42. POSVETOVANJE O METALURGIJI IN KOVINSKIH GRADIVIH
Portorož 2.-4. oktober 1991



IZDAJAO ŽELEZARNA JESENICE, RAVNE, ŠTORE IN INŠTITUT ZA KOVINSKE
MATERIALE IN TEHNOLOGIJO LJUBLJANA
REVIJA JE PREJ IZHAJALA POD NASLOVOM ŽELEZARSKI ZBORNIK

Navodila avtorjem za pripravo člankov za objavo v reviji *Kovine, zlitine, tehnologije*

V letu 1992 uvajamo nov način tehničnega urejanja in priprave za tisk revije *Kovine, zlitine, tehnologije*. Da bi pocenili tiskarske stroške, skrajšali čas od prejema članka do njegove objave in prepustili avtorju končno odgovornost za morebitne neodkrite tipografske napake, smo se v uredništvu odločili, da izkoristimo možnosti, ki jih danes nudi *namizno založništvo*.

Za oblikovanje in pisanje člankov smo izbrali $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ oziroma $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ sistem, ki je za pisanje tehničnih člankov in knjig v svetu najbolj razširjen. $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ oziroma $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ oblikovalnik besedil je izdelan za skoraj vse vrste računalnikov, od IBM PC kompatibilnih računalnikov, Apple Macintosh računalnikov, Atarijev, pa do velikih računalnikov. Besedila, oblikovana v $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ -u, so enostavno prenosljiva, saj imajo obliko ASCII zapisa. Kodiranje naših šumnikov je enotno rešeno, tako da lahko pošljete članek, napisan v $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ -u, kamorkoli po svetu, pa z njimi ne bo težav. Zato naprošamo avtorje, če je le mogoče, da napišejo svoje članke z $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ oblikovalnikom besedil, sicer pa naj nam poleg besedila na papirju pošljejo vsaj disketo z običajnim ASCII zapisom besedila brez kakršnih koli drugih ukazov za formatiranje.

Vsebina članka

Kako naj članek izgleda vsebinsko, naj si avtorji ogledajo v starih izdajah *Železarskega zbornika*. Vsak članek pa mora vsebovati:

- slovenski in angleški naslov članka,
- imena ter naslove avtorjev,
- povzetka v angleščini in slovenščini,
- reference, ki naj bodo v besedilu članka označene z zaporednimi številkami, primer¹⁻⁵. Način citiranja članka: avtor, inicialkam naj sledi priimek, naslov članka, ime revije, letnik, strani, leto. Način citiranja knjige: avtor, naslov, založnik in kraj izdaje, leto, po potrebi poglavje ali strani.

Besedilo članka naj bo razdeljeno na razdelke (označene z zaporednimi številkami) in po potrebi še na podrazdelke (označene z decimalno številko, kjer celi del označuje razdelek.

Slike

Vse slike naj bodo na posebnih listih papirja, z jasno označeno številko slike. Slike naj bodo označene z zaporednimi številkami povsod v članku. Originali za vse vrste slik naj bodo ostri in brez šuma. *Risbe* naj bodo narisane s črnim na belem ozadju. Vse oznake in besedila na risbah naj bodo v istem jeziku kot besedilo članka in dovolj velike, da omogočajo pomanjšanje slike na 8 cm. Le izjemoma lahko slika sega čez obe koloni besedila (16.5 cm). *Fotografije* so lahko katerekoli običajne dimenzije, na svetlečem papirju in

z dobrim kontrastom. Mikroskopska in makroskopska povečevanja označite v podpisu na sliki, še bolje pa z vrisanjem ustrezne skale na fotografiji.

Za vsako sliko naj avtor predvidi, kam naj se slika v besedilu članka uvrsti, kjer naj se nahaja ustrezen podnapis z zaporedno številko slike (na primer: "Slika 3 prikazuje..."), nikakor pa ne: "Na spodnji sliki vidimo...").

Tabele

Avtor naj se izogiba zapletenih tabel z mnogo podatki, ki bralca ne zanimajo, posebej še, če so isti podatki tudi grafično ponazorjeni. Nad vsako tabelo naj se nahaja zaporedna števila tabele s pojasnilom. Tabele naj bodo povsod v članku označene z zaporednimi številkami.

Pisanje besedil na računalniku

Avtorje naprošamo, da pri pisanju besedil na računalniku upoštevajo naslednja navodila, saj le-ta precej olajšajo naše nadaljnje delo pri pripravi za tisk:

- ne puščajte praznega prostora pred ločili (pikami, vejicami, dvopičji) in za predklepaji oziroma pred zaklepaji,
- puščajte prazen prostor za vsemi ločili (pikami, vejicami, dvopičji)—razen decimalno piko,
- pišite vse naslove in besede z majhnimi črkami (razen velikih začetnic in kratic),
- besedilo naj ne vsebuje deljenih besed na koncu vrstice.

Če avtor pripravlja ilustracije na računalniku, ga naprošamo, da priloži datoteke s slikami na disketo z besedilom članka, s pojasnilom, s katerim programom so narejene.

Pisanje v $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ -u

Uporabljajte *article style*, sicer pa se držite vseh $\text{L}^{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ konvencij. Vse matematične izraze, imena spremenljivk in podobno (razen SI enot) pišite v matematičnem okolju. Uporabljajte že vgrajene fonte, med pripravo za tisk jih bomo zamenjali z ustreznimi PostScript fonti.

Krtačni odtis

Krtačni odtis—končna podoba članka—bo poslan avtorju v končno revizijo. Avtorja naprošamo, da čim hitreje opravi korekture in ga pošlje nazaj na uredništvo. Hkrati naprošamo avtorje, da popravljajo samo napake, ki so nastale med stavljenjem članka. Če avtor popravljenega članka ne vrne pravočasno, bo objavljen nepopravljen, kar bo tudi označeno.

ERRATA

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE 33, 1998, 6, 533-538

J. ROZMAN et al.: Behaviour of platinum stimulating electrodes in physiological media

Strokovni članek – pravilno → izvorni znanstveni članek

Research paper – correct → original scientific paper

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE 34, 1999, 1-2, 107-115

B. ŠUŠTARŠIČ et al.: Razvoj postopka iztiskavanja kompozitov Al/SiC

Strokovni članek – pravilno → izvorni znanstveni članek

Research paper – correct → original scientific paper

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE 34, 1999, 1-2, 9-14

M. BIZJAK: Lastnosti električnih kontaktov na osnovi srebra v razmerah tehnološkega onesnaženja in industrijske atmosfere

Strokovni članek – pravilno → izvorni znanstveni članek

Research paper – correct → original scientific paper

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE 34, 1999, 3-4, 227-229

M. TORKAR et al.: Oplemenitenje orodij za stiskanje kovinskih prahov

str. 228: 30 m – pravilno (correct) → 30 μ m

str. 228: 3 m – pravilno (correct) → 3 μ m

str. 228: 2,5 m – pravilno (correct) → 2,5 μ m

str. 229: 30 m – pravilno (correct) → 30 μ m

str. 229: 3 m – pravilno (correct) → 3 μ m

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

METALS ALLOYS TECHNOLOGIES

|| 229280

KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE

Izdajajo (Published by): Železarna Jesenice, Železarna Ravne, Železarna Štore in Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana

Izdajanje KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE delno sofinancira:
Ministrstvo za znanost in tehnologijo

UREDNIŠTVO (EDITORIAL STAFF)

Glavni in odgovorni urednik (Editor): Jožef Arh, dipl. ing.

Uredniški odbor (Associate Editors): dr. Aleksander Kveder, dipl. ing., dr. Jože Rodič, dipl. ing., prof. dr. Andrej Paulin, dipl. ing., dr. Ferdo Grešovnik, dipl. ing., Franc Mlakar, dipl. ing., dr. Karel Kuzman, dipl. ing., Jana Jamar

Tehnični urednik (Production editor): Jana Jamar

Lektorji (Lectors): Cvetka Martinčič, Jana Jamar

Prevodi (Translations): prof. dr. Andrej Paulin, dipl. ing., dr. Nijaz Smajič, dipl. ing. (angleški jezik), Jožef Arh, dipl. ing. (nemški jezik)

NASLOV UREDNIŠTVA (EDITORIAL ADDRESS): KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE,

Železarna Jesenice d.o.o., 64270 Jesenice, Slovenija

Telefon: (064) 81 441

Telex: 37 219

Telefax: (064) 83 397

Žiro račun: 51530-601-25734

Stack in prelom: Igor Erjavc, **Tisk:** Gorenjski tisk, Kranj, **Oblikovanje ovitka:** Ignac Kofol

IZDAJATELJSKI SVET (EDITORIAL ADVISORY BOARD):

Predsednik: prof. dr. Marin Gabrovšek, dipl. ing.; člani: dr. Božidar Brudar, dipl. ing., prof. dr. Vincen Čižman, dipl. ing., prof. dr. D. Drobnjak, dipl. ing., prof. dr. Blaženko Koroušič, dipl. ing., prof. dr. Ladislav Kosec, dipl. ing., prof. dr. Josip Krajcar, dipl. ing., prof. dr. Alojz Križman, dipl. ing., dr. Karel Kuzman, dipl. ing., dr. Aleksander Kveder, dipl. ing., prof. dr. Andrej Paulin, dipl. ing., prof. dr. Z. Pašalič, dipl. ing., prof. dr. Ciril Pelhan, dipl. ing., prof. dr. Viktor Prosenč, dipl. ing., prof. dr. Boris Sicherl, dipl. ing., dr. Nijaz Smajič, dipl. ing., prof. dr. J. Sušnik, dr. Leopold Vehovar, dipl. ing., prof. dr. Franc Vodopivec, dipl. ing.

Po mnenju Ministrstva za znanost in tehnologijo Republike Slovenije št. 23-335-92 z dne 09. 06. 1992 šteje KOVINE ZLITINE TEHNOLOGIJE med proizvode, za katere se plačuje 5-odstotni davek od prometa proizvodov.



113607168

UVODNA BESEDA

V Sloveniji organiziramo vsako leto dve strokovni posvetovanji s področja metalurgije in kovinskih materialov. To pomeni, da je raziskovalno-razvojno delo po vsebini bogato in organizacijsko dobro razvito in to ne samo v delu, ki se izraža s številnimi izsledki osnovnih raziskav, temveč v celotni verigi—od osnovnih raziskav, preko njihove uporabe v aplikativnih in razvojnih projektih do implementacije v konkretnih delih za industrijo. Med predavatelji na posvetovanjih jih je že nekaj let vsaj polovica iz industrije. Tradicija obeh posvetovanj je že dolga. V letu 1991 je bilo od 2.–4.10. v Portorožu že 42. Posvetovanje o metalurgiji in kovinskih gradivih. Po posvetovanju se vsa predstavljena dela objavijo v *Železarskem Zborniku* ali v posebnem zborniku. Po relevantnosti rezultatov za okolje, za katerega je prirejeno in po organizacijsko strokovni plati, je posvetovanje na mednarodnem nivoju.

Program se od začetkov, ko je bil izrazito usmerjen v metalurške probleme, vedno bolj usmerja v interdisciplinarno združevanje vseh, ki delajo pri raziskavah, tehnologiji in uporabi kovinskih materialov. Vse bolj se uresničuje cilj prirediteljev, da postane posvetovanje ogledalo stroke in mesto združevanja znanstvenikov iz univerz in inštitutov ter strokovnjakov iz prakse, ki se ukvarjajo s kovinskimi materiali. Na 42. Posvetovanju v letu 1991, prvim pod pokroviteljstvom Vlade Republike Slovenije, je bilo predstavljenih 42 predavanj v naslednjih sekcijah: talilna tehnologija (6 del), lastnosti kovin pri uporabi (7 del), predelava kovin (4 dela), nove tehnologije (3 dela), ekologija (2 deli), barvne kovine in zlitine (4 dela), matematično modeliranje in računalniška simulacija (4 dela). Novi raziskovalci in mladi inženirji so se predstavili v posebni sekciji z 12 deli iz različnih področij. V posterskem delu je bilo predstavljenih 54 del, ki so bila razvrščena po URP oziroma RP (financiranih ali sofinanciranih iz proračuna MZT) in po vsebini. Skupaj je bilo predstavljenih 96 del, kar je dobro merilo obsega strokovnega dela na področju kovinskih materialov in tehnologij.

Naslovi posameznih sekcij v programu kažejo, da so bila na posvetovanju obravnavana zelo aktualna vprašanja s področja kovinskih materialov in tehnologij, od matematičnega modeliranja in računalniške simulacije procesov do tehnoloških vprašanj proizvodnje in uporabe. Posebno velja poudariti, da so vprašanja okolja že nekaj let ena od pomembnejših tematik posvetovanja. Iz del, predstavljenih na tem in na prejšnjih posvetovanjih, je očitno, da posodobljena metalurška industrija ne sodi med velike in primarne onesnaževalce okolja in da potekajo aktivnosti in dela, da bi postala okolju še bolj prijazna in sprejemljiva za Slovenijo, kakršno si želimo.

V govornem delu programa je bil posebno prepričljiv nastop absolventov podiplomskega študija in mladih inženirjev. To je jamstvo, da nastaja nov rod, ki je ambiciozen in sposoben nadaljevati tradicijo starejših kolegov in bolje prikazati pomembnost metalurške industrije in kovinskih materialov v slovenski javnosti. Pomemben del programa posvetovanja je bila predstavitev programa raziskovalnega dela za naslednje leto in naprej. Zaradi reorganizacije v metalurški industriji in zaradi novega pristopa pri pripravi, predložitvi in selekciji raziskovalnih programov, projektov in nalog, ki so predlagani v sofinanciranje MZT, je bil ta del programa na 42. Posvetovanju nekoliko manjši kot v prejšnjih letih.

V razpravi pred sprejemom zaključkov je bilo postavljenih več vprašanj v zvezi s stroko. Med drugimi je pomembna trditev, da imamo relativno dober strokovni kader, ki se zaradi odrievanja pri sprejemanju odločitev v preteklosti ne vključuje dovolj hitro in produktivno v proces prestrukturiranja, ki je potrebno, da bi postala proizvodnja kovinskih materialov tako uspešna gospodarska panoga, kot je v razvitih državah. Eden od razlogov je podcenjevanje inženirskega dela pred delom strokovnjakov drugih področij v preteklosti pri odločanju o gospodarskem sistemu. Druga zanimiva trditev je bila, da je v metalurgiji zelo malo tehnoloških viškov, zelo veliko pa je sistemskih viškov, ki sta jih vpeljala prejšnji sistem in organizacija poslovanja. Več razpravljalcev je poudarilo, da je potrebno v programu raziskovanja nameniti več pozornosti zniževanju

stroškov, enakomernemu razvoju kakovosti in uvajanju informacijskega sistema za racionalizacijo proizvodnje in za hitrejše odzivanje na zahteve in potrebe kupcev. Kritizirana je bila tudi vlada, ki ne pripravi koncepta gospodarskega razvoja, ki bi omogočil, da se razdrobljeno delo v številnih projektih v različnih strokah združi v nekaj obsežnejših in kompleksnejših projektih.

V celoti velja ocena, da je bilo posvetovanje uspešno in kvalitetno. Soglasen sklep udeležencev je bil, da se naslednje posvetovanje organizira z enakimi cilji in usmeritvami, čeprav se zaradi ekonomske krize zmanjšuje število udeležencev. Vsi udeleženci posvetovanja smo soglašali z enim zadnjih razpravljalcev, da štednja pri sredstvih, namenjenih za razvoj in raziskave tehnologij in proizvodov, kamor sodi tudi aktivna in pasivna udeležba na strokovnih posvetovanjih, podjetjem ne bo koristila. Nasprotno, zaradi takega ravnanja bodo še bolj zaostala, ker že danes vlagajo v raziskave in razvoj manj kot njihovi konkurenčni partnerji v tujini. Nadaljevanje take politike vodi lahko samo v hitrejše tehnološko zaostajanje in večje nakupe licenc za tehnologije in proizvode iz razvitih držav.

Franc Vodopivec



42. Posvetovanje o metalurgiji in kovinskih gradivih je otvoril prof. dr. Franc Vodopivec, predsednik znanstvenega sveta posvetovanja in direktor Inštituta za kovinske materiale in tehnologije.



Nad 42. Posvetovanjem je prvič prevzel pokroviteljstvo Vlada Republike Slovenije. Slavnostni govornik je bil minister za znanost in tehnologijo prof. dr. Peter Tancig.



Udeležence posvetovanja je pozdravil in jim zaželel uspešno delo predsednik Izvršnega sveta občine Piran, gospod Franko Fičur.



Zanimanje za nove raziskovalne dosežke je bilo veliko.



Rektor Univerze v Mariboru prof. dr. Alojz Križman med pozdravnim govorom.



Veliko uspeha pri nadaljnem delu je v svojem pozdravnem govoru udeležencem zaželel dekan Fakultete za naravoslovje in tehnologijo, Univerze v Ljubljani prof. dr. Mitja Kregar.



Direktor Inštituta za kovinske materiale in tehnologije prof. dr. Franc Vodopivec izroča spominski krožnik ministru prof. dr. Petru Tancigu.



Organizatorji so poskrbeli tudi za družabni del; udeleženci posvetovanja ob »tekoči problematiki«.



Prof. dr. Franc Vodopivec je predstavil program raziskav v letu 1991 in v obdobju od 1992 do 1995 ter zaključil posvetovanje.

Vsebina

<i>S. Ažman:</i> Razvoj in problematika mikrolegiranih jekel za petrokemično industrijo	15
<i>M. Tolar, J. Lamut:</i> Racionalizacija in optimiranje proizvodnje v jeklarni Bela	23
<i>J. Triplat:</i> Razvoj tehnologije izdelave nerjavnih jekel v Železarni Jesenice od leta 1984 naprej	30
<i>H. Ploštajner, V. Prešern, G. Todorovič:</i> Optimizacija tehnologije izdelave in odlivanja jekla v Železarni Štore	34
<i>J. Lamut, F. Pavlin, A. Poklukar:</i> Taljenje vložka s plinom v jaškasti kupolni peči	38
<i>J. Vižintin:</i> Razvoj in pomen tribologije doma in v svetu	41
<i>F. Legat:</i> Toplotna obdelava verig s poudarkom na indukciji	49
<i>A. Rodič, J. Žvokelj, F. Legat, S. Krivec:</i> Vpliv kemijske sestave na lastnosti jekel za verige po toplotni obdelavi	53
<i>J. Vojvodič-Gvardjančič:</i> Nizkotemperaturna meja uporabnosti mikrolegiranih jekel s stališča lomne mehanike	58
<i>D. Dobi:</i> Uporaba instrumentiranega Charpyja pri razvoju jekel	63
<i>L. Kosec, N. Igerc, B. Kosec, B. Godec, B. Urnaut:</i> Temperaturna utrujenost jekel	74
<i>R. Kejžar:</i> Oplemenitenje površin z navarjanjem in metalizacijo	79
<i>T. Kolenko, B. Glogovac, D. Novak, D. Žagar, B. Omejc:</i> Konceptualna rešitev procesnega vodenja ogrevanja vložka v potisni peči	85
<i>P. Leš, F. Dover:</i> Tehnologija valjanja radialno orebrenih cevi za prenos toplote	89
<i>J. Krajcar, V. Ferketič, D. Vuković, A. Ivančan, J. Butorac, A. Iharoš:</i> Površinske greške čeličanskega izvora na bešavnim cjevima	94
<i>B. Iharoš:</i> Izrada normativno-tehnološke karte hladnog vučenja čeličnih cijevi	97
<i>M. Torkar, B. Šuštaršič:</i> Preiskava vodno atomiziranega prahu iz zlitine Nimonic 80A	100
<i>B. Šuštaršič, Z. Lengar, S. Tašner, J. Holc, S. Beseničar:</i> Izdelava AlNiCo trajnih magnetov iz vodno atomiziranih prahov	104
<i>G. Rihar:</i> Obdelava kovin z žarkovnimi izvori energije	110
<i>A. Božič:</i> Problematika sežigalnih naprav	114

<i>M. Renko, A. Osojnik:</i> Razvoj metod za analizo redkih zemelj v zlitinah s posebnimi lastnostmi	118
<i>M. Lovrečič Saražin:</i> Hamiltonski indeks grafa	123
<i>F. Tehovnik, B. Koroušič, V. Prešern:</i> Optimizacija modifikacije nekovinskih vključkov v jeklih obdelanih s Ca	125
<i>M. Kurbos, J. Lamut, T. Kolenko, M. Debelak:</i> Vpliv pogojev konti litja na lastnosti slabov	131
<i>D. Lesjak, J. Lamut, V. Gontarev, A. Purkat, M. Debelak:</i> Modelne raziskave v jeklarstvu	134
<i>S. Kanalec, M. Tolar, J. Lamut:</i> Racionalizacija porabe apna v jeklarni Bela	140
<i>A. Kert, J. Apat, J. Lamut:</i> Pretaljevanje sekundarnih surovin	143
<i>D. Hajnže, F. Vodopivec, M. Jenko:</i> Rast rekristaliziranih zrn v zlitini Fe in Si	147
<i>B. Drogenik, F. Vodopivec, M. Jenko:</i> Rast rekristaliziranih zrn v zlitini železa in silicija mikrolegirani s selenom in kositrom	151
<i>L. Vehovar, M. Mavhar:</i> Korozijska odpornost nerjavnega superferitnega jekla Acrom 1 super v primerjavi z avstenitnim nerjavnim jeklom Acroni 11 Ti	156
<i>L. Vehovar, M. Pečnik:</i> Korozijska odpornost superzlitine Ravloy 4	165
<i>L. Vehovar, T. Pavlin:</i> Prepustnost mikrolegiranih jekel za vodik	169
<i>A. Smolej:</i> Razvoj sodobnih zlitin aluminija	172
<i>J. Kostajnshek:</i> Čiščenje talin z vpihovalnim rotorjem za uvajanje čistilnih plinov v talino	178
<i>T. Kristan:</i> Aluminij in avtomobilska industrija	181
<i>M. Doberšek, I. Kosovinc:</i> Vplivi indija na lastnosti dentalnih zlitin Ag-Pd-AuI-Cu-Zn5-In5	183
<i>J. Šegel:</i> Računalniška podpora krmiljenju proizvodnje	188
<i>B. Koroušič:</i> Pomen matematičnega modeliranja pri študiju jeklarskih procesov	194
<i>B. Štok, N. Mole:</i> Numerična simulacija procesa izdelave ingotov po EPŽ postopku	197
<i>M. Jenko, F. Vodopivec, B. Praček:</i> Raziskave segregacij na površini Fe-Si-C-Sb zlitin z metodo AES	201

<i>N. Smajić:</i> Dinamični model vakuumske redukcije VOD žlinder	205
<i>B. Šuštaršič, M. Torkar, M. Jenko, B. Breskvar, F. Vodopivec:</i> Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacije kovinskih prahov—II. del	209
<i>J. Rodič, K. Habijan, M. Strohmaier, J. Dolenc, A. Jagodic, D. Sikošek, A. Rodič, A. Osojnik, J. Klofutar:</i> Razvoj domače proizvodnje stelitnih zlitin	215
<i>B. Breskvar, B. Hertl, A. Osojnik, I. Banič-Kranjčević:</i> Frakcionirana kristalizacija aluminija	219
<i>N. Smajić:</i> Razvoj superferitnega nerjavnega jekla	223
<i>A. Paulin, V. Gontarev, D. Dretnik:</i> Pridobivanje plemenitih kovin iz sekundarnih surovin z majhnim deležem teh kovin	226
<i>M. Obal, S. Rozman, G. Todorovič, S. Fajmut-Štrucelj:</i> Pridobivanje Ge-precipitata iz ZnS-koncentrata flotacije Rudnika Mežica	230
<i>M. Obal, S. Rozman, R. Jager, M. Kolenc, A. Osojnik:</i> Naravni zeoliti v procesih čiščenja odpadnih voda s povečano vsebnostjo ionov kovin	234
<i>H. Kaker:</i> Monte Carlo simulacija v raster elektronski mikroskopiji	240
<i>R. Ferlež:</i> Uporabne lastnosti superzlitine Ravloy 4	242
<i>V. Uršič, M. Tonkovič-Prijanovič, R. Jud:</i> Volumske spremembe med strjevanjem nodularne litine	244
<i>M. Serdarevič, F. Mujezinovič, H. Babahmetović:</i> Poboljšanje kvaliteta kovačkih ingota izradom djelomično dezoksidiranog čelika u peći i dezoksidacijom u vakuumu	250
<i>D. Pihura:</i> Utjecaj RH-postupka na smanjenje rezidualnih i oligoelemenata u visokokvalitetnim visokougleničnim čelicima i unaprijedjenje kvaliteta	254
<i>J. Kert, J. Kunstelj, M. Podgornik, J. Lamut:</i> Razvoj ekološkega inženiringa v slovenskih železarnah	254
<i>R. Kejžar, U. Kejžar, M. Hrženjak, L. Kosec:</i> Produktivno navarjanje visoko legiranih jekel na konstrukcijska jekla	254
<i>R. Kejžar, B. Kejžar, M. Hrženjak, J. Lamut, J. Savanovič:</i> Sintetični minerali v oblogi bazičnih elektrod in varilnih praških	255
<i>B. Šarler, A. Košir, A. Križman, D. Križman:</i> Posodobitve procesa kontinuiranega ulivanja na podlagi eksperimentalno potrjenega matematičnega modeliranja	257
<i>R. Kejžar, M. Hrženjak:</i> Izdelava orodij z navarjanjem v kokilo	257
<i>R. Kejžar, B. Kejžar:</i> Spremembe mletih ferozlitin pri proizvodnji dodatnih materialov	258
Seznam avtorjev	261

Razvoj in problematika mikrolegiranih jekel za petrokemično industrijo

S. Ažman, Železarna Jesenice

Železarna Jesenice je pričela s proizvodnjo finoizmatih mikrolegiranih jekel s povišano napetostjo tečenja že leta 1963, do večje uporabe teh jekel pri izdelavi konstrukcij pa je prišlo po letu 1967.

Do sedaj so naši kupci iz teh jekel izdelali raznovrstne konstrukcije od mostov, cevovodov, raznih proizvodnih hal v gradbeništvu, vozil, do različnih postrojenj za petrokemijo.

Dosedanje izkušnje so pokazale, da pri tovrstnih jeklih ni prisotna problematika eksploatacije v praksi, razen na področju petrokemije, kjer zaradi delovanja agresivnega medija pride do pojava napetostne korozije. Napetostna korozija se je na podobnih objektih pojavila tudi v drugih državah, kjer so za konstrukcijo uporabili jekla s povečano napetostjo tečenja.

Glede na te težave se pojavlja upravičeno vprašanje nadaljnje uporabe drobnozmatih mikrolegiranih jekel za konstrukcije v petrokemični industriji.

Večina do danes poznanih problemov na petrokemičnih objektih se je praviloma pojavila po večletnem obratovanju konstrukcije. Ta jekla so bila izdelana pred najmanj desetimi leti, po tedanji jeklarski tehnologiji, ki je dala jeklu določene karakteristike, ki so bile precej drugačne od karakteristik današnjih jekel in sicer:

- slabše čistoče jekel v pogledu nekovinskih vključkov
- slabša čistoča v pogledu prisotnosti žvepla in fosforja
- anizotropija mehanskih lastnosti v smeri valjanja, pravokotno na smer valjanja in v smeri debeline
- večja prisotnost plinov (kisik, vodik, dušik)
- višji C-ekvivalent in s tem slabša varivost

Omenjene lastnosti jekla zelo vplivajo na pojav napak posebno na petrokemičnih objektih.

Tehnologija izdelave jekla je v sedemdesetih letih bazirala na Siemens Martinovih pečeh in le v manjšem delu v elektroobločnih pečeh.

Čeprav je bilo jeklo iz elektroobločnih peči boljše v pogledu vsebnosti žvepla, pa vseeno ni bilo mogoče menjati oblike nekovinskih vključkov, ki so se pri predelavi razpotegnili in škodljivo vplivali na odpornost jekla proti napetostni koroziji. Istočasno se je zaradi vlivanja v bloke pojavila še močna anizotropija jekla v vseh treh smereh.

Bistveno je izdelavo in kvaliteto jekla spremenila moderna jeklarska tehnologija z uporabo vakuumske komore in ponovne metalurgije.

Elektroobločna peč je ostala samo agregat za taljenje, vse operacije izdelave jekla pa se izvajajo v ponovci ali pod vakuumom.

Novi postopki izdelave jekla bistveno vplivajo na naslednje lastnosti:

- povečanje homogenosti strukture osnovnega jekla in prehodne cone pri varjenju
- izboljšana izotropija jekla v vseh treh smereh
- zmanjšana občutljivost jekla proti lamelnem trganju
- povečana žilavost jekla in pomik prehodne temperature iz žilavega v krhki lom k nižjim temperaturam

Kot rezultat spremenjene tehnologije izdelave jekla je mogoče smatrati dejstvo, da je mikrolegirano jeklo v sedemdesetih letih imelo v povprečju 0.028% S, danes pa ga ima 0.003, kar je desetkrat manj. Pri tem je bila čistoča jekla v povprečju 3.7 po JK skali, danes pa je pod 2. Dolžina plastičnih vključkov je bila v povprečju 1 mm, danes je le okrog 0.2 mm.

Tehnologija izdelave jekla je bistvenega pomena, pa vendar ne rešuje celotne problematike uporabe klasičnih mikrolegiranih jekel za izdelavo npr. posod pod tlakom, v katerih so agresivni plini.

Na to jasno kažejo preiskave odpornosti različnih jekel proti napetostni koroziji.

Klasično jeklo NIOVAL 47 ima slabo odpornost proti napetostni koroziji celo, če je narejeno po najnovejši jeklarski tehnologiji in čeprav ima samo 0.002% S. To je dobro vidno iz eksperimentalnih rezultatov.

V Železarni Jesenice že nekaj let delamo na razvoju in preiskavah jekla NIOMOL 490 K, ki je prvenstveno narejeno za izdelavo tlačnih posod v petrokemični industriji, istočasno pa je uporabno tudi na vseh drugih področjih izdelave konstrukcij.

Izhodišča pri izdelavi novega jekla so bila naslednja:

- jeklo mora biti dobro varivo z nizkim C-ekvivalentom, da ne bi bilo potrebno predgrevanje pri varjenju. Temperature predgrevanja na klasičnih mikrolegiranih jeklih tipa NIOVAL 47 so tako visoke, da jih je na nekaterih objektih na terenu v praksi skoraj nemogoče zagotoviti
- jeklo mora imeti visoko žilavost pri nizkih temperaturah
- jeklo mora imeti dobro preoblikovalno sposobnost v hladnem
- jeklo in zavarjeni spoji morajo biti odporni proti napetostni koroziji
- vse prejšnje zahteve morajo biti izpolnjene pri enaki napetosti tečenja in trdnosti kot pri starem jeklu

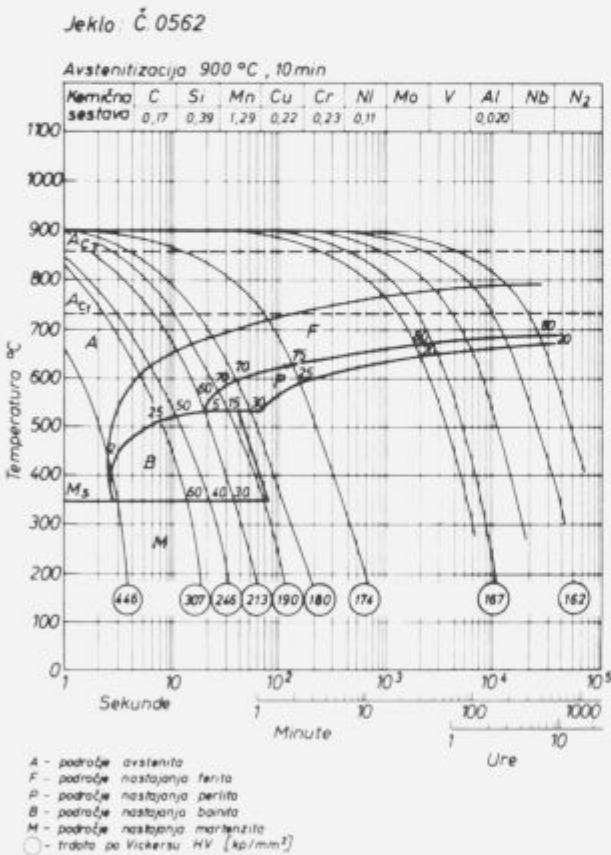
Jeklo NIOMOL 490 K ustreza vsem tem zahtevam, kar potrjujejo tudi preiskave opisane v tem prispevku. Pri tem smo se osredotočili na preiskave odpornosti jekel proti napetostni koroziji, ker je ta lastnost odločilnega pomena za uporabo v petrokemični industriji. Ostale lastnosti smo na kratko prikazali tabelarično in v obliki diagramov. Primerjali smo lastnosti treh značilnih vrst jekel:

1. Č 0562 odnosno R StE 350 kot jeklo z napetostjo tečenja $R_p = \text{min } 350 \text{ MPa}$
2. NIOVAL 47 odnosno T StE 460 kot staro mikrolegirano jeklo z napetostjo tečenja $R_p = \text{min } 460 \text{ MPa}$.
3. NIOMOL 490 K kot novo mikrolegirano jeklo z napetostjo tečenja $R_p = \text{min } 490 \text{ MPa}$.

Omenjena jekla so bila izdelana po najnovejši tehnologiji in predstavljajo trenutni maksimum kvalitete, ki jo Železarna Jesenice lahko ponudi.

Kemične sestave in mehanske lastnosti so podane v tabelah 1, 2 in 3.

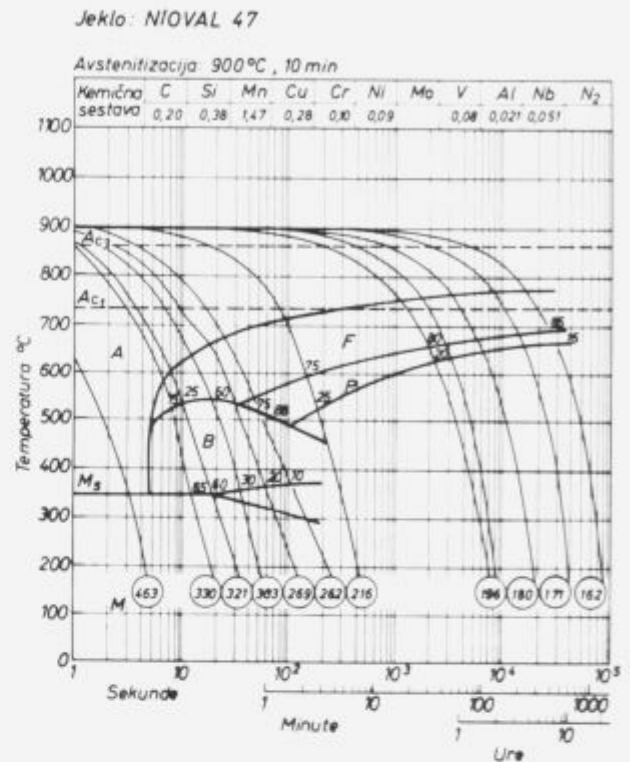
Kontinuirni TTT diagrami na slikah 1, 2 in 3 jasno kažejo, da sta jekli Č 0562 in NIOVAL 47 mnogo bolj nagnjeni k kaljenju kot jeklo NIOMOL 490 K, čeprav imata manjše napetosti tečenja. Pri jeklu NIOMOL 490 K praktično niti pri največjih hitrostih hlajenja ne pride do martenzitne mikrostrukture, zato je to jeklo mogoče variti brez predgrevanja.



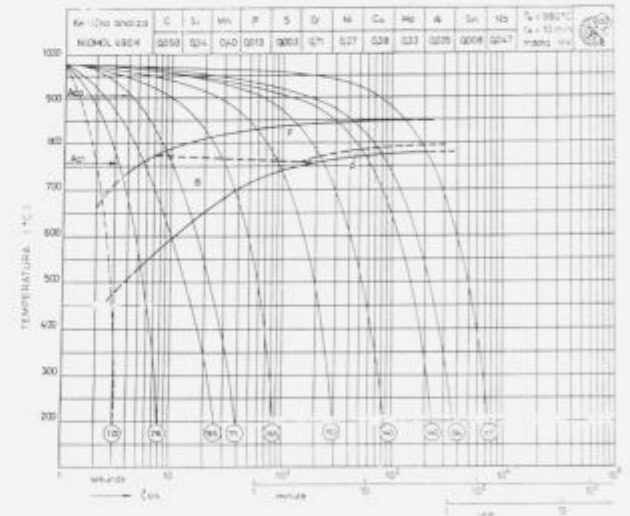
Slika 1. Kontinuirni TTT diagram za jeklo Č.0562.

TTT diagram jekla NIOMOL 490 K je zelo podoben TTT diagramom za navadno kotlovsko pločevino tipa H11 (slika 4). S tem smo v bistvu dobili mikrolegirano jeklo s povišano mejo tečenja, ki ima pri varjenju lastnosti kotlovske pločevine, kar je fantastičen dosežek.

V tabeli 4 in sliki 5 prikazujemo žilavostne lastnosti jekla NIOMOL 490 K pri nizkih temperaturah v korelaciji z DWT testom za odrejanje temperature prehoda v krhki lom.



Slika 2. Kontinuirni TTT diagram za jeklo NIOVAL 47.



Slika 3. Kontinuirni TTT diagram za jeklo NIOMOL 490 K.

Jeklo NIOMOL 490 K je možno zanesljivo uporabiti celo do temperature blizu—100°C.

Mikrostrukture vseh treh jekel so prikazane na sliki 6. Jeklo NIOMOL 490 K je v poboljšanem, ostali dve jekli pa sta v normaliziranem stanju. Mikrostruktura je pri jeklu NIOMOL 490 K enakomerna in homogena, medtem ko je pri ostalih dveh trakasta. To je pomembno za odpornost proti napetostni koroziji.

Pri mehanizmu delovanja napetostne korozije vodik vstopi v jeklo, se koncentrira na mestih, kjer so napake in tam ustvarja notranje napetosti, ki se pod zunanjo obremenitvijo materiala potencirajo ter tako inicirajo mikro-

Tabela 1. Kemične sestave jekel.

Jeklo	Kemična sestava v %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mb	V	Sn	Nb	Al-t
NIOMOL 490 K	0.08	0.34	0.36	0.011	0.004	0.54	0.17	0.35	0.27	0.01	0.017	0.030	0.04
Č.0562	0.16	0.37	1.21	0.010	0.005	0.15	0.11	0.17	0.04	0.01	0.026	0.003	0.037
NV 47	0.17	0.41	1.48	0.012	0.002	0.12	0.09	0.21	0.02	0.07	0.007	0.045	0.061

Tabela 2. Žilavost jekel.

Kvaliteta	Žilavost (J)		
	Dobavno stanje		Starano stanje
	-20°C	-60°	-20°
Č 0562	190	140	112
NV 47	80	41	34
NM 490 K	300	290	170

Tabela 3. Mehanske lastnosti jekel.

Jeklo	Napetost tečenja R_e (N/mm ²)	Trdnost R_m (N/mm ²)	Razteznost A_5 (%)	Kontraktcija Z (%)
NIOMOL 490 K izhodno stanje	516	587	26	79
NIOMOL 490 K napet. žarjen	533	590	27	80
Č.0562 izhodno stanje	379	525	31	78
Č.0562 napet. žarjen	396	529	34	77
NV 47 izhodno stanje	456	581	26	76
NV 47 napet. žarjen	455	579	34	71

Tabela 4. Korelacija med temperaturo prehoda v krhko stanje po kriteriju 54 J, 68 J ter NDT temperaturo DWT testa.

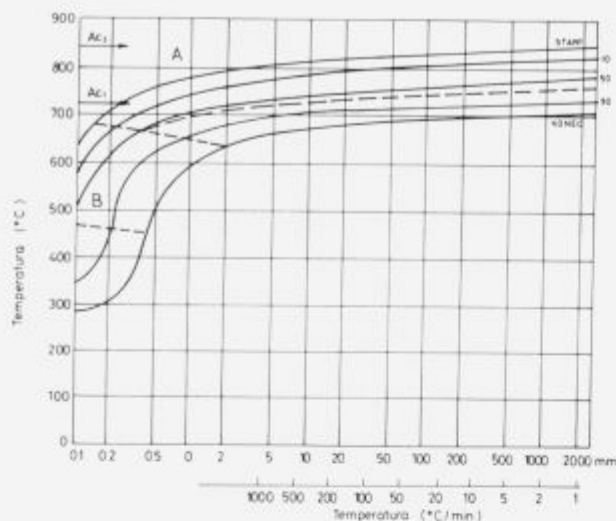
Material	Temperatura prehoda v krhko stanje		NTD temperatura iz DWT testa
	Kriterij 54 J	Kriterij 68 J	
	(°C)	(°C)	(°C)
A	-122	-115	-120
B	-112	-110	-105
C	-80	-77	-78

- A NIOMOL 490 K—osnovno, to je dobavno stanje
 B NIOMOL 490 K—starano stanje (250°C/30 minut)
 C NIOMOL 490 K—10% deformirano v hladnem in starano ((250°C/30 minut)

razpoko, ki se širi do končnega loma. Vrhovi razpoke se odpirajo po mehanizmu krhkega loma, zato imajo značilen krožni ali elipsasti izgled (pege-blisterji). Začetek mikro-razpoke je vedno na neki napaki v materialu (vključki, praznine, itd.). To so takoimenovane pasti za vodik. Čim več

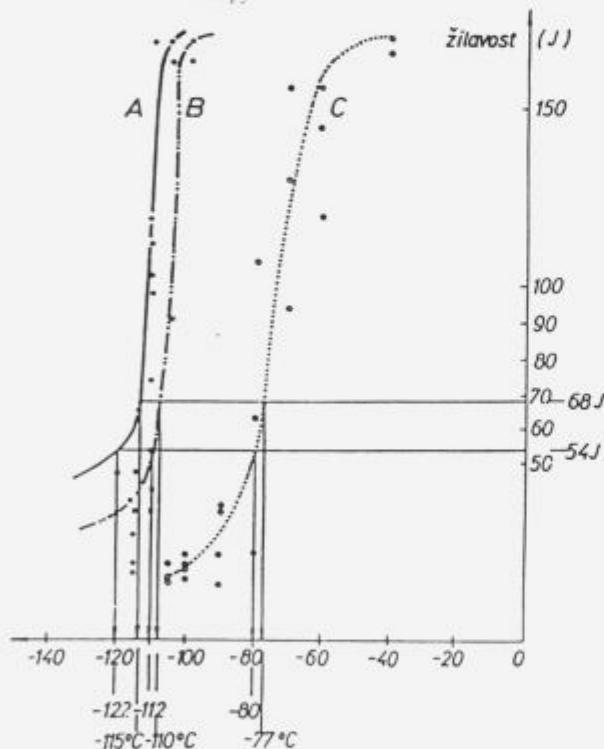
ima jeklo pasti, tembolj je neodporno proti napetostni koroziji in obratno. Shematsko ta mehanizem prikazuje slika 7.

Naše preiskave odpornosti jekel in zavarjenih spojev proti napetostni koroziji so bazirale na katodni po-



Slika 4. Kontinuirni TTT diagram za kotlovsko pločevino.

- A Niomol 490 K dobavno stanje – zarez Charpy – V
 B Niomol 490 K – 10 % hladno deformiran – zarez Charpy – V
 C Niomol 490 K – 10 % hladno deformiran – staran 250°C/30 min. zarez Charpy – V



Slika 5. Žilavost Charpy-V v odvisnosti od temperature za jeklo NIOMOL 490 K.

larizaciji v preizkušenem kislem elektrolitu (1NH₂SO₄ + 10 mg As₂O₃/l raztopine), ki je bil odzračen s preprihavanjem z dušikom 30 minut. Temperatura medija je bila 20°C, obremenitev vzorca pa 60% napetosti tečenja za posamezno jeklo. Gostota toka polarizacije v začetni fazi 2,7 mA/cm², kasneje pa 3,7 mA/cm².

Gostota toka je odločujoč faktor, ki da dobro selektivnost rezultatov pri eksperimentu. Po določenem času se proba pretрга in na njej izmeri kontrakcija odnosno padeč kontrakcije preseka zaradi dejstva vodika, kar je zelo dober kriterij za določanje odpornosti jekla proti napetostni ko-

roziji. Odpornosti jekla in zavarjenih spojev v dobavnem in napetostno žarjenem stanju kažejo diagrami na slikah 8, 9 in 10.

Na sliki 8 (zgornji diagram) se jasno vidi, da je padeč kontrakcije pri jeklu NIOMOL 490 K znatno manjši kot pri ostalih dveh. Po dveh urah vodičenja proba NIOMOL-a preide v stacionarno stanje, ki se ne menja več niti po 10 urah. Kontrakcija preseka pade z 79% na 68% in taka tudi ostane.

Pri ostalih dveh jeklih pa pade kontrakcija preseka na 20% in v posameznih primerih celo pod to vrednost. Pri tem je jeklo NIOVAL 47 nekaj slabše kot jeklo Č 0562. Primerjave fraktur pred vodičenjem in po vodičenju kažeta sliki 11 in 12.

Po eksperimentu lahko ugotovimo:

- popolno krhkost materialov Č 0562 in NIOVAL 47, medtem ko je prelom jekla NIOMOL 490 K še vedno žilav s posameznimi krhkimi conami okrog pasti za vodik
- če jekla napetostno odžarimo, se kontrakcija preseka pri NIOMOL-u ne spremeni, medtem ko se kontrakcija pri Č 0562 in NIOVAL-u nekoliko izboljša, vendar ostanejo vrednosti pod 50% kar je še vedno precej slabše kot pri NIOMOL-u (slika 8—spodnji diagram)

Podobna je tudi situacija na zavarjenem spoju. Najboljši je zavarjeni spoj jekla NIOMOL 490 K, medtem ko sta zavarjena spoja ostalih dveh jekel precej slabša (sliki 9 in 10).

Napetostno žarjenje ima pri zavarjenih spojih jekel Č 0562 in NIOVAL 47 pozitiven efekt, medtem ko so vrednosti kontrakcij preseka napetostno žarjenih spojev jekla NIOMOL 490 K celo rahlo slabše.

Vsi spoji so bili zavarjeni po tehnologiji varjenja, ki jo Železarna Jesenice priporoča kot najustreznejšo za varjenje omenjenih jekel. Isto velja tudi za dodatne materiale za varjenje. Uporabili smo REL postopek in naslednje dodatne materiale:

- za jeklo NIOMOL 490 K elektrodo EVB NiMo
- za jeklo Č 0562 (R StE 350) elektrodo EVB 50
- za jeklo NIOVAL 47 (T StE 460) elektrodo EVB Ni

Trdote preko zavarjenega spoja so nizke za vse spoje. Največje so pri jeklu NIOVAL 47, pa še tu so pod 300 HV, kar je za tovrstno jeklo običajno. Diagramsko razporeditev trdot preko spoja prikazujejo diagrami na slikah 13, 14 in 15.

Posebno je potrebno poudariti dejstvo, da ima zavarjeni spoj jekla NIOMOL 490 K v zavarjenem stanju pri večjih trdotah (max. celo do 255 HV) boljšo odpornost proti napetostni koroziji kot isti spoj v napetostno žarjenem stanju, ki ima precej nižje trdote (max. 210 HV).

Trdimo, da omejitve trdote zavarjenega spoja na 235 HV, kar strokovnjaki smatrajo za garancijo odpornosti proti napetostni koroziji, sploh ni pravi kriterij, saj ni garancije, da do tega pojava ob takih trdotah ne bo prišlo. Mnogo bolj kot trdota zavarjenega spoja je važna sestava, mikrostruktura in čistoča jekla.

V tem prispevku prikazane preiskave dovedejo do naslednjih zaključkov:

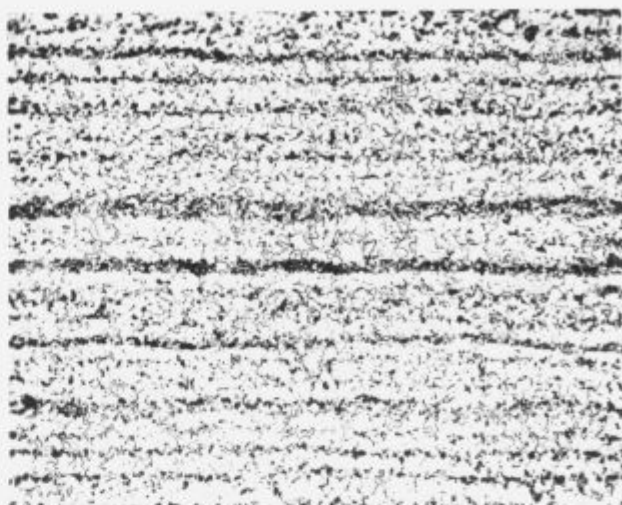
1. Jeklo NIOMOL 490 K ima kot mikrolegirano jeklo s povišano mejo tečenja v primerjavi s klasičnim

mikrolegiranim jeklom NIOVAL 47 (T StE 460) mnogo boljše žilavost, sposobnost hladne predelave in varivost. V teh lastnostih je jeklo NIOMOL 490 K celo boljše od običajnega konstrukcijskega jekla, ne glede na višjo napetost tečenja.

2. Preiskave odpornosti proti napetostni koroziji še povečajo superiornost jekla NIOMOL 490 K v odnosu na ostali dve jekli. To velja tudi v primerjavi z jeklom Č 0562, ki ima napetost tečenja samo 350 MPa.
3. Omejitev trdote v toplotno vplivani coni zavarjenega spoja na 235 HV ne garantira odpornosti spoja proti napetostni koroziji. Spoj jekla NIOMOL 490 K je odporen proti napetostni koroziji, čeprav trdote dosežejo tudi 255 HV, medtem ko spoji ostalih jekel proti napetostni koroziji niso odporni, čeprav imajo nekateri trdote tudi pod 200 HV.
4. Za odpornost proti napetostni koroziji so bistveno važne sestava, mikrostruktura in čistoča jekla.
5. Ponovna uporaba običajnih konstrukcijskih jekel za potrebe petrokemične industrije je nepotreben korak nazaj v smislu kapacitet in stroškov izgradnje objektov. Novo jeklo NIOMOL je pravi odgovor na težko situacijo, ki je nastala z neuspešno uporabo klasičnih mikrolegiranih jekel v petrokemiji.
6. Jeklo NIOMOL 490 K je edino mikrolegirano jeklo, ki ga Železarna Jesenice priporoča za izgradnjo tlačnih posod za potrebe transporta in skladiščenja tehničnih plinov.

1 Literatura

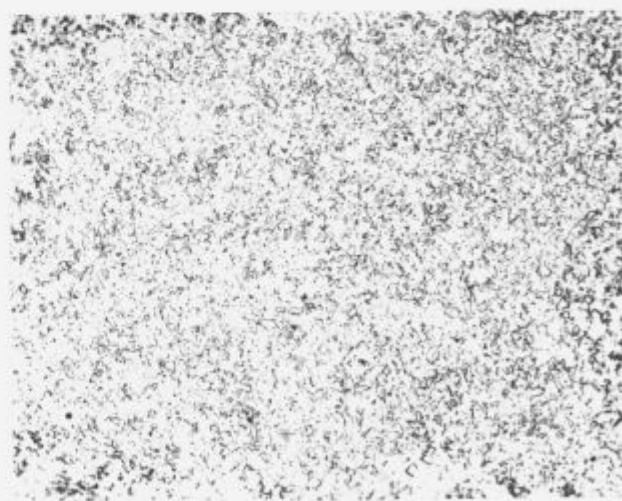
- ¹ Hans Joachim Eskstein: Mikrolegieren von Stahl, Leibzig, 1986
- ² Leopold Vehovar: Korozija kovin in korozijsko preskušanje. Ljubljana, 1991
- ³ Strokovna poročila IMT
- ⁴ Strokovna poročila SRR Železarna Jesenice
- ⁵ Vladimir Semjan, Azra Imamović, Žarko Petrović, Liljana Kantić: Teorija zavarljivosti čelika, Ergoinvest Sarajevo, 1989
- ⁶ T. Duncan: Advanced physics materials and mechanics, London, 1979
- ⁷ Bradley Dodd, Yilong Bai: Ductile fracture and ductility, Velika Britanija, London, 1987
- ⁸ A.G. Buy: Introduction to materials science, Mc Graw Hill Book Company, ZDA



a)

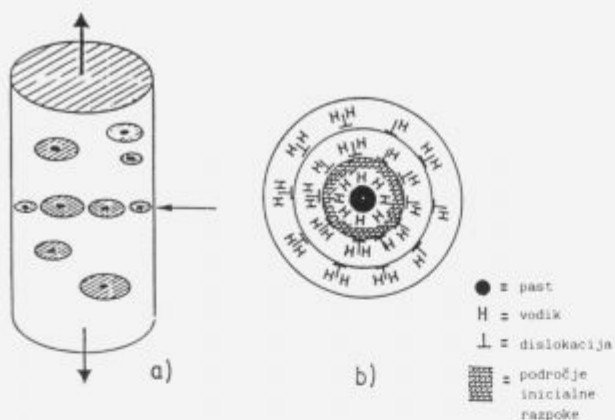


b)

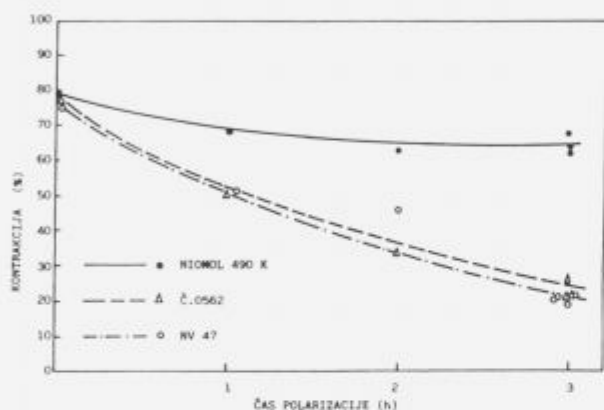


c)

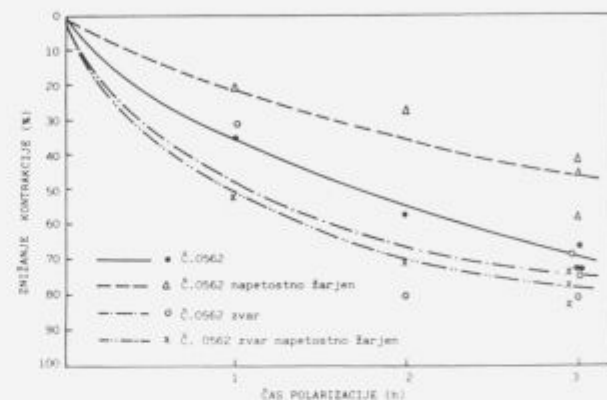
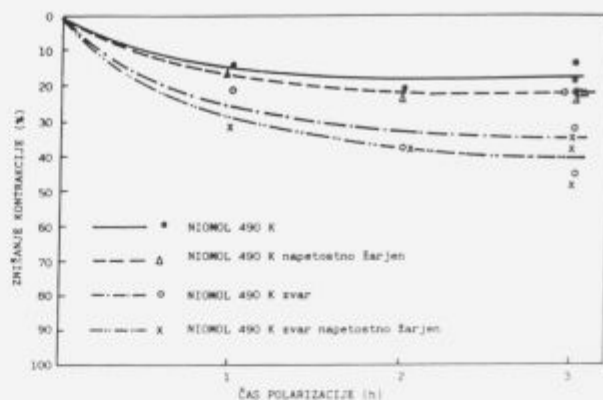
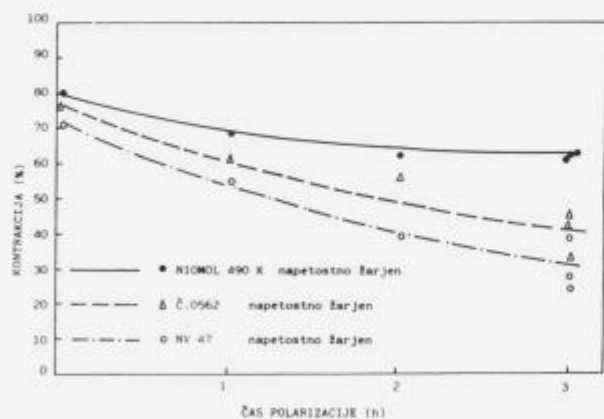
Slika 6. Mikrostrukture jekel. a) NIOVAL 47—jeklo s trakasto feritno-perlitno strukturo, pov. 100 \times . b) Č.0562—jeklo s trakasto strukturo in feritom ter perlitom, pov. 100 \times . c) NIOMOL 490 K—jeklo s feritno-bajnitno mikrostrukturo, pov. 100 \times .



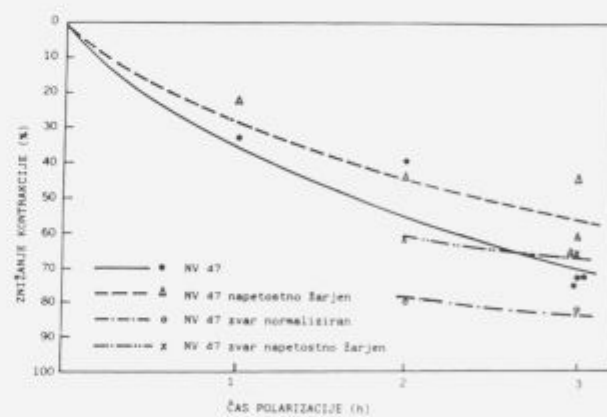
Slika 7. Shematski prikaz mehanizma, ki omogoča koncentrično razraščanje razpoke okoli središčne pasti.



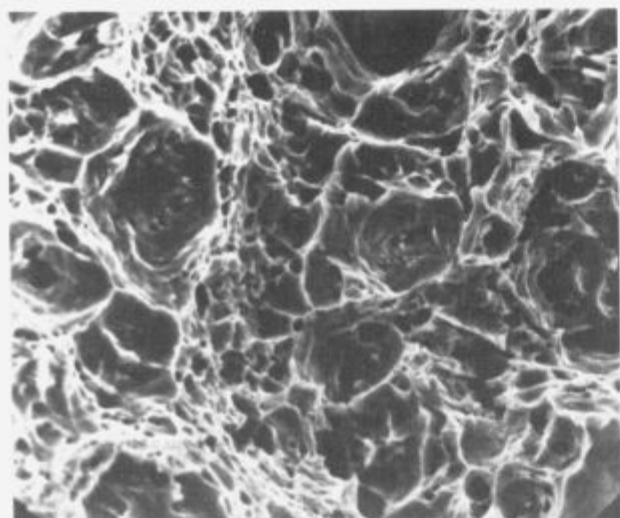
Slika 8. Vpliv vodika na padec kontrakcije preseka za posamezna jekla in zvarjene spoje.



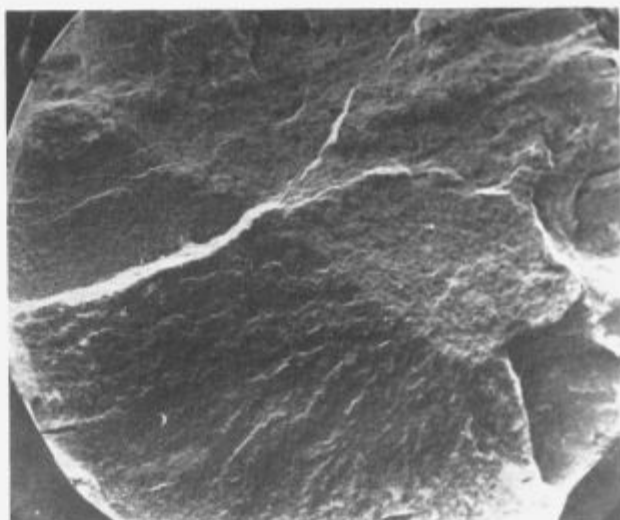
Slika 9. Vpliv vodika na padec kontrakcije preseka za posamezna jekla in zvarjene spoje.



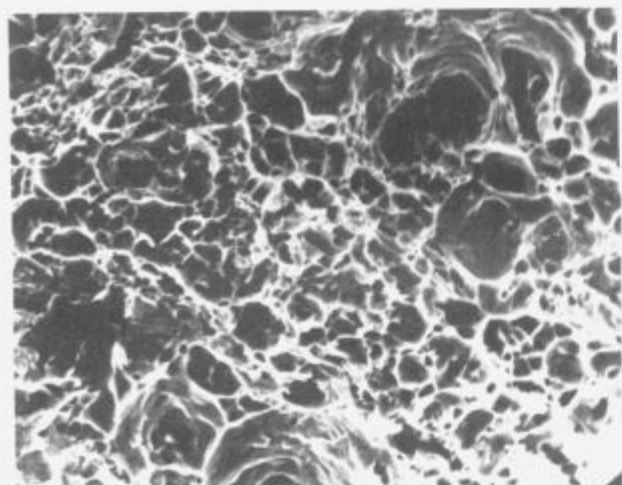
Slika 10. Vpliv vodika na padec kontrakcije za posamezna jekla in zvarjene spoje.



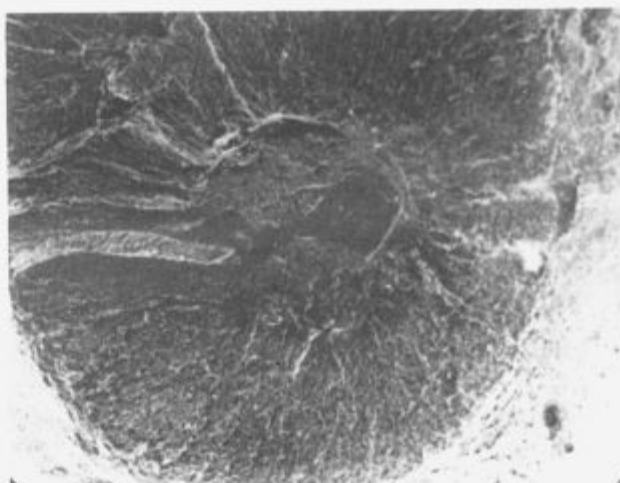
a)



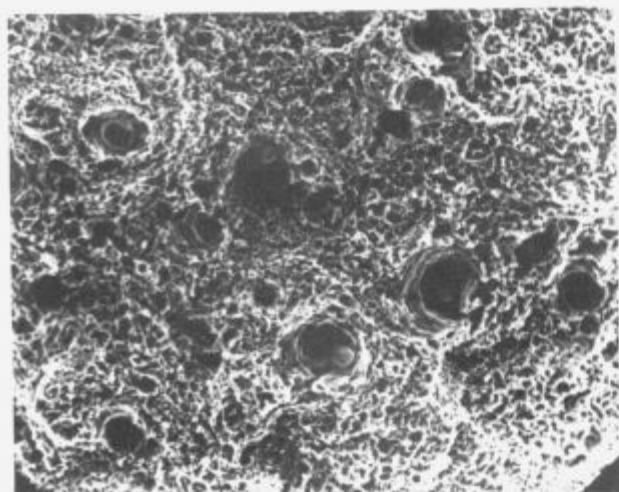
a)



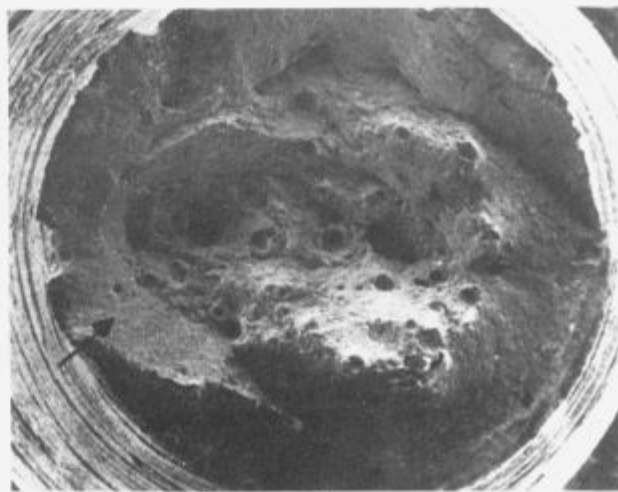
b)



b)



c)

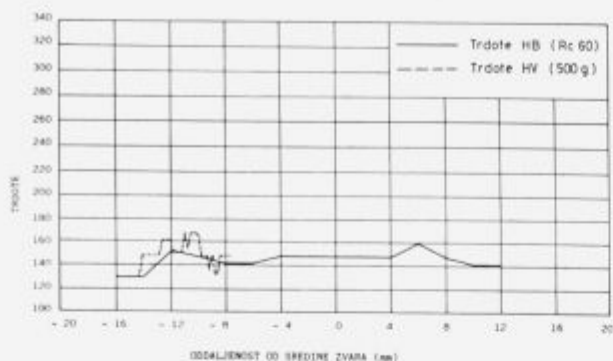


c)

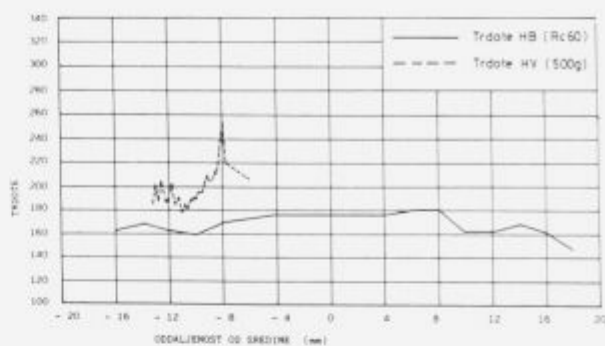
Slika 11. Primerjava prelomov jekel v izhodnem nevodičenem stanju. a) Č.0562—jeklo v osnovnem nevodičenem stanju z žilavo naravo preloma. Pov. 1500 \times . b) Osnovno—nevodičeno stanje prelomne površine pri NV 47 z žilavo naravo preloma. Pov. 1500 \times . c) NIOMOL 490 K—osnovno nevodičeno stanje. Pov. 1500 \times .

Slika 12. Primerjava prelomov jekel po vodičenju. a) Krhka narava preloma pri NV 47 jeklu s 13%-no kontrakcijo. Pov. 1500 \times . b) Č.0562 jeklo z večjo pego. Pov. 1500 \times . c) NIOMOL 490 K—kontrakcijski lij s strigi v prvi—zunanji tretjini prelomne površine. Pov. 1500 \times .

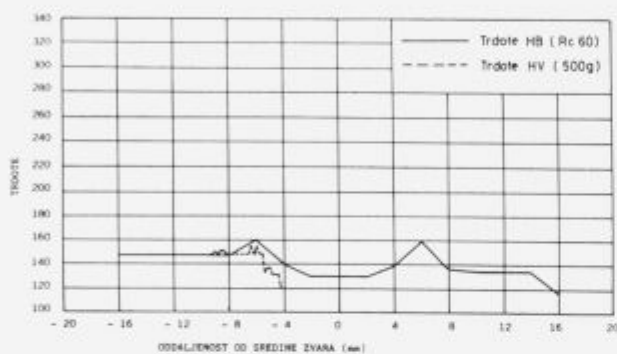
Č 0562 - normalizirano



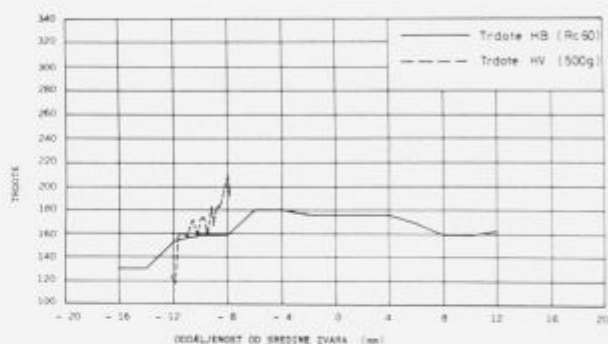
NIOMOL 490 K - poboljšano



Č 0562 - napetostno žarjeno



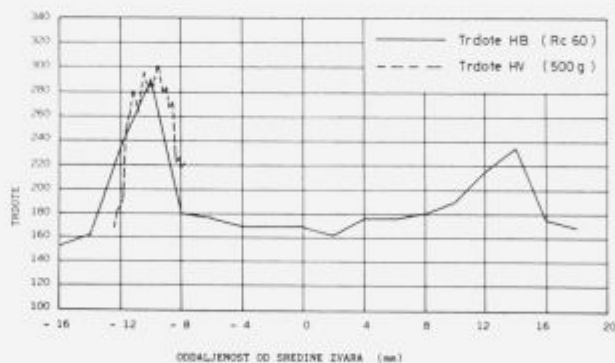
NIOMOL 490 K - napetostno žarjeno



Slika 13. Trdote preko zvarjenih spojev za jeklo Č 0562.

Slika 14. Trdote preko zvarjenih spojev za jeklo NIOMOL 490 K.

NV 47 - normalizirano



Slika 15. Trdote preko zvarjenih spojev za jeklo NIOVAL 47.

Racionalizacija in optimiranje proizvodnje v jeklarni Bela

M. Tolar, *Železarna Jesenice*

in

J. Lamut, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

1 Uvod

Dramatične spremembe v načinu gospodarjenja v R Sloveniji predvsem v zadnjih dveh letih je slovensko jeklarstvo potisnilo na rob ekonomske katastrofe, iz katerega sta možna le dva izhoda:

- zapiranje jeklarn in s tem ukinitvev produkcije jekla v R Sloveniji
- brezkompromisno zapiranje zastarelih ter hitro in učinkovito ekonomičnejše delo perspektivnih obratov na podlagi maksimalnega izkoriščanja tehnoloških in tehničnih izboljšav ter lastnega znanja
- investicije v izpopolnitev tehnoloških poti

Jeklarna Bela je kot najmodernejši jeklarski obrat Slovenskih Železarn v izredno slabem ekonomskem položaju in se trenutno nahaja v visokih izgubah. Za stanje, kakršno je, so po našem mnenju sledeči vzroki:

- previsoke specifične porabe vseh vrst v primerjavi z zapadnoevropskimi elektro jeklarnami
- previsoki ostali stroški
- nedograjenost jeklarne v smislu tehnološke celote
- izdelava cenovno neustreznega asortimenta jekel

2 Agregati za produkcijo jekla v jeklarni Bela

V Jeklarni Bela so instalirani naslednji agregati za izdelavo, obdelavo in vlivanje jekel:

- UHP-EOP sistema EBT z nominalno kapaciteto 85 ton tekočega jekla in močjo transformatorja 60 MW
- VOD/VD napravo za izvajanje sekundarne metalurgije
- TN napravo za obdelavo jekel s sintetičnimi žlindrami in strojem za uvajanje polnjenih žic
- Enožilna naprava za kontinuirno vlivanje slabov debeline 160, 200 in 250 mm in širine 800 do 1600 mm ter maksimalne dolžine 5900 mm.

3 Stanje opremljenosti agregatov jeklarne Bela po njeni izgradnji v letu 1987

Vzroki za neopremljenost Jeklarne Bela s celotnim spektrom dodatne opreme, ki je danes instalirana v modernih jeklarnah, so bili:

- finančne restrikcije
- del dodatne opreme, ki je danes neobhoden za izvajanje tehnoloških operacij, je bil v času projektiranja jeklarne, ki seže v leto 82/83 v fazi testiranja.

3.1 Stanje priprave vložka

Staro železo, ki je kupljeno v okviru inozemskih dobav je zelo različne kvalitete tako v pogledu kemične sestave kot dimenzij oziroma volumske teže. Za direktno uporabo je z oceno dobro ovrednoteno le malo.

Domače staro železo je v pogledu uporabnosti slabo in njegove lastnosti zelo nihajo v odvisnosti od dobaviteljev kot tudi časa dobave. Lastni povratek se v bistvu uporablja tak kot nastane v posameznem obratu.

Priprave starega železa v modernem smislu praktično ni. V pripravi vložka obstaja le rezalna naprava—škarje, ki tako po dimenzijah kot količinah lahko obdelajo in pripravijo le del saržirnega vložka. Potrebnost investicije v to področje, ki je bistveno za dobro delo EOP, je ocenjena različno. Poudariti moramo našo grobo oceno, da imamo zaradi nepripravljenega starega saržirnega železa približno za 20–40 kWh/t višje specifične porabe električne energije, če ne upoštevamo še vzporednih učinkov kot so: spec. porabe OM, elektrod, zastojev T/T časov. Naša trditev je potrjena z ustrežno literaturo¹.

Smatramo, da je ureditev in investiranje v ta del tehnološke poti bistveno predvsem iz razlogov:

- dvig specifične storilnosti EOP
- dvig v kvalitetnem smislu
- znižanje specifičnih porab vseh vrst na primarnem agregatu jeklarne.

3.2 UHP-EOP-EBT—85 ton

Z uvedbo in razmahom sekundarne metalurgije izdelave jekla je EOP izgubila klasično mesto v E jeklarni in se je njeno delo reduciralo na funkcijo talilnega agregata, v katerem čim hitreje izvedemo sledeče faze tehnološkega procesa:

- raztalitev vložka
- oksidacijo odvečnih elementov iz kopeli
- razfosorenje
- ogretje taline na temperature, ki omogoča izdelavo jekla po postopkih sekundarne metalurgije

Firma DEMAG je dobavila EOP brez dodatne opreme, ki je bistvena za boljše in gospodarnije delo agregata. Od pričetka obratovanja leta 1987 do danes smo uspeli kupiti, vgraditi in usposobiti za obratovanje na EOP sistem za vpihovanje prašnatih karbonskih materialov za tvorbo penečih žlinder, kisikovo kopje in DPP oziroma VVS sistem za mešanje jeklene kopeli z inertnimi plini skozi dno agregata. Vsa ta oprema normalno deluje in daje v ekonomsko-tehničnem pogledu pozitivne rezultate.

3.3 Področje sekundarne metalurgije

Na področju sekundarne metalurgije so locirani sledeči agregati:

- VOD/VD naprava kapacitete 90 ton
- TN naprava
- stroj za uvajanje polnjenih žic

Bistveni agregat, katerega prisotnost na tem področju v modernih jeklarnah ne moremo pogojevati je ponovna peč, ki omogoča maksimalne prihranke. Ponovna peč kot sam agregat nima direktno velikega vpliva na zniževanje stroškov. Njena polna veljavnost pa nastopi v funkciji rezervoarja jeklene taline, ki je podvržena metalurškim operacijam in nam omogoča vlivanje jekla v sekvencah, kjer so prihranki maksimalni.

3.4 Naprava za kontinuirno vlivanje slabov

Izvedba naprave za kontinuirno vlivanje jekla nam zaradi načina hlajenja žile ne omogoča vlivanja posameznih kvalitet mikrolegiranega jekla. Investicije v spremembo hladilnega sistema in dodatno manjkajočo opremo so nujno potrebne.

Iz opisa je razvidna opremljenost agregatov in tehnoloških poti v Jeklarni Bela z dodatno opremo. Slika 1 prikazuje primerjavo opremljenosti EOP v jeklarni Bela s sorodnim agregatom v BSW, ki predstavlja najproduktivnejšo mini jeklarno na svetu.

4 Primerjave specifičnih porab med jeklarno Bela in BSW²

V tabeli 1 so navedene specifične porabe na tono izdelanega jekla (slab, gredica) v obeh jeklarnah.

Glede na omenjene razlike v opremljenosti primarnih ter dodatnih agregatov v tehnološki verigi izdelave jekla smo na podlagi podatkov BSW³, ki navajajo prihranke specifičnih porab po vrsti ukrepov izdelali novo tabelo 2, ki prikazuje specifično porabo električne energije.

Razlika med jeklarno Bela in BSW znaša 60 kWh/t jekla. Znan je podatek⁴, da je med procesom izdelave chg v jeklarni Bela približno 8% izgube električne energije zaradi motenj iz kakršnihkoli vzrokov (zastoji) in to zneso: $570 \times 0,08 = 45 \text{ kWh/t}$ ostalih 20 kWh* razlike lahko upravičeno pripišemo slabši pripravljenosti starega železa, kar je že omenjeno.

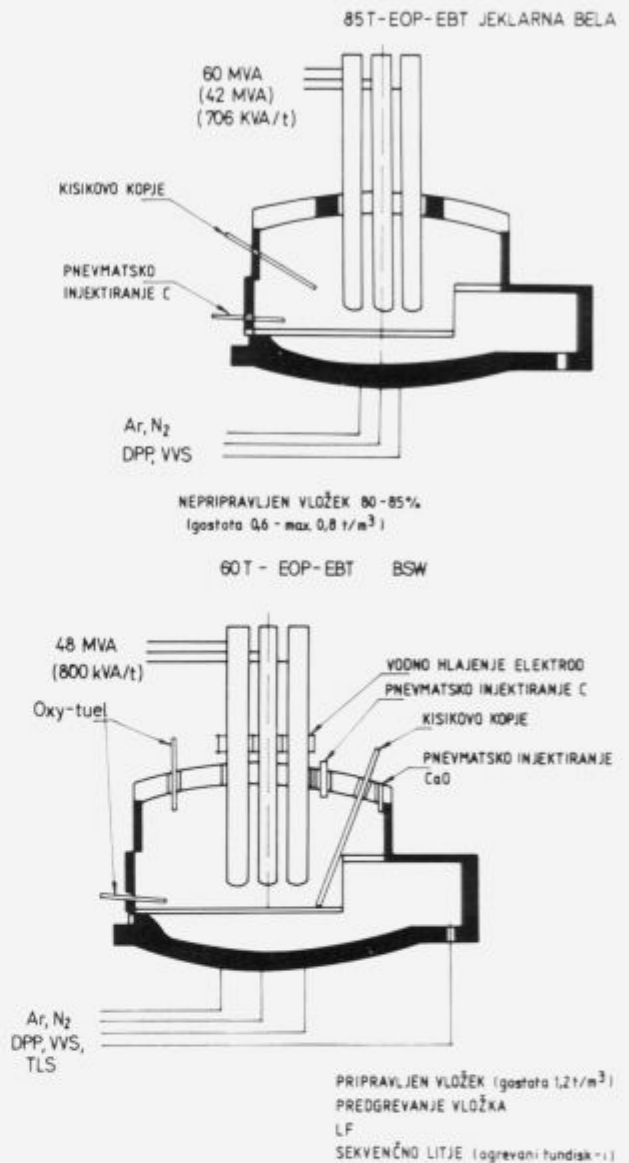
Proizvodnja, specifična storilnost, specifična poraba EE in elektrod od samega začetka obratovanja jeklarne Bela je prikazano z diagrami na slikah 2,3,4,5 in 6. Enak izračun primerjave med jeklarno Bela in BSW, kot smo ga izdelali za EE velja tudi za specifično porabo elektrod, kjer prav tako pridemo v obeh jeklarnah na približno enake specifične porabe.

5 Stroški

Tabela 3 prikazuje stroške izdelave jekla v jeklarni Bela in BSW.

Določen vpliv na izredno visoko ceno jekla imajo stroški, ki so trenutno nad evropskim nivojem. Preračun stroškov pri upoštevanju izenačitve specifičnih porab v jeklarni Bela in BSW kaže, da bistveno odstopamo navzgor v:

*Upoštevam, da BSW izgubi cca 5 kWh/t na račun zastojev.



Slika 1. Primerjava opremljenosti.



Slika 2. Proizvodnja jeklarne Bela.

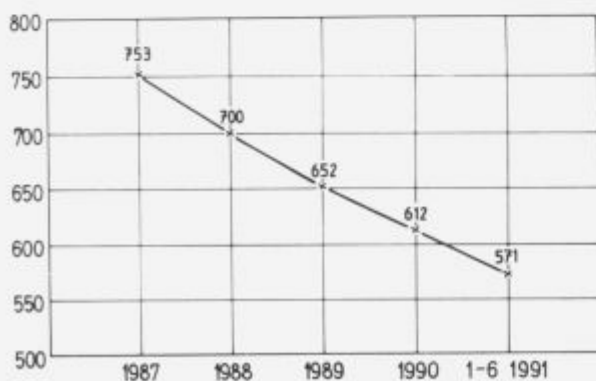
• vložek energija	+54 DEM/t
OM	+65 DEM/t
	+32 DEM/t

Tabela 1. Specifični kazalci v Jeklarni Bela in BSW.

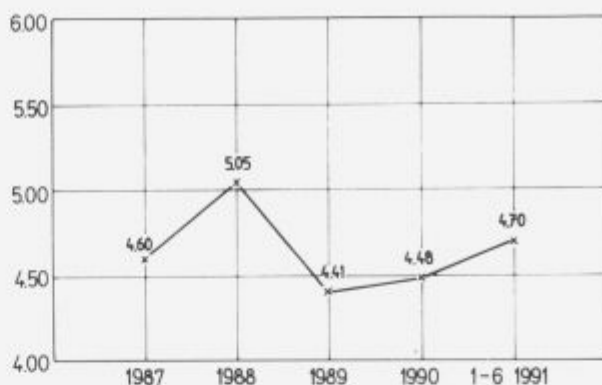
Kazalec	Jeklarna Bela	BSW
produktivnost t/MWh	1.15	1.7
EE EOP kWh/t	570	390
LF	0	15
	570	405
kisik m ³ /t	16	22
elektrode kg/t		
EOP	4.7	2.75
LF	0	0.15
	4.7	2.90
Poraba OM kg/t		
srce	0.53	0.30
stena in dno	1.07	0.3
obrizeg sten in dno	5.92	4.5
Zastoji %		
mehanski	3.2	0.2
električni	5.39	0.1
tehnološki	8.17	3.8
	16.76	4.1

Tabela 2. Prihranki glede na vrsto ukrepov—znižanje EE (kWh/t)

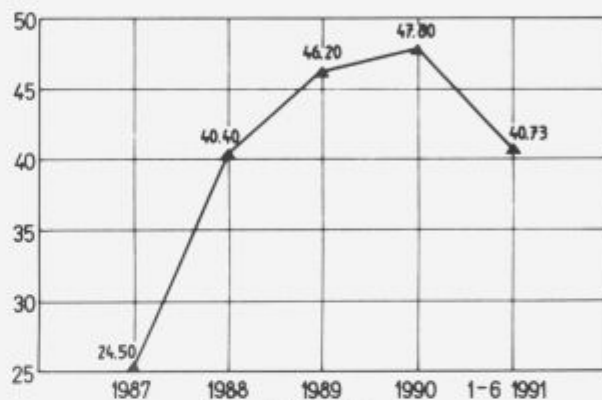
Ukrep	jeklarna Bela	BSW
obstoječe	570	390
predgrevanje vložka	0	40
kontrola dolžine obloka	0	15
statični VAR sistem	0	5
avtomatika dodajanja legur	0	5
LF	0	15
sistem vročih ponovc	0	10
procesna avtomatika	0	15
trening posadk	15	30
skupaj	585	525



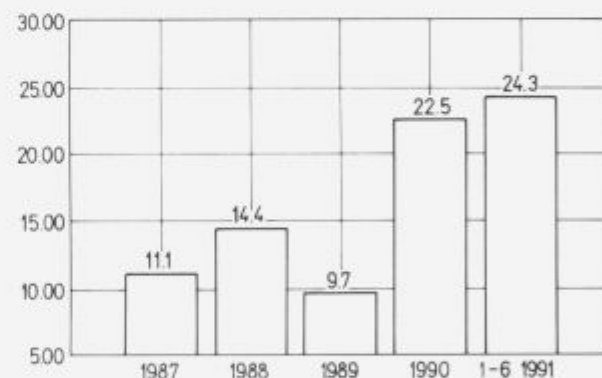
Slika 3. Specifična poraba električne energije.



Slika 4. Specifična poraba elektrod.



Slika 5. Produktivnost.



Slika 6. Specifična poraba kisika na peči.

AM+zavarovanje +71 DEM/t
ostalo +32 DEM/t
skupaj +254 DEM/t

Torej: $925 - 254 = 671$ DEM/t jekla oziroma smo zaradi naših specifičnih porab predragi za: $671 - 474 = 197$ DEM/t jekla.

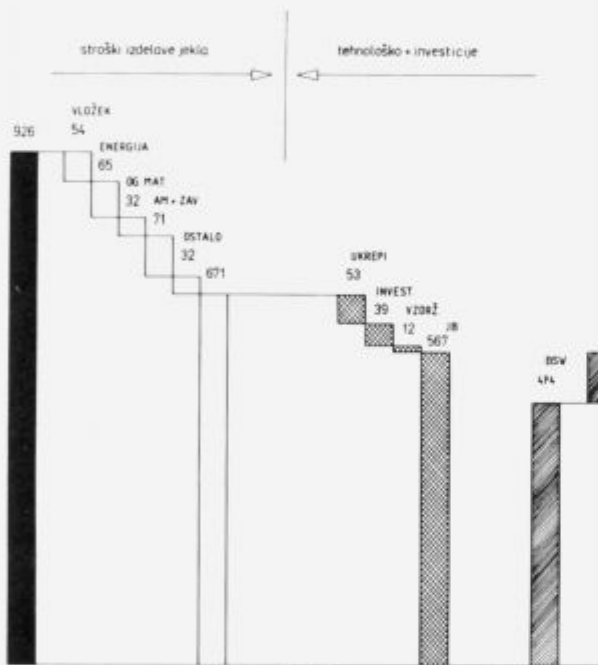
Odnose kaže slika 7.

6 Ukrepi za znižanje specifičnih porab v jeklarni Bela

Zaradi previsokih proizvodnih stroškov smo v jeklarni Bela ob koncu leta 1990 pričeli z intenzivnim izvajanjem ukrepov, ki vodijo k ekonomičnejšemu delu. Tehnološki ukrepi, ki so razvidni iz tabel 4 in 5, skupno z investicijami nam prinesejo prihranek v višini 92 DEM/t, ostali prihranek moramo izkazati še v znižani specifični porabi električne

Tabela 3. Stroški izdelave jekla.

Vrsta	Jeklarna Bela		BSW	
	%	DEM/t	%	DEM/t
vložek	42	385	65	308
AM+zavarovanje	20	182	11	52
variabilni stroški	38	358	24	114
	100	925 (14)	100	474
variabilni stroški:				
transport	6	21	12	13
OM	18	65	13	15
elektrode	7	24	14	16
vzdrževanje	10	34	15	17
energija	43	153	44	50
ostalo	17	61	2	3



Slika 7.

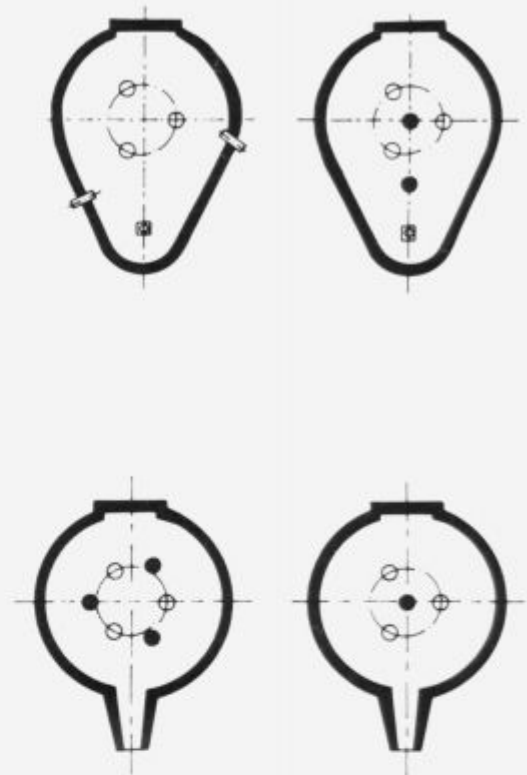
energije, ki bo sledila investicijam v pripravi vložka (20 kWh/t) in znižanju zastojev na minimum med izdelavo chg (40 kWh/t), kar je $60 \times 0.2 \text{ DEM} = 12 \text{ DEM/t}$ in intenzivnemu sekvenčnemu litju ter izdelavi cenovno visokih kvalitet t.j. dinamio, nerjavnih in mikrolegiranih jekel.

7 DPP (Direct pouring plug-Radex) oziroma VVS (Veitch-Venete-Spülsystem) sistem

Eden izmed ukrepov za znižanje stroškov izdelave jekla je mešanje jeklene taline z uvajanjem inertnega plina skozi dno EOP. V jeklarni Bela smo s tem načinom dela pričeli leta 1989. Prvotno smo imeli vgrajen DPP sistem, ki smo ga zaradi pomankljivosti v letu 1991 zamenjali z VVS sistemom.

Shemi obeh sistemov prikazuje slika 8.

Prednosti VVS sistema pred DPP so prikazane v tabeli 6.



Slika 8.

Tabela 6.

DPP ⁵	VVS ⁶
porozni kamen je v stiku z jeklom	izvor inertnega plina je pokrit s porozno maso dna in ni v kontaktu z jeklom
porozni kamen je potrebno menjati na 250 chg	izvor argona (ceveni sistem) traja toliko časa kot je kampanja dna (nad 1 leto)
obraba kamna znaša 0.4 do 0.5 mm na obratovalno uro	dno EOP potrebuje redno vzdrževanje
curek plina je ostro lokaliziran	curek plina je širok
močno lokalno mešanje	mešanje je širše
žlindre lokalno ni, dvig dušika	film žlindre ni prekinjen, zaščita taline
potreben je kontinuirni tok plina (hot hell)	tok plina po P/ON prekinemo

8 Metalurški efekti mešanja taline z inertnim plinom

Izredno pomembna je mešalna energija, ki jo določimo po znanih enačbah⁷.

Metalurške prednosti so:

- mešanje taline skozi dno z inertnim plinom izboljša transport ogljika iz notranosti kopeli na površino oziroma fazno mejo žlindre—jeklena talina in izboljša se redukcija Fe, Mn in Cr oksidov.

Tabela 4. Znižanje električne energije in P/ON časov—varianta A.

Ukrepi	60 MW		42 MW		30 MW	
	P/ON (min)	EE (kWh/t)	P/ON (min)	EE (kWh/t)	P/ON (min)	EE (kWh/t)
Izhodno stanje	69.49	573.39	100.17	619.93	141.81	686.93
-1% izmeta	68.84	568.02	99.41	613.78	140.08	679.74
apno 50.7 kg/t	67.56	557.42	97.47	602.46	137.12	667.43
kisik 24.25 kg/t	63.39	550.75	87.73	586.90	115.19	632.35
peneča žindra	61.53	533.76	84.85	576.96	110.34	607.48
DPP,VVS	61.05	528.9	84.07	562.2	109.9	600.40
-6°C temp. preboda	60.92	527.75	83.89	561.05	108.85	599.25
oxy-fuel	52.82	455.90	71.46	492.7	90.08	512.47
LF	51.20	439.68	69.24	475.27	87.2	494.08
RAZLIKA	18.29	133.71	30.93	144.66	54.61	192.85

Tabela 5. Znižanje električne energije in P/ON časov—varianta B.

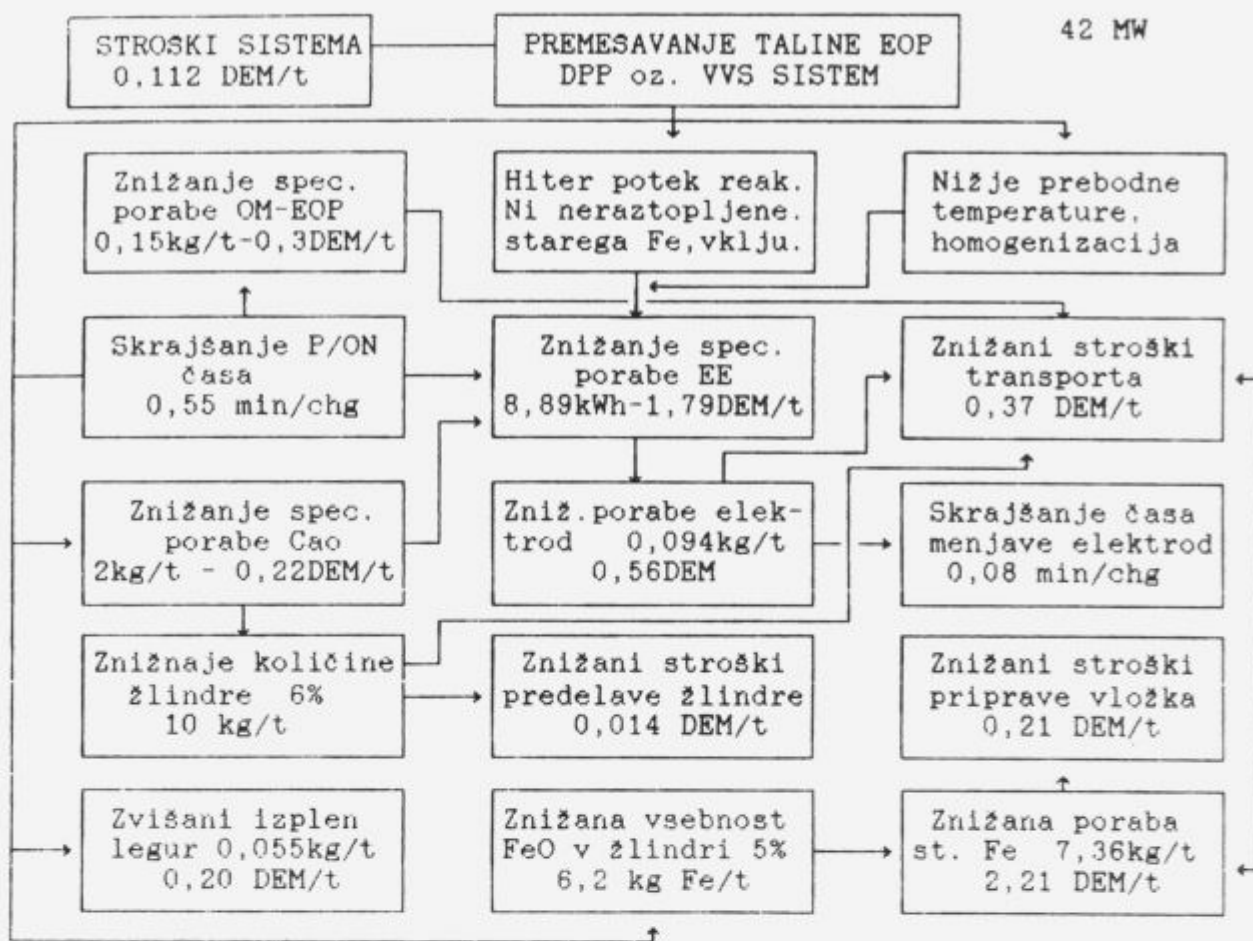
Ukrepi	60 MW		42 MW		30 MW	
	P/ON (min)	EE (kWh/t)	P/ON (min)	EE (kWh/t)	P/ON (min)	EE (kWh/t)
Izhodno stanje	69.49	573.39	100.17	619.93	141.81	686.93
-1% izmeta	68.84	568.02	99.41	613.78	140.08	679.74
apno 45/t	67.01	557.98	96.68	596.64	136.02	661.12
kisik 35kg/t	61.00	542.31	82.59	574.09	104.00	610.06
peneča žindra	59.40	525.36	80.13	554.12	100.17	585.47
DPP,VVS	59.08	521.13	79.58	548.46	99.38	578.61
-10°C temp. preboda	58.87	519.21	79.28	546.54	98.98	576.69
oxy-fuel	50.85	474.23	67.20	468.24	80.83	489.16
LF	49.18	431.20	64.95	451.40	77.98	471.40
RAZLIKA	20.31	142.19	35.22	168.53	63.83	215.53

- topnost kisika v jekleni kopeli je odvisna poleg ogljika še od FeO v žindri. Pri mešanju taline z inertnim plinom nastopi redukcija raztopljenega kisika v jeklu z ogljikom iz kopeli in reakcija poteče bližje ravnotežju. Mešanje reducira parcialni tlak CO v talini.
- odstranjevanje dušika poteka pri vpihovanju argona tako, da se raztopljeni dušik absorbira v mehur argona.
- odžveplanje je odvisno od številnih faktorjev, od katerih sta najvažnejša temperatura in kemizem žindre. Mešanje povzroči redukcijo FeO v žindri, zniža kisik v jeklu.

- defosforizacija je izboljšana predvsem na račun boljšega masnega transporta.
- prihranek električne energije znaša 10 do 15 kWh/t.
- homogenizacija v temperaturnem in kemičnem pomenu.
- zvišanje produktivnosti (cold spots)
- glede OM so mnenja deljena

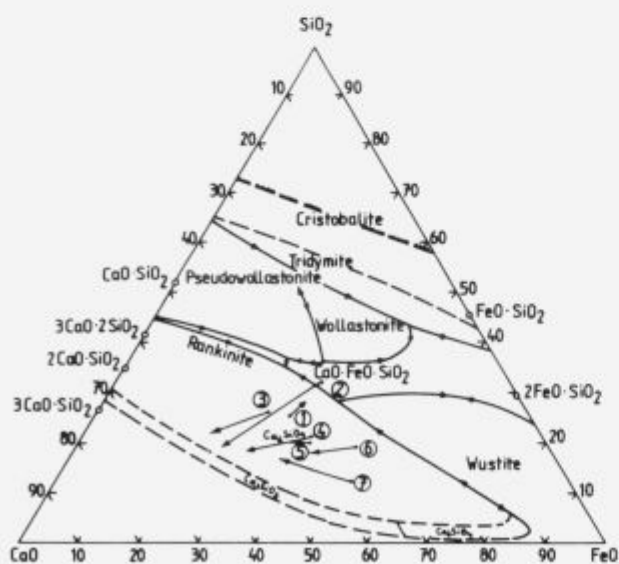
Znižanje stroškov z uporabo DPP oziroma VVS sistema nam shematsko prikazuje slika 9⁸.

Gibanje vsebnosti FeO v žindri od raztalitve do preboda pri mešanju in nemešanju kaže slika 10⁹.



Skupni prihranek 5,76 DEM/t

Slika 9.

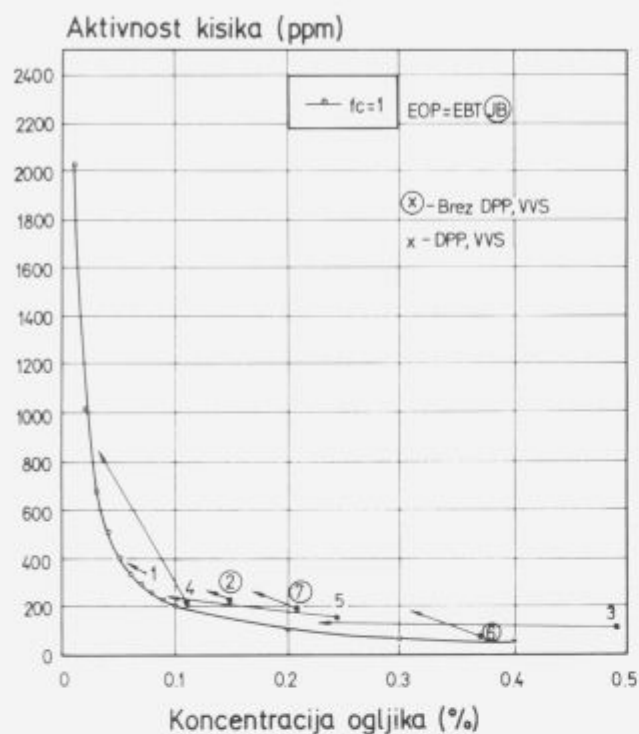


Slika 10.

Približevanje reakcij k ravnotežju je razvidno iz slike 11¹⁰.

9 Zaključki

- Jeklarna Bela ima pomanjkljivo opremljene agregate in nedograjene tehnološke poti za proizvodnjo jekla.
- Tehnološki ukrepi za znižanje stroškov se morajo izvajati naprej z nezmanjšano intenziteto in z istočasnim iskanjem novih poti.
- Potrebno je racionalizirati vsa področja porabe (službe, transport, vzdrževanje...).
- Storit določene ekonomske prijeme.
- Rigorozni ukrepi na področju nabavne politike.
- Ofenzivno nastopati na trgu in iskati nove.
- Preiti na izdelavo asortimana jekel, ki visoke stroške cenovno prenesejo: nerjavna, dinamo in mikrolegirana.
- Določiti vrstni red investicij in to na podlagi doseganja maksimalnega stroškovnega učinka, kvalitete in produktivnosti.
- Okrepiti sodelovanje z IMT, Univerzo in sorodnimi institucijami v tujini.
- Določene reorganizacije na nivoju obrata in permanentno izobraževanje vodstvenega in vodilnega kadra.



Slika 11. Odnos C-O, $T = 1600^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$.

10 Literatura

- ¹ W.E. Schwabe in sod.: Effect of Scrap Conditions and Charge Composition on Power Delivery and Melting in Arc Furnace, Electric Furnace Conf. Proceedings, Dallas, 1986.
- ² K.H. Klein in sod.: Combining Eccentric Bottom Tapping and Ladle Furnace for Highly efficient Steelmaking at Badische Stahlwerke AG, Electric Furnace Conf. Proceedings, Dallas, 1989.
- ³ K.H. Klein in sod.: Ultrahigh-efficiency steelmaking at Badische Stahlwerke AG, European Electric Steel Congress, 2, Florence, 1986.
- ⁴ S. Kanalec: Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, 1991.
- ⁵ E. Hoffken in sod.: Bottom Stirring in the Electric Arc Furnace by Introduction of Inert Gases, Stahl Eisen, 1989, s. 83/88.
- ⁶ J. Cipolla in sod.: Experience of inert gas stirring in the EAF at Armco Butler, Electric Furnace Conf. Proceedings, Dallas 1990.
- ⁷ C.T. Schade in sod.: Evaluation of Bottom Stirring in Lukens Electric arc Furnace, Electric Furnace Conf. Proceedings, Dallas, 1990.
- ⁸ M. Tolar in sod.: Ukrepi za ekonomično delo Jeklarne Bela. 2. Seminar, Jesenice, 1991.
- ⁹ M. Tolar: Neobjavljeni podatki.
- ¹⁰ M. Tolar: Neobjavljene raziskave.

Razvoj tehnologije izdelave nerjavnih jekel v Železarni Jesenice od leta 1984 naprej*

Development of Production Technology for Stainless Steel in Jesenice Steelworks since 1984

J. Triplat, Železarna Jesenice

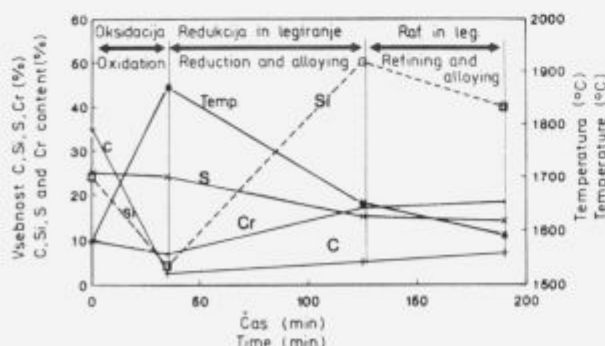
Železarna Jesenice je največji proizvajalec nerjavnih jekel v Sloveniji in Jugoslaviji. Prvi začetki proizvodnje nerjavnih jekel segajo že v povojna leta t.j. okoli leta 1946. Takratna proizvodnja je bila količinsko majhna, tehnološko pa je bila na razvojni stopnji, ki se močno razlikuje od današnje. Količine, ki so jih proizvajali so bile zelo majhne, kvalitetni asortiman pa podoben današnjemu. Z izgradnjo prve večje elektro obločne peči leta 1965 (ASEA) je bila dana možnost povečane proizvodnje nerjavnega jekla na Jesenicah.

Development of the production technology for stainless steel in Steelworks Jesenice since the introduction of VOD technology, i.e. since 1984 is described. First 65 ton VOD unit was installed 1984 in Steelworks 1. In 1987 new 95 ton VOD unit started in Steelworks 2 equipped with 90 ton UHP EBT arc furnace.

Old conventional EAF technology is compared with new duplex EAF-VOD technology which has given very good results.

Tehnologija izdelave nerjavnega jekla je bila v celoti izvedena v peči. Glavne tehnološke faze izdelave jekla so prikazane na sliki 1. Glavne pomanjkljivosti te tehnologije so bile:

1. velika poraba dragih surovin (FeCr aff)
2. težko in naporno delo
3. velika obraba ognjeodpornega materiala
4. zelo visoke temperature po oksidaciji v peči (do 1900°C)
5. zelo omejena možnost večje proizvodnje nerjavnih jekel zaradi zgoraj navedenih pomanjkljivosti.



Slika 1. Tehnološka pot peči—klasična tehnologija.

Figure 1. Conventional technology.

Ker je bilo tržišče nerjavnih jekel vedno zanimivo, smo želeli proizvodnjo povečati. Za izpolnitev tega cilja

*Uredništvo ni pravočasno prejelo avtorjevih popravkov.

smo morali nujno modernizirati tehnološko opremo, to pomeni zgraditi modernejši agregat za proizvodnjo nerjavnih jekel. Priprave za investicijo so se pričele okoli leta 1980, investicija pa je pričela dati prve rezultate leta 1984. Pri odločitvi o izbiri opreme oz. postopka za proizvodnjo smo imeli na voljo dve varianti in sicer:

1. AOD konvertor
2. VOD postopek

AOD konvertor je zanesljivo najprimernejši agregat s stališča masovne proizvodnje nerjavnih jekel. Ima pa slabost, ki je bistveno vplivala na našo odločitev in sicer, da je možno izdelovati samo nerjavna jekla in to v velikih količinah.

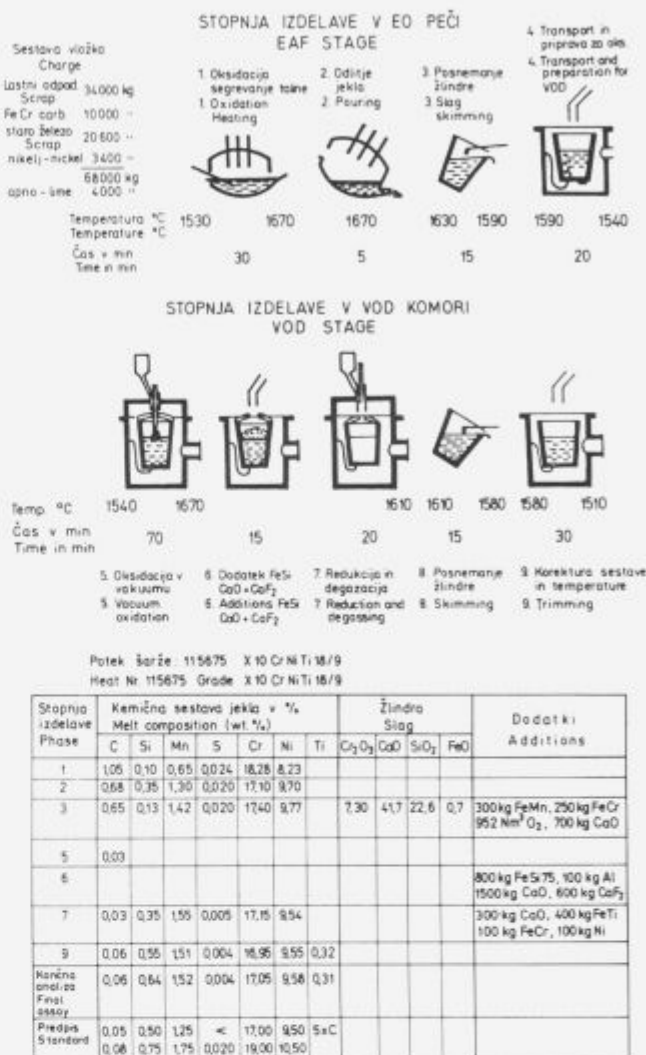
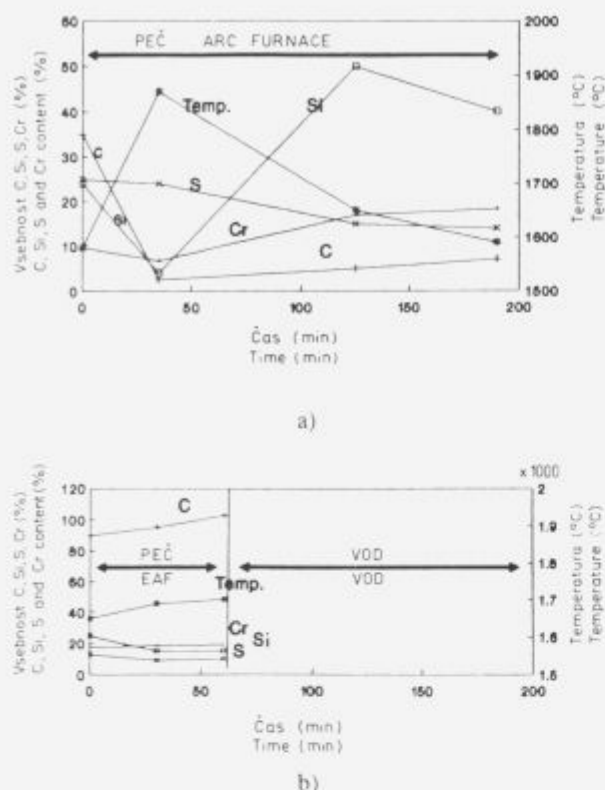
Proizvodni program Železarnice Jesenice ni vezan samo na eno vejo proizvodnje in zato se je odločitev nagnila na stran VOD naprave. Torej leta 1984 je pričela v J1 z obratovanjem nova 65 t VOD naprava, ki je bila zgrajena po specifikaciji Standard Messo iz ZRN. Skupaj z izgradnjo naprave so nam omogočili tudi prenos tehnologije izdelave jekla, ki smo jo nekoliko prilagodili našim razmeram.

Z izgradnjo VOD naprave v J1 se je spremenila tudi tehnološka pot izdelave jekla v peči, kot primarnem agregatu. Bistvene spremembe so prikazane na sliki 2.

Tehnološke faze celotnega procesa izdelave jekla v peči in VOD so prikazane na sliki 3.

Z izgradnjo prve VOD naprave smo dosegli velik napredek pri proizvodnji nerjavnih jekel in sicer:

- mesečno je bilo možno proizvesti cca 2000 t nerjavnega jekla v kombinaciji z ostalim programom
- dolžina ene kampanje je znašala cca 10 šarž (prej 5)
- zmanjšala se je poraba dragega FeCr aff



Slika 2. Tehnološka pot peči. a) Klasična tehnologija. b) VOD tehnologija.

Slika 3. Stopnje izdelave jekla v EO peči in VOD komori.

Figure 3. EAF—VOD technology.

- dnevno je bilo možno proizvesti 4 do 5 talin nerjavnega jekla
- delo je bilo bistveno lažje
- kvaliteta izdelanega jekla je bila boljša
- imeli smo možnost proizvajati nekatere vrste jekel ki jih prej ni bilo možno (ELC, superferitna jekla).

Istočasno pa so se pokazale tudi nekatere slabosti, ki so omejevale nadaljni napredek in sicer:

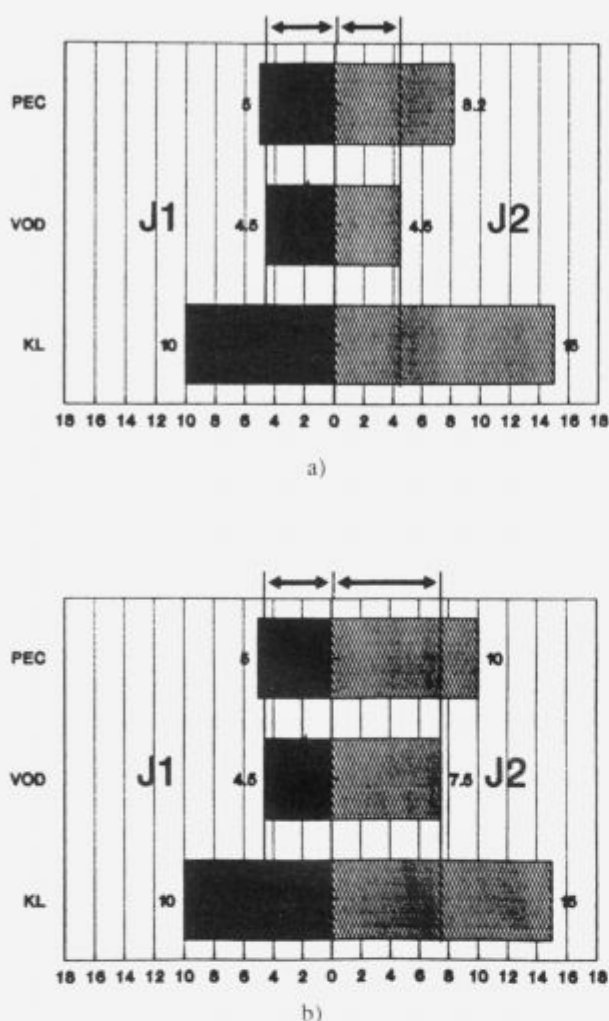
- ker je VOD počasen agregat, je predstavljal oviro v smislu da z izgradnjo nove jeklane ne bomo mogli izkoristiti prednosti, ki jih daje visoko produktivna UHP peč. Takoj se postavlja vprašanje smiselnosti in ekonomičnosti proizvodnje na peči, ki lahko proizvede 10 ali več talin navadnega jekla, če le ta proizvede npr. le 4 do 5 talin dnevno,
- tehnologija in delo v peči ni zagotavljala možnosti izdelave daljših kampanj nerjavnih jekel, ker je redno prihajalo do nalaganja oblog žlindre in jekla na stene peči. Volumen peči se je s tem tako zmanjševal, da je bilo nujno prekiniti z kampanjo nerjavnih jekel in peč oprati z navadnimi jekli. Tak način dela ima tako ekonomsko kot tehnološko veliko pomanjkljivosti, ki smo jih morali rešiti.

S pričetkom obratovanja jeklane 2 smo prenesli tudi proizvodnjo nerjavnih jekel. Shema na sliki 4 kaže nominalna razmerja med produktivnostmi posameznih agregatov v J1 in J2.

Prve šarže nerjavnih jekel v J2 smo izdelali leta 1987. V tem letu je bilo poizkusno izdelano 282 t in jih kontinuirno odlili. Nato v letu 1988 nerjavnega jekla v J2 nismo izdelovali. S postopnim zmanjševanjem proizvodnje nerjavnih jekel v J1, pa smo v letu 1989 zopet odlili nekaj nerjavnih jekel, v letu 1990 pa govorimo že o normalni proizvodnji, ki pa je bila oplemenitena z novim znanjem. Tehnologijo izdelave nerjavnih jekel smo modificirali in spremenili do take stopnje da danes:

- mesečno lahko proizvedemo 5000 t nerjavnega jekla v kombinaciji z ostalo proizvodnjo (ali tudi več),
- dolžina ene kampanje lahko znaša do 20 šaržev,
- uporabljamo cenejši vložek,
- produktivnost VOD naprave smo dvignili iz 4 do 5 na 7 do 8 talin dnevno,
- del proizvodnje nerjavnih jekel lahko odlijemo sekvenčno tudi brez ponovne peči.

Ukrepi, ki so bili za to potrebni so plod dolgoletnega dela in prizadevanj. Spremembe, ki so se pri tem pojavile so shematično prikazane na slikah 5 in 6.

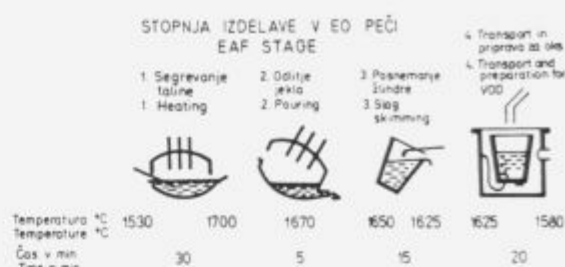


Slika 4. a) Nominalna produktivnost agregatov, primerjava za J1-J2 (za nerjavna jekla). b) Današnja produktivnost agregatov, primerjava za J1-J2 (za nerjavna jekla).

Figure 4. a) Nominal productivity of steelworks, J1 vs. steelworks J2 (for stainless steel). b) Productivity of shop J1 versus shop J2 to day (for stainless steel).

Ukrepi, ki so bili realizirani:

1. oksidacija in redukcija v peči sta izpeljana tako, da do oksidacije Cr ne prihaja, zato se je močno zmanjšala onesnaženost peči. Izkoristek Cr v vložku se giblje okoli 92 do 95%;
2. prebodne temperature so lahko nekoliko višje, ker je tehnologija v VOD to omogoča;
3. koncentracija C v vložku in ob prebodu znaša cca 1% (klasično 0.6 do 0.7%), kar omogoča uporabo cenejšega vložka;
4. časi oksidacije v vakuumu se niso podaljšali, kljub višji začetni koncentraciji ogljika. Vzrok temu je večja hitrost oksidacije taline;
5. možna je regulacija gibanja temperature v VOD s kombinirano oksidacijo s plinastim kisikom in trdnim železovim oksidom;



Stopnja izdelave Phase	Kemična sestava jekla v % Melt composition (wt %)							Žindra Slag				Dodatki Additions
	C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Ti	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	FeO	
1	1.05	0.10	0.65	0.024	18.28	8.23						
2	0.68	0.35	1.30	0.020	17.90	9.70						
3	0.65	0.13	1.42	0.020	15.40	9.77		1.30	41.7	22.8	0.7	300 kg FeMn, 250 kg FeCr, 952 Nm ³ O ₂ , 700 kg CaO
5	0.03											
6												800 kg FeSi75, 100 kg Al, 1500 kg CaO, 800 kg CaF ₂
7	0.03	0.35	1.55	0.005	17.15	8.54						300 kg CaO, 400 kg FeTi, 100 kg FeCr, 100 kg Ni
9	0.06	0.95	1.51	0.004	16.95	9.95	0.32					
Končna analiza Final assay	0.06	0.64	1.52	0.004	17.05	9.58	0.31					
Prejeto Standard	0.05	0.50	1.25	<	17.00	9.50	5xC					
	0.08	0.75	1.75	0.020	19.04	10.50						

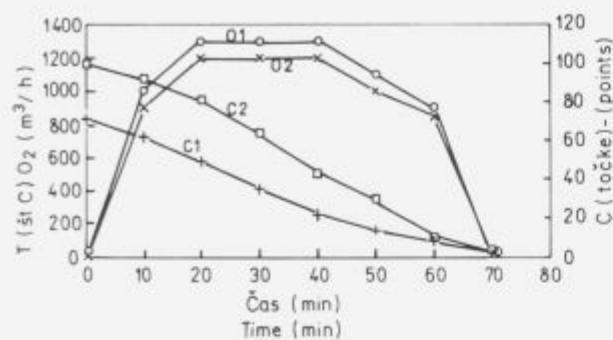
Slika 5. Stopnje izdelave jekla v EO peči in VOD komori.

Figure 5. EAF—VOD technology.

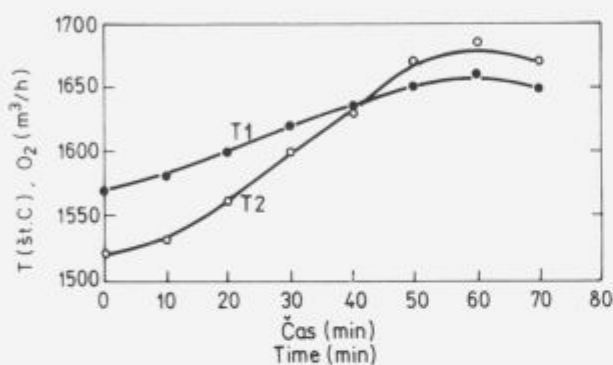
6. zaradi možnosti regulacije temperature lahko določen delež nerjavnih talin odljemo sekvenčno brez ponovne peči;
7. zanesljivost uspešne oksidacije je večja;
8. možno je izdelovati posebne vrste nerjavnih jekel, ki vsebujejo izredno nizke koncentracije dušika in ogljika (intersticial free).

Navedeni ukrepi in primerjava rezultatov pri svetovnih proizvajalcih nerjavnih jekel povedo, da so tehnološki nivo in rezultati proizvodnje nerjavnih jekel v proizvodni verigi J2 izredno dobri. Rezultati, ki to potrjujejo so:

1. produktivnost je višja za 1/3 kot je bila po izvorni nemški tehnologiji;
2. uporabljamo cenene surovine;
3. ŽJ ni masiven proizvajalec nerjavnih jekel, vendar kljub temu lahko proizvedemo letno cca 50 000 t. Skupaj z ostalimi proizvodnimi programi je za nas to izredno zanimiva proizvodnja;



a)



b)

Slika 6. a) Potek izdelave nerjavnega jekla v VOD—primerjava. b) a) Potek izdelave nerjavnega jekla v VOD—primerjava.

Figure 6. a) VOD treatment—comparison. b) VOD treatment—comparison.

4. sveži podatki proizvajalcev nerjavnih jekel preko VOD naprav kažejo, da so naši rezultati zelo dobri;
5. navedeno tehnologijo uporabljajo predvsem japonske jeklarne in sicer s ciljem izdelave posebnih jekel (superferitna). Mi smo tehnologijo pričeli uporabljati in uvedli v prakso še preden smo lahko zasledili kakršnokoli objavo o uporabljeni tehnologiji.

Problematika, ki v zvezi s proizvodnjo nerjavnih jekel še vedno ostaja je:

1. visok dvig proizvodnje nerjavnih jekel v jeklarni nosi s seboj nujnost povečanja kapacitet v hladni valjarni;
2. analiza tržišča in pridobitev svojega prostora je tisto, kar v preteklosti nismo v pravem pomenu poznali, še manj pa imeli do tega pravega odnosa. Glede na izredno slabo gospodarsko politično situacijo pa bo za v bodoče potrebno vložiti v tej smeri še mnogo truda, če bomo hoteli uspeti.

Zaključno misel lahko strmemo z usmeritvijo v bodočnost. Velikokrat je bilo že postavljeno vprašanje kaj je za ŽJ interesanten program in kaj ne. Nerjavna jekla so zanesljivo interesantna. Tehnološko smo dosegli že veliko, komercialno pa malo. Na obeh področjih naš čaka še veliko dela, vendar usmeritev je pravilna. To potrjuje tudi proizvodni program nekaterih zahodnoevropskih jeklarn, ki imajo podoben proizvodni program kot naša.

Optimizacija tehnologije izdelave in odlivanja jekla v Železarni Štore

Optimisation of the Manufacturing Technology and Continuous Casting of Steel in Steelplants Štore

H. Ploštajner, Železarna Štore, Štore

in

V. Prešern, G. Todorović, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

Kratko so prikazani nekateri primeri raziskav na področju izdelave in odlivanja jekla v zadnjem obdobju. V zaključku je navedeno tudi nekaj karakterističnih podatkov o kakovosti jekla, ki so jo pogojevale določene novosti in spremembe v tehnologiji.

The technological optimization steps are presented to assure surface—and internal defects free continuously cast billets of diameter 240 mm × 240 mm and the casting speed and the cooling intensity are the most important factors. The reasons of clogging of casting nozzles are discussed and chemical and phase analysis of inclusions with the thermodynamic analysis have given answers for explanation. Steel quality of the special steels in Steel-plants Štore regarding steel cleanness has reached so high level that all quality demands of customers can be fulfilled and guaranteed.

1 Osvajanje odlivanja gredic kv. 180 in 220 mm

Nova naprava za kontinuirno odlivanje jekla v Železarni Štore je bila projektirana za odlivanje kvadratov 140, 180 in 220 mm. Glede na potrebe valjam se je sprva odlival samo kvadrat 140 mm. Z izgradnjo in pričetkom obratovanja novega reverzirnega duo ogrodja se je pojavila potreba tudi po odlivanju kvadratov 180 in 220 mm.

Prva poizkusna odlivanja teh večjih kvadratov so potekala po navodilih proizvajalca konti naprave. Kljub temu pa so se na gredicah teh prvih poizkusno odlitih šarž pojavljale površinske napake. Gredice so imele na koncih v razdalji približno 15 cm od reza prečne raztrganine, globine tudi po več mm. Primer teh napak na liti gredici je prikazan na sliki 1.



Slika 1. Površinske razpoke na liti gredici.

Figure 1. Surface defect on the billet.

Da bi se prepričali, če so napake samo na koncu gredice ob rezu, smo gredice kvadrat 180 mm prevaljali v kvadrat 140 mm. Na prevaljanih gredicah smo opazili prečne raztrganine po celotni dolžini (slika 2). Na vseh prevaljanih gredicah so se te prečne raztrganine pojavljale vedno samo na eni ploskvi in na robovih ob tej ploskvi. Ugotovljeno je bilo tudi, da nastajajo površinske napake vedno na tisti strani gredice, kjer pri prehodu gredice skozi ravnalni stroj konti naprave nastopajo natezne sile.



Slika 2. Površinske napake na gredici izvaljani iz lite gredice.

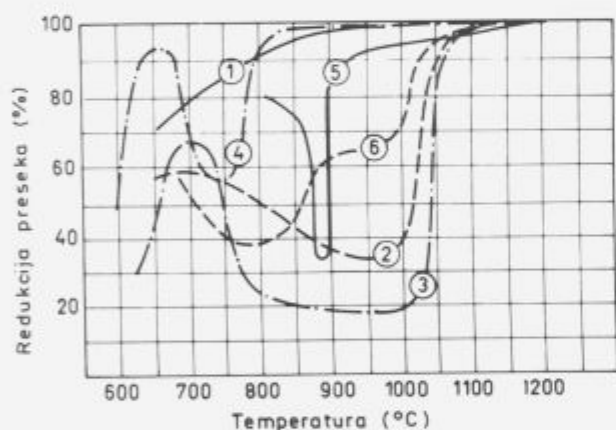
Figure 2. The location of the surface defects.

Za preprečitev nastajanja teh površinskih napak na gredicah so bile pri naslednjih odlivanjih po posvetu s proizvajalcem konti naprave narejene nekatere spremembe v tehnologiji odlivanja: zmanjšali smo amplitudo oscilacije kokile, prešli smo na uporabo drugačnega livnega praška, zmanjšali smo sekundarno hlajenje na notranjem radiju

gredice. Pod hladilnimi ploščami, ki so pod kokilo, smo namestili pločevino, ki je preprečevala, da bi hladilna voda tekla po notranji strani gredice in jo tako dodatno hladila. Kljub vsem tem ukrepom so se pri naslednjih odlivanjih na gredicah še vedno pojavljale površinske napake.

Že pri prvih poizkusnih odlivanjih smo opazili, da obstajajo pri isti šarži določene razlike v globini površinskih napak med posameznimi žilami, kakor tudi med gredicami iste žile med začetkom in sredino odlivanja. Te razlike v globini napak smo pripisali manjšim temperaturnim razlikam, ki obstajajo med posameznimi gredicami pri prehodu skozi ravnalni stroj. Opazili smo tudi, da so za te napake bolj občutljiva jekla, ki vsebujejo višjo vsebnost aluminija. Iz tega smo sklepali, da gre pri nastajanju teh napak za pojav zmanjšanja preoblikovalnosti jekla pri temperaturah pod 1100°C, ki je znano iz novejših strokovne literature¹.

Po tem literaturnem viru¹, so vsa jekla do temperature približno 1100°C dobro preoblikovalna. Pod to temperaturo se preoblikovalnost jekla močno poslabša in doseže najnižje vrednosti v temperaturnem območju od 1000 do 800°C. Poslabšanje preoblikovalnosti je odvisno od kemijske sestave jekla in je močnejše pri jeklih, ki vsebujejo poleg dušika tudi aluminij ali druge elemente, ki tvorijo z dušikom nitride. Izjema so le vakuumsko pretaljena jekla z nizko vsebnostjo dušika, ki so tudi v tem kritičnem temperaturnem območju dobro preoblikovalna (slika 3).



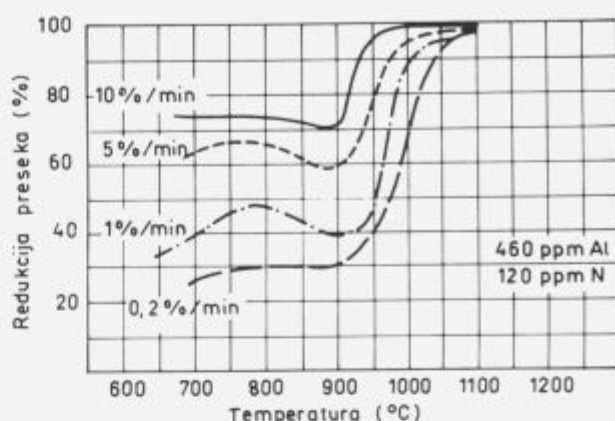
	Mn v %	Al v ppm	N
1) 26 NiCrMoV 145 /vakuumsko pretaljeno/	0,23	20	20
2) 26 NiCrMoV 145	0,23	30	160
3) 35 B 2	0,65	840	100
4) 30 Mn 7	1,64	270	160
5) RZSt 37-2	0,56	170	50
6) 30 CrMoNiV 511	0,72	80	110

Slika 3. Odvisnost vroče preoblikovalnosti od vrste jekla in temperature.

Figure 3. Dependence of hot forming from steel grade and temperature.

Zmanjšanje preoblikovalnosti jekla v tem kritičnem temperaturnem območju je močno odvisno od hitrosti deformacije. Pri zelo velikih hitrostih deformacije npr. 1000%/minuto je praktično vsako jeklo dobro preoblikovalno. Z manjšanjem hitrosti deformacije se preoblikovalnost jekla zmanjšuje in pri hitrosti deformacije 0,2%/minuto je večina jekel zelo slabo preoblikovalnih (slika 4).

Pri prehodu gredice skozi ravnalni stroj konti naprave,



Slika 4. Vpliv preoblikovalne hitrosti na preoblikovalnost jekla 26NiCrMoV145.

Figure 4. Influence of forming rate on hot forming of the steel grade 26NiCrMoV145.

so razmere, ki vplivajo na preoblikovalnost jekla, zelo neugodne. Temperatura površine gredic pri začetnih odlivanjih kvadrat 180 in 220 mm je v ravnalnem stroju že padla na 970 do 1030°C. Ta temperatura pa je že v tistem temperaturnem območju, kjer začne padati preoblikovalnost pri večini jekel. Hitrosti deformacije so v ravnalnem stroju zelo majhne, kar še dodatno poslabša preoblikovalnost jekla.

Ker vsi dotedanji ukrepi niso zagotavljali odlivanja gredic kvadrat 180 in 220 mm brez površinskih napak, smo pri izdelavi tehnologije za naslednja odlivanja upoštevali predvsem zakonitosti o vplivu temperature in hitrosti deformacije na preoblikovalnost jekla. Po tem novem tehnološkem predpisu smo ob nespremenjenem primarnem hlajenju zmanjšali sekundarno hlajenje. Hitrost litja smo povečali s ciljem, da se poveča hitrost deformacije v ravnalnem stroju in predvsem, da se pri enakem sekundarnem hlajenju poveča temperatura gredic v ravnalnem stroju. Namestili smo pločevino, ki je preprečevala, da bi voda od hlajenja ravnalnega stroja še dodatno hladila kritično površino gredice tik pred vstopom v ravnalni stroj.

Po vseh teh spremembah smo pri naslednjih odlivanjih dosegli temperaturo gredic tik pred ravnalnim strojem od 1030 do 1070°C. Površina litih gredic, kakor tudi prevaljanih gredic je bila brez površinskih prečnih raztrganin. Zato lahko danes rečemo, da je kljub razmeroma majhnemu radiju konti naprave, mogoče odlivati gredice večjega formata s kakovostno površino za zahtevnejše namene.

2 Raziskave vzrokov mašenja izlivkov v livnih sistemih

Pri kontinuirnem odlivanju jekla lahko prihaja do nalepljanja nekovinskih vključkov z visokim tališčem na stene livnega sistema. V naših razmerah lahko v teh nalepkah najpogosteje pričakujemo vključke aluminijevega oksida, premalo modificirane kalcijeve aluminatne in kalcijev sulfid. S poznavanjem sestave takega nalepka iz livnega sistema lahko ugotovimo, katere so bile nepravilnosti pri izdelavi jekla.

Pri odlivanju gredic kvadrat 180 in 220 so nekatere šarže slabo tekle iz livne ponovce. Posledica tega je bila, da je v drugi polovici odlivanja pričel padati nivo taline v vmesni ponvi in potrebno je bilo zapirati posamezne žile ali celo podžigati livno ponovo s kisikom. Vse to pa je neugodno vplivalo na kakovost odlitega jekla.

Po končanem odlivanju se drsno zapiralo pred demontažo podžge in očisti s kisikom. S tem se iz drsnega zapirala odstrani morebitni nekovinski nalepek, ki je zmanjševal odprtino drsnega zapirala in s tem zmanjševal pretok jekla. Pri nekaterih slabo tekočih šaržah smo spodnji del drsnega zapirala demontirali brez predhodnega podžiganja s kisikom. V večini teh primerov smo v spodnjem delu drsnega zapirala opazili nekovinski nalepek, ki je zmanjševal presek notranje odprtine. Primer takega nalepka v drsnem zapiralu prikazuje slika 5.



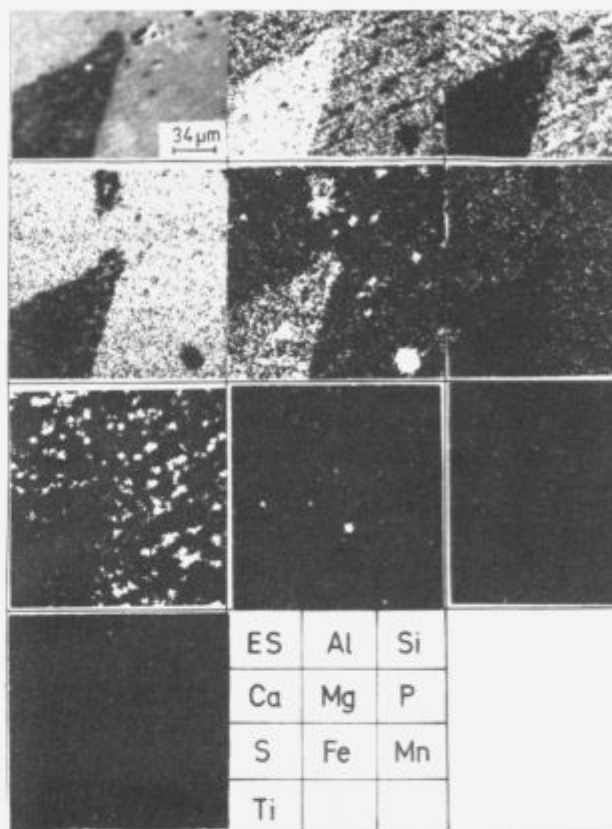
Slika 5. Primer nalepka v notranjosti drsnega zapirala.

Figure 5. Example of the clogged layer inside casting sliding gate.

Nalepke iz drsnega zapirala smo preiskali na elektronskem mikroanalizatorju. Preiskava je pokazala, da je nalepek sestavljen iz več faz. Najpogosteje se je pojavljala faza, ki so jo sestavljali oksidi kalcija, aluminija in silicija. V manjši meri se je pojavljal tudi špinel $MgO \cdot Al_2O_3$. Tipičen primer analize nalepka na mikrosondi prikazuje slika 6. Ker je jeklo pri vseh teh šaržah vsebovalo nad 0.020% Al, je nemogoče, da bi vključki v jeklu vsebovali SiO_2 . Iz tega smo sklepali, da je faza, ki vsebuje SiO_2 prav gotovo nastala pri reoksidaciji jekla v drsnem zapiralu. Sestava te faze tudi ustreza sestavi vključkov, ki po literaturnih podatkih² nastajajo pri reoksidaciji jekla. Špinel $MgO \cdot Al_2O_3$ pa je verjetno nastal že v ponovci pri reakciji Al_2O_3 z MgO iz obzidave.

Kot ekstremen primer je zanimiva šarža, pri kateri med obdelavo jekla v ponovci ni bilo mešanja z argonom. Med odlivanjem na konti napravi je tudi ta šarža zelo slabo tekla iz livne ponovce. Po demontaži drsnega zapirala smo v njegovem spodnjem delu opazili votel zamašek strjenega jekla. Med strjenim jeklom in ognjestalnim materialom drsnega zapirala ni bilo nobenega nekovinskega nalepka. Iz tega smo sklepali, da pri slabo izdelanih šaržah pride do mašenja zgornjega dela drsnega zapirala, ki je v dnu livne ponve. Zaradi zmanjšane pretoka jekla se v spodnjem delu drsnega zapirala lahko prične ob stenah strjevati jeklo.

Na osnovi podatkov vizualnega pregleda drsnih zapiral po demontaži in preiskav nalepkov na mikro sondi smo zaključili, da prihaja do slabe livnosti jekla skozi drsno za-



Slika 6. Posnetek elektronske sestave in specifični X posnetki elementov na vzorcu izlivnika ponovce.

Figure 6. Phase-composition of the clogged layer.

piralo zaradi dveh vzrokov: slabe izdelave jekla ali reoksidacije jekla v drsnem zapiralu. Reoksidacijo jekla smo skušali preprečevati s poostreno kontrolo pri montaži drsnih zapiral in z dovodom argona v drsno zapiralo.

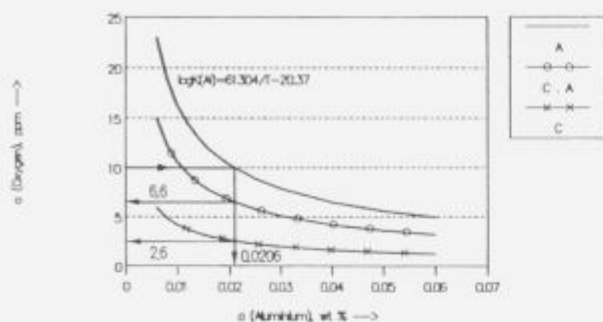
Do mašenja lahko prihaja tudi v izlivkih iz vmesne ponve, po katerih teče jeklo v kristalizator. Vendar pri zaprtem odlivanju in regulaciji nivoja taline v vmesni ponvi s spuščanjem in dviganjem zamašnega droga, to mašenje običajno ne dela večjih težav. Primer analize nalepka iz izlivka vmesne ponve od šarže, pri kateri je prišlo do močnejšega mašenja, je prikazan na sliki 7. Vidimo lahko, da je nalepek sestavljen iz nevezanega Al_2O_3 in faze, ki jo sestavljajo oksidi aluminija in silicija. Prisotnost nevezanega Al_2O_3 v nalepku si lahko pojasnimo s tem, da sta bila količina ali izkoristek dodanega CaSi premajhna, da je bilo med obdelavo taline preslabo mešanje. Ker je obzidava vmesne ponovce in prekrivni prašek bazičen, je aluminijev silikat lahko nastal le z reakcijo Al_2O_3 z SiO_2 iz zaščitne cevi, ki je med livno in vmesno ponovco.

3 Aplikacija nekaterih termodinamičnih zakonitosti sistema Fe-Al-Ca-O v praksi

Iz termodinamike je znano, da je v jeklu dezoksidiranem z aluminijem, določeno ravnotežje med kisikom in aluminijem. Z modifikacijo čistih aluminijevih oksidov, ki so prvotno v takem jeklu, v kalcijeve aluminiate, se spremeni ravnotežje med kisikom in aluminijem. Slika 7 prikazuje za temperaturo 1873 K tri ravnotežne krivulje: za čisti Al_2O_3 , za kalcijev aluminat $CaO \cdot Al_2O_3$ in za čisti CaO ⁽³⁾.

Al-O RATIO AT T=1873 K

Example for a/O/ = 10 ppm



Slika 7. Termodinamična analiza vključka modificiranega s kalcijem.

Figure 7. Thermodynamic analysis of the inclusion modification by calcium.

Pri obdelavi jekla z CaSi se vključki aluminijevega oksida modificirajo v kalcijeve aluminat. Cilj te obdelave je doseči vključke kalcijevega aluminata $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ najnižje tališče. Vendar pa ta modifikacija poteka postopno preko aluminatov, ki so vedno bogatejši na kalciju: $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ in $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Vsakemu od teh kalcijevih aluminatov ustreza drugačno ravnotežje med aluminijem in kisikom. Iz tega sledi, da bi z merjenjem aktivnega kisika v jeklu po obdelavi s CaSi, lahko ugotovili, kakšne kalcijeve aluminat imamo v jeklu. S tem bi lahko ugotovili, če je uspela modifikacija oziroma, če je bila dodana pravilna količina CaSi. Z našimi raziskavami smo skušali ugotoviti možnost uporabe teh termodinamičnih zakonitosti v praksi, vendar raziskave na tem področju še niso končane.

4 Kakovostni nivo proizvodnje jekla

Poleg navedenih raziskav so bile v zadnjem obdobju v proizvodnji na področju tehnologije uvedene številne

novosti, ki so ugodno vplivale na kakovost našega jekla in na znižanje proizvodnih stroškov.

Pri večini jekel se je izdelava jekla prenesla iz peči v ponvo. Med ogrevanjem taline v peči od raztalitve do izpusta se je kot stalna praksa uvedlo delo s penečo žlindro. V peč so bili vgrajeni porozni kamni, ki omogočajo mešanje taline z inertnimi plini. Obdelava jekla z CaSi ter izplakovanje in mešanje taline v ponvi z argonom je postala stalna praksa. Vsi ti ukrepi so omogočili skrajšanje časa izdelave šarže, znižanje specifične porabe električne energije in znižanje drugih proizvodnih stroškov.

Z zmanjšanjem proizvodnje jekla v zadnjem letu se je praktično popolnoma prenehalo odlivanje jekla na stari konti napravi, ki zaradi premajhne vmesne ponve in odprtega odlivanja, ne zagotavlja zadovoljive kakovosti odlitega jekla. V tem obdobju je bilo vse jeklo odlito na novi konti napravi, ki ima večjo vmesno ponev in zaščito curka jekla med livno in vmesno ponvo ter med vmesno ponvo in kokilo.

Izdelava jekla v ponvi in odlivanje na novi konti napravi pod zaščito imata za posledico čistejšo jeklo z nižjo vsebnostjo celokupnega kisika. Tako kažejo podatki pri večjem številu naključno izbranih šarž celokupni kisik pri jeklih za poboljšanje povprečno 26 ppm in pri cementacijskih jeklih povprečno 32 ppm. Prav tako se je v tem zadnjem obdobju zmanjšala vsebnost dušika v jeklu za približno 20 ppm. Vsi ti podatki kažejo, da lahko danes Železarna Štore izdeluje kakovostna jekla za najzahtevnejše namene.

5 Literatura

- ¹ H. Finkler, G. Renollet: Steel research No. 6, 262-269, 1986
- ² J.W. Farrell, F.J. Bilek, D.C. Hilty: Inclusions organing from Reoxidation of liquid Steel str. 23-42, Chemical and Physical Interactions During Transfer Operations, a publication of the Iron and Steel Society of AIME, 1983
- ³ V. Prešern: Določevanje optimalne vsebnosti kalcija v jeklu. Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani 90-007

Taljenje vložka s plinom v jaškasti kupolni peči

Melting of Burden by Gas in a Shaft Furnace (Cupola Furnace)

J. Lamut, F. Pavlin, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

in

A. Poklukar, *Termo Škofja Loka*

V jaškasti peči kurjeni s plinom, smo na vodnohlajeni rešetki talili diabaz in dolomit za izdelavo kamene volne. To peč smo uporabili tudi za taljenje grodlja in starega železa.

In a shaft furnace fired by gas, diabase and dolomite used for manufacturing mineral wool were melted on a water-cooled grate. This furnace was used also for melting pig and scrap iron.

1 Uvod

V proizvodnji in pridobivanju kovin ali drugih nekovinskih materialov praktično vedno uporabljamo taljenje ali vsaj nataljevanje kot pri nekaterih procesih aglomeriranja. Pri taljenju govorimo o pojavih:

- prenos toplote neposredno od izvora na predmet, ki ga talimo ali nataljujemo;
- ogrevanje, oziroma prenos toplote na talino in nato taljenje ali raztapljanje npr. železa v tej talini, ali pa oksidnih materialov v lastni talini;
- induktivno taljenje.

Da lahko nek predmet stalimo, mora biti temperatura okolice nad temperaturo tališča. Ko predmet pride v področje višje temperature, se prične ogrevati in doseže temperaturo taljenja. Takrat se prične proces taljenja. Talina odteka ali pa se nabira okrog predmeta, ki ga talimo.

Taljenje je sestavljeno iz procesa ogrevanja s časom t_v in s časom taljenja t_s . Skupni čas taljenja t_{sk} je enak

$$t_{sk} = t_v + t_s.$$

Za primer taljenja v jaškastih, oz. kupolnih pečeh, če privzamemo, da so delci v kupolki krogle, lahko zapišemo spremembo temperature s časom s splošno Fourierjevo diferencialno enačbo za temperaturno polje v krogli:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right).$$

ϑ	temperatura
t	čas
a	temperaturna prevodnost
r	polmer krogle.

Sprememba temperature je odvisna od polmera krogle, ki se s časom zmanjšuje zaradi taljenja snovi na površju krogle in snovnih lastnosti, ki so zajete v temperaturni prevodnosti snovi $a = \frac{\lambda}{c\rho}$. Izvor toplote za predgrevanje in taljenje je lahko ob električnem obloku še iz trdnih, tekočih in plinastih goriv.

2 Priprava oksidne taline za izdelavo kamene volne

Izdelava kamene volne v Termu Škofja Loka poteka tako, da oksidna talina teče na hitro vrteča kolesa, kjer se s pomočjo močnega podpiha razvlakni. Na kakovost vlaken (tanka, dolga, nedrobljiva) učinkujejo predvsem fizikalne in kemične lastnosti oksidne taline, kot so kemična sestava, temperatura in viskoznost. Oksidno talino proizvajajo v kupolni peči, ki deluje kot protitočni reaktor. Na vrhu vsipamo diabaz, dolomit in koks. Protitočno se gibljejo plini, ki predgrevajo vsip. Plin nastane v zgorevni coni z zgorevanjem koksa z vpihanim zrakom, ki je lahko hladeh ali predgret. Zrak je tudi lahko obogaten s kisikom.

V kupolni peči v protitočnem sistemu potekajo različne reakcije, da nastane oksidna talina, primerna za razvlaknjenje.

Vsip, ki se pomika navzdol, predgrevamo z vročimi dimnimi plini, ki se dvigajo iz zgorevnega prostora. Najprej pride do razkroja dolomita, in to pri temperaturi okrog 700°C.



Z razkrojem dolomita se povečuje delež CO_2 v dimnih plinih. Nataljevanje in zmečanje diabaza se prične v spodnjih plasteh v bližini zgorevanja koksa. Njegovo taljenje poteka v temperaturnem intervalu 1200 do 1300°C. Tekoči ali nataljeni diabaz prične oblivati kose v celoti ali delno razkrojenega dolomita. V prvi fazi nastajajo tekoče žindre, če uporabimo izraz iz metalurgije, kjer taki protitočni sistemi delujejo. Poteka torej reakcija tekoče/trdno v smislu nastajanja tekoče faze. Ko poteče reakcija med tekočim diabazom in razkrojenim dolomitom, imamo v protitočnem reaktorju trden koks in tekočo fazo, ki se oba pomikata navzdol, nasproti pa tečejo plini.

Koks med zgorevanjem daje toploto za potek reakcij in deloma tudi reducira predvsem prisotne železove okside, silicij iz SiO_2 in fosfor iz fosfatov. Njegova zmatost mora biti takšna, da skozi praznine teče talina proti dnu, v nasprotni smeri pa se dvigajo plini. Koks ima torej vlogo nekakšne rešetke, ki daje vsipu propustnost. Na sliki 1 je prikaz porazdelitve koksa in mineralnega vsipa v jašku. Ko je mineralni vsip staljen, ostane še kosoven koks.

Toploto, potrebno za taljenje diabaza in za razkroj dolomita ter potek ostalih reakcij, dobimo z zgorevanjem



Slika 1. Koks, dolomit in diabaz v jašku.

Figure 1. Coke, dolomite, and diabase in the shaft.

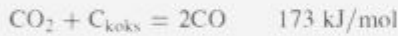
koksa ali plina. Pri tem se razvije toplota pri popolnem zgorevanju



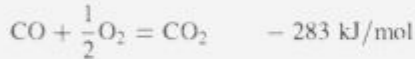
pri nepopolnem zgorevanju pa se razvije



Pri razkroju CO_2 ob žarečem koksu pa se porablja toplota



Pri zgorevanju CO se razvije toplota



Pri nepopolnem zgorevanju CH_4 pa



Pri popolnem zgorevanju pa



3 Zmanjšanje porabe koksa v jaškasti peči

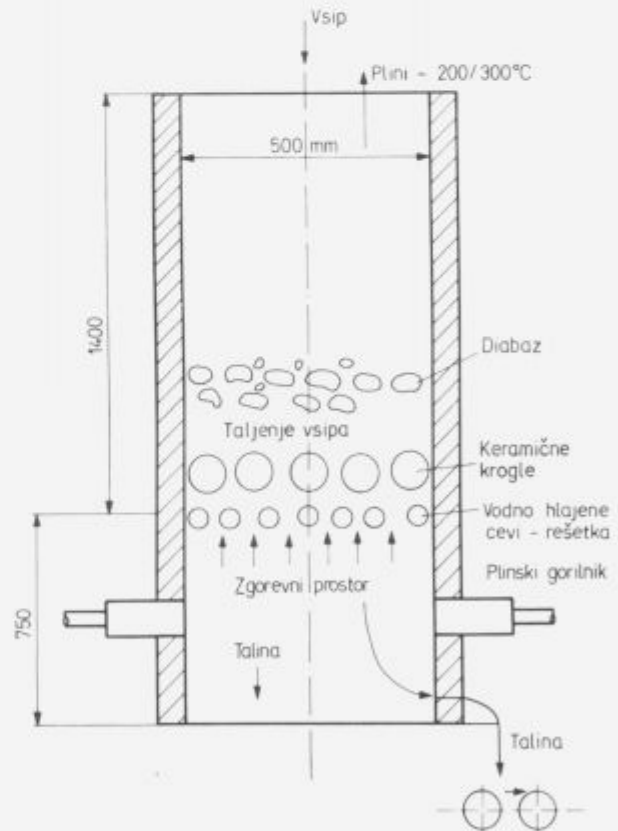
Poraba koksa v kupolni peči je odvisna od njegove kakovosti in vodenja tehnološkega procesa in znaša v povprečju od 180 do 220 kg na tono vsipa. Da bi ugotovili za koliko lahko zmanjšamo porabo koksa v kupolni peči in ga kot gorivo nadomestili z zemeljskim plinom, smo zgradili jaškasto peč z notranjim premerom 300 mm in višino 1800 mm. Ta reaktor nam je služil za preiskave taljenja vsipa, sestavljenega iz diabaza in dolomita.

V tem reaktorju smo preizkušali za koliko lahko zmanjšamo količino koksa v vsipu in ga kot gorivo nadomestimo z zemeljskim plinom, ne da bi prišlo do aglomeriranja mineralnega vsipa in zmanjšanja propustnosti za pline, preden pride do popolnega taljenja. Poskusi so pokazali, da lahko prihranimo oziroma zamenjamo s plinastim gorivom do 50% potrebnega koksa. Poskusi so bili vodeni tako, da

je bilo razmerje posameznih komponent vsipa enako kot je na kupolnih pečeh v Termo. V sklepih te raziskovalne naloge je bil podan predlog, da bi z uvajanjem plina v kupolne peči za pripravo oksidne taline lahko prihranili del koksa, namesto njega pa uporabljali zemeljski plin, ki bi ga v zgorevni prostor uvajali skozi pihalice za zrak. Druga smer razvoja pa je gradnja talilne naprave, ki bo kurjena samo z zemeljskim plinom. Toda za prehod vsipa iz trdnega v tekoče stanje potrebujemo vodno hlajeno jekleno rešetko. Plin in zrak dovajamo pod vodno hlajeno rešetko kjer prične zgorevati. Vroči dimni plini se dvigajo skozi rešetko v vsip, ki ga segrevajo do tališča. Za povečanje propustnosti in zaščito rešetke so na njej krogle iz ognje-vzdržnega materiala obstojnega proti talinam za izdelavo kamene volne.

4 Jaškasta peč kurjena s plinom

Na osnovi raziskav in izkušenj, pridobljenih s taljenjem vsipa za pripravo oksidne taline, smo v Termo zgradili jaškasti reaktor s štirimi plinskimi gorilniki in vodno hlajeno rešetko. Shematski načrt te pilotne naprave za taljenje vsipa s plinom, je na sliki 2. Jašek je sestavljen iz dveh delov. V coni zgorevanja in do 20 cm nad vodno hlajeno rešetko je jašek naphan z ognjevzdržnim gradivom na osnovi SiC , nad to cono pa je uporabljen šamotni cement.



Slika 2. Shematski prikaz jaškaste peči z vodnohlajenimi rešetkami.

Figure 2. Schematic presentation of shaft furnace with water-cooled grate.

Raziskave so obsegale potek taljenja diabaza in razkroj dolomita ter tvorbo in prehod taline skozi vodno hlajeno

rešetko, vzdržnost krogel iz SiC ali korunda v silikatni talini, sestavo plinov, temperature vsipa, plinov in hladilne vode.

Storilnost peči premera 0.5 m in višine 2 m je bila 300 do 400 kg taline na uro pri porabi okrog 70 m³ plina na uro. Posamezni vsip je sestavljen iz 30 kg diabaza in 10 kg dolomita. V dimnih plinih je v glavnem CO₂ od 18 do 20% in O₂ od 1 do 2%. V plinih smo redko določili ogljikov monoksid.

Na vodno hlajeno rešetko smo namesto keramičnih krogel dodajali kose koksa zaradi povečane propustnosti za talino in pline. Koks je potrebno občasno dodajati, ker med procesom taljenja zgoreva. S takim poskusom smo preizkusili kombinacijo kurjenja s plinom in koksom na vodno hlajeni rešetki.

V tabeli 1 je prikazana sestava surovin za pripravo taline za izdelavo kamene volne in sestava kamene volne.

Tabela 1. Analiza vsipnih komponent za pripravo taline za kameno volno.

	diabaz	dolomit	kamena volna
CaO	8–16	30.3	16.8
MgO	8–12	25.4	14.2
SiO ₂	35–44		41.6
Al ₂ O ₃	14–17		15.3
Fe ₂ O ₃	8–14		6.2
TiO ₂	1.2– 1.4		1.1
MnO	0.1		0.1
ž. izg.	3.2–7	43.9	-

V reaktorju, v katerem talimo diabaz z zemeljskim plinom, prihaja do zmanjšanja propustnosti že v vsipu. Reakcija nastajanja taline ne prične v ozki coni nad vodno hlajeno rešetko, temveč tudi v plasti vsipa nad njo. Diabaz pri ogrevanju izgublja termostabilnost, saj zaradi razpok nastajajo tudi manjši kosi, ki zmanjšujejo prosti presek. Diabaz se prične nataljevati pri temperaturi okrog 1250°C in obliva delno razkrojeni dolomit. Zaradi propustnosti vsipa je potrebno uporabljati zmatost dolomita okrog 30 mm. Za razkroj te velikosti zm je potreben določen čas. Površina kosa delno razkrojenega dolomita, ki je oblit s testastim diabazom, prične reagirati in tvori tekočo fazo s sestavo, kot navajamo v tabeli 1. Pri klasičnih vsipih, kjer uporabljamo kot gorivo koks, ta povzroča, da imamo tudi v fazi nataljevanja in taljenja še vedno vsip, propusten za pline. Pri uporabi plinastega goriva za segrevanje in taljenje mineralnega vsipa v jaškastih reaktorjih pa v procesu taljenja prihaja do zmanjšanja prostega preseka in s tem zmanjšanje propustnosti za pline.

S kontrolo procesnih in tehnoloških kazalcev in študijem procesov na fazni meji trdno-tekoče bo možno pripravljati oksidno talino tudi na vodno hlajenih rešetkah, kakor kažejo dosednji poskusi. Z zmanjšanjem porabe koksa oziroma pri popolnem prehodu na taljenje z zemeljskim plinom rešimo emisije in imisije v okolje pri proizvodnji izolacijskega materiala, ki nam služi za zmanjšanje porabe energije.

5 Taljenje kovinskega vložka

Reaktor z vodno hlajeno rešetko smo uporabili tudi za taljenje kovinskega vložka. Rešetke smo zaščitili s

keramičnimi krogli predvsem zato, da zmanjšamo njihov hladilni učinek na kovinski vložek, ki se tali. Taljenje kovinskega vložka je v teh reaktorjih zaradi propustnosti manj komplicirano kot pa taljenje mineralnega vsipa. Na proces taljenja in tvorbo žindre učinkuje proces zgorevanja. V primerih, da je naraščal prebitok zraka nad 10%, smo v žindri dobili nad 50% železovih oksidov zaradi močne oksidacije taline in velik odgor ogljika. Pretaljevali smo grodelj, ki ostaja kot stranski produkt v kupolkah za pripravo oksidne taline v Termo in staro železo različne sestave (pločevina, profilno železo, cevi).

V tabeli 2 je sestava kovinske taline po raztalitvi kovinskega vložka.

Tabela 2. Kemična sestava kovinske taline v % mase.

C	3.4–3.70
Si	0.4–1.2
Mn	0.02–0.05
P	0.02–0.5
S	0.04–0.05

Sestava taline je močno odvisna od sestave vložka, procesa taljenja, posebej pa še od prebitka zraka. Za popolno zgorevanje plina naj bo prebitok 2 do 5%. Pri sedanjih poskusih je bila povprečna poraba plina 40 do 50 m³ na tono pretaljenega vložka. V primeru, da uporabimo za zaščito vodno hlajene rešetke kose koksa namesto keramičnih krogel, zmanjšamo oksidacijo elementov.

6 Diskusija rezultatov in sklepi

V kupolni peči za taljenje kovinskega ali nekovinskega vložka oziroma vsipa uporabljajo kot gorivo koks. Koks zaradi svojih fizikalno kemičnih lastnosti povzroča, da je zlasti pri taljenju nekovinskega vsipa ta propusten za pline tudi v coni nataljevanja in taljenja. Delež koksa kot goriva lahko pri taljenju diabaza za pripravo taline za kameno volno zamenjamo do 50% z zemeljskim plinom kot gorivom. Koks mora ostati v vsipu, da v fazi nataljevanja prepreči aglomeriranje in zmanjšanje propustnosti za pline. Toda zaradi želje po povečani porabi plinastega goriva za taljenje je to možno izvesti na rešetki, ki loči, oziroma odvaja pri taljenju nastajajočo talino kosovnega vsipa. Tako preprečujemo zmanjšanje prostega preseka zlasti v fazi mehčanja in taljenja.

Z opisanimi poskusi smo dali svoj prispevek k razvoju procesa taljenja vsipa v jaškasti peči s plinastim gorivom. Za popolno uveljavitev tega procesa v tehnološko prakso je potreben še razvoj zlasti pri študiju prehoda večkomponentnega vsipa na fazni meji trdno-tekoče ob prisotnosti plinske faze.

Vodstvu Termo se zahvaljujemo za materialno in strokovno pomoč pri izvajanju poskusov.

7 Literatura

- J. Lamut, B. Mihevc, F. Pavlin, A. Poklukar: Možnost zamenjave deleža koksa z zemeljskim plinom pri proizvodnji kamene volne v kupolni peči. Poročilo FNT—Odsek za metalurgijo 1988, s. 61.
- R. Graf: Koksloses Schmelzen im Schachtofen unter Verwendung von Erdgas. Gas-Wärme International 37 (1988) 5, s. 258–263.
- J. Lamut, F. Pavlin, M. Tonkovič: Primerjava in ocena različnih vrst koksov. Livarski vestnik 33 (1988) 1, s. 8–17.

Razvoj in pomen tribologije doma in v svetu

Tribology Research, Trends and Future Directions

J. Vizintin, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Katedra za konstruiranje, Laboratorij za tribologijo

Tribologija je nauk o trenju, obrabi in mazanju. Trenje in obraba se pojavljata znotraj tribološkega sistema, ki je sestavljen iz dveh trdnih teles, vmesnega medija in okolice.

V prispevku je najprej opisan kratek pregled razvoja trenja in obrabe skozi različna zgodovinska obdobja. Nato je prikazan gospodarski pomen tribologije s stališča prihranka energije in materiala v pogonskih in delovnih sistemih. Opisani so vsi parametri, ki vplivajo na trenje in obrabo, podani so tudi postopki za izračun trenja in obrabe pri različnih triboloških modelih. Na koncu prispevka je podan kratek pregled nalog, ki nas čakajo v prihodnosti na področju tribologije.

It is now generally recognized that friction and wear are not "intrinsic material properties" but rather the characteristics of the pertinent "tribological system", consisting generally of four material components: a pair of solids, an interfacial medium and an environmental atmosphere.

In this paper a short historical development of friction and wear as well as the problems of friction energy losses and wear materials losses in the design of dynamic mechanical systems are described. The main properties of solids which influence friction and wear are discussed and published rules which relate material properties to friction and wear are considered. Finally, a frame-work for further development and experimental friction and wear investigations is given.

1 Kratek zgodovinski pregled pomembnih dosežkov s področja trenja in mazanja

Trenje je naravni pojav, ki spremlja razvoj človeštva od kamene dobe (3500 pred n.št.), ko je človek s trenjem naredil ogenj, do danes. Že v prazgodovini po letu 3500 pred n.št. so (Sumerijci in Egipčani) vrtali luknje s trenjem. Iz tega obdobja so se ohranili kamniti drsni ležaji, ki so jih uporabljali za lončarske stroje. Kot mazivo so uporabljali vodo. V tistem obdobju so na zanimiv način reševali probleme pri transportu težkih kipov. Izdelali so sanke, ki so jih nato vleкли po prej pripravljenih poteh, politih z vodo, ki jim je služila kot mazivo. Poznali so tudi vozila, ki so imela z usnjem obložene ležaje, sama kolesa pa so bila po obodu obložena z bakrenimi nastavki, ki so varovali les pred preveliko obrabo. Že v tistem času so spoznali, da je odpor pri gibanju manjši pri kotalnem kot pri drsnem trenju, zato so pod sani podstavljali okrogle palice. Da so že v tistem času poznali tudi druga maziva nam dokazuje tudi klinopis.

Obdobje med letom 900 pred n.št. do leta 400 po n.št. (grško-rimsko obdobje) je pomembno za razvoj na področju drsnih ležajev, mehanskih pogonov in za začetek razvoja kotalnih ležajev. Prvič so bile uporabljene bronaste puše za drsne ležaje. Razvit je bil sistem kolo-os, ki je odprl razvoj vozov kot prevoznih sredstev. V tem obdobju so spoznali tudi, da imajo površine mazane z živalskimi mastmi in olji manjše trenje.

V času renesanse (1450-1600) izstopa Leonardo da Vinci (1452-1512) s svojimi raziskavami, med ostalimi, tudi na področju trenja. Prvi je definiral, da je sila trenja odvisna od obremenitve in neodvisna od izgleda dotikalne površine. Ugotovil je, kar se je kasneje izkazalo kot napačno, da je razmerje med silo trenja in pritisno silo za drsne pare $1/4$. Ločil je drsno od kotalnega trenja. Razisko-

val je delovanje maziv za zmanjšanje trenja. Leonardo da Vinci je izdelal tudi ležajno kovino, ki je bila sestavljena iz treh delov bakra in sedem delov kositra. Ukvarjal se je tudi s študijem obrabe v drsnih ležajih. V začetku industrijske revolucije (1600-1750) je najbolj izstopal Robert Hooke, ki je opravil prve eksperimente z valjanjem cilindra po ravnini. Ugotovil je, da je deformacija proporcionalna sili in da je kotalni odpor odvisen od deformacije in adhezije. Guillaume Amontons je eksperimentalno z drsnimi pari iz železa, bakra, svinca in lesa, ki so bili mazani z živalskimi maščobami. Ugotovil je, ne da bi poznal dela Leonarda da Vincija, da je sila trenja odvisna od pritisne sile in da je neodvisna od geometrijske dotikalne površine. Prav tako je ugotovil, da je razmerje med silo trenja in pritisno silo $1/4$. Delo je predložil francoski Akademiji znanosti, ki pa mu je delo zavrnila.

Leonard Euler (1707-1783) je opravil preizkuse z hrpavo površino, ki jo je simuliral z obliko trikotnika. Študiral je razliko med statičnim in kinematičnim trenjem. Isaak Newton je v letih (1642-1727) definiral viskoznost kot notranje trenje v gibajočem mediju. Ta definicija je v veljavi še danes.

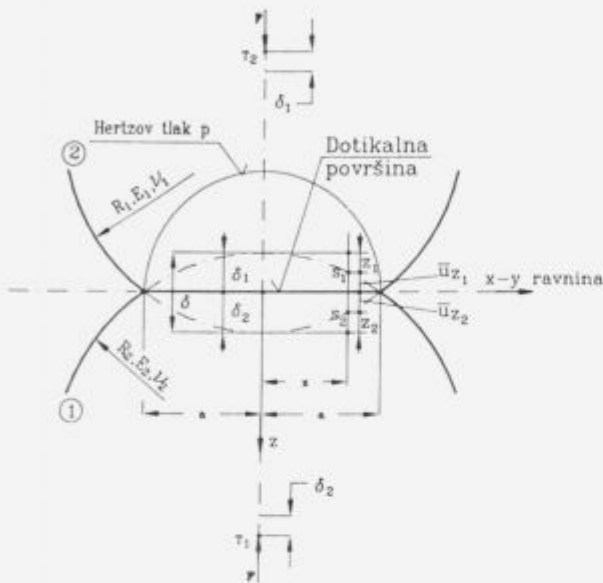
V času industrijske revolucije (1750-1850) je predvsem Charles Augustin Coulomb sistematično raziskoval drsno in kotalno trenje. Leta 1780 je prijavil francoski Akademiji znanosti raziskavo, ki je v bistvu definirala zakon o trenju v naslednjih točkah:

1. sila trenja je odvisna od pritisne sile,
2. sila trenja je neodvisna od geometrijske dotikalne površine.

Tak zakon o trenju se je v bistvu in skoraj v celoti nespremenjen ohranil do sredine tega stoletja kot Coulombov

zakon. Couloumb je razlikoval trenje pri mirovanju in pri gibanju ter se tudi aktivno ukvarjal z raziskavami obrabe.

V obdobju (1850–1925), ki ga imenujemo tudi 75 let tehničnega napredka, je deloval med drugimi tudi Heinrich Rudolph Herz. Postavil je teorijo za izračun napetosti in deformacije v obremenjenem kontaktu pri popolni elastični deformaciji. Še danes je ta teorija poznana kot Hertzova teorija, ki jo v osnovi ponazarjajo enačbe, ki so prikazane na sliki 1.



$$P_0 = \left[\frac{F E^*}{\pi R} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

$$P = P_0 \sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2}} \quad E^* - \text{skupni elastični modul}$$

$$2a = 2.14 \sqrt{\frac{F_N R}{1 E^*}}$$

Slika 1. Hertzova teorija (1881).

Osnovo za matematičen popis hidrodinamičnega mazanja sta s svojo enačbo postavila Navir in Stokes leta 1823/1845. Osborne Reynolds je na osnovi spoznanj in meritev, ki jih je leta 1883 opravil Beauchamp Tower, izdelal leta 1886 teoretične osnove in predlagal enačbo za popis hidrodinamičnega efekta. Ta enačba je še danes v uporabi. Teoretične izsledke Reynolds je za izračun radialnih drsnih ležajev uporabil Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld leta 1904, za aksialne ležaje pa Michell v Avstraliji in od njega neodvisno Kingbury v Angliji. Teorijo o hidrodinamičnem mazanju je z natančnimi meritvami trenja na drsnem ležaju potrdil Richard Stribeck leta 1902. Dejanski hidrodinamični tlak direktno v drsnem ležaju je bil prvič izmerjen leta 1916, klasična teorija hidrodinamičnega mazanja pa je bila uporabljena tudi za zobnike.

Na področju suhega trenja se je delo nadaljevalo predvsem po zaslugi Goodman-a, ki je leta 1886 pojasnil fenomene suhega trenja s strukturo dotikalne površine. Ugotovil je, da je trenje med enakimi materiali večje kot med različnimi. To spoznanje velja še danes.

V tem času so tudi prvič sistematično obdelali problem mešanega trenja ter pomen površinskih tankih filmov, ki

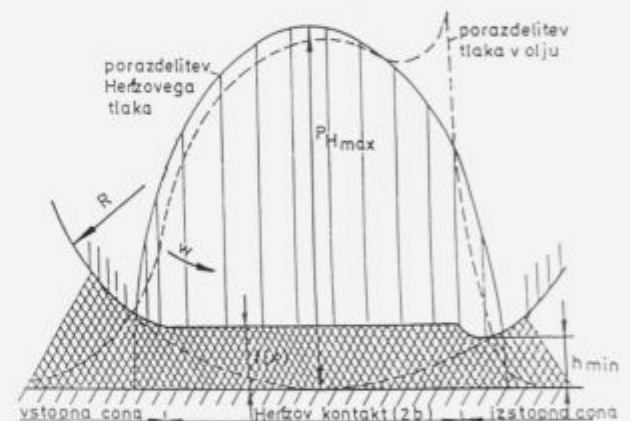
nastanejo na dotikalni površini na podlagi kemične oziroma fizikalne reakcije. Hardy je leta 1922 postavil tudi model, s katerim je pojasnil mehanizem nastanka mazalnih plasti.

Obdobje od leta 1925 do danes lahko predstavimo s področji na katerih se je izživila večina raziskovalcev. Ta področja so:

- suho trenje,
- kotalno trenje,
- materiali za ležaje,
- kotalni ležaji,
- drsni ležaji, hidrodinamični ležaji, plinski ležaji,
- mazalna sredstva.

Rezultati, ki jih je potrebno posebej poudariti, so:

- proučevanje Reynolds-ove diferencialne enačbe s poudarkom na porazdelitvi hidrodinamičnega tlaka za drsne ležaje z omejeno dolžino,
- G. Vogelpohlova enačba za izračun kritičnega števila vrtljajev pri drsnih ležajih,
- razvoj teorije elasto-hidrodinamičnega mazanja s poudarkom na izračunu minimalne debeline oljnega filma (slika 2). Teorijo sta razvila Dowson in Higginson leta 1966.



F_N (N)	$P_H \max$ (N/mm ²)	$2b$ (mm)	$f(x) \min$ (mm)
250	123.87	0.26	0.000056
1000	247.75	0.52	0.000225
2000	350.37	0.72	0.00045

Slika 2. Porazdelitev tlaka pri EHD mazanju.

2 Novo obdobje razvoja trenja, obrabe in mazanja—tribologija

Po letu 1960 so v razvitem svetu že čutili problem preskrbe z energijo in osnovnimi surovinami. Zato je veliko raziskovalnih in razvojnih institucij pričelo s študijami o tem, kako, kje in na kakšen način bi bilo mogoče prihraniti energijo in surovine.

Tako je leta 1966 Peter Jost predložil Britanskemu ministrstvu za izobraževanje in znanost poročilo: "Lubrication—A Report of the Present Position and

Področja	S trenjem mazani deli	Izgube		Skupaj	Mazani deli	
		skupaj	Obraba mazani deli			
Oskrba z energijo in vodo	1.058-1.575	1.916	1.61	2.974-3.491	2.678-3.195	
Industrija	1.598-2.703	14.30	6.77	15.898-17.003	8.368-9.473	
Promet	8.141-14.457	11.06	9.24	19.201-25.517	17.381-23.697	IZGUBE
Stanovanja	0.047-0.094	0.16	0.10	0.207-0.254	0.147-0.194	
Ostalo	0.188-0.494	4.80	3.20	4.958-5.294	3.368-3.694	
Skupaj	11.032-19.323	32.236	20.93	43.268-51.559	31.962-40.253	

Letne skupne izgube zaradi trenja in obrabe v ZRN v Mrd. DM (Osnova 1 kWh = 0.235 DM; 1 liter goriva = 1.00 DM)

Področja v železarni	Možni prihranki	
	1. stopnja Mio. DM	2. stopnja Mio. DM
Oddelki za sintranje	5.3-10.5	11
Visoke peči	26.7-31.5	16
Valjanje	48-68	43-63
Skupaj	80-110	70-90

Možni prihranki v železarnah v ZRN

Področje	Prihranek (Mrd. DM)	
Energija	0.2390	PRIHRANKI
Industrija	0.2990	
Promet (mazani deli)	2.3953	
Promet (brez mazanja)	3.4660	
Skupaj	6.3983	

Realni letni prihranek energije z uporabo znanja iz tribologije v ZRN

Področje	Prihranek (Mio. \$)
Promet	332 - 501
Industrija	135.05 - 215.85
Obdelava kovin	70 - 140
Zamenjava delov in vzdrževanje	23.75 - 26.05
Stanovanja	60 - 120
Skupaj	548 - 837

Možni prihranki energije z uporabo znanja iz tribologije v Veliki Britaniji (1980/81).

Področje	Prihranek energije	
	Poraba energije v %	Mrd. \$ letno
Promet	7.4	11.00
Industrija	0.7	1.05
Proizvodnja energije	2.8	4.20
Skupaj	10.9	16.25

Možni prihranki energije z uporabo znanja iz tribologije v ZDA (1980/81)

SIKA 4. Ocena prihrankov v ZRN, Veliki Britaniji in ZDA, če bi upoštevali znanje iz tribologije (1980/81).

	Mio. £ / leto
Zmanjšanje porabe energije pri manjšem trenju	26
Manjše angažiranje delavcev	10
Prihranek maziv	10
Zmanjšanje zastojev	230
Zmanjšanje investicij	115
Boljši izkoristek delovnih sredstev	22
Prihranek pri investicijah zaradi daljše življenske dobe	100
	515

Če upoštevamo £ = 11DM potem je izguba 5.7Mrd DM / leto

SIKA 3. Ocena prihrankov v Veliki Britaniji, če bi upoštevali znanje iz tribologije (1966/67).

Industrie's Needs", v katerem ugotavlja, da so problemi trenja interdisciplinarni in da je mogoče z znanjem s področja trenja, obrabe in mazanja prihraniti veliko energije in surovin (slika 3). Predložil je tudi, da bi se znanost, ki se ukvarja s proučevanjem trenja, obrabe in mazanja poimenovala s skupnim imenom TRIBOLOGIJA. Ime je prevzel iz grščine—TRIBOS, ki pomeni nauk o trenju in mazanju. Skupno ime ni prevzela samo Anglija, ampak tudi vse druge razvite industrijske dežele sveta. Danes se to ime uporablja v vseh deželah sveta in predstavlja znanost o trenju, obrabi in mazanju.

Razvoj tribologije v razvitih industrijskih deželah so pospešile:

1. odvisnost razvitih držav od posameznih kovin in energije,
2. ocena možnih prihrankov energije v več državah

razvitega sveta (ZRN, GB, USA), (slika 4) in

3. razvoj zanesljivih in trajnih delovnih in pogonskih strojev ter vesoljska tehnika.

Zanesljivost tehničnih sistemov je mogoče doseči s pravilnim dimenzioniranjem, natančno izdelavo in pravilnim vzdrževanjem. Tehnični sistemi, ki služijo za prenos moči, materiala oziroma informacije so sestavljeni iz strukture sistema ter vhodnih in izhodnih parametrov. Iz sistema se v okolico odvajajo izgube sistema. Kot primer tehničnega sistema si oglejmo tovarnjak, slika 5. Dimenzioniranje elementov strukture tehničnega sistema izdelamo po principih mehanike in trdnosti. Pri dimenzioniranju upoštevamo, da se celotna moč, ki se prenaša preko elementov strukture sistema, v našem primeru zobnikov menjalnika, prenese na dotikalno površino, ki je enaka velikosti geometrijske površine v dotiku. Za elemente strukture sistema, ki se gibljejo z relativno hitrostjo (zobniški par, kotalni ležaji. . .) v enačbah za dimenzioniranje upoštevamo še z eksperimenti dobljene koeficiente, ki upoštevajo razmere, ki vladajo v tribološkem kontaktu. Ti koeficienti so empirični.

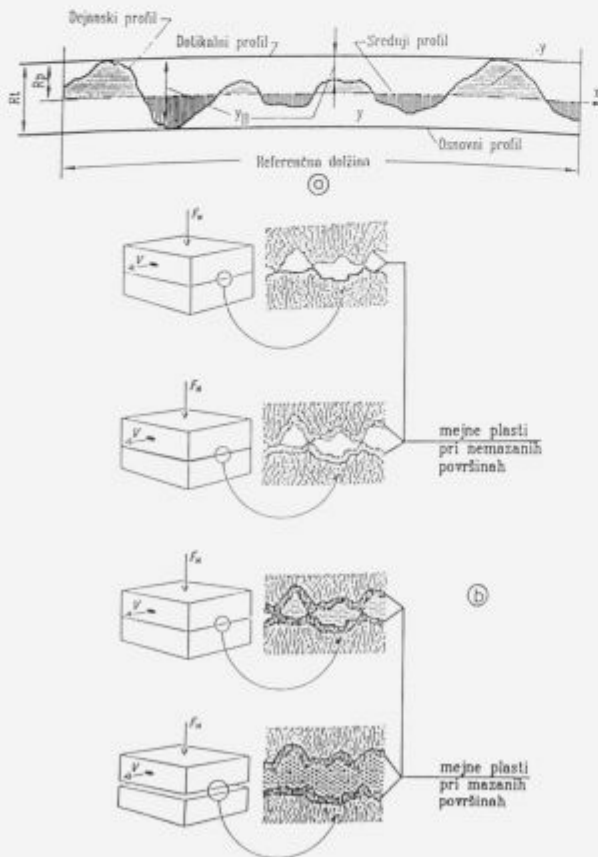
Tribološki kontakt, v katerem se dejansko prenaša celotna moč, je definiran s standardom DIN 50320. Na dotikalni površini v tribološkem kontaktu se generirata trenje in obraba. Trenje se v celoti pretvori v toploto, obraba pa vpliva na spremembo dimenzij izdelka kot celote. Oba procesa potekata istočasno. Mehanizmi, v katerih potekata oba procesa pa so različni. Med procesoma lahko nastopi en sam ali pa več mehanizmov hkrati. Mehanizmi, ki lahko nastopijo so: adhezija, abrazija, utrujanje, erozija, deformacija in tribooksidacija.

Topografija tehnične dotikalne površine v tribološkem kontaktu ni ravna in gladka, ampak je naključno hrapava in

Kategorija	Označba preizkusa	Simbol
I II III realni sistem	v pogonu	
	na preizkuševališču	
	preizkus agregata pogona na preizkuševališču	
IV modelni sistem	modelni agregat	
V	preizkus na osnovnem elementu	
VI	modelni preizkus s poenostavljenimi preizkušanci	

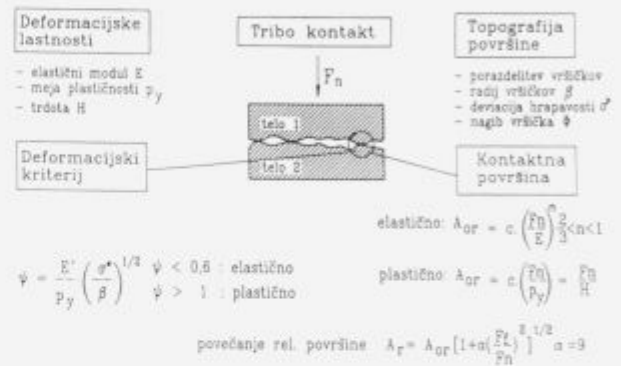
Slika 5. Kategorije triboloških raziskav na primeru tovornjaka.

valovita. (slika 6a) Vršički hrapave površine so prevlečeni z mejnimi plastmi, ki so različne za površino z in brez prisotnosti maziva. Kako izgledajo mejne plasti v različnih triboloških kontaktih prikazuje slika 6b.



Slika 6. a) Dejanski profil tehnične površine. b) Vrste dotika v tribološkem kontaktu.

Dotik dveh elementov v tribološkem kontaktu se izvrši na realni dotikalni površini. Celotna moč, ki vstopa v tehnični sistem, se prenaša preko realne dotikalne površine, ki je manjša od geometrijske površine. Realna dotikalna površina je sestavljena iz mnogih mikro dotikalnih površin, ki se tvorijo na vršičkih hrapave površine. Vršički se pri delovanju normalne in tangencialne sile elastično ali plastično deformirajo (slika 7). Osnovne lastnosti, ki so pomembne za določitev realne dotikalne površine lahko delimo v dve skupini; deformacijske lastnosti vršička in topografske karakteristike površine. Lastnosti metalov v dotiku določimo z deformacijskim kriterijem, ki ga imenujemo Indeks plastičnosti ψ (slika 7). Če deluje v dotiku poleg normalne še tangencialna sila, potem je dotikalna površina večja (slika 7).



Slika 7. Karakteristike tribološkega kontakta.

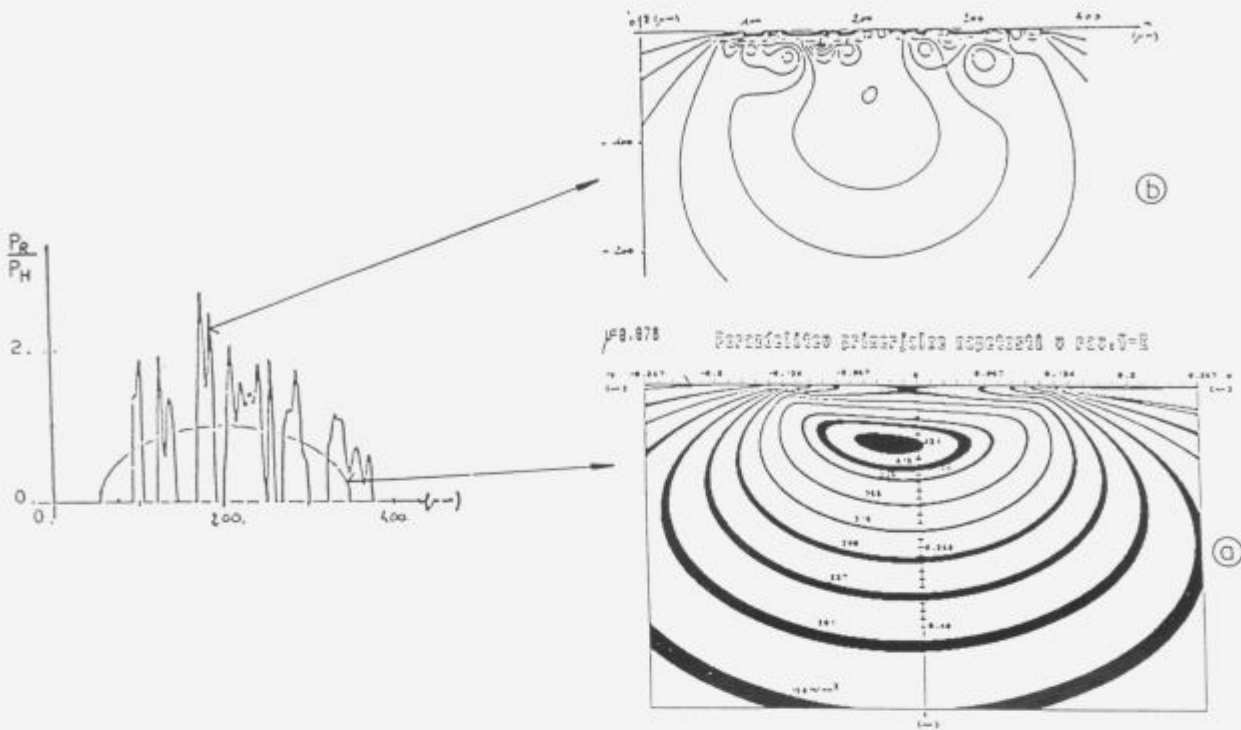
Hertzova teorija upošteva, da se dve telesi, katerih površina je popolnoma gladka, samo elastično deformirata. Tlak, ki nastane na dotikalni površini, ima polkrožno obliko. Napetosti, ki se generirajo na in pod dotikalno površino so enakomerno razdeljene, kot prikazuje slika 8a. Na realni dotikalni površini pa se Hertzov tlak generira na vsaki površini deformiranega vršička, zato je tudi porazdelitev napetosti na in pod dotikalno površino drugačna (slika 8b). Povsem druga slika porazdelitve tlaka pa nastane pri EHD mazanju (slika 2). Tako porazdeljene napetosti je potrebno upoštevati pri reševanju triboloških kontaktnih problemov.

3 Tribološki procesi

3.1 Proces trenja

Adhezijsko komponento trenja sta opisala Bowden in Tabor z močno poenostavljenim modelom, ki upošteva razmerje med strižno napetostjo, ki je potrebna za to da se dotik prestriže in tlakom, ki je potreben, da se vršiček plastično deformira. Za veliko materialov je ta koeficient 0,2, kar ustreza dejanskemu koeficientu trenja pri adheziji. Za povečano dotikalno površino, ki nastane zaradi delovanja tangencialne sile, je mogoče pričakovati, da se bo adhezijska komponenta trenja povečala pri čistih metalih od 10 do 100 krat. Če pa sta dotikalni površini ločeni s filmom (oksid...), ki ima za polovico manjšo potrebno strižno napetost od osnovnega materiala, potem tudi koeficient trenja pade na polovično vrednost. Poleg te poenostavljene teorije poznamo še teorijo površinskih napetosti in teorijo, ki izhaja iz mehanike loma.

Če je pri drsnem tribološkem kontaktu ena dotikalna površina dovolj trša od druge, se bo trši vršiček zadržal v mehkejšo površino. Pri tangencialnem premiku bo nastal



Slika 8. Hertzov tlak in porazdelitev Misesovih napetosti.

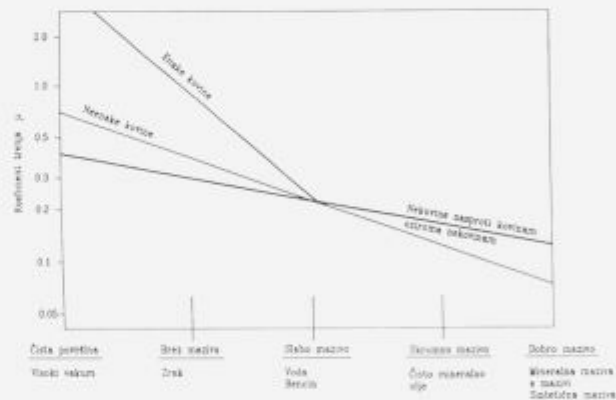
odpor, ki ga imenujemo odpor pri razenju. Model za določitev odpora pri razenju je prvi postavil L. Gumbel leta 1925. Poznamo dva načina razenja in to razenje vršička in razenje z vtisnjenim obrabnim delcem. Poenostavljen model upošteva samo kot, ki ga oklepa vršiček z dotikalno površino, Ghar pa je predložil model, ki upošteva teorijo lomne mehanike s tem, da imajo glavni vpliv lastnosti materiala, ki ga razimo. V primeru, da razi po površini obrabni delec, je zelo pomembno kakšen je premer delca in kako globoko se delec vtisne v površino.

Za deformacije, ki se pojavljajo pri drsnem trenju, predvidevamo, da se mehanska energija izgubi v procesu plastične deformacije. Za to komponento trenja prav tako poznamo več modelov. Več avtorjev je predlagalo deformacijski model drsne linije. Predstavljeni model ima to slabost, da ne upošteva mikrostrukture materiala, utrjevanja med procesom, temperature in plasti, ki se med procesom tvorijo na dotikalni površini. Drugi model, ki sta predlagala Heilman in Rignly, sloni na predpostavki, da je delo trenja enako delu plastične deformacije skozi celotni čas trajanja procesa. V tem modelu so karakteristični trije parametri: realna dotikalna površina, maksimalna strižna napetost materiala, ki jo dosežemo med procesom striga in povprečna strižna napetost, ki jo dejansko dosežemo med procesom drsenja. Vrednost te strižne napetosti je odvisna od delovnih pogojev (sila, drsna hitrost, temperatura) in od karakteristik materiala (mikrostrukture, koeficienta utrjevanja).

Slika 9 nam prikazuje odvisnost koeficienta trenja od načina mazanja za različne kombinacije materialov. Na trenje vpliva tudi vrsta tribološkega kontakta, (slika 10) in hrupavost površine, (slika 11).

3.2 Proces obrabe

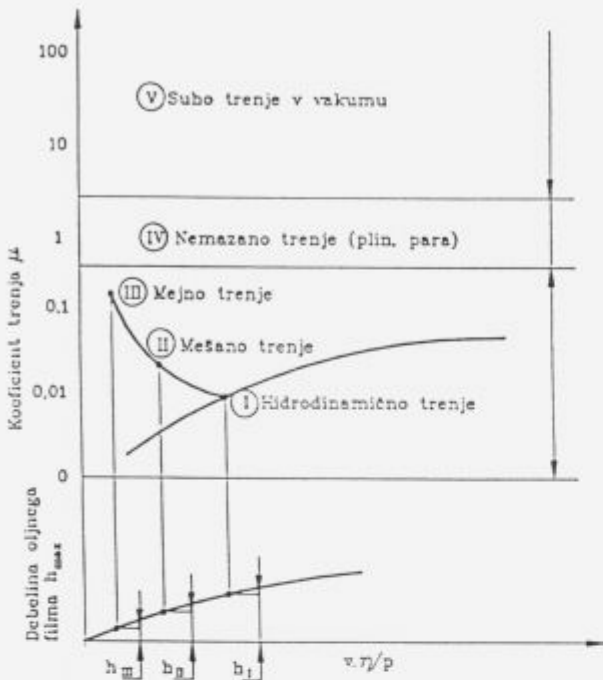
Podobno kot trenje je tudi obraba materiala zapleten proces, v katerem sodelujejo različni mehanizmi in vplivni



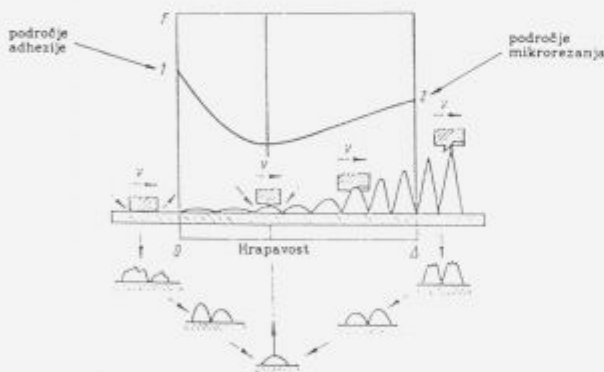
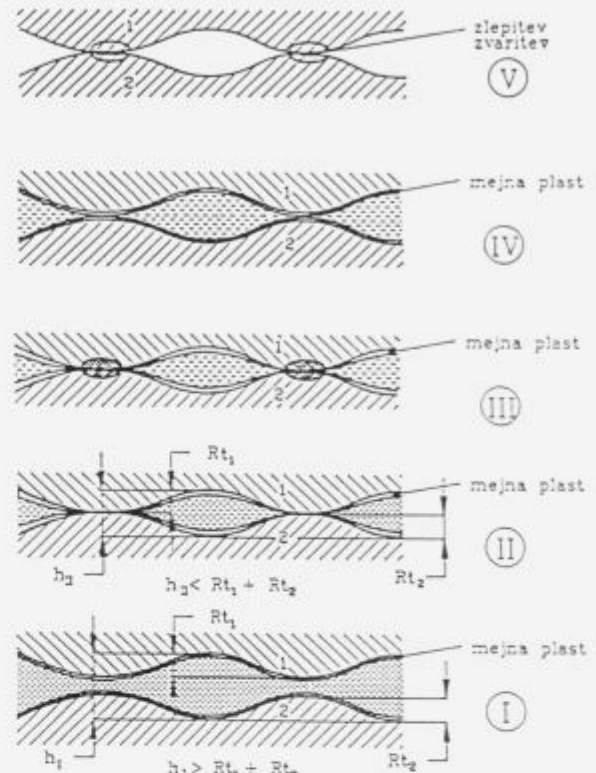
Slika 9. Koeficient trenja kot funkcija maziva pri različnih parih materialov.

parametri. Burwell je definirala štiri vrste obrabnih mehanizmov: abrazija, adhezija, utrujanje površine in tribokemični proces. Veliko avtorjev se je ukvarjalo s študijem obrabe, ki bi jo lahko definirali kot "odstranjevanje materiala z medsebojno delujočih dotikalnih površin pri relativnem gibanju". Nam P. Suh je ugotovil, da obraba nastane pri veliko različnih mehanizmih odvisno od materiala, okolice, delovnih pogojev in geometrije teles v dotiku. Tako razlago mehanizma obrabe lahko delimo v dve skupini: v skupino, kjer prevladujejo mehanske lastnosti trdnih teles v dotiku in v skupino, kjer so prevladujoče kemijske lastnosti materialov. Medsebojne vplive dotikalnih površin in iz tega nastale obrabne mehanizme prikazuje slika 12.

Struktura osnovnega materiala se spremeni, če je material obremenjen s ponavljajočo se obremenitvijo. Sprememba mikrostrukture lahko povzroči večjo mehansko



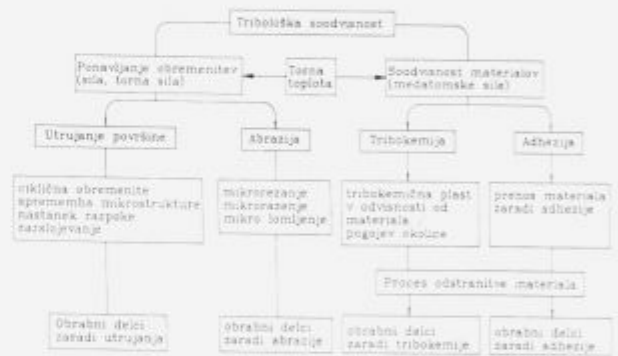
Slika 10. Koeficient trenja v odvisnosti od vrste dotika v tribološkem kontaktu.



Slika 11. Sprememba koeficienta trenja in mehanizem nastanka upora pri drsnem gibanju.

poškodbo strojnega elementa. Ponavljajoča obremenitev lahko generira na dotikalni površini tudi obrabne delce. Oba procesa, ki ju imenujemo tudi utrujenostna obraba, sta odvisna od velikosti in delovanja napetosti na in pod dotikalno površino ter sta neodvisna od vrste filma, ki se ustvari med dotikalnima površinama. Utrujenostna obraba se pojavi pri kotalnem trenju pa tudi pri ponavljajočem drsnem trenju. Za proučevanje nastanka in širjenje poškodbe uporabljamo teorijo dislokacij. Halling je skladno s teorijo predstavil mehanizem utrujenostne obrabe. Pri drsnem trenju pa uporabljamo za določitev utrujenostne obrabe teorijo razslojevanja.

Mehanizem abrazivne obrabe je podoben kot smo ga opisali pri trenju. Trši vršički odstranjujejo material z dotikalne površine mehkejšega materiala kombinirano na



Slika 12. Tribološka sosedstvenost in obrabni mehanizem.

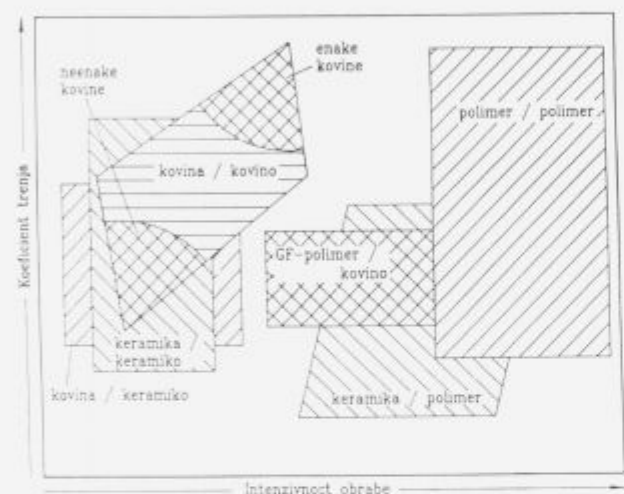
tri načine: z micro-razenjem, micro-rezanjem in micro-lomljenjem. Osnovni poenostavljeni model vključuje od lastnosti materialov samo trdoto. Hornbogen pa je predlagal model, s katerim je mogoče popisati intenzivnost obrabe v odvisnosti od žilavosti materiala. Ta model je osnovan na primerjavi med deformacijo, ki jo ima vršiček med procesom in kritično deformacijo, ki je inicialna za nastanek razpoke. Gahr je upošteval vse tri načine, ki so pomembni za nastanek abrazivne obrabe in predlagal model, ki velja za duktilne materiale in upošteva mikrostrukturne lastnosti materiala na dotikalni površini in trdoto.

Tribokemični obrabni proces je določen z okolico in dinamičnim delovanjem površin v dotiku. Ta proces nastopa tudi pri vseh drugih procesih obrabe. Sam proces nastane v dveh stopnjah: v prvi stopnji pride površina materiala v dotik z okolico. V tem procesu se tvori reakcijski produkti na površini, v drugi stopnji se reakcijski produkt okruši (razpoka, abrazija). Na okrušenem mestu se nato tvori

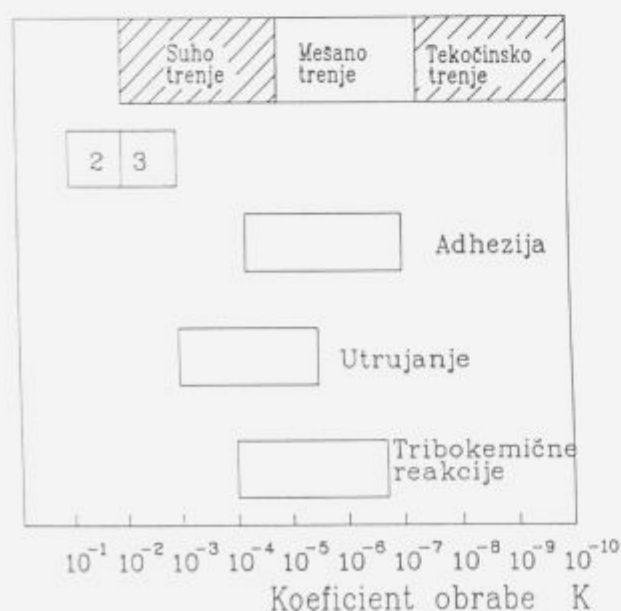
novi reakcijski produkti-proces je torej kontinuiren. Reakcijski produkti se povečujejo z naraščanjem temperature na vršičkih hrapavosti. Mehanske lastnosti oksidacijskega filma na vršičkih so različne, zato so te plasti podvržene krhkim lomom.

Proces adhezivne obrabe je popisal Archard. Njegova enačba upošteva samo trdoto dotikalne površine materiala. Različne lastnosti materiala v dotiku so upoštevane s posebnim koeficientom, ki ga je potrebno določiti za vsak material posebej.

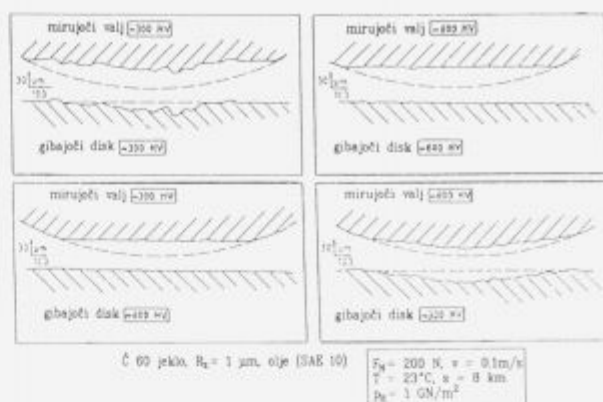
Na sliki 13 je prikazana odvisnost koeficienta trenja od intenzivnosti obrabe za kombinacije več različnih materialov. Koeficient obrabe je odvisen od mehanizma obrabe in vrste trenja (slika 14). Vpliv trdote na obrabo nam prikazuje slika 15.



Slika 13. Odvisnost koeficienta trenja in obrabe za različne pare materialov.



Slika 14. Koeficient obrabe.



Slika 15. Stanje obrabljene površine pri različnih kombinacijah trdote.

4 Razvoj tribologije v prihodnosti

Iz prikazanega je mogoče razbrati, da se je tribologija razvijala vse do leta 1950 kot stranska veja mehanike oziroma njenega dela trdnosti. Po letu 1950 oziroma 1966, je tribologija zelo hitro pridobivala na veljavi. Danes je v svetu priznana kot samostojna znanstvena in tehnološka disciplina. Raziskovalno delo na področju tribologije je doživelo zdrav razvoj šele po letu 1970. Letno je publiciranih preko 6000 člankov v dostopni literaturi. Vse svetovne znanstvene agencije kot tudi vladni programi namenjajo raziskavam na področju tribologije znatna sredstva. Število univerz, ki uvrščajo tribološke raziskave v svoje programe, se nenehno povečuje. Veliko tovarn je sprejelo tribologijo kot pomembno področje pri raziskavah in razvoju novih izdelkov.

Tako kot na drugih področjih, je tudi na področju tribologije veliko raziskovalnih dosežkov dobilo ustrezno potrditev v praksi. Naštajmo samo nekatere:

1. razvoj hidrodinamičnega mazanja za stroje v hidroelektrarnah in vlečne agregate za železniški transport,
2. razvoj aditivov za potrebe motorjev z notranjim izgorevanjem,
3. razvoj sintetičnih olj za potrebe turbinskih motorjev,
4. razvoj specialnih trdih maziv za posebne namene in polete v vesolje,
5. razvoj trdih prevlek za izboljšanje življenjske dobe orodij za obdelovalne stroje.

Leta 1986 je National Science Foundation organiziral posebno konferenco z namenom, da začrta razvoj tribologije v prihodnosti. Konferenca je predlagala naslednja področja delovanja:

- vrste trenja
- tribološke plasti
- mehanizmi in procesi obrabe
- kemija maziv
- modeliranje triboloških procesov
- modeliranje tribološkega sistema
- tribološki materiali
- diagnostika
- testiranje

V Sloveniji so pred drugo svetovno vojno in po njej delovale posebne "tehnične službe", ki so imele nalogo pomagati vzdrževalcem in konstrukterjem pri izbiri maziv. Omenjene službe so delovale v okviru tujih petrolejskih podjetij kot so Schell, Mobil, itd. Po ustanovitvi slovenskega podjetja Petrol so se vse tehnične službe, ki so delovale na slovenskem ozemlju združile v eno, ki še danes deluje pod okriljem Petrola. Prof. Struna in kasneje prof. Hlebanja sta vpeljala v pedagoški proces izbirni predmet Mazanje oziroma kasneje Tribologija. Danes se tribologija predava v 4. letniku rednega študija—konstrukcijska smer na Fakulteti za strojništvo v Ljubljani in Tehnični fakulteti v Mariboru. V okviru študija tribologije je mogoče opraviti vse stopnje študija od višje do visoke šole in podiplomskega študija. Raziskovalno delo na področju tribologije poteka v okviru laboratorija za tribologijo na Fakulteti za strojništvo v Ljubljani. Vsebino raziskovalnega dela poskušamo kar se da povezati z novimi smerni razvoja tribologije v svetu in predvsem s potrebami naše domače industrije.

5 Literatura

- ¹ W.J. Bartz: Zur Geschichte der Tribologie, Expert Verlage, Band 1, 1988
- ² W.J. Bartz: Energieeinsparung durch tribologische Maßnahmen, Expert Verlag, Band 2, 1988
- ³ H. Czichos: Importance of Properties of Solids to Friction and Wear Behaviour, Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), 1988
- ⁴ S. Jahanmir: Future Directions in Tribology Research, Journal of Tribology, Vol. 109, 1987
- ⁵ J. Vižintin: Program razvoja "TRIBOLOGIJA", Ljubljana, 1975
- ⁶ J. Vižintin: Laboratorij za tribologijo, Strojniški vestnik, Ljubljana 33, 1987, 7–9

Toplotna obdelava verig s poudarkom na indukciji

Induction Heating in Heat Treatment of Chain

F. Legat, Tovarna verig, Lesce

Opisan je postopek termične obdelave verig s pomočjo indukcijskega ogrevanja, njegove prednosti in storilnosti. Prikazana je možnost selektivnega popuščenja, s katerim se doseže različna trdota na ravnih in ukrivljenih delih verižnega člena, kar lahko zagotovi večjo obrabno obstojnost verige.

Heat treatment of chain by use of induction heating is described. The productivity, advantages and possibility of selective annealing aimed to obtain different hardness of straight and curved parts of chain element which can result in better abrasion resistance are pointed out.

1 Uvod

V seriji člankov, objavljenih v zadnjih treh letih v Železarskem zborniku o problematiki izdelave verig, je bil obširno predstavljen postopek normalizacije verižnih členov v VERIGI Lesce. V tem prispevku pa je obravnavano poboljšanje verig s poudarkom na indukciji. Zaradi že objavljenih člankov splošni uvod v problematiko termične obdelave verig ni potreben.

Za doseganje enakomernih in zadovoljivih mehanskih lastnosti je po varjenju verižnih členov nujna termična obdelava s polno prekrizalizacijo. Za skupino navadnih tehničnih verig zadostuje že normalizacija, verige višjih kakovostnih razredov pa se poboljšajo in po potrebi tudi površinsko utrdijo. Zato se v te namene uporabljajo nizkolegirana jekla. K tabeli 1, v kateri so podana jekla za posamezne vrste verig po DIN 17115 in zanje primerne termične obdelave in tabeli 2, kjer so podane kvalitetne stopnje za sidrne verige, bi dodali še, da z nekaterimi mikrolegiranimi jekli dosežemo zahtevane lastnosti že s samo normalizacijo, kot je to npr. pri sidrnih verigah.

Glede na zahteve kupcev pri novih kvalitetnih verigah s poboljšanjem v klasični peči nismo več dosegali zahtevanih rezultatov. Tudi nemška kontrolna institucija je zahtevala toplotno obdelavo—poboljšanje, na novih modernejših agregatih in sicer za visokoodporne meterske verige za dvigala, obesne komplete ter za verige raznih transporterjev poboljšanje z indukcijo.

2 Prednosti poboljšanja verig z induktivnim ogrevanjem

Indukcijske naprave za proizvodnjo verig imajo celo vrsto prednosti pred dosedanjimi pečmi:

Naprave so sodobne in s svojo avtomatiko popolnoma odgovarjajo stanju tehnike. Na ta način dobimo v praksi najboljše rešitve. Skupaj s konduktivnim segrevanjem pa predstavlja postopek, ki najmanj škvari okolje. Odločilen pri postopku pa je način segrevanja materiala. Samo indukcijsko in konduktivno gretje segrevata material direktno; pri vseh ostalih postopkih pa teče segrevanje preko površine in nato s prevodnostjo v notranji del materiala.

Časi, ki so za segrevanje potrebni, so pri omenjenih dveh načinih najkrajši. Posebej pa je treba paziti na pravo izbiro frekvence, ki je vezana na material, ki ga ogrevamo, na njegove dimenzije in na tehnične pogoje same naprave.

Prednosti gretja v indukcijski napravi so:

- preprečuje razogljčenje na površini zaradi kratkih časov segrevanja;
- preprečuje nastajanje grobih zrn ter s tem zadrži visoke trdnosti v jedru za močno zahtevne izdelke. Tudi ta efekt se doseže s hitrim segrevanjem;
- zmanjšuje nastanek oksida, posebno pri temperaturah nad 800°C, kar močno vpliva na lepo površino. Če dodatno uporabimo še zaščitno atmosfero, se ta oksidacija še zmanjša;
- zagotavlja enakomerno temperaturo;
- omogoča avtomatsko regulacijo;
- časi transportiranja so enaki, kar je pogoj za enakomerno kvaliteto izdelkov.

Dodatne prednosti so še pri postavitvi in posluževanju:

- indukcijski agregat zavzema manj prostora. Glavni del potrebnega prostora veže nase naprava za podajanje komadov, ostali deli agregata pa so zaprti v ohišjih in omarah, ki pa ne potrebujejo veliko prostora.
- podstavek ni potreben, omare in naprava se postavijo neposredno na tla hale.
- ni razvijajočih se plinov; zato ne potrebujemo dimnika, niti posebnih naprav za ventilacijo. Plini, ki slučajno nastajajo, pa so odvisni od predpriprave komadov. Dovod energije je izveden preko posebnih fleksibilnih in vodnohlajenih kablov.
- priprava za proizvodnjo je hitra, ker niso potrebni časi predgrevanja. Že po nekaj minutah dobimo prvi komad segret iz naprave.
- ni posebnih toplotnih obremenitev delavcev, ker ni posebnega sevanja (površine so majhne) in odsesovalnih kabin; segret je samo komad, sama peč je vodnohlajena.
- strežba je enostavna; celotna naprava je izdelana tako, da z avtomatiko dajemo ritem količini in kompenzaciji. Strežba lahko teče s priučeno delovno silo.
- časi za razne menjave in popravila (sklopke, voda, kontakti) so kratki.

Tabela 1. Trdnostni razredi tehničnih verig.

Vrsta verige DIN		Material po DIN 17115	Toplotna obdelava
762	navadne tehnične verige	UR St 35-2	normalizacija
763		St 35-3	normalizacija
764		R St 41-2	normalizacija
766		St 41-3	normalizacija
764		15 Mn 3 Al	kaljenje ali poboljšanje
765		21 Mn 4 Al	kaljenje ali poboljšanje
5684	verige	20 NiCrMo 3	poboljšanje
5687	višjih trdnosti	20 NiCrMo 3	poboljšanje
5684	visokoodporne	23 MnNiCrMo 52	poboljšanje
5687	verige,	23 MnNiCrMo 53	poboljšanje
22252	rudarske verige C	23 MnNiCrMo 64	poboljšanje

UR nepomirjeno jeklo
R pomirjeno jeklo (s Si ali Al)

Tabela 2. Kvalitetne stopnje sidrnih verig.

Kvalitetna stopnja	Jeklo	Toplotna obdelava
K 1 a	R St 35.2	toplotno neobdelano, normalizacija
K 1 b	R St 41-2	normalizacija
K 2	21 MnSi 5	normalizacija
K 3	27 MnSi 5	normalizacija; normalizacija in popuščanje; kaljenje in popuščanje

3 Osnove ogrevanja in storilnosti naprav

Poznamo celo vrsto člankov, tablic in ocen, ki obdelujejo in obravnavajo indukcijsko segrevanje. Pri indukcijskem gretju teče skozi indukcijsko tuljavo el. tok s posebno frekvenco. Pri tem nastane v tuljavi magnetno polje, ki menja svojo smer glede na frekvenco. V vodniku, ki se nahaja v tem magnetnem polju, se inducira napetost. Nastali tok povzroča v komadu zaradi upora segrevanje materiala. Poleg tega pa pride še do dodatnega gretja zaradi nemagnetnih izgub. Oba upora seveda hitro segrevata material.

Izbor frekvence je zelo važen. Globina segretja je odvisna od frekvence (skin efekt). Moč toka od površine v globino pada (slika 1). Razdaljo v globino, kjer znaša le še 35% toka na površini imenujemo "vstopna globina" in se izračuna po naslednji formuli:

$$d = 50 \cdot 3 \frac{\rho}{f\mu}$$

d vstopna globina v cm
 ρ specifični upor
 μ magnetna permeabilnost
 f frekvenca v Hz

Tabela 3. Primerne frekvence za različne materiale in debeline

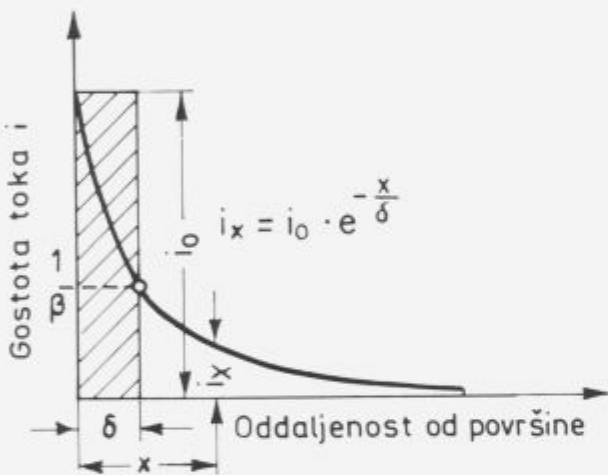
temp. materiala	jeklo 1200°	med. 800°	Alu 500°	baker °
naz.frekv. 50 Hz	OD 150	OD 110	OD	52
sred. frekvenca				
500	60–250	37–440	16	820
2000	30–120	18–210	8	410
5000	20–185	11–130	5	260
10000	14–60	9–100	3.5	180
visoka frekvenca				
450	2.5–8	1.0–15	0.5	26
1.0	1.5–6	0.8–12	0.35	18

vse vrednosti so v mm

Iz posebnih diagramov razberemo, da pri magnetnih vrstah jekel znaša vstopna globina (20°C), pri frekvenci 10 KHz približno 0.23 mm. Nad CURIE-jevo točko se dvigne globina na cca 5 mm, kar pomeni za približno 20 krat. Iz tega sledi, da ima tok nad CURIE-jevo temperaturo na

Tabela 4.

ϕ verige	klasa	$^{\circ}\text{C}$	št.ind.	v m/min	kW	kg/h	kWh/kg
5	6	900	1	1.3	35	39	0.90
7	6	900	2	1.6	45	103	0.44
7	6	420	2	2.6	34	167	0.20
8	SIP	910	2	1.6	45	134	0.33
8	SIP	910	3	1.4	36	118	0.30
8	SIP	910	3	3.2	45	270	0.17
9	6	910	3	1.4	43	147	0.29
9	6	415	3	2.0	38	210	0.18
11	6	960	3	1.1	47	178	0.26
13	6	900	4	1.2	51	274	0.19



Slika 1. Padec moči toka v oddaljenosti od površine.

Figure 1. Induction current vs. distance from surface.

razpolago dosti večjo ploskev in izgube prevodnosti toka kljub povečanemu uporabi segretega materiala močno padajo. Ker pa padejo istočasno tudi izgube nemagnetizacije, gre gretje od CURIE temp. do temp. kaljenja dosti počasneje kot pa gretje od 20°C do CURIE točke.

Praktične izkušnje pa kažejo, da je gospodarno segrevanje le takrat, kadar ima premer materiala vsaj 4 kratno vrednost "vstopne globine".

Najprej se segrejejo ravni deli člena, ker so najbližji induktorju. Ko imajo ti cca 764°C , dobi globina 10–20 kratno vrednost proti temp. 20°C , tedaj pade moč v ravnem delu člena in se radiusi močneje segrejejo. Pri žarenju do CURIE točke zadošča ta temp. za oba dela členov.

VDI 5/3132 nam daje posamezne frekvence za različne premere in debeline materialov (tabela 3).

Do sedaj smo imeli za kaljenje, normalizacijo in popuščanje različne peči. Najboljše so bile peči v pokončni legi z večmetersko višino, v katerih se lahko vrši termična obdelava verig širokega dimenzijskega razpona. Pri indukcijskem ogrevanju pa moramo vsaki dimenziji verige prirediti pravi induktor zaradi boljšega učinka. Investicije so s tem nekoliko večje, vendar se izplačajo, ker so učinki pri velikih količinah odločilni.

Pri kaljenju pri 900°C so storilnosti na pilotni indukcijski napravi v verigami Verige Lesce naslednje:

ϕ 5 mm	=	0.72 kg/KWh
9 mm	=	2.8 kg/KWh
11 mm	=	3.5 kg/KWh
16 mm	=	3.7 kg/KWh
26 mm	=	4.35 kg/KWh
30 mm	=	4.7 kg/KWh
34 mm	=	4.8 kg/KWh

Rezultati obratovanja—skupno 1200 obratovalnih ur, dvoali tro-izmensko obratovanje pa so:

Če še enkrat povzamemo prednosti indukcijskega ogrevanja pri termični obdelavi verig:

- majhna oksidacija in časi zadrževanja
- lahka regulacija
- možnost ohlajanja v različnih kalilnih sredstvih
- ponovne nastavitve pogojev so praktično enake
- hiter zagon

pa moramo posebej poudariti še dve možnosti pri popuščanju:

1. pri normalnem popuščanju traja ogrevanje toliko časa, da je člen enakomerno ogret na vseh delih. S tem dobimo enako trdoto tako na ravnem kot tudi na radiusih členov;
2. pri selektivnem popuščanju dobimo novo kvaliteto členov s tem, da so radiusi členov manj ogreti kot ravni deli člena in zato ostanejo nekoliko trši. Prav ta lastnost verig pa je danes zaželena. Radialni deli so zaradi medsebojnega trenja izpostavljeni veliko večji obrabi. S selektivnim ogrevanjem pri popuščanju dobimo na ta način ravne dele členov, popuščane na 40–44 HRC kot zahteva kvaliteta 80 po normi DIN 5684 in radiuse, ki imajo precej višjo trdoto. Prav to pa daje verigi novo življenjsko dobo in novo vrednost. Praktične meritve so pokazale, da so temperature pri tem načinu na radiusu 300°C , na ravnem delu pa $450\text{--}650^{\circ}\text{C}$.

Postopek je dal dobre rezultate. Zaradi nižje temperature popuščanja na radiusih pa ima "lepotno" napako. Predpis nemške kontrolne institucije v Hannoveru zahteva za

F. Legat: Toplotna obdelava verig s poudarkom na indukciji

poboljšanje verige najnižjo temperaturo popuščanja 400 do 420°C. Temperatura popuščanja v radiusih je sicer po tem predpisu prenizka, vendar so dosežene ugodne statične in dinamične lastnosti verig.

Za utrditev in pripravo celotnega postopka za prakso izvajamo dodatne preiskave skupno z Inštitutom za kovinske materiale in tehnologije, Ljubljana.

Vpliv kemijske sestave na lastnosti jekel za verige po toplotni obdelavi

Influence of Chemical Composition on Properties of Steel for Chains after Heat Treatment

A. Rodič, J. Žvokelj, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

F. Legat, S. Krivec, *Veriga Lesce, Lesce*

Članek obravnava vpliv kemijske sestave jekla 20NiCrMo3 na kaljivost, popuščno obstojnost in mehanske lastnosti.

Če je večina legirnih elementov na spodnji predpisani meji legiranosti ni močno doseči vse lastnosti, ki jih predpisujejo razni standardi.

The paper is concerned with the influence of chemical composition on hardenability tempering resistance and mechanical properties of the steel grade 20NiCrMo3 for chains.

It is difficult to assure properties of steel, prescribed with standards, when majority of alloying elements approach to the lower limit although contents of all elements remain within prescribed tolerances.

1 Uvod

V prispevku želimo na primeru jekla 20NiCrMo3 za verige prikazati in pojasniti odvisnost zagotavljanja optimalnih uporabnih lastnosti od kemijske sestave jekla v standardnem tehnološkem procesu industrijske proizvodnje.

Izredno pomembno je poznavanje vseh medsebojnih vplivov: vsebnosti legirnih elementov, izdelave, predelave, toplotne obdelave jekla in kinetike razvoja mikrostrukture na kakovost izdelka. S spoznavanjem teh vplivov lahko učinkovito izkoristimo vse možnosti modernih naprav in računalniško vodenih tehnologij v proizvodnji jekla. Možnosti, ki jih prinaša računalniško krmiljenje tehnoloških procesov, lahko načrtovalca tehnologije in jeklarja kaj hitro zavedejo v smer splošnega zniževanja vsebnosti legirnih elementov, z namenom izboljševanja ekonomike v proizvodnji. Prav dobro moramo obvladovati poznavanje vplivov in posledic vsebnosti elementov kemijske sestave, če hočemo že v jeklarni ustrezno zagotavljati kakovost kasnejših izdelkov. Z neustreznimi odnosi elementov kemijskih sestav jekla, četudi znotraj predpisanih mej, ki postajajo za moderno tehnologijo razmeroma široke, lahko močno zgrešimo pričakovane ali zahtevane lastnosti proizvodov.

Če se danes raziskovalci z vso vnemo usmerjajo k novim materialom in novim tehnologijam, tudi raziskav klasičnih tradicionalnih proizvodov ne smemo zanemarjati, saj nove možnosti tudi v klasični tehnologiji zahtevajo nove raziskovalne pristope in specifične posege.

2 OPREDELITEV PROBLEMA

Jeklo 20NiCrMo3 sodi v skupino nizkolegiranih jekel za poboljšanje z nizko vsebnostjo ogljika. Uporabljajo ga za verige različnih dimenzij, oblik in kakovostnih razredov.

Že več kot desetletje je to jeklo standardizirano po DIN, UNI, ISO in drugih predpisih. Različne norme predpisujejo v glavnem enako kemijsko sestavo in tudi lastnosti, ki jih

mora jeklo zanesljivo dosegati po predpisani—standardni toplotni obdelavi. Zanimive so ugotovitve zadnjih let, da imajo potrošniki jekla vse več problemov z zagotavljanjem predpisanih lastnosti po standardih, čeprav je kemijska sestava jekla povsem v predpisanih mejah.

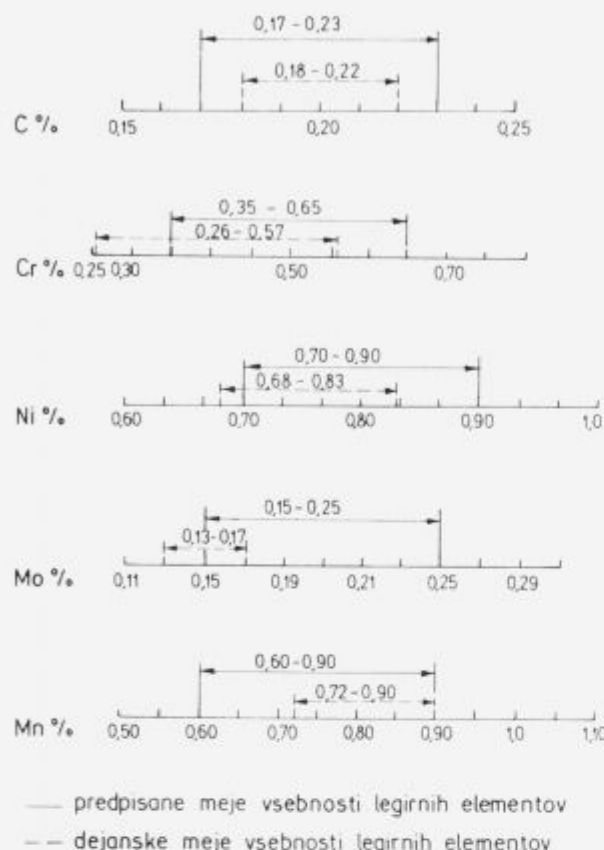
Jeklo danes proizvajamo v sodobnih pečeh z modernimi napravami za sekundarno metalurgijo in z računalniško podprtim krmiljenjem tehnologije. Vse to omogoča zoževanje statističnega trosenja vsebnosti posameznih legirnih elementov v mejah kemijske sestave in odpira možnost pomembnega premikanja ciljanih vsebnosti elementov znotraj s standardom predpisanih mej.

Te možnosti jeklarji, ki ne razmišljajo o lastnostih končnega proizvoda, prav radi izkoristijo za svojo ekonomiko, kar je tudi povsem razumljivo. Prihranki, doseženi s splošnim "na spodnjo mejo", so v velikih jeklarskih pečeh zelo veliki in ekonomsko izredno vabljivi. Ob tem pa se lastnosti izdelkov iz teh jekel močno oddaljujejo od pričakovanih. Nekontrolirano izkoriščanje teh, z razvojem danih možnosti, kaže na odsotnost informacijskega sistema in organizacije integralnega krmiljenja kakovosti.

3 UGOTOVITEV STANJA

3.1 Kemijska sestava

Z analizo porazdelitve smo za 63 uporabljenih šarž jekla 20NiCrMo3 primerjali ugotovljene vsebnosti posameznih elementov s predpisanimi mejami po standardu. Na sliki 1 prikazujemo samo primerjavo dejanskih območij vsebnosti elementov s predpisanimi. Vsebnosti ogljika so lepo centrirane v sredino. Vsebnosti kroma, niklja in posebno molibdena so v spodnjem delu zahtevanega območja in celo pod spodnjo dopustno mejo. Porazdelitev vsebnosti mangana pa je pomaknjena do zgornje dopustne meje.



Slika 1. Širine trosenja vsebnosti legirnih elementov za 63 talin jekla 20NiCrMo3.

Figure 1. Scattering ranges of alloying elements for 63 heats of steel grade 20NiCrMo3.

3.2 Kaljivost in popustna obstojnost

Z normami je predpisan Jominy pas kaljivosti¹ za temperaturo avstenitizacije 880°C, ki je tudi v proizvodni tehnologiji najprimernejša za kaljenje verig.

Na sliki 2 je prikazan Jominy pas garantirane kaljivosti za jeklo 20NiCrMo3, v katerem je vrisana Jominy krivulja šarže s podano sestavo. Jominy krivulja leži blizu spodnje meje pasu kaljivosti, kar je ob kemijski sestavi tudi razumljivo. Četudi je kaljivost še v mejah, so z njo povezane uporabne lastnosti pod povprečjem.

Popustni obstojnosti jekla pri ugotavljanju ustrezne kemijske sestave sploh ne posvečamo pozornosti, vendar vemo, da je vpliv posameznih kemijskih elementov zelo velik, in da s kaljivostjo samo ne moremo zagotavljati mehanskih lastnosti, če je karakteristična popustna obstojnost jekla zaradi sestave neustrezna.

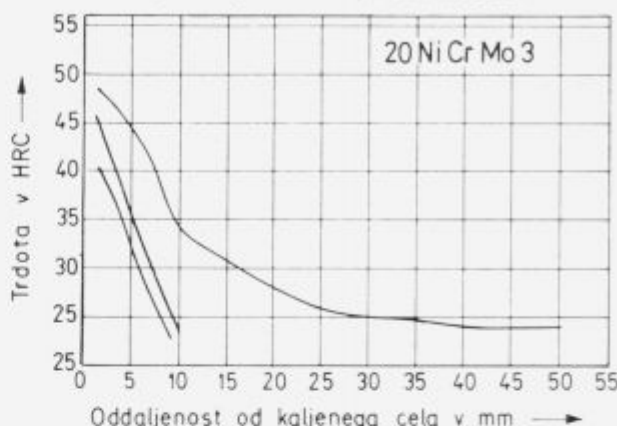
3.3 Mehanske lastnosti

Mehanske lastnosti jekla 20NiCrMo3 po končni toplotni obdelavi s kaljenjem in popuščanjem so močno odvisne od osnovne mikrostrukture po kaljenju in od popustnih efektov.

Pri kontroli jekla za verige je z normami zahtevana natezna trdnost $R_m = \min .1180 \text{ N/mm}^2$, $R_e = \min .980 \text{ N/mm}^2$, raztezek $A = \min .10\%$, kontrakcija $Z = \min .50\%$, žilavostno delo je min. 40 J. Te lastnosti mora

Vsebnost legirnih elementov v ut %

C = 0,22 Si = 0,21 Mn = 0,74 Cr = 0,40 Ni = 0,75
 Mo = 0,17. Kaljeno s temperature 880°C



Slika 2. Jominy pas kaljivosti jekla 20NiCrMo3 z vrisano Jominy krivuljo in sestavo podano ob sliki.

Figure 2. Jominy hardenability band of steel grade 20NiCrMo3 with a Jominy curve of a heat with given composition.

imeti jeklo po kaljenju v vodi s temperaturo 880°C in 1 urnim popuščanjem na 420°C.

Ta zahteva standardov predstavlja v proizvodnji verig večje težave, kot bi jih od tovrstnega jekla s povprečno sestavo v predpisanih mejah pričakovali.

4 RAZPRAVA, POJASNILA IN UGOTOVITVE

S celovito raziskavo smo pojasnili vplive variacij kemijske sestave jekla 20NiCrMo3 na mehanske lastnosti po končni toplotni obdelavi s pomočjo sistematičnega preizkušanja kaljivosti, popustne obstojnosti in metalografskih analiz mikrostrukture po kaljenju in popuščanju.

S kaljivostjo označujemo sposobnost jekla, da pri hitrem ohlajanju iz avstenitnega območja zadrži avstenit do martenzitne ali do bainitno martenzitne premene.

Na kaljivost jekla vplivajo:

- legirni elementi
- temperatura in čas avstenitizacije
- velikost avstenitnega zrna
- ohlajevalna hitrost

Pri standardiziranem preizkušanju kaljivosti po Jominyjevi metodi so parametri avstenitizacije s temperaturo, časom in načinom ohlajanja predpisani—torej konstantni.

Ohlajevalna hitrost je vzdolž Jominy preizkušanca različna in sicer od tiste, ki na čelu probe ustreza intenzivnemu ohlajanju v vodi, do tiste pri glavi probe, ki ustreza ohlajanju na mirujočem zraku.

Vplivni spremenljivki sta torej velikost avstenitnega zrna, predvsem pa vsebnost legirnih elementov. Pri jeklu 20NiCrMo3 lahko velikost zrna smatramo za konstanto, kar utemeljujemo z naslednjim:

standard predpisuje vsebnost aluminija od 0.020 do 0.050% in dušika maks. 0.012%, ki zagotavljata drobno zrna na temperaturi kaljenja tudi v primeru, če je vsebnost aluminija

na spodnji predpisani meji. AlN zavira migracijo mej, kar je zelo pomembno posebno pri varjenju verig.

Za preverjanje zanesljivosti teh trditvev smo s posebno serijo poizkusov spremljali kinetiko rasti avstenitnega zrna v temperaturnem območju od 800°C do 1050°C in s časi avstenitizacije od 30 minut do 2 uri. Pod vplivom temperature in časa držanja na temperaturi se je velikost zrna spreminjala od velikosti 9 do 7.5 po ASTM primerjalni tabeli. Tako majhne razlike v velikosti avstenitnega zrna ne izražajo zaznavnega vpliva na kaljivost jekla. Jominy vzorci, kaljeni s temperatur 850, 900 in 950°C, so imeli na posameznih oddaljenostih od kaljenega čela razlike trdot največ 0.5 HRC.

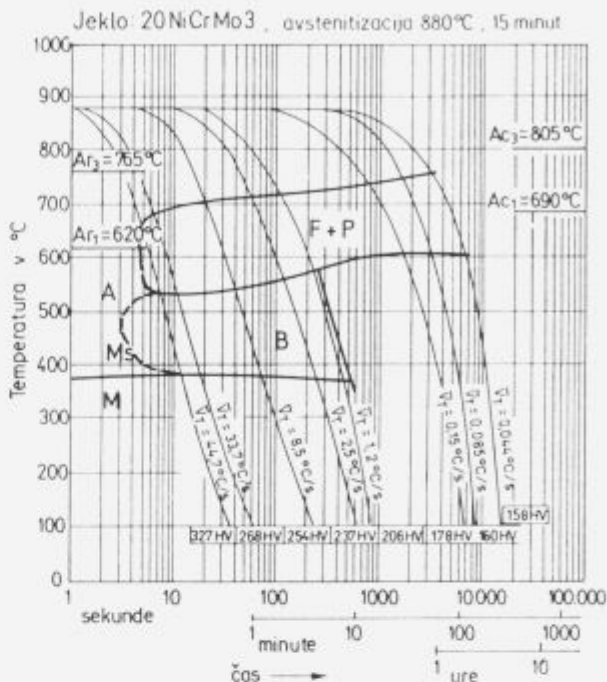
V ozkem območju normalnih temperatur avstenitizacije in posebno ob standardizirani temperaturi avstenitizacije 880°C lahko torej vpliv velikosti avstenitnega zrna na kaljivost zanemarimo.

Pri analizah kaljivosti na osnovi rezultatov Jominyjevih preizkusov se torej lahko omejimo samo na vpliv kemijske sestave.

Širina Jominy pasu na posameznih oddaljenostih od kaljenega čela preizkušanca ponazarja vplive legirnih elementov znotraj predpisanih mej.

Z matematično statistično obdelavo velikega števila Jominy krivulj pridemo do jakostnega vpliva posameznega legirnega elementa na posameznih oddaljenostih od kaljenega čela.

Jakostni vpliv legirnih elementov je shematsko prikazan na sliki 3².



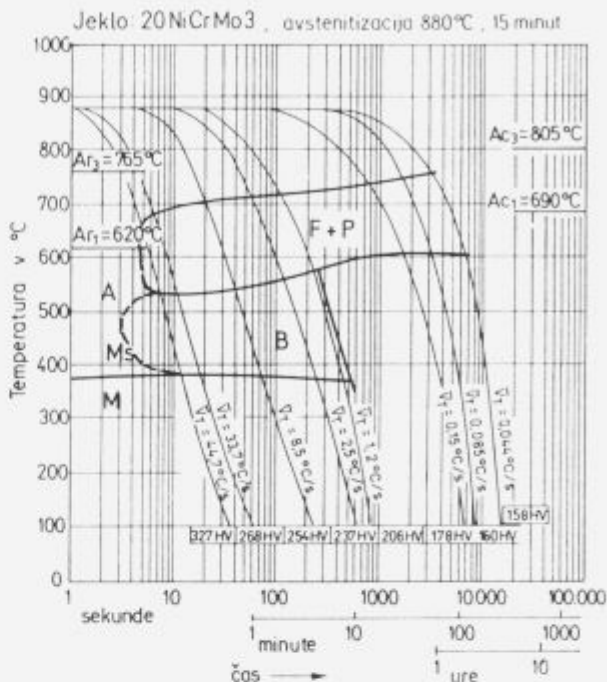
Slika 3. Shematski prikaz vpliva legirnih elementov na kaljivost jekel.

Figure 3. Schematically presented influences of alloying elements on hardenability.

S statistično analizo regresije lahko dokaj dobro kvantificiramo jakostne vplive posameznih legirnih elementov za posamezne oddaljenosti od kaljenega čela.

Regresijske enačbe, vgrajene v računalniški sistem jeklane, dajejo neposredne napovedi tehnologu v obliki računalniškega dialoga.

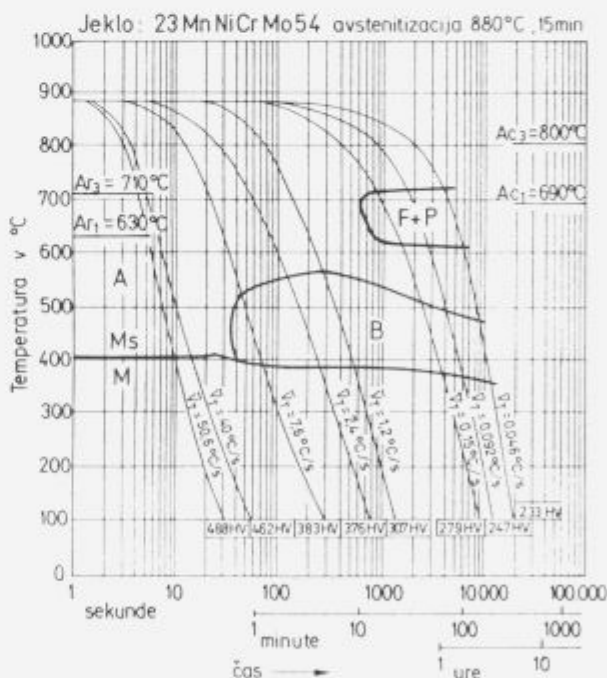
Iz Jominy krivulj ali pasov lahko s pomočjo Wyssovih³ nomogramov napovedujemo trdoto gotovih izdelkov različnih dimenzij na površini, v sredini ali po preseku. Za



C = 0,22 Si = 0,21 Mn = 0,74 Cr = 0,40 Ni = 0,75 Mo = 0,17

$\Delta C = -0,01$ $\Delta Si = -0,05$ $\Delta Mn = 0,54$ $\Delta Cr = 0,15$ $\Delta Ni = 0,21$ $\Delta Mo = -0,37$

C = 0,21 Si = 0,18 Mn = 1,28 Cr = 0,55 Ni = 0,96 Mo = 0,54



Slika 4. Vpliv legirnih elementov na kinetiko premera pri kontinuirnem ohlajanju.

Figure 4. Influence of alloying elements on transformation kinetics at continuous cooling.

jeklo 20NiCrMo20 smo izbrali vzorca s premeroma 7 in 25 mm, ki predstavljata mejni dimenziji za verige iz tega jekla.

Glede na vsebnost legirnih elementov lahko na palici s premerom 7 mm po kaljenju s temperature 880°C v olju pričakujemo trdote 40–48 HRC, kar ustreza trdotam v oddaljenosti 2 mm od kaljenega čela Jominy vzorca. Pri premeru 25 mm pa pričakujemo trdote 32–44 HRC, ki ustrezajo oddaljenosti 5 mm od kaljenega čela, kar označujemo z J_5 mm.

Vpliv ohlajevalne hitrosti na kinetiko premen najbolj nazorno prikazujemo s TTT diagramom. Slika 4 prikazuje kontinuirni TTT diagram, katerega sestava je navedena med diagramoma. Vsi legirni elementi so v spodnji polovici predpisanih mej, razen ogljika. Samo za prikaz vpliva legirnih elementov na kinetiko premen pri kontinuirnem ohlajanju prikazujemo na spodnjem delu slike 4 TTT diagram za jeklo 23MnNiCrMo54. Med obema diagramoma so navedene razlike v vsebnosti posameznih legirnih elementov. Elementi Ni, Cr, Mo in Mn vplivajo na kinetiko premen tako, da pomikajo perlitno in bainitno stopnjo v desno k daljšim časom, obenem pa ločujejo perlitno stopnjo od bainitne. S tem elementi povečujejo kaljivost, kar pomeni, da lahko še pri manjših ohlajevalnih hitrostih preprečimo premeno v perlitno stopnjo in dosežemo manjše deleže bainita v mikrostrukturi martenzita.

Popustna obstojnost predstavlja odpornost jekla določene sestave proti "mehčanju" pri določenem času držanja na določeni temperaturi popuščenja.

Popustni efekti neposredno in zelo pomembno vplivajo na doseganje mehanskih lastnosti. Potekajo v štirih fazah oz. v štirih temperaturnih območjih, ki so odvisna od mikrostrukture, vsebnosti legirnih elementov in od časa zadrževanja na določeni temperaturi. Iz literature³ smo vzeli štiri diagrame o vplivu legirnih elementov na prirastek trdote po enournem popuščenju čistega martenzita na določenih temperaturah popuščenja (slika 5). Prirastki trdot se prištevajo dobljenim trdotam ogljikovega jekla, popuščanega na istih temperaturah.

Na osnovi statističnih obdelav velikega števila eksperimentalnih popustnih krivulj sta Pousot in Mayner⁵ razvila enačbo, ki z zadovoljivo natančnostjo predvideva trdote po enournem popuščenju martenzita med 400 in 600°C:

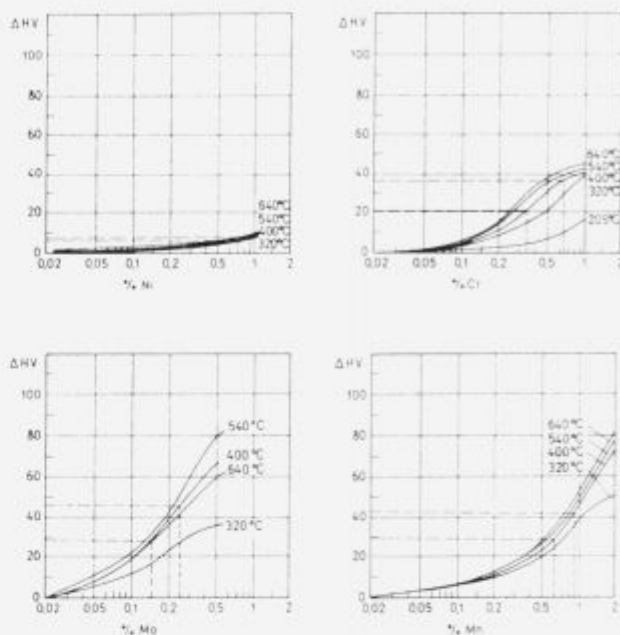
$$HV = 67 - 755C + 47Si - 156Mn + 5Ni + 37Cr - 470Mo + (91 + 852C + 136Mn - 11Cr + 528Mo) \frac{10^3}{P}$$

- P = parameter popuščenja
- $1/P = 1/T - 0.043 \log t/t_0$
- $T = K$
- $t =$ čas v urah
- $t_0 = 1$ ura

Pri naših raziskavah smo preverjali uporabnost enačbe in ocenili smo jo kot zadovoljivo. Pri tem pa je treba pripomniti, da v našem primeru jekla 20NiCrMo3 nismo popuščali čistega martenzita, ampak martenzitno strukturo z okoli 15% bainita. Izračunali smo trdoto HV za dva primera sestave jekla 20NiCr-Mo3:

- prvič, da so vsi elementi na spodnji meji predpisane kemijske sestave;
- drugič, da so vsi elementi na zgornji meji predpisane kemijske sestave.

V prvem primeru smo za popuščenje 1 uro na 400°C izračunali trdoto 382 HV, kar ustreza natezni trdnosti okoli



Slika 5. Vpliv vsebnosti legirnih elementov na prirastek trdote po popuščenju martenzita.

Figure 5. Influence of alloying elements on difference of hardness at tempering of martenzite.

1220 N/mm², če bi izhajali iz čistega martenzita. V drugem primeru bi pričakovali trdoto 453 HV, kar ustreza natezni trdnosti R_m okoli 1447 N/mm², če tudi v tem primeru izhajamo iz čistega martenzita.

Naslednji trije diagrami na sliki 6 prikazujejo odvisnost mehanskih lastnosti od temperature popuščenja za jeklo 20NiCrMo3 s kemijsko sestavo, ki je napisana nad diagrami. Preizkušanci za natezni in žilavostni preizkus so bili kaljeni s temperature 880°C v vodi in olju. Po kaljenju v olju smo dobili 30–35% bainita in 65–70% martenzita, po kaljenju v vodi pa 10–15% bainita in 85–90% martenzita. Iz diagramov nazorno vidimo vpliv mikrostrukture po kaljenju na popustne lastnosti jekla. Večji delež martenzita v mikrostrukturi daje višjo natezno trdnost, kar je razumljivo, omogoča pa tudi višjo mejo tečenja in večje žilavostno delo.

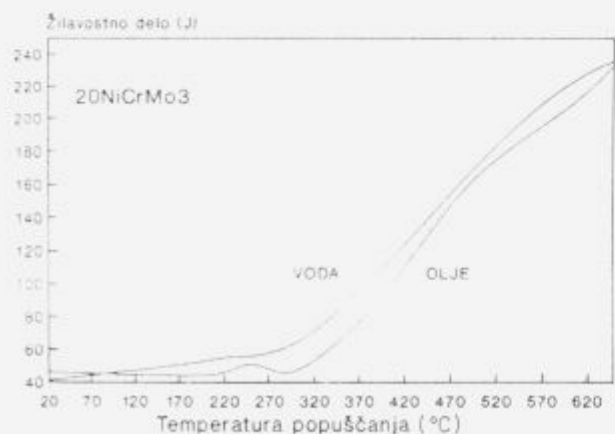
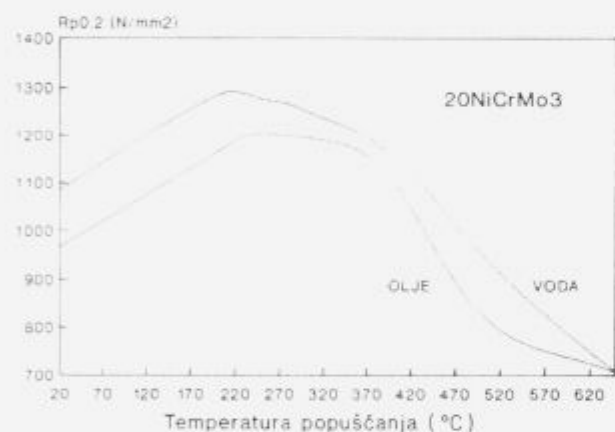
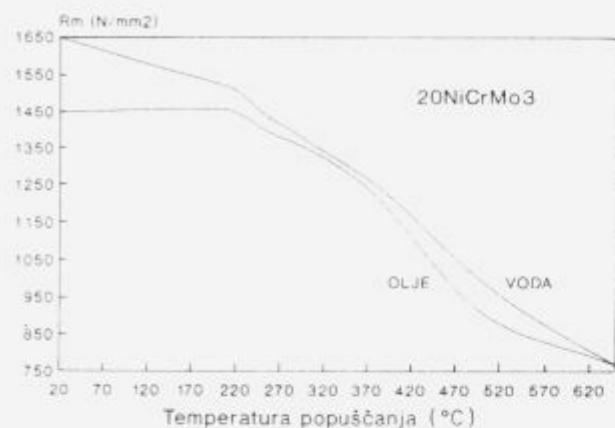
5 ZAKLJUČEK

S tem prispevkom smo želeli opozoriti, da ob silnem razvoju novih materialov in tehnologij nikakor ne smemo zanemariti ali podcenjevati raziskav klasičnih materialov, ki se proizvajajo po sicer klasični tehnologiji, vendar z moderno opremo, z novimi sredstvi in računalniško podprtimi sistemi. Prav zaradi modernizacije, ki odpira nove možnosti za razvoj kakovosti v proizvodnji, so nujno potrebne sistematične raziskave, da bi te možnosti sploh lahko izkoristili.

Nove možnosti, ki so dane in tudi v naši proizvodnji očitne, lahko ob zanemarjanju celovitih sistemov zagotavljanja kakovosti ostanejo neizkoriščene ali pa celo privedejo do padanja kakovosti, česar ne bi smeli dopustiti.

Vsebnost legirnih elementov v ut. %

C = 0,22 Si = 0,21 Mn = 0,74 Cr = 0,40 Ni = 0,75
Mo = 0,17. Kaljeno s temperature 880 °C



Slika 6. Vpliv mikrostrukture na popustne lastnosti jekla 20NiCrMo3.

Figure 6. Influence of microstructure on tempering resistance of steel 20NiCrMo3.

6 Literatura

- ¹ DIN 17115 Stähle für geschweisste Rundstahlketten (technische Lieferbedingungen)
- ² Jakostni vpliv leg. elem., interna naloga Železarne Ravne P67-22
- ³ Wyss U.: Auswertungsmöglichkeiten der Hartbarkeitsprüfung nach Stirnabschreckmethode, Harterei—Technische Mitt-Riebensachm, Bd. 6, H. 2, str. 9–40
- ⁴ J. Rodič, J. Šegel: Process Control and Quality Assurance; Know-how presentation—Železarna Ravne, 1980
- ⁵ A. Ponsot, Ph. Maynier, J. Comon, P. Bastien: Application d'une equivalence entre le temps et la temperature de revenu a l'etude de la durete de la martensite des aciers au carbone et faiblement allie's, Revue de Metallurgie—Juin
- ⁶ Naloga IMT 90-074

Nizkotemperaturna meja uporabnosti mikrolegiranih jekel s stališča lomne mehanike

J. Vojvodič-Gvardjančič, Inštitut za metalne konstrukcije, Mencingerjeva 7, Ljubljana

V prispevku so obravnavane lomne značilnosti fino zrnatega mikrolegiranega jekla NIOMOL 490. To jeklo ima feritno bainitno mikrostrukturo ter mejo plastičnosti minimalno 490 MPa, dobro žilavost pa ima tudi še pri temperaturi -60°C . Eksperimentalno je bila določena soodvisnost med lomno žilavostjo in temperaturo ničelne duktilnosti ter na ta način opredeljena nizkotemperaturna meja uporabnosti takega jekla.

The article presents fracture characteristics of the fine grained microalloyed NIOMOL steel. This steel's microstructure is ferritic-bainitic and its minimal yield strength 490 MPa. It is good at ductility even at -60°C . The relation between fracture toughness and nil ductility temperature has been experimentally determined and the temperature boundary for the use of this steel has been established.

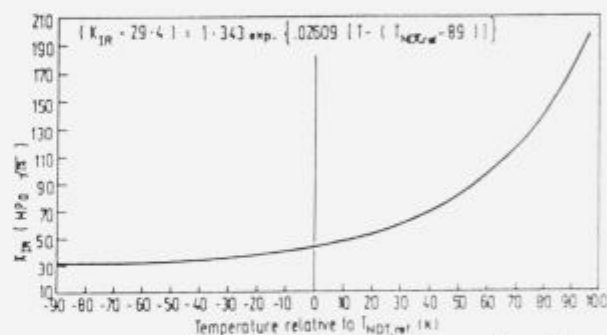
1 Uvod

Jeklene konstrukcije dimenzioniramo s postopkom dopustnih napetosti. Ta postopek pa zlasti pri statično nedoločenih konstrukcijah, pri vplivu lastnih napetosti, nestabilnosti, pri koncentracijah napetosti, ne omogoča vpogleda v dejansko varnost konstrukcij. Ta postopek tudi ni povsem zadosten, ker ne pove nič o temperaturni meji uporabnosti konstrukcije. Z znižanjem temperature se namreč trdnost jekla skoraj ne spreminja, močno pa pade žilavost, zato je smiselno dimenzioniranje tudi na osnovi lomne mehanike ob predpostavljeni velikosti napake.

2 Teoretični del

Za žilava jekla z izrazitim elasto-plastičnim obnašanjem, kakršno je tudi obravnavano jeklo NIOMOL 490, je s stališča nizkotemperaturne meje uporabnosti, zelo pomembna soodvisnost med lomno žilavostjo K_{IC} in temperaturo neduktilnega loma NDT . Za ilustracijo tega si oglejmo diagram na sliki 1, ki je bil objavljen v PVRC Recommendations on Toughness Requirements for Ferritic Materials, Welding Research Council Bulletin 175, August 1972¹ in v katerem so prikazane vrednosti spodnjega pasu lomne žilavosti v odvisnosti od referenčne NDT temperature. Kot referenčna NDT temperatura je v tem primeru razumljena temperaturna diferenca med temperaturo preizkušanja T in temperaturo neduktilnega loma določeno z Drop Weight Testom. Prikazani diagram velja za jekla, ki se v ZDA uporabljajo za nuklearne reaktorske posode. Uporabnost tega diagrama nam postane popolnoma jasna, ko na osnovi tega diagrama primerjamo dve jekli podobne vrste, ki pa imata različni NDT temperaturi. V tem primeru se zdi logičen privzetek, da je pri dani temperaturi eksploatacije njuna odpornost proti lomu (običajno definirana s K_{IC}), različna. Eno od teh dveh jekel bi bilo namreč uporabno do višjih temperatur kot drugo, a bi pri tem še vedno imelo enako stopnjo zaščite pred lomom.

Iz povedanega sledi, da moramo eksperimentalno določiti temperaturo neduktilnega loma ter temperaturno odvisnost lomne žilavosti zato, da lahko za obravnavano



Slika 1. Spodnja meja pasu referenčnih K_{IC} vrednosti lomne žilavosti glede na referenčno prehodno temperaturo ničelne žilavosti ($T - T_{NDT,ref}$).

Figure 1. Lower bound K_{1R} reference values as a function of the relative test temperature ($T - T_{NDT,ref}$).

jeklo ugotovimo veljavnost v diagramu prikazane odvisnosti. Ker je merjenje K_{IC} vrednosti pri nizkih temperaturah težavno, še zlasti za elasto-plastično obnašanje, kjer moramo meriti lomno žilavost preko J integrala, bomo uporabili naslednje empirične korelacijske izraze:

2.1 Merjenje lomne žilavosti z gladkimi cilindričnimi preizkušanci

Če potrebujemo le okvirne vrednosti K_{IC} , lahko za določanje lomne žilavosti uporabimo kar natezni preizkus, saj sta G.T. Hahn ter A.R. Rosenfield² prav na modelu nateznega preizkusa zasnovala svojo polempirično koncepcijo določanja lomne žilavosti:

$$K_{IC} = \sqrt{0.05 \varepsilon_I n^2 E R p / 3}, \quad (1)$$

kjer je z n označen eksponent deformacijskega utrjevanja in je določen z izrazom $n = \ln(1 + \varepsilon_u)$, ε_u je maksimalni enakomerni inženirski raztezek izražen kot $\varepsilon_u / 100$ (v

Tabela 1. Mehanske lastnosti pločevine NIOMOL 490

Pločevina NIOMOL 490 $t = 12$ mm	Mehanske lastnosti pločevine				
	R_p MPa	R_m MPa	A5 %	Z %	Smer preizkušanja
Potrdilo o kvaliteti železarne Jesenice štev. 11759	488	614	26	-	prečno na smer valjanja
Podatki iz prospekta Železarne Jesenice	490	560- -740	19	-	

Tabela 2. Kemijska sestava pločevine NIOMOL 490, $t = 12$ mm.

Oznaka	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	Nb
	%										
1	0.11	0.26	1.20	0.018	0.006	0.24	0.30	0.18	0.26	0.031	0.054
2	0.09	0.24	1.21	0.018	0.006	-	-	-	-	-	-

1. Dejanska analiza pločevine
2. Podatki iz atesta Železarne Jesenice št. 11759

Tabela 3. Žilavost pločevine NIOMOL 490

Smer valjanja	Žilavost ISO—v (J) nestarano stanje						Žilavost DVM (J) Starano stanje				
	Temperatura preizkušanja										
	+20	0	-20	-40	-50	-60	+20	+5	-20	-40	-60
vzdolžno	63	63	63	55	47	39	47	41	41	31	27
prečno	55	55	47	39	34	31	35	31	31	27	-

%), R_p je meja plastičnosti, E modul elastičnosti jekla, ε_f je lomna duktilnost določena iz kontrakcije pri nateznem preizkusu, $\varepsilon_f = \ln S_o/S_f$, kjer je S_o začetni, S_f pa lomni presek cilindričnega nateznega preizkušanca. Če mejo plastičnosti in modul elastičnosti izrazimo v MNm^{-2} , dobimo K_{IC} v $\text{MNm}^{-3/2}$ ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$).

2.2 Merjenje lomne žilavosti s Charpy preizkušanci

Za območje prehodnih temperatur lahko izračunamo lomno žilavost K_{IC} s korelacijo Barsom-Rolfe³:

$$K_{IC}^2 = 0.22ECVN^{1.5}, \quad (2)$$

kjer smo s CVN označili absorbirano energijo pri Charpyjevem udarnem merjenju žilavosti z V zarezo v joulih, modul elastičnosti v GPa, enota za lomno žilavost pa je $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Za "upper shelf" območje na krivulji temperature odvisnosti prehoda žilavosti iz duktilnega v krhko stanje uporabljamo korelacijo Rolfe-Novak^{4,5}:

$$K_{IC} = R_p \sqrt{\frac{0.646CVN}{R_p - 0.00635}} \quad (3)$$

Pri nizkih temperaturah, kjer je obnašanje jekla že izrazito krhko, pa lahko uporabimo naslednjo korelacijo:

$$K_{IC} = 0.0717R_p. \quad (4)$$

3 Eksperimentalni del

3.1 Vrsta preiskav

Za določanje lomnih značilnosti finoizdelanega mikrolegiranega jekla NIOMOL 490 smo uporabili statične in dinamične mehanske preizkuse. Iz skupine statičnih mehanskih testov smo izbrali konvencionalni natezni preizkus, natezni preizkus cilindričnih preizkušancev z obodno zarezo ter merjenje lomne žilavosti z metodo J integrala ter korekcijo po Schwalbeju. Iz skupine udarnih mehanskih preiskav smo izbrali metodo merjenja žilavosti Charpy-V in metodo določanja temperature neduktilnega loma (drop weight test).

Na osnovi poznanih konvencionalnih mehanskih lastnosti pa smo določili tudi lomno žilavosti z empiričnimi korelacijskimi izrazi.

3.2 Rezultati preiskav

Za preiskave smo uporabili jeklo NIOMOL 490, ki spada med mikrolegirana jekla, legirana z Mn, Mo, Nb s feritno bainitno mikrostrukturo. Železarna Jesenice ga je dobavila v normaliziranem stanju. Mehanske lastnosti in kemična analiza so razvidne iz tabel 1, 2, 3.

Mehanske lastnosti jekla NIOMOL 490 izmerjene pri statičnem preizkušanju so razvidne iz tabele 4 in grafično iz diagrama na sliki 2.

Merjenje žilavosti Charpy-V v odvisnosti od temperature je prikazano na sliki 3.

Tabela 4. Mehanske lastnosti NIOMOLA 490 izmerjene pri statičnem preizkušanju.

Temper. preizk. °C	R_p N/mm ²	R_m N/mm ²	Razmerje R_p/R_m N/mm ²	Največji enakomerni raztezek %	Trdnost zarezanega preizkuš. N/mm ²	Zarezo trdnostno razmerje NSR
NIOMOL 490—dobavno stanje						
+ 20	482	602	0.80	14.9	867	1.440
- 40	553	694	0.79	15.5	1073	1.546
-100	548	686	0.80	17.5	1116	1.626
-150	657	791	0.83	15.6	1182	1.494
-196	683	783	0.87	8.9	1393	1.779
NIOMOL 490—10% deformiran in staran 30'/ 250°C						
+ 20	655	672	0.97	3.6	1010	1.503
- 40	772	788	0.98	4.3	1306	1.657
-100	741	770	0.96	6.1	1252	1.626
-150	806	817	0.98	2.4	1436	1.757
-196	1006	1006	1.00	0.7	1432 + 1319	1.432 + 1.311

Tabela 5. Prehodne temperature določene z merjenjem Charpy-V žilavosti ter NDT temperatura z Drop Weight Testom.

Oznaka krivulje	Staranje jekla	Tip zarez na vzorcu	Izmerjena temperat. prehoda T54 (°C)	Vrednosti drop weight testa (°C)
A	izhodno stanje (normalizirano s feritno-bainitno mikrostrukturo)	CHARPY V	- 93	- 85
B	izhodno stanje + staranje 250°C/20 ur	CHARPY V	- 78	-
C	izhodno stanje+ 10% hladna deformacija	CHARPY V	- 38	-
D	izhodno stanje + 10% deformacija v hladnem + staranje 250°C/30 minut	CHARPY V	- 10	-
E	izhodno stanje + 10% deformacija v hladnem + staranje 250°C/30 minut	CHARPY U (ρ_3^-)	- 50	-

Iz rezultatov je razvidno, da že manjša deformacija v hladnem povzroči zamik prehodne temperature k višjim vrednostim ($\Delta T = 55^\circ\text{C}$), da pa je zaradi procesov staranja ta zamik še veliko intenzivnejši ($\Delta T = 83^\circ\text{C}$).

Po standardu ASTM E 208 smo določili tudi temperaturo neduktilnega loma.

Rezultati vseh meritev so zbrani v tabeli 5.

3.3 Uporaba lomne mehanike pri analizi rezultatov

Za analizo smo izbrali preiskovano jeklo v dobavnem stanju. Pri temperaturi -20°C (253K) je bila žilavost Charpy-V tega jekla enaka 145 J.

Lomno žilavost K_{IC} izračunajmo najprej s korelacijo Rolfe-Novak, ki velja za "upper shelf" območje na krivulji temperaturne odvisnosti prehoda žilavosti iz duktilnega v

krhko stanje (enačba 3):

$$K_{IC} = Rp\sqrt{0.646CVN/Rp - 0.00635}$$

$$K_{IC} = 472\sqrt{0.646 \cdot 145/472 - 0.00635}$$

$$K_{IC} = 206.876 \text{ MPa}/\sqrt{\text{m}}$$

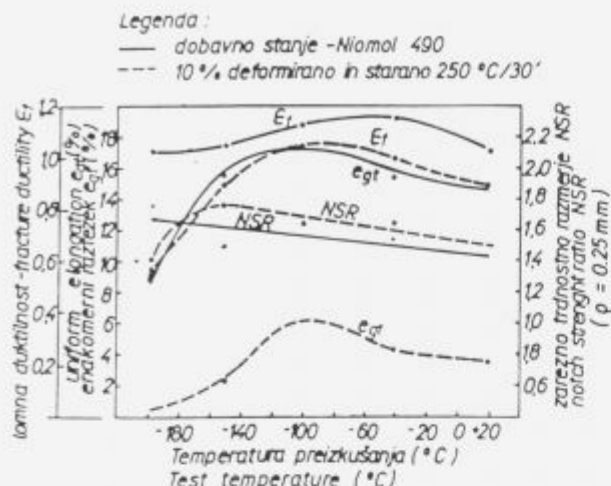
Izračunajmo lomno žilavost K_{IC} še s pomočjo Hahn-Rosenfeldove korelacije (enačba 1). Dobimo:

$$K_{IC} = \sqrt{0.05\epsilon_f n^2 ERp/3}$$

$$K_{IC} = \sqrt{0.05 \cdot 1.20 \cdot 0.149^2 \cdot 2.05 \cdot 10^5 \cdot 472/3}$$

$$K_{IC} = 207.276 \text{ MPa}/\sqrt{\text{m}}$$

Pri tem smo za ϵ_f , n in Rp vstavili povprečne vrednosti, dobljene z nateznim preizkusom pri temperaturi -20°C .



Slika 2. Enakomerni raztezek ϵ_{gt} , lomna duktilnost ϵ_f in zarezno trdnostno razmerje NSR v odvisnosti od temperature preizkušanja za NIOMOL 490 v dobavnem stanju in 10% deformiranem ter staranem stanju (30 minut pri 250°C).

Figure 2. Uniform elongation ϵ_{gt} , fracture ductility ϵ_f , and the notch strength ratio NSR as a function of test temperature for NIOMOL 490 in the as delivered condition and for 10% deformed and aged condition (30 minutes at 250°C).

Iz rezultatov je razvidno, da smo dobili skoraj enako vrednost za lomno žilavost K_{IC} , čeprav smo jo izračunali na dva med seboj neodvisna načina, korelacija Hahn-Rosenfield temelji na nateznem preizkusu, korelacija Rolfe-Novak pa na merjenju udarne žilavosti Charpy z V zarezo. Takšno ujemanje je nedvomno le naključno in ga v splošnem ne smemo pričakovati. Sprejemljive bi bile celo vrednosti, ki bi se medsebojno razlikovale tudi za 10% in več.

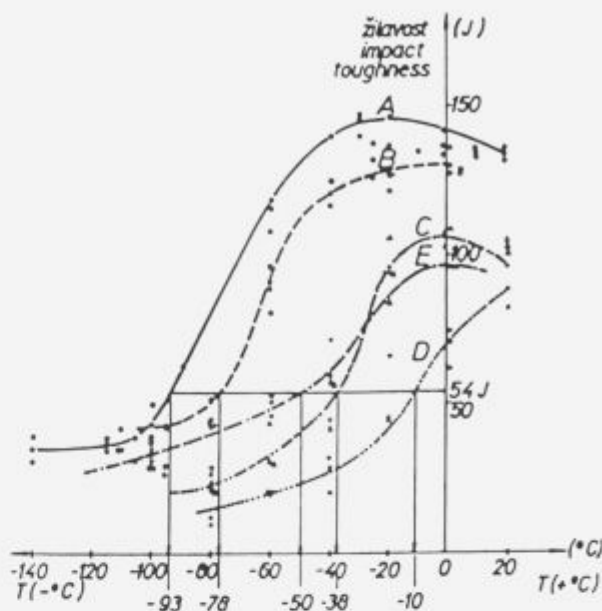
3.4 Povezava med kvantitativnimi in kvalitativnimi preizkusi (K_{IC} in NDT temperaturo)

Rezultati soodvisnosti med lomno žilavostjo K_{IC} , izračunano na osnovi korelacije Rolfe-Novak (enačba 3), in sicer za "upper shelf" območje ter temperaturo referenčne ničelne duktilnosti $T_{NDT,ref}$ pri temperaturi testiranja -20°C so prikazani v tabeli 6.

Tabela 6. Soodvisnost med lomno žilavostjo K_{IC} in $T_{NDT,ref}$ za jeklo NIOMOL 490 v dobavnem stanju ($T_{NDT} = -85^\circ\text{C}$).

Temperatura testiranja (°C)	$T_{NDT,ref}$ (K)	Žilavost Charpy-V (J)	Izračunana lomna žilavost K_{IC} (MPa $\sqrt{\text{m}}$)
-20	65	145	207.0
-60	25	117	92.2
-75	10	91	76.3
-85	0	70	62.7

Za nižje temperature (-60°C , -75°C , -85°C) pa so bile uporabljene korelacije, ki veljajo za prehodno območje



Slika 3. Žilavost v odvisnosti od temperature za jeklo NIOMOL 490.

Figure 3. Impact toughness as a function of temperature for the NIOMOL 490.

(enačba 2). Pri tem smo za modul elastičnosti E vsstavili vrednost $2.05 \cdot 10^2 \text{ GNm}^2$, Charpy-jeva žilavost pa je izražena v Joulih.

4 Analiza rezultatov

Primerjava rezultatov iz tabele 6 s podatki iz diagrama na sliki 1 kaže, da je pri jeklu Niomol 490 lomna žilavost npr. $207 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ dosežena pri temperaturi eksploatacije takšnega jekla, ki je za 65°C višja od temperature neduktilnega loma, medtem, ko je iz diagrama moč razbrati, da je takšna lomna žilavost kot minimalna referenčna vrednost dosežena še pri temperaturi eksploatacije, ki je kar za 100°C višja od temperature neduktilnega loma. To pomeni, da ima jeklo Niomol 490 pri temperaturi eksploatacije, ki je npr. za 65°C višja od T_{NDT} skoraj še enkrat višjo žilavost od tiste, ki jo kot minimalno navaja diagram na sliki 1.

Na problem pa lahko gledamo še z druge plati. Če predpišemo temperaturo eksploatacije npr. -40°C , kar je 45 K nad temperaturo neduktilnega loma, potem ima pri teh pogojih eksploatacije Niomol 490 lomna žilavost, ki je vsekakor višja od $100 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (glej tabelo 6), vrednost iz diagrama na sliki 1 pa je nekje pri $70 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Jeklo Niomol 490 je torej tudi s tega stališča varnejše v eksploataciji, saj ima pri temperaturi, ki je še dovolj varno odmaknjena od temperature neduktilnega loma, lomna žilavost, ki je vsaj 30% višja od minimalne referenčne vrednosti, nanašajoče se na izbrano referenčno T_{NDT} .

5 Zaključek

Na osnovi opravljenih raziskav ugotavljamo, da soodvisnost med lomno žilavostjo in referenčno temperaturo ničelne duktilnosti pove skoraj vse o varni uporabi jekla pri nizkih temperaturah. Na tej osnovi je namreč možna primerjava med dvema različnima jeklima podobne vrste, ki pa imata različno *NDT* temperaturo. Takšna primerjava bo namreč odgovorila na vprašanje, katero od obeh jekel bo imelo boljše varnost proti krhkemu lomu.

6 Literatura

- ¹ PVRC Recommendations on Toughness Requirements for Ferritic Materials, Welding Research Council Bulletin 175, August 1972.
- ² G.T. Hahn, A.R. Rosenfield: Sources of Fracture Toughness—the Relation between K_{IC} and the Ordinary Tensile Properties of Metals, Applications Related Phenomena in Titanium Alloys, ASTM STP 432, 1986, 5–32, Philadelphia.
- ³ Barsom J.M., Rolfe S.T. "Correlations between K_{IC} and Charpy V-Notch, Test Results in the Transition-Temperature Range"—Impact testing Metals ASTM 466, American Society for Testing and Materials, 281–302, 1970.
- ⁴ Rolfe S.T., Novak S.R. "Slow-bend K_{IC} testing of medium-strength high-toughness steels"—STP 463, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 124–159, 1970.
- ⁵ Scarlin R.B., Shakeshaft M. "Limitations of some methods of establishing fracture-toughness data"—Metals Technology, January 1981, 1–9.
- ⁶ ASTM E 208: Standard Method for Conducting Drop-Weight Test to determine Nil-Ductility Transition Temperature of Ferritic Steelseels.
- ⁷ J. Vojvodič-Gvardjančič: Lomne značilnosti drobnozrnatega mikrolegiranega jekla NIOMOL 490 (magistrska naloga, 1990).
- ⁸ Eberhard Ross, Thomas Demler, Ulrich Eisele and Rainer Gillog: Fracture mechanics safety assessment based on mechanics of materials—Steel Research 61, 1990, No. 4.
- ⁹ B. Faucher and B. Dogan: Evaluation of the Fracture Toughness of Hot-Rolled Low-Alloy Ti-V Plate Steel, Metallurgical transactions, 19A, March 1988, 505–516.
- ¹⁰ ASTM E 185: Standard Practice for Conducting Surveillance Tests for Light-Water Cooled Nuclear Power Reactor Vessels, E 706.
- ¹¹ Putatunda S.K. "A comparison of various fracture toughness testing methods"—Engineering Fracture Mechanics (Great Britain), 25, 1986, 4, 429–439.

Uporaba instrumentiranega Charpyja pri razvoju jekel

Application of Instrumented Charpy Tester in Developing Steels

D. Dobi, Železarna Ravne, Ravne na Koroškem

Prikazana je uporaba instrumentiranega preizkušanja na Charpyjevem kladivu pri industrijskem razvoju novega cementacijskega jekla sestave: 0.22–0.27% C, 0.15–0.35% Si, 1.20–1.50% Cr, 2.50–3.00% Ni, 0.50–0.70% Mn, 0.15–0.25% Mo.

Za različno toplotno obdelana stanja (sredstvo, temperatura popuščenja) kot tudi za različne smeri izreza preizkušancev so prikazani rezultati preizkušanja na instrumentiranem Charpyju v obliki diagramov F-t-s-E.

Na osnovi teh diagramov so podane možnosti posameznih analiz za boljše spoznavanje jekla oziroma za pravilnejšo izbiro toplotne obdelave glede na končno uporabo.

Paper presents the application of instrumented Charpy tester in industrial development of a new case-hardenable steel with the composition: 0.22–0.27% C, 0.15–0.35% Si, 1.20–1.50% Cr, 2.50–3.00% Ni, 0.50–0.70% Mn, and 0.15–0.25% Mo.

Testing results with instrumented Charpy tester of variously heat treated (various media, tempering, temperatures), and in various directions cut samples are presented in F-t-s-E plots.

These plots enable the analyses in order of better knowing of steel characteristics and choose more adequate heat treatment in the regard to final use.

1 Uvod

Z določanjem žilavosti (udarnega dela) jekel želimo klasificirati posamezne oblike lomov. Največ pozornosti posvečamo tistim lomom, ki so popolnoma nasprotni. Govorimo namreč o krhkem in žilavem lomu.

Krhki lom nastaja pri deformacijah, ki imajo čisto elastični karakter. Lom nastaja izključno s cepljenjem in ustreza ravninskemu stanju deformacij. V mikroskopskem področju lom nima plastičnih deformacij, površina loma je svetlikasta. Za krhki lom je karakteristično, a to je tudi najnevarnejši moment, da nastopi pri napetosti, ki je nižja od statično določene dogovorjene napetosti tečenja. Ta napetost je rezultat različnih vplivnih faktorjev (geometrijske oblike, napetostna stanja, temperatura, hitrost deformacij, okolje ...).

Boj proti krhkemu lomu se dejansko začne leta 1901, ko so se na posameznih seminarjih prvič prikazali sistemi za preizkušanje na Charpyjevem kladivu, danes dobro znano metodo za preizkušanje žilavosti.

2 Preizkušanje na Charpyjevem kladivu

Klasična preizkušanja na Charpyjevem kladivu so v rednem preizkušanju jekel. Pri tem dobimo le odgovor na vprašanja, katero preizkušano jeklo je boljše: jeklo A ali jeklo B, tj. dobimo le informacijo o porabljeni energiji KV (KU) za zlom žilavostnega preizkušanca¹.

Da povečamo sposobnost prikaza udarnega dela, je potrebno delo razčleniti na sestavne komponente: na silo in deformacijo. V teku preizkušanja je treba te komponente kontinuirano zapisovati. Ta zapis je možen le z instrumentiranjem, oziroma z opremo kladiva z ustrezno elektroniko^{2,3,4,5}. Poenostavljen prikaz sodobnega instrumentiranega Charpyjeva kladiva prikazuje slika 1.

Številke se nanašajo na: (0)—kladivo, (1)—merilnik kota, (2)—ojačevalnik, (3)—sekalo z merilnikom sile, (4)—merilnik poti, (5)—ojačevalnik, (6)—tranzientni osciloskop, (7)—računalnik, (8)—pomnilniki, (9)—risalnik, (10)—tiskalnik. Takšna konfiguracija je instalirana v laboratoriju za preizkušanje mehanskih lastnosti v Železarni Ravne.

Za izvedbo instrumentiranja obstajajo posamezni predpisi in priporočila⁶.

Z merjenjem dveh veličin: F —sila in s —pot določamo energijo, potrebna za zlom preizkušanca, oziroma tako imenovano "žilavost", kot sledi:

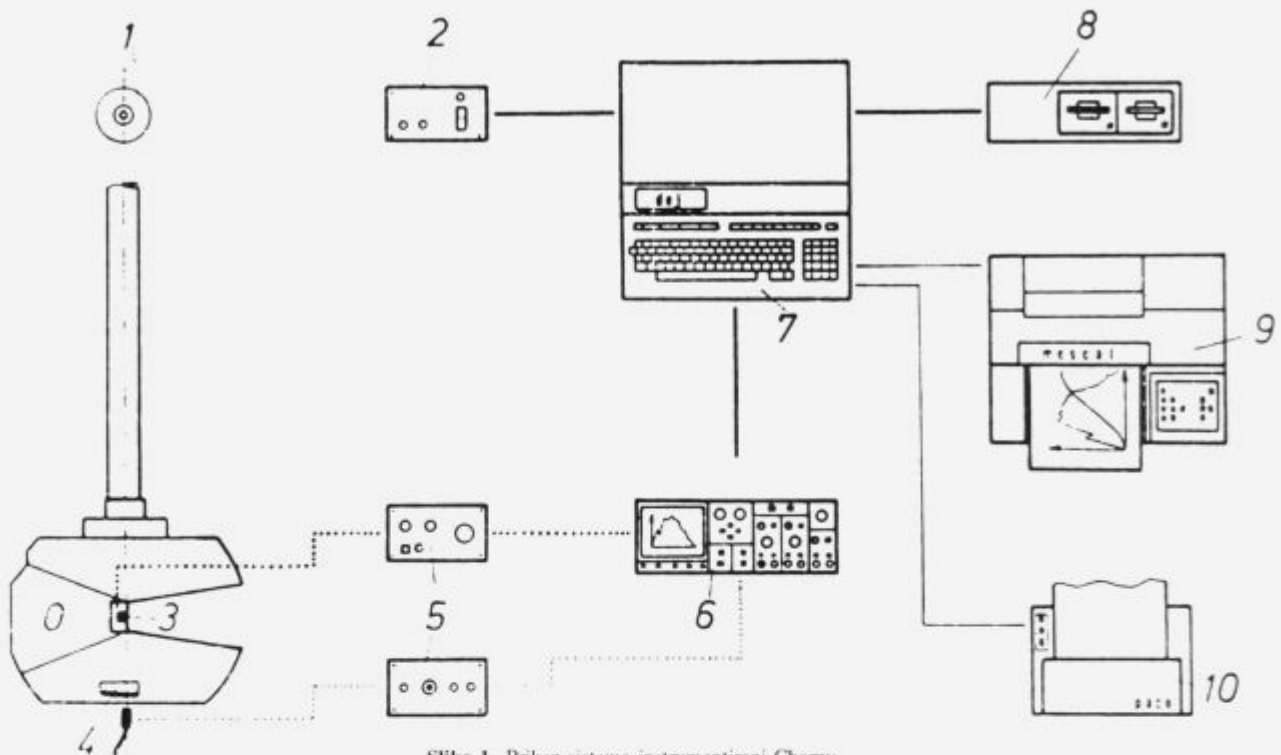
$$KV = \int_0^s F ds$$

Zgoraj prikazan integral predstavlja površino pod krivuljo, ki je prikazana na sliki 2.

Ta prikaz je zapis realnega poteka merjene sile v odvisnosti od poti⁷. V diagram so vrisane karakteristične točke: F_{gy} —sila na meji tečenja, F_m —maksimalna sila, F_u —sila loma, F_a —sila aretiranja. Na osnovi takšnih diagramov se določajo posamezne komponente sile, poti, časa in energij. Odvisno od kvalitete jekla, toplotne obdelave in pogojev okolja lahko dobimo zelo različne diagrame sila-pot. Nekatere oblike prikazuje slika 3⁷.

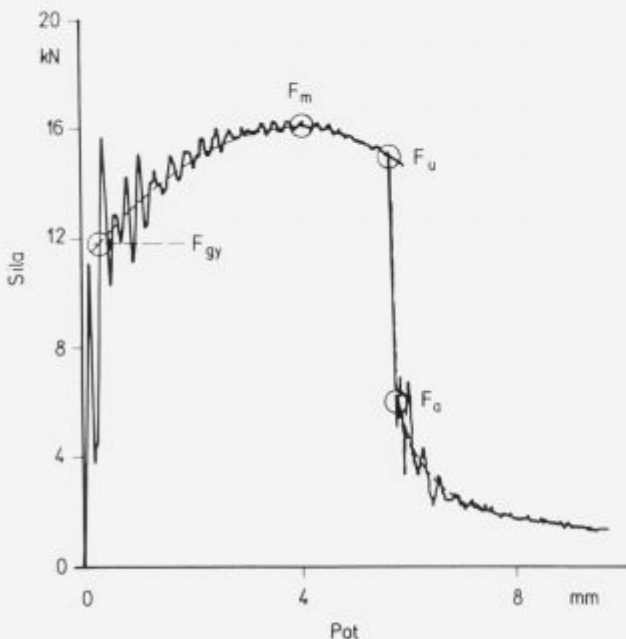
3 Eksperimentalno preizkušanje na instrumentiranem Charpyju

Za eksperimentalno preizkušanje smo izbrali jeklo CT 198 (interna označba Železarne Ravne). To je Ni-Cr-Mo jeklo z nizko vsebnostjo P in S, ki se v večini primerov uporablja



Slika 1. Prikaz sistema instrumentiranega Charpyja.

Figure 1. Presentation of the instrumented Charpy tester system.



Slika 2. Izrez preizkušancev.

Figure 2. Cutting of test samples.

kot cementacijsko jeklo, zaradi nekoliko povišane vsebnosti C pa ga lahko zelo uspešno uporabimo tudi kot jeklo za popljšanje⁸.

Kemijska sestava jekla šarže 45119 je bila: 0,26% C, 0,012% S, 0,26% Si, 1,28% Cr, 0,02% V, 0,6% Mn, 0,17% Mo, 0,008% P, ostanek Fe.

Kot izhodiščni material je bila valjana palica ϕ 80 mm. Shema izrezov trgalnih in žilavostnih preizkušancev (tipa KU 300/3) je prikazana na sliki 4. Vz dolžni preizkušanci so bili izrezani iz površinskih (P) in središčnih (S) plasti, medtem ko so bili prečni preizkušanci (A) izrezani le iz središčnih plasti. Preizkušanci so bili izrezani iz toplotno obdelanih kosov.

Toplotna obdelava je bila:

- temperatura avstenitizacije: 850°C, kaljenje v olju,
- temperatura popuščenja: od 100 do 700°C v trajanju 1 uro.

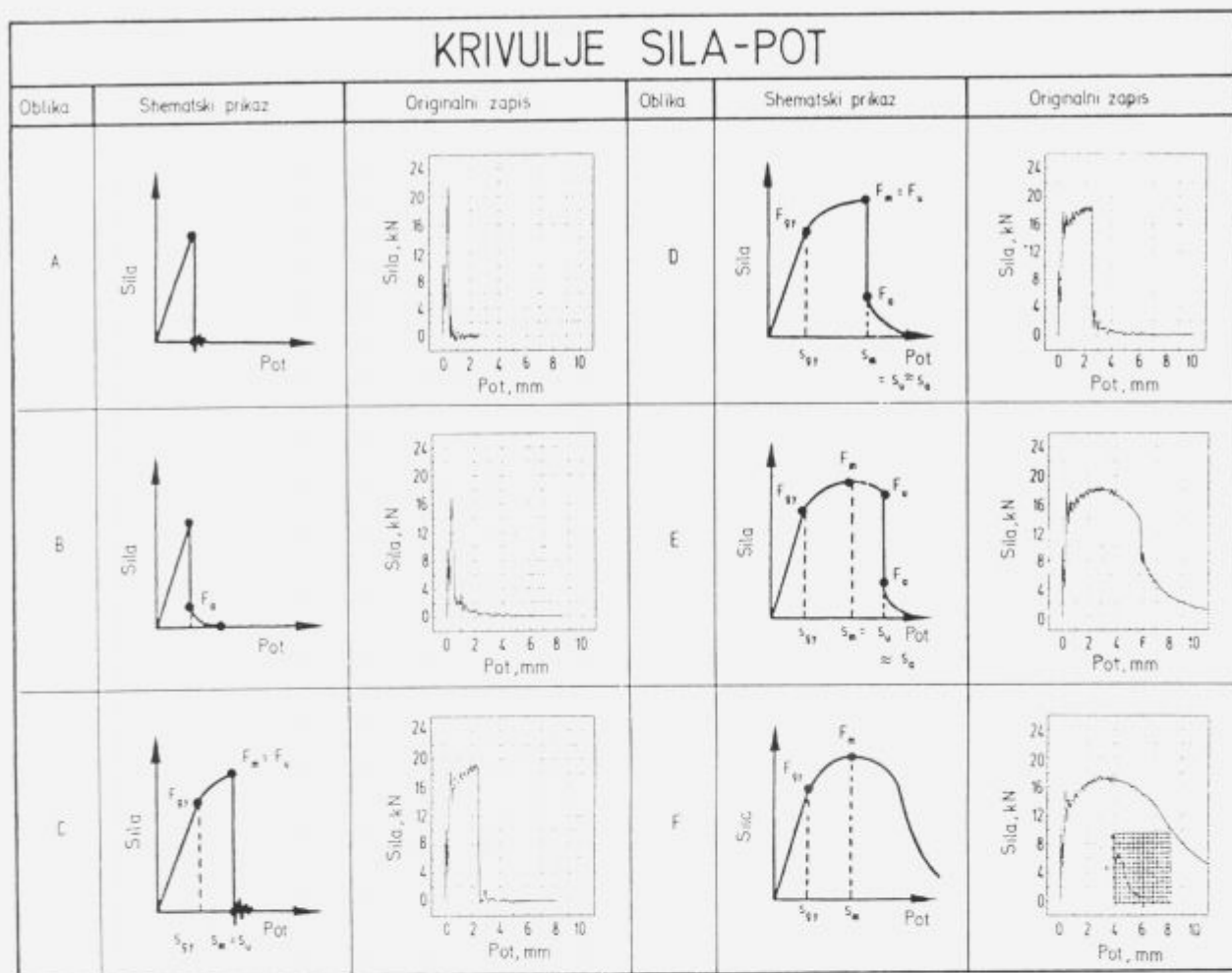
Rezultati določanja mehanskih lastnosti so prikazani v popuščenem diagramu na sliki 5.

4 Analiza preizkušanja

V diagramu na sliki 5 so pri krivuljah vpisane številke od 1 do 6, kar predstavlja možne analize. V tem članku je prikazana analiza, ki je označena s številko 3. To je dejansko horizontalni presek krivulje poteka žilavosti v odvisnosti od temperature popuščenja.

Za analizo so izbrane točke, oziroma temperature popuščenja, pri katerih so vrednosti energije udarca približno enake. Na slikah od 6 do 12 so prikazani diagrami sila-pot-čas za sledeča toplotno obdelana stanja.

Mehanizem loma na slikah 6 in 7 je popolnoma enak, le da ima preizkušane OS nekaj višjo silo aretacije. Sile za zlom preizkušancev so okrog 28 kN, a KU 300/3—vrednost se v vseh primerih suče med 45 J in 49 J. Vpliv popuščenja pri temperaturi 250°C se v prvi vrsti vidi v povečanju sile aretacije, kar velja za oba preizkušanca (sliki 8 in 9). Zgornji del krivulje je malo deformiran, tj. prihaja do formiranja tako imenovanega platoa.



Slika 3. Popušni diagram za jeklo CT 198.

Figure 3. Tempering plot for CT 198 steel.

Nadaljnje povečanje temperature popušanja (450°C) je karakterizirano z zniževanjem maksimalne sile zaradi plastične deformacije, tj. oblikovanja večjega platoa in nadaljnjim povišanjem sile aretacije. Preizkušane 8S (slika 10) ima večjo silo aretiranja kot preizkušane 8P (slika 11). Diagrami imajo drugačen karakter kot diagrami, ki so bili obravnavani prej.

Popolnoma drugačno obliko ima diagram na sliki 12, ki prikazuje rezultat preizkušanja na prečnem preizkušancu (10A), popuščanem pri temperaturi 550°C . Maksimalna sila je relativno majhna. Padec sile je praktično kontinuiran, lahko rečemo, da je lomljenje sestavljeno iz več nivojev aretacij.

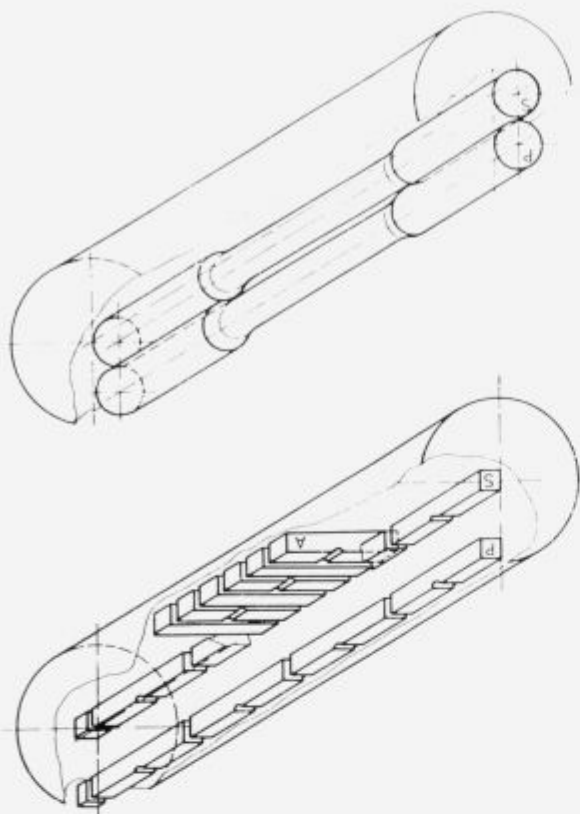
5 Sklep

Na osnovi prikazanih diagramov lahko rečemo, da je zelo pomembno poznavanje poteka sile med samim lomljenjem žilavostnih preizkušancev in ne le samo vrednost porabljene energije udarca za zlom preizkušanca, oziroma žilavost. To zaradi tega, ker ni vseeno, ali po doseženi maksimalni sili pride do zloma hitro ali pa je ta zlom bolj počasen!

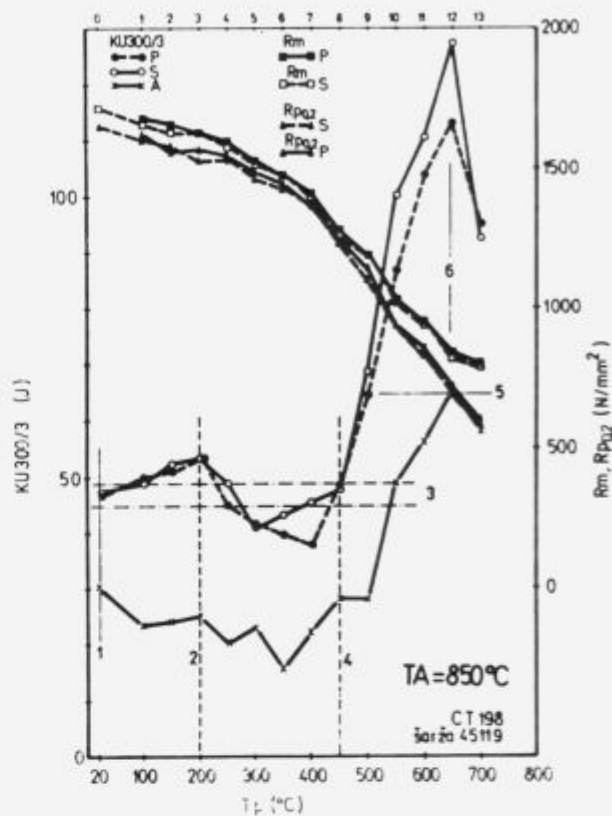
6 Literatura

¹ D. Dobi: "Utjecaj strukturnog stanja čelika na pukotinsku osjetljivost", doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, Zagreb 1988.

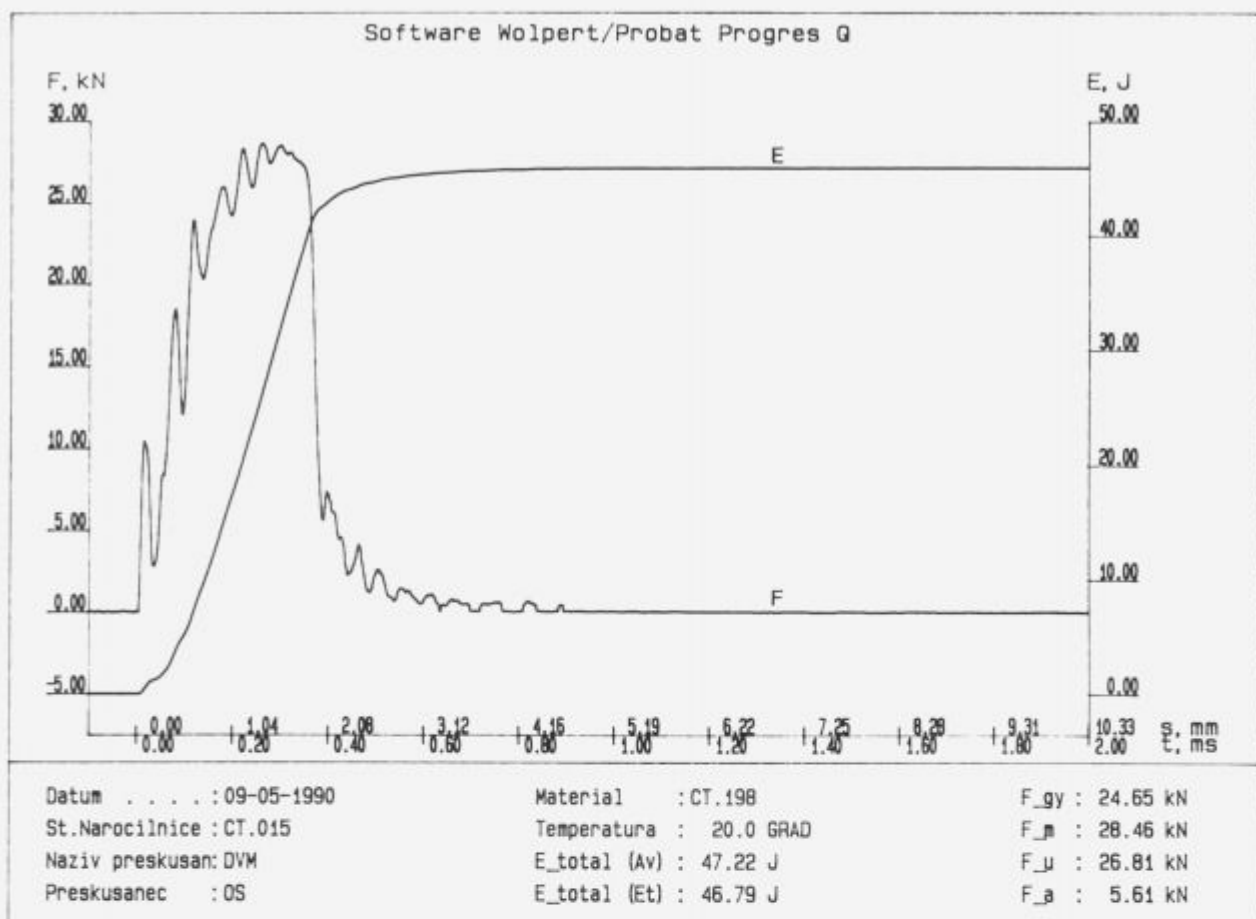
- ² G. Vasoukis: "Fraktographie und Analyse des Kerbschlagbiegeversuchs, ein Beitrag zur Frage des Sprödebruchs und zur Bruckmechanik der unlegierten Stählen", Techn.-wiss. Ber.MPA Stuttgart (1971), Heft 71-01.
- ³ K.H. Döttinger: "Analyse der Kerbschlagarbeit mit Hilfe von Kraft-Weg-Diagrammen", doktorska disertacija Universität Stuttgart (TH), Stuttgart 1968.
- ⁴ R. Helms, H. Kühn, S. Ledworski: "Zur werkstoffmechanische Beurteilung des Kerbschlagbiegeversuches-Assessment of the mechanical behaviour of materials in the notched bar impact test", BAM Forschungsbericht 82, Berlin 1982.
- ⁵ G. Hofer, Ü. Günes: "Instrumentierter Kerbschlagbiegeversuch", Werkstoffprüfung 1984, s. 283-295.
- ⁶ "Messtechnische Anforderungen beim instrumentierten Kerbschlagbiegeversuch", DVM Merkblatt 0001, Entwurf 3.86. DVM-Verlag, Berlin 1986.
- ⁷ "Kerbschlagbiegeversuch mit Ermittlung von Kraft und Weg; Empfehlungen zur Durchführung und Auswertung", Stahl-Eisen-Prüfblatt, SEP 1315, Entwurf 9.86, Stahleisen Verlag Düsseldorf, Düsseldorf 1986.
- ⁸ D. Dobi: "Analiza preizkušanja na instrumentiranem Charpyju", Tehnično poročilo TP-RC-P-141/1, interno poročilo Železarne Ravne, Ravne 11.1990



Slika 4. Realni diagram sila—pot.
Figure 4. Real plot force—displacement.

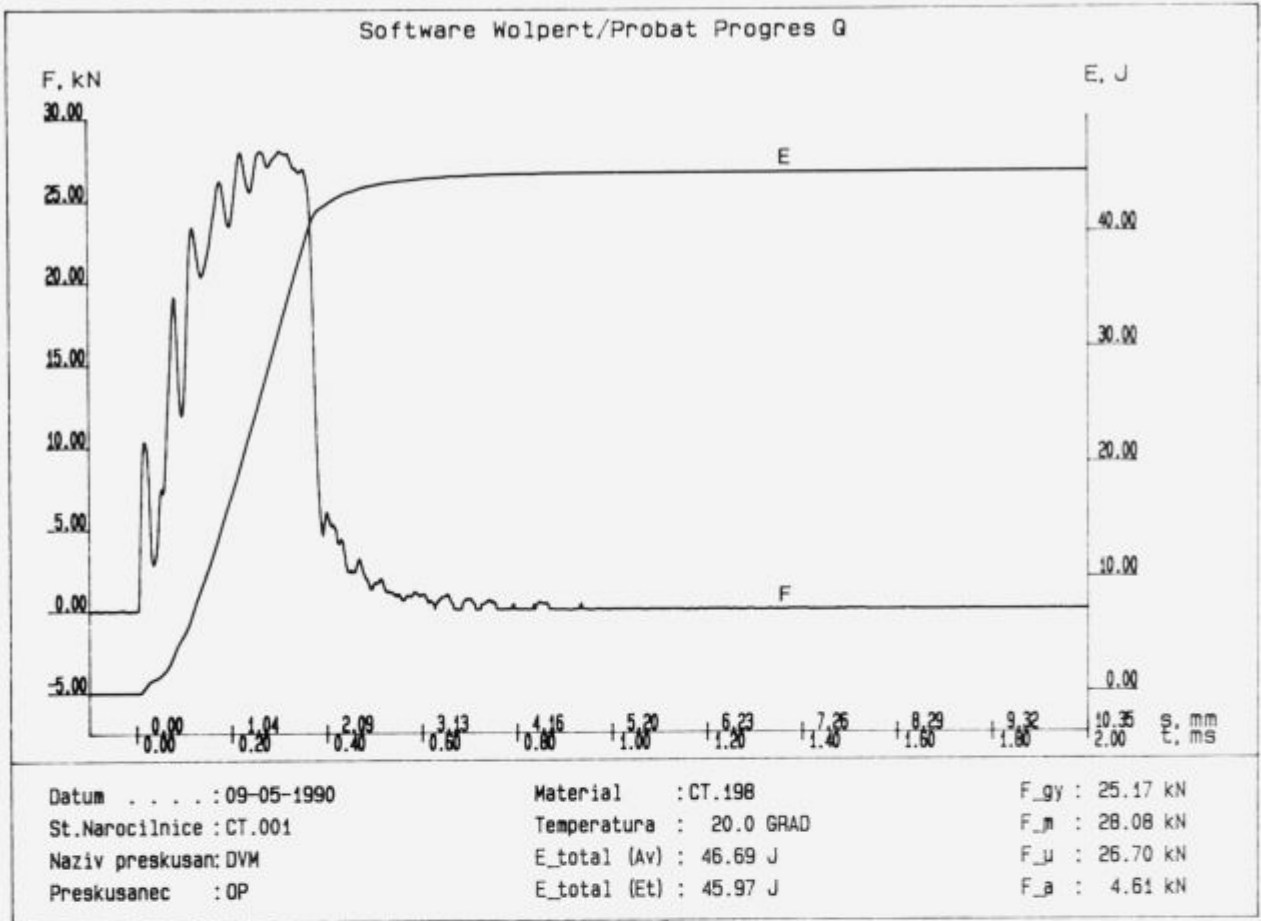


Slika 5. Različne oblike krivulj sila—pot.
Figure 5. Various shapes of force-displacement curves.



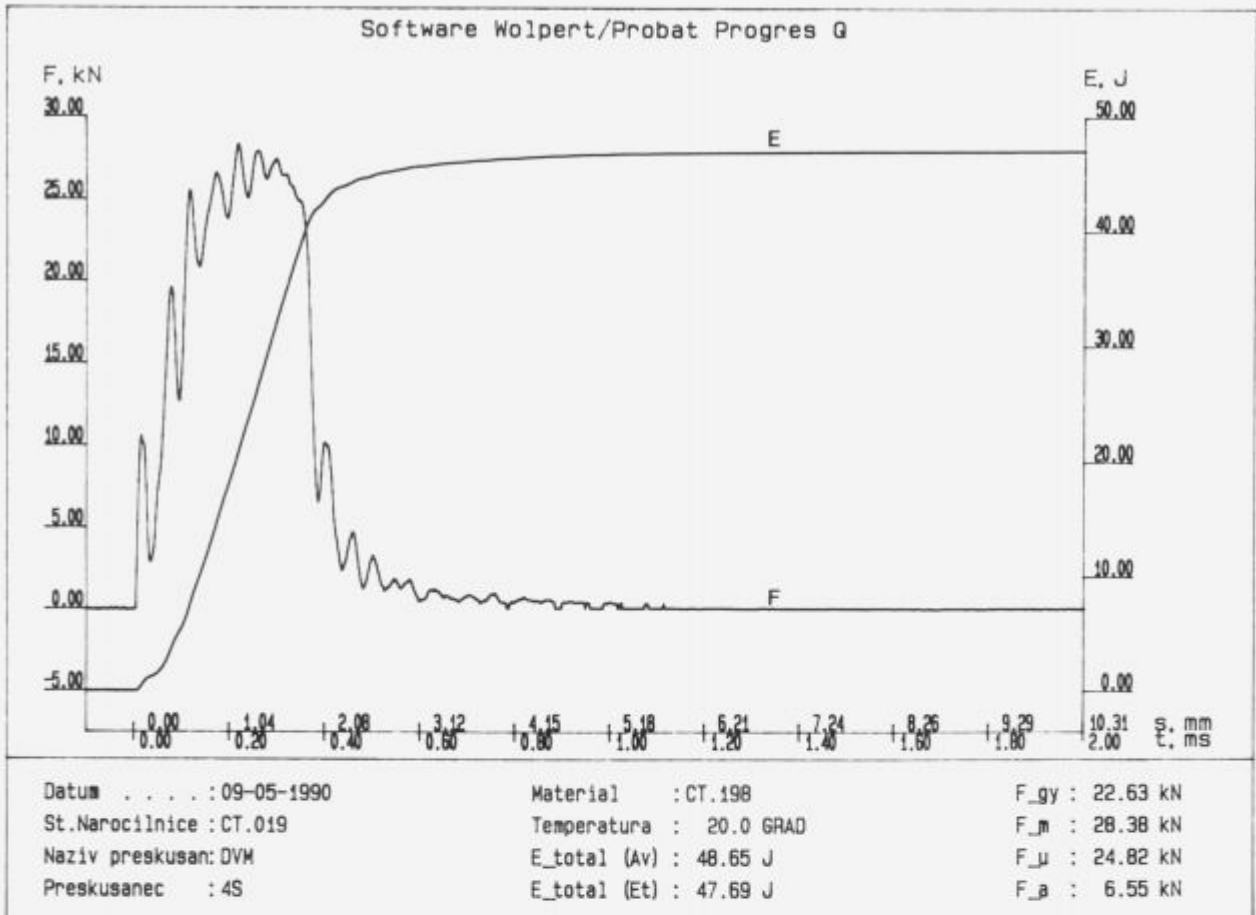
Slika 6. Originalni zapis sile(F)-poti(s)-časa(t)-energije(E).

Figure 6. Original record of force(F)-displacement(s)-time(t)-energy(E).



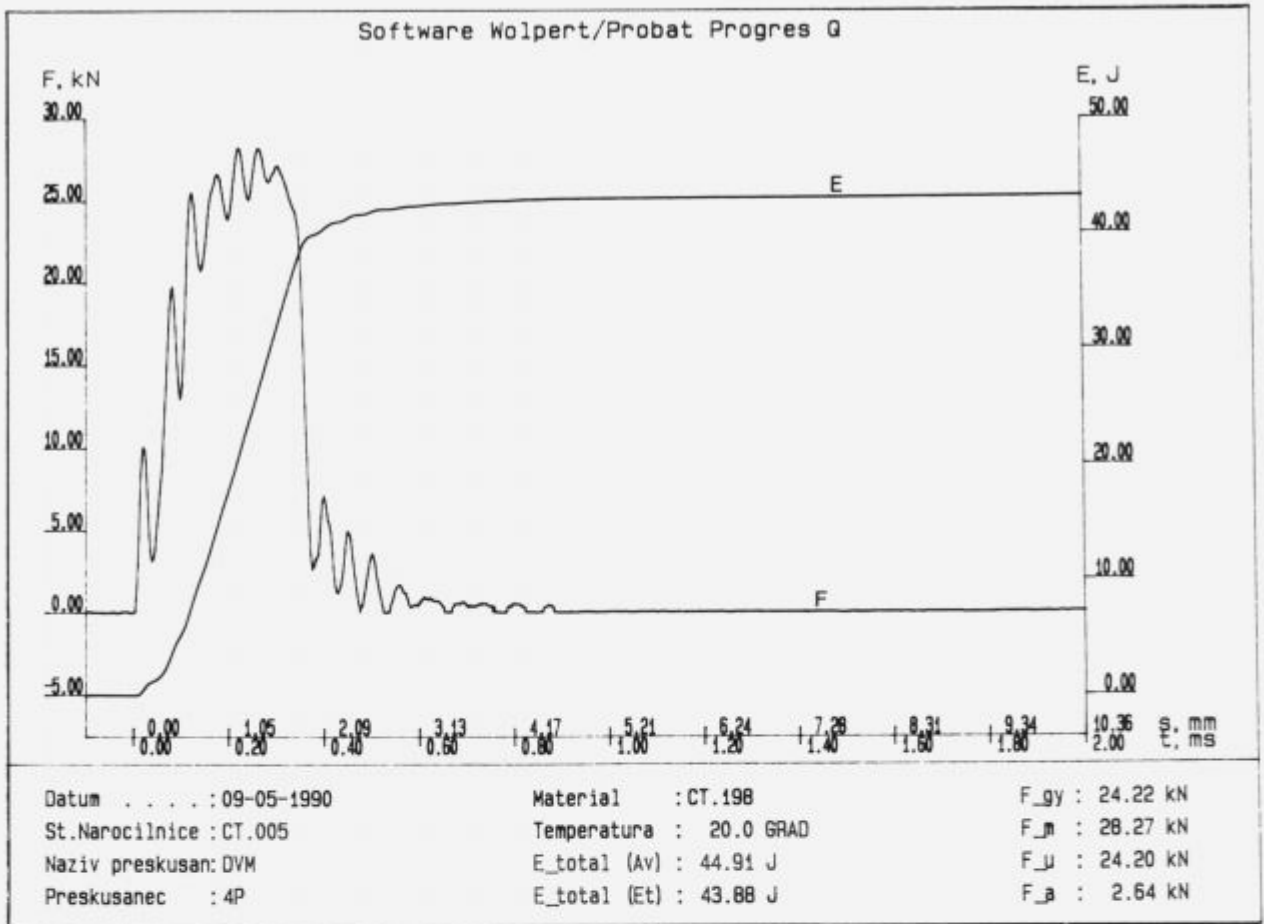
Slika 7. Originalni zapis sile(F)-poti(s)-časa(t)-energije(E).

Figure 7. Original record of force(F)-displacement(s)-time(t)-energy(E).



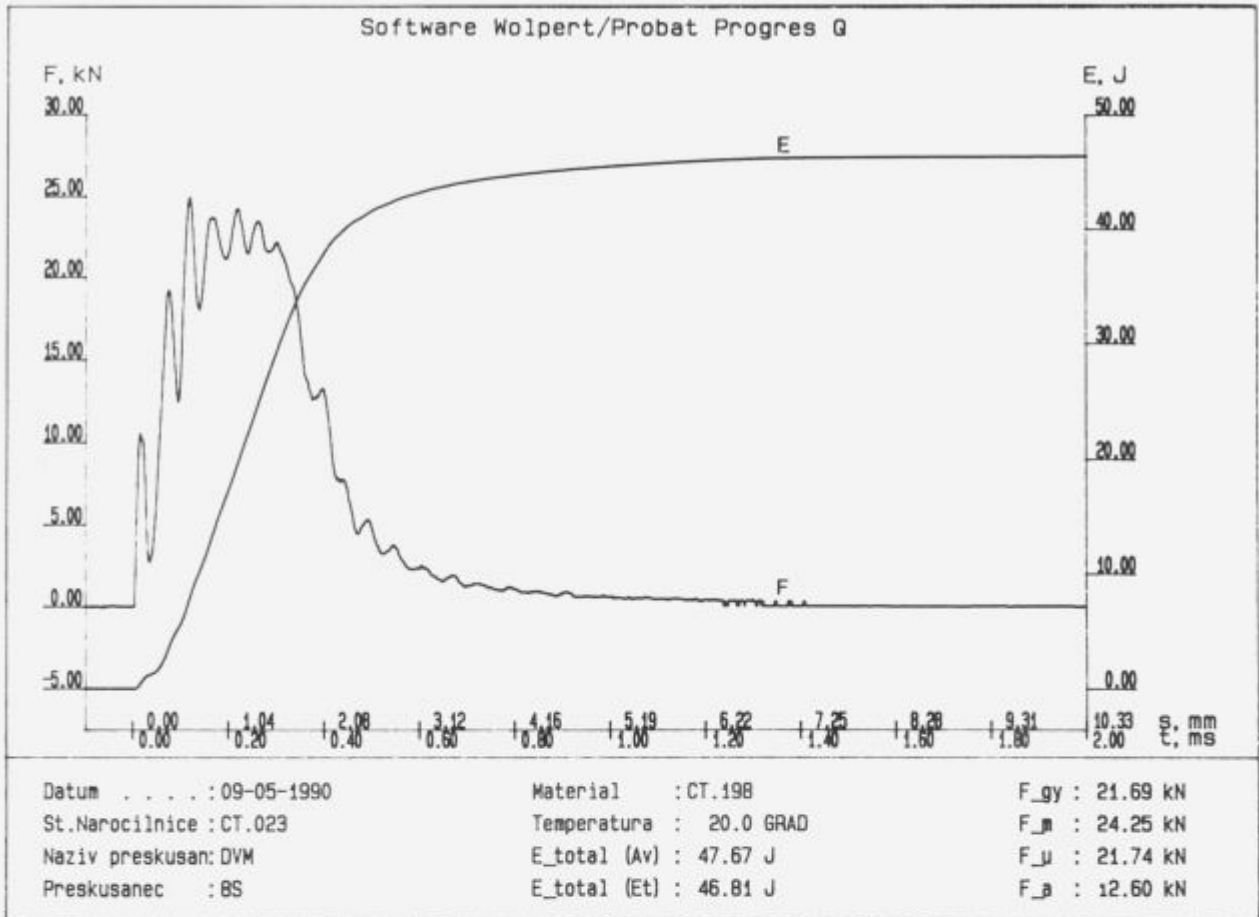
Slika 8. Originalni zapis sile(F)-poti(s)-časa(t)-energije(E).

Figure 8. Original record of force(F)-displacement(s)-time(t)-energy(E).



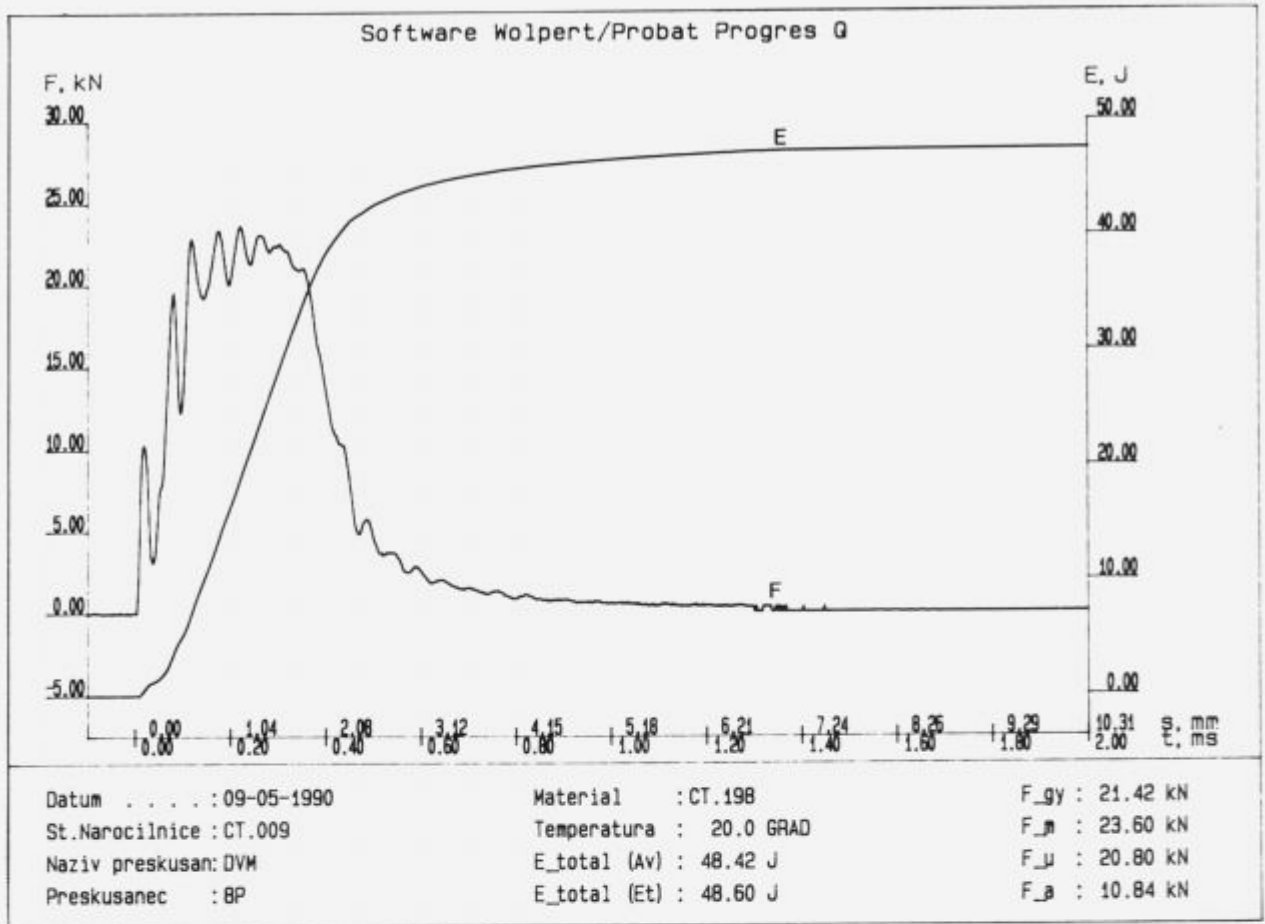
Slika 9. Originalni zapis sile(F)-poti(s)-časa(t)-energije(E).

Figure 9. Original record of force(F)-displacement(s)-time(t)-energy(E).



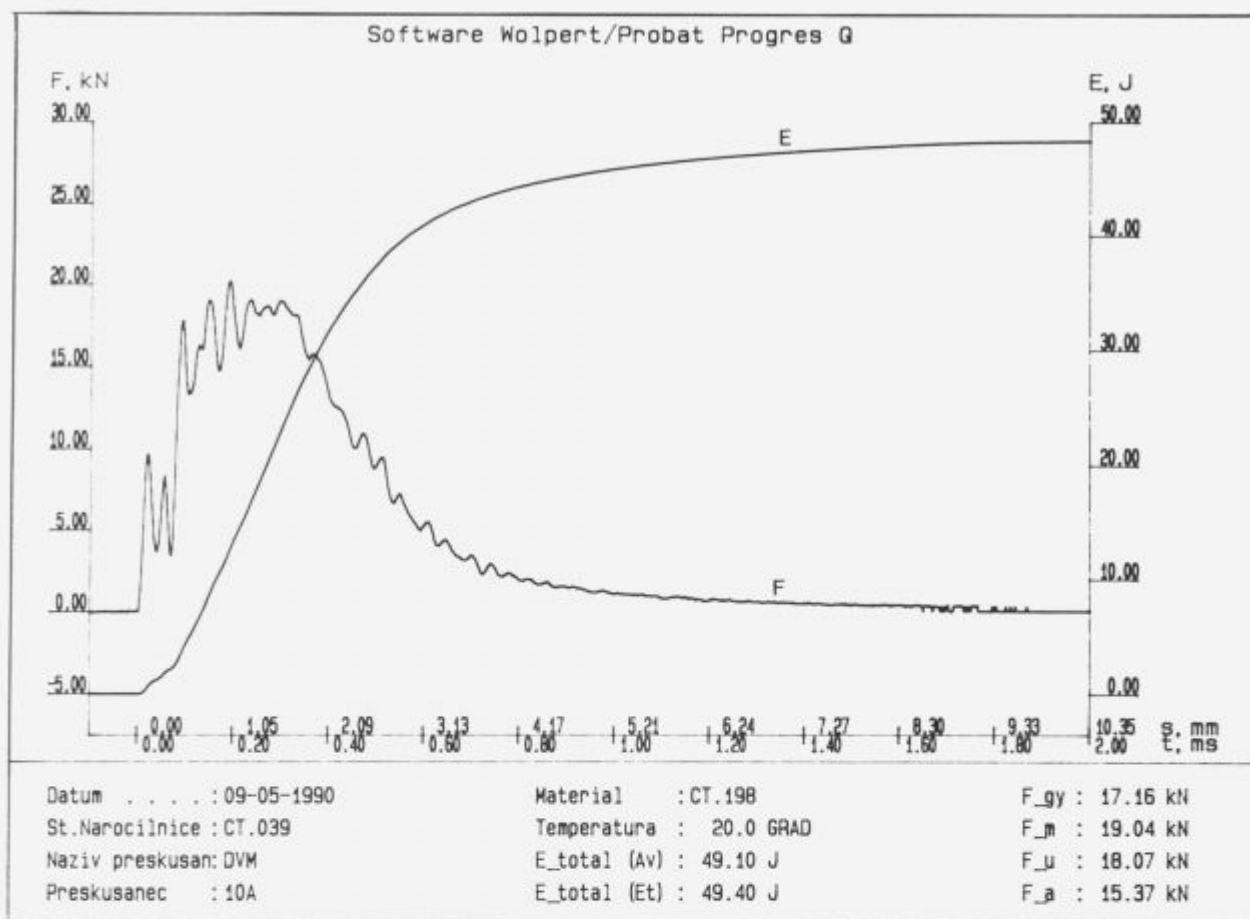
Slika 10. Originalni zapis sile(F)-poti(s)-časa(t)-energije(E).

Figure 10. Original record of force(F)-displacement(s)-time(t)-energy(E).



Slika 11. Originalni zapis sile(F)-poti(s)-časa(t)-energije(E).

Figure 11. Original record of force(F)-displacement(s)-time(t)-energy(E).



Slika 12. Originalni zapis sile(F)-poti(s)-časa(t)-energije(E).

Figure 12. Original record of force(F)-displacement(s)-time(t)-energy(E).

Temperaturna utrujenost jekel

Thermal Fatigue of Steels

L. Kosec, N. Igerc, B. Kosec, B. Godec, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

in

B. Urnaut, *Železarna Ravne, Ravne na Koroškem*

Predstavljene so osnovne povezave med parametri nastanka in rasti razpoke ter med napetostno-deformacijskimi parametri v temperaturnem krogu, ki pripeljejo do temperaturne utrujenosti. Opisani so nekateri rezultati raziskave temperaturnega utrujanja jekel za plašče valjev za kontinuirno litje trakov iz aluminija.

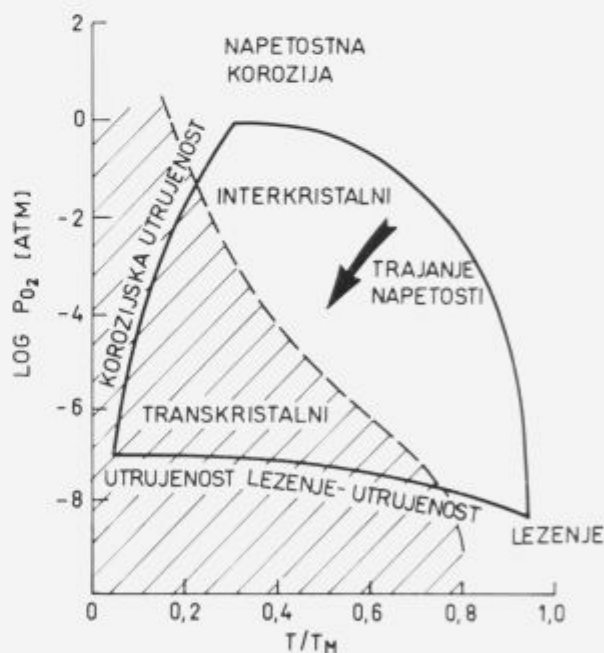
Thermal fatigue is time-limiting factor for tools and another technical component, which work in nonstationary temperature field. Process of thermal fatigue is divided into two stages: crack initiation and crack propagation. We have investigated the resistance to thermal fatigue of a series of laboratory and commercial steels for caster shells. From repeated heating and cooling cycle by strip casting of aluminium and from mechanical properties of group of steels, we have ranged these steels on the base of cycles to crack initiation and on the base of resistance to temper softening. Internal stresses and thermal shocks contribute also to failure of caster shells.

Temperaturna utrujenost je časovno omejitveni faktor za mnoge dele konstrukcij in orodij, ki delajo v nestacionarnem temperaturnem polju¹⁻⁵. To je poseben primer utrujenosti, pri katerem so spremembe napetosti in deformacij posledica spreminjanja temperature. Nad temperaturo približno $1/3T_M$ (T_M temperatura tališča kovine) začne t.i. visokotemperaturna utrujenost. Nad to temperaturo postanejo mikrostrukturne sestavine nestabilne, kar se kaže v pojavih deformacijskega staranja in pojavih različnih precipitacij iz trdnih raztopin, geometrijski nestabilnosti faz, krhkosti in v spremembah kristalne zgradbe. Ti visokotemperaturni pojavi kažejo utrujenost kot del kompleksnih pojavov poškodovanja kovinskih materialov s katerimi sta tesno povezana tudi lezenje in oksidacija (slika 1).

Znanje o temperaturni utrujenosti narašča na račun teoretičnih raziskav in z uporabnimi raziskavami. Med obema vrstama raziskav so pogosta razhajanja. Nekateri bistveni parametri temperature utrujenosti se lahko opišejo s standardnimi enačbami pojava utrujenosti (Coffin-Mansonova in Parisova enačba). Obe ti enačbi vsebujeta mehanistične parametre za razliko od materialnih parametrov, kar onemogoča praviloma neposredno primerjavo določenih kovin.

Rezultati zbrani v strokovni literaturi kažejo, da sta npr. pri jeklih za delo v vročem napetost tečenju na določeni temperaturi in popuščna obstojnost najbolj pomembna parametra za oceno odpornosti proti temperaturni utrujenosti. V primerih, ko je temperaturna utrujenost malociklične narave (teh primerov je največ), pa se pripisuje pomembna vloga tudi žilavosti jekla.

Proces temperaturne utrujenosti je kontroliran z menjajočo elastično in plastično deformacijo kovine v temperaturnem krogu med najnižjo (T_1) in najvišjo (T_2) temperaturo. Med tema temperaturama je celotni temperaturni



Slika 1. Pogoji za nastanek poškodb zaradi utrujenosti, lezenja in oksidacije⁶.

Figure 1. Schematic interactions among fatigue, creep and corrosion.

raztezek v izotropni kovini:

$$\epsilon_c = \alpha(T_2 - T_1), \quad (1)$$

kjer je α poprečna vrednost temperaturnega razteznostnega koeficienta v tem krogu. Celotni raztezek je sestavljen iz elastičnega (ϵ_c) in plastičnega (ϵ_p) deleža. Iz osnovnih

mehanskih lastnosti jekla se lahko oceni velikost elastičnega dela raztezka pri obeh mejnih temperaturah:

$$\epsilon_{e1} = \frac{1 - \nu_1}{E_1} \sigma_1 \quad \text{in} \quad \epsilon_{e2} = \frac{1 - \nu_2}{E_2} \sigma_2, \quad (2)$$

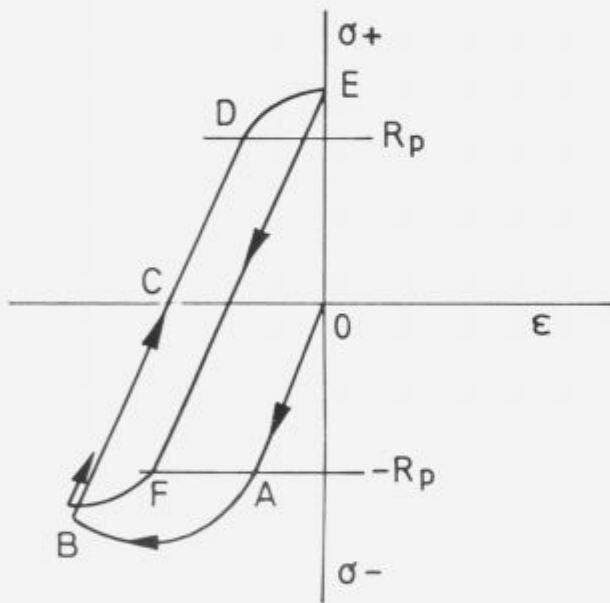
kjer sta σ_1 in σ_2 napetosti tečenja, E_1 in E_2 modula elastičnosti, ν_1 in ν_2 pa Poissonovi števili pri temperaturah $T_1(1)$ in $T_2(2)$. Pri prvem ogrevanju je plastični delež temperaturnega raztezka:

$$\epsilon_p^0 = \alpha(T_2 - T_1) - \frac{1 - \nu_2}{E_2} \sigma_2 \quad (3)$$

in je tlačne narave. Pri ohlajanju s temperature T_2 do T_1 je delež plastičnega raztezka:

$$\epsilon_p = \alpha(T_2 - T_1) - \frac{1 - \nu_2}{E_2} \sigma_2 - \frac{1 - \nu_1}{E_1} \sigma_1. \quad (4)$$

Prvi temperaturni krog je poseben in sestoji pri segrevanju iz negativnih (tlačnih), pri ohlajanju pa iz pozitivnih (natezih) plastičnih deformacij. Vsi naslednji krogi so enaki in imajo enako velike plastične deformacije pri segrevanju (tlak) in ohlajanju (nateg) (slika 2).



Slika 2. Napetostno-deformacijski krog zaradi časovno temperaturnega kroga. (OB prvo ogrevanje, BE prvo ohlajanje).

Figure 2. Strain-stress cycle. (OB first heating, BE first cooling).

Če v temperaturnem krogu plastična deformacija (ϵ_p) preseže elastično (ϵ_e) je izpolnjen pogoj za malociklično utrujenost. Večina poškodb zaradi menjajočih temperatur oziroma temperaturne utrujenosti pripada temu procesu. Malociklična utrujenost se torej pojavi, če je izpolnjen naslednji pogoj:

$$\alpha(T_2 - T_1) > 2 \frac{1 - \nu_1}{E_1} \sigma_1 + 2 \frac{1 - \nu_2}{E_2} \sigma_2. \quad (5)$$

Čas do začetka razpoke (število temperaturnih krogov) se lahko oceni iz Coffin-Mansonove enačbe:

$$N_f^n \epsilon_p = C \epsilon_f, \quad (6)$$

kjer pomenijo:

N_f^n	število temperaturnih krogov do razpoke
ϵ_p	velikost plastične deformacije v vsakem krogu
ϵ_f	deformacijo pri porušitvi;

n ($0 < n < 1$) in C ($0 < C < 1$) pa sta mehanistična parametra, katerih velikost pa znotraj zgornjih meja ni preveč natančno definirana.

S pomočjo zgornjih enačb (4 in 6) se lahko začetek razpoke oceni iz lastnosti kovine pri obeh mejnih temperaturah kroga:

$$N_f = \left(\frac{C \epsilon_f}{\alpha(T_2 - T_1) - \frac{1 - \nu_2}{E_2} \sigma_2 - \frac{1 - \nu_1}{E_1} \sigma_1} \right)^{1/n}. \quad (7)$$

Razpoka nastane in napreduje praviloma zaradi natezih napetosti, ki so največje pri spodnji temperaturi kroga (zato ϵ_{f1}). Hitrost rasti razpoke je tudi povezana s plastično deformacijo kovine:

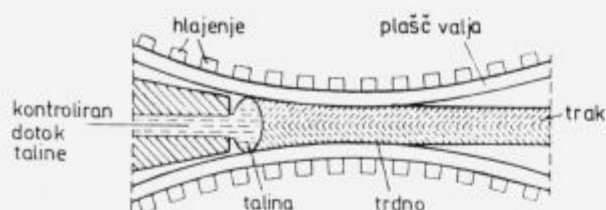
$$\frac{da}{dN} = \rho a \epsilon_p^q, \quad (8)$$

kjer je a dolžina razpoke, N število temperaturnih krogov, ρ in q pa pozitivni konstanti. Te vrste analiza pove, da se lahko začetek in širjenje razpoke poveže z mehanskimi lastnostmi jekla pri ekstremnih temperaturah kroga. Za tako oceno so pomembne lastnosti: temperaturni raztezni koeficient, napetost tečenja, modul elastičnosti in Poissonova števila na obeh mejah kroga. Natančnost meritev teh lastnosti približa račun eksperimentu. Samo uporaba $R_{p0.01}$ namesto $R_{p0.02}$ izboljša natančnost rezultatov za 10–20%.

S poskusi je lažje preveriti veljavnost izrazov o začetku razpoke kot o njenem širjenju. Širjenje razpoke spremljata še dva pojava: popuščanje jekla in z njim povezano zmanjševanje mehanskih lastnosti ter oksidacija sten razpoke, ki povzroči še dodatne napetosti. Zmanjševanje mehanskih lastnosti zaradi popuščanja jekla se skuša eliminirati pri preizkusih s krajšimi temperaturnimi krogi, posebno še s krajšim držanjem jekla okrog višje temperature kroga. Veliko pa se pričakuje tudi od tega, da bi spremembe mehanskih lastnosti uporabili v zgornjih enačbah v obliki časovno in temperaturno odvisnih funkcij.

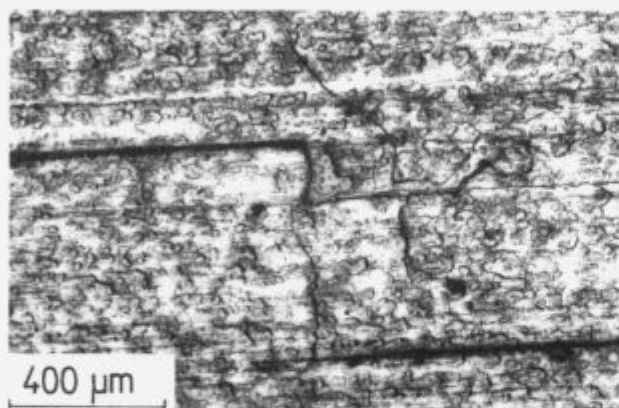
Uporabne raziskave temperaturne utrujenosti se zelo veliko ukvarjajo z jekli za delo v vročem, saj so ta jekla najbolj pogosto gradivo za različna orodja in konstrukcijske dele, ki delajo pri povišanih in visokih temperaturah. Za preizkušanje odpornosti proti temperaturni utrujenosti se uporabljajo različno oblikovani preizkušanci, ki se ogrevajo v talinah soli ali kovin ali induktivno s tokom visoke frekvence. Noben od teh načinov preizkušanja ni standardiziran in zato puščajo svobodo iznajdljivosti. Indukcijsko ogrevanje omogoča veliko širino hitrosti ogrevanja in tudi več možnosti pri ohlajanju, ter se lahko po izvedbi poskusa zelo približa dejanskim razmeram na orodjih in drugih delih.

Zanimanje za temperaturno utrujenost jekel je zraslo iz analize poškodb orodij in razvoja jekel za več vrst orodij za delo v vročem. Eno takih orodij so tudi valji za kontinuirno litje trakov iz aluminija in aluminijevih zlitin. Sestavljeni so iz obnovljivega plašča in trajnega jedra, ki ima na površini gosto mrežo kanalov za pretok hladilne tekočine, ki hladi z notranje strani plašč (slika 3). Hladilna tekočina prevzame praktično vso toploto, ki nastane pri strjevanju in ohlajanju traku med valji. Valj se sestavi s krčnim nasedom. Zaradi temperaturne utrujenosti nastane na površini



Slika 3. Shema dela obeh valjev s šobo izlivanja pri kontinuirnem litju aluminijevega traku.

Figure 3. Schema of feeder tip and cooling rolls.



Slika 4. Mreža razpok na površini valja za kontinuirno litje aluminijevega traku. Površina je bila posneta s pomočjo replike iz plastične snovi. Vzdolžne širše razpoke so v smeri zarez zaradi brušenja površine. Pov. 50x.

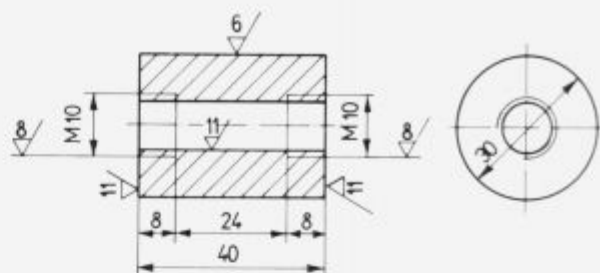
Figure 4. Heat checking on surface of caster shell. Replica technique. Longitudinal cracks in grinding direction.

mreža razpok (slika 4). S časom se pogostost razpok v mreži močno poveča, razpoke rastejo tudi v globino in so različno dolge. Temena razpoke se razširijo. Zato ostane na površini trakov odtis mreže razpok, ki je ni moč s predelavo zabrisati. Poškodovana površina valja se odbrusi do globine najdaljših razpok. To se lahko ponavlja do neke minimalne preostale debeline plošče. Ko se doseže ta debelina plašča, se valj obnovi z novim plaščem.

Temperaturne razmere, v katerih dela jeklo zamenljivega plašča valja, se dajo dobro posnemati s pomočjo preizkušanca na sliki 5. Preizkušavec je votel valj, skozi katerega ves čas poskusa teče hladilna tekočina (enako kot skozi valj), površina pa se periodično ogreva s tokom visoke frekvence in nato hladi.

Nastanek in širjenje mreže razpok se med poskusom opazuje z mikroskopom. Opazovanje moti oksidacija površine, zaradi katere so pogoji preizkušanja jekla zahtevnejši od onih, ki jim je podvrženo jeklo na površini valja pri kontinuirnem litju trakov. Pri litju trakov je površina takrat, ko je temperatura najvišja, zaščitena pred dostopom zraka s talino oziroma trakom. Ko pa se aluminijev trak loči od površine valjev, pa je temperatura že tako nizka, da ni več nevarnosti oksidacije.

Odpornost jekel proti temperaturni utrujenosti smo ocenjevali na dva načina. Neposredno z merjenjem časa oziroma števila temperaturnih krogov do nastanka razpoke in hitrostjo širjenja razpoke; posredno pa z merjenjem



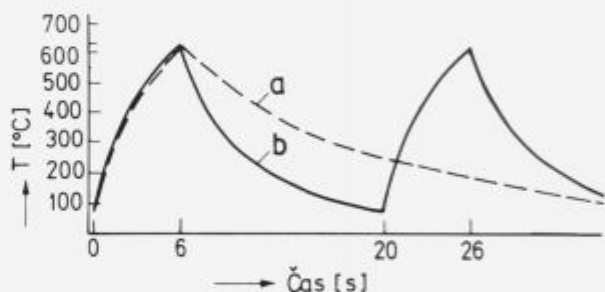
Slika 5. Preizkušavec za ugotavljanje temperaturne utrujenosti jekla.

Figure 5. Sample for thermal fatigue testing.

popuščne obstojnosti jekel ter mehanskih lastnosti na obeh skrajnih temperaturah kroga. Parametre temperaturnega kroga smo določili glede na temperaturni režim na površini valjev za kontinuirno litje trakov iz aluminija v TGA v Kidričevem.

Najvišja temperatura na površini valjev je bila pri litju aluminijevih trakov približno 630°C, najnižja pa 50°C. Valj se je obrnil poprečno v 120 sekundah.

Pri poskusih smo obdržali ekstremni temperaturni krog, čas pa smo skrajšali zato, da bi zmanjšali efekt popuščanja jekla in da bi jih opravili v sprejemljivem času (slika 6).



Slika 6. Temperaturni krog pri litju aluminijevega traku (a) in pri preizkušanju jekla na temperaturno utrujenost (b).

Figure 6. Temperature cycle by aluminium strip casting (a) and by thermal fatigue testing.

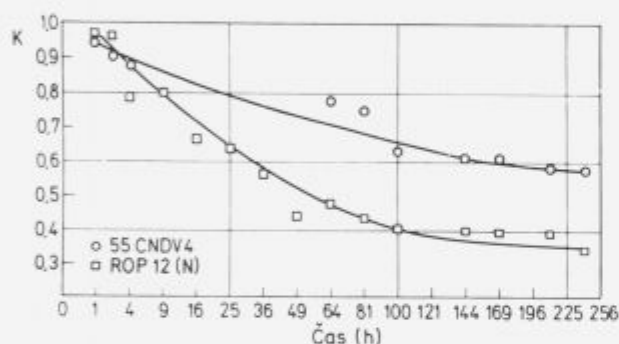
Jekla smo toplotno obdelali (poboljšali) po režimu, ki je bil priporočen v strokovni literaturi in laboratorijsko preverjen. Izkazalo se je, da velikost temperature popuščanja jekla po kaljenju, če seveda ne preseže največje temperature kroga, ne vpliva bistveno na kinetiko sprememb mehanskih lastnosti zaradi popuščanja jekla pri delovnih temperaturah. Zato smo jekla po kaljenju popuščali na temperaturi, ki je bila enaka zgornji temperaturi kroga. To se je pokazalo dobro tudi pri delu valjev.

Za te namene se danes uporabljajo pretežno nizkolegirana in tudi srednjelegirana malo in srednjeogljikna jekla, v katerih se popuščna obstojnost kontrolira z deležem kroma, predvsem pa z deležema molibdena in vanadija. Med jekli za te namene so preizkušali celo maraging jekla.

Za nekatera jekla, ki jih je že ali pa jih v prihodnje namerava za te namene izdelovati Železarna Ravne, so podatki o odpornosti proti popuščanju in o spremembah mehanskih lastnosti med dolgotrajnim popuščanjem na obeh ekstremnih temperaturah kroga na slikah 7 in 8.

Tabela 1.

Jeklo	Kemična sestava (%)				
	C	S	Si	Cr	Ni
A (30CD12)	0.36	0.021	0.30	3.15	0.34
	Mn	Mo	V	P	Al
	10.50	1.04	0.25	0.012	-
B (ROP12)	0.16	0.017	0.30	2.96	0.21
	Mn	Mo	V	P	Al
	0.21	0.21	0.79	0.012	0.02
C (55CNDV4)	0.54	0.025	0.22	1.17	0.70
	Mn	Mo	V	P	Al
	0.43	0.53	0.16	0.012	0.01
D (X33CrMoV33)	0.31	0.020	0.14	2.61	0.10
	Mn	Mo	V	P	Al
	0.25	2.64	0.43	0.016	0.07



Slika 7. Relativni padec trdote jekel B in C po popuščanju na temperaturi 630°C. (K je primerjava s trdoto jekla po popuščanju 1^h na 630°C).

Figure 7. Temper softening of steels B and C (K-relative to tempering 1^h at 630°C).

Začetek utrujenostnih razpok je odvisen od najvišje temperature kroga. Za eno pogosto uporabljenih in kvalitetnih jekel za obnovljive plašče valjev (A) je odvisnost med zgornjo temperaturo kroga in številom krogov do začetka razpoke zelo podobna Wohlerjevi krivulji za trajno dinamično trdnost (slika 9), kar posredno tudi kaže na povezavo med temperaturo, deformacijami in napetostmi v temperaturnem krogu.

Rezultati dobljeni s pomočjo preizkušanca s slike 4 so bili za jeklo A boljši za približno 20% od podatkov, ki smo jih dobili od uporabnikov valjev (KAT, Titograd) o masi odlitih trakov in potrebni globini brušenja. Računsko preverjanje na osnovi Coffin-Mansonove enačbe pa ni bilo mogoče, ker nismo uspeli izmeriti modula elastičnosti pri zgornji temperaturi kroga.

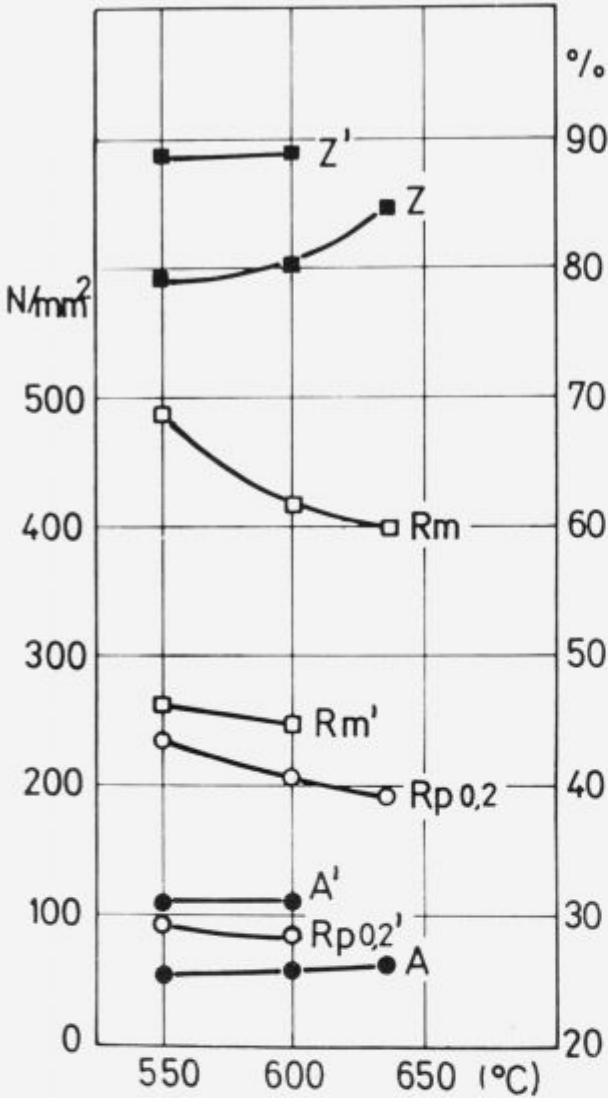
Sklepi

Občutljivost jekel na temperaturno utrujenost lahko preizkušamo na praktičnim primerom zelo prilagojene

načine. O odpornosti proti temperaturni utrujenosti lahko sklepamo tudi iz odpornosti jekla napram popuščanju in iz mehanskih lastnosti pri zgornji in spodnji temperaturi temperaturnega kroga. Napetosti zaradi krčnega naseda, koncentraciji napetosti zaradi mehanske obdelave površine, zaostale napetosti zaradi drugih vzrokov in temperaturni udarci skrajšajo čas do nastanka razpok, lahko pa povzročijo tudi trenutno porušitev plašča.

1 Literatura

- 1 Sandström R., Samuelsson A., Larsson L.E., Co. Lundberg L. in Scand. J. Metallurgy 12 (1983), 99–106
- 2 Nes E., Co. Slevolden S., Aluminium 55 (1979), 319
- 3 Solomon H.D., Met. Trans. 4 (1975), 341
- 4 Malm S., Co. Norström L.A., Met. Sci. 13 (1979), 544
- 5 Nes E., Fartum P., Scand. J. Metallurgy 12, (1983)
- 6 Wells C.H., High Temperature Fatigue, Fatigue and Microstructure, 307–333, (1985)



Slika 8. Mehanske lastnosti jekla B pri temperaturi 630°C po kratkotrajnem popuščanju (1^h) na temperaturah 500, 600 in 630°C in naknadnem dolgotrajnem popuščanju (') na temperaturi 630°C (196^h).

Figure 8. Mechanical properties of steel B at 630°C after 1^h tempering at 500, 600, 630°C and long time tempering (') at 630°C (196^h).



Slika 9. Začetek razpok (število temperaturnih krogov) pri različnih najvišjih temperaturah kroga za jeklo A.

Figure 9. Number of temperature cycles to crack initiation for steel A.

Oplemenitenje površin z navarjanjem in metalizacijo

Refinement of Working Surfaces by Surfacing and Metallization

R. Kejžar, ZRMK Ljubljana

Postopki navarjanja in metalizacije omogočajo, da izdelamo iz posebnih obrabno odpornih jekel in zlitin le tiste obremenjene ploskve in robove, ki se med obratovanjem obrabljajo zaradi mehanskih in toplotnih obremenitev.

Pri oplemenitju jekel z navarjanjem in metalizacijo je izredno pomembno, da je nanos kvalitetno spojen z osnovo. Kvalitetno spajanje dosežemo pri navarjanju s taljenjem osnovnega materiala, pri metalizaciji pa z difuzijo. Pri metalizaciji problema razredčenja metaliziranega sloja ni. Ta problem je posebno izrazit pri navarjanju močno legiranih prevlek na konstrukcijsko jeklo. Zaradi mešanja navara z osnovnim materialom moramo močno legirane prevleke praviloma navarjati na konstrukcijsko jeklo večslojno. Navarjanje pod legiranimi aglomeriranimi praški pa omogoči, da že enoslojno dobimo željeno sestavo navarjenega sloja tudi kadar navarjamo na konstrukcijsko jeklo. Razredčenje navara, ki ga povzroči taljenje osnovnega materiala ter odgorevanje legirnih elementov, moramo nadomestiti z legiranjem navara preko legiranega aglomeriranega praška.

Pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi praški je sestava enoslojnega navara odvisna tako od intenzivnosti taljenja aglomeriranega praška (kovin v prašku) in osnovnega materiala (uvar), kot tudi od hitrosti odtaljevanja varilne žice.

Razmerje med odtaljeno varilno žico in kovinami, ki pridejo v navar iz varilnega praška, določa izkoristek varjenja η_1 in sestavo čistega vara. Sestava enoslojnih navarov pa je razen od izkoristka varjenja η_1 odvisna tudi od taljenja osnovnega materiala, na kar odločilno vplivajo varilni parametri in temperatura predgretja osnovnega materiala. Pogoji za doseganje kvalitetnih in pravilno legiranih navarov je strogo spoštovanje predpisane tehnologije navarjanja, če platiramo konstrukcijska ali nizkolegirana orodna jekla z navarjanjem pod legiranimi aglomeriranimi praški.

Pri metalizaciji in enoslojnem navarjanju posebnih obrabno odpornih jekel maksimalno izkoristimo drage in pogosto uvozne tehnične kovine, saj je celoten nanos praktično enake sestave in kvalitete ter ga zato lahko v celoti izkoristimo, po obrabi ali uničenju pa ponovno obnovimo. Metalizacija je primerna za platiranje manj obremenjenih površin s tanjšimi prevlekami. Navarjeni sloji pa so običajno debelejši ter namenjeni oblaganju bolj obremenjenih površin in robov.

Surfacing and metallization processes permit that only those surfaces and edges which are subject to mechanical and thermal stresses are made of special wear-resistant steels or alloys.

In refining of steels by surfacing and by metallization, it is extremely important that the deposited layer is well joined to the parent metal. In surfacing, quality joining can be achieved by melting of the parent metal, while in metallization, it is achieved by diffusion. In metallization, there is no problem of dilution of the metallized layer. This problem is strongly evident in surfacing of high alloyed layers on a structural steel. Because of mixing of the surfacing with the parent metal, high alloyed claddings should be, as a rule, surfaced on a structural steel in several layers. Surfacing in alloyed agglomerated powders permits to obtain a required composition of the surfaced layer already in the first layer even when surfacing is performed on a structural steel. Surfacing dilution, caused by melting of the parent metal as well as by the loss of alloying elements, should be compensated by alloying of the surfacing with alloyed agglomerated powder.

In surfacing with alloyed agglomerated powders, the composition of a one-layer surfacing depends on the intensity of melting of the agglomerated powder (metals in powder) and of the parent metal (penetration) as well as on the burn-off rate of the welding wire.

The ratio between the melted welding wire and the metals which come into the surfacing from the welding powder determines the welding efficiency η_1 and the composition of the deposited metal. On the other hand, the composition of one-layer surfacings depends on the welding efficiency η_1 as well as on the melting of the parent metal, which is all together strongly influenced by welding parameters and preheating temperature of the parent metal. In case of cladding structural or low-alloy tool steels by surfacing with alloyed agglomerated powders, the prerequisite for achieving correctly alloyed surfacings of good quality is strict implementation of the surfacing technology prescribed.

In metallization and in one-layer surfacing of special wear-resistant steels, expensive and mostly imported technical metals should be exploited to the maximum, as the complete deposition is of practically the same composition and quality and can be as such exploited completely, and after wear or destruction it can be renewed. Metallization is suitable for cladding of surfaces which are less subject to wear by thinner layers. Surfaced layers are usually thicker and suitable for cladding surfaces and edges which are more subject to wear.

1 Uvod

Postopki navarjanja in metalizacije omogočajo, da izdelamo iz posebnih obrabno odpornih jekel in zlitin le tiste obremenjene ploskve in robove, ki se med obratovanjem obrabljajo zaradi mehanskih in toplotnih obremenitev (1-5).

Pri oplemenitvenju jekel z navarjanjem in metalizacijo je izredno pomembno, da je nanos kvalitetno spojen z osnovo. Kvalitetno spajanje dosežemo pri navarjanju s taljenjem osnovnega materiala, pri metalizaciji pa z difuzijo. Pri metalizaciji problema razredčenja metaliziranega sloja ni. Ta problem je posebno izrazit pri navarjanju močno legiranih prevlek na konstrukcijsko jeklo. Zaradi mešanja navara z osnovnim materialom moramo močno legirane prevleke praviloma navarjati na konstrukcijsko jeklo večslojno (glej tabelo 1).

2 Perspektive navarjanja pod legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški

Navarjanje pod legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški omogoča, da že enoslojno dobimo željeno sestavo navarjenega sloja tudi kadar navarjamo na konstrukcijsko jeklo. Razredčenje navara, ki ga povzroči taljenje osnovnega materiala ter odgorevanje legiranih elementov, moramo nadomestiti z legiranjem navara preko legiranega aglomeriranega praška (6).

Pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški pogosto uporabljamo nelegirane varilne žice—navar legiramo preko varilnega praška, ki vsebuje vse legirne elemente za legiranje navara. Legiranih aglomeriranih praškov pa ni priporočljivo izdelovati z dodajanjem težko taljivih kovin v prahu. Tudi večje količine ferovolframa niso priporočljive. Pri navarjanju močno legiranih slojev na konstrukcijsko jeklo bomo dobili kvalitetne in homogene navare brez kovinskih vključkov, če bomo del legiranih elementov (predsem volfram) legirali v navar tudi preko varilne žice (7-9).

Pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi varilnimi praški je sestava enoslojnega navara odvisna tako od intenzivnosti taljenja aglomeriranega praška (kovin v prašku) in osnovnega materiala (uvar), kot tudi od hitrosti odtaljevanja varilne žice (10-13).

Razmerje med odtaljeno varilno žico in kovinami, ki pridejo v navar iz varilnega praška, določa—ob upoštevanju odgorevanja dezoksidantov in legiranih elementov—sestavo čistega vara. Razmerje med navarom (odtaljena žica + kovine iz legiranega aglomeriranega praška) in odtaljeno varilno žico imenujemo izkoristek varjenja η . Ta je močno odvisen od vsebnosti kovin v varilnem prašku in izbire varilnih parametrov (glej tabelo 2).

Iz tabele 2 je lepo razvidno, da so izkoristki varjenja η pri navarjanju pod taljenimi in nelegiranimi aglomeriranimi praški okoli 100%-ni, pri legiranih aglomeriranih praških pa odvisno od vsebnosti kovin v prašku znatno preko 100%-ov.

Pri legiranih aglomeriranih praških je izkoristek varjenja η zelo odvisen tudi od razmerja med napetostjo in jakostjo varilnega toka. Zvišanje varilne napetosti povzroči taljenje večje količine varilnega praška ter s tem tudi intenzivnejše legiranje navara preko praška in zvišanje izkoristka varjenja η .

Sestava enoslojnih navarov je razen od izkoristka varjenja η odvisna tudi od taljenja osnovnega materiala, na kar odločilno vplivajo varilni parametri in temperatura predgrevanja T_P (glej tabelo 3).

Iz tabele 3 je razvidno, da imajo najpomembnejši vpliv na taljenje osnovnega materiala, ki ga opisujemo s “% uvara”; sestava praška in razmerje med varilno napetostjo in jakostjo varilnega toka ter temperatura predgreja osnovnega materiala. Pri varjenju z nelegiranimi aglomeriranimi praški je delež uvara praviloma višji kot pri varjenju z legiranimi aglomeriranimi praški. Zviševanje jakosti varilnega toka “% uvara” povečuje, zviševanje napetosti pa zmanjšuje. Vpliv varilnih parametrov je še posebno izražen pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi praški. Pri njih je “% uvara” skoraj obratno sorazmeren z izkoristkom varjenja η . Neskladja lahko razložimo z upoštevanjem dejstva, da temperatura predgrevanja osnovnega materiala T_P znatno poveča taljenje osnovnega materiala (% uvara) ter da podobno vendar manj izrazito vpliva tudi počasnejše varjenje (v_{varj}). Oboje—temperatura predgreja in počasnejše varjenje—pa povzročita tudi nekoliko intenzivnejše taljenje varilnega praška ter pri uporabi legiranih aglomeriranih praškov malenkostno povečanje izkoristka varjenja η .

Iz tabele 3 je razvidno, da s pravilno izbiro varilne žice in legiranega aglomeriranega praška za navarjanje ter varilnih parametrov glede na temperaturo predgrevanja osnovnega materiala lahko dobimo željeno sestavo in kvaliteto enoslojno navarjene močno legirane prevleke na izbranem konstrukcijskem ali cenemem nizkolegiranem orodnem jeklu. Vidimo pa tudi, kako pomembno je, da se strogo držimo postavljene tehnologije navarjanja—izbranih varilnih parametrov in temperature predgrevanja—ki zagotavlja pravičen izkoristek varjenja η in “% uvara” za doseganje izbrane sestave enoslojnega navara.

Navarjanje z legiranimi žicami daje boljše rezultate—tako glede kvalitete (navari nimajo kovinskih vključkov W, Mo ali FeW) kot tudi glede produktivnosti v_T in porabe energije C_E (glej tabelo 4). Še boljše rezultate pa smo dobili pri navarjanju s trojno elektrodo^{14 in 15}.

3 Tribološko testiranje navarjenih in metaliziranih slojev

Pri metalizaciji in enoslojnem navarjanju posebnih obrabno odpornih jekel maksimalno izkoristimo drage in pogosto uvožene tehnične kovine, saj je celoten nanos praktično enake sestave in kvalitete ter ga zato lahko v celoti izkoristimo, po obrabi ali uničenju pa ponovno obnovimo.

Uporabnost izbranih metaliziranih in navarjenih prevlek smo tribološko testirali. Kemične sestave so podane v tabeli 5, rezultati tribološkega testiranja pa v tabeli 6.

Obremenitve 2000 N metalizirani sloji ne prenesejo—metalizirani sloj se prične luščiti. Iz tabele 6 je razvidna znatno višja obrabna odpornost metaliziranih in navarjenih slojev v primerjavi z nenavarjenim vzorcem (kolo žerjava). Presenetljiva je tudi majhna obraba tirnice, ki je v kontaktu z navarjenim vzorcem (16). Razložimo jo lahko z nizkim koeficientom trenja, ki se med obratovanjem zelo počasi spreminja (glej sliko 1).

4 Zaključek

Pri metalizaciji in enoslojnem navarjanju močno legiranih prevlek na konstrukcijska in cenena malolegirana orodna jekla je celoten nanos praktično povsem enake sestave in kvalitete ter ga zato lahko v celoti izkoristimo.

Enoslojno navarjanje močno legiranih jekel na nelegirano ali malo legirano osnovo omogočajo legirani aglomerirani varilni praški. Razredčenje navara, ki ga povzroči

Tabela 1. Potrebno število navarjenih slojev pri navarjanju na konstrukcijsko jeklo (pogoj: $\%Me_n \geq 0.95\%Me_{zv}$; legiranje navara samo preko legirane varilne žice).

Postopek navarjanja	TIG	R. obl.	MIG	EPP
% uvara (K)	10–30(0.2)	20–40(0.3)	30–50(0.4)	50–70(0.6)
Potrebno število slojev $n = \frac{\log 0.05}{\log K} *$	1.86(2)	2.49(3)	3.27(4)	5.86(6)

* Razredčenje navara z osnovnim materialom računamo po naslednjih enačbah:

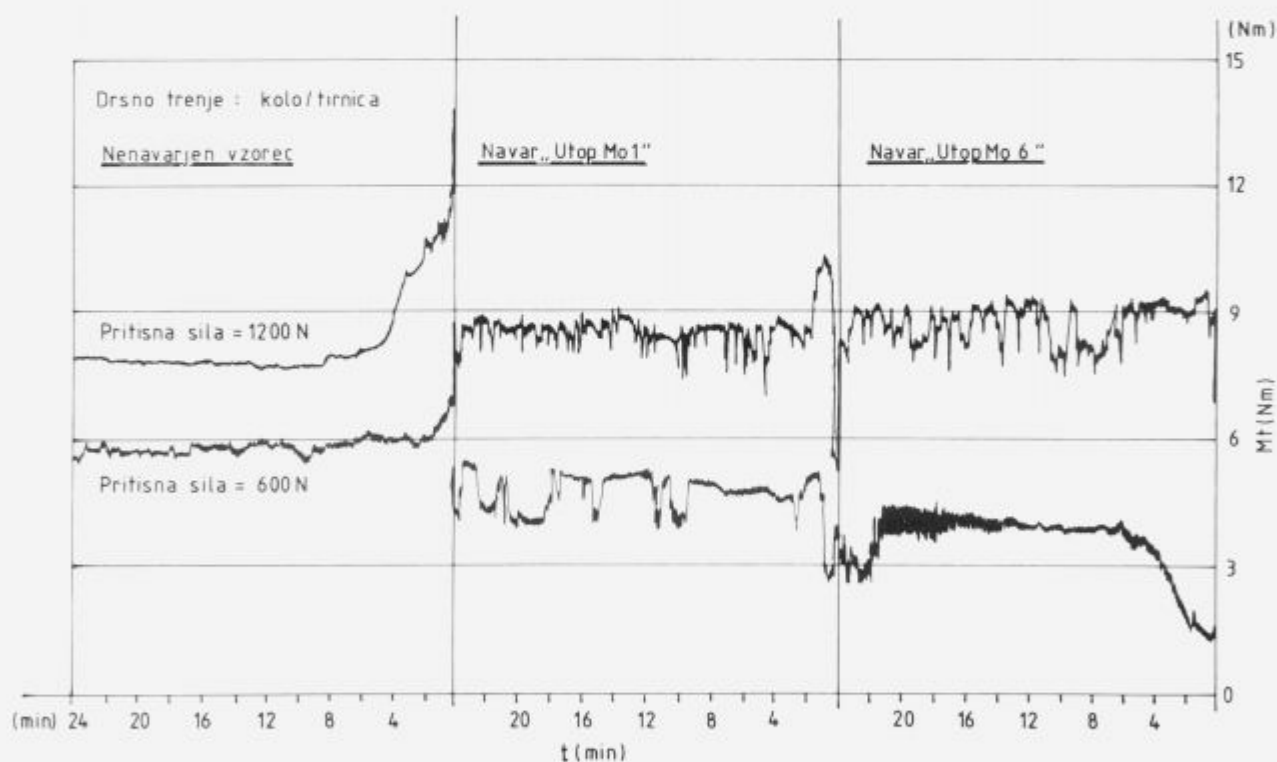
- sestavo navara

$$\%Me_n = \%Me_{zv} - K^n(\%Me_{zv} - \%Me_{OM})$$

- potrebno število navarjenih slojev pri pogoj: $\%Me_n \geq 0.95\%Me_{zv}$ (kemijska sestava zgornjega navarjenega sloja odstopa od sestave čistega vara oz. sestave legirane varilne žice največ 5%)

$$n = \frac{\log(0.05 \cdot \%Me_{zv}) - \log(\%Me_{zv} - \%Me_{OM})}{\log K}$$

$$n = \frac{\log 0.05}{\log K} \quad (\text{pri navarjanju na konstrukcijsko jeklo})$$



Slika 1. Spreminjanje momenta trenja med obratovanjem pri obremenitvah 600 in 1200 N.

Figure 1. Changing of frictional moment during operation at loads of 600 and 1200 N.

taljenje osnove ter odgorevanje legirnih elementov, nadomestimo z legiranjem navara preko legiranega aglomeriranega praška. Legiranje navara in taljenje osnovnega materiala pa je pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi praški zelo odvisno od varilnih parametrov in temperature predgretja osnove. Pogoj za doseganje kvalitetnih in pravilno legi-

ranih navarov je strogo spoštovanje predpisane tehnologije navarjanja pod legiranimi aglomeriranimi praški.

Metalizacija je primerna za platiranje manj obremenjenih površin s tanjšimi prevlekami. Navarjeni sloji pa so običajno debelejši ter namenjeni oblaganju bolj obremenjenih površin in robov.

Tabela 2. Vpliv sestave varilnega praška, varilne žice in varilnih parametrov na izkoristek varjenja η , produktivnost v_T ter porabo energije C_E in varilnega praška C_p .

Varilna žica / Varilni prašek	I (A)	U (V)	v_{zice} (cm/s)	η (%)	v_T (g/s)	C_E (Wh/g)	C_p (g/g var)	G_{z1} (g/g var)
EPP2. ϕ 3/EP 35 (nelegirana žica/ taljeni prašek)	400	35	4.2	98	2.12	1.84	1.43	0.72
	650	35	6.1	98	3.35	1.89	1.27	0.69
	750	45	6.2	98	3.37	2.78	1.62	1.22
EPP2. ϕ 3/100 SM (nelegirana žica/ nelegirani agl.pr.)	450	35	3.4	98	1.59	2.76	2.30	1.45
	570	34	4.8	101	2.40	2.24	1.36	0.80
	650	42	4.8	101	2.52	3.01	2.07	1.33
EPP2. ϕ 3/100 SM (legirana žica/ nelegirani agl.pr.)	470	35	3.5	100	2.21	2.06	1.47	1.04
	650	35	6.1	103	3.41	1.86	0.87	0.54
	660	46	4.6	97	2.81	3.00	2.27	1.57
EPP2. ϕ 3/U Mo1 (nelegirana žica/ legirani agl.pr.)	420	35	3.0	118	2.00	2.04	2.50	1.26
	660	35	5.6	110	3.33	1.93	0.90	0.41
	660	46	4.8	142	3.94	2.14	2.00	0.94
EPP2. ϕ 3/BM 2 (nelegirana žica/ legirani agl.pr.)	460	35	3.4	189	3.42	1.31	1.99	0.90
	620	33	4.9	120	3.33	1.71	1.12	0.55
	680	42	5.0	158	4.33	1.83	2.02	0.98
BRM2. ϕ 3/BM 2 (legirana žica/ legirani agl.pr.)	470	35	3.4	166	3.58	1.35	1.91	0.82
	680	35	6.1	121	4.55	1.45	0.77	0.38
	680	45	4.9	151	5.22	1.63	1.75	0.89

EPP 2 nelegirana žica (0,1% C; 0,1% Si; 1,0% Mn; osnova Fe)

BRM 2 legirana žica (0,9% C; 4,0% Cr; 5,0% Mo; 6,5% W; 1,9% V; osnova Fe)

EP 35 taljeni varilni prašek

100 SM nelegirani aglomerirani varilni prašek

UMo1 legirani aglomerirani prašek za navarjanje

BM2 močno legirani aglomerirani prašek za navarjanje

5 Literatura

- E. Pertender, E. Noninger (Prevod L. Knez): "Borba proti obrabi z varjenjem", Varilna tehnika, Ljubljana, 23 (1974) 3/3, 67/71.
- "Weld Surfacing and Hardfacing" The Welding Institute, Abington, 1980.
- R. Kejžar: "Održevanje navarivanjem", Održevanje mašina i opreme—OMO 9 (1980) 9, 499/503: "Building-up by Welding Maintenance", Proceedings of 5th European Maintenance Congress, Opatija, 1980, 345/367.
- R. Kejžar: "Razvoj varilnih postopkov obnavljanja in oplemenitenja", Strojniški vestnik—Tribologija, Ljubljana, 31 (1985) 7/8, 179/184.
- R. Kejžar: "Platiranje strojnih elementov z navarjanjem za zaščito proti obrabi", Strojniški vestnik—Tribologija, Ljubljana, 34 (1988) 7/9, 139/142.
- R. Kejžar: "Perspektive aglomeriranih praškov", XXXVIII. Posvet o metalurgiji in kovinskih gradivih, Portorož/Ljubljana 1987, 87/98.
- R. Kejžar: "New Prospectives of Cladding by Submerged Arc Building-up", Proceedings of International Conference on Welding Technology in Developing Countries—Present Status and Future Needs, Roorkee, 1988.
- R. Kejžar: "Applicability of Building-up Processes to Manufacture and Restoration of Tools", Proceedings of the International Conference on the Joining of Materials, JOM-4, Helsingor, 1989, 26/36.
- R. Kejžar: "Hardfacing by Submerged Arc Welding", Proceedings of the 2nd International Conference on Tooling, "Neue Werkstoffe und Verfahren für Werkzeuge", Bochum, 1989, 301/314.
- R. Kejžar: "Quality of Surface Coating by Submerged Arc Welding", International Conference on Surface Engineering: Current Trends and Future Prospects, Toronto, 1990.
- R. Kejžar: "Produktivno navarjanje orodij", Strojniški vestnik, Tribologija, Ljubljana 36 (1991) 10/12, 217/220.
- R. Kejžar: "Refinement of Working Surfaces by Submerged Arc Hardfacing", Proceeding of the International Conference on the Joining of Materials, JOM 5, Helsingor, 1991, 117/126.
- R. Kejžar: "Legirani aglomerirani praški za posebna navarjanja", Rudarsko-metalurški zbornik, Ljubljana, 38 (1991), 2, 275/290.
- J. Tušek: "Študij procesov pri varjenju in navarjanju pod praškom z dvojno in trojno elektrodo", Magisterij na FS Ljubljana 1987.
- V. Kralj, J. Tušek: "Some Findings and Characteristics about the Submerged Arc Welding with Parallel Wires", IIV Doc. 212-695-88.
- A. Vesel, R. Kejžar, L. Kosec, J. Vižintin: "Kvaliteta navarjenih tekalnih koles žarjavov", Poročilo ZRMK za URP C2-1528-227-90, "Konstruiranje delovnih strojev in motorjev", Ljubljana 1990, 1/26.

Tabela 3. Vpliv varilnih parametrov in temperature predgrevanja (T_P) na taljenje osnovnega materiala (% uvara) in sestavo enoslojnih navarov pri navarjanju pod nelegiranimi in legiranimi aglomeriranimi praški.

Varilna / Varilni žica / prašek	I (A)	U (V)	T_P (°C)	v_{varj} (m/h)	η (%)	Uvar (%)	C (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	W (%)
EPP2. ϕ 3/100 SM (nelegirana žica/ nelegirani agl.pr.)	650	35	400	25	97	81	0.10	0.45	0.22	-	-
	620	33	20	20	96	68	0.09	0.41	0.20	-	-
	570	34	150	25	101	58	0.09	0.43	0.20	-	-
	450	35	20	25	98	56	0.10	0.43	0.19	-	-
BRM2. ϕ 3/100 SM (legirana žica/ nelegirani agl.pr.)	640	35	400	25	97	68	0.31	1.43	1.60	0.32	1.90
	630	34	150	20	101	64	0.33	1.60	1.80	0.41	2.21
	650	35	150	25	103	56	0.34	1.66	1.85	0.44	2.28
	470	35	20	25	100	50	0.34	1.67	1.87	0.44	2.28
EPP2. ϕ 3/BM 2 (nelegirana žica/ legirani agl.pr.)	640	34	400	25	136	63	0.36	1.72	1.84	0.59	1.93
	610	33	20	20	139	60	0.55	2.82	3.12	1.19	3.45
	620	33	150	25	120	56	0.32	1.76	1.82	0.75	2.09
	460	35	20	25	189	47	0.88	4.61	5.44	2.27	6.04
	460	38	400	30	239	43	1.45	7.66	5.95	2.73	9.21
BRM2. ϕ 3/BM 2 (legirana žica/ legirani agl.pr.)	640	35	400	25	128	67	0.56	2.68	3.11	1.05	3.66
	680	35	150	25	120	66	0.52	2.64	3.15	1.02	3.80
	470	35	20	25	166	41	1.28	7.03	7.03	2.84	8.10
	460	38	400	30	237	45	1.33	6.95	6.17	2.58	8.32

Tabela 4. Varilnotehnični podatki in kemične sestave enoslojnih prevlek pri platinanju konstrukcijskega jekla ($T_P = 400^\circ\text{C}$) pod legiranim aglomeriranim praškom "BM2".

Varilna / Varilni žica / prašek	I (A)	U (V)	v_T (g/s)	C_E (Wh/g)	η (%)	Uvar (%)	C (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	W (%)
EPP2, ϕ 3/BM 2	460	38	3.31	1.46	239	43	1.45	7.66	5.95	2.73	9.21
BRM2, ϕ 3/BM 2	460	38	3.57	1.39	237	45	1.33	6.95	6.17	2.58	8.32
EPP2, ϕ 2/BM 2	270/žico*	39	6.60	1.33	220	31	1.61	8.58	7.41	3.06	9.77

*navarjanje s trojno elektrodo—trema žicami EPP2, ϕ 2 mm**Tabela 5.** Kemična sestava izbranih metaliziranih slojev in enoslojno navarjenih prevlek.

Dodajni material (prevleka)	C (%)	Si (%)	Cr (%)	V (%)	Mo (%)	W (%)
Metalizirani sloji:						
S 2	0.09	-	13.5	-	-	-
PŽ-70	0.16	-	0.2	-	-	-
Navari:						
U2R (Utop Mo1)	0.52	0.57	7.0	0.8	1.7	-
UMo 6R (Utop Mo6)	0.62	0.81	6.7	2.0	1.7	1.2

Tabela 6. Rezultati tribološkega testiranja obrabe po 24 minutnem poizkusu (200 obr./min.)

Prevleka	Obraba v 10^{-4} g (pri naslednjih obremenitvah)					
	Kotaljenje			Drsenje		
	600 N	1000 N	1200 N	600 N	1000 N	1200 N
Metalizirani sloji:						
S 2	-	1609	2165	-	972	-
PŽ - 70	-	1584	2153	-	802	-
Navari:						
Utop Mo 1 (tirmica)	30 1268	118 2454	135 2541	95 98	203 218	218 276
Utop Mo 6 (tirmica)	25 179	40 681	121 842	90 83	122 219	241 302
Nenavarjen vzorec:						
Kolo žerjava (tirmica)	2673 327	3881 1375	- -	3320 685	5139 1442	6082 2189

Konceptualna rešitev procesnega vodenja ogrevanja vložka v potisni peči

Conceptual Solution of Process Control of Slabs Reheating in the Pusher Furnace

T. Kolenko, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*
in

B. Glogovac, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

D. Novak, D. Žagar, *PROMIKRA, Ljubljana*
in

B. Omejc, *Železarna Jesenice, Jesenice*

Raziskava obravnava problem nadzora temperature plošč in porabe plina v potisni peči ter koncept tehnične rešitve procesnega vodenja. Razvili smo model ogrevanja plošč in model za analizo toplotne bilance. Oba modela sta med seboj povezana z izračunom akumulacije toplote v vložku. Glede na to je prikazan izkoristek kemijske toplote plina ob vsakem pomiku plošč, kar omogoča optimizacijo vodenja peči.

The research deals with the computer control of slab temperatures and fuel consumption in the pusher furnace as well as with the concept of technical solution of the process control. The mathematical model of slab reheating and the model of heat balance analysis is developed. Both models are interconnected by the calculation of heat accumulation in slabs. The efficiency of utilisation of heat energy of fuel is shown for each push time interval which enables an optimization of process control.

1 Uvod

Kot cilj procesnega vodenja ogrevanja vložka v industrijskih pečeh navajajo literaturni viri predvsem doseganje željene temperature in enakomernost njene porazdelitve v vložku ob minimalni porabi goriva¹. Vendar dajejo nekatera dela prednost kvaliteti ogrevanja², druga se posvečajo bolj učinkoviti uporabi energije³.

V Železarni Jesenice je potrebno rešiti za ogrevanje vložka v potisni peči nadzor temperature vložka in porabe toplote ter postaviti koncept tehnične rešitve procesnega vodenja. Zato je potrebno skrbno definirati posamezne faze procesa, začetna stanja v sistemu in druge robne pogoje ter upoštevati obstoječo merilno regulacijsko opremo peči. Reševanje tega kompleksnega problema obsega postavitev modela ogrevanja plošč in modela analize toplotne bilance s pomočjo istočasnih meritvenih veličin posnetih na peči s sistemom za zajemanje meritvenih signalov. Drugi model je odvisen od prvega preko izračuna akumulirane toplote v vsaki plošči v odvisnosti od časa oziroma položaja v peči. Rezultat te povezave je časovna odvisnost izkoristka kemijske toplote goriva pri potovanju posamezne plošče skozi peč. Na osnovi izčrpnega računalniškega prikaza parametrov pravilnega ogrevanja je možno z nastavljanjem temperaturnega profila peči optimirati ogrevanje glede na neoporečno ogretje in minimalno porabo energije.

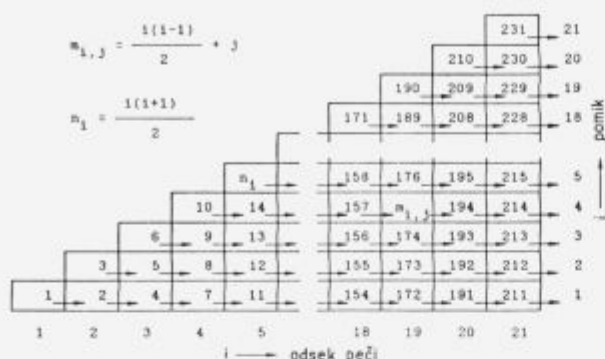
2 Model ogrevanja plošč

Model je zasnovan tako, da je upoštevana vsaka plošča posebej v zanj specifičnih pogojih ogrevanja, ki navadno nastopijo zaradi neenakomernih časovnih intervalov potiskanja. Model upošteva prevajanje toplote v ploščah v eni dimenziji, izmenjavo toplote med dimnimi plini, steno peči in površjem vložka ter prevajanje toplote v steni peči. Rešen je tudi problem urejanja velikega števila podatkov, ki se shranjujejo za vse plošče, ki so trenutno v peči, v trikotne matrike po shemi v sliki 1. Ko plošča peč zapusti, se vsi podatki izpišejo na datoteko ali s tiskalnikom na papir, s čimer je ohranjena zgodovina ogrevanja za vsako ploščo. Iz trikotnih matrik je možno izpisati tudi podatke o trenutnem stanju v peči. Podatki, ki jih zasledujemo so:

- povprečna temperatura plošče
- največja temperaturna diferenca v plošči
- čas zadrževanja plošče na položajih v peči med dvema potiskanjem
- temperaturni profil sten peči
- temperaturna porazdelitev v plošči

Na abscisi trikotne matrike v sliki 1 so navidezni odseki peči, ki jih je toliko kot je plošč v peči. Na ordinato nanesemo pomike, ki jih štejemo od trenutka, ko se je plošča pomaknila s prvega odseka v drugega pa do izstopa plošče iz peči. V diagonalne elemente matrike shranjujemo trenutne vrednosti veličin, v preostalih elementih pa je zapisana zgodovina ogrevanja vsake plošče. Elemente matrike

oštevilčimo od leve proti desni in od spodaj navzgor. Indeks i teče od 1 do števila navideznih odsekov (21) in j od 1 do števila pomikov, ki jim je bila plošča podvržena



Slika 1. Shema shranjevanja podatkov.

Figure 1. Scheme of data storing.

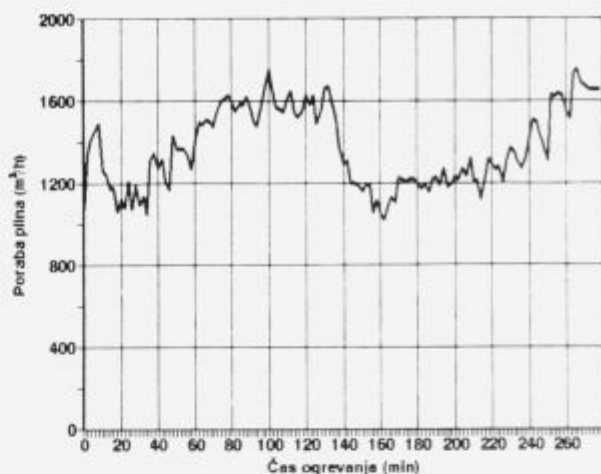
v peči (21). Diagonalni elementi dobijo indeks n , ostali elementi pa m . Ob vsakem pomiku plošč premestimo vrednosti iz stolpca matrike na levi v stolpec na desni strani, kar je v skici nakazano s puščicami. Trenutne vrednosti veličin zapisujemo v diagonalne elemente matrike. Primer zapisa zgodovine plošč in trenutnih stanj v peči ob pomiku prikazujeta tabela 1 in tabela 2.

3 Model toplotne bilance v povezavi z modelom ogrevanja

Model toplotne bilance temelji na meritvenih podatkih, ki jih zajemamo z merilnih pretvornikov na peči. Bistvene so meritve porabe plina in zraka v predgrewni in ogrevni coni v zgornjem in spodnjem delu peči ter v levi in desni polovici izenačevalne cone. Poleg tega je potrebno meriti za popolno analizo toplotne bilance še temperaturo dimnih plinov, temperaturo sten peči in hladilne vode ter časovne intervale potiskanja. Toplotno bilanco prikažemo ob vsakem potiskanju plošč za minuli časovni interval od predhodnega potiskanja. Iz temperaturnih podatkov, ki jih izračuna model ogrevanja, izračunamo akumulacijo toplote v vseh ploščah, ki so v peči. Iz izmerjene porabe plina za obdobje prehoda izbrane plošče skozi peč, ki je prikazana z diagramom v sliki 2, je izračunana kemijska toplota porabljenega plina ob vsakokratnem pomiku plošče skozi peč in prikazana s stolpičnimi diagrami v sliki 3. Z rezultati modela ogrevanja je izračunana časovnim intervalom ustrezna akumulacija toplote v vseh ploščah in prav tako prikazana v sliki 3. To je koristna toplota. Izkoristek kemijske toplote je prikazan ob vsakem pomiku nad stolpičnim diagramom.

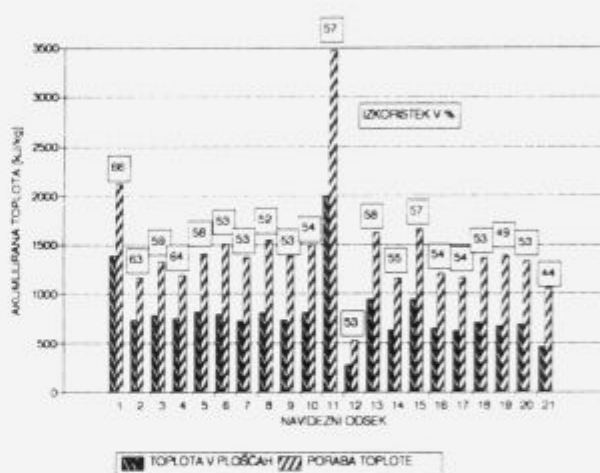
4 Določitev začetne temperature plošč pri toplem zalaganju

V zvezi s procesnim vodenjem je bilo potrebno rešiti tudi problem določanja začetne temperature porazdelitve v ploščah, ki vsebujejo določeno entalpijo kot posledico predhonedega procesa. Začetne temperature porazdelitve v peči pri zalaganju v vročem stanju direktno z meritvami ni mogoče določiti v pogojih normalnega obratovanja. Tudi bi to bilo nesmotno, ker začetno temperaturno stanje ni enolično, ampak se spreminja odvisno od obratovalnih pogojev. Zato smo osnovali določitev začetnega temperaturnega stanja v vročih založenih ploščah, ulitih na napravi



Slika 2. Celotna poraba plina.

Figure 2. Total consumption of fuel gas.



Slika 3. Izkoristek kemijske toplote plina.

Figure 3. Useful heat/total heat input in percents.

za kontinuirno ulivanje, na poznavanju osnovnih zakonitosti procesa kontinuirnega ulivanja plošč. Po svoji naravi je kontinuirno ulivanje jekla predvsem proces odvajanja toplote. Ta poteka v treh glavnih conah odvajanja toplote, ki so: kokila, prhe in podporni valji ter cona sevanja na okolico. Matematična formulacija bazira na osnovni enačbi prevajanja toplote v nestacionarnem temperaturnem polju, obratovalnih podatkih o hladilni vodi, empiričnih podatkih, ki opisujejo zapletene procese odvajanja toplote na površju žile v hladilnih conah in zakonu o sevanju trdnih teles. S spremembo robnih pogojev v matematičnem modelu smo določili tudi potek ohlajanja plošč pod prenosnim pokrovom do transporta plošč v peč. Za ilustracijo dobljenih rezultatov matematičnega modeliranja sta v sliki 4 prikazana diagrama ohlajanja sredine in površja plošče v napravi za kontinuirno ulivanje in pod prenosnim pokrovom.

5 Koncept tehnične rešitve

Za uvedbo računalniškega vodenja ogrevanja plošč v potisni peči v Železarni Jesenice so v podjetju "PROMIKRA" zastavili naslednji koncept tehnične rešitve. Sedaj vodijo

Tabela 1. Zapis podatkov zgodovine ogrevanja plošče.

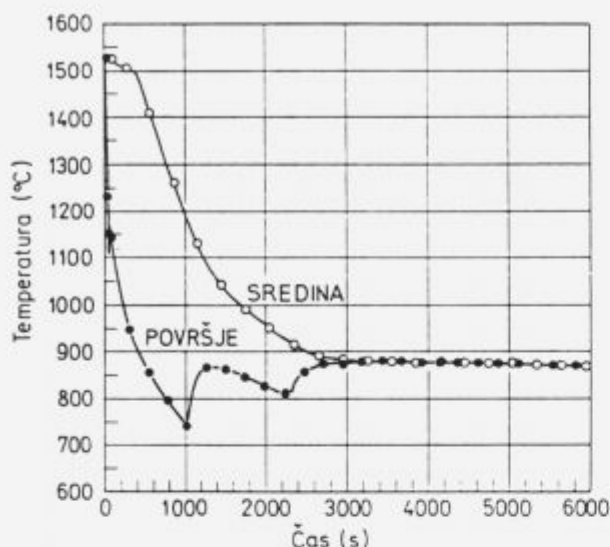
24. interval oz. slab;

odsek	časovni interval		\bar{S} °C	ΔS K	λ W/mK	c_p J/kgK	S_p °C	temperaturni profil v plošči							
	min	s						°C							
1	11	0	89	245	15.0	484	850	55	40	37	48	84	157	282	
2	8	30	137	287	15.7	508	850	77	65	70	95	147	232	352	
3	8	30	182	303	16.4	528	850	108	99	109	143	201	288	402	
4	10	0	232	304	17.0	545	850	151	144	158	195	256	340	447	
5	9	10	276	292	17.7	554	850	196	189	204	241	300	381	481	
6	11	50	339	249	18.5	563	850	295	270	273	302	355	428	519	
7	10	10	487	405	20.5	577	1150	503	416	382	402	474	603	787	
8	11	0	634	329	22.2	599	1150	687	589	544	553	616	725	873	
9	8	10	749	248	24.0	615	1150	870	745	678	669	712	798	916	
10	9	40	864	201	25.2	639	1150	998	887	819	797	819	880	971	
11	8	0	971	208	26.4	674	1280	1105	994	922	897	920	990	1103	
12	10	50	1071	145	27.8	716	1280	1163	1086	1036	1018	1035	1086	1162	
13	8	10	1123	108	28.7	740	1280	1192	1135	1097	1084	1097	1135	1192	
14	8	0	1169	106	29.2	762	1320	1214	1171	1143	1135	1149	1185	1241	
15	9	0	1205	83	29.5	781	1320	1233	1203	1184	1180	1193	1222	1263	
16	12	0	1238	59	29.8	793	1320	1252	1233	1223	1222	1232	1253	1281	
17	10	40	1243	31	29.9	795	1280	1234	1234	1235	1239	1245	1254	1265	
18	8	0	1247	31	29.9	796	1280	1236	1237	1239	1244	1250	1258	1267	
19	8	0	1250	29	29.9	797	1280	1240	1241	1243	1247	1253	1260	1269	
20	8	40	1253	26	30.0	798	1280	1243	1244	1247	1251	1256	1262	1270	
21	10	0	1256	24	30.0	799	1280	1247	1248	1250	1254	1259	1264	1271	

Tabela 2. Zapis trenutnih podatkov o ploščah v peči ob pomiku.

24. interval oz. slab;

odsek	trajanje ogrevanja		\bar{S} °C	ΔS K	λ W/mK	c_p J/kgK	S_p °C	temperaturni profil v ploščah							
	min	s						°C							
1	10	0	83	237	15.0	481	850	53	38	34	43	76	146	270	
2	18	40	133	286	15.7	506	850	75	63	67	91	142	226	349	
3	26	40	177	304	16.3	525	850	104	94	104	136	194	281	398	
4	34	40	215	304	16.8	541	850	136	128	141	177	237	322	432	
5	45	20	265	292	17.5	552	850	186	179	193	230	289	370	471	
6	57	20	330	254	18.4	562	850	285	259	263	293	347	421	514	
7	66	20	473	420	20.3	576	1150	490	399	364	384	459	592	784	
8	74	20	594	356	21.7	593	1150	653	545	496	506	574	692	852	
9	82	30	720	266	23.7	610	1150	855	720	645	632	677	769	898	
10	93	20	835	219	24.9	632	1150	980	860	786	761	786	852	953	
11	101	20	967	214	26.3	673	1280	1104	989	915	890	915	988	1103	
12	111	0	1060	153	27.6	711	1280	1157	1076	1023	1005	1023	1076	1157	
13	119	10	1120	111	28.7	738	1280	1190	1132	1093	1079	1093	1131	1190	
14	130	10	1172	105	29.2	764	1320	1216	1173	1146	1139	1153	1190	1244	
15	140	20	1208	80	29.5	782	1320	1235	1206	1188	1184	1197	1225	1265	
16	152	10	1237	60	29.8	793	1320	1251	1232	1222	1221	1231	1252	1281	
17	161	20	1239	34	29.8	794	1280	1229	1230	1231	1234	1241	1251	1263	
18	171	20	1245	32	29.9	796	1280	1234	1235	1237	1242	1248	1256	1266	
19	179	50	1249	29	29.9	797	1280	1239	1240	1242	1247	1252	1260	1268	
20	188	20	1255	25	30.0	799	1280	1246	1247	1249	1253	1258	1264	1271	
21	199	20	1256	24	30.0	799	1280	1247	1248	1250	1254	1259	1264	1271	



Slika 4. Ohlajanje plošč.

Figure 4. Cooling of slabs.

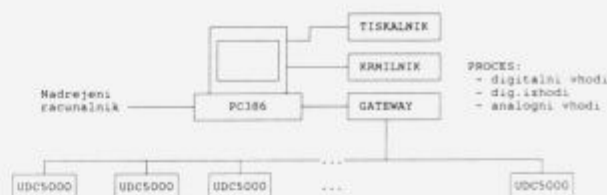
ogrevanje regulatorji Honeywell UDC 5000. Ti regulirajo delovanje plinskih gorilnikov v skladu z željeno vrednostjo in trenutno merjeno vrednostjo temperatur v peči. Željene vrednosti posameznih temperatur se nastavljajo ročno neposredno na regulatorjih. Nastavitve so odvisne od vrste jekla in trenutnega stanja na vseh transportnih linijah. Z uvedbo računalniškega nadzora potisne peči bo mogoče:

- spreminjati trenutne in nastavljene vrednosti posameznih veličin na grafičnem zaslonu in nadzirati tolerančne meje,
- arhivirati vse dogodke za kasnejše analize,
- kreirati željene temperaturne poteke za posamezne vrste jekel
- programsko nastavljati željene vrednosti na regulatorjih v odvisnosti od vrste jekla,
- optimalno voditi ogrevanje s pomočjo modela na osnovi prenosa toplote in bilance toplotnih tokov.

Uvedba nadzornega računalnika omogoča boljši pregled nad dogajanjem v peči, arhiviranje vseh podatkov, odpravo morebitnih napak operaterja in integriranje potisne peči v računalniški nadzor celotne valjarne in železarne.

5.1 Konfiguracija sistema

Za nadzor ogrevanja v potisni peči je predviden računalnik tipa PC/AT 386 v industrijski izvedbi. Na nadzorni računalnik je priključen preko serijskega kanala industrijski krmilnik npr. SIMATIC 115U, na katerega so priključeni vsi senzori, ki niso že priključeni na regulatorje. Krmilnik je opremljen z moduli za priključitev 24 analognih vhodov tipa 4...20 mA in 32 digitalnih vhodnih ter 32 digitalnih izhodnih signalov 24 VDC. Bločna shema povezav nadzornega računalnika je prikazana na sliki 5. Obstoječi regulatorji bodo z dodatkom komunikacijskih vmesnikov priključeni na napravo GATEWAY 500, ta pa na serijski port nadzornega računalnika. Ohrani se obstoječi način regulacije,



Slika 5. Koncept tehnične rešitve.

Figure 5. Concept of technical solution.

ki deluje tudi v primeru izpada računalnika. Računalnik direktno ne izvaja regulacije, temveč samo pošlje vsem regulatorjem željene vrednosti v skladu z določeno vrsto jekla, vstopno temperaturo plošč in zastoji na transportnih linijah. Matrični tiskalnik formata A4, ki je priključen na paralelni port računalnika služi za protokoliranje. Predvidena je tudi serijska povezava na nadrejeni računalnik. Na nadzornem računalniku teče programski paket FIX DMACS za spremljanje in nadzor procesa. Osnovna značilnost paketa je, da je odprt in omogoča istočasno delovanje dodatnih programov, ki rešujejo specifične probleme nadzora ogrevanja kot npr. nadzor temperature plošč in porabe toplote.

6 Sklep

Konceptualno je rešen problem nadzora ogrevanja in porabe energije v potisni peči ter postavljen koncept tehnične rešitve. Zato je bilo potrebno postaviti več algoritmov delnih procesov prenosa toplote v peči in urejanja podatkov. Za primer zalaganja plošč v vročem stanju je rešen problem določitve začetne temperature plošč.

7 Seznam simbolov

c_p	specifična toplota
λ	toplotna prevodnost
ϑ	povprečna temperatura plošč
$\Delta\vartheta$	največja temperaturna diferenca v plošči
ϑ_p	temperatura peči

8 Literatura

- ¹ Hollander, F. in R.L. Huisman. Computer Controlled Reheating Furnaces Optimize Hot Strip Mill Performance. Iron and Steel Engineer, sept. 1972, 43-56
- ² Koinis, F.J. in R.W. Meyer. Improved Thermal Efficiency in Reheat Furnaces through Heat Transfer Analysis and Correlation. Iron and Steel Engineer, Feb. 1982, 43-46
- ³ Kuck A., R. Klima in D. Sucker. Ein Programmsystem zur Prozesssteuerung von Durchlauf-Warmofen, Stahl u. Eisen, 102, 18, 1982, 867-872

Tehnologija valjanja radialno orebrenih cevi za prenos toplote

Rolling Technology of Radially Finned Tubes for Heat Exchangers

P. Leš, F. Dover, Tehniška fakulteta Maribor, Oddelek za strojništvo, Maribor

Orebrene cevi uporabljajo za izdelavo izmenjevalcev toplote na različnih industrijskih področjih za hlajenje plinov, komprimiranega zraka, olja oz. vode v motorjih, hlajenje turbin in drugih energetskih naprav. V članku so prikazani različni načini izdelave orebrenih cevi, teorija izračunov sil s pomočjo ravnovesnih diferencialnih enačb in analitični pristop za reševanje diferencialnih enačb modela trenja na limitni plasti. Na koncu še je dodana osnovna konstrukcija orodja in stroja.

Fin tubes are used for heat exchangers in different industry areas, for the cooling of gases, compressed air, oil and water in engines, turbines and other power systems. The aim of this paper is to demonstrate the principle and application of finned tubing production and theoretical calculations of forces by differential equations. At the end the fundamental design of the metal forming tool and machine is given.

1 Uvod

Na pobudo Mariborske livarne Maribor in njene potrebe, smo se na našem inštitutu za tehnologijo in preoblikovanje gradiv odločili, da bomo izdelali projekt tehnološke izdelave orebrenih cevi. Postopek valjanja orebrenih cevi, za katerega smo se odločili, pri nas še ni v uporabi, pa tudi v zahodnem svetu ga uporablja le nekaj specialnih podjetij. Pri izdelavi tega projekta izhajamo iz končnega izdelka, t.j. orebrene cevi, katere vzorec smo dobili od naročnika.

2 Različni postopki izdelave orebritve

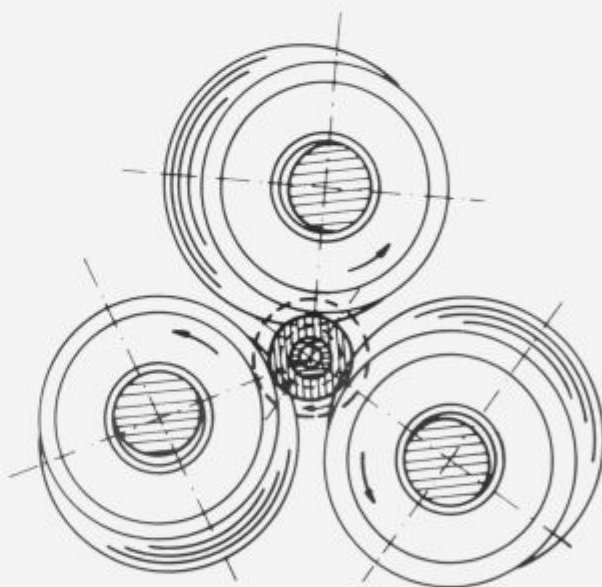
Orebrene cevi izdelujejo z namenom povečanja hladilne površine, da bi povečali izkoristek naprav za hlajenje z zrakom. Obstajajo različne tehnologije za izdelavo cevi za izmenjavo toplote, kot na primer:

- natikanje pločevinastih reber krožne ali pravokotne oblike na gladko cev
- izdelovanje krožnih reber z valjanjem (1)
- laminiranje debelostenskih cevi v obliki navojnice

Glede na različne tehnologije so tudi bistvene karakteristike različne kot npr. toplotna prevodnost in cena izdelave. Najboljše karakteristike imajo orebrene cevi v obliki navojnih reber, saj so rebra izdelana iz skupnega osnovnega materiala debelostenske gladke cevi. Tehnološka izdelava je zapletena, omogoča pa nam velikoserijsko proizvodnjo, ki daje ugodne ekonomske rezultate.

Glede na različne možnosti valjanja, smo se odločili za trivaljni sistem (slika 1), čeprav bi bilo možno uporabiti tudi več-valjne sisteme, ker nam trivaljni sistem nudi določene prednosti. Delovni valji morajo biti izvedeni tako, da so gibljivi v več oseh. Nagibni kot osi valjev mora biti prilagojen zahtevnemu razmiku reber, hkrati pa so premaknjeni za 1/3 hoda v osem smislu zato, da se rebra, ki jih uvalja valj lepo ujemajo in da opravi vsak valj le 1/3 dela.

Z diski, ki tvorijo sklop orodja, je možno izdelati cevi z nizkimi in visokimi rebri. Visoka rebra, ki so v uporabi

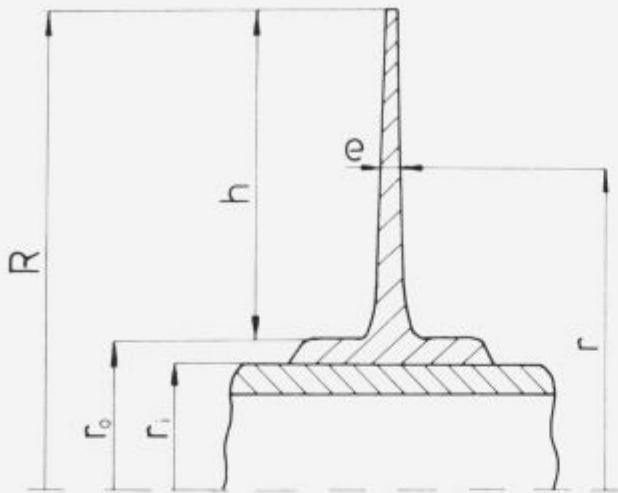


Slika 1. Trivaljni sistem.

za prenos toplote izdelujejo s postopkom hladnega preoblikovanja, zaradi česar privarčujejo na toplotni in električni energiji, postopek je čistejši in nudi ekološko čistejše delovne pogoje.

Rebra na ceveh morajo zadoščati različnim pogojem, t.j. dobremu toplotnemu prenosu in dobri površinski gladkosti. Pri izdelavi morajo ohraniti rebra svojo osnovno geometrijsko obliko (slika 2), medtem ko hod navojnice lahko spreminjamo.

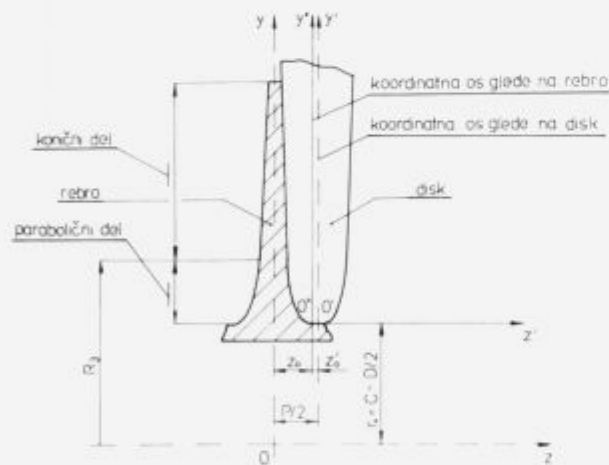
Prav tako lahko za isto orodje za valjanje orebrenih cevi uporabimo različne premere osnovne gladke cevi. Rebro oblikujemo v prvi fazi izdelave s prodiranjem diskov



Slika 2. Osnovna geometrijska oblika rebra.

v material, ga naberejo določen volumen zato, da ga v drugi fazi z nadaljnjim postopkom preoblikovanja vlečemo s pomočjo vpliva trenja in primerno oblikovanimi diski navzven na določeno višino z namenom, da bi dobili v tretji fazi izdelave določen zunanji premer in lepo gladko površino reber.

Zaradi kompliciranosti raziskave pri dvigovanju materiala v posameznih fazah preoblikovanja, smo morali najprej analizirati profile diskov in jih zaradi lažje matematične analize razdeliti na dva elementarna profila, (slika 3), in sicer na konični in parabolni del.



Slika 3. Razdelitev geometrijske oblike rebra na parabolni in konični del.

Pri oblikovanju dobi rebro bočno in gladko geometrijsko obliko orodja, t.j. diska. Le primerna geometrijska oblika orodja lahko daje pogoje za dvigovanje materiala. To dvigovanje je odvisno od več parametrov med katerimi so najvažnejši pogoji trenja, deformacijska napetost, vrtilna hitrost, hitrost gnetenja, vrsta materiala in temperature, ki se ustvarja med preoblikovalnim procesom. Zato moramo določiti parametre, ki pogojujejo velikost deformacijskih sil.

3 Teorija izračunov sil pri izdelavi orebrenih cevi

3.1 Uvod

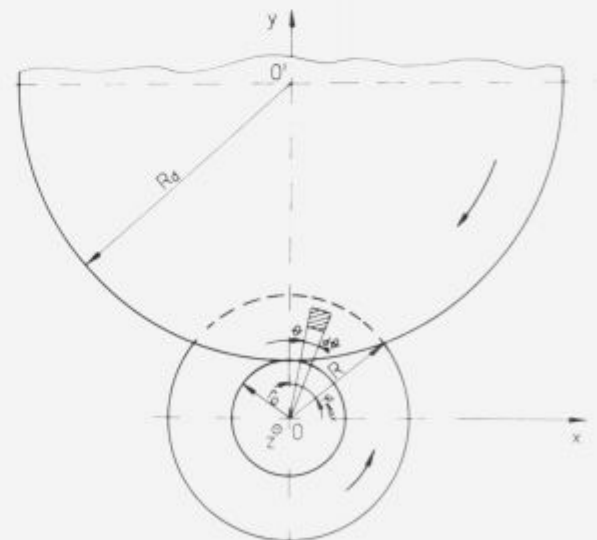
Kot smo že povedali, je deformacija orebrenih cevi pri laminiranju odvisna od več parametrov, med katerimi so najvažnejši pogoji trenja, oblika profila diska in razporeda diskov v orodju. Določiti moramo sile v odvisnosti od teh parametrov. Zato smo med različnimi računskimi metodami na osnovi teorije plastičnosti izbrali metodo ravnovesja elementarnih površin v deformacijskem območju.

3.2 Metoda ravnovesja rezin elementarnih deformacijskih površin

Pred analizo tega problema smo uporabili nekaj hipotez, ki smo jih aplicirali v naši nalogi zaradi olajšave pri računanju, saj je upoštevanje vseh vplivnih parametrov težko zajeti. Glede na element rezine (slika 5), dobimo rešitev problema s pomočjo poenostavitve in naslednjih hipotez:

1. debelina rebra je glede na kontaktno površino zanemarljiva, upoštevati pa moramo napetost striženja, ki se ustvarja med diskom in rebrom
2. volumen elementarne rezine se med deformacijo ne spreminja
3. napetost in deformacija sta konstantni v vsakem volumskem delu. V primeru, da napetost ne doseže vrednosti, ki jo določa krivulja plastičnosti, nam zaradi deformacije nastane razpoka (2)
4. koeficient trenja μ je konstanten po celotni kontaktni površini

Ob upoštevanju teh hipotez nastavimo enačbo ravnovesja za elementarni volumen, ki smo ga narisali v polarnih koordinatah (r, ϑ, z) in je zajet med dvema polmeroma (r) in $(r + dr)$, ter omejen z razliko kotov (ϑ) , (slika 4).



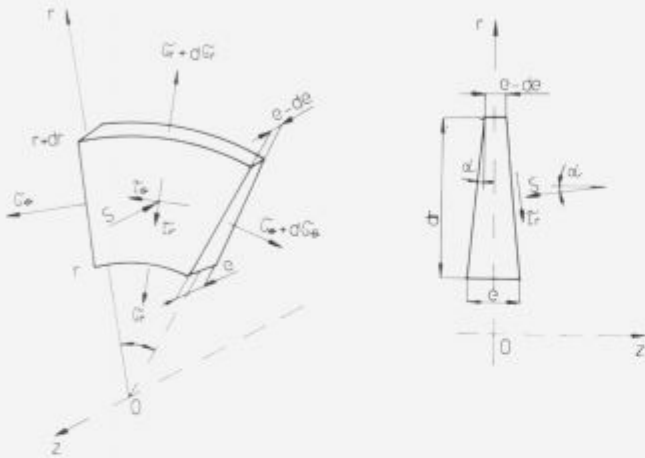
Slika 4. Diferencialni del rebra.

Vemo, da je rebro pri prehodu skozi orodje podvrženo različnim delnim modifikacijam glede na svoj profil, zato smo ta profil, kot je bilo že omenjeno, razdelili na parabolni in konični del ter za vsak del zgradili osnovno ravnovesno diferencialno enačbo.

Ravnovesna diferencialna enačba za parabolni del

Ob upoštevanju sil na elementarno površino (slika 5), dobimo:

$$(\sigma_r + d\sigma_r)(r + dr)d\vartheta(\epsilon_p - d\epsilon_p) - \sigma_r r d\vartheta d\epsilon_p - 2\tau_r \cos \alpha \frac{r dr d\vartheta}{\cos \alpha} - 2S \sin \alpha \frac{r dr d\vartheta}{\cos \alpha} - (\sigma_\vartheta + d\sigma_\vartheta) dr \epsilon_p \frac{d\vartheta}{2} - \sigma_\vartheta dr \epsilon_p \frac{d\vartheta}{2} = 0,$$



Slika 5. Ravnovesje na rezihi.

Dobljeno enačbo smo poenostavili tako, da smo zanemarili infinitezimalno količino drugega reda in uredili ter dobili končno enačbo ravnovesja za parabolni del naslednje oblike:

$$\epsilon_p \frac{d}{dr} \left(\frac{\sigma_r}{\epsilon_p} \right) = \frac{\sigma_\vartheta - \sigma_r}{r} + 2 \frac{\tau_r + S \operatorname{tg} \alpha}{\epsilon_p}.$$

Ravnovesna diferencialna enačba za konični del

Z izenačitvijo sil v koničnem delu (slika 5) dobimo:

$$(\sigma_r + d\sigma_r)(r + dr)d\vartheta(\epsilon_c - d\epsilon_c) - \sigma_r r d\vartheta d\epsilon_c - 2\tau_r \cos \alpha \frac{r dr d\vartheta}{\cos \alpha} - 2S \sin \alpha \frac{r dr d\vartheta}{\cos \alpha} - (\sigma_\vartheta + d\sigma_\vartheta) dr \epsilon_c \frac{d\vartheta}{2} - \sigma_\vartheta dr \epsilon_c \frac{d\vartheta}{2} = 0.$$

Dobljeno enačbo smo prav tako kot prej poenostavili in zanemarili infinitezimalno količino drugega reda, uredili ter dobili enačbo ravnovesja za konični del:

$$\epsilon_c \frac{d}{dr} \left(\frac{\sigma_r}{\epsilon_c} \right) = \frac{\sigma_\vartheta - \sigma_r}{r} + 2 \frac{\tau_r + S \operatorname{tg} \alpha}{\epsilon_c}.$$

Diferencialne enačbe, ki smo jih izpeljali na osnovi ravnovesja sil na diferencialni volumski element, niso zadoščale za dokončno rešitev problema, zato smo dodali kriterij plastičnosti po Tresci. Tako imamo enačbi:

$$\epsilon_p \frac{d}{dr} \left(\frac{\sigma_r}{\epsilon_p} \right) = \frac{\sigma_\vartheta - \sigma_r}{r} + 2 \frac{\tau_r + S \operatorname{tg} \alpha}{\epsilon_p} \quad (1)$$

$$\epsilon_c \frac{d}{dr} \left(\frac{\sigma_r}{\epsilon_c} \right) = \frac{\sigma_\vartheta - \sigma_r}{r} + 2 \frac{\tau_r + S \operatorname{tg} \alpha}{\epsilon_c} \quad (2)$$

Iz preračuna profila diska smo dobili, da je nagib tangente profila diska majhen ($\approx 3^\circ$), bo prva aproksimacija $\operatorname{tg} \alpha = 0$, od koder dobimo $\epsilon_p = \epsilon_c = \epsilon_m = \operatorname{konst.}$ Na osnovi tega zapišemo zgornji enačbi v naslednji obliki:

$$\frac{d\sigma_r}{dr} = \frac{\sigma_\vartheta - \sigma_r}{r} + 2 \frac{\tau_r}{\epsilon_m}. \quad (3)$$

Z uporabo enostavnejšega kriterija plastičnosti po Tresci, ki pravi, da nastopi plastična deformacija pri neki največji tangencialni napetosti v materialu (3); zapišemo naslednjo diferencialno enačbo:

$$\frac{d}{dr}(\sigma_z + k_f) = \frac{k_f}{r} + 2 \frac{\tau_r}{\epsilon_m}. \quad (4)$$

Desna stran enačbe predstavlja vplive, ki privedejo do spremembe normalnega pritiska diska na kontaktno površino rebra. Ti vplivi so predvsem geometrija profila diskov in trenje pri strižni napetosti.

Leva stran enačbe pa predstavlja povečanje napetosti, ki je posledica prejšnjih, že omenjenih vplivov.

Levi del enačbe razstavimo in dobimo:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr}(\sigma_z + k_f) &= \frac{d}{dr} \left(k_f \left(\frac{\sigma_z}{k_f} + 1 \right) \right) = \\ &= k_f \frac{d}{dr} \left(\frac{\sigma_z}{k_f} \right) + \left(\frac{\sigma_z}{k_f} + 1 \right) \frac{d}{dr}(k_f), \end{aligned} \quad (5)$$

- kjer ustreza spremenljivka $d/dr (\sigma_z/k_f)$ nagibu povečanja normalne napetosti,
- kjer spremenljivka $d/dr (k_f)$ predstavlja nagib krivulje plastičnosti, t.j. utrjevanje.

Ker je za industrijsko proizvodnjo orebrenih cevi ugodno uporabljati materiale z majhnim utrjevanjem, kot npr. Al 99.5%, je krivulja utrjevanja zanemarljiva glede na krivuljo povečanja normalne napetosti. To hipotezo uporabljamo za poenostavitev problema in zahteva modifikacije pri uporabi materialov z močnim utrjevanjem.

Iz diferencialne enačbe (5) dobimo:

$$\frac{d}{dr} \left(k_f \left(\frac{\sigma_z}{k_f} + 1 \right) \right) = k_f \frac{d}{dr} \left(\frac{\sigma_z}{k_f} \right) = k_f \frac{d}{dr} \left(\frac{\sigma_r}{k_f} \right). \quad (6)$$

Z uporabo modela trenja na limitni plasti $\tau = \bar{m}k_f$, kjer je $0 \leq \bar{m} \leq 1$ in z vstavitvijo tega odnosa in enačbe (6) v enačbo (4) dobimo:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{\sigma_r}{k_f} \right) = \frac{1}{r} + 2 \frac{\bar{m}}{\epsilon_m}. \quad (7)$$

Dobljeno enačbo integriramo. S poenostavitvijo, da je koeficient trenja \bar{m} konstanten na celotni kontaktni površini, dobimo:

$$\frac{\sigma_r}{k_f} = \ln(r) + 2 \frac{\bar{m}r}{\epsilon_m} + C, \quad (8)$$

kjer je:

C integracijska konstanta in
 k_f deformacijska napetost.

Za določitev integracijske konstante (C) uporabimo robni pogoj. Na površini, kjer je ($r = R$), je radialna napetost $\sigma_r = 0$. Tako dobimo:

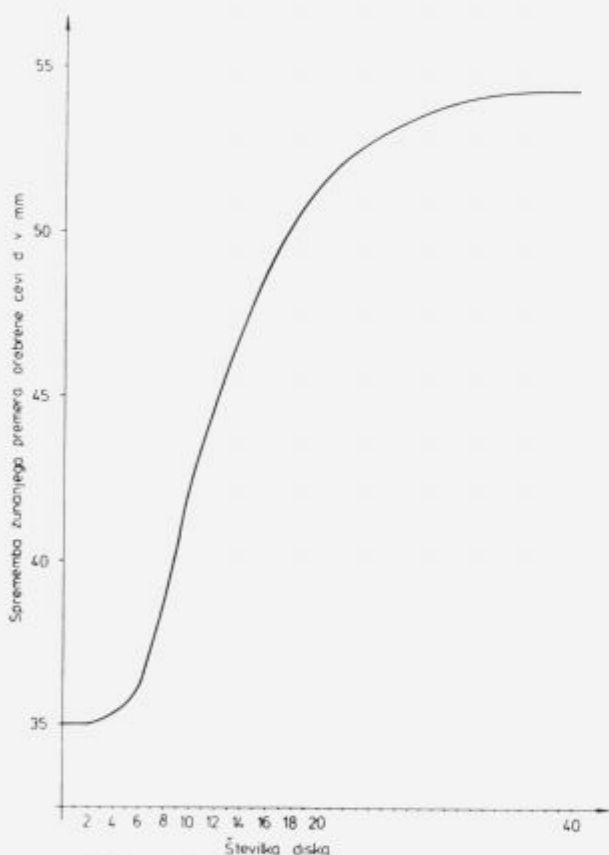
$$C = -\ln(R) - 2 \frac{\bar{m}}{\epsilon_m} R. \quad (9)$$

Dobljeno integracijsko konstanto vstavimo v enačbo (8) tako, da je:

$$\frac{\sigma_r}{k_f} = \ln\left(\frac{r}{R}\right) + 2 \frac{\bar{m}}{\epsilon_m} (r - R), \quad (10)$$

ali v odvisnosti od normalne napetosti σ_z :

$$\frac{\sigma_z}{k_f} = \ln\left(\frac{r}{R}\right) + 2 \frac{\bar{m}}{\epsilon_m} (r - R) - 1. \quad (11)$$



Slika 6. Sprememba zunanjega premera diskov.

Iz preračuna dobimo, da je lahko izraz $\ln(r/R)$ zanemarljiv glede na izraz $2\bar{m}/\epsilon_m(r - R)$, toliko bolj, ker v praksi srednja debelina rebra (ϵ_m) poteka v obratnem smislu kot polmer (r). Zato smo uporabili enačbo (12) kot aproksimacijo, ki predstavlja spremembo normalne napetosti v odvisnosti od polmera rebra. Tako je:

$$\frac{\sigma_z}{k_f} = 2 \frac{\bar{m}}{\epsilon_m} (r - R) - 1. \quad (12)$$

Glede na prejšnje aproksimacije lahko zapišemo osnovni diferencialni enačbi za parabolični in konični del profila

diska:

$$e_p \frac{d}{dr} \left(\frac{\sigma_r}{e_p} \right) = 2 \frac{\tau_r + S \operatorname{tg} \alpha}{e_p} \quad \text{in} \quad (13)$$

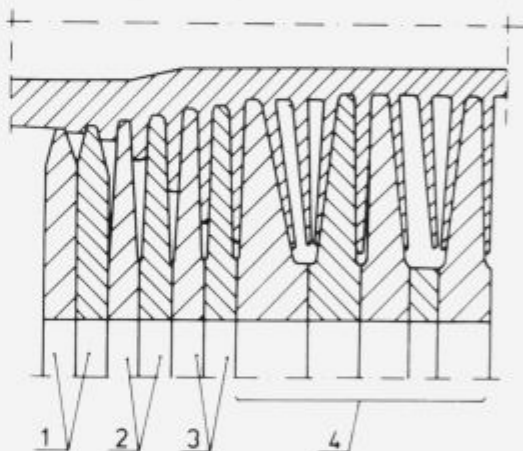
$$e_c \frac{d}{dr} \left(\frac{\sigma_r}{e_c} \right) = 2 \frac{\tau_r + S \operatorname{tg} \alpha}{e_c} \quad (14)$$

Iz prikazane strukture reševanja diferencialnih enačb in z uporabo določenih aproksimacij smo ugotovili, da je povečanje napetosti v glavnem odvisno od tangencialne napetosti, ki je posledica trenja diska ob rebro in geometrije rebra, če izhajamo iz hipoteze, da rebro dobi bočno obliko diska. Obe enačbi (13) in (14) sta glavni enačbi in služita za nadaljnji izračun napetosti oz. sil. S temi silami mora delovati orodje na material in oblikovati rebro.

S pomočjo navedenih enačb smo numerično rešili konstrukcijo orodja in dobili rešitev za spremembo zunanjega premera posameznih diskov v obliki diagrama, ki prikazuje eno izmed takšnih rešitev, (slika 6).

4 Principielna skica orodja in stroja za izdelavo orebrenih cevi

Orodje smo konstruirali na osnovi konstrukcijske zahteve oblike rebra, (slika 7).



- 1 – Diski za predoblikovanje
 - 2,3 – Diski za laminiranje, vlečenje in stanjševanje
 - 4 – Diski za kalibriranje
- Slika 7. Skica orodja.

Sestavljeno je iz treh sklopov diskov. V vsakem sklopu je določeno število diskov določene debeline, ki opravijo pri enem vrtljaju 1/3 deformacijskega dela. Za trdnostni in oblikovni izračun potrebnega sklopa orodja oz. posameznih diskov smo izdelali še dodatne izračune, ki so bili potrebni za določitev dimenzij orodja in stroja.

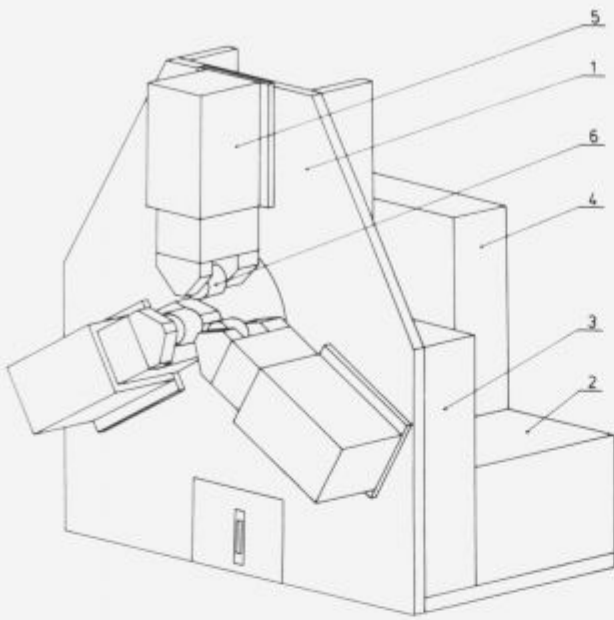
Stroj za izdelavo orebrenih cevi bo sestavljen iz prednje nosilne plošče, ki bo nosila preoblikovalno orodje, orodje pa bo pritrjeno na hidravlični cilindri (slika 8). V zadnjem delu stroja bo izveden pogon preko elektromotorja in menjalnega predležja na vretenjak, ki mora imeti tri izhode, ki bodo povezani preko kardanskih gredi z orodjem.

5 Zaključek

Gospodarnejša raba energije z uporabo orebrenih cevi v izmenjevalcih toplote v razvitem svetu ni več skrivnost, pač pa je skrivnost tehnologija izdelave teh naprav. Zato smo se v našem laboratoriju za tehnologijo in preoblikovanje gradiv odločili na pobudo Mariborske livarne Maribor in za njene potrebe izdelati projekt tehnološke izdelave orebrenih cevi. Tehnološki in ekonomski razvoj tega projekta nam bo omogočil velik prihranek pri materialu (do 80% glede na gladko cev) in prihranek pri energiji izdelave. Ker so orebrene cevi zanimive za našo industrijo, bi s tem zmanjšali potrebe po uvozu. Istočasno predstavljajo orebrene cevi končni izdelek našega naročnika.

6 Literatura

- ¹ Lange, K.: Umformtechnik, Band 2, Springer Verlag, Berlin 1984
- ² Leš, P., Glogranc F.: Tehnika preoblikovanja, 2. izdaja, Maribor, 1991
- ³ Čaušević M.: Obrada metala valjanjem, Veselin Masleša 1983



- | | |
|--------------------|---------------------------|
| 1-Nosilna plošča | 5-Hidravlična stiskalnica |
| 2-Rezervoarji olja | 6-Delovni valji – diski |
| 3-Krmlina plošča | |
| 4-Zobniški pogon | |

Slika 8. Skica stroja.

Površinske greške čeličanskog izvora na bešavnim cijevima

Surface Defects on Seamless Tubes Due to Raw Materials

J. Krajcar, V. Ferketić, *Metalurški fakultet Sisak, Sveučilište u Zagrebu*
in

D. Vuković, A. Ivančan, J. Butorac, A. Iharoš, *SP Željezara Sisak, IRI*

Kvaliteta vanjske i unutarnje površine bešavnih cijevi u Željezari Sisak ne zadovoljava. Cijevi se proizvode iz ingota, kontinuirano lijevanih blumova i valjanih gredica.

Najviše grešaka čeličanskog izvora imaju cijevi izvaljane iz ingota zbog loše površine i nepovoljnog oblika glave. Od površinskih grešaka najviše su zastupljeni uključci uzrokovani pretežno lošim vatrostalnim materijalom. Duboki lunker je uvjetovan lijevanjem u kokile proširene na peti bez kape. Površina cijevi iz kontinuirano lijevanih blumova nije mnogo bolja zbog velike učestalosti površinskih uključaka i unutarnjih pukotina na blumovima.

Površinski su uključci posljedica naglih promjena nivoa čelika u razdjelniku i u kokili, a unutarnje pukotine neravnomjernog hladjenja.

Cijevi iz gredica imaju mnogo grešaka na vanjskoj površini koje smetaju pri hladnom vučenju cijevi. Greške se prenose sa ingota i blumova iz kojih se gredice valjaju.

Za poboljšanje stanja treba poboljšati kvalitetu kontinuirano lijevanog uloška i smanjiti udio ingota i gredica u proizvodnji bešavnih cijevi, koliko to postojeća oprema dozvoljava.

Nakon modernizacije pogona sve će se cijevi valjati iz kontinuirano lijevanih poluproizvoda.

The external and internal quality of seamless tubes in the Sisak Steelwork is unsatisfying. The tubes are manufactured from ingots, continuous cast blooms and rolled billets.

The defects coming from raw materials (semis) are more frequent on tubes rolled from ingots, due to the poor surface and inadequate top form. The major share of surface defects originates from inclusions caused mostly by worse pit refractories. A deep shrinkage cavity is caused by casting in big-end-dawn moulds without hot tops.

The surface of tubes from, continuous cast blooms is not much better because of the large frequency of surface inclusions and internal cracks. The surface inclusions are caused by large changes of the steel level in the tundish and in the mould, and the internal cracks by non uniform secondary cooling.

The tubes from billets have many defects on the external surface, which affects the cold drawing. The defects are carried over from ingots and blooms used in the rolling of billets.

To improve the surface quality of tubes, the quality of continuous cast blooms has to be improved and the share of ingots and billets lowered, as much as the present equipment enables.

After the modernization of the plants all seamless tubes will be rolled from continuous cast semiproducts.

1 Uvod

Kvaliteta površine cijevi svih dimenzija u Željezari Sisak ne zadovoljava, učestalost grešaka čeličanskog i valjaoničkog izvora je velika sa trendom daljnjeg povećanja. Cilj ovog rada je kratki prikaz dosadašnjeg rada na određivanju uzroka "čistih" čeličanskih grešaka, tj. grešaka, koje se na cijevi prenose sa uloškom zbog teškoća i propusta u radu čeličane posebno pri lijevanju.

Kao polazni materijal (uložak) za bešavne cijevi koriste se ingoti za cijevi velikih promjera, kontinuirano lijevani blumovi za cijevi srednjih promjera i predvaljanje gredice za cijevi malih promjera. Greške na vanjskoj površini cijevi, koje se prenose sa površine uloška, mogu se, bar

djelomično, očistiti, ali to stvara dodatne troškove i teškoće u organizaciji završnih operacija kontrole i otpreme. Greške na unutarnjoj površini cijevi, uzrokovane nehomogenošću aksialne zone uloška, praktički se ne mogu odstraniti pa zahtijevaju odrezivanje dijela cijevi ili odbacivanje čitave cijevi, što smanjuje izvadak i otežava dobivanje cijevi u propisanom rasponu duljina.

Kvaliteta uloška za bešavne cijevi je bila tema stručnih i znanstvenih skupova^{1,2,3}.

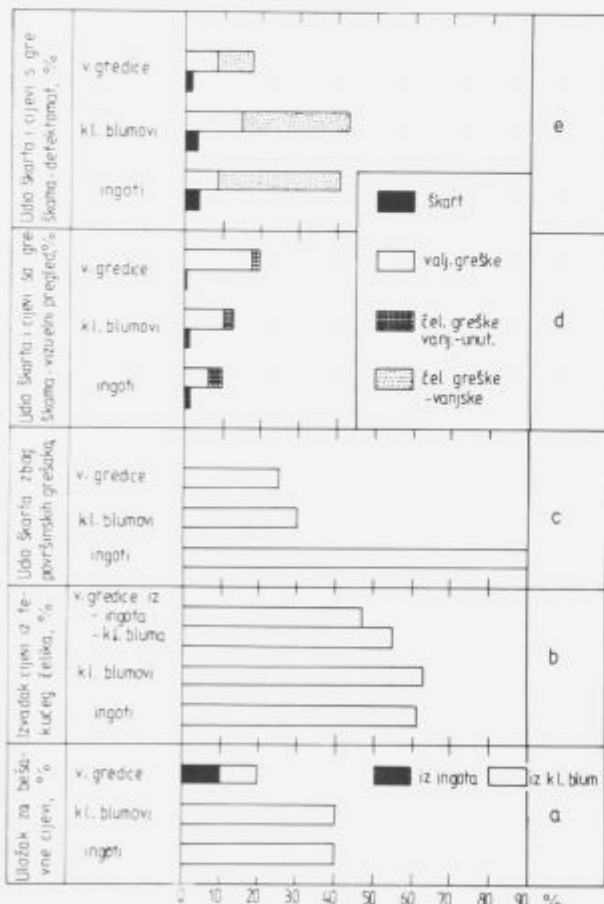
U suvremenim pogonima kao uložak za bešavne cijevi koriste se sada skoro isključivo kontinuirano lijevani poluproizvodi iz konvertora i elektrolučnih peći uz primjenu postupaka sekundarne rafinacije i vrlo efikasnih mjera za

osiguranje kvalitete (sastav, površina, unutrašnjost i dimenzije), čime se postiže vrlo visoko iskorištenje materijala⁴. U nas se zastarjelom tehnologijom (SM peći, velik udio ingota i prevaljivanje) ne mogu postići rezultati kao u takvim pogonima, ali se mora održavati razina kvalitete koja je primjerena datim okolnostima. U tu svrhu višekratno su se obradivale greške na ulošku za bešavne cijevi i to općenito^{5,6,7}, površinske^{8,9} i unutarne^{10,11}. Koristili su se: izvještaji iz pogona i tehničke kontrole, podaci dobiveni praćenjem probnih talina i metalografska analiza grešaka na ulošku i na cijevima dopunjena po potrebi drugim ispitivanjima (RA, EMA).

2 Rezultati

2.1 Osnovni podaci o kvaliteti uloška i površine bešavnih cijevi

Osnovni podaci o ulošku za bešavne cijevi i o kvaliteti površine bešavnih cijevi prikazani su na slici 1^{12,13}. Odnos ingota, kontinuirano lijevanih blumova i gredica u ulošku za bešavne cijevi u Željezari Sisak je 40 : 40 : 20 (slika 1a).



Slika 1. Podaci o ulošku za bešavne cijevi i o kvaliteti površine bešavnih cijevi: a) udio pojedinih poluproizvoda u ulošku za cijevi, b) izvadak cijevi iz tekućeg čelika, c) udio škarta zbog površinskih grešaka, d) udio škarta i cijevi sa greškama pri vizualnom pregledu cijevi, e) udio škarta i cijevi sa greškama pri pregledu na defektomatu.

Izvadak cijevi I klase iz tekućeg čelika prikazan je na slici 1b, iz koje se vidi, da se najveće iskorištenje materijala dobije sa izravnom preradom kontinuirano lijevanih

blumova, a najmanje sa prevaljivanjem gredica (razlika čak 16%).

Na slici 1c se vidi da je kod ingota (gdje je i ukupni škart najveći) udio škarta zbog površinskih grešaka čak 90%. To se odražava na kvalitetu vanjske površine cijevi bez obzira na velik opseg čišćenja. Rezultati pregleda toplovaljanih cijevi iz pojedinih vrsta uloška prikazan je na slici 1d, iz koje se vidi da cijevi iz ingota imaju najviše škarta i najveći udio cijevi sa greškama (vanjske i unutarne zajedno).

Dio cijevi sa višim zahtjevima (oko 10%) dodatno se kontrolira na defektomatu, koji otkriva samo vanjske greške. Rezultati su prikazani na slici 1e, gdje se također vidi da je udio cijevi sa greškama i udio škarta najveći kod cijevi izvaljanih iz ingota.

2.2 Greške na ulošku i njihov prijenos na cijevi

Greške na ulošku kontroliraju se samo vizualno. Ingoti i gredice se čiste, a kontinuirano lijevani blumovi ne. Najčešće površinske i unutarne greške po nomenklaturi iz Željezare Sisak za pojedine vrste uloška (prema zastupljenosti u škartu) jesu:

ingoti: površinske: uključci (šamoti) (70%), mjhuri (10%), presjeci (5%)
ostale: luncker, dimenzije, sastav (10%)

k.l.blumovi: površinske: uključci, pukotine, mjhuri
unutarne: pukotine, centralna poroznost

gredice: površinske: pukotine, ljuske
unutarne: ostaci lunckera.

Uključci na ingotima se pojavljuju pretežito kao posljedica lošeg vatrostalnog materijala, mjhuri uglavnom zbog neodgovarajuće pripreme kokila. Pukotine su rijetke jer su ingoti male mase i visine, presjeci su relativno česti zbog lijevanja velikog broja ingota na jednoj ploči. Usvojeni postupak lijevanja (bez kape) uvjetuje prodiranje produkata izgaranja lunckerita duboko po osi ingota, što uzrokuje pojavu unutarnjih ljuski.

Na kontinuirano lijevanim blumovima potpovršinski uključci se pri redovnoj kontroli obično ne otkrivaju. Ispitivanja pokazuju da su oni česti i da potječu uglavnom od zadržavanja troske iz praha zbog velikih promjena nivoa čelika.

Od unutarnjih grešaka najčešće su unutarne pukotine od kojih su posebno opasne one u sredini radijusa žile. Na gredicama se nalaze one greške koje se prenose sa uloška iz kojeg su valjane. Površinske greške na cijevima zbog uključaka stvaraju ozbiljne teškoće pri hladnom vučenju (sastav uključaka ukazuje da oni nastaju i zbog reoksidacije mlaza). Unutarne greške na gredicama su rijetke (ostaci lunckera). Bez obzira na čišćenje neke se greške prenose sa uloškom na cijevi, gdje se manifestiraju kao pukotine i ljuske. Zbog procesa kosog izduženja sve čeličanske greške su uzdučne (izuzetak mogu biti greške zbog smanjene plastičnosti o kojima se ovdje ne raspravlja).

Uzroci grešaka na cijevi iz različitog uloška sažeti su u tablici 1.

Iz tablice 1 se vidi da se na vanjsku površinu cijevi prenose samo uključci i mjhuri. Pukotine, ako se ranije ne odstrane, uzrokuju škart u ranijim fazama prerade (nabušci, cijevnice) i malo je vjerovatno da dolaze do gotovih cijevi. Slično vrijedi i za presjke.

Tabela 1. Uzroci grešaka čeličanskog izvora na bešavnim cijevima iz različitog uloška.

Površinske greške na cijevima	Uzroci grešaka prema vrsti uloška		
	ingoti	blumovi	gredice
vanjske pukotine i ljsuke	uključci mjhuri	uključci mjhuri	uključci
unutarnje pukotine i ljsuke	lunker	unut.pukot. lunker centralna p.	ostaci lunkera

3 Diskusija rezultata

Najgora je površina cijevi izvaljanih iz ingota. Kvaliteta ingota ne može se značajno poboljšati (loš vatrostalni materijal, složena priprema pribora za lijevanje velikog broja malih formata, teško osiguranje povoljnijeg oblika glave, teški uvjeti rada). Rješenje problema treba tražiti u povećanju udjela kontinuirano lijevanog čelika. Postojeća postrojenja dozvoljavaju da se promjenom oblika poprečnog presjeka značajan dio ingota zamjeni kontinuirano lijevanim blumovima¹⁴.

Razlika u kvaliteti površine cijevi iz ingota i kontinuirano lijevanih blumova je manja od očekivane, pogotovo u pogledu vanjskih grešaka.

Smanjenje uključaka na blumovima može se postići boljom regulacijom nivoa u razdjelniku i u kokili, a smanjenje unutarnjih pukotina boljom pripremom postrojenja. Za značajnija poboljšanja potrebne su značajnije rekonstrukcije postrojenja.

U pogledu smanjenja unutarnjih grešaka treba razmotriti i uvjete bušenja na preši, jer oni mogu utjecati na smanjivanje ili potenciranje greške.

4 Zaključak

Zastarjela tehnologija ograničava nivo kvalitete površine. Izvjesna poboljšanja kvalitete uloška i cijevi moguća su i sa postojećom opremom.

Kvaliteta ingota ne može se značajnije popraviti pa je potrebno zamijeniti što veći udio ingota sa kontinuirano lijevanim blumovima i, do modernizacije pogona, zadržati ingote samo za cijevi najvećih promjera. Kvaliteta kontinuirano lijevanih blumova je ispod očekivane i treba je poboljšati koliko to stanje postrojenja dozvoljava, kako u pogledu površine (bolja regulacija nivoa) tako i u pogledu unutrašnjosti (bolja priprema i održavanje postrojenja).

Proizvodnja cijevi iz valjanih gredica (pogotovo iz ingota) predstavlja anahronizam. Dok se to ipak treba obustaviti prevlađivanje ingota.

Za cijevi za hladnu preradu treba osigurati i zaštitu mlaza pri lijevanju.

5 Literatura

- ¹ Radovi 1. međunarodnog kolokvija "Uložak za bešavne cijevi" Sisak, 7.–10. svibanj 1970, Metalurgija 9 (1970)4 (na hrvatskom i njemačkom jeziku).
- ² "Uložak za bešavne cijevi", Zbornik radova sa II. međunarodnog kolokvija, Sisak, 22.–24. svibanj 1979, MK Željezara Sisak (na engleskom jeziku).
- ³ Seminar on steel tubes and their raw-material quality requirements, UN, EEC, Steel Committee, Helsinki, 13.–17.05.1985.
- ⁴ J. Plepelić, Razvoj proizvodnje bešavnih cijevi, Metalurgija 27(1988)1/2, 17–29.
- ⁵ J. Plepelić i sur.: Atlas grešaka (interni), Institut za metalurgiju Sisak, 1971.
- ⁶ M. Golja, I. Mamuzić, Atlas grešaka bešavnih cijevi, Institut za metalurgiju Sisak, I. dio 1979, II. dio 1981.
- ⁷ J. Krajcar, D. Vuković, A. Ivančan, I. Kovačić, V. Ferketić, J. Butorac, A. Iharoš, Z. Belošević, V. Babić, Površinske greške čeličanskog izvora na bešavnim cijevima, rad za objaviti u Metalurgiji.
- ⁸ J. Krajcar, A. Ivančan, Sistematizacija površinskih grešaka na ingotima i njihov odraz na greške na cijevima (Konačni izvještaj), Institut za metalurgiju Sisak, 1990.
- ⁹ J. Krajcar, R. Dmitrović, A. Iharoš, Vj. Novosel-Radović, A. Ivančan, V. Đuričić, Površinski uključci na ingotima i na cijevima, Metalurgija 30(1991)1–2, 39–46.
- ¹⁰ J. Krajcar, Metalurgija 13(1974)1, 3.
- ¹¹ J. Krajcar, Kvalitet blokova za bešavne cijevi s posebnim obzirom na glavu bloka, Metalurgija 21(1982)3–4, 67–73.
- ¹² Analiza rada Čeličane MK "Željezare Sisak" za 1990 g.
- ¹³ Godišnji izvještaj Tehničke kontrole MK "Željezara Sisak" za 1990 g.
- ¹⁴ J. Krajcar, V. Ferketić, D. Vuković, Problemi kontinuirano lijevanog čelika nakon prestrukturiranja i modernizacije pogona u MK "Željezari Sisak", rad pripremljen za tisak u Metalurgiji.

Izrada normativno-tehnološke karte hladnog vučenja čeličnih cijevi

Standard Technology Procedure for Cold Drawing of Steel Tubes

B. Iharoš, Metalurški fakultet Sisak

Izradjena je na računalu normativno-tehnološka karta proizvodnje određene dimenzije, kvalitete i stanja isporuke hladno vučenih čeličnih cijevi. Definirano je: tehnološke faze proizvodnje, izbor agregata, dimenzije alata, deformacioni parametri i efektivni sati rada. NTK u proizvodnji hladnog vučenja čeličnih cijevi omogućuje izbor optimalnog programa proizvodnje, optimalizaciju broja i dimenzija potrebnih alata, vremensko opterećenje proizvodnih agregata te planiranje i vođenje proizvodnje.

1 Uvod

Velika grupa cijevi, tzv. precizne čelične cijevi proizvode se hladnom preradom (vučenjem i kovanjem) toplo valjane cijevi. Osobine preciznih cijevi—velika točnost unutarnjeg i vanjskog promjera, jednolična debljina stijenke po cijeloj dužini cijevi, izvanredna kvaliteta površine te pouzdana mehanička svojstva—daju ovoj grupi cijevi široku primjenu u svim granama industrije.

Prema određenom standardu definirano je 730 pozicija preciznih čeličnih cijevi—vanjskog promjera od 4.0 do 120.0 mm i debljine stijenke od 0.4 do 10.0 mm. Osim toga, hladno vučenje čeličnih cijevi sastoji se iz niza tehnoloških operacija koje se ponavljaju: kemijska i mehanička priprema cijevi, hladno vučenje, termička obrada, međufazna (sječanje, ravnanje) i završna dorada cijevi (sječanje, ravnanje, ispitivanje, zaštita i pakovanje). Prema tome, u tehnologiji hladnog vučenja čeličnih cijevi niz tehnoloških parametara znatno utječu na kvalitetu gotovog proizvoda i ekonomičnost proizvodnje. Optimalizacija proizvodnje, bilo sa stajališta izbora uložka, adekvatne površinske pripreme cijevi, definiranja načina vučenja, oblika i dimenzija alata, plana provlaka, izbor glavnih i pomoćnih proizvodnih agregata i međufazne dorade, zahtjeva definiranje i uzajamnu povezanost svih tehnoloških parametara proizvodnje.

Različitim metodama se pokušava u suvremenom vođenju proizvodnih pogona postići optimalnu proizvodnju. Postavljaju se modeli prema različitim kriterijima—matematski odnosi između komponenata proizvodnje, kapaciteta pogona, troškova proizvodnje i potrebe tržišta.

U pogonima proizvodnje preciznih čeličnih cijevi hladnim vučenjem širokog dimenzionog i kvalitetnog asortimana, ekonomičnost proizvodnje u velikoj mjeri ovisi od izabrane varijante tehnologije proizvodnje cijevi određene kvalitete, dimenzije i stanja isporuke. Varijante tehnologije proizvodnje mogu se razlikovati kombinacijom veličina deformacija po provlaci, odnosno načina vučenja, a time i potrebnim brojem tehnoloških operacija. Razlika u tehnologiji proizvodnje neizbježno povlači za sobom i razliku u ekonomskim pokazateljima, po kojima ta tehnologija može biti ocjenjivana. U izvještaju se prikazuje izrada normativno-tehnološke karte proizvodnje određene količine, dimenzije i kvalitete hladno vučene čelične cijevi,

temeljena na tehnologiji i agregatima Valjaonice preciznih čeličnih cijevi Željezare Sisak.

2 Metodika

Koristi se princip dekompozicije, podijelivši ukupni zadatak na pet osnovnih etapa. Bilo koji dio, etapa, predstavlja za sebe pojedinačni zadatak, a rezultati dobiveni na prethodnoj etapi koriste se kao baza podataka za slijedeću etapu.

2.1 Prva etapa

Prema raspoloživim glavnim agregatima—vučnim klupama—određuju se moguće ili točnije rečeno, svrsishodne varijante tehnologije hladnog vučenja čeličnih cijevi. Korištena je tehnologija hladnog vučenja s dugim trmom (DT), s kratkim plivajućim trmom (KT) i hladno vučenje bez trma (BT). Tehnologije se razlikuju po veličinama deformacije čelične cijevi po provlaci, brzinama vučenja, odnosno, kapaciteta vučnih klupa tj. ekonomičnosti proizvodnje.

Odabrane su slijedeće varijante:

Za odabranu varijantu tehnologije hladnog vučenja čeličnih cijevi navedene su dimenzije gotovih cijevi—vanjski promjer (D_g) i debljina stijenke (S_g). Nadalje, najveći broj provlaka je šest ($i_{maks} = 6$) a najmanji broj provlaka je dva ($i_{min} = 2$).

2.2 Druga etapa

Formira se spisak dimenzija cijevi na međuprovlaci i dimenzija gotovih cijevi, na taj način, da se nastoji da svaka dimenzija cijevi odgovara dimenziji cijevi predviđena standardom. Ta mogućnost u prvom redu dovodi do minimalnog broja alata (matica i trnova) a isto tako do "povezivanja" radnih naloga u proizvodnji u cilju što brže i jednostavnije realizacije plana proizvodnje. Dimenzije alata, odnosno dimenzija cijevi daju se za svaku vučnu klupu tablično. Definirani su i ostali alati u tehnologiji hladnog vučenja—npr. alati za prese za izradu šiljaka cijevi, i drugo. Tablični prikaz dimenzija alata daje mogućnost izmjene ili nadopune dimenzija alata.

Tabela 1.

1.	DT-DT-BT-BT-BT	$8.0 < D_g < 20.0$	$1.0 < S_g < 1.2$
2.	DT-KT-BT-BT-BT-BT	$8.0 < D_g < 32.0$	$1.0 < S_g < 1.5$
3.	DT-KT-KT-BT-BT-BT	$8.0 < D_g < 32.0$	$1.0 < S_g < 1.5$
4.	KT-KT-BT-BT-BT	$8.0 < D_g < 50.0$	$1.0 < S_g < 4.0$
5.	KT-DT-BT-BT-BT-BT	$8.0 < D_g < 32.0$	$1.0 < S_g < 1.5$
6.	KT-DT-KT-BT-BT-BT	$8.0 < D_g < 40.0$	$1.0 < S_g < 1.5$
7.	KT-BT-BT	$15.0 < D_g < 20.0$	$1.5 < S_g < 2.0$
8.	KT-KT-KT	$15.0 < D_g < 50.0$	$1.5 < S_g < 4.0$

2.3 Treća etapa

Određuju se tehnološki parametri, koji su potrebni za definiranje tehnologije hladnog vučenja čeličnih cijevi:

- granične deformacije cijevi po provlaci, ovisno o načinu hladnog vučenja za određenu dimenziju i kvalitetu čelične cijevi;
- ukupnu deformaciju cijevi između dvije termičke obrade;
- završna deformacija cijevi ovisno o kvaliteti i stanju isporuke;
- oblik i geometrija alata i
- tehnološki parametri pripreme cijevi—kemijske i mehaničke, sječenje, ravnanje i termičke obrade (medufazne i završne) cijevi.

2.4 Četvrta etapa

Izračunavaju se kapaciteti osnovnih i pomoćnih uređaja za izradu hladno vučenih čeličnih cijevi. Definira se redoslijed tehnoloških operacija od skladišta uložne cijevi do skladišta gotove cijevi za dobivanje određene dimenzije gotove cijevi.

2.5 Peta etapa

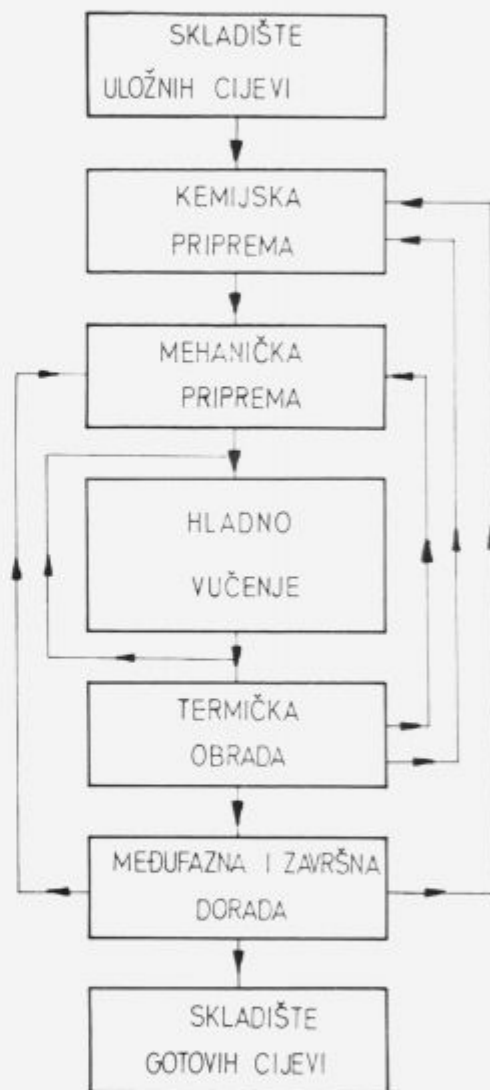
Izračunavanje parametara za ocjenjivanje pojedinog programa proizvodnje hladno vučene čelične cijevi (metara vučenja po toni proizvodnje, sati rada po toni proizvodnje) izbor optimalnog puta. Program je sačinjen tako, da bira 20 optimalnih programa i svrstava ih po efektivnim satima proizvodnje ili ukupnih metara vučenja po toni proizvoda.

Na slici 1 prikazana je shema tehnologije proizvodnje hladno vučenih čeličnih cijevi od skladišta uložnih cijevi do skladišta gotovih čeličnih cijevi.

3 Rezultati

Prikazana je NTK za izradu hladno vučene čelične cijevi dimenzije $\phi 8.0 \times 1.0$ mm iz uložne cijevi $\phi 31.8 \times 2.6$ mm po varijanti 2, u količini 1.0 Mp, kvalitete Č. 1212 u nekoj (žarenoj) izvedbi.

Navedene su potrebne faze rada uz odgovarajući agregat, te efektivni sati rada na pojedinom agregatu. Dalje, odabrani su odgovarajući alati, za izradu šiljka cijevi (D_s), promjer matrice (D_M) i dimenzije trna (D_t). Deformacioni parametri su izraženi relativnom redukcijom poprečnog presjeka cijevi (R) i stupnjem izduženja (L_a). Ukupni metri vučenja za 1 tonu proizvoda (UMVT) je podatak za usporedbu (ocjenu) različitih programa vučenja a navedena je



Slika 1. Shema tehnologije proizvodnje hladno vučene čelične cijevi.

još temperatura (T) i brzina prolaza (v_t) cijevi kod medufazne i završne termičke obrade čeličnih cijevi.

Normativno-tehnološka karta u proizvodnji preciznih hladno vučenih čeličnih cijevi omogućuje:

- izbor optimalnog programa proizvodnje određene dimenzije, kvalitete i stanja isporuke hladno vučene čelične cijevi;

Tabela 2.

Normativno tehnološka karta HV

Uložak: 31.8 × 2.60 mm Količina: 1.002 t Kvaliteta: Č.1212
 Gotova cijev: 8.0 × 1.0 mm Duljina: 7.0 m Izvedba: Z
 Izvadak: 88.82%

Red br.	Faza rada	Dim.cijevi D × S	Dulj. L	Agregat	Efek. sati	Ds	Dm	Dt	R	La	UMVT	T	Vt
-	-	mm	m	-	h	mm	mm	mm	%	-	m/t	C	m/h
0	uložak	31.80 × 2.60	8.72	skladiste									
1	kemijska priprema	31.80 × 2.60	8.72	KP	.67								
2	kovanje siljka	31.80 × 2.60	8.72	PR 1	.16	23.0							
3	1. provlaka	26.10 × 1.55	16.87	VK 1	1.25	23.0	26.1	23.0	49.88	2.00	1064.		
4	rezanje	26.10 × 1.55	8.43	REZ.	.92							920	60
5	termička obrada	26.10 × 1.55	8.43	PEC	.33								
6	ravnanje	26.10 × 1.55	8.43	RAVN.	.65								
7	kemijska prip.	26.10 × 1.55	8.43	KP	.67								
8	kovanje siljka	26.10 × 1.55	8.43	PR 1	.31	18.0							
9	2. provlaka	22.20 × 1.10	13.46	VK 2	.75	18.0	22.2	20.00/22.5	39.00	1.64	2808.		
10	rezanje siljka	22.20 × 1.10	13.46	REZ.	.92							920	60
11	termička obrada	22.20 × 1.10	13.46	PEC	.32								
12	kovanje siljka	22.20 × 1.10	13.46	PR 2	.62	15.0							
13	3. provlaka	16.00 × 1.00	20.39	VK 3	1.76	15.0	16.0	14.00/18.2	35.37	1.55	5507.		
14	termička obrada	16.00 × 1.00	10.19	PEC	.39							920	60
15	kovanje siljka	16.00 × 1.00	10.19	PR 2	1.13	10.0							
16	4. provlaka	11.00 × 1.00	14.95	VK 3	1.88	10.0	11.0	-	33.33	1.50	9556.		
17	termička obrada	11.00 × 1.00	14.95	PEC	.38							920	60
18	kovanje siljka	11.00 × 1.00	14.95	PR 2	1.06	7.0							
19	5. provlaka	8.00 × 1.00	21.05	VK 3	2.19	7.0	8.0	-	30.00	1.43	15340.		
20	termička obrada	8.00 × 1.00	21.05	PEC	.37							920	60
21	ravnanje	8.00 × 1.00	21.05	RAVN.	3.22								
22	rezanje	8.00 × 1.00	7.00	REZ.	1.84								
					21.77								

- optimalizirati skladište alata u pogledu potrebnih dimenzija alata za određene dimenzije čeličnih cijevi i količinu proizvodnje;
- planiranje proizvodnje u pogledu vremenskog opterećenja pojedinog proizvodnog agregata i vremena lansiranja pojedinog radnog naloga u proizvodnju.

Zahvaljujem se dipl. inž. matematike Zvonimiru Zabreščak za izradu programa na računaru.

Preiskava vodno atomiziranega prahu iz zlitine Nimonic 80A

An Investigation of Water Atomized Nimonic 80A Powder Alloy

M. Torkar, B. Šuštaršič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Izvršeni so bili preizkusi vodne atomizacije nikljeve superzlitine Nimonic 80A. Opređeljene so mikrostrukturne značilnosti, določena vsebnost kisika v delcih in z linijsko mikroanalizo izmerjene spremembe v koncentraciji Ti, Al, Ni in Cr, v odvisnosti od tlaka razpršilne vode in velikosti zrn prahu. Preizkušeno je bilo sintranje v vakuumu.

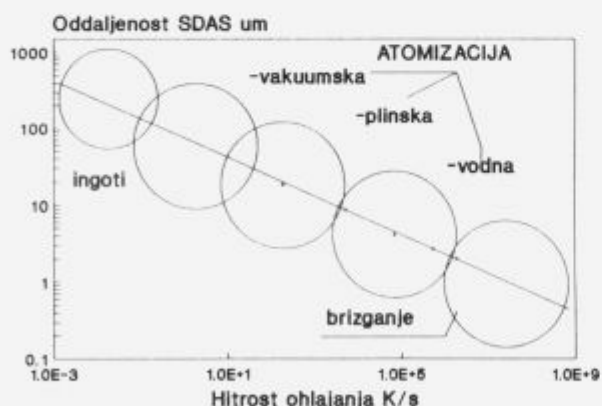
The water atomization of nickel base superalloy Nimonic 80A was investigated. The microstructural characteristics and oxygen content of powder which depend on water pressure and particle size were measured. The concentration profile of Ti, Al, Ni and Cr were determined with Electron Microprobe Analyser (EMPA). The sintering in vacuum and measuring of density was performed.

1 Uvod

Sodoben razvoj materialov temelji na vedno globljem poznavanju procesov v materialu. To omogoča nastanek "novih materialov", ki pa so le redkokdaj novi, saj gre večinoma za že poznane materiale, ki jim z določenimi ukrepi izboljšamo lastnosti in razširimo možnost njihove uporabe.

Tem trendom smo se prilagodili tudi na Metalurškem inštitutu, sedaj Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije (IMT) v Ljubljani, z ustanovitvijo laboratorija za metalurgijo prahov in hitro strjevanje.

Hitro strjevanje taline med procesom atomizacije ali med ulivanjem tankih trakov, neposredno vpliva na oddaljenost sekundarnih dendritnih vej (SDAS) v strjevalni strukturi. To je razvidno iz slike 1¹, ki kaže vpliv hitrosti ohlajanja pri različnih postopkih strjevanja na oddaljenost sekundarnih dendritnih vej.



Slika 1. Odvisnost med hitrostjo ohlajanja in oddaljenostjo sekundarnih dendritnih vej (SDAS) pri različnih postopkih atomizacije taline.

Figure 1. The relationship between the rate of solidification, secondary dendrite arm spacing (SDAS) and different atomizations.

Navedene vrednosti in področja so le orientacijska, saj je merjenje tako velikih ohlajevalnih hitrosti eksperimentalno

še neizvedljivo. Primer dendritne strjevalne strukture je prikazan na sliki 2. Razdalja med sekundarnimi dendritnimi vejami je shematsko prikazana na sliki 3.



Slika 2. Dendritna strjevalna struktura v zrnih > 1400 μm .

Figure 2. Dendritic microstructure in particles > 1400 μm .

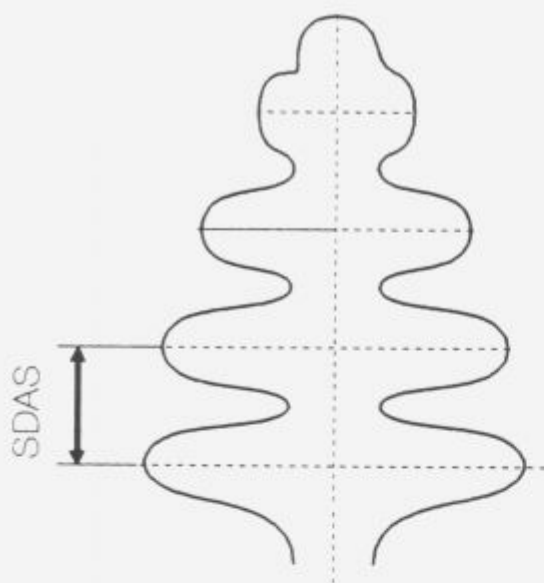
2 Namen raziskave

Postopek in naprava za vodno atomizacijo, ki jo imamo na IMT, je bistveno cenejša od plinske atomizacije. Vodna atomizacija se, zaradi pojava kontaminacije s kisikom, smatra kot neprimerna za izdelavo prahov iz zlitin, ki vsebujejo močno reaktivne elemente.

Da bi ugotovili kakšen je obseg te kontaminacije, smo preizkusili vodno atomizacijo zlitine Nimonic 80A, ki vsebuje Cr, Ni, Al in Ti. Podrobnejše informacije o sami atomizaciji je možno najti tako v tuji kot tudi domači literaturi¹⁻⁴, zato bomo v tem prikazu več poudarka dali opisu značilnosti vodno atomiziranega prahu.

3 Eksperimentalni del

Opređeljen je bil vpliv tlaka razpršilne vode na zrnatost in obliko vodno atomiziranega prahu^{2,3} zlitine Nimonic 80A.



Slika 3. Shematski prikaz oddaljenosti sekundarnih dendritnih vej (SDAS).

Figure 3. Secondary dendrite arm spacing (SDAS). Schematic.

Z elektronskim mikroanalizatorjem smo preiskali zrna in merili intenziteto izcej posameznih elementov v odvisnosti od zrnatosti. Izmerili smo spreminjanje vsebnosti kisika v prahu, ki ga je v vodno atomiziranem prahu lahko tudi preko 1%, v odvisnosti od tlaka razpršilne vode, afinitete zlitine do kisika in atmosfere v atomizacijski komori.

Vodno atomiziran prah smo kompaktirali v hladnem na hladni izostatski stiskalnici (CIP) in ga sintrali v vakuumu 1 uro na 1230°C.

4 Rezultati

4.1 Metalografske preiskave

Metalografski pregled je pokazal, da je strjevalna struktura pri vseh granulacijah dendritna, velikost dendritov, oziroma meddendritna razdalja (SDAS) pa se zmanjšuje z manjšanjem velikosti zrn, kar kaže, da se ohlajevalna hitrost z manjšanjem velikosti zrn povečuje. Izgled dendritne strjevalne strukture v zrnih večjih od 1400 μm, je prikazan na sliki 2, v zrnih pod 63 μm pa na sliki 4.

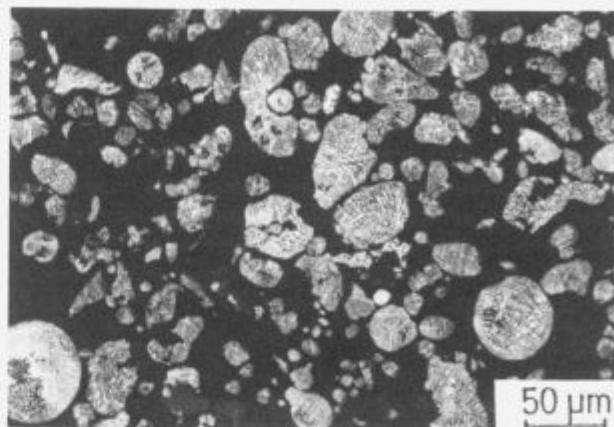
Na metalografskih posnetkih izmerjene oddaljenosti sekundarnih dendritnih vej (SDAS) v zrnih z različno zrnatostjo smo vnesli v diagram, ki je prikazan na sliki 1, pri čemer smo dobili ohlajevalne hitrosti med 10⁴ in 10⁷ K/s.

Pokazalo se je, da se ohlajevalna hitrost povečuje z zmanjševanjem velikosti zrn.

4.2 Intenziteta izcejanja

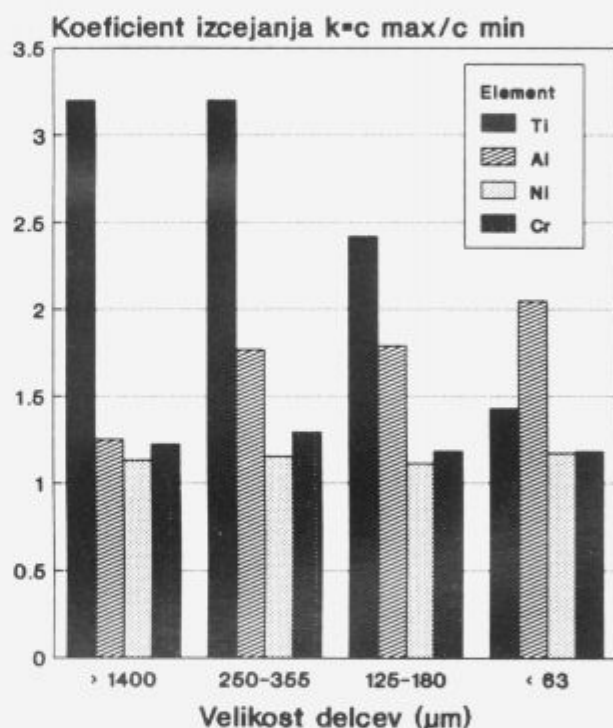
Z elektronskim mikroanalizatorjem smo napravili serijo meritev preko dendritnih vej, da bi izmerili spreminjanje koncentracije vsebnih elementov.

Iz diagrama na sliki 5 in iz Tabele 1 se vidi, da se večje spreminjanje koncentracije pojavlja predvsem pri titanu in aluminiju. Pri ostalih elementih pa je koeficient izcejanja manjši in je razporeditev elementov enakomernejša.



Slika 4. Dendritna strjevalna struktura v zrnih < 63 μm.

Figure 4. Dendritic microstructure in particles < 63 μm.



Slika 5. Koefficient izcejanja Ti, Al, Ni in Cr preko dendritnih vej.

Figure 5. Coefficient of segregation of Ti, Al, Ni and Cr over the dendritic arms.

Tabela 1. Koefficienti izcejanja.

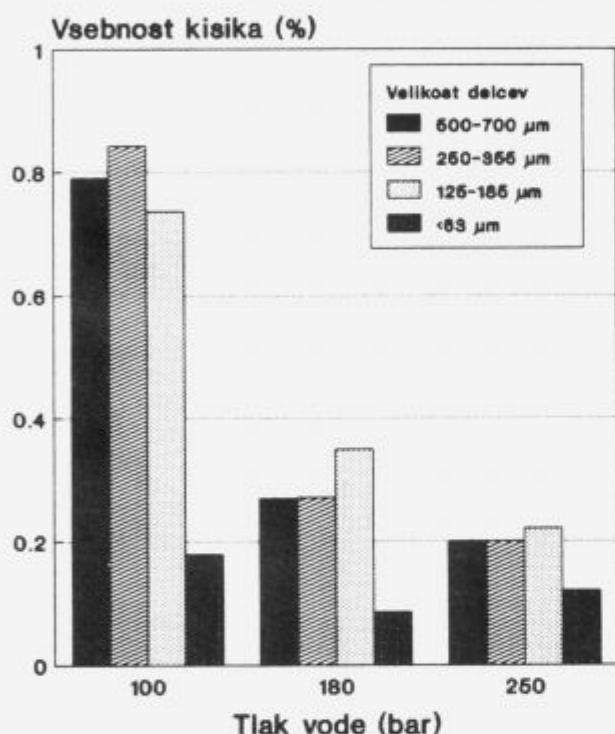
Velikost delcev (μm)	Koefficient izcejanja k			$k = \frac{C_{max}}{C_{min}}$
	Ti	Al	Ni	Cr
>1400	3.2	1.25	1.13	1.22
250-355	3.2	1.77	1.15	1.29
125-180	2.42	1.79	1.11	1.18
<63	1.43	2.05	1.17	1.18

Obstaja možnost, da ne gre za čiste izceje, temveč za drobne izločke. Vendar je ta druga možnost po našem

mnenju skoraj izključena, saj tudi pri večjih povečavah takih izločkov ni opaziti, poleg tega pa je povišanje koncentracije titana in aluminija vezano izključno na mejo med dendriti.

4.3 Vsebnost kisika v prahu

Vodno atomiziran prah zlitine Nimonic 80A, različnih granulacij smo analizirali tudi na vsebnost kisika. Zanimivo je, da so meritve pokazale, da je vsebnost kisika sistematično najmanjša v najdrobnejši frakciji (Tabela 2, slika 6). To je nekoliko presenetljivo, ker smo pričakovali, da bo najvišja vsebnost kisika v najdrobnejši frakciji, ki ima tudi največjo specifično površino. Zdi se, da tu pride do drugačne porazdelitve vsebnosti kisika, ki je teoretično možna v treh oblikah; raztopljen v osnovi, v obliki oksidnih vključkov in v obliki oksidne skorje. Iz analiznega stališča je problematična opredelitev deleža kisika v posamezni obliki.



Slika 6. Vsebnost kisika v vodno atomiziranem prahu zlitine Nimonic 80A, v odvisnosti od granulacije in tlaka razpršilne vode.

Figure 6. Oxygen content of atomized Nimonic 80A alloy powder in dependence on particle size and water pressure of atomizing water.

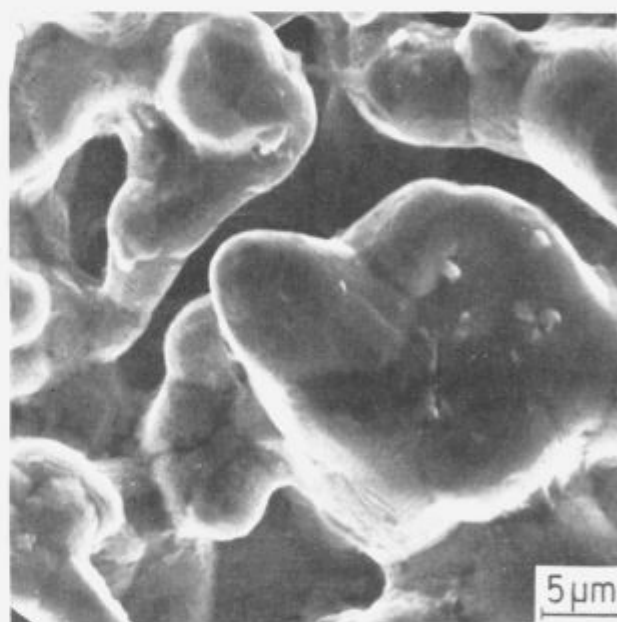
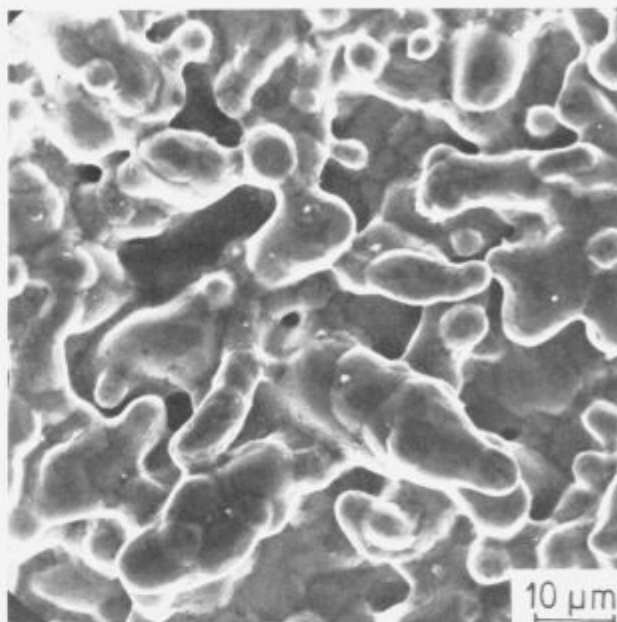
Tabela 2. Vsebnost kisika v prahu po razredih zmatosti.

Tlak vode (bar)	Zmatost prahu (μm)			
	500-700	250-355	125-185	<63
100	0.791	0.842	0.736	0.179
180	0.268	0.270	0.350	0.086
250	0.200	0.200	0.220	0.120

4.4 Površina po sintranju

Pregled površine po sintranju v vakuumu pokaže, da je prišlo do zapiranja por med zmi in do njihovega zlivanja,

opazi pa se tudi, da so nekatere pore še odprte (slika 7a, b). Dosežena gostota materiala po sintranju je okrog 94% teoretične gostote. Nadaljno zgostitev pa bi bilo mogoče doseči z vročim izostatskim stiskanjem ali z vročo ekstruzijo.



Slika 7. Izgled površine vzorca po sintranju v vakuumu.

Figure 7. The sample surface after the sintering in vacuum.

5 Analiza rezultatov

Raziskava je pokazala, da sama vodna atomizacija zlitine Nimonic 80A ni problematična. V talini pred atomizacijo je vsebnost kisika v običajnih okvirih. Glavni proces oksidacije se izvrši med razprševanjem taline z visokotlačnimi

vodnimi curki. Ta oksidacija je neizbežna kljub atmosferi dušika v razpršilni komori.

Žarjenje prahu v vodiku je pokazalo, da je možno zmanjšati vsebnost kisika v prahu, vendar pa se pojavi ponovna oksidacija, če žarjen prah pri hranjenju ni zaščiten pred oksidativno atmosfero.

Raziskava je tudi pokazala, da je težko opredeliti, v kateri obliki prevladuje kisik v prahu, saj je analitska ločitev treh možnih pojavnih oblik zapletena.

Sistematično zmanjšanje vsebnosti kisika v najdrobnejši frakciji prahu kaže, da delež kisika, ki je v osnovi ostal raztopljen ali v obliki oksidnih vključkov in delež kisika, ki je v obliki oksida na površini, ni enak pri vseh zrnatostih. Če bi prevladoval delež oksida na površini, potem bi morala biti vsebnost kisika največja v najdrobnejši frakciji, ki ima največjo specifično površino. Vendar pa, kot smo ugotovili, to ne drži. Večjo vsebnost kisika v debelejših frakcijah si lahko razlagamo z večjim deležem kisika, ki je raztopljen v osnovi, medtem ko naj bi pri drobnejših frakcijah prevladoval kisik, ki je vezan v tanki plasti oksida na površini. Ker pa je strjevanje končano pri vseh frakcijah v zelo kratkem času, za difuzijo kisika v notranjost pred strjevanjem najverjetneje ni bilo na razpolago dovolj časa. Zato je kot najbolj verjetna razlaga večje vsebnosti kisika v debelejših zrnih, večanje debelina oksidne plasti z večanjem velikosti frakcije prahu. Za to našo predpostavko zankrat sigurnih dokazov še nimamo.

6 Zaključki

Izvršeni so bili preizkusi vodne atomizacije nikljeve superzlitine Nimonic 80A, opredeljene mikrostrukturne značilnosti vodno atomiziranega prahu, napravljena analiza vsebnosti kisika in določen koeficient izcejanja Ti, Al, Ni in Cr.

Empirično določene hitrosti ohlajanja pri vodni atomizaciji zlitine Nimonic 80A so med 10^4 in 10^7 K/s, odvisno od velikosti nastalih delcev prahu.

Metalografske preiskave so pokazale, da je strjevanje dendritno, amorfni zrn ni bilo opaziti.

Močnejše izcejanje se pojavi le pri Ti in Al. Malo verjetno je, da bi šlo za pojav drobnih izločkov, saj so preiskave na vrstičnem mikroskopu pokazale po dendritnih mejah le plast karbidov.

Sintranje v vakuumu je pokazalo, da je možno doseči 94% teoretične gostote materiala, večja zgostitev bi bila mogoča le z vročim izostatskim stiskanjem ali z vročo ekstruzijo.

7 Literatura

- 1 R.M. German: Powder Metallurgy Science, MPIF, Princeton New Jersey, 1984, 91
- 2 M. Torkar, B. Šuštaršič, F. Vodopivec, D. Gnidovec, A. Kveder, J. Rodič, D. Kmetič, B. Omejc, T. Gnidovec: Poročilo št. 90-013, MIL, Ljubljana, 1990
- 3 M. Torkar, B. Šuštaršič: Mikrostrukturne značilnosti vodno atomiziranega prahu iz Ni-superzlitine, Železarski zbornik, 25, 1991, št. 3, 97-103
- 4 B. Šuštaršič, M. Torkar, F. Vodopivec, Izdelava prahov na osnovi kobalta z vodno atomizacijo, Rudarsko-metalurški zbornik, 38, 1991, št. 4, 515-528

Izdelava AlNiCo trajnih magnetov iz vodno atomiziranih prahov

Preparation of AlNiCo Permanent Magnets from Water Atomized Powders

B. Šuštaršič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

Z. Lengar, S. Tašner, *ISKRA Magneti Stegne 37, Ljubljana*
in

J. Holc, S. Beseničar, *Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, Ljubljana*

Drobljenje, mletje in sejanje ulite predzlitine je standarden postopek priprave kovinskih prahov za izdelavo in mletje AlNiCo anizotropnih trajnih magnetov. Ta postopek bi želeli zamenjati s tehnološko, ekonomsko in ekološko učinkovitejšim postopkom. Zato smo raziskovali možnosti uporabe postopka vodne atomizacije za izdelavo prahov na osnovi kobalta in železa primernih za izdelavo AlNiCo anizotropnih trajnih magnetov. Praktično delo nam je omogočila predvsem nova laboratorijsko pilotna naprava za vodno atomizacijo z induktivnim talilnim sistemom. Z ozirom na tehnološke značilnosti postopka vodne atomizacije smo izbrali primerno kemično sestavo vložka in določili osnovne tehnološke parametre atomizacije. Izdelanim prahovom smo določili osnovne morfološke lastnosti v odvisnosti od parametrov atomizacije. Lastnosti izdelanega prahu so v okviru pričakovanj in tehnoloških možnosti postopka vodne atomizacije. Izdelanim vodno atomiziranim prahovom smo primešali potrebne dodatke za korekcijo sestave in izboljšanje stisljivosti ter jih nato stiskali v preizkusne valjčke. Stisnjene surovce smo nato sistematično sintrali in toplotno obdelali v magnetnem polju pri različnih pogojih tako v laboratoriju, kot tudi na industrijskih napravah. Dosežene magnetne lastnosti obeh preiskovanih materialov (tip 400K in 1500) so podobne komercialnim vzorcem tega tipa. Pri tem moramo seveda upoštevati, da smo morali izhodno sestavo prilagoditi postopku vodne atomizacije. Tako smo stisljivost prahu povečali z dodatkom čistega železa Hoeganaes, reaktivni Ti in delno Al pa smo dodajali naknadno v obliki tržno dosegljivih prahov zlitin Co – Ti – Al oziroma Ni – Ti – Al.

Sintered AlNiCo anisotropic permanent magnets are produced from a mixture of powders. The master alloy powder is produced conventionally by grinding and milling of a cast alloy. Our aim was to change this procedure with technologically, economically and ecologically a more effective powder preparation method. We therefore established the applicability of water atomization for the preparation of Fe – Co based metal powders. R & D work was made possible especially by the application of new pilot water atomizer recently installed and started up at the Institute of Metals and Technologies in Ljubljana. Proper chemical compositions and process parameters were determined on the basis of significant features of water atomization. The morphological properties of prepared powders depending on the main influent parameters of water atomization were determined. The oxygen and carbon contents were also determined. The properties of prepared powders were in accordance with our expectations and technological possibilities of water atomization. Prepared powders were mixed with proper amount of soft pure iron powder (improvement of the compressibility), either Co – Ti – Al or Ni – Ti – Al powder (prevention of oxidation of Ti and Al during water atomization) and 0.5 wt.% wax and compacted in green samples. Samples were then vacuum sintered and thermomagnetically treated at different conditions on the laboratory and industrial scale. Magnetical properties for both prepared materials (AlNiCo type 400K and type 1500) are equal to commercially available foreign samples and better than the conventionally prepared materials.

1 Uvod

Standarden postopek izdelave AlNiCo trajnih magnetov poteka v tovarni ISKRA Magneti preko taljenja in ulivanja predzlitine na osnovi kobalta (Co) in železa (Fe) z do-

datki niklja (Ni), aluminija (Al) in drugih kovin (Cu, Si, Nb in Ti). Sledi tehnološko in tudi ekološko zahtevno drobljenje ter mletje ulitih oblikovancev, sejanje in mešanje z dodatkom veziva z namenom, da se pripravi mešanica primerna za stiskanje v izdelke željene oblike. Stiskanju

surovcev sledi sintranje, toplotna obdelava v magnetnem polju, mehanska obdelava in kontrola predpisanih magnetnih lastnosti.

Poleg mehanskega drobljenja in mletja predzlitine je možno kovinske prahove izdelati tudi z vrsto drugih v svetu že dodobra uveljavljenih postopkov. Med njimi so postopki izdelave kovinskih prahov z razprševanjem ali atomizacijo najbolj razširjeni. Izraz atomizacija ni najprimernejši, saj gre v bistvu le za razpršitev (dezintegracijo) raztaljene kovine v drobne kapljice, ki se v stiku z razprševalnim in hladilnim sredstvom hitro strde v delce prahu, kar ima z atomi kaj malo skupnega. Vendar se je izraz atomizacija uveljavil tako v tuji (angl.: fluid/inert gas/water/centrifugal atomization etc., nem.: Wasserverdunstung/Wasseratomisation, itl.: Atomizzazione in acqua/gas), kot tudi domači strokovni literaturi in ga bomo zato v nadaljevanju uporabljali tudi v našem prispevku.

Izdelava kovinskega prahu neposredno iz raztaljene kovine z atomizacijo ima vrsto prednosti. Predvsem odpade vmesna faza ulivanja, drobljenja in mletja predzlitine. Odpade tudi vpliv domletka zaradi obrabe čeljusti ali mlevskih agregatov. Hitrosti ohlajanja so pri postopkih atomizacije med 10^2 in 10^6 K/s, kar pomeni, da lahko zaradi zelo hitrega ohlajanja pričakujemo tudi mnogo večjo homogenost (tako kemične sestave, kot tudi velikostne porazdelitve in oblike delcev prahu). Istočasno smo pričakovali določene težave zaradi prisotnosti reaktivnih elementov (Al, Ti, Nb) in hitrega ohlajanja (velika trdota prahu—slaba stisljivost), da bomo lahko z raspoložljivim postopkom vodne atomizacije izdelali prah željene končne sestave. Tudi v tuji strokovni literaturi^{1,2} zaenkrat nismo zasledili, da bi se prahovi te vrste izdelovali s postopkom vodne atomizacije.

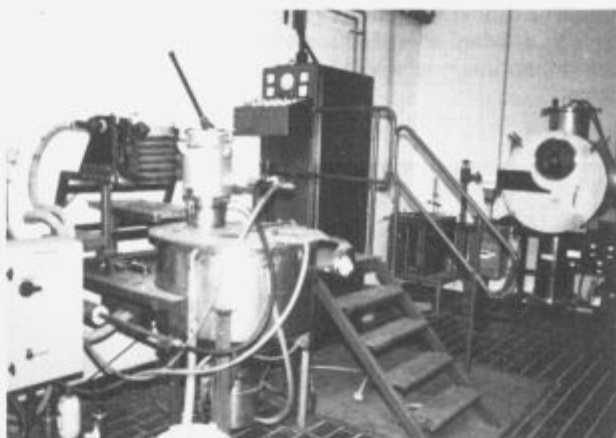
2 Izdelava kovinskih prahov z vodno atomizacijo

Danes poznamo vrsto postopkov oziroma tehnologij izdelave kovinskih prahov. Izbrani postopek je odvisen od vrste kovine ali zlitine, ki jo želimo izdelati, oblike in namembnosti izdelka, ekonomičnosti in mnogih drugih dejavnikov. V splošnem lahko razdelimo postopke izdelave kovinskih prahov na:

- mehanske (drobljenje in mletje),
- elektrolitske (izločanje na katodi),
- kemijske (redukcija, obarjanje, izločanje iz plinske faze, itd.) in
- razprševalne (plinska, oljna, vodna, centrifugalna, ultrazvočna, elektrostatična, eksplozijska atomizacija v talini itd.).

V tem prispevku se bomo omejili le na kratek opis osnovnih značilnosti vodne atomizacije in primerjavo z drugimi postopki izdelave kovinskih prahov, kar je vezano na praktično delo z našo napravo (glej sliko 1). Pregled in natančnejši opis vseh pomembnejših postopkov izdelave kovinskih prahov pa je možno najti tako v tuji, kot tudi domači literaturi^{2,3,4,5,6}.

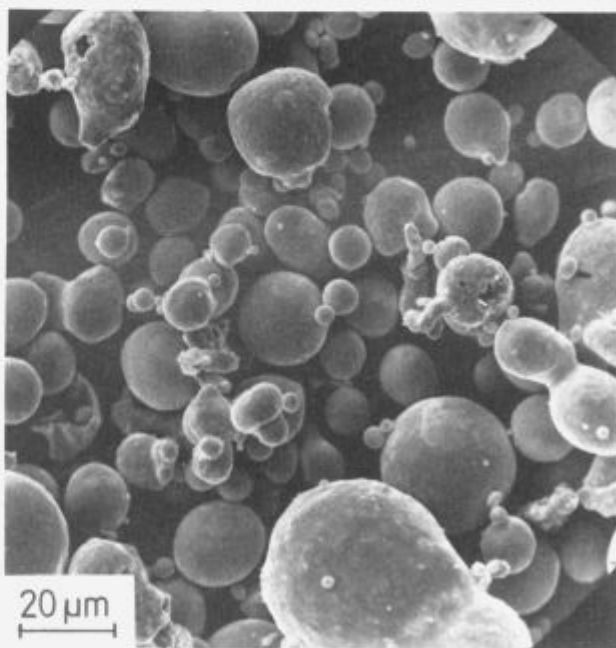
Vodna atomizacija je relativno cenen in zato najbolj razširjen postopek izdelave kovinskih prahov, ki imajo tališče pod 1600°C . Vodo neposredno ubrizgavamo v curek kovinske taline skozi eno ali več šob. Proces je podoben plinski atomizaciji, kjer je razprševalno sredstvo inertni plin (dušik, argon ali helij), lahko pa tudi zrak. Postopka se med seboj razlikujeta v podrobnostih, ki so posledica razlik v lastnostih razprševalnega sredstva.



Slika 1. Laboratorij za metalurgijo prahov in hitro strjevanje na IMT v Ljubljani z laboratorijsko—pilotno napravo za izdelavo kovinskih prahov z vodno atomizacijo v ospredju.

Figure 1. Laboratory for powder metallurgy and technology of rapid solidifications at Institute of Metals and Technologies Ljubljana (in foreground the lab-pilot water atomizer).

Neposredno visokotlačno ubrizgavanje vode v curek taline povzroča razpršitev taline v drobne delce (kapljice) in hitro strjevanje. Izdelani kovinski prah je najpogosteje nepravilne oblike in se razlikuje od prahu izdelanega s plinsko atomizacijo, ki je praviloma kroglične oblike. Vendar pa je možno tudi z vodno atomizacijo izdelati prahove s krogličnimi delci (zlitine sestavljene iz elementov z manjšo afiniteto do kisika). Na slikah 2 in 3 imamo prikazan primer

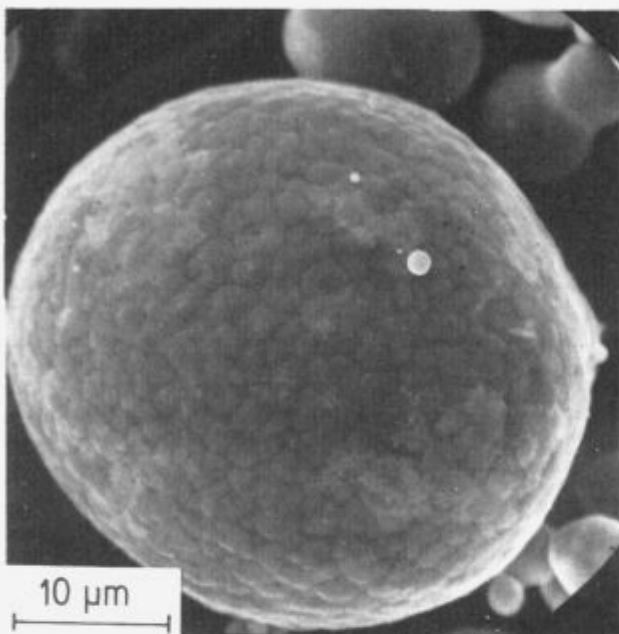


Slika 2. Posnetek prahu Cu – Ni na raster el. mikroskopu. Frakcija: pod $63\ \mu\text{m}$.

Figure 2. SEM micrograph of water atomized Cu – Ni powder. Fraction: $< 63\ \mu\text{m}$.

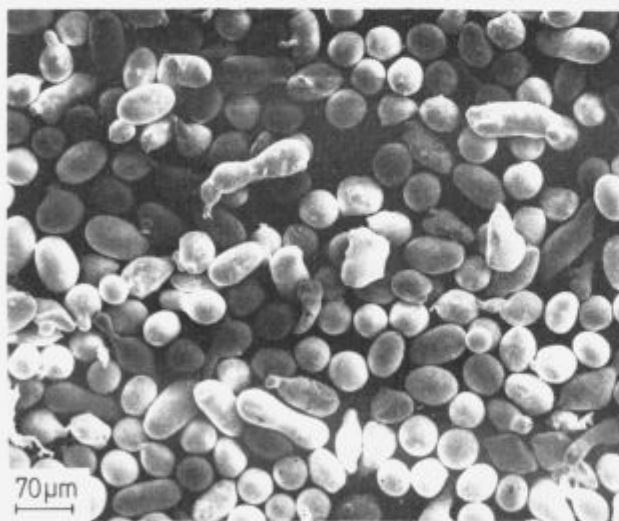
prahu zlitine Cu – Ni (2 ut.% Ni) in na sliki 4 primer prahu

zlitine na osnovi Co (zlitina za navarjanje tip F). Vsi ti prahovi so izdelani na naši napravi za vodno atomizacijo in kot vidimo imajo relativno pravilno oblikovane (kroglične) delce.



Slika 3. Delce prahu zlitine Cu – Ni na raster el. mikroskopu. Premer delca $D = 36 \mu\text{m}$.

Figure 3. SEM micrograph of water atomized Cu – Ni powder particle. Particle diameter $D = 36 \mu\text{m}$.



Slika 4. Posnetek vodno atomiziranega prahu zlitine Milit F (39% Co, 22% Ni, 25% Cr, 12% W in 2% C) na raster elektronskem mikroskopu. Frakcija: 63 do $75 \mu\text{m}$. (vodni atomizer D5/2 Davy Mc Kee—IMT Ljubljana).

Figure 4. SEM micrograph of water atomized Co-base type F powder. Fraction: 63 to $75 \mu\text{m}$. (Davy Mc Kee D5/2 water atomizer—IMT Ljubljana).

V večini primerov je vodno atomizirani prah tudi prekomerno onečiščen s kisikom in površina prahu je

mного bolj hrapava. Zato je potrebno vodno atomizirane prahove pogosto žariti v vodik ali v vakuumu na manjšo vsebnost kisika. Zaradi nepravilne oblike delcev ima vodno atomizirani prah relativno dobro stisljivost in ga lahko stiskamo tudi hladno v trdne surovce. V nekaterih primerih se pred nadaljno obdelavo prahu poslužujemo še dodatnega drobljenja. Skoraj vedno pa s postopkom sejanja odsejemo pregrobo in včasih tudi predrobne frakcije.

Plak vode je eden od glavnih vplivnih parametrov vodne atomizacije. V splošnem višji tlak pomeni večje hitrosti vode, posledica so drobnejši delci prahu. Poleg tlaka vode imamo še vrsto procesnih parametrov, ki vplivajo na lastnosti in s tem kakovost izdelanega prahu^{2,3,5,7} (glej tudi tabelo 1).

Proces atomizacije je v splošnem omejen s hitrostjo odvajanja toplote. Ocenjena zgornja meja hitrosti odvajanja toplote je $10^5 \text{ J/m}^3\text{sK}$. Pri velikosti delcev prahu med 10 in $100 \mu\text{m}$ je ohlajevalna hitrost reda velikosti 10^4 K/s , v nekaterih primerih celo do 10^5 K/s (ultrazvočna atomizacija, nalivanje na hitro vrteči se disk—angl.: Meltspinning). Hitrosti ohlajanja so pri vodni atomizaciji nekaj višje kot pri plinski. Zato vodna atomizacija v splošnem daje boljše mikrostrukture kot plinska.

Glavna omejitev pri izbiri materialov, ki jih lahko izdelujemo z vodno atomizacijo, je afiniteta izbrane kovine do kisika. Zato je vodna atomizacija predvsem postopek, ki je primeren za izdelavo prahov, sestavljenih iz kemijskih elementov, z malo afiniteto do kisika. Prahovi, ki se do sedaj uspešno izdelujejo s postopkom vodne atomizacije so predvsem: nerjavna in hitrorezna jekla, nekatere korozivno in obrabno odporne zlitine (predvsem zlitine Ni – Cr – B – Si), PM zlitine na osnovi bakra ter spajke na osnovi žlahtnih kovin in dentalne zlitine.

3 Praktično delo

Za razvojno raziskovalno delo smo izbrali dva trdomagnetna materiala. Prvi material ima tržni naziv SIMAG 1500 (z nazivno kemično sestavo Fe – 36Co – 14Ni – 8Al – 6Ti in dodatki Cu ter Nb) z nazivno remanenco $B_r = 0.85 \text{ T}$ in koercitivnostjo $H_{cB} = 118 \text{ kA/m}$. Drugi izbrani material ima tržni naziv SIMAG 400K (Fe – 25Co – 15Ni – 8Al z dodatki Ti, Cu in Nb) in $B_r = 0.9 \text{ T}$ ter $H_{cB} = 55 \text{ kA/m}$. Vodno atomizirane prahove z različno sestavo predzlitine smo pripravljali na laboratorijsko pilotni napravi D5/2 Davy Mc Kee pri različnih pogojih z namenom optimiranja tehnoloških parametrov in lastnosti prahov.

V tabelah 1 in 2 so zbrani vsi pomembnejši tehnološki parametri, ki smo jih zasledovali med posameznimi preizkusi.

Izdelane kovinske prahove smo pregledali z raster-skim elektronskim mikroskopom in jim določili osnovne fizikalno kemične lastnosti (obliko delcev, velikostno porazdelitev in povprečno velikost delcev, nasipne gostote in tekočnost prahov itd)⁸. S pomočjo kemijske analize (PHILIPS PW1480 Spectrometer) smo kontrolirali končno sestavo prahu in povratno izvajali potrebne korekcije sestave predzlitine kvalitete 400K. Vsebnost kisika v izdelanih prahovih se je gibala med 1000 in 1500 ppm O_2 . Drug zelo pomemben parameter pri izdelavi trajnih magnetov je vsebnost ogljika, ki naj ne bi presegala dovoljenih 0.05 ut. %.

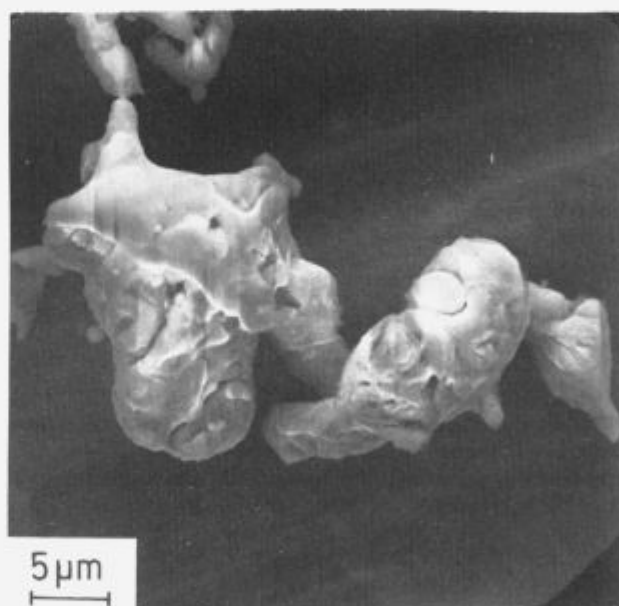
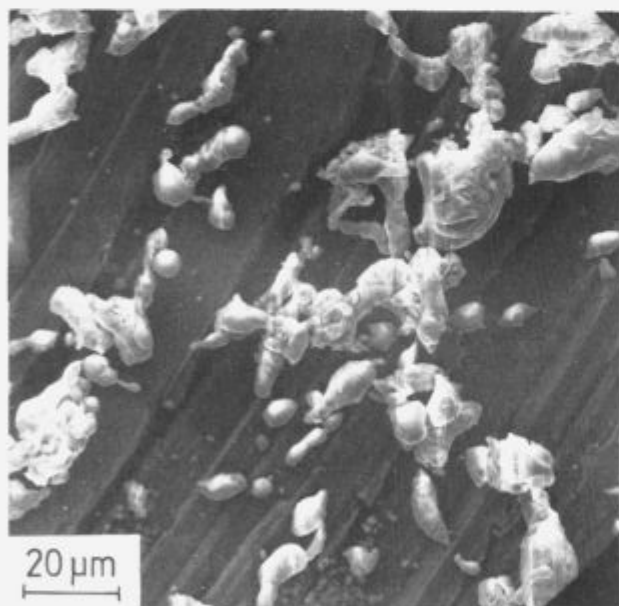
Na slikah 5 in 6 so prikazane morfološke značilnosti izdelanih prahov. Vsi izdelani AlNiCo prahovi so imeli nepravilno obliko delcev. To ne preseneča, saj je to značilnost vodne atomizacije. Takšni prahovi imajo zaradi svoje nepravilne oblike tudi boljše stisljivost.

Tabela 1. Procesni parametri izvedenih preizkusov izdelave prahov AlNiCo magnetov kvalitete SIMAG 400K in 1500.

Procesni parameter		Opomba
Temperatura pregretja taline (° C)	1550 do 1650° C	merjeno z optičnim pirometrom
Temperatura pregretja vmesne posode (° C)	1250 (±20° C)	merjeno s termoel. Pt-PtRh13
Premer šobe vmesne posode (mm)	4.5	šobe izdelane iz taljenega kremenca
Premer vodnih glavne šob (mm)	1.20 × 1.05	tip 1503
pomožne	1.10 × 0.85	tip 1502
Kot razprševanja glavne (v stopinjah)	50	originalna
pomožne	40	razdelilna glava
Tlak vode (bar)	180/230	
Vrsta in pretok zaščitnega plina	0.8 m ³ /h dušika v komori atomiz. 220 l/h argona nad talino v talil.	merjeno z rotametrom

Tabela 2. Parametri vodne atomizacije za SIMAG 400K in 1500 (IMT 1991—vodni atomizer D5/2 Davy Mc Kee).

Material	Tlak vode (bar)	Pretok vode (l/min)	Pretok taline (kg/min)	Razmerje pretokov (voda/kovina)	d ₅₀ (μm)
SIMAG 400K	180	56	3.54	15.82	45
SIMAG 1500	180	56	3.42	16.37	100



Slika 5. Posnetek prahu zlitine 400K na raster el. mikroskopu. Frakcija: pod 63 μm.

Slika 6. Delca prahu zlitine 400K. Raster el. mikroskop. Frakcija: pod 63 μm.

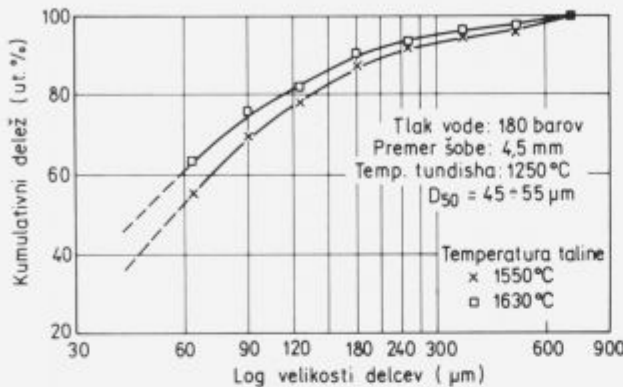
Figure 5. SEM micrograph of water atomized AlNiCo powder. Fraction: < 63 μm.

Figure 6. SEM micrograph of water atomized AlNiCo powder. Fraction: < 63 μm.

Na slikah 7 in 8 sta prikazana diagrama velikostne porazdelitve prahov za obe vrsti materialov. Na prvem diagramu vidimo vpliv temperature pregretja taline na drugem pa vpliv tlaka razprševalnega sredstva. Za zgoščevanje

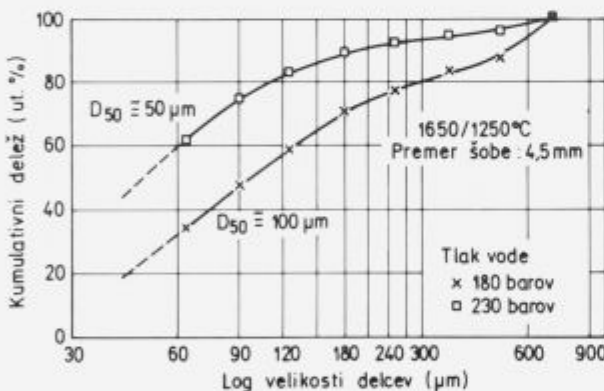
smo uporabljali frakcijo < 120 μm. Iz diagrama vidimo, da je izkoristek prahu približno 80%. S preizkusi smo ugotovili, da bi bilo možno izkoristek povečati s kratkotrajnim drobljenjem izdelanega prahu. Povečevanje tlaka

razprševanja sicer tudi vodi do zmanjševanja povprečne velikosti delcev, vendar nam je zaradi zelo viskozne taline pri visokem tlaku razprševanja prihajalo do zamrzneve taline med atomizacijo. To bi lahko odpravili oziroma optimirali z dvigom temperature predgretja ali povečanjem premera šobe vmesne posode.



Slika 7. Kumulativni krivulji velikostne porazdelitve delcev vodno atomiziranega prahu zlitine SIMAG 400K v odvisnosti od temperature prejetja taline (IMT Ljubljana 1991—vodni atomizer D5/2 Davy Mc Kee).

Figure 7. Cumulative weight percentage plot of particle size distribution of AlNiCo type 400K water atomized powder for two different temperatures of superheating (IMT Ljubljana 1991—Davy Mc Kee D5/2 water atomizer).



Slika 8. Kumulativni krivulji velikostne porazdelitve delcev vodno atomiziranega prahu zlitine SIMAG 1500 v odvisnosti od tlaka razprševalnega sredstva (IMT Ljubljana 1991—vodni atomizer D5/2 Davy Mc Kee).

Figure 8. Cumulative weight percentage plot of particle size distribution of AlNiCo type 1500 water atomized powder for two different atomizing water pressures (IMT Ljubljana 1991—Davy Mc Kee D5/2 water atomizer).

V primeru kvalitete SIMAG 1500 smo zaenkrat reševali samo vprašanje končnega izmeta, ki nastane po mehanski obdelavi. Izmetni izdelki so namreč izredno trdi in jih preko drobljenja praktično ne moremo vrniti nazaj v proces. S preizkusi smo ugotovili, da je možno izdelati uporaben kovinski prah s pretaljevanjem in vodno atomizacijo. Visoka delovna temperatura taline (1650°C) in slaba tekočnost taline je zahtevala skrbno izbiro tehnoloških parametrov atomizacije. Relativno malo število praktičnih preizkusov

temelji na predhodnih izkušnjah s podobnimi materiali in skrbno zastavljenem programu preizkusov.

V primeru kvalitete SIMAG 400K pa smo s praktičnimi preizkusi pripravili vodno atomizirani kovinski prah (predzlitina na osnovi Co - Fe - Nb - Cu - Al) ustrezne kemične sestave. Izdelani kovinski prah omogoča izdelavo kvalitetnih trajnih magnetov, proizvodni postopek njegove izdelave pa ima v primerjavi z obstoječim vrsto prednosti. Kemična sestava predzlitine je izbrana tako, da je v kombinaciji z ostalimi dodatki (Ti hidridni prah je zamenjan s cenejšim Co - Ti - Al ali Ni - Ti - Al prahom) preprečen odgor najbolj reaktivnih elementov med vodno atomizacijo. Zadostno stisljivost mešanice prahov pa smo dosegli z zmanjšanjem vsebnosti Fe v predzlitini oziroma vodno atomiziranem prahu in ga nadomestili z dodatkom cenenega dobro stisljivega Fe prahu (Hoeganaes).

Opozorimo naj še na to, da velika večina razlik med zlitinama 1500 in 400K (tako v postopku atomizacije, kot tudi končnih lastnosti obeh vrst prahov) izvira iz lastnosti taline oziroma izhodne kemične sestave. V primeru zlitine 1500 smo delali namreč s točno določeno končno sestavo, medtem ko smo pri zlitini 400K izdelovali zlitine prilagojenih sestav (z osnovo Fe - Co, brez Ti). Sistematično preizkusno stiskanje (pri tlakih od 600 do 750 MPa ob dodatku 0.5 ut.% voska) in sintranje (v vakuumu 10^{-2} mbar, temperaturnem območju 1350 do 1370°C in časih od 1 do 3 ur) izdelanih vodno atomiziranih prahov smo izvajali v laboratoriju IJS in na industrijskih napravah v ISKRA Magneti. Surova gostota preizkušancev se je gibala med 5.8 in 6 g/cm³. Po sintranju (sintrana gostota preizkušancev se je gibala med 7.05 in 7.25 g/cm³), termomagnetni in mehanski obdelavi smo izmerili magnetne lastnosti izdelanih vzorcev (Permagraph EP-2 Magnet Physik dr. Steingroever GmbH) in jih primerjali z lastnostmi tujih vzorcev in lastnostmi doseženimi po standardnem postopku. Dosežene magnetne lastnosti lahko primerjamo s podobnim komercialnim vzorcem te vrste (glej tabelo 3).

Poudarim le še to, da se je poleg že zgoraj omenjenih prednostih postopka neposredne izdelave prahu z vodno atomizacijo izkazalo, da je vodno atomizirani prah bolj sinterabilen (potrebne so nižje temperature in krajši časi sintranja). Mikrostrukture so lepše, z enakomerno velikostno porazdelitvijo zrn in por, brez diskontinuirane rasti zrn (glej sliki 9 in 10). To vse pa vodi do manjšega sipanja magnetnih in dimenzijskih lastnosti med posameznimi izdelki znotraj ene šarže.

4 Zaključki

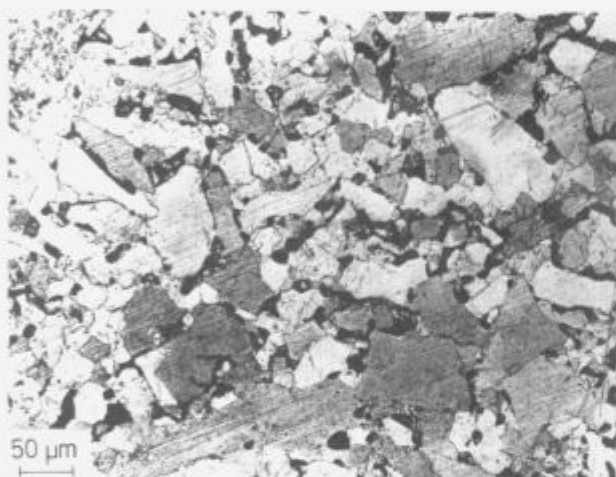
Raziskovali smo pripravo vodno atomiziranih kovinskih prahov, ki so po svoji kemični sestavi in lastnostih primerni za pripravo anizotropnih AlNiCo magnetov. Praktično delo nam je omogočila predvsem nova laboratorijsko pilotna naprava za vodno atomizacijo z induktivnim talilnim sistemom. Določili smo vpliv procesnih parametrov naprave na glavne morfološke lastnosti izdelanega prahu obeh izbranih sestav. Lastnosti izdelanega prahu so v okviru pričakovanj in tehnoloških možnosti postopka vodne atomizacije. Izdelane prahove smo stiskali, sintrali in toplotno obdelali v magnetnem polju pri različnih pogojih tako v laboratoriju, kot tudi na industrijskih napravah. Dosežene magnetne lastnosti obeh materialov so podobne komercialnim vzorcem tega tipa. Pri tem moramo seveda upoštevati, da smo morali izhodno sestavo prilagoditi postopku vodne atomizacije. Tako smo stisljivost prahu povečali z dodatkom čistega železa Hoeganaes, reaktivni Ti in delno Al pa smo

Tabela 3. Magnetne lastnosti sintranih AlNiCo magnetov izdelanih iz vodno atomiziranih prahov.

Material	Magnetne lastnosti			Vsebnost	
	B_r (T)	H_{CI} (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	ut.% O ₂	ut.% C
Tuj vzorec (Krupp)	0.98	60.0	24.8	0.22	0.035
SIMAG 400K standardni postopek	0.86	52.0	17.6	0.59	0.11
SIMAG 400K nazivne**	0.90	55.5	26.5		
vodna atom. dosežene	1.10	60.0	26.4	0.20	0.06
SIMAG 1500* nazivne**	0.85	118.0	40.0		
dosežene	0.90	124.0	42.0		0.06

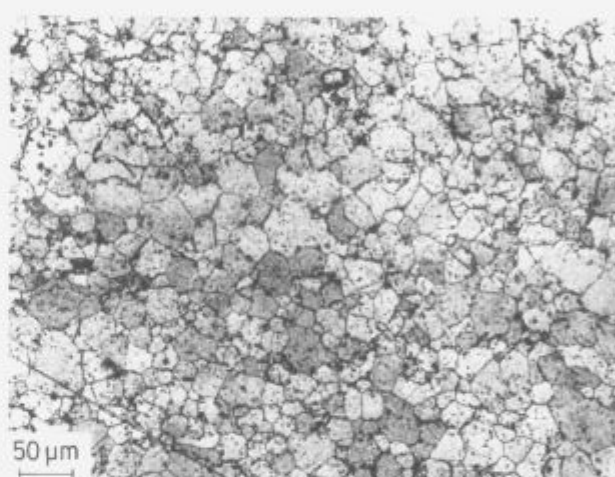
* mešanica 50 ut.% standardni-50 ut.% vodno atomizirani prah

** komercialni katalog ISKRA Magneti



Slika 9. Posnetek mikrostrukture sintranelega vzorca SIMAG 400K izdelanega po standardnem postopku.

Figure 9. Optical micrograph of the typical microstructure of sintered AlNiCo type 400K magnet prepared by standard procedure.



Slika 10. Posnetek mikrostrukture sintranelega vzorca SIMAG 400K izdelanega iz vodno atomiziranega prahu.

Figure 10. Optical micrograph of the typical microstructure of sintered AlNiCo type 400K magnet prepared from the water atomized powder.

dodajali naknadno v obliki tržno dosegljivih prahov zlitin Co – Ti – Al oziroma Ni – Ti – Al.

V nadaljevanju našega razvojno raziskovalnega dela želimo, da bi s sistematičnim delom proces pri izdelavi vodno atomizirane predzlitine za material 400K še optimirali in osvojili postopek izdelave predzlitine tudi za material SIMAG 1500. Istočasno pa želimo primerjalno ugotoviti ali plinsko atomizirani prahovi omogočajo še nadaljne izboljšanje tehnološkega postopka in dvig magnetnih lastnosti.

5 Literatura

- 1 F.V. Lenel: Magnetic Applications, Metal Handbook, 9th edition, Volume 7, Powder Metallurgy, s.: 641,
- 2 F.V. Lenel: Powder Metallurgy—Principles and Applications, MPIF, Princeton, New Jersey, april 1980,
- 3 R.M. German: Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation (MPIF), Princeton, New Jersey, 1984,
- 4 E. Klar in sodelavci: Production of Metal Powders, Metal Handbook, 9th edition, Volume 7, Powder Metallurgy, s.:21,

- 5 J.J. Dunkley: The Production of Metal Powders by Water Atomisation, Powder Metallurgy International, Vol.: 10, No.:1/78,
- 6 B. Šuštaršič, F. Vodopivec, B. Breskvar : Literaturna študija o postopkih metalurgije prahov, Poročila MI Ljubljana, junij 1989,
- 7 J.J. Dunkley, J.D. Palmer: Factors affecting particle size of atomized metal powders, Powder Metallurgy 1986, Vol.: 29, No.: 4
- 8 MPIF: Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products, Metal Powder Industries Federation, Edition 1985/1986, Princeton, New Jersey,

Obdelava kovin z žarkovnimi izvori energije

Metal Treatment by Beam Energy Sources

G. Rihar, Institut za varilstvo, Ljubljana, Ptujška 19

Na površino varjenca iz nelegiranega jekla je bila nanešena tanka plast legirnih elementov, ki jih je impulzni Nd YAG laser pretaljeval skupaj z osnovo. Z mešanjem osnove in dodanih legirnih elementov je nastajala zlitina, ki je vsebovala do 70% legirnih elementov. Na ta način so bili izvedeni poizkusi navarjanja z nikljem, kromom, kromovim karbidom in volframovim karbidom. Ugotovili smo, da količina in oblika dodanega legirnega elementa vplivata na obliko navarjene zlitine in na količino pretaljenega osnovnega materiala.

A thin layer of alloying elements, which were remelted together with the base metal by a Nd YAG laser, was deposited on the surface of a workpiece. In mixing of the base and the alloying elements added, an alloy containing up to 70% of the alloying elements was formed. The same surfacing experiment was carried out with nickel, chromium, chromium carbide and tungsten carbide.

It was established that the quantity and the form of an alloying element added effects the form of the alloy surfaced and the quantity of the base metal remelted.

The alloy is relatively homogeneous and has got a fine microstructure.

1 Uvod

Za obdelavo kovin uporabljamo različne izvore toplotne energije. V zadnjem času se uveljavljajo žarkovni izvori, s katerimi dosežemo take učinke, ki jih s klasičnimi izvori ne moremo. Glavna značilnost teh izvorov je možnost velike koncentracije energije, zato se imenujejo tudi visoko koncentrirani izvori energije. Niso primerni za ogrevanje celotne mase obdelovanca, temveč njihove prednosti izkoriščamo pri lokalni obdelavi. Veliko število objav v strokovnem tisku kaže, da se v svetu intenzivno ukvarjajo z razvojem novih postopkov obdelovanja kovin z žarkom, ki pa se, razen varjenja in rezanja, v praksi šele uveljavljajo.

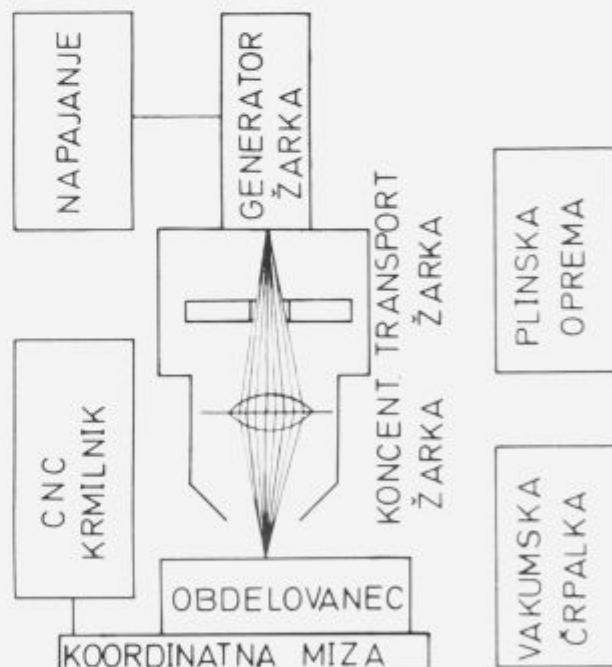
Uporabljata se dve vrsti žarkovnih izvorov energije: curek elektronov in snop fotonov. Naprave so sestavljene iz generatorja žarka, sistema za vodenje, sistema za zgoščevanje žarka in pomožnih naprav, kot so: vakumska komora, plinska oprema, napajalni del in krmilnik (slika 1).

Žarkovni izvori so se uporabljali najprej za izdelavo sestavnih delov elektronskih naprav v letalski in raketni tehniki in v vojaški industriji. Kasneje so se uveljavili tudi v serijski proizvodnji v avtomobilski in elektro industriji ter v proizvodnji procesne opreme.

Postopki obdelave kovin z elektronskim curkom so se pojavili okoli leta 1960. Danes obratuje več tisoč naprav velikih moči (med 2 in 200 KW). Vakuumske komore merijo od nekaj litrov do več sto kubičnih metrov.

Laserske naprave velikih moči so prišle na tržišče kasneje kot naprave z elektronskim curkom. Uporaba laserske tehnike za obdelavo površin se je začela uveljavljati po letu 1970. Danes v industriji obratuje že več tisoč laserjev velike moči (od 1 do 10 KW). Za laboratorijske namene se gradijo naprave z močjo tudi do 25 KW. Razvijajo se nove vrste laserjev.

Zrak ne ovira širjenja svetlobnega žarka. Laserske naprave zato ne potrebujejo vakuumske komore, kar je



Slika 1. Žarkovni izvor energije.

velika funkcionalna prednost laserja pred elektronskim curkom, zato v zadnjem času laserske naprave močno konkurirajo napravam z elektronskim curkom.

Danes se uporabljata dve vrsti laserjev. V elektroniki in finomehaniki uporabljajo impulzne in kontinuine Nd YAG laserje, pri katerih je resonator trdna snov. Gradijo se do moči okoli 800 W. Za moči nad 1 KW se gradijo plinski

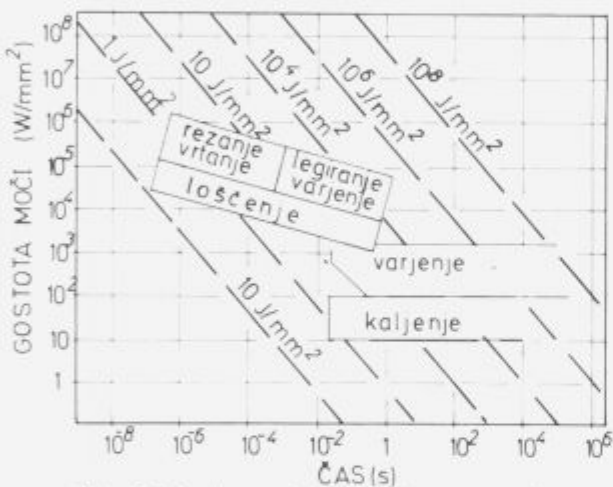
laserji, ki se uporabljajo predvsem v strojni industriji.

2 Fizikalne lastnosti žarkovnih izvorov toplotne energije in njihova uporaba

Snop fotonov ali curek elektronov je zelo čista, lahko vodljiva oblika toplotne energije. Mogoče jo je zgostiti in usmeriti na relativno majhen del površine obdelovanca, kjer dobimo veliko gostoto, ki doseže 10^6 W/mm^2 . To je 1000-krat večja gostota moči, kot jo dobimo pri konvencionalnih izvorih energije. V nekaj mikrosekundah površina doseže temperaturo tališča jekla. Lokalno segreto območje se zaradi ogromnega temperaturnega gradienta ohlaja z veliko hitrostjo, ki doseže do 10^5 K/s .

Pri obdelavi kovin z žarkovnimi izvori energije izbiramo dva osnovna parametra: gostoto moči, ki jo uravnavamo s fokusiranjem, in čas delovanja, ki ga uravnavamo s hitrostjo potovanja žarka. Dovedena energija na enoto površine se pri žarkovnih izvorih giblje med 10^{-2} J/mm^2 in 10^6 J/mm^2 .

Na sliki 2 so prikazana področja uporabe žarkovnih izvorov^{1,2,3}.



Slika 2. Področje uporabe žarkovnih izvorov energije.

Žarkovni izvori imajo nekatere posebne lastnosti, ki jih s pridom izkoriščamo pri obdelavi kovinskih površin. Pomembne so sledeče tri prednosti:

- površina, ki predstavlja črno telo, lahko 100% absorbira energijo v obliki žarka, žal pa kovinska površina nima takih lastnosti. Na primer, pri električnem obloku preide na obdelovanec le okoli 30% dovedene energije
- žarkovno energijo je mogoče natančno krmiliti
- žarek svetlobe ali curek elektronov je v kemičnem smislu najčistejši vir energije

Čprav cene naprav padajo, je žarkovna energija zelo draga oblika, kar ovira hitrejše uvajanje laserjev in naprav z elektronskim curkom v prakso.

3 Pregled postopkov

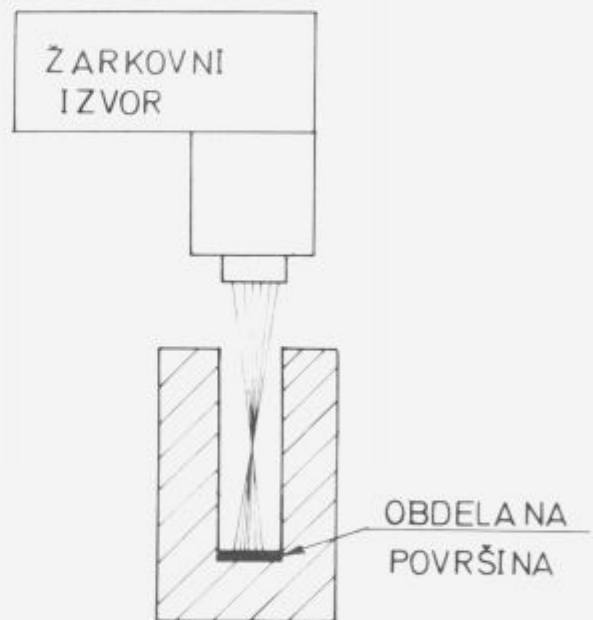
Z ozirom na procese, ki potekajo pri obdelavi, lahko postopke razdelimo v naslednje značilne skupine:

- ogrevanje površine pod temperaturo tališča, to je površinsko kaljenje in lokalno žarjenje;

- taljenje z namenom, da se spremeni struktura, npr. nastanejo metastabilne faze, zmanjša se kristalno zrno, površina postane bolj homogena;
- taljenje in dodajanje legirnih elementov z namenom, da se izboljšajo lastnosti površine;
- cementacija in nitriranje;
- oblikovanje površine (tvorba teksture);
- nanašanje kovin in nekovin.

3.1 Površinsko kaljenje

Obdelujemo lahko težko dostopne, strogo omejene dele površine (slika 3). Žarek se giblje po obdelovancu in lokalno ogreva površino. Zaradi odvajanja toplote v hladno osnovo sledi hitro ohlajanje. Toplotni cikel traja od 0.1 do 10 s. Širina poti znaša od 2 do 20 mm, globina kaljenja pa od 0.5 do 1 mm. Za obdelavo miniaturnih delov se uporabljajo impulzni Nd YAG laserji, za večje strojne dele pa CO_2 laserji z močjo nad 1 KW.



Slika 3. Površinsko kaljenje z laserjem.

V literaturi je opisanih več primerov uporabe laserja, npr. kaljenje notranjosti cilindrov, vodil in sedežev ventilov, vilic menjalnika in drugih delov, ki se izdelujejo v velikih serijah^{3,4}.

3.2 Pretaljevanje površine

Prehod žarka preko kovinske površine povzroči hitro lokalno taljenje in zelo hitro strjevanje. Pri velikih ohlajevalnih hitrostih, ki dosegajo 10^5 K/s , dobimo prisiljene trdne raztopine in zelo drobna kristalna zrna, pri nekaterih zlitinah lahko tudi amorfno strnjene faze. Tako obdelana površina se odlikuje z boljšo obrabno in korozijsko obstojnostjo⁵.

3.3 Legiranje površinskega sloja

V literaturi je opisana cela vrsta postopkov, pri katerih z laserskim snopom ali elektronskim curkom nataljujemo površino. V kovinsko kopel dovajamo prašnate legirne elemente. Največ člankov obravnava oplemenitenje jeklene površine s plastjo zlitin sistema Fe-Cr-C ali Fe-W-C^{7,8}.

Poseben primer dodajanja je nametavanje trdih delcev, ki se v kopeli ne raztalijo. Delci z visokim tališčem, npr. delci kromovega, volframovega in titanovega karbida, padajo v kopel, ki jo ustvarja žarkovni izvor energije. Zaradi hitrega strjevanja ostanejo delci kot vključki v kovinski osnovi. Nastaja neke vrste kompozit, ki se odlikuje z dobro obrabno obstojnostjo^{9,10}.

3.4 Nitiranje in nabrizgavanje

Postopek temelji na reakciji med raztaljenim titanom in dušikovo atmosfero. Na ta način nitiramo titan in zlitine¹² ter jekla, aluminij in baker, če prej nanje nanesemo titan.

Z laserjem lahko naprevamo in nabrizgavamo kovinske in nekovinske snovi, npr. okside (ZrO, Al₂O₃, TiO₂ in Y₂O₃ · Zr₂O₃).

Z namenom, da se izboljšajo tribološke lastnosti, na površine nanašamo molibdenov sulfid.

4 Navarjanje z laserjem

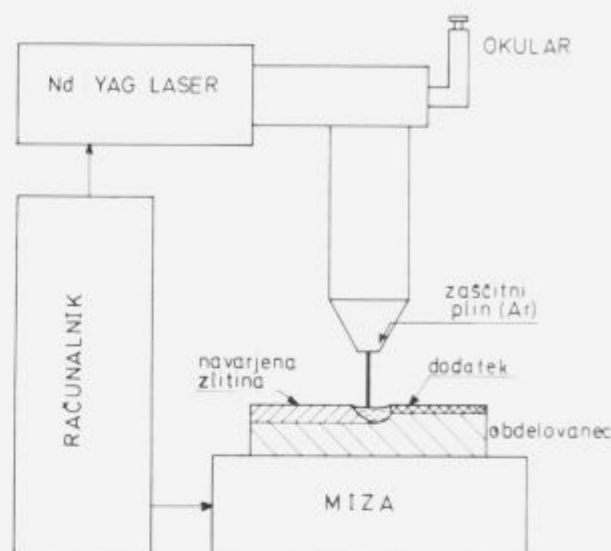
4.1 Cilji raziskav

V okviru širšega raziskovalnega projekta, katerega cilj je bil proučevati pretaljevanje dodanih legirnih elementov, so bili opravljeni tudi poizkusi navarjanja z laserjem¹². Pri tem smo iskali korelacijo med maso pretaljene osnove in maso dodanega legirnega elementa. Ugotavljali smo vpliv relativne mase dodanega legirnega elementa na geometrijsko obliko navarjene zlitine. Raziskave so bile opravljene na izbranem modelu navarjanja, pri čemer so bili uporabljeni različni izvori toplotne energije, od električnega obloka velike moči do svetlobnega žarka.

4.2 Princip navarjanja

Princip navarjanja z laserjem je prikazan na sliki 4. Uporabili smo impulzni Nd YAG laser, ki je bil namenjen mikro varjenju v elektronski industriji. Svetlobni žarek relativno majhne moči je bilo mogoče s pomočjo računalnika zelo natančno krmiliti in voditi. Povprečna moč naprave je bila okoli 40 W. Največja moč konice impulza je dosegala 1 KW. Poskusi so bili izvedeni z energijo, katere gostota je dosegala 110 J/mm². Svetlobni žarek koherentne svetlobe valovne dolžine 1064 nm je bil oblikovan tako, da se je žarišče nahajalo 8 mm nad površino obdelovanca. Širina svetlobnega žarka na površini varjenca je znašala 0.4 mm.

Na osnovo iz nelegiranega jekla smo nanesli plast legirnega dodatka. Uporabili smo prašnate legirne elemente, ki so bili z dodatkom fenolne smole zlepljeni v trdno plast. Poizkusi so bili opravljeni s štirimi vrstami dodatka: z nikljem, kromom, kromovim karbidom in z volframovim karbidom. Laserski žarek se je gibal s hitrostjo 0.83 m/s in pretaljeval osnovo in dodane legirne elemente.



Slika 4. Model navarjanja z laserjem.

4.3 Preiskava navarjene zlitine

Poleg geometrijske oblike navarjene zlitine smo pregledali mikrostrukturo navarov in mikro analizo značilnih področij. Ugotovili smo, da je laser pretaljeval osnovo do globine 0.25 mm (slika 5b). Širina pretaljene osnove je znašala okoli 0.4 mm (slika 5a). Na sliki 5c je prikazan navarjen kvadrat dimenzije 10 mm × 10 mm. Tipično obliko navara prikazuje slika 5d.

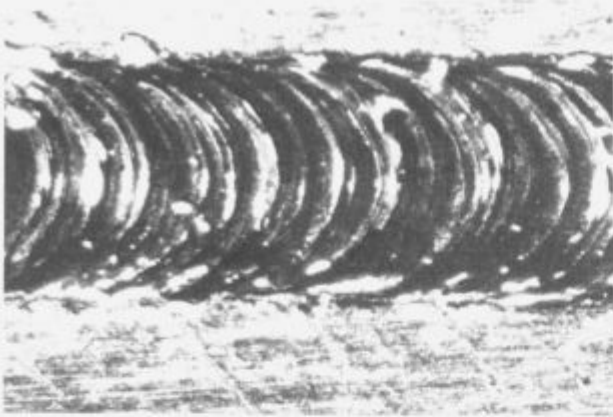
Ugotovili smo, da se osnova in dodani legirni element mešata v razmerju 30 : 70. Prehod med osnovo in navarjeno zlitino je skokovit. Mikroanaliza je tudi pokazala, da se kljub zelo kratkemu reaktivnemu času osnova in legirni dodatek dobro premešata.

5 Zaključek

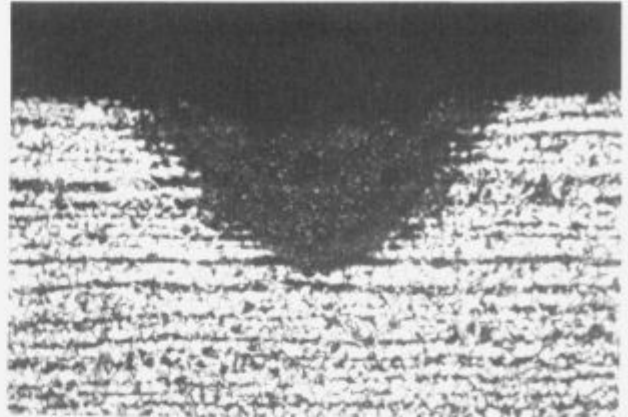
- Impulzni Nd YAG laser je mogoče uporabiti za navarjanje tankih plasti finih geometrijskih oblik.
- Legirne elemente je mogoče dodajati z nanašanjem na površino varjenca.
- Količina dodanega legirnega elementa vpliva na geometrijsko obliko navarjene zlitine.

6 Literatura

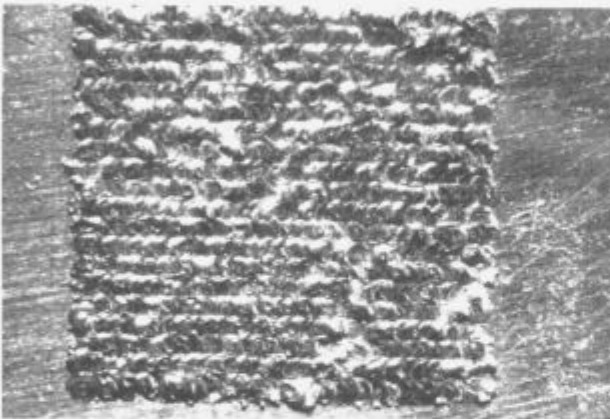
- 1 J.K. Kirstensen, L.H. Hansson, F.L. Smidth: Key-hole Formation, Temperature Distribution and Thermal Cycle in Electron Beam Welding. Electron and Laser Beam Welding, IIW, Pergamon Press, Oxford 1986, str. 119-129
- 2 J.H.P.C. Megaw: Laser Surface Treatments. Laser Welding, Cutting and Surface Treatment. The Welding Institute, Abington, 1984, str. 23-27
- 3 P.J. Oakley: Laser Surfacing Review: Processes and Industrial Applications. The First Int. Conference on Surface Engineering, vol. III, Brighton 1985; The Welding Institute, Abington, 1986, str. 67-80
- 4 H.W. Bergmann, E. Geissler: On-Line Computer Controlled Laser Hardening. DVS, Berichte Bd. 133, Dusseldorf 1988, str. 109-113
- 5 Y. Arata: Revolution of Material Processing by High Energy Density Beam. Electron and Laser Beam Welding, IIW, Pergamon Press, Oxford 1986, str. 67-87



a)



b)



c)



d)

Slika 5. Izgled navarov: a) prehod laserskega žarka, povečava 50 \times , b) prečni presek prehoda žarka, povečava 100 \times , c) navarjen kvadrat dimenzije 10 mm \times 10 mm, d) prečni presek navara, povečava 100 \times .

- ⁶ W. Kurz, R. Trivedi: Microstructure Selection in Laser Treatment of Materials. DVS, Berichte Bd. 133, Düsseldorf 1988, str. 92-94
- ⁷ E.F. Semiletova, T.H. Dumbadze: Laser Surface Alloying; The First Int. Conf. on Surface Engineering, Brighton 1985, The Welding Institute, Abington 1986
- ⁸ W. Amende: Wärmebehandeln, Aufschmelzen, Einschmelzen und Plattieren mit Laserstrahlen. Materialbearbeitung mit Laserstrahlen; Informationstagung, Graz 1987
- ⁹ Ayers J.D., Tucker T.R., Schaeferl R.J.: Wear Resisting Surfaces by Carbide Particle Injection. Applications of the Laser in Metalworking, Metals Park, American Society for Metals, 1981
- ¹⁰ A.R.E. Singer, A.D. Roche: Wear Resistant Surfaces Produced by SSP. The First International Conf. on Surface Engineering, vol. III, Brighton 1985; The Welding Institute, Abington, 1986, str. 239-252
- ¹¹ S.Katayama, A. Matsunawa, Y. Arata: Laser Nitriding and Hardening of Titanium and Other Materials. Electron and Laser Beam Welding, IIW; Pergamon Press, Oxford 1986, str. 323-324

Problematika sežigalnih naprav

Thermal Treatment of Hazardous-Waste

A. Božič, Železarna Jesenice, Jesenice

It wasn't until the train compositions with hazardous waste arrived at Jesenice, that the general public in Slovenia became aware of the problems of hazardous waste disposal, though it's a problem industry and science all over the world, as well as at home has long been searching an answer for. According to a survey by EPA (Environmental protection agency in the USA) over 68 265 sources of hazardous-waste were listed by the end of april in 1986 though the list is considered incomplete as the list of what waste considered hazardous grows longer every day.

It's not easy to find an optimal solution for the disposal of these wastes as their physical as well as chemical properties differ. One of the more successful methods has proved to be thermal treatment of hazardous-waste. Thermal treatment can be understood as the decomposition of waste components with high temperature combustion or pyrolysis. This causes wastes that would otherwise take years to decompose in landfills, do so in a matter of seconds, while most of the residue after this process is stated as harmless and can be disposed of using regular means. In the search of the most optimal solution many types of incinerators have been developed depending on the type of waste being disposed of, the hearth type or the basic chemical procedure. In the field of hazardous-waste incineration, there is more experience with liquid injection incinerators than all other types combined (64%), while the use of the pyrolysis process has been growing rapidly over the last ten years.

Maybe an example of the success that thermal treatment has compared to other methods is that over 150 incinerators have been designed in Europe alone after the second world war, most of which are located in western Europe.

1 Splošni uvod

S pojavom transporta posebnih odpadkov na Jesenicah smo se prvič resneje javno soočili s tem problemom, čeprav se industrija in znanost, tako pri nas kot v svetu, že dolgo ukvarjata s tem problemom. V ilustracijo je podatek EPE (Agencije za varovanje okolja v ZDA), ki je do konca aprila 1986 registrirala 68 265 izvorov nevarnih odpadkov v ZDA, pri tem velja poudarek, da je ta seznam nepopoln, saj se iz dneva v dan dopolnjuje spisek posebnih odpadkov.

Ni lahko najti učinkovitega sistema odpravljanja teh odpadkov, saj se razlikujejo tako po fizikalnih kot po kemičnih lastnostih. Kot ena najučinkovitejših metod reševanja se je izkazala termična obdelava odpadkov. Pod termično obdelavo razumemo razgradnjo teh odpadkov z gorenjem, ali s pirolizo (razplinjevanje) pri visokih temperaturah. Na ta način se odpadki, ki bi se razgrajevali nekaj let na posebnih deponijah, razgradijo v nekaj sekundah, ostanki gorenja pa so praviloma neškodljivi in ne zahtevajo posebnih pogojev deponiranja.

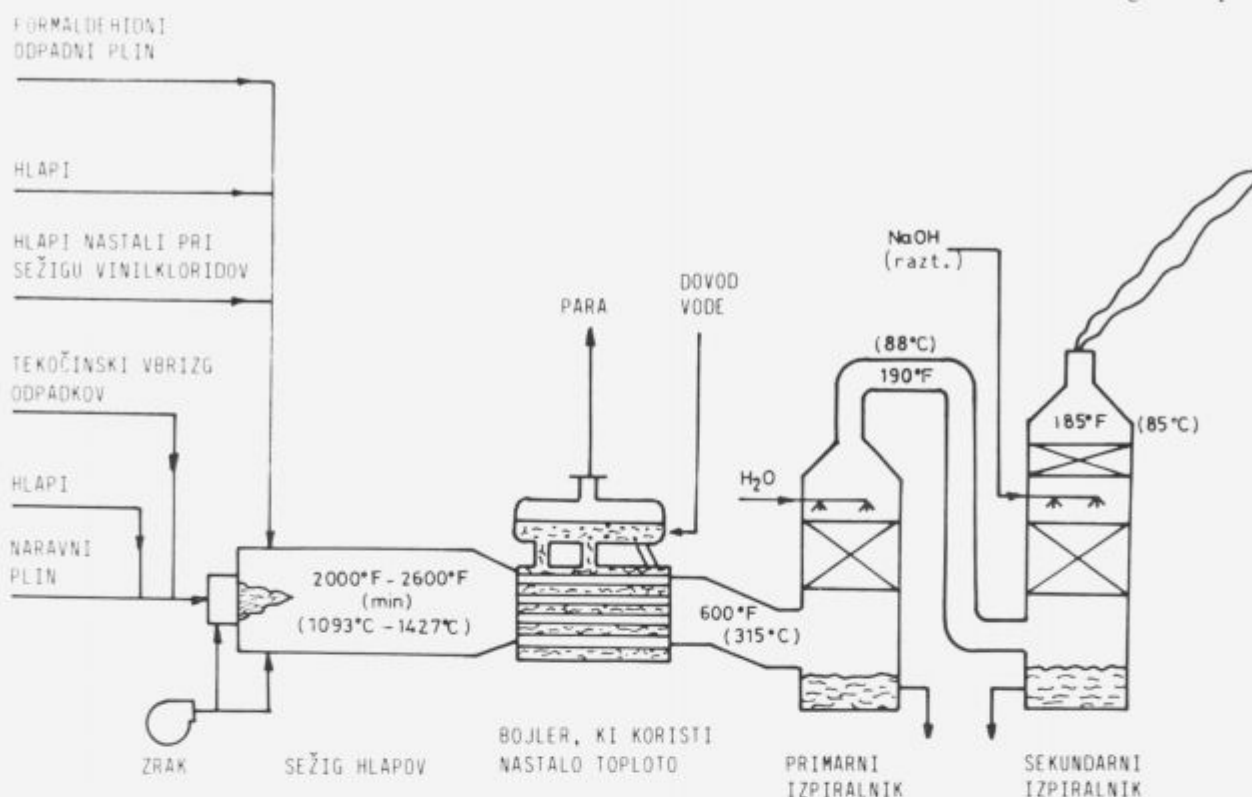
V iskanju najbolj optimalne rešitve so se pojavile raznovrstne izvedbe sežigalnih naprav. Razlikujejo se po načinu dovajanja odpadkov, po tipu ognjišča, ali poteka sežig s kisikom, ali brez itd.

Najpogostejša izvedba je sežigalnica z injiciranjem tekočih odpadnih snovi (64%), medtem ko se v zadnjih desetih letih vedno bolj uveljavlja piroliza. V ponazoritev uspeha teh naprav naj velja podatek, da so po drugi svetovni vojni samo v Evropi zgradili 150 sežigalnih naprav, večina teh naprav pa je lociranih v zahodni Evropi.

Splošno lahko delimo odpadke na komunalne in industrijske. Z vedno hitrejšim razvojem vedno novih proizvodov in materialov namenjenih za široko potrošnjo in splošno uporabo v gospodinjstvu pa je vedno težje postavljati trdne meje med eno in drugo vrsto odpadkov. Nadalje pa se industrijski odpadki delijo na odpadke, ki naj bi bili za okolje nenevarni in so primerni za odlaganje na običajnih deponijah, ter posebne odpadke, ki jih zaradi količine, ali lastnosti ni mogoče varno odstranjevati s komunalnimi odpadki; oziroma je to mogoče po njihovi posebni obdelavi. Nevarni odpadki so tisti, ki imajo zaradi količine in narave eno ali več naslednjih lastnosti: eksplozivnost, lahka vnetljivost in gorljivost, povzročanje vžiga drugih snovi, reaktivnost, strupenost, jedkost in dražljivost, radioaktivnost ter kužnost in gabljivost.

2 Sežiganje

Kar 60% teh odpadkov bi bilo možno uspešno uničiti s termično obdelavo. Posamezni tipi sežigalnih naprav so se razvijali skladno z vrsto odpadkov, katerim so namenjene. Najpomembnejša pogoja za uspešno uničevanje odpadkov sta čas zadrževanja v zgorovni coni ter ustrezna temperatura. Za sežiganje tekočin, ki jih je možno prečrpavati, so se razširili incineratorji, kjer se injicirajo tekoči odpadki v zgorovno komoro. Te sežigalnice so običajno z ognjeodpornim materialom obložene komore (navpične ali vodoravne) cilindrične oblike. Te so opremljene s primarno zgorovno komoro, kjer sežigajo odpadke in pomožno gorivo, večkrat pa tudi še s sekundarno zgorovno komoro, ali injekcijskimi šobami, kjer se sežigajo materiali



Slika 1. Sistem sežiganja z vbrzganjem odpadkov.

z nizkokaloričnimi vrednostmi (vodne odplake z organskimi ali anorganskimi spojinami).

Te enote obratujejo v temperaturnih območjih med 1000°C in 1700°C. Čas zadrževanja v komori lahko traja od nekaj milisekund do 2,5 sekunde.

Fizikalne, kemične ter termodinamične lastnosti odpadkov so osnovni kriteriji, ki jih je potrebno upoštevati pri načrtovanju celotnega sistema. Viskoznost je osnovno merilo, ali se material smatra za tekočino, mulj ali goščo. Kritični del sežigalne naprave je atomizirajoča šoba, ki pretvarja tekočinski tok v fine atomizirane kapljice. Nastale kapljice izpostavijo visokotemperaturnemu okolju, kjer je omogočen prenos toplote z radiacijo in konvekcijo. Prav tako pa mora biti omogočen kar največji stik kapljic s kisikom.

Kot je bilo že zgoraj omenjeno, so danes najbolj v uporabi sežigalnice, kjer se inicirajo tekoči odpadki. Teh je več, kot je skupno število vseh ostalih vrst sežigalnic. Vendar pa tudi drugi sistemi velikokrat vključujejo tekočinske injekcijske gorilnike ali sekundarno komoro, ki zelo spominja na tekočinski injekcijski incinerator. Večkrat se tudi odpadni tekoči material uporablja kot pomožno gorivo. V ZDA so odobrili uporabo 250 odpadnih organskih spojin kot gorivo—HWF (hazardous-waste fuel). Prav tako pa je napor, ki je bil vložen v razvoj naprav za kontrolo plinskih emisij in odpadnih vod večji, kot pri vseh ostalih vrstah sežigalnih naprav. Največkrat so potrebni izpiralniki za absorpcijo nastalih kislih plinov kot na primer: HCl, SO₂, NO.

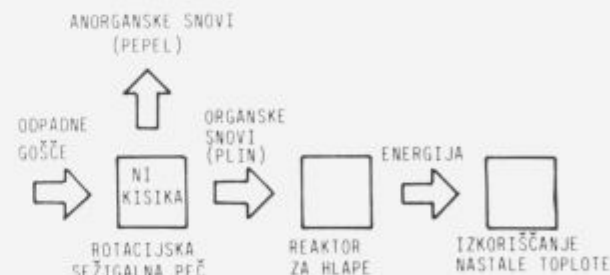
3 Piroliza

V zadnjih desetih letih se pri razvoju novih sežigalnih naprav vse bolj poslužujejo procesa pirolize. Pirolizo lahko

definiramo kot kemično razgradnjo oziroma spremembo, ki jo dosežemo z ogrevanjem brez prisotnosti kisika.

Uporaba pirolize za sežig nevarnih odpadkov vodi v dvostopenjski proces. Odpadke v prvi stopnji ogrevajo brez prisotnosti kisika in tako ločijo hlapne snovi (gorljivi plini, vodna para) od nehlapnih (pepel, oglje).

V drugi stopnji hlapne snovi vodijo v drugo zgorevno komoro, kjer z vzpostavitvijo primernih pogojev (pribitni kisik, visoka temperatura) zagotovijo uničenje vseh nevarnih snovi.



Slika 2. Pirolitsko sežiganje—dvostopenjski proces.

Največja prednost, ki jo nudi proces pirolize pri sežigu posebnih odpadkov je, da omogoča natančni nadzor nad procesom zgorevanja. Piroliza je namreč endotermni proces, ki se običajno izvaja v temperaturnem območju med 425 in 760°C.

Posebno nevarni organski odpadki so hlapni pri nizkih temperaturah, ostanek (pepel, oglje) pa po sestavi običajno ustrezajo pogojem, postavljenim za odlaganje na navadnih komunalnih deponijah. Hlapne snovi pa lahko sežigajo z

uničevalno učinkovitostjo, ki presega 99,9999%. Tradicionalno sežiganje ob pribitku zraka pa je eksotermni proces, temperature obratovanja se gibljejo okoli 800 do 1370°C. Temperaturo dosežemo s pravilnim dovajanjem odpadkov in količino prebitnega zraka. Tu je kontrola zelo otežkočena, tako da večkrat lahko prehaja do nezaželenih temperaturnih presežkov.

Piroliza je prav tako postopek, ki se lahko uporablja za vse vrste odpadkov, primeren je tako za trdne kot tudi za tekoče odpadke ter odpadne gošče.

V splošnem lahko kemično reakcijo zapišemo:

organski odpadki \xrightarrow{H} hlapne snovi (organske + H₂O + pepel + oglje (nehlapni ogljik)).

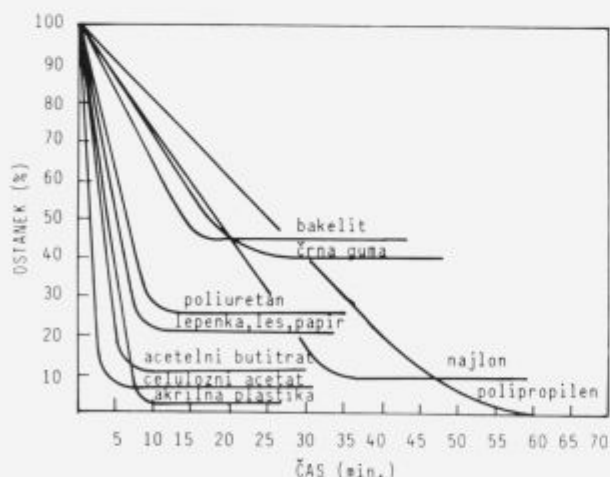
Posebno ugodne rezultate so dobili pri sežiganju:

1. Odpadkov v sodovih, ki jih je težko prečrpavati
2. Odpadkov, ki vsebujejo visoke deleže pepela, hlapne anorganske snovi kot so: NaCl, FeCl₂, Zn in Pb ter odpadke, ki vsebujejo velike količine Cl₂, S in N₂.

Piroliza je nizkotemperaturni proces, tako da se poveča življenska doba oblog ter zmanjšajo stroški vzdrževanja. Zmanjšajo se emisije prašnih delcev. Heterogene trdne ali tekoče odpadke je možno s pirolizo homogenizirati v plinski tok z visoko toplotno vrednostjo za nadaljni sežig. Trdni ostanek po pirolizi pa je po količini občutno manjši kot celotna količina odpadkov pred postopkom, ter ga v svetu, v sežigalnicah, kjer se sežigajo komunalni odpadki (Singapur), že uporabljajo za zasipavanje.

Čas zadrževanja odpadkov v komori za pirolizo se določi s termalno gravimetrično aparaturo.

Stopnjo razpada posameznih odpadkov pri temperaturi 427°C določeno s to aparaturo prikazuje diagram na sliki 3.



Slika 3. Toplotni razpad odpadnih materialov pri 800°C.

Sežigalne naprave, ki izkoriščajo pirolizo običajno načrtujejo za določeno vrsto odpadkov.

Za izredno toksične odpadke se uporablja računalniški nadzor ter daljinsko upravljanje z odpadki.

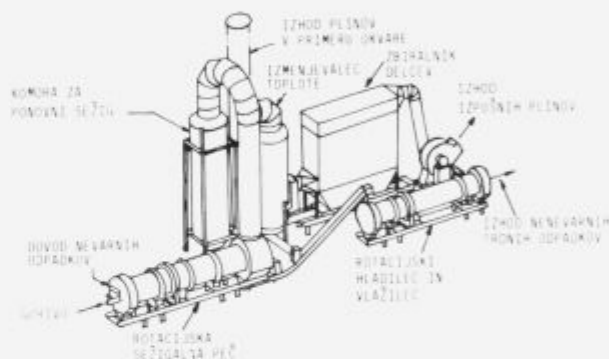
4 Peči za termično obdelavo odpadkov

Primerni obliki peči, ki se lahko uporabljajo za pirolizo, sta:

- peči s krožnim ognjiščem; cilindrične rotacijske peči, ter
- peči, kjer je možno dovajati odpadke v kontejnerjih.

Čas zadrževanja v peči ter dosežena temperatura sta zelo pomembna obratovalna pogoja pri sežiganju odpadkov. Omenjena pogoja združena s kemično in fizikalno obliko odpadkov določata velikost sežigalne naprave. Ker je ugodno, če prihaja do mešanja odpadkov med sežiganjem, so se pokazale kot posebno uspešne rotacijske peči. Te peči omogočajo prenos in mešanje trdnih snovi, izmenjevanje toplote, služijo pa tudi kot nosilna posoda v kateri potekajo kemične reakcije in iz katere je možno odvajati pline za nadaljno obdelavo.

Rotacijske peči so enako primerne tako za sežig trdnih in tekočih odpadkov, kakor tudi odpadnih gošč in muljev. Tipična konfiguracija sežigalnice z rotacijsko pečjo je prikazana na sliki 4.



Slika 4. Sistem za sežig nevarnih odpadkov.

Podobne peči se uporabljajo v cementarnah pri industriji pridobivanja apna ter glineni industriji.

Pred sežiganjem odpadkov v rotacijskih pečeh je potrebno ugotoviti: kemično sestavo, specifično toploto, enakomerno porazdelitev po veličini, kalorično vrednost, vsebnost vlage ter povprečno gostoto odpadkov. Temperatura v peči je okoli 1000°C.

V rotacijskih pečeh v cementarnah je možno večino odpadkov uspešno sežigati. Obstaja le nekaj omejitev pri sežiganju nevarnih odpadkov predvsem zaradi javnega mnenja ali odpadkov, ki vsebujejo snovi, ki imajo neugodni vpliv na lastnosti proizvedenega cementa. Elementi, ki jih lahko dovajamo le v omejenih količinah so na primer: Na, K, kloridi, sulfati, Cr, Pb ali elementi v prekomernih količinah.

Okolju so lahko tudi škodljive pretirane emisije toksičnih kovin. Omejitve pri sežiganju PCB obstajajo predvsem v nasprotovanju javnega mnenja in potrebi zaščite delavcev. Upoštevati pa je potrebno tudi da se s sežiganjem nevarnih odpadkov zelo povečuje potencialna nevarnost za okolje.

Peči z vrtinčasto plastjo so že dolgo poznane pri praženju rud, vplinjevanju premoga, kalcinaciji, hlajenju ali za sušenje. Vsestranskost te peči izhaja iz odličnega mešanja ter stika med plini in trdnimi delci, ki ga omogoča. V teh pečeh, se lahko drži stalna temperatura, možno pa je tudi nadzorovati čas zadrževanja v peči.

Z naraščujočo hitrostjo zraka, ki se dovaja z ventilatorjem prične sipki material lebdeti v mešanici plina in trdnih delcev, ki po fizikalnih lastnostih spominja na tekočino.

Tekoče in goščaste odpadke, ki ne vsebujejo delcev, ki so večji od 1.25 mm, je možno dovajati skozi niz injekcijskih šob neposredno v vrtnčasto plast. Trdne odpadke pa je možno dovajati nad ali v vrtnčasto plast.

Temperature v teh sežigalnih napravah se gibljejo med 650 in 1200°C. Glavna učinka, ki jih ima lahko sežiganje odpadkov na okolje, so nezaželeni emisije ali pepel. V primeru nastajanja nezaželenih emisij je možno uporabljati običajne čistilne naprave, ki se v svetu še uporabljajo.

Več kot 1000 tovrstnih sežigalnih naprav že deluje v svetu, 20 tovrstnih sistemov pa se uporablja za sežig nevarnih odpadkov.

Zaradi uspeha, ki ga kažejo peči s plazmo, predvsem na področju kovinske industrije, poteka razvoj tovrstnih peči za obdelavo nevarnih odpadkov v dve smeri: en sistem za uničevanje trdnih odpadkov ter drugi za uničevanje tekočih odpadkov.

Tehnologija teh sistemov uporablja obločno napravo, kjer se dosežejo izredno visoke temperature (temperature se lahko gibljejo do 10 000°C) za uničevanje izredno toksičnih odpadkov.

Na okolje lahko ti sistemi vplivajo predvsem s plinskimi emisijami (večinoma H₂, CO, kisle pline odvajajo v izparilnike, nastajajoči pepel pa se nabira v vodi izpiralnika). Prednost tega sistema je, da lahko uničuje tudi spojine v odpadnih oblogah za peči, oprema pa je lahko tudi prenosljiva. Običajno je sežigna naprava vključena le kratek čas.

Najbolj pogosto proizvajajo plazmo tako, da skozi plin pošljejo električni naboj. S tem, ko prehaja skozi plin, se električna energija pretvarja v toplotno energijo, ki se absorbira v molekulah plina, le ti se aktivirajo v ionizirano stanje, ter oddajajo elektrone.

Proces izdelan za termično obdelavo odpadkov s plazmo je pirolizni in temelji na prenosu in pretvorbi energije. Ko aktivirani atomi plazme prehajajo iz vzbujenega v normalno stanje, oddajajo energijo odpadkov. Odpadki se atomizirajo ionizirajo, uničijo. Teoretično bi morali biti razkrojeni produkti enostavne molekule ali atomi: CO, C, HCl. Zaenkrat poteka preizkušanje in razvoj preizkusa tovrstnih naprav.

Termična obdelava odpadkov v mobilnih sežigalnih napravah je primerna za uničevanje odpadkov na mestu izvora le teh. Tako se izognemo visokim stroškom prevoza, možnosti nastajanja nesreč pri prevažanju. Primeri takih odpadkov so: PCB, dioksini, klorirani fenoli, pesticidi, herbicidi in eksplozivne snovi.

Običajno je potrebno napravo prirediti glede na odpadke, ki jih želimo uničiti.

V teh sežigalnih napravah izkoriščajo že prej opisane postopke. Prve mobilne sežigalne naprave so se pojavile v prvih letih 1980.

5 Literatura

- ¹ H.M. Freeman: Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal 1989, Mc Graw-Hill inc.

Razvoj metod za analizo redkih zemelj v zlitinah s posebnimi lastnostmi

The Development of Analytical Methods for Determination of Rare Earth Elements in Permanent Magnet Alloys

M. Renko, A. Osojnik, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Delo obravnava študij optimalnih pogojev ločenja in določanja elementov redkih zemelj v trajno magnetni zlitini NdFeB z ionsko kromatografijo in ICP-AES detekcijo. Preiskovali smo vpliv spektralnih interferenc in ozadja na črte posameznih elementov ter njihovo prekrivanje. Članek prikazuje praktične analize parametre in optimalne pogoje ločenja za posamezne elemente (vrsto ionskega izmenjalca, koncentracijo in hitrost eluenta ter koncentracije elementov).

The optimal conditions for separation and determination of rare earth elements and ion chromatography by sequential ICP atomic emission spectrometry were studied. An analytical method for analysing of NdFeB permanent magnet alloy was developed.

The spectral interferences of all the elements present arising from overlapping and background disturbances were investigated.

The paper presents practical analysis parameters and optimal separation conditions (column packing, eluent concentration, eluent flow rate) for each element and separation efficiency was established.

Cilj predstavljenega dela je razvoj analizičnih metod za določanje elementov redkih zemelj Sm, Nd, Pr, Ce in La v različnih koncentracijskih nivojih v zlitinah s posebnimi lastnostmi. Preiskovana je bila trajno-magnetna zlitina FeNdB.

Glavni del je bil namenjen študiju osnovnih in aplikativnih raziskav na področju atomske emisijske spektrometrije z induktivno sklopljeno plazmo (ICP-AES)^{1,2,3,4,5,6,7,8,9}. Klasični spektrofotometrični, gravimetrični in kompleksometrični postopki so namreč dolgotrajni, hkrati pa tudi neselektivni zaradi podobnih kemijskih lastnosti elementov redkih zemelj.

Atomska emisijska spektrometrija z induktivno sklopljeno plazmo se od ostalih tehnik atomske emisije razlikuje le po izvoru. Plazma je ioniziran argon, kjer so prisotni ioni, elektroni in nevtralne molekule. Tvori se v kvarčni cevi, ki je obdana z indukcijskim navitjem, povezanim z visokofrekvenčnim generatorjem z močjo 2 kW. Hkrati z argonom priteka tudi raztopina vzorca. Argon povzroči v plamenu plazme kanal s temperaturo 6000–10000 K, kjer potekajo procesi odparevanja, disociacije, atomizacije in vzbujanja. Prednosti induktivno sklopljene plazme so predvsem možnost multielementne analize, dobra občutljivost in meje detekcije, široko linearno koncentracijsko območje ter malo kemijskih in ionizacijskih motenj.

Ostanejo pa še spektralne interference, ki so pri določanju sledov elementov najbolj kritične. Redke zemlje imajo zelo bogate emisijske spektre, zato je potrebno izbrati tisto spektralno črto, ki ima čim večjo občutljivost, čim manjše prekrivanje s črtami drugih elementov in nizko konstantno ozadje.

Toda kljub temu prihaja zlasti v nižjem koncentracijskem območju še vedno do motenj, predvsem zaradi izredno neugodnega razmerja elementov v vzorcu (30% Nd

in 0.003% Sm). Sm in Nd sta namreč zastopana v razmerju 1:10000.

Zato je potrebno predhodno ločiti elemente redkih zemelj od osnove oziroma posamezne elemente med seboj. Raziskave smo usmerili predvsem v separacijo z ionsko kromatografijo^{10,11,12,13,14,15,16,17}. To je oblika visoko ločljive tekočinske kromatografije, ki za svoje delovanje potrebuje visoke pritiske (od nekaj sto do nekaj tisoč pondov na kvadratni cm). Spojine, ki jih analiziramo, so nehlapne in po svoji naravi ionske. Eluenti, ki jih uporabljamo, so navadno vodne puferske raztopine, separacija pa se izvrši s pomočjo ionsko-izmenjalnih smol, s katerimi so napolnjene izmenjalne kolone. Skozi kolone s pomočjo visoko-tlačne črpalke potiskamo izbrani eluent, ki s prehodom skozi injektorsko zanko s seboj nosi analizo raztopino. Izbira izmenjalne smole je odvisna od vrste iona, ki ga želimo izmenjati (sl. 1).

Ker so tudi ionske lastnosti elementov redkih zemelj slične, se ti težko ločijo na kationskih imenjalcih kot trivalentni ioni. Njihova selektivnost se poveča z dodatkom primernega kelatnega eluenta, od katerih je najboljši α -hidroksi-izo-maslena kislina (HIBA).

Najprej smo določili vrsto ionskega izmenjalca, s katerimi so napolnjene kolone. V ta namen smo preizkusili tri kolone: HPIC-CS3 (sl. 2), NUCLEOSIL SA10 (sl. 3) in SULFOPROPYL SI-100 (sl. 4). Koncentracija eluenta, pretok eluenta skozi kolono ter volumen in koncentracija injicirane raztopine so bili za vse tri kolone enaki (tab. 2).

Iz dobljenih podatkov smo za nadaljnje delo izbrali kolono SULFOPROPYL SI-100 (sl. 5). Da bi dosegli čim boljše ločenje posameznih elementov, smo spreminjali koncentracijo eluenta HIBA od 50 mM do 300 mM. Ostali pogoji so ostajali nespremenjeni. Ugotovili smo, da se ele-

Tabela 1. Izbira spektralnih interferenc (navidezna koncentracija).

Element	Valovna dolžina (v nm)	Moteči element (v 1000 µg/ml)					
		Fe	Sm	Nd	Pr	Ce	La
Sm	330.636	15.4		7.3	12.4	3.0	-
Sm	356.827	-		42.2	18.4	30.0	-
Sm	359.260	0.1		35.3	3.0	0.5	0.2
Sm	442.434	-		9.4	47.9	17.2	0.2
Sm	446.734	-		10.1	3.6	75.6	-
Nd	386.337	-	47.4		36.7	15.3	4.1
Nd	406.109	-	40.2		30.6	5.9	-
Nd	415.608	-	71.8		22.2	14.4	-
Nd	430.358	-	16.9		123.8	2.3	-
Pr	418.948	-	9.2	19.7		26.9	-
Pr	440.882	-	8.9	8.6		51.9	-
Ce	446.020	-	4.9	16.4	8.0		-
Ce	456.236	-	3.8	3.1	9.9		3.0
La	333.749	-	0.7	0.5	1.5	0.4	

Tabela 2. Pogoji za ločenje z ionsko kromatografijo.

Koncentracija posameznega elementa v multistandardu	100 µg/ml
Koncentracija eluenta HIBA	150 mM
Pretok črpalke	1 ml/min
Volumen injicirane raztopine	200 µl

menti najboljše ločijo pri koncentraciji eluenta 100 mM (sl. 6).

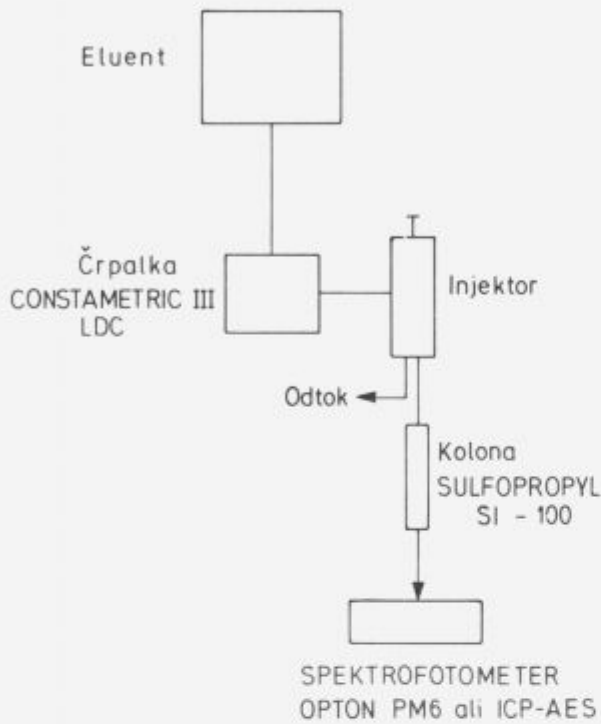
Vendar to velja le v primeru, ko so koncentracije elementov enake. Pri povečani koncentraciji neodima, kakršna je v vzorcu, pa ločenje še vedno ni popolno. Kljub temu pa na ta način odstranimo večino motečega elementa, s tem pa se zmanjšajo spektralne interference in motnje ozadja, kar omogoča znižanje meje detekcije in večjo točnost rezultatov.

V nadaljevanju raziskave predvidevamo s spreminjanjem pogojev še izboljšati ločenje elementov redkih zemelj z ionsko kromatografijo tudi pri neugodnem razmerju koncentracij ter študirati možnost ločenja kovinskih kelatov redkih zemelj z ekstrakcijo z organskimi topili.

1 Literatura

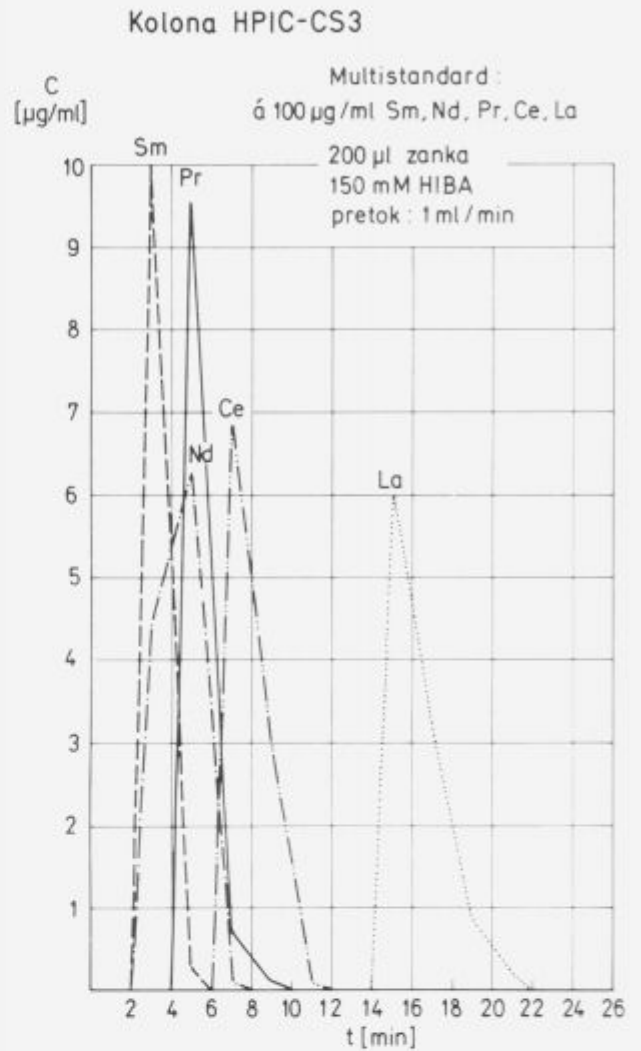
- K. Fujimoto, T. Okano, Y. Matsumura: Analysis of Rare Earth Permanent Magnet by Ion Chromatography and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, *Trans. ISIJ* 26 (1986) B-248
- D.W. Zachman: Matrix Effects in the Separation of Rare Earth Elements, Scandium and Yttrium and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Anal. Chem.* 60, No. 5 (1988) 420
- C.J. Kantipuly, A.D. Westland: Review of Methods for the Determination of Lanthanides in Geological Samples, *Talanta* 35, No. 1 (1988) 1
- P.W.J.M. Boumans: Mutual Spectral Interferences of Rare Earth Elements in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry—I. Rational Line Selection and Correction Procedure, *Spectrochim. Acta* 43 B, No. 2 (1988) 173
- K. Roberts, S. Clarke, E. Patsalides: Advances in the Analytical Chromatography of the Lanthanides, *Analyst* 113 (1988) 1757
- J.A. Tielrooy, P.H.M. Vleeschouwer, J.C. Kraak, F.J.M.J. Maessen: Determination of Rare Earth Elements by High-performance Liquid Chromatography/Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 207 (1988) 149
- P.W.J.M. Boumans: Line Coincidence Table for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Pergamon Press, 1984
- E. Zuleger, J. Erzinger: Determination of the REE and Y in Silicate Materials with ICP-AES, *Fr. Z. An. Chem.* 332 (1988) 140
- A. Osojnik, M. Renko: Razvoj analitskih metod za določanje redkih zemelj v kovinah in zlitinah s posebnimi lastnostmi, Poročilo MI št. 90-004, 1990
- J.S. Fritz, J.N. Story: Chromatographic Separation of Metal Ions on Low Capacity, Macroporous Resins, *Anal. Chem.* 46, No. 7 (1974) 825
- H. Deister, E.A. Runge: Erfahrungen mit der Ionenchromatographie in einem Laboratorium der Eisen- und Stahlindustrie, *Arch. Eisenhüttenwes.* 54, No. 10 (1983) 405
- J.M. Hwang, J.S. Shih, Y.C. Yeh, S.C. Wu: Determination of Rare Earths in Monazite Sand and Rare-earth Impurities in High-purity Rare-earth Oxides by High-performance Liquid Chromatography
- W. Wang, Y. Chen, M. Wu, Complementary Analytical Methods for Cyanide, Sulphide, Certain Transition Metals and Lanthanides in Ion Chromatography, *Analyst* 109 (1984) 281
- C. Cunzhi, G. Hanwen, Analytical Methods for Certain Transition Metals and Anions in Corrosive Products of Low Alloy Steel and Separation of Certain Rare Earth Elements by Ion Chromatography, *proc. 2nd Beijing Conf. and Exhib. on Instrum. Analysis* (1987) 71
- S.R. Kayasth, H.B. Desai, M. Sundaresan: Determination of Traces of Rare Earth Elements in High-purity Uranium by Ion-exchange Separation and Neutron Activation spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 219 (1989) 313

- ¹⁶ I. Roelandts: Application of Inductively Coupled Plasma Spectrometry to the Determination of Nine Rare Earth Elements in Nine New United States Geological Survey Reference Samples, *Atom. Spectr.* 9 (1988) 48
- ¹⁷ J.G. Tarter: *Ion Chromatography*, Marcel-Dekker, INC., New York, 1987, str. 150



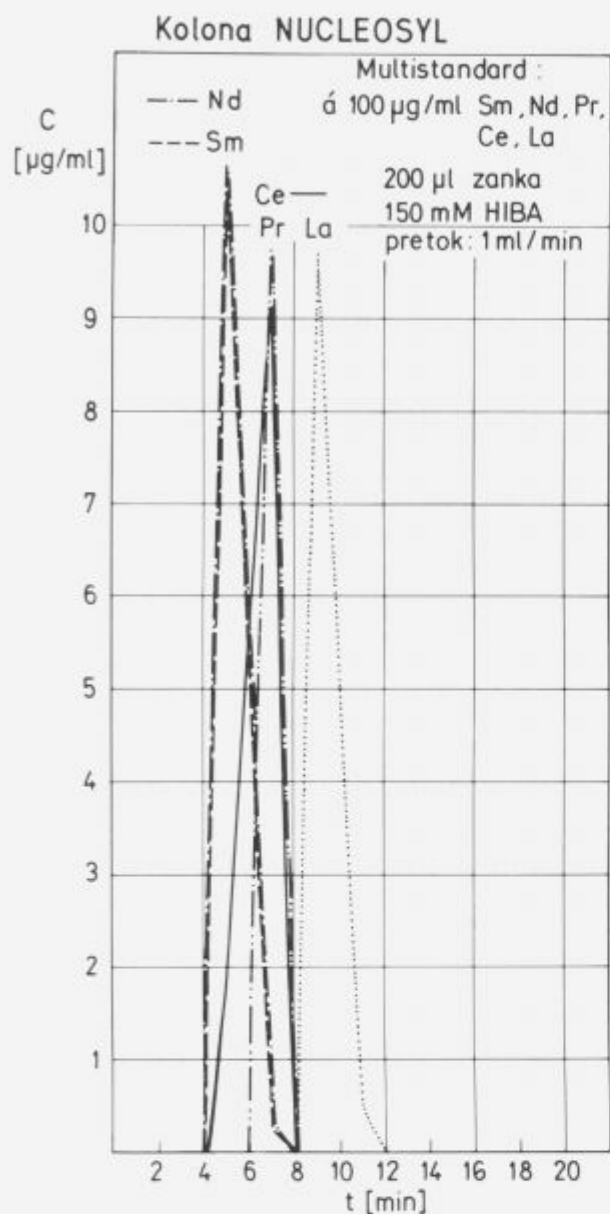
Slika 1. Shematski prikaz ionsko-kromatografskega sistema.

Figure 1. Ion chromatographic system.



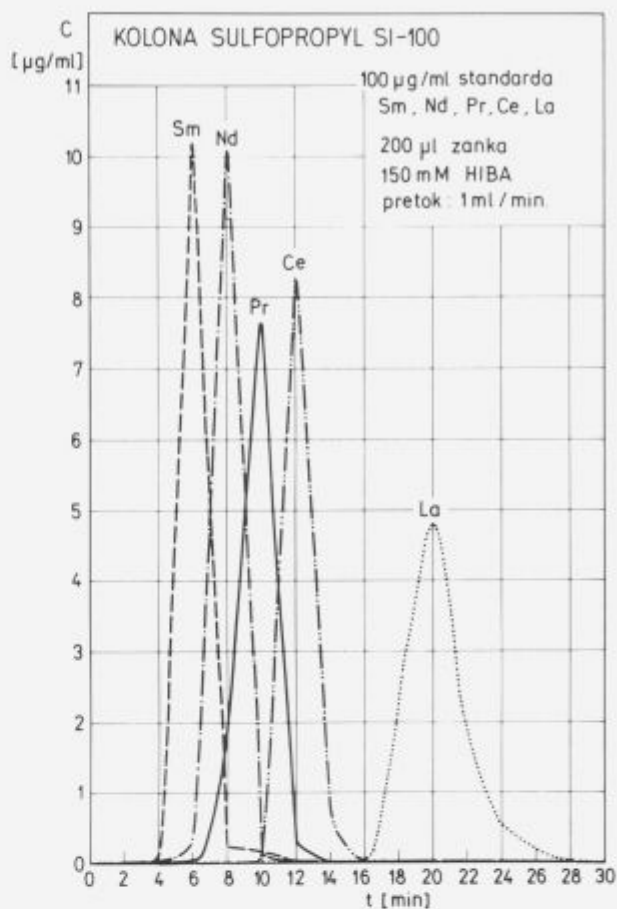
Slika 2. Ločenje elementov redkih zemelj na koloni HPIC-CS3.

Figure 2. Separation of rare earth elements on HPIC-CS3 column.



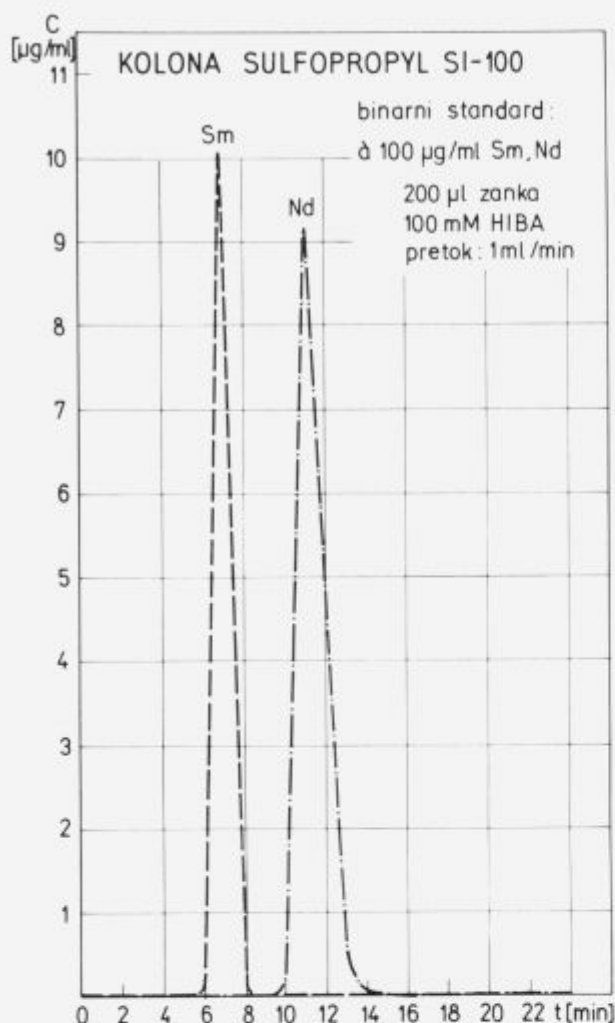
Slika 3. Ločenje elementov redkih zemelj na koloni NUCLEOSYL SA10.

Figure 3. Separation of rare earth elements on NUCLEOSYL SA10 column.



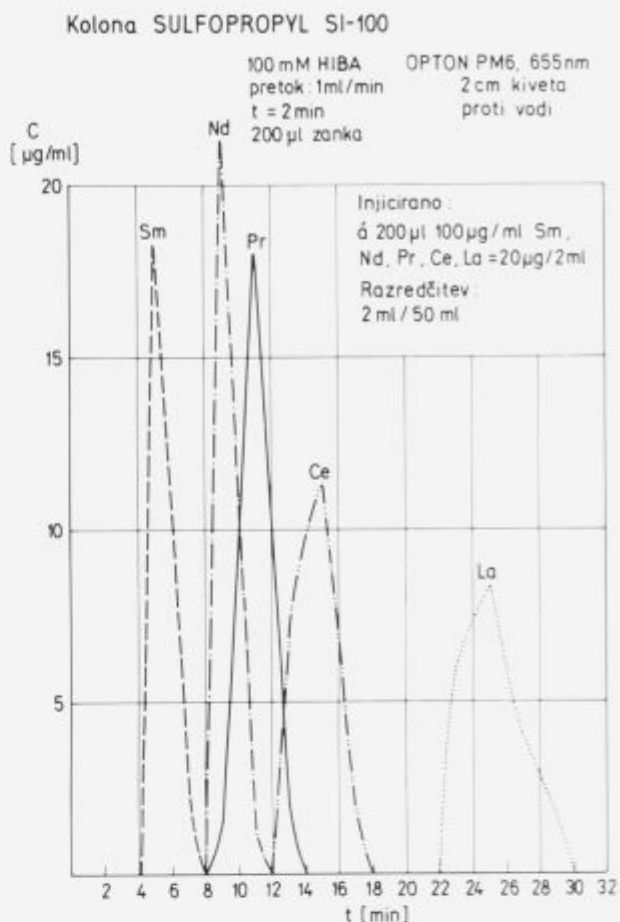
Slika 4. Ločenje elementov redkih zemelj na koloni SULFOPROPYL SI-100.

Figure 4. Separation of rare earth elements on SULFOPROPYL SI-100 column.



Slika 5. Ločenje elementov redkih zemelj na koloni SULFOPROPYL SI-100 (eluent: 100 mM α -hidroksi-izo-maslena kislina).

Figure 5. Separation of rare earth elements on SULFOPROPYL SI-100 column (eluent: 100 mM α -hydroxyisobutyric acid).



Slika 6. Ločenje neodima in samarija na koloni SULFOPROPYL SI-100 (eluent: 100 mM α -hidroksi-izo-maslena kislina).

Figure 6. Separation of rare earth elements on SULFOPROPYL SI-100 column (eluent: 100 mM α -hydroxyisobutyric acid).

Hamiltonski indeks grafa

The hamiltonian index of a graph

M. Lovrečič Saražin, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Članek povzema predavanje na 42. Posvetovanju o metalurgiji in kovinskih gradivih v Portorožu 3. oktobra 1991, v katerem je avtor na kratko predstavil svoje magistrsko delo, izdelano v okviru Akcije 2000 novih raziskovalcev.

The author's Master Thesis was presented on the 42nd Colloquium on Metallurgy in Portorož at October 3rd 1991. The Thesis was developed at the Institute of Metals and Technologies under the program "2000 New Researchers" and it is shortly resumed in this article.

1 Uvod

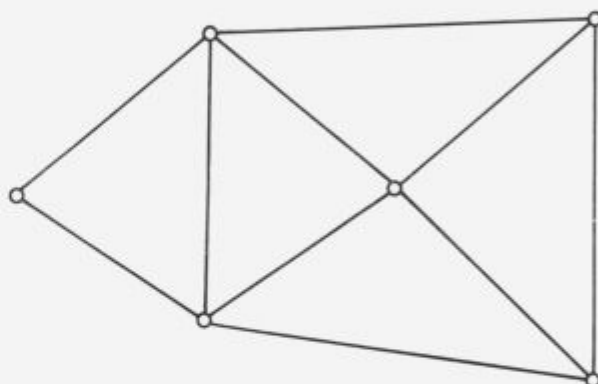
Eno najzanimivejših področij v matematiki je gotovo teorija grafov. Zdi se, da je zelo malo znana zunaj srenje matematikov, za razliko od klasične matematike (kamor spadajo npr. analiza realnih funkcij, klasična algebra, diferencialni in integralni račun itd.), o katere "uporabnosti" ne gre dvomiti. Pa vendar je možno rezultate teorije grafov uporabiti na vrsti konkretnih problemov. Razlog za nepoznavanje je dejstvo, da je teorija grafov razmeroma mlada matematična disciplina, ki se je na široko razvila šele v tem stoletju, predvsem po II. svetovni vojni. Uvrščamo jo v diskretno matematiko, tj. tisti del matematičnih raziskav, ki se ukvarja s končnimi množicami. Za primerjavo povejmo, da je klasična analiza funkcij zasnovana na množici realnih števil, ki jo konstruiramo iz množice naravnih števil, obe pa sta neskončni. V diskretno matematiko spadajo med drugim tudi abstraktna teorija algoritmov, programskih jezikov in formalnih jezikov nasploh ter teoretično računalništvo.

Predmet obravnave teorije grafov je abstraktni pojem grafa. Graf je urejen par $G = (V, E)$, pri čemer je

- V poljubna neprazna končna množica, katere elemente imenujemo *točke* grafa;
- E poljubna množica (neurejenih) parov točk iz V , ki jim rečemo *povezave*.

Če sta npr. $u, v \in V$ točki grafa G in $\{u, v\} \in E$ povezava v G , potem jo na kratko označimo kar z uv in rečemo, da *veže* točki u in v . Seveda je vu isto kot uv . Če je uv povezava grafa G , pravimo, da sta si točki u in v *sosedni*. Primer grafa se nahaja na sliki 1. Točke so narisane kot krožci, povezave pa kot črte, ki vežejo krožce.

Kaj lahko počnemo z grafi? Na teh abstraktnih objektih je možno definirati zelo veliko raznih lastnosti. Tipičen problem je poiskati neki graf ali kar vse grafe, ki ustrezajo tem in onim lastnostim. V praksi običajno pridemo do optimizacijskega problema, kot kaže naslednji primer: trgovski potnik mora na nekem območju (ki ima cestno omrežje) obiskati določeno število strank. Kako naj to naredi, da bi si prihranil čim več prevoženih kilometrov in časa? Problem lahko abstrahiramo tako, da stranke proglasimo za "točke" nekega "grafa", cestne zveze med strankami pa za "povezave". Vsaki "povezavi" priredimo neko število ("dolžino"), ki je dejansko dolžina ustrezne ceste. Za trgovskega potnika moramo tedaj najti "obhod", katerega



Slika 1. Primer grafa.

Figure 1. An example of a graph.

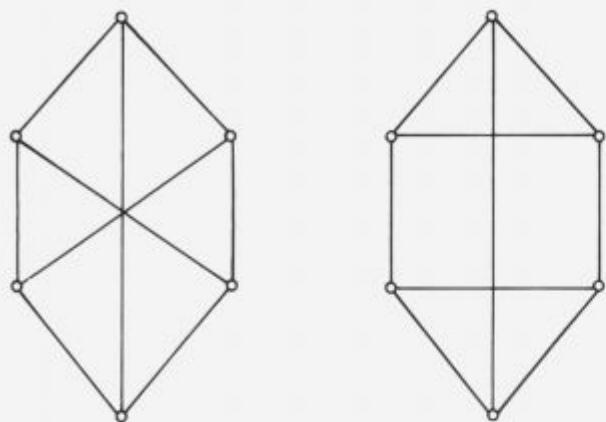
skupna "dolžina" bo najmanjša možna pri pogoju, da gre skozi vsako "točko". Pojme, ki so opremljeni z narekovanji, lahko povsem precizno definiramo. Na ta način smo formulirali abstraktni problem, ki mu v matematiki rečemo *problem trgovskega potnika* (angl. *the travelling salesman problem*). Obstaja pa še mnogo drugih problemov, ki jih lahko rešujemo v okviru teorije grafov.

2 Magistrsko delo

Pri izdelavi magistrskega dela je imel avtor dva motiva. Najprej povejmo še enkrat, da je vsak graf natanko določen z dvema množicama: množico točk in množico povezav. V matematiki je zelo pogosta metoda zamenjave vloge elementov dveh množic med seboj. V teoriji grafov se lahko vprašamo naslednje: ali pri danem grafu $G = (V, E)$ obstaja graf $L(G)$, ki bi imel E za množico točk, V pa za množico povezav? Odgovor je pozitiven, vendar vlogi točk in povezav ni mogoče povsem zamenjati. Tukaj ne moremo natančneje razložiti, kaj to pomeni, povejmo le, da je treba poleg sosednosti točk definirati še sosednost povezav. Grafu $L(G)$ rečemo *graf povezav grafa G* in je z G popolnoma določen. Nekatere lastnosti grafa G se ohranijo tudi v $L(G)$. Še bolj zanimiva je obratna pot: raziskovati tiste lastnosti grafa $L(G)$, ki jih lahko najdemo tudi v G , ne da

bi študirali strukturo grafa G . Ta postopek pride do izraza takrat, kadar je $L(G)$ za obravnavo "enostavnejši" od G .

Drugi motiv je v računanju karakterističnih števil, ki jih priredimo grafom. V splošnem lahko karakteristična števila prirejamo mnogim matematičnim pojmom. Npr. vsaki množici priredimo njeno moč, tj. število elementov, ki jih vsebuje*, vsaki odvedljivi funkciji pa odvod v dani točki, ali integral na določenem intervalu, itn.

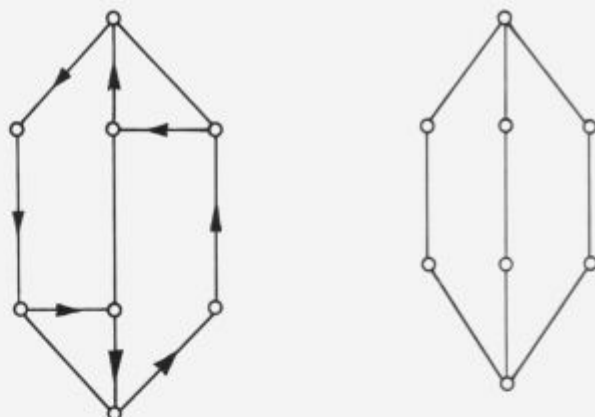


Slika 2. Dva grafa.

Figure 2. Two graphs.

Grafu lahko priredimo število njegovih točk ali pa število povezav. Vsa ta števila so nedvoumno določena in neodvisna od konkretne predstavitve objekta. Kaj to pomeni, bomo pojasnili pri grafih. Za dani graf ni pomembno, kaj so njegove točke, marveč le, kako so točke povezane. To se pravi, da imamo lahko na različnih množicah točk isti graf, in za vsako "implementacijo" grafa je število točk enako. Zaradi tega rečemo karakterističnim številom *invariante*. Npr. število povezav danega grafa je njegova invarianta. Invarianta sama še ne določa objekta povsem natanko. Na sliki 2 sta narisana dva grafa, ki imata enako število točk in enako število povezav, pa kljub temu nista enaka. Zanimivo bi bilo vedeti, ali obstaja končna množica invariant, ki bi natanko določala vsak graf. Ta trditev do sedaj še ni niti dokazana niti ovržena. Če bi bila dokazana, bi to pomenilo, da imamo končno mnogo (recimo 1134) invariant in vsak graf bi bil določen s tisoč stoštirintridesetimi naravnimi števili. Zdi se, da je do take množice invariant težko priti, če je to sploh mogoče. Kljub temu pa vsaka invarianta vsaj nekaj pove o določenem grafu.

Ena od grafovskih invariant se imenuje *hamiltonski indeks*, pred njegovo definicijo pa potrebujemo še en pojem. Po grafu G se lahko "sprehajamo" tako, da se postavimo v neko točko x , gremo po povezavi xy do točke y , itn. *Hamiltonov obhod* (ali tudi *Hamiltonov cikel*) je tak obhod v G , ki se začne in konča v isti točki ter gre skozi vsako točko natanko enkrat¹. Nekateri grafi posedujejo enega ali celo več Hamiltonovih ciklov (glej levi graf na sliki 3, Hamiltonov cikel je označen s puščicami), nekateri pa nobenega (desni graf na isti sliki). Naredimo zdaj iz



Slika 3. Graf s Hamiltonovim ciklom in graf brez njega.

Figure 3. A graph with hamiltonian cycle and a graph without it.

grafa G graf povezav $L(G)$. Na isti način lahko iz $L(G)$ naredimo njegov graf povezav $L(L(G)) = L^2(G)$, itn. Rezultat tega procesa je celo zaporedje grafov povezav

$$G = L^0(G), L(G) = L^1(G), L^2(G), \dots \quad (1)$$

Izkaže se, da za skoraj vse grafe G (razen nekaj trivialnih in nezanimivih primerov) obstaja v zaporedju (1) vsaj en tak graf, ki vsebuje Hamiltonov cikel. Najmanjši n , za katerega $L^n(G)$ vsebuje Hamiltonov cikel, imenujemo *hamiltonski indeks grafa* G . O tej invarianti je zelo malo znanega; v splošnem jo je zelo težko izračunati. Preostane nam, da skušamo dobiti zgornje in spodnje meje za hamiltonski indeks, ki se izražajo z drugimi, lažje izračunljivimi grafovskimi invariantami. V magistrskem delu je avtor uspel najti nekaj novih in učinkovitih omejitev. Napisani so trije članki in poslani v objavo v dve tuji matematični reviji.

*Mimogrede povejmo, da tudi neskončnim množicam prirejamo moč: množica vseh naravnih števil ima moč števne neskončnosti (označeno z \aleph_0 , tj. hebrejsko črko "alef" z indeksom 0), množica vseh realnih števil pa ima moč kontinuuma (\aleph , "alef" brez indeksa). Simbola \aleph_0 in \aleph predstavljata dva primera t.i. *transfinitnih števil*.

¹W. R. Hamilton je znani angleški matematik iz prejšnjega stoletja.

Optimizacija modifikacije nekovinskih vključkov v jeklih obdelanih s Ca

Optimization of the Modification of Nonmetallic Inclusions in Steel with CaSi Wire Injection

F. Tehovnik, B. Koroušič, V. Prešern, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

V članku izhajamo iz binarnega sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, v katerem so razvidne velike razlike v temperaturah tališč posameznih faz. Pri temperaturah obdelave tekočega jekla s kalcijem med 1550°C in 1650°C je tekoča le faza v območju $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Za študij obnašanja kalcija in njegovega vpliva na reakcije v jeklu smo podali odvisnost med kalcijem, kisikom oziroma aluminijem in po drugi strani tudi žveplom ter ravnotežjem s posameznimi fazami v sistemu $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Termodinamične zakonitosti smo aplicirali na praktične izkušnje, kjer smo po dezoksidaciji z aluminijem in potrebni homogenizaciji izmerili aktivnost kisika in temperaturo taline jekla in nato jeklo obdelali z zlitino CaSi z metodo streljanja. S tem smo dejansko omogočili izračun oziroma kontrolo uspešnosti modifikacije.

In this paper we start from the binary system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, where we can see big differences between temperatures of the melting points of phases. By temperatures, where we treat steel with calcium, is $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ the only liquid phase, these temperatures are between 1550°C and 1650°C . For the study of the behaviour of calcium and its influence on the reactions in steel, we presented the relations between calcium, oxygen and aluminium and on the other side also sulphur and the equilibrium with phases in system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Thermodynamic relations are applied on practical experiences, where we measured the oxygen activity after dezoxidation with aluminium and necessary homogenization and then treated steel with shooting of CaSi alloy. With this procedure we enabled the control of the efficiency of the modification.

1 Uvod

Razmišljanja o modifikaciji nekovinskih vključkov s kalcijevimi zlitinami bomo skušali aplicirati s praktičnimi izkušnjami in rezultati na nekaterih konstrukcijskih jeklih, kjer je streljanje oplaščene žice s CaSi skoraj neizogibno. Problem je vedno zagotoviti optimalno količino kalcija za konstantne in reproduktivne pogoje za uspešen potek modifikacije, ker se v jeklu, ki vsebuje preveč kalcija tvorijo CaO vključki z višjim tališčem, pri prenizkih vsebnostih kalcija pa ne pride do zadostne modifikacije trdnih aluminatnih vključkov v tekoče kompleksne kalcij-aluminatne vključke.

2 Osnovni termodinamični podatki

Pri analizi vključkov v sistemu $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ v jeklih pomirjenih z aluminijem in kasneje v jeklih obdelanih s kalcijem, smo izhajali iz predpostavke, da je cilj dobiti tekoče kompleksne vključke dikalcijevega aluminata, oziroma zagotoviti sestavo teh vključkov v območju tekočih modificiranih vključkov. Cilj je zagotoviti kontrolo dezoksidacije s sistemom, v katerem lahko analizo tekočega jekla primerjamo z odgovarjajočim ravnotežjem sestave vključkov in pri tem uporabimo še merjenje temperature in podatke o aktivnosti kisika. S pomočjo ustreznih termodinamičnih predpostavk (aktivnosti CaO oz. Al_2O_3) lahko na ta način vpeljemo kontrolo predhodne dezoksidacije z aluminijem in kasnejšo obdelavo s kalcijem.

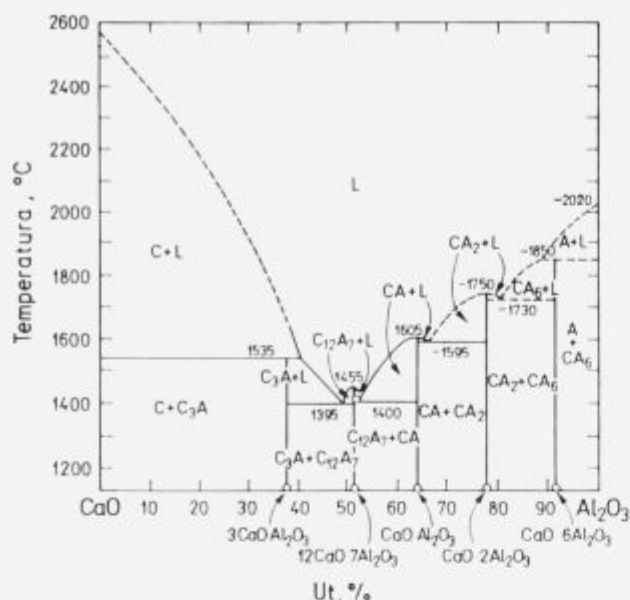
Izhajamo iz binarnega sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, ki je prikazan na sliki 1 in je v literaturi dobro poznan in podrobno opisan¹.

Iz slike 1 so razvidne velike razlike v temperaturah tališč posameznih faz in pri temperaturah obdelave tekočega jekla s kalcijem med 1550°C in 1650°C je tekoča le faza $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

Pred dodatkom kalcija imamo v jeklu, pravilno pomirjenem z Al prisotne le trdne vključke Al_2O_3 in z dodajanjem kalcija se pričnejo tvoriti nove faze. Za vsako od vmesnih faz po sistemu $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ so značilne različne, a v medsebojni odvisnosti različne aktivnosti $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, ki so podane v tabeli 1.

Tabela 1. Aktivnosti CaO in Al_2O_3 za posamezna področja v binarnem sistemu $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Ravnotežje na fazni meji	a_{CaO}	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$
C/L	1.000	0.017
$12C \cdot 7A$	0.34	0.064
$L/C \cdot A$	0.150	0.275
$C \cdot A/C \cdot 2A$	0.100	0.414
$C^2A/C \cdot 6A$	0.043	0.631
$C \cdot 6A/A$	0.003	1.000



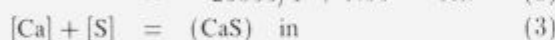
Slika 1. Binarni sistem CaO – Al₂O₃.

Figure 1. Binary system CaO – Al₂O₃.

Za študij obnašanja kalcija in njegovega vpliva na reakcije v jeklu je potrebno poznati odvisnost med kalcijem, kisikom oziroma aluminijem in po drugi strani žveplom ter ravnateljem s posameznimi fazami v sistemu CaO – Al₂O₃. Če vemo, da igra odločilno vlogo pri teh reakcijah le kalcij raztopljen v jeklu, upoštevamo enačbe:



$$\lg K_{CaO} = \lg(a_O \cdot a_{Ca} / a_{CaO}) = -25655/T + 7.65 \quad \text{ref.}^2 \quad (2)$$



$$\lg K_{CaS} = \lg(a_S \cdot a_{Ca} / a_{CaS}) = -28300/T + 10.11 \quad \text{ref.}^2 \quad (4)$$

Potrební kisik za reakcijo (1) je lahko v obliki raztopljenega kisika v jeklu ali vezan na razne okside. V jeklih pomirjenih z aluminijem je vsebnost kisika pred obdelavo s kalcijem določena z odvisnostjo:



$$\lg K_{Al_2O_3} = \lg(a_O^3 \cdot a_{Al}^2 / a_{Al_2O_3}) = 61304/T - 20.37 \quad \text{ref.}^3 \quad (6)$$

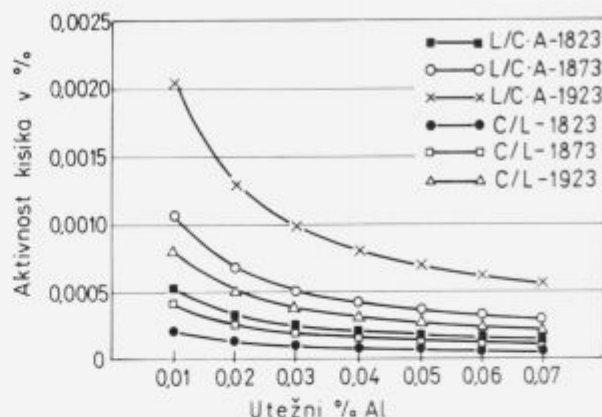
pri čemer je

$$\lg a_O = -\frac{1}{3} \left(\lg a_{Al_2O_3} - 2 \lg a_{Al} - \frac{61304}{T} + 20.37 \right) \quad (7)$$

2.1 Aplikacija aktivnosti CaO in Al₂O₃ v Fe – Al – Ca – O – S sistem

Medsebojne odvisnosti vsebnosti oz. aktivnosti kisika in vsebnosti oz. aktivnosti aluminija v jeklu so določevali po enačbah (5) in (6)⁴. Če v te odvisnosti sedaj apliciramo različne aktivnosti Al₂O₃ za posamezna fazna ravnateljja

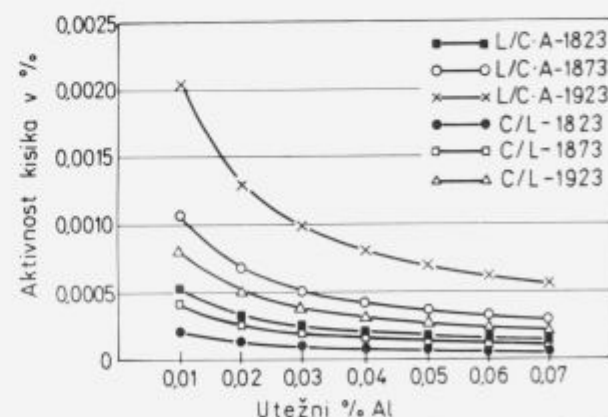
iz sistema CaO – Al₂O₃, ki so podana v tabeli 1, dobimo za temperature 1600°C (1873 K), odvisnosti grafično predstavljene na sliki 2. Krivulje predstavljajo ravnateljja Al – O na fazni meji za posamezna področja. Območje tekočih vključkov je med krivuljama, ki označujeta ravnateljja med C/L in L/CaO – Al₂O₃.



Slika 2. Ravnateljja Al – O pri 1600°C na fazni meji za posamezna področja.

Figure 2. Equilibrium Al – O at 1600°C on phase border for different regions.

Pri aktivnosti aluminija 0.02% dobimo tekoče vključke pri 1600°C med 2.6 in 6.7 ppm aktivnosti kisika. Jasno je, da pri nižjih temperaturah dobimo tekoče vključke pri ustrezno nižjih območjih aktivnosti kisika in pri višjih temperaturah pri ustrezno višjih območjih aktivnosti kisika. Gre torej za dejstvo, da lahko pri določeni vsebnosti aluminija v jeklu dobimo oz. ustvarimo z obdelavo s kalcijem pogoje za tekoče vključke le pri zelo definiranim območju aktivnosti kisika. Po drugi strani pa je za območje tekočih vključkov jasen izreden vpliv temperature, kar vidimo na sliki 3.



Slika 3. Vpliv različnih temperatur na ravnateljja Al – O za območje tekočih vključkov.

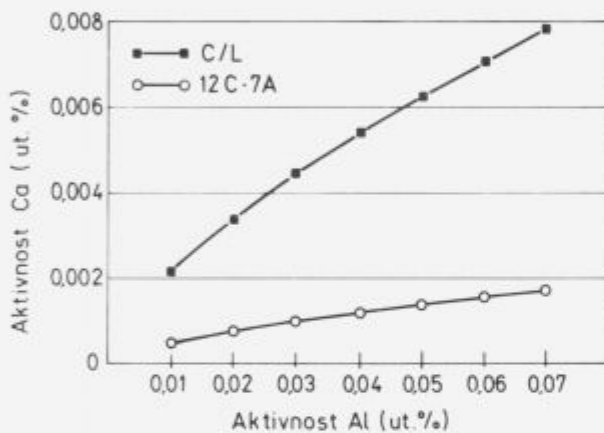
Figure 3. The effect of different temperatures on the equilibrium Al – O for a region of liquid inclusions.

Z združenjem enačb (1) in (5) lahko izračunamo kalcij-

jevo aktivnost v Fe – Al – Ca sistemu in sicer:

$$\lg a_{Ca} = \left(2 \lg a_{Al} + 2 \lg a_{O} + \lg a_{CaO} - \lg a_{Al_2O_3} + \frac{35649}{T} - 12.72 \right) \quad (8)$$

Odvisnost med aktivnostjo aluminija in kalcija v jeklih prikazujemo na sliki 4. Povezava je izdelana s pomočjo odvisnosti kisika z aluminijem (enačba 5) in kisika s kalcijem (enačba 1). Ravnotežje prikazujemo na fazni meji CaO/L in za tekoči vključek sestave 12CaO · 7Al₂O₃. Razvidno je, da potrebujejo za modifikacijo čistih aluminatnih vključkov do optimalne sestave 12CaO · 7Al₂O₃ sorazmerno majhne količine kalcija, da potrebujejo pri višjih temperaturah večje vsebnosti kalcija, da pa tudi v primeru večjih količin kalcija še vedno ostajamo v tekočem območju.



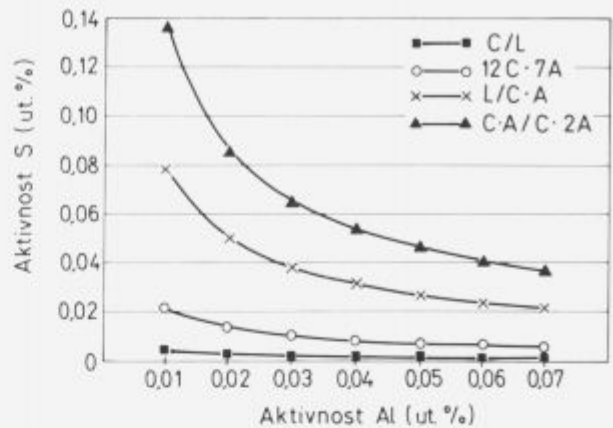
Slika 4. Ravnotežje Al – O – Ca pri 1600°C na fazni meji CaO/L in 12CaO · 7Al₂O₃.

Figure 4. Equilibrium Al – O – Ca at 1600°C on a phase border CaO/L and 12CaO · 7Al₂O₃.

Jeklo obdelano s kalcijem vsebuje več ali manj žvepla. Reakcija med žveplom in kalcijem je zelo intenzivna in zato moramo upoštevati v sistemu Ca – Al – O – Fe še žveplo. S kombinirano enačbo (1), (3) in (5) lahko določimo aktivnost žvepla,

$$\lg a_s = (-2 \lg a_O - 2 \lg a_{Al} - \lg a_{CaO} + \lg a_{CaS} + \lg a_{Al_2O_3} - 63949/T + 22.83), \quad (9)$$

pri čemer privzamemo, da je aktivnost CaS = 1. Iz diagrama na sliki 5 je razvidno, da pri določeni vsebnosti aluminija v jeklu in konstantni temperaturi obstaja neka minimalna in maksimalna vsebnost žvepla v območju tekočih kompleksnih vključkov med faznima mejama CaO/L in L/CaO · Al₂O₃. Iz slike je razvidna minimalna potrebna količina žvepla, da pride do izločanja kalcijevega sulfida istočasno z odgovarjajočimi fazami kalcijevih aluminatov. Izločanje čistega kalcijevega sulfida preprečimo v jeklih, ki jih obdelujemo s kalcijem tudi v talinah s sorazmerno visokimi vsebnostmi žvepla, če je zadosti majhna vsebnost topnega aluminija in če je količina dodanega kalcija takšna, da pride do tvorbe tekočih aluminatnih vključkov.



Slika 5. Ravnotežje Al – O – Ca – s pri 1600°C za območje tekočih vključkov.

Figure 5. Equilibrium Al – O – Ca – s at 1600°C for a region of liquid inclusions.

3 Praktične izkušnje pri uporabi teoretičnega termodinamičnega modela

Prikazali bomo primere uporabe modela, kjer smo po dezoksidaciji z aluminijem in potrebni homogenizaciji izmerili aktivnost kisika in temperaturo taline jekla in nadalje jeklo obdelali z zlitino CaSi z metodo streljanja. Primeri zasledovanih sarž so podani v tabeli 2.

Za oceno tehnologije kontrole kisika in aluminija pri izdelavi jekel v Železarni Štore smo izdelali številne meritve s kisikovo sondo pred obdelavo jekla s kalcijem. Treba je poudariti, da je metoda streljanja prinesla številne spremembe, ki se kažejo predvsem v načinu preddezoksidacije jekla, ker lahko korekturo aluminija izvršimo tik pred obdelavo s CaSi z Al-žico. To pa nam omogočajo edino meritve aktivnega kisika s kisikovo sondo, ki smo jih izvršili s kisikovo sondo FOX-FT05 firme Ferrotron.

Slika 6 predstavlja matematično relacijo, ki je ena od približkov pri uporabi patrone CELOX za izračunavanje aktivnosti kisika iz izmerjenih vrednosti EMK in povprečne temperature 1625°C pred obdelavo s CaSi z vnešenimi vrednostmi aktivnega kisika pri posameznih saržah. Matematična relacija za sondo CELOX je podana s sledečo enačbo⁶:

$$\lg a_{O(ppm)} = (1.36 + 0.0059E(\text{mV}) + 0.54(t^\circ - 1550) + 2 \cdot 10^{-4} E(\text{mV})(t^\circ - 1550)), \quad (10)$$

pri čemer je:

E elektromotorska napetost v mV
 t° temp. v °C

Slika 7 prikazuje vrednosti aktivnega kisika, ki smo jih izmerili pri posameznih saržah po streljanju CaSi v talino jekla (povprečna temperatura meritev je 1867 K) v primerjavi z ravnotežjem aluminij-kisik za območje "tekočega okna" C/L in L/C · A. Praktično vse sarže se nahajajo v območju tekočnosti nekovinskih vključkov. Vendar nadaljna analiza livnosti na kontinuirni napravi kaže, da je pri posameznih saržah prišlo do mašenja izlivka iz livne ponovce. Zaradi tega so bodisi, zaprli eno žilo, ker je

Tabela 2. Pregled zasledovanih šarž v Železami Štore.

Štev. šarže Žel. Štore	Kvaliteta	Kemijska analiza izdelanega jekla										
		C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Al (%)		
12512	Č.1221	0.14	0.22	0.51	0.015	0.017	0.11	0.11	0.02	0.009		
12513	Č.1221	0.16	0.22	0.59	0.012	0.012	0.12	0.13	0.03	0.014		
23822	Č.1221	0.12	0.2	0.53	0.015	0.004	0.12	0.09	0.02	0.025		
23936	Č.4835	0.31	0.3	0.49	0.014	0.004	0.49	0.12	0.02	0.02		
23938	Č.4835	0.34	0.23	0.56	0.016	0.009	0.53	0.14	0.03	0.017		
23942	Č.4835	0.33	0.3	0.56	0.013	0.005	0.44	0.13	0.03	0.032		
23943	Č.4835	0.32	0.3	0.51	0.016	0.007	0.54	0.09	0.02	0.036		
13293	Č.0562	0.18	0.37	1.34	0.014	0.008	0.14	0.15	0.03	0.036		
13298	Č.0562	S	0.2	0.38	1.23	0.011	0.029	0.14	0.11	0.02	0.035	
24738	Č.0562		0.19	0.4	1.22	0.016	0.01	0.17	0.16	0.02	0.034	
13294	Č.1731		0.61	0.37	0.63	0.005	0.007	0.15	0.13	0.03	0.03	×
13295	Č.1531		0.46	0.33	0.58	0.007	0.022	0.14	0.12	0.02	0.034	×
13299	Č.1531		0.48	0.35	0.69	0.013	0.008	0.16	0.16	0.03	0.025	
13317	Č.1531	S	0.4	0.28	0.67	0.013	0.014	0.13	0.1	0.02	0.017	
13323	Č.1531		0.48	0.31	0.7	0.02	0.007	0.23	0.12	0.02	0.018	
24734	Č.1531	S	0.45	0.37	0.56	0.005	0.029	0.16	0.12	0.02	0.038	×
24739	Č.1531		0.44	0.3	0.62	0.009	0.007	0.15	0.14	0.03	0.022	
24745	Č.1531		0.45	0.33	0.56	0.008	0.007	0.18	0.15	0.03	0.029	
24761	Č.1531		0.45	0.3	0.58	0.013	0.013	0.16	0.11	0.02	0.043	
24767	Č.1531		0.44	0.31	0.63	0.009	0.006	0.16	0.11	0.02	0.032	
24774	Č.1531		0.45	0.31	0.66	0.007	0.027	0.15	0.12	0.04	0.028	×
24780	Č.1531		0.48	0.21	0.59	0.012	0.01	0.16	0.14	0.02	0.027	
24782	Č.1531	S	0.48	0.3	0.65	0.009	0.024	0.1	0.08	0.02	0.031	×
13313	Č.1431		0.33	0.34	0.59	0.009	0.006	0.19	0.17	0.03	0.032	
24755	Č.1431		0.37	0.32	0.59	0.01	0.009	0.17	0.13	0.03	0.034	
24756	Č.1431	S	0.34	0.26	0.65	0.017	0.024	0.15	0.12	0.02	0.024	
13333	Č.4320	S	0.15	0.29	1.04	0.012	0.034	0.89	0.14	0.02	0.034	×
13338	Č.1221		0.15	0.21	0.7	0.012	0.008	0.14	0.15	0.03	0.014	
24799	Č.0551		0.22	0.42	1.09	0.017	0.007	0.13	0.11	0.02	0.012	

bil dotok taline prenizek ali celo naprej vlivali brez zaščite curka.

Dodatek CaSi z metodo streljanja je bil med 0.4 in 0.5 kg/t jekla. Na podlagi praktičnih rezultatov je izkoristek⁶ pri dodajanju CaSi med 15% in 25%, upošteva le kalcij topen v jeklu in v obliki vključkov, ki ostanejo v jeklu. Pomembna je predvsem tista količina kalcija, ki je potrebna za modifikacijo aluminatnih vključkov v jeklu pomirjenem z aluminijem. Količino tega kalcija določimo s pomočjo analize netopnega aluminija v jeklu, kjer so razlike med skupnim in topnim aluminijem med 20 in 50 ppm. Izračun za vsebnost netopnega aluminija 40 ppm kaže, da potrebujemo za modifikacijo 0.02 kg Ca/t oziroma 0.07 kg CaSi/t jekla. Mašenje izlivka pri nekaterih šaržah je verjetno posledica sekundarnih reakcij med jeklom in obzidavo, predvsem pa je verjetno posledica reoksidacije curka jekla zaradi nasesavanja zraka v izlivek livne ponovce. Lahko pa rečemo, kar je razvidno iz tabele 2 (označeno z ×), da je prišlo do mašenja izlivka predvsem pri šaržah, ki so imele sorazmerno višje vsebnosti aluminija ob istočasni visoki končni vsebnosti žvepla (jekla z garantiranim žveplom).

Žveplo so streljali po dodatku CaSi v jeklo. Sklepamo o prebitni količini kalcija.

Prikazali bomo primer uporabe modela, kjer smo po dezoksidaciji z aluminijem izmerili aktivnost kisika in temperaturo na primer za šaržo 12512 in kvaliteto Č.1221 s končno sestavo jekla: C-0.144, Si-0.22, Mn-0.51, P-0.015, S-0.017, Cr-0.11, Ni-0.11, Mo-0.02, Al-0.009.

$$a_{\text{O}} = 17.2 \text{ ppm oz. } 0.00172\%$$

$$T = 1637^{\circ}\text{C} = 1910 \text{ K}$$

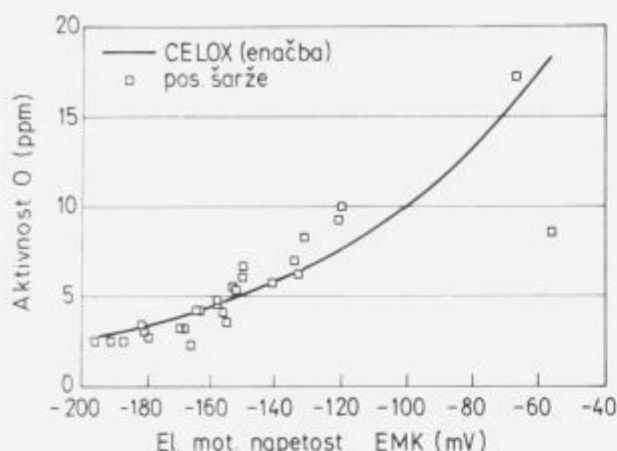
S predpostavko, da je kisik v jeklu po dezoksidaciji z aluminijem in pred dodatkom kalcija vezan samo na Al_2O_3 z aktivnostjo $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$, izračunamo ravnotežno aktivnost aluminija iz enačbe (6) in dobimo, da je $a_{[\text{Al}]} = 0.0192\%$.

Spodnjo in zgornjo vrednost aktivnosti kisika na mejah "tekočega okna" za to vrednost aluminija pa lahko izračunamo po enačbi (7) in dobimo (slika 8):

- fazna meja C/L

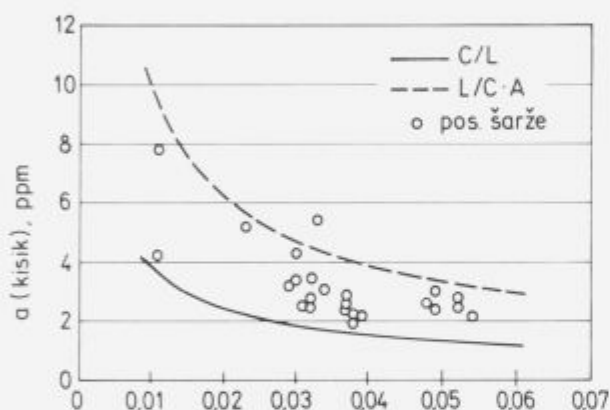
$$(a_{\text{CaO}} = 1; a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.017) \longrightarrow$$

$$a_{[\text{O}]} = 4.4 \text{ ppm}$$



Slika 6. Matematična relacija CELOX-patrone v primerjavi s praktičnimi meritvami aktivnosti kisika.

Figure 6. Mathematical relation of the CELOX apparatus in comparison with the practical measurements of the oxygen activity.



Slika 7. Vrednosti aktivnega kisika v primerjavi z ravnotežjem aluminij-kisik za območje tekočega okna.

Figure 7. The values of the active oxygen in comparison with the equilibrium values aluminium-oxygen for the liquid window.

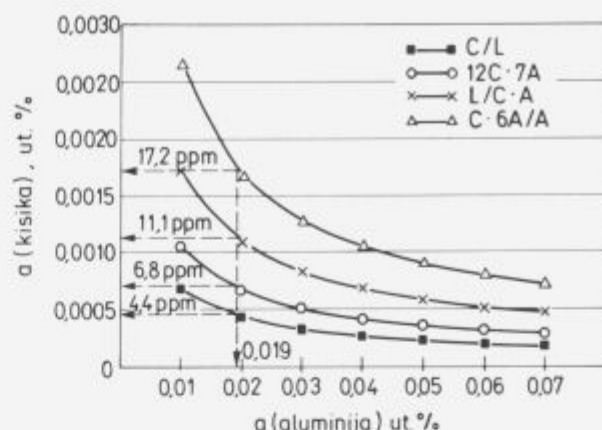
- fazna meja $12C \cdot 7A$
($a_{CaO} = 0.34$; $a_{Al_2O_3} = 0.064$) \longrightarrow $a_{[O]} = 6.8$ ppm
- fazna meja $L/C \cdot A$
($a_{CaO} = 0.15$; $a_{Al_2O_3} = 0.275$) \longrightarrow $a_{[O]} = 11.1$ ppm

Izračun potrebne količine kalcija za pretvorbo dane količine topnega aluminija v tekoče kompleksne vključke izdelamo s predpostavko, da gre za pretvorbo čistega Al_2O_3 v kompleksni vključek $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (z $a_{CaO} = 0.34$ in $a_{Al_2O_3} = 0.064$) po enačbi (8) in dobimo potrebno ravnotežno aktivnost kalcija za modifikacijo v $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (slika 9)

$$a_{[Ca]} = 7.9 \text{ ppm.}$$

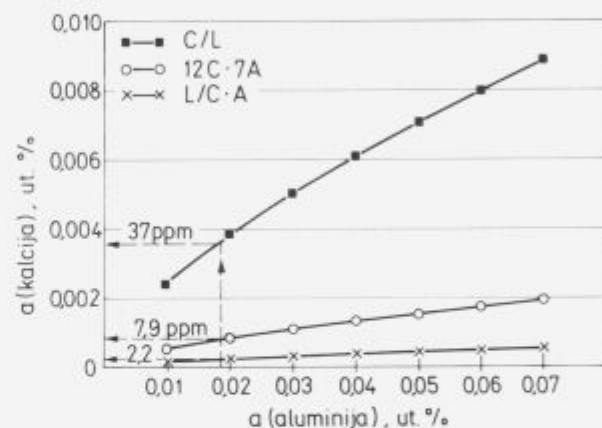
Ravnotežni vsebnosti kalcija na obeh straneh "tekočega okna" izračunamo po isti enačbi in dobimo:

$$a_{[Ca]} \text{ (pri ravnotežju } C/L) = 37 \text{ ppm}$$



Slika 8. Al - O ravnotežje pri 1637°C in $a_{[Al]} = 17.2$ ppm.

Figure 8. Al - O equilibrium at 1637°C and $a_{[Al]} = 17.2$ ppm.



Slika 9. Al - O - Ca ravnotežje pri 1637°C in $a_{[Al]} = 17.2$ ppm in $a_{[Al]} = 0.0192\%$.

Figure 9. Al - O - Ca equilibrium at 1637°C and $a_{[Al]} = 17.2$ ppm and $a_{[Al]} = 0.0192\%$.

$$a_{[Ca]} \text{ (pri ravnotežju } L/C \cdot A) = 2.2 \text{ ppm.}$$

Izračunamo lahko tudi ravnotežne vsebnosti žvepla, ko se prične tvoriti trdni CaS.

Uporabimo enačbo:

$$a_{[S]} = 10^{(-28300/T + 10.11 - \lg a_{[Ca]} + \lg a_{(CaS)})}$$

pri čemer je $a_{CaS} = 1$ in dobimo (slika 10):
pri modifikaciji v

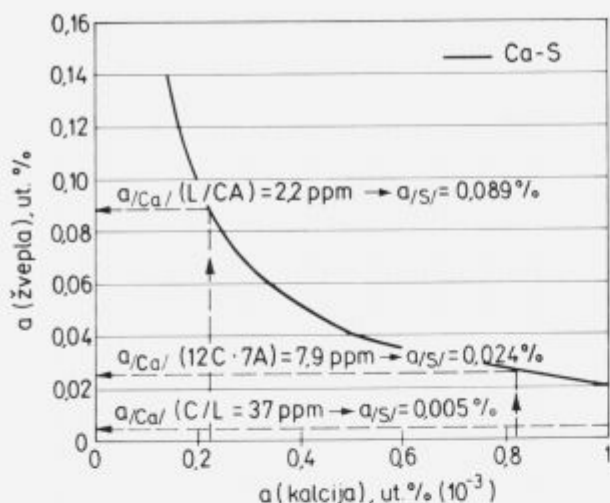
$$12CaO \cdot 7Al_2O_3 \longrightarrow a_{[S]} = 0.0244\%$$

na fazni meji C/L

$$\text{(pri } a_{[Ca]} = 37 \text{ ppm)} \longrightarrow a_{[S]} = 0.005\%$$

na fazni meji $L/C \cdot A$

$$\text{(pri } a_{[Ca]} = 2.2 \text{ ppm)} \longrightarrow a_{[S]} = 0.089\%.$$



Slika 10. Ca - s ravnotežje pri 1637°C.

Figure 10. Ca - s equilibrium at 1637°C.

4 Zaključki

- Meritev aktivnosti in temperature pred obdelavo jekla s kalcijem dejansko omogoča kompletan izračun oz. kontrolo uspešnosti modifikacije;
- najprej določimo meje oziroma aktivnosti kisika t.im. "tekočega okna", kjer nastopajo le tekoči modificirani vključki in s kontrolo oziroma meritvijo aktivnosti kisika po obdelavi jekla s kalcijem lahko takoj ugotovimo, ali smo zagotovili pretvorbo vključkov v tekoče področje, ali pa smo nekje v področju trdnih nepravilno modificiranih vključkov;
- potrebno količino kalcija določimo s predpostavko, da dobimo optimalne modificirane vključke sestave $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, hkrati pa lahko izračunamo tudi mejne količine na faznih mejah "tekočega žepa";
- izračunanim vsebnostim kalcija določimo ravnotežne vsebnosti žvepla za tvorbo neželenega trdnega CaS— pri tem pa smo ugotovili, da predstavljajo višje vsebnosti žvepla v jeklu precejšnje omejitve za dovoljeno količino kalcija. Tako lahko v danem primeru optimalne aktivnosti kalcija 7.9 ppm že pri vsebnosti žvepla nad 0.024% pričakujemo tvorbo CaS.

5 Literatura

- ¹ Schlackenatlas, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen m.b.h., Dusseldorf, 1981
- ² Gatellier C., H.Gaye, M. Nadit: Prevision of inclusions composition in calcium treated steel, International Calcium Treatment Symposium, 30 June 1988, University of Strathclyde, Glasgow, Paper 2.
- ³ M. Joyant, C. Gatellier: Influence d'une addition de calcium ou de magnesium sur la solubilité de l'oxygene et du soufre dans l'acier liquide, JRSID-PCM-RE 1108, Mai 1984
- ⁴ V. Prešern: Določevanje optimalne vsebnosti kalcija v jeklu, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, december 1990
- ⁵ B. Koroušič, A. Šteblaj, H. Ploštajner, F. Tehovnik: Uporaba stroja za streljanje Al žice v jeklo, I. del, Določanje algoritma za kontrolo vrednosti Al s kisikovo sondo, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, december 1988
- ⁶ V. Prešern: Termodinamični in kinetični pogoji reakcij v talini pri postopkih ponovne metalurgije, II. del, Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, 1988

Vpliv pogojev konti litja na lastnosti slabov

The Influence of Casting Conditions on the Slab Properties

M. Kurboš, *Železarna Jesenice, Jesenice*

in

J. Lamut, T. Kolenko, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

in

M. Debelak, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Pri vlivanju slabov srednjeogljčnega jekla legiranega z nikljem in kromom smo ocenjevali tehnološke kazalce vlivanja in njihov vpliv na kakovost.

At the casting of slabs of medium carbon steels alloyed with nickel and chromium we estimated the technological parameters of casting and their influence on the quality.

1 Uvod

Kakovost vlitih slabov je odvisna od tehnoloških kazalcev in tehnološke opremljenosti kontinuirne naprave. Na kakovost vplivajo pogoji vlivanja, to je temperatura litja, hitrost litja, livni praški in hlajenje v sekundarni coni. Na vlitih slabih smo ocenjevali kakovost površine in na lužilnih ploščah potek strjevanja in notranje napake.

2 Temperatura litja

Temperatura vlivanja za posamezne vrste jekla je odvisna od temperature likvidusa, ki jo izračunamo po naslednji formuli:

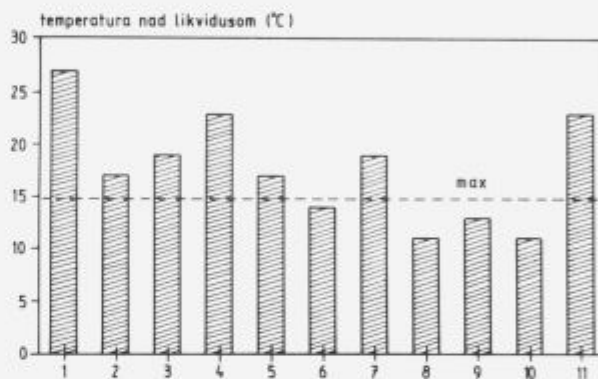
$$T_{lik} = 1536^{\circ}\text{C} - (88\%C + 8\%Si + 5\%Mn + 1.5\%Cr + 4\%Ni + 2\%Mo + 18\%Ti + \%S + \%P + 2)$$

Predpisane temperature vlivanja so:

- 25 do 35°C nad T_{lik} za jeklo z $C < 0.1\%$
- 15 do 25°C nad T_{lik} za jekla z C od 0.1 do 0.25%
- 5 do 15°C nad T_{lik} za jekla z $C > 0.25\%$

Temperatura pregretja poveča cono dendritnih in zmanjša cono globulitnih kristalov. Temperaturo smo merili v vmesni ponovci ob začetku vlivanja. Razlika med temperaturo vlivanja in temperaturo likvidusa za posamezne šarže jekel z ogljikom nad 0.25% je prikazana na sliki 1. Iz diagrama je razvidno, da je temperatura vlivanja pri nekaterih šaržah tudi nad 27°C nad likvidusom. To pa vpliva na potek strjevanja tako, da se poveča cona dendritnih kristalov. Zato je v tem primeru iz lužilnih plošč razvidno, da posamezni dendriti segajo globoko proti sredini.

Zaradi višjih temperatur, ki jo ima talina v vmesni ponovci vlivamo z manjšo hitrostjo. Zmanjšanje hitrosti je potrebno zato, da je talina manj časa v stiku s hladno steno kokile. Pri manjših hitrostih vlivanja žila počasneje potuje skozi cono sekundarnega hlajenja, zato se na poseameznih delih zadržuje več vode, kar vodi do lokalnih podhladitev in površinskih razpok.



Slika 1. Razlika med temperaturo vlivanja in likvidusom.

Figure 1. The difference between casting temperature and liquidus temperature.

3 Hitrost vlivanja

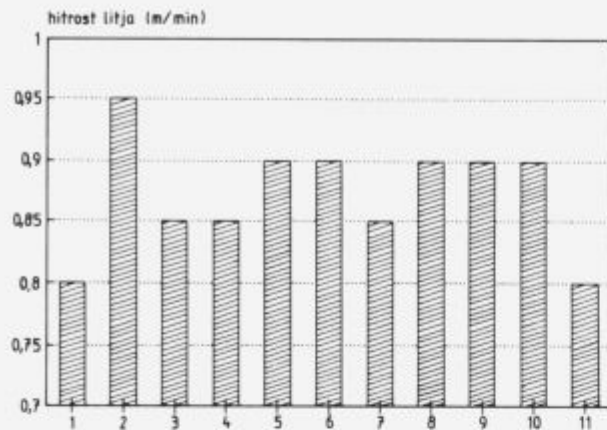
Hitrost vlivanja izberemo glede na temperaturo taline v vmesni ponovci, saj nam pri večjih pregretjih manjša hitrost litja omogoča, da je strjena skorja žile ob izstopu iz kokile dovolj debela, da se ne pretrga. Čim više nad temperaturo likvidusa je temperatura litja, tem manjša mora biti hitrost litja. Hitrosti litja za jekla z C nad 0.25% so prikazane na sliki 2. Iz primerjav slike 1 in 3 je razvidno, da je pri višjih temperaturah pregretja izbrana manjša hitrost vlivanja.

Na sliki 3 je prikazan vpliv hitrosti vlivanja na debelino skorje ob izstopu iz kokile. Na sliki 4 je prikazana debelina skorje ob izstopu iz kokile za preiskovane šarže, ki znaša od 22 do 25 mm.

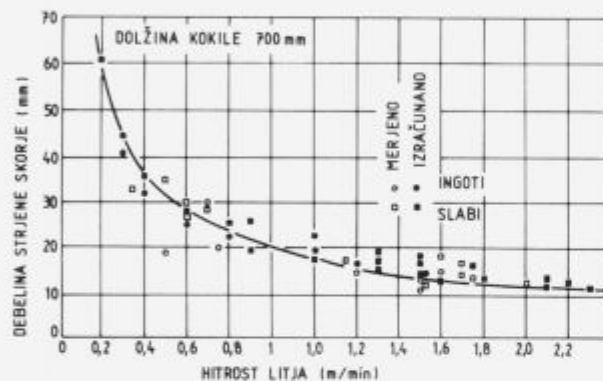
4 Livni prašek

Na površino litih slabov ima velik vpliv tudi livni prašek, ki ima naslednje naloge:

- zaščita taline pred oksidacijo,
- toplotna izolacija,
- sprejemanje in raztapljanje nekovinskih vključkov,

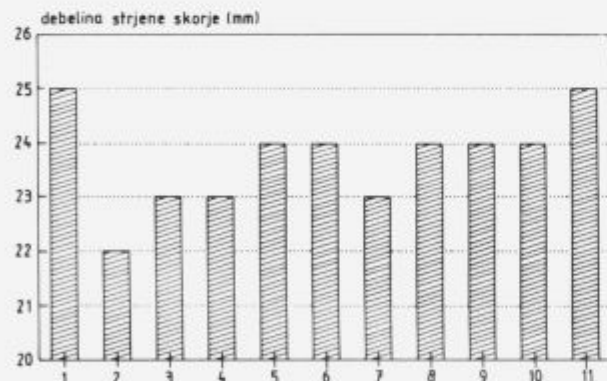


Slika 2. Hitrost vliivanja jekla.
Figure 2. Casting speed of steel.



Slika 3. Vpliv hitrosti litja na debelino strjene skorje.

Figure 3. The influence of the casting speed on the thickness of the solidified shell.



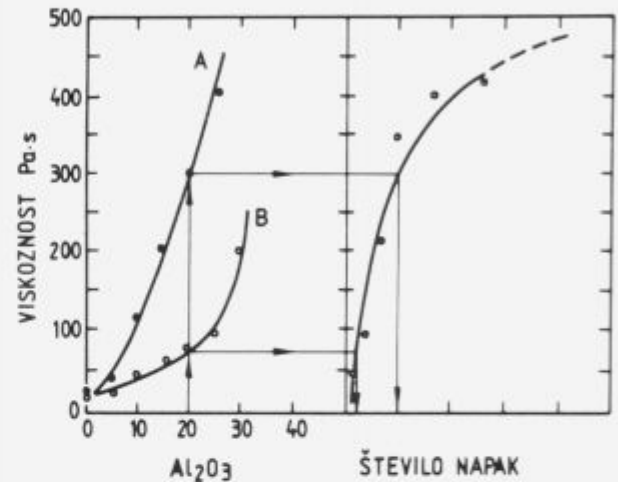
Slika 4. Debelina skorje ob izstopu iz kokile.

Figure 4. The thickness of the solidified shell at the end of the mold.

- mazanje med žilo in kokilo ter
- zagotovitev enakomernejšega prenosa toplote med žilo in kokilo.

Tem nalogam zadostimo z izbiro livnega praška s pravilno temperaturo sintranja, nataljevanja, taljenja in

viskozno. Pri jeklih z nizkim ogljikom, kjer je krčenje večje, uporabimo bolj tekoč livni prašek, da zapolnimo rezo med žilo in kokilo. Poleg tega ima pomembno vlogo tudi vsebnost ogljika v prašku, posebno pri nizkoogljčnih jeklih, kjer obstoji nevarnost naogljčjenja. Poleg ogljika je pomembna tudi vsebnost Al_2O_3 , saj njeno povečanje do približno 15% vodi do močne spremembe viskoznosti. Viskoznost močno naraste, zaradi tega se povečuje možnost nastanka vzdolžnih razpok zaradi povečanega trenja (slika 5).



Slika 5. Vpliv Al_2O_3 v prašku na viskozno praška in na pojav vzdolžnih napak.

Figure 5. The influence of Al_2O_3 in the casting powder on the viscosity of the powder and the longitudinal cracks.

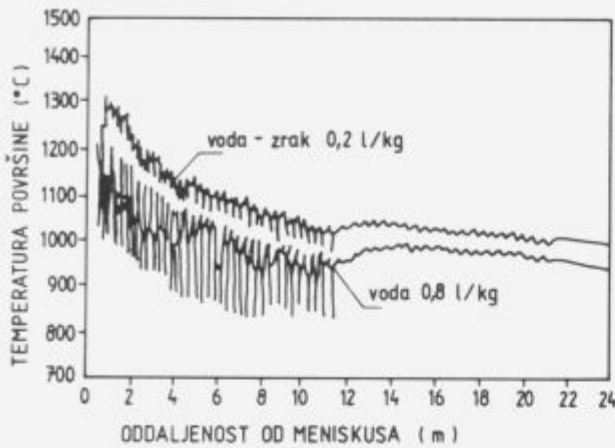
5 Hlajenje v sekundarni coni

Hlajenje v sekundarni coni ima tudi pomembno vlogo pri kontinuimnem litju, saj nepravilno hlajenje vpliva na strukturo strjevanja in na nastanek površinskih napak. Na napravi za kontinuimno litje v jeklarni Bela dela sistem hlajenja s pršenjem vode skozi širokokotne šobe. Ta sistem hlajenja ima določene slabosti, kot je npr. neenakomerno hlajenje, kar vodi do lokalnih podhladitev in s tem do nastanka površinskih napak. Poleg tega je pri tem sistemu velika poraba vode, ki znaša od 0.6 do 1.1 l/kg vlitega jekla. Zaradi teh pomankljivosti sistema hlajenja tudi v jeklarni Bela načrtujejo uvedbo sistema hlajenja voda-zrak, kjer se v šobi pomešata voda in zrak in tvorita curek zelo drobnih vodnih kapljic, ki enakomerneje prekrivajo površino lite žile. Poraba vode se v tem primeru zmanjša na 0,2 l/kg litega jekla. Na sliki 6 je prikazana primerjava med obema sistemoma hlajenja glede na temperaturo površine žile.

6 Ukrepi za izboljšanje kakovosti slabov

Pri jeklih za elektro pločevino in za globoki vlek je kakovost slabov v predpisanih mejah, medtem ko se pri konstrukcijskih jeklih (npr.: Č.0451, Č.0562) pojavljajo površinske napake in sicer so največkrat na robovih. Za odpravo teh napak in za izboljšanje kakovosti slabov bi naprava za kontinuimno vliivanje potrebovala naslednjo dodatno opremo in izboljšave:

- rekonstrukcija vmesne ponovce z vgradnjo pregrad, ki bi pripomogle k temu, da bi se zmanjšalo število nekovinskih vključkov.



Slika 6. Temperature krivulje za sistem hlajenja z vodo in voda zrak.

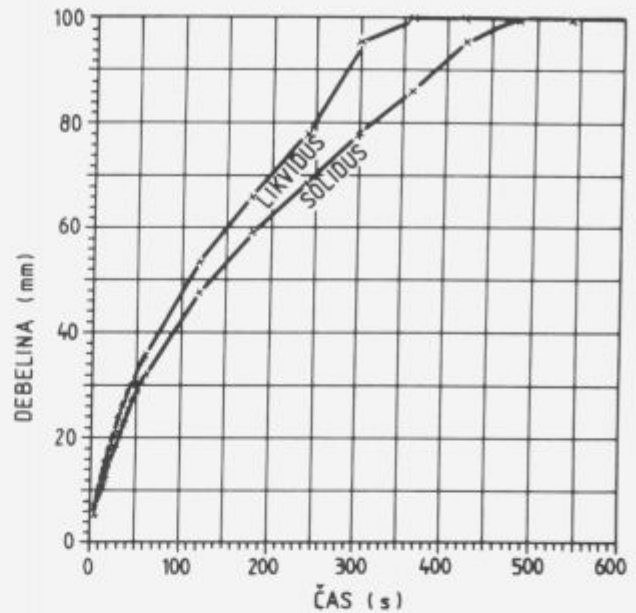
Figure 6. The temperature curves for the water cooling system and air mix system.

- naprava za avtomatsko vlivanje, ki kontrolira nivo taline v kokili. Zaradi prevelikega nihanja nivoja taline dobimo vlivni prašek tik pod površino slaba.
- merjenje temperature slaba do cone ravnanja bi nam omogočalo sprotno regulacijo hitrosti litja in količine vode v coni sekundarnega hlajenja, kar bi preprečilo nastanek napak na površini. Z matematičnim modelom strjevanja smo ugotovili, da se slab debeline 200 mm strdi po 470 sekundah. Na sliki 7 je prikazan izračun krivulj likvidusa in solidusa za preiskovano jeklo. Na sliki 8 pa je grafično podana temperatura površine in sredine slaba do mesta rezanja.
- hlajenje s sistemom voda-zrak, ki je opisano v poglavju 5, hlajenje v sekundarni coni.
- naprava za kontroliranje prh, ki pokaže celotno sliko hlajenja v sekundarni coni, iz katere je razvidno, če katera od prh ne deluje. S tem se izognemo bočenju slabov in površinskim napakam.
- valjni preizkuševalci kontrolira geometrijo naprave in medvaljčne razdalje. S to kontrolo je omogočeno litje slabov z zmanjšanim številom notranjih napak, katerih vzroki so nepravilna razdalja med valjčnicami, nepravilna konična nastavitve valjčnic v področju končnega strjevanja in nepravilna geometrija naprave.

Članek je izveček iz diplomske naloge M. Kurboš izdelane v juliju 1991 na Odseku za metalurgijo—FNT Univerze v Ljubljani.

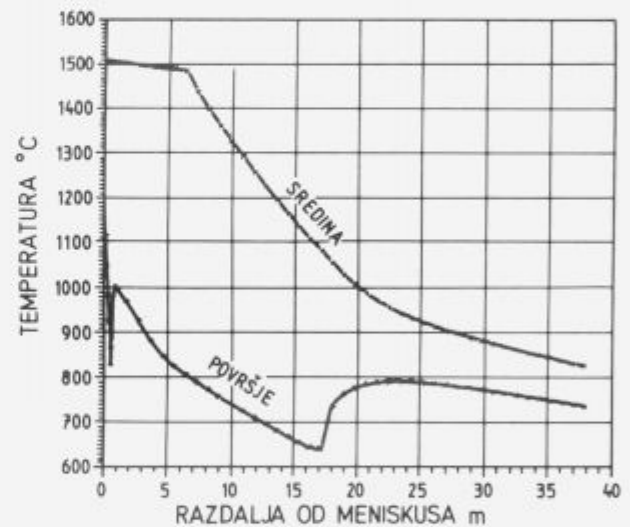
7 Literatura

- 1 Manessmann-Demag: Tehnologija kontinuirnega vlivanja, 1986
- 2 H. Schrewe: Stranggiessen von Stahl
- 3 Giessen und Erstarren von Stahl: Luxemburg 29.11. do 1.12.1977. Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf
- 4 Szekely, Ilgbusa O.J.: The physical and mathematical modeling of tundish operations, MRE, New York 1989, page 1-52
- 5 Heaslip L.J., Mclean A., Sommerville I.D.: Continuous casting, Vol. 1, chemical and physical interactions during transfer operations, AIME 1983, pages 67-97



Slika 7. Profil strjevanja.

Figure 7. The solidification profile.



Slika 8. Temperatura na površini in v sredini slaba.

Figure 8. Temperature on the surface and in the middle of the slab.

- 6 Iwata K and coop.: Clean steel production using large section bloom caster (on the effect of tundish heater, damm, cover slag & secondary refining) 1. European conference on continous casting, Florence, Italy 1991, pages 2145-1152
- 7 Mauhar M.A.: Filtration on nonmetallic inclusions in the tundish, Steel technology International, London, 1989, pages 201-206
- 8 Sahai Y., Ahuja R.: Fluid flow and mixing of melt in steelmaking tundishes, Ironmaking and Steelmaking, Vol. 13, 1986, No. 5, pages 241-247

Modelne raziskave v jeklarstvu

Model Research in Steel Production

D. Lesjak, J. Lamut, V. Gontarev, A. Purkat, *Oddelek za montanistiko, FNT Ljubljana, Aškerčeva 20*

in

M. Debelak, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Vmesno korito (ponovca), ki je del naprave za kontinuirno litje, služi kot vezni člen med livnim loncem in kokilo oz. kristalizatorjem. Njegova funkcija je razdelitev taline med posamezne žile in kot zbiralec taline med menjavo livnih loncev pri sekvenčnem vlišanju. Med mestom dotoka taline v vmesno korito in posameznimi iztoki se talina intenzivno premešava. Najprimernejši način analize toka taline v vmesnem koritu je fizikalno in matematično modeliranje v modelih iz poliakrilnega stekla.

V tekstu je opis in grafični prikaz tokov v vmesnem koritu. Na osnovi video posnetkov in fotografskih posnetkov smo določili tokovnice oz. smeri toka tekočine v modelu vmesnega korita in prikazali gibanje taline v vmesnih koritih.

Tundish as a part of continuous casting equipment connects casting ladle and mould. Its function is the distribution of melt to single strands, and to be melt accumulator during the ladle change in sequential casting. Between the melt inflow to tundish and single outflows, the melt is intensively mixed by turbulence. The most suitable way of analyzing melt flows in the tundish are physical scaled models made of plexiglas, and mathematical modelling.

Paper describes and graphically presents fluid flows in the tundish model. Video recording and photographic methods enables to determine the flow lines and flow directions, and thus the flow of melt in the tundish can be forecast.

1 Uvod

Z razvojem kontinuirnega litja se je del rafinacijskih postopkov prenesel iz rafinacijskega livnega lonca v vmesno korito. Vmesno korito ni več le zbiralni in razdelilni agregat, ampak se v njem vrši tudi rafinacija nekovinskih vključkov. Za uspešnejšo rafinacijo je naraščal volumen taline v vmesnem koritu tako, da danes dosega približno četrtno volumna livnega lonca. Vendar pa je tok taline, ki nastane zaradi termičnih reakcij in umetnega premešavanja nekontroliran. Rezultati iz prakse kažejo, da je čistost končnih produktov na posameznih žilah različna. Z umetno vstavljenimi regulatorji toka taline, kot so zgornje in spodnje pregrade in pregrade z odprtini, ustvarimo kontroliran in enakomerniški tok taline. S pravilno namestitvijo regulatorjev toka pa tudi umirimo celotno talino tako, da ne pride do mešanja prekrivnega praška s talino in premočnih reakcij z ognjevarno obzidavo.

2 Nekovinski vključki v jeklu

Ko pride staljen kovinski tok med vlišanjem v stik z zrakom se reoksidira, kar povzroči večjo onesnaženost jekla z nekovinskimi vključki. Posledica vrtnčenja pri praznjenju ponovce je vlek žlindre in s tem povečano število nekovinskih vključkov v jeklu. Zaradi vrtnceva lahko dobimo žlindro po celem volumnu taline¹. Nekovinski vključki, ki ostanejo v jeklu, predstavljajo največji problem za kakovost izdelkov. Nastanek vključkov v talini je različen. Mikro-vključki, velikosti 1–5 μm , nastanejo zaradi različnih metalurških obdelav taline, kot npr. razžvepljanja, oksidacije, dezoksidacije in legiranja. Makro-vključki, velikosti >50 μm , pa lahko nastanejo iz prekrivnega praška

v vmesnem koritu, praška iz kokile, kot posledica reoksidacije taline in ognjevarnega materiala. Takši vključki so v jeklu najbolj škodljivi².

Novejše raziskave so pokazale, da je lahko rafinacija nekovinskih vključkov v vmesnem koritu manjše kapacitete in z uporabo usmerjevalcev (regulatorjev) toka prav tako uspešna, kot v agregatu z večjo kapaciteto, vendar brez uporabe regulatorjev toka².

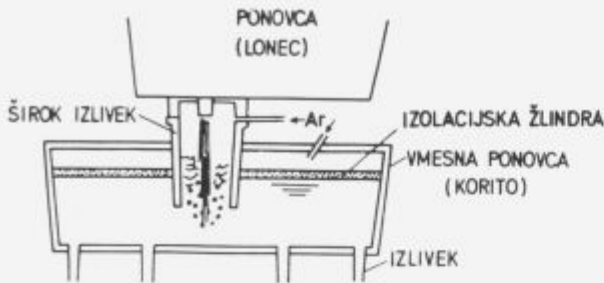
K. Iwata s sodelavci³ je namesto pregrad uporabil širok okrogel izlivek, ki se je tesno prilegal na livni lonec in je bil potopljen v talino v vmesnem koritu. Dostopa zraka ni bilo, pač pa so s strani vpihovali argon. Z vpihovanjem argona so dobili močno gibanje proti površini, ki so ga ustvarili dvigajoči se mehurčki. Na sliki 1 vidimo celoten sistem. Na slikah 1a in 1b je podana primerjava med nastalim tokom taline pri vpihovanju argona v širok okrogel izlivek (široko grlo) in nastalim tokom pri dotoku taline skozi globoko potopljen izlivek z jezom. Primerjava tokov na obeh slikah kaže, da se z argonom mešana talina bolje usmeri proti površini, kar je ugodnejše za rafinacijo nekovinskih vključkov.

V dotočni curek so vbrizgali³ akrilni prah za opazovanje in merjenje pretoka ter določili stopnjo izločanja nekovinskih vključkov. Stopnja izločanja nekovinskih vključkov je definirana z enačbo (1):

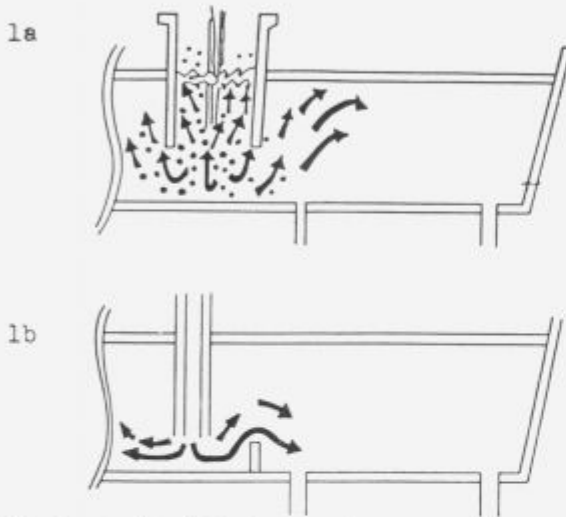
$$\eta = 100 \frac{C_o}{C_i} \quad (1)$$

kjer pomenijo:

η stopnja izločanja nekovinskih vključkov, v %
 C_o, C_i končna in začetna koncentracija prahu.



Slika 1. Shematski prikaz sistema s širokim okroglim izlivkom.
Figure 1. Schematic illustration of "big tube shroud".



Slika 1. a) in b) Primerjava nastalih tokov z uporabo širokega okroglega izlivka in v talino potopljenim izlivkom z jezom.

Figure 1. a) and b) Comparison of flow pattern in the tundish using a "big tube shroud" and a long nozzle and a lower weir.

Na sliki 2 je prikazana odvisnost med stopnjo izločanja nekovinskih vključkov in časom zadrževanja fluida v vmesnem koritu. Rezultati so pokazali, da so tokovi, nastali z dvigajočimi mehurčki argona boljši za separacijo nekovinskih vključkov, kot pa globoko v talino potopljen izlivek s spodnjo pregrado.

3 Podobnost modela z realnim reaktorjem

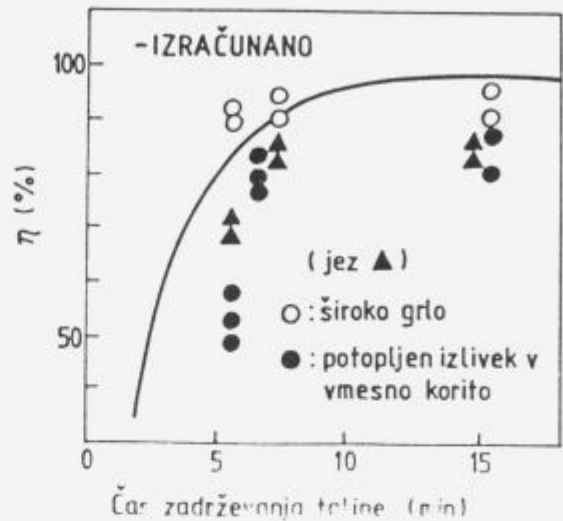
Za uspešno simulacijo in točnost dobljenih rezultatov morajo biti zagotovljeni pogoji podobnosti: geometrična, kinematična, dinamična in toplotna podobnost.

Kinematična podobnost je zagotovljena z geometrično in dinamično podobnostjo. Za zagotovitev absolutne dinamične podobnosti morajo biti vsa tri brezdimenzijska števila enaka v obeh sistemih, kar pa je realno težko doseči⁵.

Osnovna brezdimenzijska števila, s katerimi določamo podobnost med modelom in realnim reaktorjem so:

- Freudovo število:

$$Fr = \frac{v^2}{gd} \quad (2)$$



Slika 2. Odvisnost med stopnjo izločanja nekovinskih vključkov in časom zadrževanja taline.

Figure 2. Relationship between the residence time and the efficiency of inclusion removal in the tundish.

- Reynoldsovo število:

$$Re = \frac{vd}{\nu} \quad (3)$$

- Webrovo število:

$$Wb = \frac{\rho v^2 d}{\sigma} \quad (4)$$

kjer pomenijo:

- v hitrost pretoka tekočine (m/s)
- g gravitacijski pospešek (m/s²)
- d hidravlični premer (m)
- ν kinematična viskoznost (mm²/s)
- ρ gostota (kg/dm³)
- σ površinska napetost

Pri analiziranju toka taline se za poskuse v modelu največkrat uporablja voda, ker imata voda pri sobni temperaturi in jeklo pri temperaturi izdelave podobno kinematično viskoznost. V tabeli 1 so podane fizikalne lastnosti vode in jekla⁵.

Tabela 1. Fizikalne lastnosti fluidov.

	Voda	Jeklo
Temperatura	20°C	1600°C
Dinamična viskoznost	1 mNs/m ²	5 mNs/m ²
Kinematična viskoznost	1 mm ² /s	0.72 mm ² /s
Gostota	1 kg/dm ³	7.08 kg/dm ³

Ko gre jeklo skozi vmesno korito je podvrženo različnim procesom. Med gibanjem taline proti izlivku potekajo reakcije med talino in prekrivnim praškom, pojavi se lahko reoksidacija taline, če le-ta pride v stik z zrakom, talina reagira

z ognjevzdržnim materialom⁶. Da bi razumeli, kako ti procesi vplivajo na talino, moramo določiti čas zadrževanja jekla v vmesnem koritu. Lahko izračunamo teoretični čas zadrževanja, kot:

$$\bar{t} = \frac{V}{f} = \frac{\text{volumen vmesnega korita}}{\text{volumsko pretočno razmerje}} \quad (5)$$

V praksi so ugotovili, da se talina na nekaterih mestih zadržuje v vmesnem koritu dalj časa kot na drugih. S poskusi so pokazali, da so v vmesnem koritu t.i. mrtvi prostori. V teh območjih se talina zadržuje enkrat ali dvakrat dlje, kot to določa teoretični čas zadrževanja. V teh območjih pride lahko do takega znižanja temperature taline, da se pojavi nevarnost podhladitve oz. zamrznitve taline⁷. Ta pojav povzroči, da je čas zadrževanja dela taline krajši od teoretičnega. Željeno je, da se izognemo mrtvemu volumnu, ker je naš namen čim bolj izkoristiti celoten volumen vmesnega korita.

4 Eksperimentalni del

4.1 Izpeljava faktorja podobnosti

Pri izračunu upoštevamo, da imamo v realnem reaktorju jekleno talino, v modelu iz poliakrilnega stekla pa vodo. Pri gibanju tekočih slojev v modelu in realnem reaktorju nam Reynoldsovo število govori o toku teh slojev. Da dosežemo podobnost gibanja morata biti Reynoldsovi števili za oba sistema enaki:

$$Re_R = Re_M \quad (6)$$

$$\frac{d_R v_R}{\nu_{jekla}} = \frac{d_M v_M}{\nu_{vode}} \quad (7)$$

$$v_R = \frac{d_M \nu_{jekla}}{d_R \nu_{vode}} v_M = K v_M \quad (8)$$

$$K = \frac{d_M \nu_{jekla}}{d_R \nu_{vode}} \quad (9)$$

kjer pomenijo:

- d_M, d_R hidravlična premera modela in realnega reaktorja
- ν_{jekla}, ν_{vode} kinematični viskoznosti
- v_R, v_M hitrosti gibanja tekočine v realnem reaktorju in ekvivalentna hitrost v modelu
- K faktor podobnosti

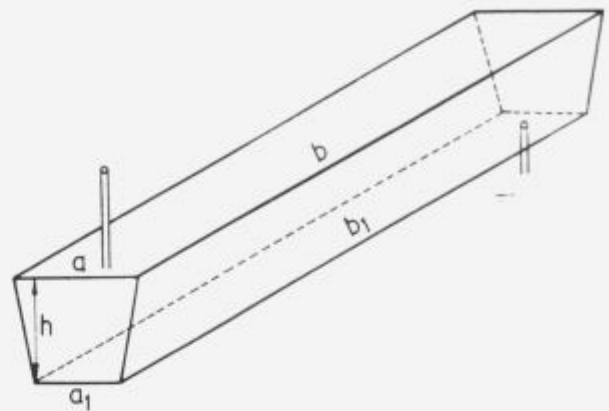
4.2 Enožilna kontinuirna naprava za vlivanje slabov

Iz poliakrilnega stekla smo izdelali dva modela za vmesno korito v merilu 1 : 5 in 1 : 10 glede na velikost naprave v Jeklarni 2 na Jesenicah. Na sliki 3 je shematski prikaz vmesnega korita z dimenzijami realnega reaktorja.

Opazovali smo tok tekočine brez vstavljenih pregrad in z njimi. Vmesno korito smo presvetlili po srednjem preseku in z video kamero snemali nastale tokove. Pretok vode smo uravnovesili tako, da smo dobili konstanten dotok in iztok.

Pretok taline v realnem reaktorju znaša 1.5 t/min. Izračunali smo hitrost gibanja taline v prečnem preseku vmesnega korita po enačbi 10:

$$v_R = \frac{\phi}{A_R} = 6.206 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} \quad (10)$$



Slika 3. Vmesno korito pri enožilni kontinuirni napravi.

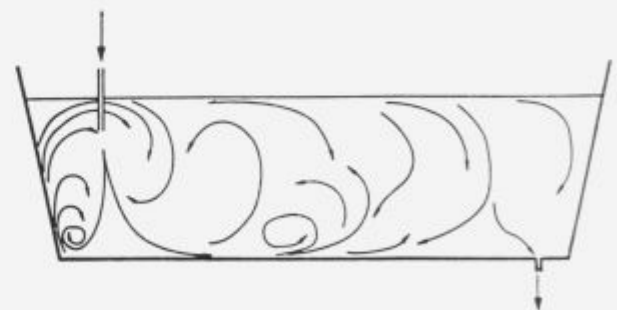
Figure 3. Tundish with one-strand continuous casting machine. Kjer so vrednosti:

$$\begin{aligned} a &= 890 \text{ mm} & b &= 4173 \text{ mm} \\ a_1 &= 630 \text{ mm} & b_1 &= 3848 \text{ mm} \\ h &= 750 \text{ mm} \end{aligned}$$

- A_R presek taline v realnem reaktorju
- ϕ pretok taline

Izračunali smo (po enačbi 8) hitrost vode v prečnem preseku modela v merilu 1 : 5, ki znaša 0.0344 m/s. Faktor podobnosti je enak 0.18. Za manjši model 1 : 10 pa je hitrost vode v prečnem preseku 0.052 m/s, faktor podobnosti pa 0.12.

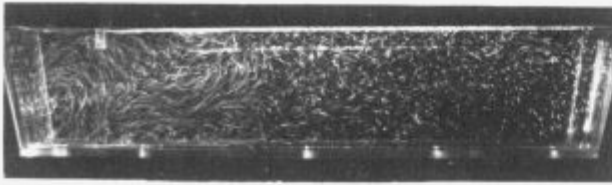
Na sliki 4 je shematsko prikazan tok tekočine v vmesnem koritu. Dotok vode je blizu ene prečne stene, iztok pa ob drugi. Na sliki 5 je fotografski posnetek trenutnega stanja toka tekočine.



Slika 4. Tokovi v modelu vmesnega korita z enim iztokom.

Figure 4. Flow pattern in the tundish model with one nozzle.

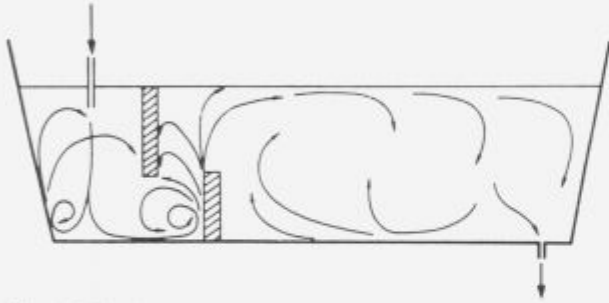
Dotočni curek, ki se ob stranski prečni steni korita močno vrtinči, se usmeri proti površini in ustvarja zgornji tok. Drugi del razdeljenega dotočnega curka se usmeri proti iztoku in po dnu vrtinči. Združitev zgornjega in spodnjega toka tekočine se kaže kot močno turbulentno premešavanje po celotnem volumnu vmesnega korita v smeri iztočne odprtine.



Slika 5. Posnetek toka tekočine v modelu 1 : 5.

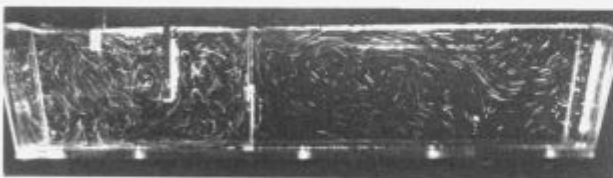
Figure 5. Picture of flow pattern in the tundish 1:5 model.

Tok tekočine (slika 6) je nastal z vstavljenjo zgornjo in spodnjo pregrado. Pri spodnji pregradi se voda usmeri navzgor proti površini, ki jo v realnem reaktorju pokriva pokrivni prah. Nato potuje proti iztočni odprtini, kjer del vode izteče, del pa se ob dnu obrne proti spodnji pregradi in se priključi zgornjemu toku. Fotografski posnetek toka tekočine v vmesnem koritu s pregradami za model 1:10 je prikazan na sliki 7.



Slika 6. Tokovi v vmesnem koritu z enim iztokom z zgornjo in spodnjo pregrado.

Figure 6. Flow pattern in the tundish model with one nozzle and upper and lower weir.



Slika 7. Fotografski posnetek toka tekočine.

Figure 7. Picture of flow pattern in the 1:5 model with one nozzle, and upper and lower weir.

4.3 Trožilna kontinuirna naprava za vlivanje gredic

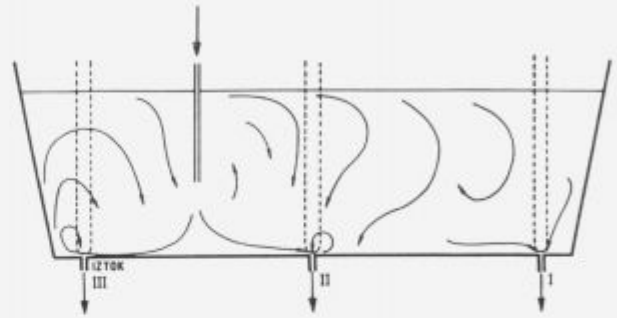
Na modelu vmesnega korita v merilu 1:10 za vlivanje gredic na trožilni kontinuirni napravi smo analizirali tokove, ko tekočina izteka skozi tri izlivke.

Pretok taline v realnem reaktorju je $900 \text{ kg/min} = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$. Dimenzije realne vmesne ponovce v Štorah so naslednje (oznake dimenzij so iste, kot na sliki 3):

$$\begin{aligned} a &= 862 \text{ mm} & b &= 3260 \text{ mm} \\ a_1 &= 550 \text{ mm} & b_1 &= 2900 \text{ mm} \\ h &= 640 \text{ mm} \end{aligned}$$

Izračunali smo hitrost gibanja taline v delu prečnega preseka med dotokom in iztokom II in znaša $3.87 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$. Ekvivalentna hitrost vode v istem delu modela pa znaša 0.032 m/s .

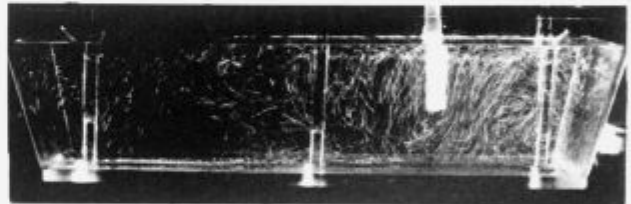
Na sliki 8 je shematski prikaz toka vode pri treh odprtih izlivnih odprtinah in z uporabo zamašnih drogov. Različno obnašanje vode po celotnem volumnu vmesnega korita potrjuje, da je čistost končnih produktov po posameznih žilah različna. Dotok vode je ekscentričen in je med iztokoma II in III.



Slika 8. Prikaz tokov v vmesnem koritu s tremi iztoki.

Figure 8. Flow pattern in the tundish model with three nozzles.

Na fotografem posnetku na sliki 9 je posnetek toka vode. Ob dotoku se tekočina intenzivno premešava. Del tekočine potuje po dnu in ob zamašnih drogovih, nad iztočnima odprtinama I in II ustvari vrtinec.



Slika 9. Fotografski posnetek tokov.

Figure 9. Picture of flow pattern in the model with three nozzles.

Primer postavitve zgornjih pregrad z dotokom tekočine med njima in spodnje pregrade med iztokom II in I je prikazan na sliki 10.

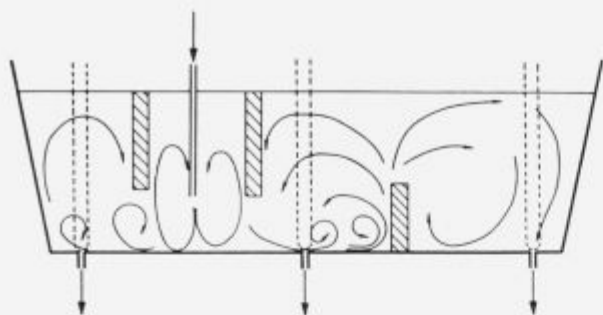
Opazovali smo tudi tokove, ko smo v model vgradili le zgornji pregradi ali pa dve spodnji pregradi. Na sliki 11 so prikazani tokovi, ko smo zgornji pregradi namestili vsako na svojo stran dotoka in na sliki 12 je fotografski posnetek.

Na sliki 13 pa je shematski prikaz tokov, ko smo v model vgradili spodnji pregradi, ki zapirata spodnji del modela in voda teče preko njih.

Za opazovanje tokov smo uporabili tudi pregradni steni z odprtino v obliki trapeza in nizko spodnjo pregrado. Dotok tekočine je bil usmerjen v prostor med pregradama in nastali tokovi so prikazani na sliki 14.

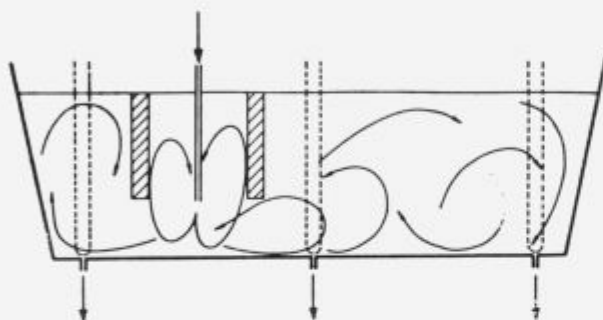
5 Zaključek

Za razdelitev taline med livnim loncem in kokilo uporabljamo vmesno korito. V zadnjem reaktorju kjer je talina, se



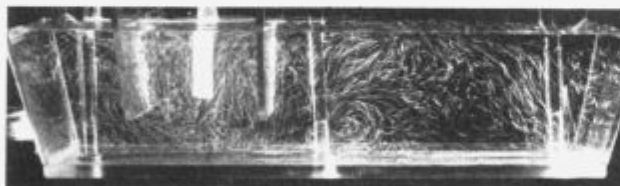
Slika 10. Tokovi v vmesnem koritu s tremi iztoki in s tremi pregradami.

Figure 10. Flow pattern in the model with three nozzles, upper and lower weir.



Slika 11. Prikaz tokov z uporabljenima zgornjima pregradama.

Figure 11. The flow pattern in the tundish with two upper weirs.



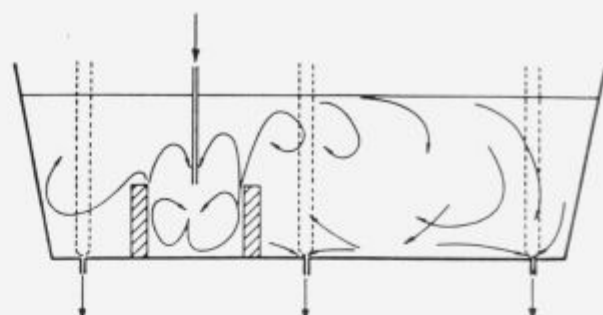
Slika 12. Fotografski posnetek tokov, kot na sliki 11.

Figure 12. Picture of the flows in tundish as in Fig. 11.

lahko vršijo tudi rafinacijski procesi. Zato moramo vedeti, kako se giblje talina v vmesnem koritu med mestom dotoka iz livnega lonca in izlivnim sistemom, ki je lahko na enem mestu, kot je pri vlišanju slabov ali pa na več mestih, kot je to pri vlišanju gredic.

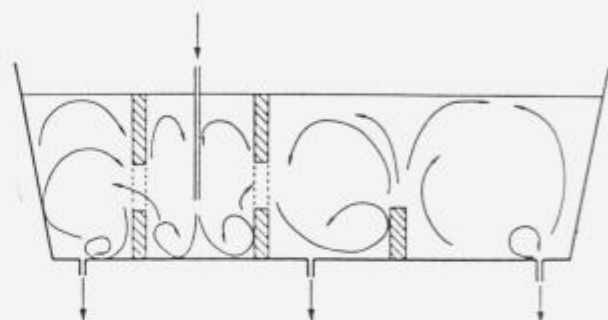
Modelne raziskave so primerne za določitev tokov pri kontinuirnem procesu dotoka in iztoka taline. Za naše raziskave smo izdelali modela iz poliakrilnega stekla za enožilni in trožilni sistem v merilu 1:5 in 1:10. Za usmerjanje toka taline smo v vmesno korito vstavili različne pregrade. Zgornja pregrada zapira zgornji del vmesnega korita (tekočina teče pod njo), spodnja pregrada pa zapira spodnji del vmesnega korita (tekočina teče preko njega). Pregrade smo nameščali na različnih mestih v modelu in analizirali nastale tokove.

Pri modelnih raziskavah je snemanje z video kamero edini način, s katerim lahko analiziramo in opazujemo



Slika 13. Tokovi v vmesnem koritu z dvema spodnjima pregradama.

Figure 13. The flow pattern in the tundish with two lower weirs.



Slika 14. Tokovi v modelu s pregradnima stenama z odprtimi in spodnjo pregrado.

Figure 14. The flow pattern in the tundish with two barrier walls, having central openings, and a lower weir.

nastal tok tekočine. Na podlagi video posnetkov smo rezultate prikazali shematično s puščicami, ki kažejo smer toka tekočine. S fotografskimi posnetki pa smo prikazali trenutno stanje toka tekočine v modelu.

Na osnovi naših raziskav lahko sklepamo, da v agregatih ni enakomernega premešavanja, ampak je talina v različnih smereh gibanja. Da bi tudi v tem agregatu opravljali rafinacijo nekovinskih vključkov, je za tok tekočine ugodneje, če so nameščene pregrade.

Delo je bilo izdelano v laboratoriju za procesno tehniko na Odseku za metalurgijo v okviru diplomske naloge.

6 Literatura

- 1 Szekely J., Ilegbusi O.J.: The physical and mathematical modeling of tundish operations, MRE, New York 1989, str. 1-52
- 2 Hintikka S., Kontinen J.: Optimization of molten steel flow in the tundish; 1st European Conference on Continuous Casting; Florence, Italy; september 1991; str. 2.153/2.161
- 3 Iwata K. s sodelavci: Clean steel production using large section bloom caster (on the effect of tundish heater, dam, cover-slag & secondary refining); 1st European Conference on Continuous Casting; Florence, Italy; september 1991; str. 2.145/2.152
- 4 Lamut J., Gontarev V., Lesjak D., Purkat A.: Modelne raziskave v ekstraktivni metalurgiji. Poročilo katedre za ekstraktivno metalurgijo, FNT, Univerza v Ljubljani, 1991
- 5 Heaslip J.L., McLean A., Sommerville I.D.; Continuous Casting Vol. 1; ISS-AIME 1983; Fluid Flow; str. 67/97

- ⁶ Andrzejewski P., Diener A., Pluschkell W.; Model investigations of slag flow during last stage of ladle teeming, *Steel research* 58, (1987), No. 12, str. 547/552
- ⁷ Chakarborty S., Sahai Y.; Effect of varying ladle stream temperature on melt flow and heat transfer in continuous casting tundishes, *ISIJ International*, Vol. 31, (1991), No. 9, str. 960/967
- ⁸ Purkat A.; Modeliranje v sekundarnih rafinacijskih reaktorjih, Diplomsko delo, Oddelek za metalurgijo, FNT, Univerza v Ljubljani, 1991

Racionalizacija porabe apna v jeklarni Bela

S. Kanalec, M. Tolar, *Železarna Jesenice*

in

J. Lamut, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

1 Uvod

Praktični del diplomske naloge smo opravili v jeklarni Bela na Jesenicah. Proces izdelave jekla smo spremljali na primarnem agregatu EOP in nadaljevali na področju sekundarne metalurgije VOD/VD.

Posebno pozornost smo posvetili tvorbi žlinder, tako na primarni kot na sekundarni stopnji izdelave jekla. Obdelan je del reakcij med tekočimi fazami žlindra/jeklena talina (razfosforenje). Cilj naloge je bil predvsem:

- določiti pogoje za maksimalno odpravo fosforja iz jeklene kopeli,
- določiti optimalno sestavo primarne in sekundarne žlindre za potek metalurških reakcij.

Ker je ekonomika, ki se odraža predvsem preko specifičnih porab, bistven element vsake jeklarne smo v nadaljevanju naloge skušali ugotoviti sledeče:

- optimalno količino dodanega apna za tvorbo žlindre v EOP,
- zasledovali smo odnos učinkovitega dela EOP napram celotnemu času in s tem okarakterizirali zvišanje specifičnih porab, ki vplivajo na stroške izdelave jekla.

2 Analiza pečnih žlinder v sistemih stanj $\text{CaO-FeO}_n\text{-SiO}_2$ in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Sliki 1 in 2 prikazujeta diagrame stanj navedenih sistemov. Iz diagramov je razvidno, da se sestave žlinder v obeh sistemih nahajajo v področjih z visokim tališčem, torej blizu nasičenja s CaO.

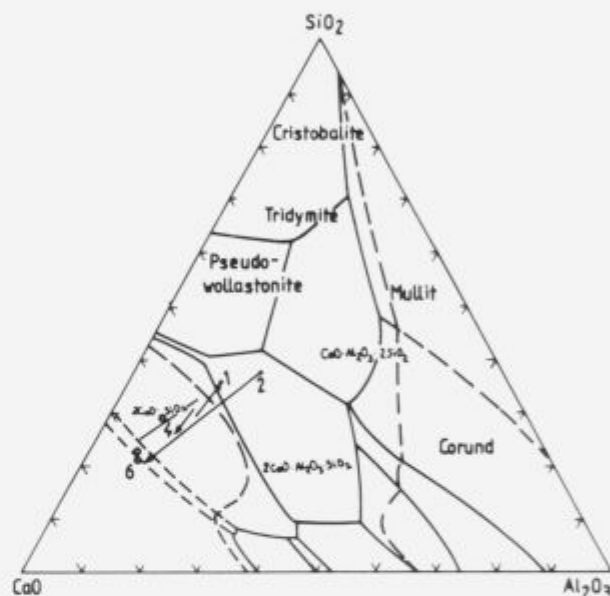
Mikrosnetki na slikah 3, 4 in 5 nam prikazujejo fazno sestavo žlinder. Zelo jasno so vidna zrna neraztopljenega apna. Ta del apna ni sodeloval v reakcijah z ostalimi kislimi komponentami žlindre. Iz tega sklepamo, da je dodatek apna v EOP previsok.

Dodatni preračuni so pokazali, da bi se specifična poraba apna, ki se je v času preiskav gibala med 50 in 55 kg/t jekla, lahko znižala za približno 5 kg/t jekla.

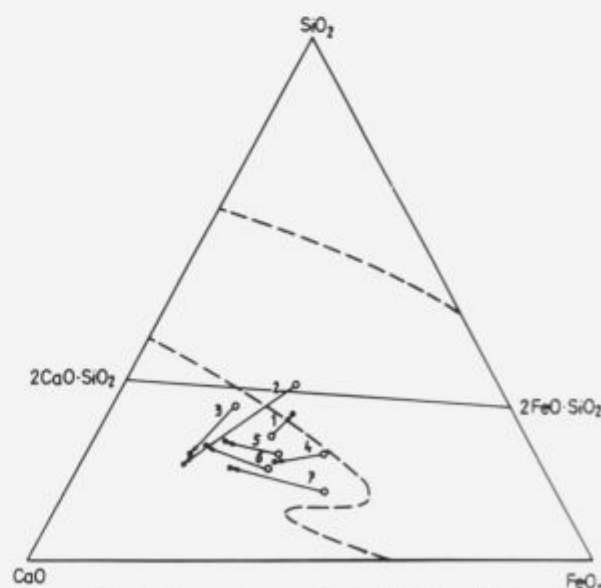
To znižanje dodanega apna v EOP se odraža na povečani ekonomiki in to v smislu nižjih specifičnih porab električne energije in skrajšanju T/T časov. Znižani dodatek apna ima veliko vplivov na stroške izdelave jekla in shematično so predstavljeni na sliki 6.

3 Razfosforenje

Pri procesu razfosforenja smo skušali določiti optimalno količino apna, ki je eden izmed bistvenih parametrov za



Slika 1. Temeni sistem $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

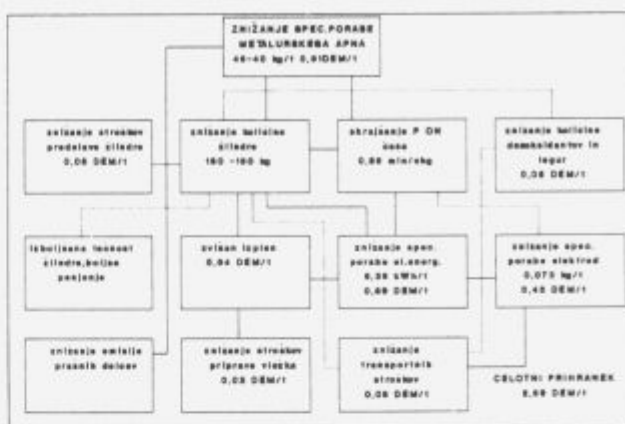


Slika 2. Temeni sistem $\text{CaO} - \text{FeO}_n - \text{SiO}_2$.

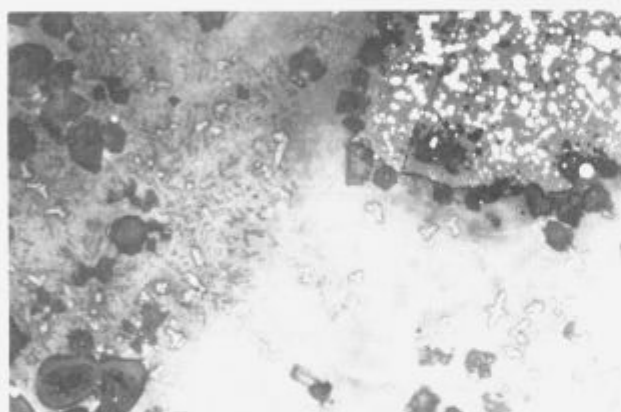
potek procesa. Diagram na sliki 7 prikazuje odvisnost porazdelitvenega koeficienta fosforja (L_p) med žlindro in jek-



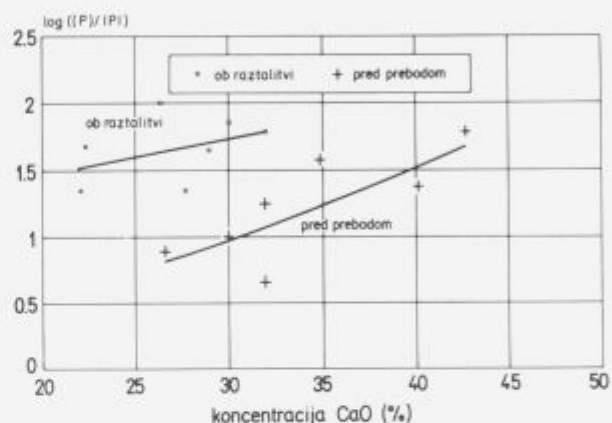
Slika 3.



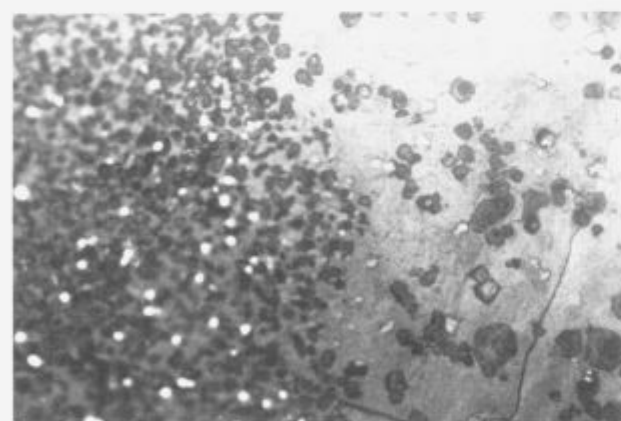
Slika 6.



Slika 4.



Slika 7. Vpliv CaO na Lp.



Slika 5.

leno kopeljo ter deležem CaO v žlindri. Višje vrednosti log Lp ob raztalitvi napram vrednostim pred prebodom tolmačimo z vplivom spremembe temperature kopeli ter z nižanjimi koncentracijami fosforja v žlindri in jeklu pred prebodom zaradi kontinuirnega iztekanja žlindre iz peči.

Na podlagi diagrama na sliki 7 je možno za znani

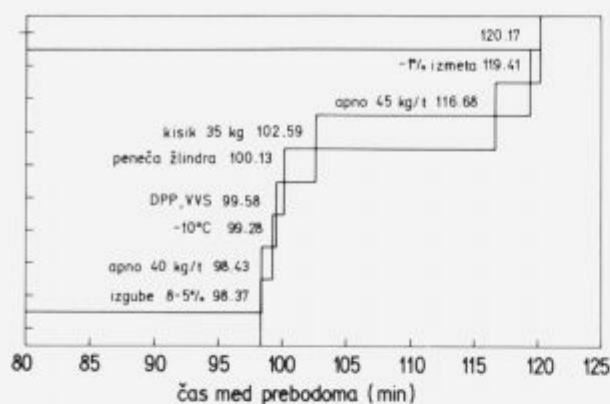
delež fosforja v jeklenem odpadku-vložku in pri zahtevanem Lp določiti potrebno količino apna za tvorbo žlindre preko katere proces razfosforenjenja poteče. To optimizacijo pa seveda lahko izvedemo le, če imamo stanje v pripravi vložka optimalno urejeno (dodatna klasifikacija glede na količino fosforja).

4 Ukrepi za izboljšanje obratovalnih parametrov jeklarne Bela

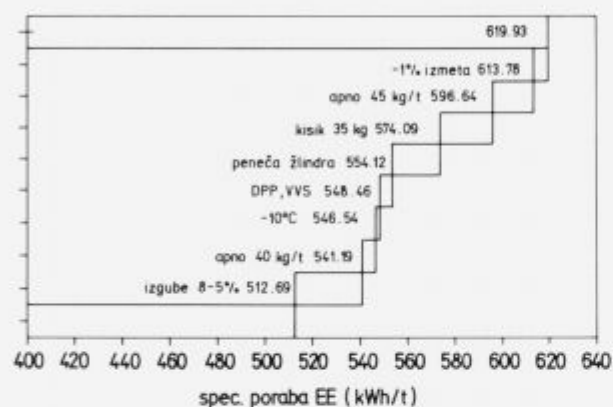
Na slikah 8 in 9 so prikazani vplivi tehnoloških ukrepov, ki se izvajajo v jeklarni Bela za znižanje stroškov izdelave jekla.

5 Sklepi

1. Na podlagi kemičnih analiz, faznih diagramov in mikroposnetkov struktur žlindre je ugotovljeno, da je dodatek apna v peč previsok za približno 5 kg/t jekla.
2. Znižanje dodatkov apna nam pomeni znižanje stroškov izdelave jekla kot kaže slika 6.
3. Proces razfosforenjenja je možno optimalno voditi le pri sortiranem vložku z znano vsebnostjo fosforja.
4. S tehnološkimi ukrepi, ki jih že izvajamo, skušamo predvsem znižati stroške izdelave jekla.
5. Nekateri ukrepi se že popolnoma izvajajo (FAT, VVS, znižanje CaO, povečan izplen), medtem ko smo pri drugih zaradi kompleksnosti problemov šele na začetku (kisik, prehodne temperature,...) in še iščemo optimalne poti s kontinuirnimi obratnimi raziskavami.



Slika 8. Vpliv ukrepov na čas T/T.



Slika 9.

6 Literatura

- Lauri Holappa: Highly basic CaO-FeO based slags for steel dephosphorization; Proceedings of the sixth International Iron and Steel Congress, 1990 Nagoja; s. 296-303
- Lauri Holappa: Clean steel—Theoretical considerations and practical approaches; Proceedings of the sixth International Iron and Steel Congress, 1990 Nagoja; s. 494-503
- Alojz Prešern: Tehnološke zakonitosti odžveplanja v električni obločni peči; Železarski zbornik 1973/7; s. 123-130
- B. Koroušič: Prispevek k teoriji odžveplanja jekla v elektro obločni peči; Železarski zbornik 1981/1; s. 28-29
- D. Ameling in soavtorji: Untersuchungen zur Schaum-schlackenbildung im Elektrolichtbogenofen; Stahl und Eisen 1986/11; s. 45-50
- Joža Arh: Zakaj ponovčne peči v jeklarnah; Železarski zbornik 1988/2; s. 59-63
- J. Lamut, J. Apat, M. Tolar: Peneče žindre v obločni peči; Univerza v Ljubljani; marec 1988
- J. Lamut: 4. svetovanje čeličarstva Jugoslavije, Vanpečna obrada u proizvodnji čelika; Bled, 20.-22. oktober 1988
- B. Dobovišek: Metalurške žindre; Univerza E. Kardelja v Ljubljani 1989, s. 6-22
- M. Tolar, M. Demšar, J. Biček, J. Lamut: Peneče žindre—Tvorba in praktične izkušnje z njimi v EOP-EBT Jesenice; Mavrovo 1989

Pretaljevanje sekundarnih surovin

Melting of scrap materials

A. Kert, J. Apat, *Železarna Ravne, Ravne na Koroškem*

in

J. Lamut, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

V članku so predstavljena mesta nastankov in količine odbrusov in ostružkov v Železarni Ravne; podane so njihove fizikalne lastnosti ter kemične sestave. S poskusi pretaljevanja smo želeli ugotoviti posamezne izplene in dobiti jeklo oziroma predzlitino uporabno za nadaljnjo predelavo. Paper gives the sources of grindings and chips in Ravne Iron and Steel Works. Their physical properties and chemical compositions are presented. With trial melting yields and obtained alloys (steel or master alloys) usable for further applications were checked.

1 Uvod

Raziskali smo predvsem tiste potencialne sekundarne surovine, ki jih še uporabljajo redno v proizvodnji jekla to so predvsem razni odbruski in ostružki. Količine teh raznih sekundarnih surovin so velike, zato jim moramo posvetiti pozornost zaradi ekonomske vrednosti in ekologije. Ostružki in odbruski spadajo med porabni odpadki, ki se naj deponira na posebej pripravljenih odlagališčih.

V članku so predstavljena mesta nastankov in količine jeklenih odpadkov v Železarni Ravne; podane so fizikalne lastnosti ter kemične sestave uporabljenih vzorcev. S poskusi pretaljevanja smo želeli ugotoviti posamezne izplene in dobiti jeklo oziroma predzlitino uporabno za nadaljnjo predelavo.

2 Vzorci za eksperimentalno delo

Količine odbrusov in ostružkov v Železarni Ravne so podane v tabeli 1.

Preiskovali smo odbruske iz valjarne, kovačnice, jeklovleka; ostružke iz industrijskih nožev ter jekleni odpadki in iz livarne posebne litine in livarne težkih ulitkov. Iz valjarne smo dobili fine odbruske, ki nastajajo pri brušenju gredic na brusilnih strojih. Odsedajo se v odpraševalnih napravah. Iz kovačnice smo preiskali grobe odbruske, nastale pri brušenju odkovkov samo ene vrste jekla. Iz jeklovleka pa mokre odbruske, ki nastajajo pri brušenju vlečenega jekla. V livarni težkih ulitkov in livarni posebne litine pa smo zbrali kovinski odpadki pomešan z livarskim peskom, ki nastaja pri čiščenju ulitkov. V proizvodnji industrijskih nožev sta dve vrsti odpadkov, ki nastanejo pri obdelavi ene vrste nožev—ostružki in mokri odbruski.

Odpadkom smo določili vsebnost magnetnega dela, olja, vode, nasipno težo ter velikost delcev (tabeli 2 in 3).

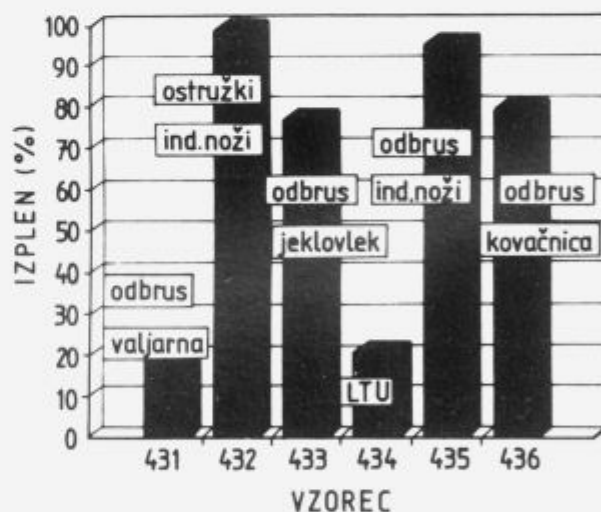
Rezultati kemijskih analiz so podani v tabeli 4.

3 Pretaljevanje vzorcev

3.1 Pretaljevanje vzorcev v razsutem stanju

Odbruske in ostružke smo pretaljevali v srednjefrekvenčni indukcijski peči nazivne kapacitete 20 kg. Najprej smo

založili v peč jekleno litino ČL 1330 (8 do 10 kg). Ko se je vložek raztalil, smo vzeli prvi vzorec za analizo in pričeli v talino postopoma dodajati jeklene odpadke. Dodajali smo jih po 1, oziroma 0.5 kg, kar skupno znaša 3 do 7 kg. Po raztalitvi odpadkov smo vzeli končni vzorec za analizo in dobljeno jeklo izlili v kokilo. Iz količine vhodnih surovin in dobljenega jekla smo izračunali izplene jeklenih odpadkov (slika 1).



Slika 1. Izpleni jeklenih odpadkov.

Figure 1. Yields of steel scrap after melting.

Valjarniški odbruski imajo le 23% izplene, kljub temu, da imajo 100% magnetnega dela. Iz tega sklepamo, da je železo v obliki Fe_3O_4 in drugih oksidov. Torej smo z dodanimi odbruski vnesli v talino kisik, ki je povzročil oksidacijo kovin in tako nizek izplene.

Ostružki iz proizvodnje industrijskih nožev imajo najvišji izplene—99%. Vidimo, da bi bili ostružki primerni za vračanje v proces izdelave jekla.

Izplene odbrusov iz jeklovleka znaša 77%. Je bistveno večji od izplena valjarniških odbrusov. Razlika je v

Tabela 1. Količine odbruskov in ostružkov iz proizvodnih obratov Železarne Ravne v letu 1990.

O b r a t	Proizvodnja v letu 1990 (t)	Količina odbruskov		Količina ostružkov	
		(t/leto)	(%)	(t/leto)	(%)
Jeklarna	144095	-	-	-	-
Valjarna	161171	3800*	2.4	-	-
		2000**	1.2	-	-
Kovačnica	29638	1050	3.5	-	-
Jeklovlek	12108	200	1.7	1200	9.9
Jekloiv.:					
- LTU	7944	3600***	45.3	-	-
- LPL	2744	1200***	43.7	-	-
Ind. noži	1513	170	11.2	500	33.1
Pnevmatika	415	-	-	85	20.5
Vzmetarna	2440	-	-	66	2.7
Str.in deli	6352	-	-	500	7.8
Težki str.	1991	-	-	600	30.1
Orodjarna	270	-	-	12	4.4
Armature	880	-	-	80	9.1
Skupno:		7220		3042	

Opombe:

*—grobi bruski

**—fini bruski

***—odpadek iz Jekloivarne vsebuje poleg kovinskih delcev še odpadni livarski pesek in jekleni granulati. Pri skupni količini odbruskov ta odpadki ni upoštevan.

Tabela 2. Fizikalne lastnosti vzorcev.

Vzorec	Magn. del (%)	Olje (%)	Voda (%)	Nasip. teža (kg/dm ³)
LPL	19.1	0	0	1.445
Valj.	100.0	0	0	2.125
Ind.n.*	100.0	-	0	1.605
Jekl.	100.0	4.0	8.9	1.075
LTU	74.7	0	0	2.445
Ind.n.	100.0	2.2	15.0	0.405
Kov.	100.0	0	0	1.750

Opomba:

*—ostružki

Tabela 3. Sejalna analiza vzorcev.

Vzorec	Vel. sita (mm)	Zrnatost (mm)	Delež delcev (%)
LPL	2	nad 2	0
	1	1-2	0
	0.63	0.63-1 pod 0.63	0.8 98.7
Valj.	2	nad 2	2.85
	1	1-2	1.45
	0.63	0.63-1 pod 0.63	1.80 93.70
LTU	2	nad 2	5.70
	1	1-2	22.95
	0.63	0.63-1 pod 0.63	12.80 58.00

tem, da ta nastaja pri mokrem brušenju z oljno emulzijo, ki preprečuje prekomerno segrevanje oziroma oksidacijo kovin.

Odpadek iz livarne težkih ulitkov ima najnižji izplen—21%. Nastaja pri čiščenju ulitkov. V njem je precej SiO₂, Cr₂O₃ in Al₂O₃, kar povzroča nizek izplen. Izplen odbruskov iz proizvodnje industrijskih nožev znaša 95,5%. Precej je podoben odbruskom iz jeklovleka, le da je izplen še nekoliko višji. Do razlike v izplenu je prišlo predvsem zaradi manjšega odpraševanja pri pretaljevanju. Odbruski iz proizvodnje industrijskih nožev so lasaste oblike, medtem ko so odbruski iz jeklovleka v obliki drobnih delcev.

Odbruski iz kovačnice imajo razmeroma ugoden izplen—79,4%. Na podlagi rezultatov lahko ocenimo, da bi bili za neposredno uporabo pri izdelavi jekla primerni ostružki iz proizvodnje industrijskih nožev, odbruski iz jeklovleka, industrijskih nožev ter kovačnice.

Kemične sestave predzlitin so podane v tabeli 5. Z dodajanjem odpadkov v talino smo dobili neke vrste predzlitine, ki vsebujejo tudi večjo količino legirnih elementov.

Tabela 4. Kemijska analiza vzorcev.

El. (%)	VZORCI						
	LPL	Valj.	Ind.n.*	Jekl.	LTU	Ind.n.	Kov.
C	0.85	0.88	0.26	0.84	0.66	0.53	1.14
S	0.018	0.22	0.17	0.018	0.44	0.018	0.090
Si	37.7	0.83	0.34	1.82	14.7	0.71	0.31
Cr	0.8	2.87	0.37	9.68	7.66	3.16	9.81
Ni	0.06	0.21	0.14	0.24	0.16	0.20	0.24
Cu	0.01	0.22	0.14	0.28	0.10	0.21	0.17
Mn	0.39	0.35	0.39	0.40	0.95	0.41	0.26
Mo	0.03	1.49	0.08	0.06	0.06	0.77	0.64
P	0.009	0.020	0.017	0.023	0.025	0.019	0.017
Co	0.01	0.02	-	0.02	0.01	0.02	0.035
Al	0.62	0.32	-	0.12	5.60	0.13	1.53
V	<0.01	0.49	0.03	0.03	0.06	0.51	0.77
W	<0.01	1.96	0.49	0.04	<0.01	0.40	0.10
Fe	12.0	67.8	-	86.0	32.0	93.0	75.5

Opomba:

Razliko do 100% predstavlja kisik kovinskih oksidov.

*—ostružki.

Tabela 5. Kemične sestave predzlitin.

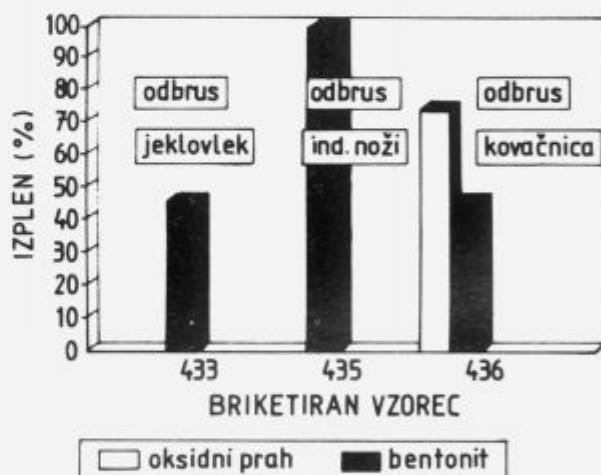
El. (%)	PREDZLITINE					
	Valj.	Ind.n.*	Jekl.	LTU	Ind.n.	Kov.
C	0.02	0.13	0.45	0.09	0.33	0.26
S	0.059	0.017	0.021	0.05	0.018	0.045
Si	0.01	0	1.25	0.01	0.37	0.12
Cr	0.02	0.25	3.25	0.69	2.02	3.48
Ni	2.93	0.28	0.41	0.26	0.28	0.23
Cu	0.29	0.28	0.19	0.20	0.20	0.21
Mn	0.02	0.07	0.58	0.06	0.39	0.16
Mo	1.04	0.05	0.06	0.04	0.46	0.28
P	0.02	0.015	0.015	0.014	0.013	0.015
Co	0.03	-	-	-	-	0.03
Al	0.003	0.052	0.124	0.007	0.06	0.152
V	-	0.02	-	-	0.27	0.24
W	0.48	0.29	-	-	-	0.07
As	0.025	0.015	0.013	0.016	0.017	0.015
Sn	0.021	0.015	0.015	0.011	0.012	0.012

Opomba:

*—ostružki.

3.2 Pretaljevanje briketiranih vzorcev

Poleg pretaljevanja odpadkov v razsutem stanju smo pretaljevali tudi briketirane vzorce. Kot vezivo smo uporabili bentonit ter oksidni prah iz čistilne naprave jeklarne. Pretaljevali smo jih na enak način kot odpadke v razsutem stanju in dosegli naslednje izplene, ki so razvidni iz slike 2.



Slika 2. Izpleni briketiranih vzorcev.

Figure 2. Yields of briquetted samples after melting.

Če primerjamo izplene odpadkov v razsutem stanju z izpleni briketiranih vzorcev vidimo, da smo dosegli višji izplen samo pri odbruskih iz proizvodnje industrijskih nožev, pri vseh ostalih je bil nižji. To si razlagamo s tem, da sta bila potrebna za raztapljanje in taljenje briketov z bentonitnim vezivom višja temperatura in daljši čas, ki sta povzročila večji odgor. Nekoliko slabši izplen briketiranih odbruskov z oksidnim prahom pa bi lahko pripisali dodatnemu vezivu, ki vsebuje Fe_2O_3 in oksidira talino.

4 Zaključki

Z našimi raziskavami smo prikazali kompleksno sestavo različnih odpadkov, ki nastajajo v Železarni Ravne. Za vred-

notenje posameznih odpadkov smo uporabili več raziskovalnih metod, kot so optična mikroskopija, preiskave z mikrosondo, rasterjem itd. ob določitvi fizikalno kemičnih lastnosti.

S poskusi pretaljevanja, oziroma taljenja odpadkov v talini jekla smo se želeli čim bolj približati delu na novi EOP, ki bo delala z ostankom taline. V talino bo možno pnevmatično dodajati odpadke in jih v njej raztaliti. Za praktično uporabo bi bilo primerno odpadke tudi aglomerirati in briketirati s primernim vezivom.

S pretaljevanjem, oziroma predelavo odpadkov, dobimo koristne surovine oziroma predzlitine, ki jih uporabimo pri izdelavi jekla, hkrati pa rešujemo ekološke probleme.

Glede na koristne sestavine v predzlitinah je potrebno odpadke sortirati po sorodnih sestavah, kar pa je pri redni proizvodnji težko organizirati. Sortiran odpadek ima neprimerno večjo uporabno vrednost, to pa pomeni velike cenovne prihranke.

Delo je izvleček iz diplomske naloge A. Kert, julij 1992, Odsek za metalurgijo, FNT-Univerza v Ljubljani.

5 Literatura

- ¹ He Q.S., C. Bryk, W.K. Lu: The recycling of steelmaking dusts using the LB furnace, International Conference on New smelting reduction and near net shape casting technologies for steel, SRNC, 1990, Korea, str. 258–270
- ² Hennig M., H.J. Lehmkuhler: Termische Aufbereitung metallhaltiger Hüttenreststoffe mit Hilfe des Inmetco—Direktreduktionsverfahrens, Dritte Duisburger Recycling-Tage von Joachim Agst, Moers, 1988, str. 139–156
- ³ Walli R.A., J.K. Pargeter, M.S. Mazanek: Plasma smelting of carbon steel electric arc furnace dust for the production of zinc, lead and inert slag, International Conference on New smelting reduction and near net shape casting technologies for steel, SRNC, 1990, Korea, str. 271–288
- ⁴ Auth R. and &: Die Entwicklung des Thyssen—Heissbrikettier—Verfahrens und die betriebliche Anwendung, Dritte Duisburger Recycling-Tage von Joachim Agst, Moers, 1988, str. 93–120
- ⁵ Pluschkell W.: Verhalten von Zing bei der stahlerzeugung im LD-Konverter, Dritte Duisburger Recycling-Tage von Joachim Agst, Moers, 1988, str. 93–120

Rast rekristaliziranih zrn v zlitini Fe in Si

Recrystallized Grain Growth in Fe and Si Alloy

D. Hajnže, Železarna Ravne, Ravne na Koroškem
in

F. Vodopivec, M. Jenko, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

Cilj raziskave je bil določiti kinetiko rasti rekristaliziranih zrn v hladno valjanem traku jekel za neorientirano elektro pločevino z in brez dodatka antimona.

V ta namen smo s taljenjem v indukcijski peči izdelali iz enakih surovin dve vrsti jekel za neorientirano elektro pločevino. Vzorce neorientiranih pločevin obeh sestav smo žarili v svinčevi kopeli od 30 sekund do 60 minut pri temperaturah od 675 do 825°C. Izmerili smo poprečno velikost zrn, trdoto in koncentracijo ogljika, ter študirali vpliv antimona na kinetiko rasti rekristaliziranih zrn.

The aim of investigation was to determine the kinetics of recrystallized grain growth in cold rolled nonoriented sheets antimony microalloyed and in comparing steel without antimony. The samples of both steels were heated in lead bath from 30 seconds up to 60 minutes at the temperatures from 675 to 825°C. The average grain size, hardness, carbon content and the kinetics of recrystallized grain growth were measured.

1 Uvod

Elektro pločevino uporabljajo za izdelavo električnih strojev in naprav. Izdelana je iz jekel z 0.8 do 3.2% Si. Ta element poveča specifično električno upornost in s tem zmanjša izgube zaradi vrtnčastih tokov. Osnovno merilo za kvaliteto elektro pločevine so vodne izgube. Te predstavljajo vsoto energije, potrebne za spremembo smeri magnetenja pri določeni indukciji in energije, ki se porabi za vrtnčaste tokove. Čim manjša je ta energija, tem boljša je elektro pločevina.

Antimon je površinsko aktivni element, ki segregira po kristalnih mejah in po prostih površinah. Z dodatkom antimona v jeklo za neorientirano elektro pločevino dosežemo izboljšanje teksture in zmanjšanje vodnih izgub (1-6). Dodatek antimona je znašal 0,052% pri različnih časih segrevanja od 0.5 do 60 minut.

V delu opisujemo kinetiko rasti rekristaliziranih zrn v temperaturnem intervalu od 615-825°C v nelegiranem jeklu, ki smo ga vzeli kot primerjalno jeklo ter v jeklu, mikrolegiranim z antimonom.

2 Eksperimentalno delo

Obe jekli, primerjalno in mikrolegirano z antimonom, sta bili izdelani s taljenjem v laboratorijski indukcijski peči na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije in uliti v ingote 60×60 mm, ki so bili vroče izvaljeni v trak debeline 2.5 mm in nato še hladno izvaljan do končne debeline 0.5 mm. Vzorce trakov obeh pločevin smo nato žarili v svinčevi kopeli. Raziskali in izmerili smo vpliv temperature in časa segrevanja na mikrostrukturo, velikost zrn, trdoto ter analizirali vsebnost C.

Velikost zrna smo določili z metodo poprečne površine zrn. Za kontrolo hitrosti procesa rekristalizacije in za kontrolo zmanjšanja deformacijske utrditve s popravo smo izmerili trdoto po Vickersu.

3 Rezultati in diskusija

3.1 Mikromorfologija rasti zrn

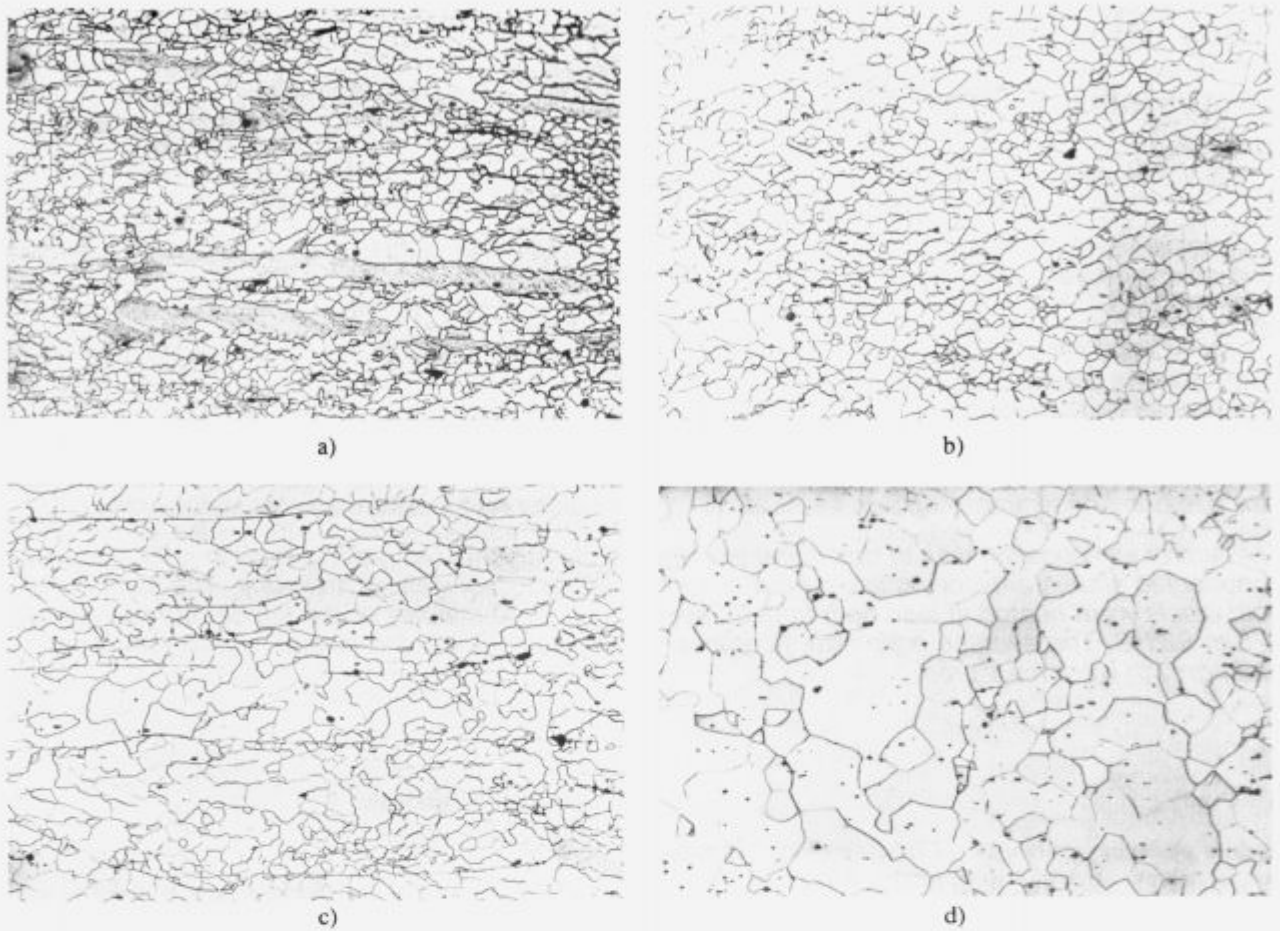
Po hladnem valjanju je mikrostruktura v nelegiranem primerjalnem jeklu, kot tudi v jeklu z dodatkom antimona, iz podolgovatih zrn ferita (sliki 1, 2).



Slika 1. Mikrostruktura hladno valjanega, nelegiranega jekla, povečava 200×.

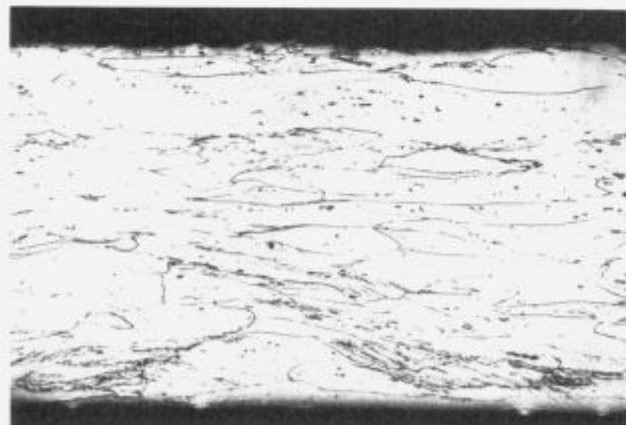
Figure 1. Microstructure of cold rolled nonalloyed steel, magnification 200×.

Po 30 sek. segrevanja pri 675°C je v primerjalnem jeklu mikrostruktura iz rekristaliziranih zrn in posameznih velikih nerekrystaliziranih zrn (slika 3a). Po dveh minutah žarjenja najdemo le še posamične nerekrystalizirane ostanke (slika 3b). Po petih minutah žarjenja je rekristalizacija popolnoma končana. Pri temperaturi 825°C opazimo po daljšem času žarjenja anormalno rast posameznih zrn (slika 3d), zaradi anizotropije v gibljivosti kristalnih mej. Značilno za ta proces anormalne rasti so posamična velika zrna v matriksu majhnih zrn.



Slika 3. a) Mikrostruktura primerjalnega jekla, žarjenega na 675°C 30 sekund, povečava 200×. b) Mikrostruktura nelegiranega jekla, žarjenega na 675°C 2 minuti, povečava 200×. c) Mikrostruktura legiranega jekla z Sb, žarjenega na 675°C 2 minuti, povečava 200×. d) Mikrostruktura jekla legiranega z Sb, žarjenega na 825°C 60 minut, povečava 100×.

Figure 3. a) Microstructure of comparing steel heated 30 seconds at 675°C, 200×. b) Microstructure of comparing steel heated 2 minutes at 675°C, 200×. c) Microstructure of antimony alloyed steel, heated 2 minutes at 675°C, 200×. d) Microstructure of antimony alloyed steel, heated 60 minutes at 825°C, 100×.



Slika 2. Mikrostruktura hladno valjanega jekla, legiranega z antimonom, povečava 200×.

Figure 2. Microstructure of cold rolled antimony alloyed steel, magnification 200×.

V jeklu, mikrolegiranem z antimonom je evolucija mikrostrukture pri žarjenju podobna, le-da opazimo nerekrystalizirani matriks do nekoliko daljšega časa žarjenja. Pomembnejšega obsega anormalne rasti nismo opazili tudi po 60 min. žarjenja pri 825°C, ko je bila takšna rast v primerjalnem jeklu že precej izrazita.

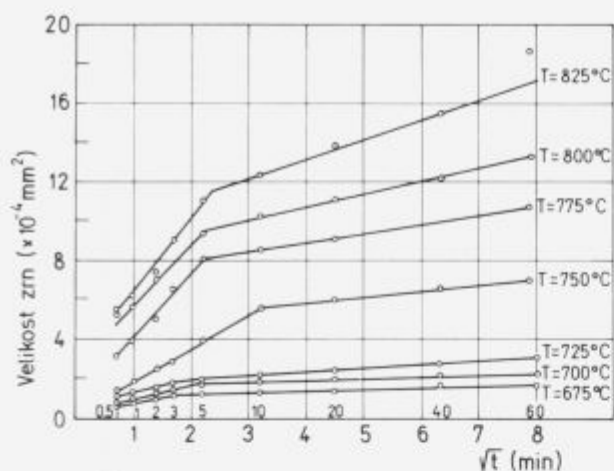
3.2 Kinetika rasti zrn

Odvisnost med trajanjem segrevanja in velikostjo zrn je prikazana na slikah 4 in 5. Kinetiko rasti rekristaliziranih zrn v primerjalnem jeklu opisujeta dve paraboli z obliko enačbe:

$$VZ = K_1 + K_p \cdot t e^{1/2},$$

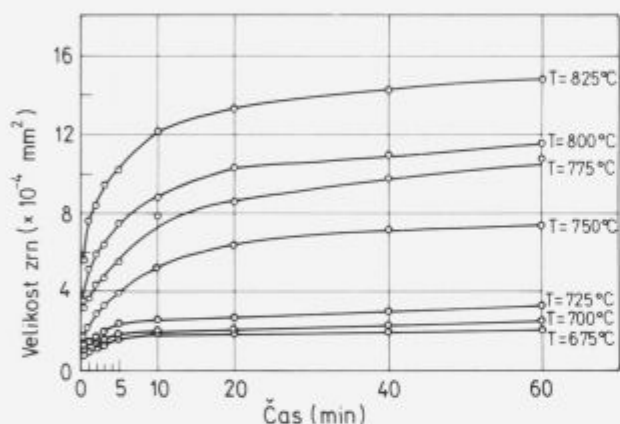
kjer je:

VZ	velikost zrn,
K_1	konstanta,
K_p	parabolična konstanta rasti,
t	čas segrevanja.



Slika 4. Časovna odvisnost velikosti zrn po žarjenju za nelegirano jeklo.

Figure 4. Relationship between average grain size and heating duration for nonalloyed steel.



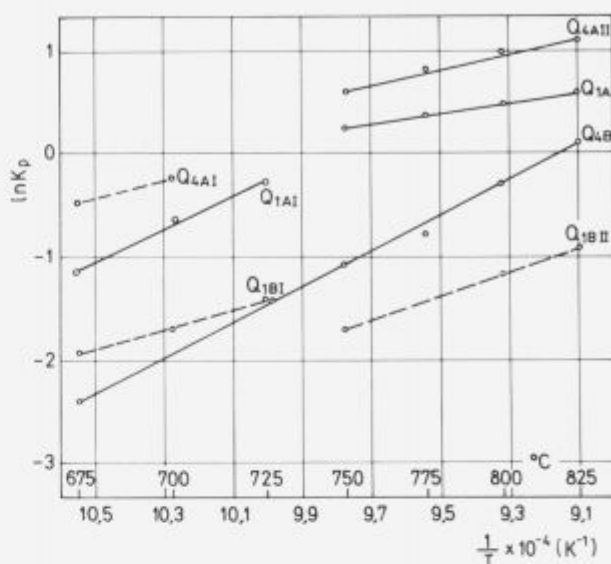
Slika 5. Časovna odvisnost velikosti zrn za jeklo z antimonom.

Figure 5. Relationship between average grain size and heating duration for antimony alloyed steel.

Pri vseh temperaturah je na parabolični krivulji prelom, po katerem je hitrost rasti manjša. Zanesljive razlage preloma še nimamo. Pred časom je bila predložena hipoteza, da se hitrost rasti rekristaliziranih zrn v jeklu z 0.3% Al in 2% Si zmanjša, ko doseže količina C v raztopini ferita neko določeno vrednost (8). Kinetiko rasti v jeklu z dodatkom antimona opisuje parabola podobne oblike, le da se pojavlja prelom pri nekoliko večji velikosti zrn. To bi se ujemalo z razlago, da je ta prelom odvisen od vsebnosti ogljika v raztopini, kajti razogljčenje v jeklu z antimonom je manjše kot v primerjalnem jeklu.

Na sliki 6 je prikazana odvisnost med recipročno vrednostjo temp. in log vrednosti paraboličnih konstant rasti Kp , ki so izračunane iz naklona kinetičnih krivulj. Dobljene eksperimentalne točke so povezane s premico po Arrheniusovi odvisnosti, katere naklon je proporcionalen aktivacijski energiji procesa rasti zrn. Samo v enem primeru, to je v primerjalnem jeklu v počasnejši fazi rasti (faza B) ležijo vse točke na isti premici, ki ustreza aktivacijski energiji $Q_{4B} = 186.2 \text{ kJ/molK}$.

Vrednosti za aktivacijsko energijo kažejo, da segregacija antimona po mejah zrn nima zaznavnega vpliva na proces migracije mej in s tem na proces rasti zrn.



Slika 6. Odvisnost med logaritmom vrednosti paraboličnih konstant rasti zrn in recipročno vrednostjo temperature.

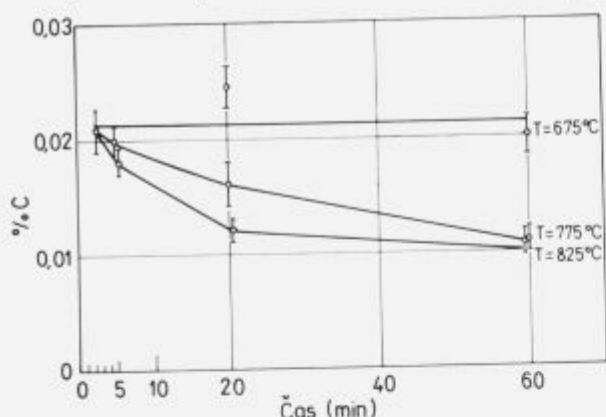
Figure 6. Relationship between logarithm values of parabolic constants and mutual value of temperature.

3.3 Razogljčenje jekla med žarjenjem v svinčevi kopeli

Hitrost rasti rekristaliziranih zrn je odvisna tudi od količine ogljika, ki je v raztopini. Na sliki 7 je prikazana vsebnost ogljika po različnih časih in temperaturah žarjenja. V primerjalnem jeklu pri nižjih temperaturah praktično ni razogljčenje. Pri temperaturah 775° in 825°C pa je razogljčenje že precej izrazito in poteka po parabolični krivulji. V jeklu z antimonom je razogljčenje manjše (slika 8). Najverjetnejša razlaga za vpliv antimona na proces razogljčenja je v zvečanju aktivnosti ogljika v raztopini ferita. Zaradi povečane aktivnosti je zmanjšana koncentracija ogljika v trdni raztopini in manjši je gradient koncentracije iz notranjosti proti površini. S tem je tudi manjši tok atomov ogljika, ki prehajajo iz notranjosti na površino pločevine, kjer se vežejo v ogljikov monoksid.

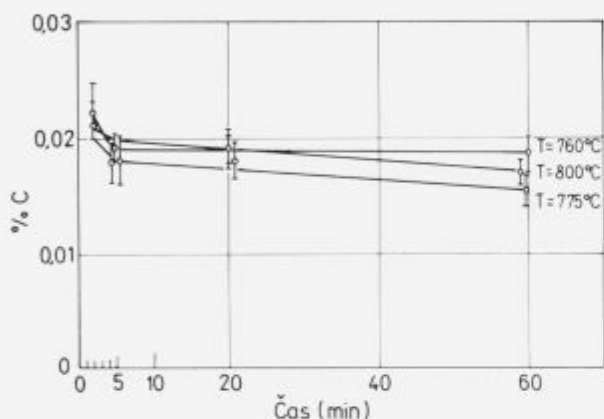
3.4 Vpliv temperature in časa žarjenja na trdoto

Na slikah 9 in 10 je prikazan vpliv temperature in časa žarjenja na trdoto. V primerjalnem jeklu se trdota precej zniža že po 30 sek. žarjenja pri 675°C, konstantno vrednost doseže po 5 min. žarjenja, pri temperaturi 750°C pa že po 1 minuti žarjenja. V jeklu z dodatkom antimona je trdota po 30 sekundah žarjenja pri nizkih temperaturah precej višja kot v primerjalnem jeklu (nad 190 HV) in doseže konstantno vrednost po daljšem žarjenju. Iz rezultatov, ki so na voljo ni jasno, ali je temu vzrok počasnejša poprava, ali pa kasnejša nukleacija rekristaliziranih zrn. To bi lahko ugotovili le s pomočjo poskusov pri nizkih temperaturah, kjer bi lahko jasno razločili obe fazi procesa izločanja deformacijske energije, popravo in rekristalizacijo.



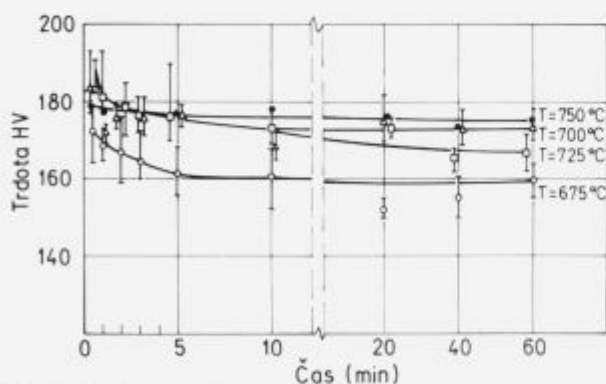
Slika 7. Vsebnost ogljika po različnih časih žarjenja na temperaturah 675, 775 in 825°C za nelegirano jeklo.

Figure 7. Carbon contents after different heating time at temperatures: 675, 775 and 825°C for nonalloyed steel.



Slika 8. Vsebnost ogljika po različnih časih žarjenja na temperaturah 750, 775 in 800°C za jeklo z antimonom.

Figure 8. Carbon contents after different heating time at temperatures: 750, 775 and 800°C for antimony microalloyed steel.

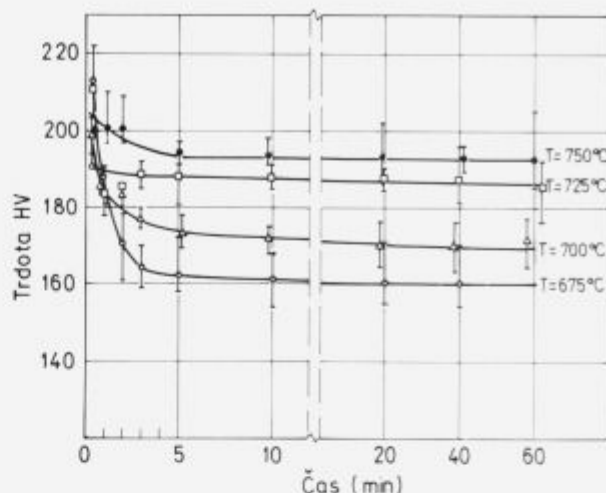


Slika 9. Odvisnost med trajanjem žarjenja in trdoto v temperaturnem področju 675 do 750°C za nelegirano jeklo.

Figure 9. Relationship between hardness and heating duration in the temperature range from 675 to 750°C for nonalloyed steel.

4 Zaključki

1. Antimon zmanjša hitrost razogljčenja jekla verjetno zato, ker povečuje aktivnost in zmanjšuje koncentracijo ogljika v trdni raztopini v feritu.



Slika 10. Odvisnost med trajanjem žarjenja in trdoto v temperaturnem področju 675 do 750°C za jeklo z antimonom.

Figure 10. Relationship between hardness and heating duration in the temperature range from 675 to 750°C for antimony microalloyed steel.

2. V obeh vrstah jekla smo našli dve fazi rasti zrn, hitrejšo pri kratkem času žarjenja in počasnejšo po daljšem času žarjenja. Rezultati dela in podatki iz literature ne omogočajo, da bi razložili, kaj je vzrok za različnost v hitrosti rasti rekristaliziranih zrn, gotovo pa ni v zvezi z legiranjem jekla z antimonom.
3. V nelegiranem jeklu je zmanjšanje deformacijske utrditve hitrejša, kar je lahko posledica počasnejše poprave ali pa kasnejše nukleacije rekristaliziranih zrn zaradi antimona.
4. Vpliv antimona se je pokazal le v tem, da so bila v enakih pogojih žarjenja zrna večja po kratkem času in manjša po daljšem času žarjenja v primerjavi z nelegiranim jeklom.

5 Literatura

- 1 H. Shimanaka, T. Irie, K. Matsumura, H. Nakamura: J. Mag. Mag. Mat. 19 (1980) 22
- 2 P. Marko, A. Solyom, V. Frič: J. Mag. Mag. Mat. 41 (1984) 74
- 3 G. Lyudkovsky, P.K. Rastogi: Metall. Trans. 15 A (1984) 257
- 4 M. Jenko, F. Vodopivec, F. Grešovnik, B. Praček, M. Kern: Poročilo Metalurškega inštituta, Ljubljana, 1989
- 5 F. Vodopivec, F. Marinšek, D. Gnidovec, B. Praček, M. Jenko: J. Mag. Mag. Mat. 97 (1991) 281
- 6 M. Jenko, F. Vodopivec, B. Praček: Študij segregacij Sb na površini jekel za neorientirano elektropločevino z metodo AES, Železarski zbornik 25 (3) 1991, 83
- 7 F. Marinšek: Železarski zbornik 19, (1985), 47-48
- 8 F. Vodopivec, F. Marinšek, F. Grešovnik, O. Kumer: Železarski zbornik, 21 1 (1987) 29
- 9 G.Y. Chin: J. Mag. Mag. Mat. 9 (1987) 283
- 10 H.V. Atkison: Acta Metall. 36, 3 (1988) 469
- 11 E.D. Hondros, M.P. Seah, R.W. Chan, P. Haasen: Physical Metallurgy, Nort Holland, Amsterdam 1983, 855
- 12 H.J. Grabke: ISIJ International 129 7 (1989) 529

Rast rekristaliziranih zrn v zlitini železa in silicija mikrolegirani s selenom in kositrom

Recrystallized Grain Growth in Iron and Silicon Alloy, Microalloyed with Selenium and Tin

B. Drofenik, Železarna Ravne, Ravne na Koroškem

in

F. Vodopivec, M. Jenko, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

Od neorientiranih elektro pločevin zahtevamo optimalne magnetne lastnosti, predvsem nizke vatne izgube. Te so odvisne od količine silicija (od 0.8 do 2.6% Si) in velikosti zrn. Vatne izgube z naraščajočo velikostjo zrn padajo. Raziskali smo vpliv površinsko aktivnih elementov selena in kositra na kinetiko rasti rekristaliziranih zrn.

Za raziskavo smo uporabili trakove neorientirane elektro pločevine izdelane na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije. Iz enakih surovin sta bili izdelani dve jekli, prvo je vsebovalo mikrolegirni dodatek selena, drugo pa kositra. Primerjalno jeklo je imelo podobno kemično sestavo.

Vzorci zlitin smo žarili v svinčevi kopeli pri različnih časih in temperaturah, da bi ugotovili vpliv temperature, časa in mikrolegirnih dodatkov na kinetiko rasti rekristaliziranih zrn.

For nonoriented electrical sheets the optimal magnetic properties, particularly core losses are required. They depend upon the silicon content (from 0.8 to 2.6% Si) and grain size. With the increasing grains size, core losses decrease. In this paper the influence of surface active elements selenium and Tin on the kinetics of recrystallized grain growth was investigated.

For the investigation, strips of nonoriented electrical sheets manufactured at Institute of Metals and Technologies were used. From the same raw materials two steels were produced, one microalloyed with selenium and other with Tin, while a comparing steel had similar chemical composition.

The samples were heated in lead-bath at different temperatures for different length to find the influence of time, temperature and microalloying additions on kinetics of recrystallized grain growth.

1 Uvod

Jekla z okoli 0.8–2.6% Si so namenjena za izdelavo elektro pločevine, ki se vgrajuje kot glavni material v različne naprave: motorje, generatorje, transformatorje (1). Elektro pločevino izdelujejo v Železarni Jesenice s kontinuirnim ulivanjem jekla v brame ter dalje z vročim in hladnim valjanjem le-teh v trak (2-6).

Od dinamo jekel zahtevamo dobre magnetne lastnosti, predvsem nizke vatne izgube. Te so med drugim odvisne od količine silicija, od čistosti jekla ter od velikosti zrn (7-12). Vatne izgube so odvisne od velikosti zrn in namen dela je bil raziskati vpliv mikrolegiranih dodatkov Se in Sn na kinetiko rekristalizacije in rasti rekristaliziranih zrn v temperaturnem območju od 675 do 825°C. Pričakovali smo vpliv teh dveh elementov, ker sta tako selen kot kositer površinsko aktivna elementa, ki segregirata po mejah kristalnih zrn in na površino pločevine pri žarjenju za rekristalizacijo in razogljichenje.

2 Eksperimentalno delo

Analize in preiskave smo izvršili na trakovih iz elektro pločevine izdelane na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije v indukcijski peči. Iz enakih surovin sta bili izdelani dve jekli, prvo je vsebovalo 0.040% mikrolegirnega

dodatka selena, drugo 0.044% kositra ter primerjalno jeklo, ki je bilo brez teh dveh elementov.

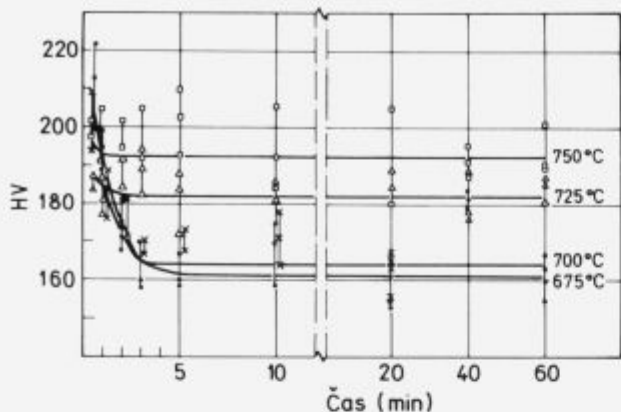
Vzorci, ki so bili izrezani iz hladno valjanih trakov, smo žarili v svinčevi kopeli pri različnih časih 0.5 do 60 minut in temperaturah (675–825°C). Nato smo izdelali metalografske obruse, na katerih smo določili velikost zrn po metodi merjenja povprečne površine zrn, izmerili trdoto po Vickersu ter ugotovili stopnjo razogljichenja.

3 Rezultati in diskusija

3.1 Vpliv temperature in trajanja žarjenja na trdoto

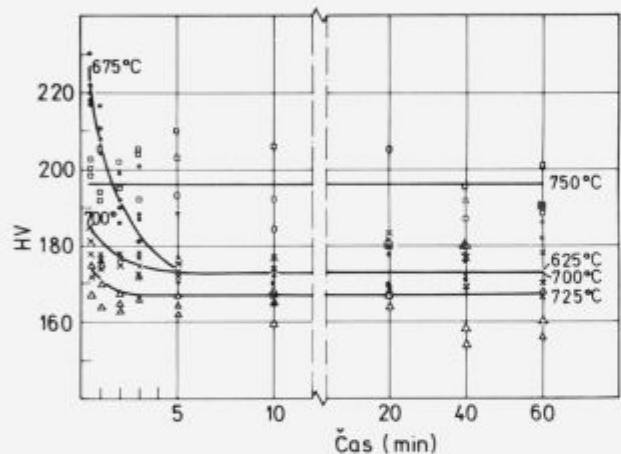
Na sliki 1 in 2 je prikazana odvisnost med trajanjem žarjenja in trdoto za jekli s selenom in kositrom.

V jeklu s selenom se zniža trdota na konstantno vrednost pri nižjih temperaturah po približno 3 minutah, v jeklu s kositrom po 5 minutah, kar kaže na počasnejši proces poprave ali rekristalizacije v jeklu s kositrom. Pri višjih temperaturah je trdota jekla višja, kar je posledica raztapljanja cementita pri žarjenju in premene avstenita v martenzit pri ohlajanju, ki je izredno hitro, ker imamo tanko pločevino.



Slika 1. Odvisnost med trajanjem žarjenja in trdoto pri temperaturah 675, 700, 725, 750°C za jeklo mikrolegirano s selenom.

Figure 1. Relationship between the hardness and the time of heating at the temperatures 675, 700, 725 and 750°C for selenium microalloyed steel.



Slika 2. Odvisnost med trajanjem žarjenja in trdoto pri temperaturah 675, 700, 725, 750°C za jeklo mikrolegirano s kositrom.

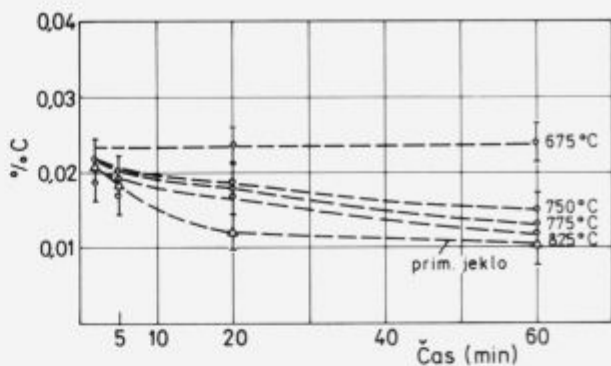
Figure 2. Relationship between the hardness and the heating time at the temperatures: 675, 700, 725 and 750°C for Tin microalloyed steel.

3.2 Kinetika razogljčenja

Hitrost rasti rekristaliziranih zrn je odvisna tudi od količine ogljika, ki je v trdni raztopini.

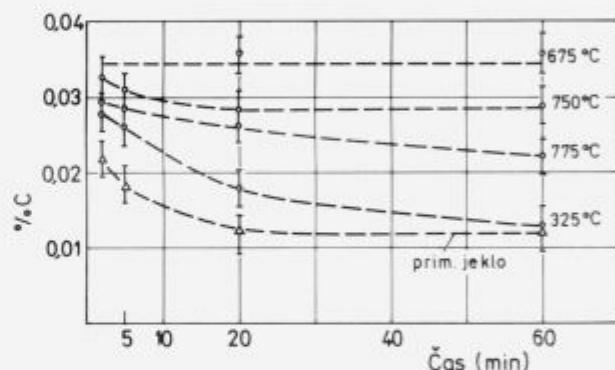
Na slikah 3 in 4 je prikazana vsebnost ogljika po različnih časih žarjenja za jekla legirana s selenom in kositrom ter za primerjalno jeklo.

Pri temperaturi 675°C razogljčenja praktično ni, pojavi se pri 750°C in več in tudi tu je počasno. Končna stopnja razogljčenja po 60 minutnem žarjenju pri 825°C je pri vseh treh jeklih podobna, le da je kinetika procesa pri jeklih s selenom in kositrom počasnejša. Najverjetnejša razlaga je, da selen in kositer zvišujeta aktivnost ogljika v feritu. Zaradi povečane aktivnosti je zmanjšana koncentracija ogljika v trdni raztopini in manjši je gradient koncentracije iz notranjosti proti površini, kar pomeni manjši tok atomov ogljika na površino pločevine in počasnejše razogljčenje.



Slika 3. Vsebnost ogljika v odvisnosti od trajanja žarjenja pri temperaturah 675, 750, 775 in 825°C v jeklu z dodatkom selena. Vrisana je tudi krivulja razogljčenja za primerjalno jeklo brez mikrolegiranih dodatkov.

Figure 3. Carbon content in dependence of the heating time at the temperatures: 675, 750, 775 and 825°C for selenium microalloyed steel. Decarburating curve for comparing steel is also given in the diagram.



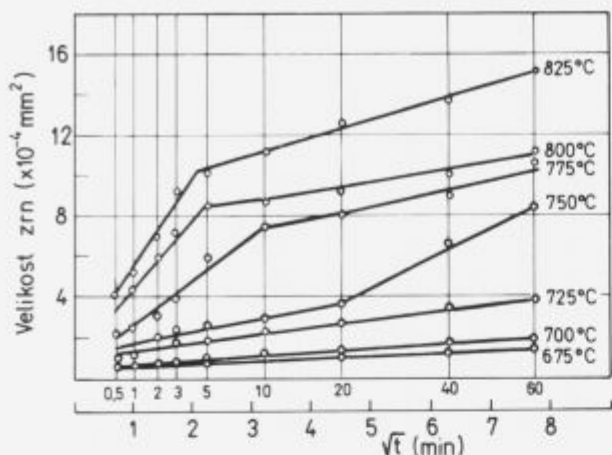
Slika 4. Vsebnost ogljika v odvisnosti od trajanja žarjenja pri temperaturah 675, 750, 775 in 825°C v jeklu z dodatkom kositra. Vrisana je tudi krivulja razogljčenja za primerjalno jeklo brez dodatka kositra.

Figure 4. Carbon content in heating time dependence at temperatures: 675, 750, 775 and 825°C for Tin microalloyed steel. The decarburating curve for comparing steel is also given.

3.3 Kinetika rasti rekristaliziranih zrn

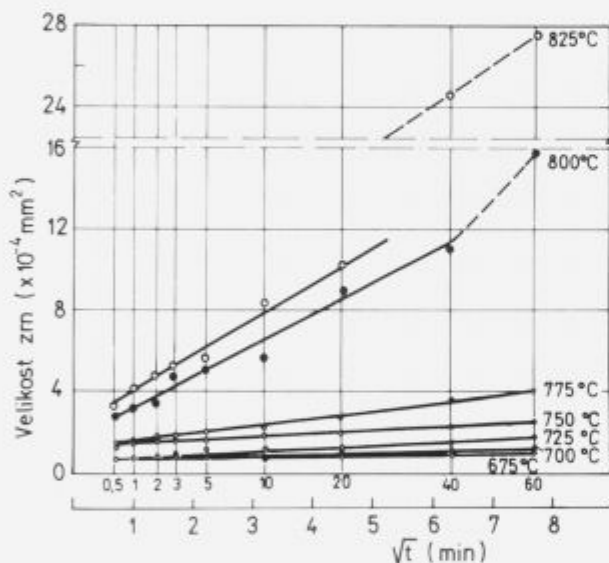
Na sliki 5 in 6 je prikazana odvisnost med trajanjem žarjenja in velikostjo zrn za jekli s selenom in kositrom v semi-paraboličnih koordinatah.

Pri jeklu z dodatkom selena vidimo, da se krivulje nad 750°C lomijo. Kinetiko rasti rekristaliziranih zrn opisujeta dve paraboli z obliko enačbe: $V_Z = K_1 + K_p t e^{1/2}$, kjer je K_1 konstanta, K_p pa parabolična konstanta rasti. Vrednosti K_1 in K_p se po prelomu spremenita, hitrost rasti se zveča pri 750°C, pri vseh ostalih temperaturah pa se zmanjša. Pri jeklu s kositrom imamo enakomerno parabolično rast zrn v vsem času žarjenja do temperature 725°C. Pri dveh najvišjih temperaturah se paraboli prelomita in rast zrn se močno pospeši. Točne razlage za naglo rast še nimamo, verjetno je zaradi razogljčenja ali zaradi interkristalnih izcejanj kositra. Ko smo primerjali obe mikrolegirani jekli s primerjalnim jeklom, smo opazili, da so pri enakih temperaturah in časih



Slika 5. Odvisnost med velikostjo zrn in trajanjem žarjenja v semiparaboličnih koordinatah za jeklo mikrolegirano s selenom.

Figure 5. Relationship between the grain size and the heating time in semiparabolic co-ordinates for selenium microalloyed steel.



Slika 6. Odvisnost med velikostjo zrn in trajanjem žarjenja v semiparaboličnih koordinatah za jeklo mikrolegirano s kositrom.

Figure 6. Relationship between the grain size and the heating time in semiparabolic co-ordinates for Tin microalloyed steel.

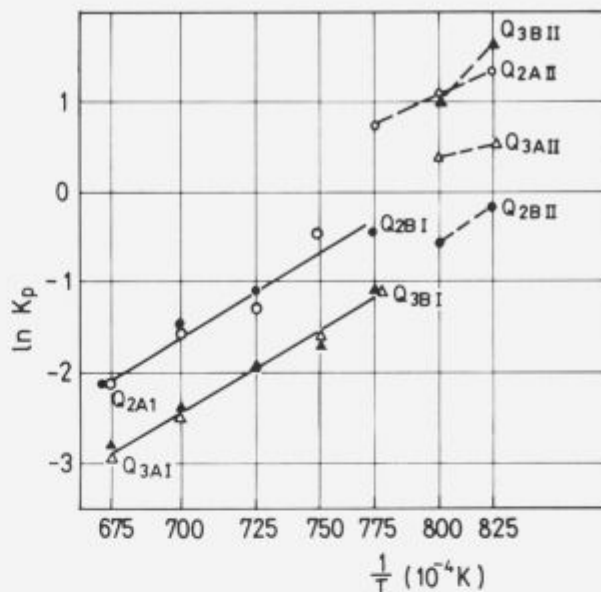
žarjenja rekristalizirana zrna v jeklih s selenom ali kositrom manjša kot v primerjalnem jeklu. To kaže, da sta selen in kositer inhibitorja za rast rekristaliziranih zrn, dokler se ne sproži proces pospešene rasti, kot je to vidno v jeklu s kositrom pri najvišjih temperaturah.

3.4 Aktivacijska energija rasti rekristaliziranih zrn

Na sliki 7 je prikazana odvisnost med recipročno temperaturo in naravnim logaritmom konstante K_{pA} in K_{pB} .

Pri tem predstavlja K_{pA} nagib krivulj pri krajših časih žarjenja, K_{pB} pa pri daljših časih.

Aktivacijska energija procesa rasti rekristaliziranih zrn je pri kratkih časih žarjenja praktično enaka v obeh jeklih, pri višjih temperaturah pa sta na voljo le dve točki, tako da



Slika 7. Odvisnost med recipročno temperaturo v K in naravnim logaritmom vrednosti konstante K_{pA} in K_{pB} .

Figure 7. Relationship between absolute temperature and the logarithm of K_{pA} and K_{pB} constants.

iz večjega naklona lahko le ocenimo, da je večja aktivacijska energija.

3.5 Mikrostruktura

V hladno deformiranem jeklu je mikrostruktura v jeklu s selenom (slika 8a), kot tudi v jeklu s kositrom (8b) iz podolgovatih zrn ferita, razpotegnjenih v smeri valjanja.

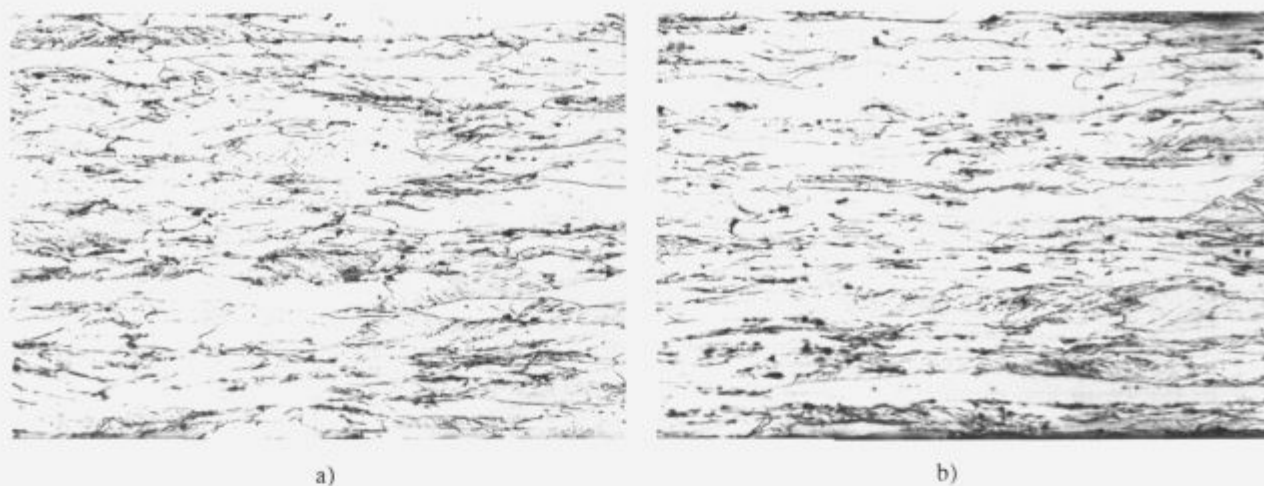
V jeklu s selenom so po 30 sekundah in tudi še po 2 minutah žarjenja pri 675°C majhna nerekristalizirana zrna. Zrna, ki pa so že rekristalizirana, niso poligonalne oblike (slika 9a).

Šele po 60 minutah žarjenja opazimo enakomerna zrna normalne poligonalne oblike (slika 9b). Z rastjo temperature rekristalizacije se spreminja samo velikost zrn, oblika in enakomernost pa ostajata konstantni, prav tako ni opaziti anomalne rasti tudi pri najvišjih temperaturah 800 in 825°C (slika 9d).

V jeklu s kositrom je po 30 sekundah žarjenja še precejšnja količina nerekristalizirane kovine (slika 10a), ki jo opazimo tudi še po 5 minutah žarjenja pri 675°C. Kositer je močnejši inhibitor za rast zrn kot selen. Z naraščanjem temperature se povečujeta poprečna velikost in poligonalnost zrn, pri najdaljših časih žarjenja pri 800°C in 825°C pa opazimo v mikrostrukturi že posamična zelo velika zrna, značilna za proces anomalne rasti (slika 10b).

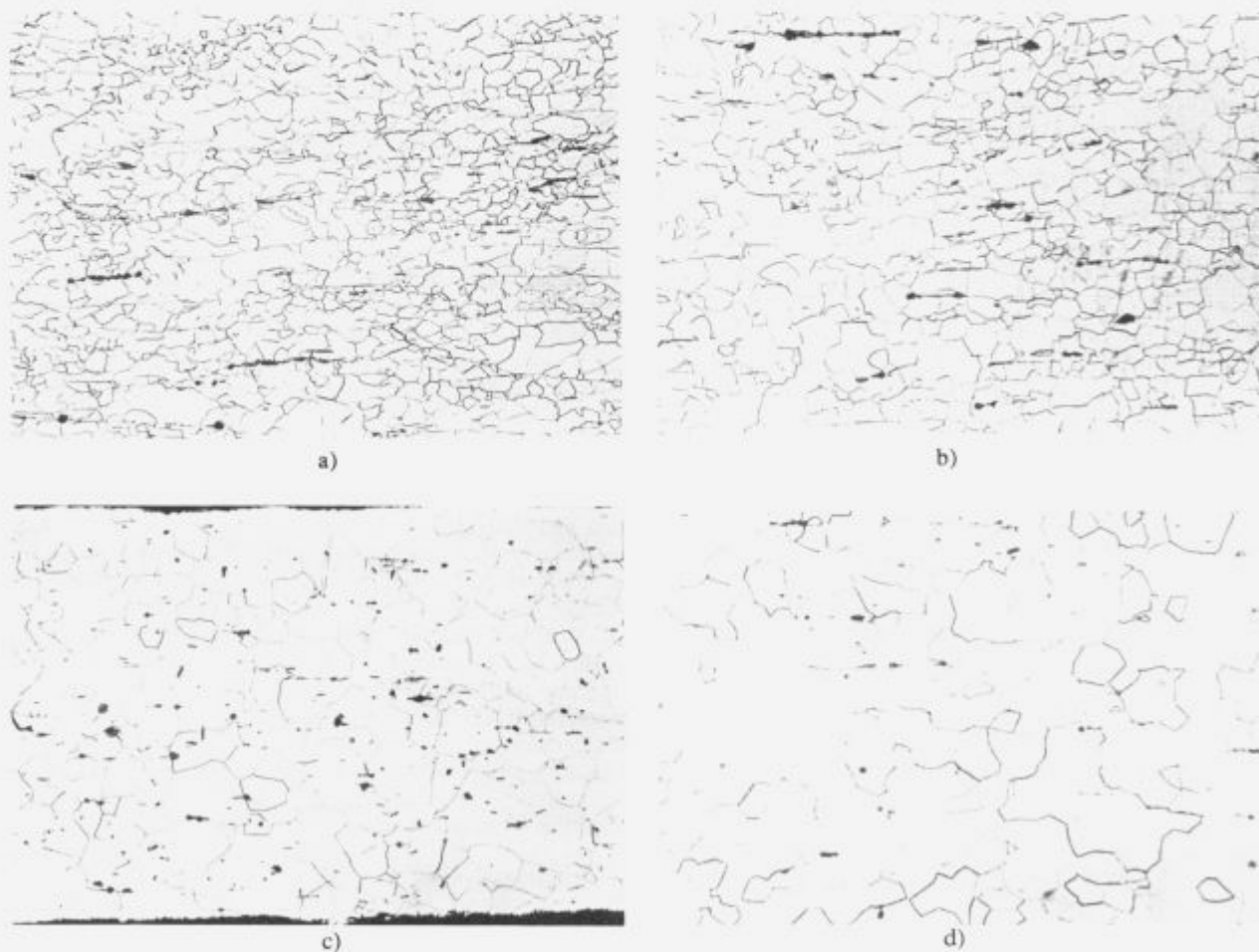
4 Zaključek

Vpliv temperature žarjenja smo ugotavljali na vzorcih žarjenih v temperaturnem območju od 675 do 825°C in časih 30 sek do 60 minut. Ugotovili smo, da je pri nizkih temperaturah v obeh jeklih rast rekristaliziranih zrn zelo počasna in da so zrna manjša kot v primerjalnem jeklu brez dodatkov. To kaže, da sta selen in kositer inhibitorja za rast rekristaliziranih zrn, dokler se ne sproži proces pospešene ali zmanjšane hitrosti rasti. Kot inhibitor



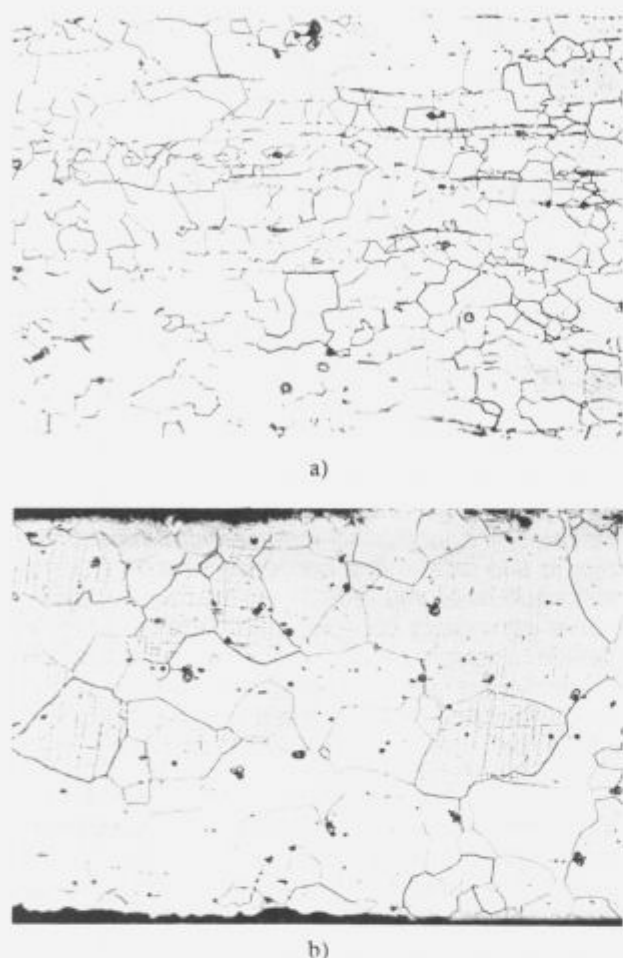
Slika 8. a) Mikrostruktura nežarjenega jekla mikrolegiranega s selenom, 200 \times . b) Mikrostruktura nežarjenega jekla mikrolegiranega s kositrom, 200 \times .

Figure 8. a) Microstructure of cold rolled sheet microalloyed with selenium, 200 \times . b) Microstructure of cold rolled sheet microalloyed with tin, 200 \times .



Slika 9. Mikrostruktura jekla mikrolegiranega s selenom. a) Žarjeno pri 675°C, 2 min, 200 \times ; b) Žarjeno pri 675°C, 60 min, 200 \times ; c) Žarjeno pri 800°C, 60 min, 200 \times ; d) Žarjeno pri 825°C, 60 min, 100 \times .

Figure 9. Microstructure of selenium microalloyed steel. a) heated 2 minutes at 675°C, 200 \times ; b) heated 60 minutes at 675°C, 200 \times ; c) heated 60 minutes at 800°C, 200 \times ; d) heated 60 minutes at 825°C, 100 \times .



v fazi A, ko je pri kratkih časih žarjenja hitrost rasti večja, je praktično enaka v obeh jeklih.

5 Literatura

- ¹ F. Boilling, M. Hastenroth, Thyssen Technische Berichte, Heft 1/1986, 49–68
- ² F. Vodopivec, F. Marinšek, Poročilo metalurškega inštituta v Ljubljani, 87-041/I, 1
- ³ F. Vodopivec, F. Grešovnik, F. Marinšek, M. Kmetič, O. Kumer, Železarski zbornik 21 (1987) 3, 113–117
- ⁴ F. Vodopivec, Poročilo metalurškega inštituta Ljubljana, 1989, 1–4
- ⁵ F. Vodopivec, F. Marinšek, Steel Research 57, 1986, 531
- ⁶ F. Vodopivec, F. Marinšek, F. Grešovnik, Poročilo metalurškega inštituta, Ljubljana št. 034, 1984 3E3
- ⁷ R.W. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy, North-Holland Physics publishing 1983, 1595–1665
- ⁸ H.V. Atkinson, Acta Metall., 36, 1988, 3, 469–491
- ⁹ D.A. Aboaw: Metallography 3, 1970, 383, Loc. cit. ref. 2
- ¹⁰ A.D. Rollet, D.J. Sralovitz, M.P. Auderson, Acta Metall. 37, 1989, 1227–1240
- ¹¹ H.J. Grabke, ISIJ Int. 29 (1989), 529–538
- ¹² D.T. Hawkins, Metals Handbook, American Society for Metals, Metals park, Ohio, 8, 1973, str. 327

Slika 10. Mikrostruktura jekla mikrolegiranega s kositrom. a) Žarjeno pri 675°C, 30 sek, 200×; b) Žarjeno pri 825°C, 60 min, 100×.

Figure 10. Microstructure of Tin microalloyed steel. a) heated 30 seconds at 675°C, 200×; b) heated 60 minutes at 825°C, 100×.

je bolj učinkovit kositer. Mehanizem inhibicijskega delovanja lahko razložimo z dvema hipotezama: oba elementa zelo hitro tvorita v procesu žarjenja interkristalne izecje, ki zavirajo migracijo mej, ali pa je vpliv obeh elementov vezan na daljšo prisotnost večje količine ogljika v jeklu med žarjenjem.

Pri žarjenju pri višjih temperaturah se v jeklu s selenom nadaljuje normalna rast rekristaliziranih zrn vse do najvišje temperature, ko je mikrostruktura sestavljena iz enakomernih poligonalnih zrn. V jeklu s kositrom pa se nam nad kritično temperaturo 800°C po 60 minutnem žarjenju pojavi anormalna rast zrn za katero je značilno, da posamezna zrna izredno hitro zrastejo ter dobimo mešanico majhnih in velikih zrn.

Pri žarjenju v svinčevi kopeli je prišlo do razogljčenja, vendar je bilo razogljčenje premajhno, da bi sprožilo vsesplošno in zelo hitro rast zrn. To lahko razložimo z dejstvom, da sta selen in kositer elementa, ki zavirata raztapljanje cementita in s tem ustvarjata manjši gradient iz notranjosti proti površini pločevine, kar povzroča manjši tok atomov ogljika na površino vzorca in počasnejše razogljčenje.

Aktivacijska energija procesa rasti rekristaliziranih zrn

Korozijska odpornost nerjavnega superferitnega jekla Acrom 1 super v primerjavi z avstenitnim nerjavnim jeklom Acroni 11 Ti

Corrosion Resistance of Superferritic Stainless Steel Acrom 1 super in Comparison to Acroni 11 Ti Austenitic Stainless Steel

L. Vehovar, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

M. Mavhar, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

Splošne korozijske značilnosti feritnega nerjavnega jekla z nizkim deležem intersticij (superferitno nerjavno jeklo) so bile raziskane v različnih korodirnih medijih kot so anorganske in organske kisle raztopine, sladka in kiselkasta vina, pa tudi v stiku z nekaterimi specifičnimi industrijskimi mediji. Veliko število testov, ki se nanašajo na splošno korozijo, je bilo izdelanih z namenom, da se osvetli odlika superferitnega nerjavnega jekla in najde možnost nadomeščanja dražjih avstenitnih nerjavnih jekel s cenejšimi feritnimi. Različni testi kažejo, da je prva generacija superferitnega jekla (15–16% Cr, C + N do 350 ppm), izdelanega v Železarni Jesenice, uporabna v gospodinjstvu, pri produkciji in skladiščenju vin in v milejših industrijskih okoljih. Ekstremni primeri hitre jamičaste korozije se lahko pojavijo v kanalizacijski vodi ali odpadnih tekočinah določenih tovarn. Nova generacija superferitnega nerjavnega jekla z višjim deležem kroma in malo molibdena (1.5–2% Mo) ima izboljšano korozijsko odpornost, še posebej proti jamičasti koroziji.

General corrosion considerations of Extra low interstitial ferritic stainless steel (Superferritic stainless steel) has been researched in different corrosion environments i.e. inorganic or organic acid solutions, sweet and acidulous wines and in contact with some specific industrial environments. A large number of tests concerning the general corrosion have been performed to highlight the merit of superferritic stainless steel, and to find the possibility to substitute more expensive austenitic stainless steels with low-priced superferritic. Different tests have shown that the first generation of superferritic stainless steel produced by Steelwork Jesenice (15–16% Cr, C + N up to 350 ppm), are applicable in housekeeping, wines-producing or storage, and in mild industrial environments. Extreme cases of rapid pitting corrosion can occur by sewer water or by liquid waste from certain factories. New generation of superferritic stainless steel with higher amount of chromium and with little molybdenum (1.5–2% Mo) has improved corrosion resistance, particularly to pitting corrosion.

1 Kratek razvoj feritnih nerjavnih jekel

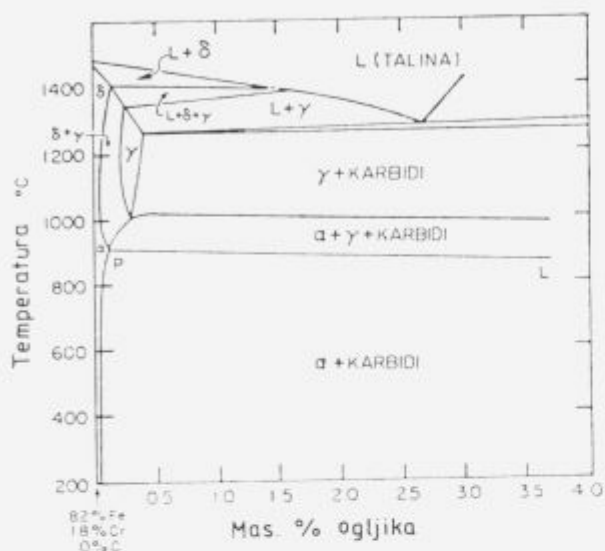
Nerjavna jekla so tista, pri katerih je delež kroma enak ali večji od približno 12%. Nerjavnost je pogojena z nastajanjem tankega filma kromovega oksida na njihovi površini. Nerjavna jekla so leta 1913 neodvisno drug od drugega in v močnem konkurenčnem boju razvili v Angliji (Brearley) in Nemčiji (Strauss in Maurer). Brearley je dejansko poskušal odkriti novo jeklo za topovske cevi, ki bi bilo bolj temperaturno obstojno. Toda to jeklo s 13% Cr in 0.2% C je imelo visoko trdoto in dobre rezne lastnosti, zato je hitro stekla proizvodnja nožev, skalpelov itd. Strauss in Maurer pa sta pri izdelavi termoelementov iz različnih zlitin odkrila avstenitno nerjavno jeklo, v katerem je bil delež kroma 20% in niklja 7%. Takšno jeklo je bilo duktilno in zelo primerno za hladno preoblikovanje.

Prvo komercialno feritno jeklo z originalnim imenom "nerjavno železo" je imelo 12% Cr in 0.07% C. Izdelano je bilo iz ferokroma z nizkim deležem ogljika in sicer leta 1920 pri Brown Bailey Steel Works Ltd. v Sheffieldu. To feritno nerjavno jeklo je bilo dejansko dupleksno s feritno-

martenzitno mikrostrukturo, vendar še vedno boljše obdelovalnostjo v hladnem, kot že omenjeno martenzitno nerjavno jeklo. Uporabljali so ga za različni pribor in elemente v kuhinjah, klavnicah itd.

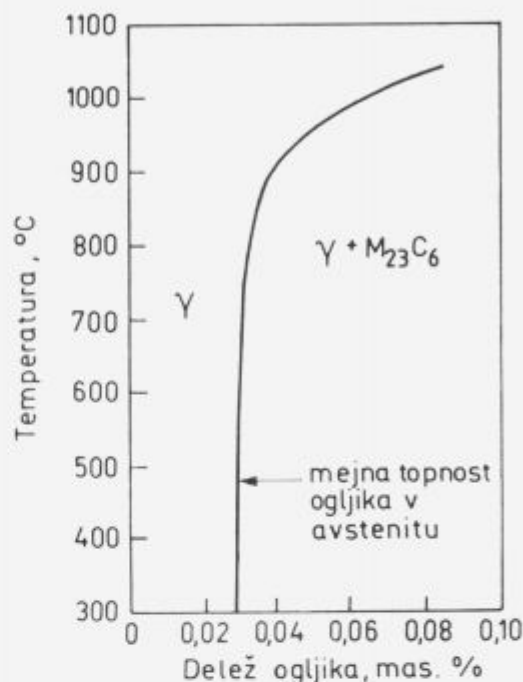
Čista feritna nerjavna jekla sedanje dobe imajo nizek delež ogljika in povišan delež kroma, to pa je bilo omogočeno z uvajanjem novih jeklarskih postopkov. V zgodnjih 1970 letih sta se pojavila postopka AOD in VOD, ki sta omogočila razvoj jekel z nizkim deležem ogljika. To je bilo še posebno pomembno za razvoj feritnih nerjavnih jekel, kajti feritna prostorsko centrirana kubična kristalna mreža raztaplja mnogo manj ogljika kot površinsko centrirana avstenitna (slike 1, 2 in 3). Kritična vsebnost 0.03% C za avstenitna torej ne velja tudi za feritna nerjavna jekla. Prebitni ogljik se izloča v obliki kromovih karbidov ($M_{23}C_6$), bogatih s kromom, v okolici katerih je prisotna s kromom osiromašena cona. To osiromašenje matrice je lahko tako veliko (delež kroma lahko dosega le okoli 7%), da se ne more tvoriti dovolj homogen pasivni film. Posledica tega je interkristalna korozija, ki je veliko bolj tipična

za feritna nerjavna jekla kot za avstenitna in jamičasta korozija. Podobno osiromašenje s kromom je lahko posledica delovanja dušika v jeklu, ki tvori Cr_2N izločke. To so temeljni razlogi, da sta se C+N vedno bolj zniževala. Tako so se razvijale nove generacije feritnih nerjavnih jekel t.j. superferitnih (pogosto imenovana: Extra Low Interstitials).



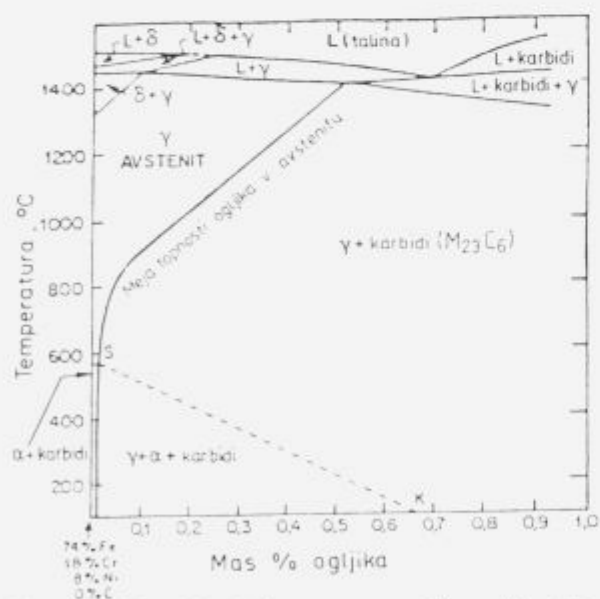
Slika 1. Binarni fazni diagram za Fe-18% Cr zlitino z različnim deležem ogljika.

Figure 1. Binary phase diagram for a Fe-18% Cr alloy with varying carbon content.



Slika 2.b. Topnost ogljika v Fe - 18%Cr - 8%Ni zlitini.

Figure 2.b. Solubility of carbon in a Fe - 18%Cr - 8%Ni alloy.



Slika 2.a. Binarni fazni diagram za Fe - 18%Cr - 8%Ni zlitino z različnim deležem ogljika.

Figure 2.a. Binary phase diagram for a Fe - 18%Cr - 8%Ni alloy with varying carbon content.

Težave s karbidi, manjše osiromašenje, slabša korozijska odpornost in varivost so bili odpravljeni z dodajanjem stabilizatorjev (Ti, Nb, Al). Z vezavo ogljika v karbide je krom kot osnovni nosilec pasivnosti ostal v matrici. Osnovno pravilo velja:

$$Nb > 10 \times C \text{ oziroma } Ti > 5 \times C.$$

Tu ne smemo zanemariti še vpliva dušika. Demo² je za feritna nerjavna jekla predlagal naslednjo količino stabilizatorjev:

$$Nb: C + N = 8 \text{ do } 11 : 1$$

$$Ti: C + N = 6 \text{ do } 10 : 1.$$

Za 18Cr2Mo feritno nerjavno jeklo sta Dundas in Bond³ predlagala:

$$Nb = 0.20 + 4(C + N)$$

$$Ti = 0.20 + 4(C + N).$$

Toda Abo⁴ je leta 1977 predlagal dualno stabilizacijo z niobom in titanom. Za 19Cr2Mo jeklo z nizko vsebnostjo C + N naj bo:

$$Nb + Ti = 16(C + N).$$

Japonski raziskovalci so pri Sumitomo Metal Industries promovirali dualno stabilizacijo in dodatno še definirali razmerje med niobom in titanom: Nb : Ti = 2 : 1. Dodatek 0.3% Nb in 0.15% Ti je tipičen za 430, 434 in 444

feritna nerjavna jekla. Britanski patent 1565419 je vpeljal t.i. stabilizacijsko razmerje za dualno stabilizacijo:

$$\text{Stabilizacijsko razmerje} = \frac{(Ti/6 + Nb/8)}{(C + N)}$$

Vrednost razmerja 1 predstavlja minimalno potrebno količino stabilizatorjev.

Za najugodnejša superferitna nerjavna jekla velja v primeru stabilizacije z niobom naslednje:

$$Nb = 0.2 + 4(C + N) \text{ ali}$$

$$Nb = 11(C + N) \text{ ali}$$

$$Nb : Ti = 2 : 1, \text{ torej } 0.3\%Nb \text{ in } 0.15\%Ti.$$

Ta dodatek nioba je prav stehiometrični, torej tisti, ki še omogoča nastajanje $Nb_4(CN)_3$ izločkov. Večji dodatki povzročajo nastajanje škodljive Fe_2Nb Lavesove faze, ki pa se lahko izloči tudi pri prevelikih dodatkih titana (Fe_2Ti), ali celo molibdena (Fe_2Mo).

Vpliv stabilizatorjev in še posebej nioba je torej zelo pomemben. Niob v feritnih nerjavnih jeklih še posebej ugodno vpliva na naslednje:

- izboljša varivost in s tem korozijsko odpornost v toplotno vplivani coni,
- dualna stabilizacija povečuje duktilnost in žilavost zvarov,
- niob omogoča tvorbo manjšega kristalnega zrna, kar je lahko po nekaterih navedbah posledica radikalne spremembe deformacijskih in rekristalizacijskih karakteristik matrice v prisotnosti tega elementa, čeprav se pogosto omenja tudi delovanje karbonitridov, ki zavirajo rast zrn.

1.1 Razvoj novih feritnih nerjavnih jekel

Feritno nerjavno jeklo z 0.4% Cu in 0.5% Nb. Leta 1987 je drastično poskočila cena molibdena. To je bil povod, da so Japonci hitro osvojili novo feritno nerjavno jeklo Sumitomo, grade NAR160 in zatem še podobno Nippon Steel, grade YUS180. Ta jekla vsebujejo 17–20% Cr, 0.4% Cu in 0.4–0.6% Nb. Vsebnost žvepla je <0.003%. Namenjena so mnogim panogam industrije, še posebej pa avtomobilski. Zaradi izvrstne korozijske odpornosti so povsem ekvivalentna feritnemu nerjavnemu jeklu 434, ki ima 1.25% Mo (molibden zavira difuzijo ogljika v matrici, kar izrazito povečuje odpornost teh jekel proti jamičasti koroziji v kloridnih in drugih medijih), ali avstenitnemu nerjavnemu jeklu 304.

Izredno dobra korozijska odpornost NAR160 jekla je posledica vzajemnega delovanja bakra in nioba pri njuni navedeni optimalni količini, ki omogoča nastajanje kvalitetnega pasivnega filma. To jeklo ima izredno atmosfersko korozijsko odpornost. Velika odpornost proti jamičasti koroziji pa je posledica nizkega deleža žvepla in ugodnega delovanja nioba⁵.

Cu–Nb nerjavna jekla imajo pri skrbni kontroli toplotne obdelave v različnih fazah predelave drobno feritno zmo (med 3 in 4 po ASTM), kar pri drugih feritnih jeklih ne zasledimo. To dosežemo z žarjenjem pri 900–1000°C, z nizkotemperaturnim končnim valjanjem med 650 in 750°C in z dodatkom 0.2 do 0.6% Nb. Sproščanje nakopičenih notranjih napetosti nastalih pri razmeroma nizki temperaturi valjanja, omogoča v tem temperaturnem intervalu hitro

nukleacijo feritnih zrn, katerih rast je onemogočena ne le zaradi nizke temperature, temveč predvsem zaradi že omenjenega delovanja nioba v matrici in karbonitridov. Drobno zmo preprečuje nastajanje površinskih napak (grebenov) pri valjanju, ki predstavljajo v feritnih nerjavnih jeklih z grobim zrnom velik problem.

Feritno proti lezenju in oksidaciji odporno nerjavno jeklo za katalizatorje. General Motors navaja 18Cr2Mo0, 5Nb jeklo za katalizatorje tovornjakov, kjer so prisotne razmeroma visoke delovne temperature. Kasnejše raziskave so pokazale, da se podobno dobro obnaša 18% Cr, 0.5% Nb nerjavno jeklo, ki kaže podobne korozijske lastnosti in visoko odpornost proti lezenju v območju delovnih temperatur. Odpornost proti lezenju pripisujejo izločanju drobne $Fe_2(MoNb)$ Lavesove faze.

Dobro visokotemperaturno obstojnost in odpornost proti lezenju imajo feritna nerjavna jekla z dodatkom aluminija. To so jekla z oznako 6 SR, 12 SR in 18 SR. Kemična sestava teh jekel je podana v tabeli 1.

Tabela 1. Kemična sestava feritnih nerjavnih jekel obstojnih proti škakanju (scale-resisting = SR)

Oznaka	%C	%Cr	%Al	%Mo	%Ti	%Nb
6 SR	0.02	6.6	1.2	-	0.3	0.6
12 SR	0.02	12	1.2	-	0.3	0.6
18 SR	0.04	17.5	1.8	-	0.4	/

1.2 Mehanske, fizikalne in korozijske lastnosti feritnih nerjavnih jekel

V primerjavi z običajnimi maloogljiknimi konstrukcijskimi jekli so feritna nerjavna jekla rahlo trdnjša in bolj duktilna, vendar imajo nekatera slabšo žilavost. Slabša žilavost feritnih nerjavnih jekel (izjema je npr. NAR160) je posledica bolj grobega zrna in pogostega izločanja karbidov ter karbonitridov po mejah zrn.

V primerjavi z avstenitnimi nerjavnimi jekli imajo feritna jekla nekoliko večjo trdnost, vendar so manj duktilna, za različno hladno preoblikovanje pa so še vedno zelo primerna. Feritna nerjavna jekla so manj žilava v primerjavi z avstenitnimi, pri katerih ne glede na temperaturo vedno dobimo žilavo naravo preloma (razen v avstenitnih z induciranim martenzitom). Feritna nerjavna jekla se lažje toplo predelujejo kot avstenitna: predelava feritnih je torej možna pri nižji temperaturi toplega valjanja.

Feritna nerjavna jekla so strogo feromagnetna, avstenitna so nemagnetna (delno so magnetna tista avstenitna z induciranim martenzitom). Feritna jekla imajo precej večjo toplotno prevodnost in manjšo temperaturno širjenje kot avstenitna. Te razlike v magnetnih lastnostih in toplotni prevodnosti so lahko prednosti ali tudi ne pri različni aplikaciji feritnih nerjavnih jekel. Feritna jekla so npr. zaradi večje toplotne prevodnosti bolj uporabna za kuhinjsko posodo.

Enostavna avstenitna nerjavna jekla imajo v primerjavi s feritnimi boljše splošno korozijsko odpornost. Toda nekatera feritna s povišanim deležem kroma in dodatkom molibdena, ali pa NAR160 z dodatkom bakra in nioba, so povsem ekvivalentna takšnim avstenitnim. Velika prednost feritnih je popolna odpornost proti napetostni koroziji, kar pa je velika slabost avstenitnih. Feritna so tudi odporna proti vodikovi krhkosti.

Tradicionalna slabost feritnih nerjavnih jekel je krhkost pri 475°C, nastajanje grebenov na površini po valjanju, hrupavost na poliranih površinah po hladnem preoblikovanju in slabša varivost, katere posledica je grobo zrna in možnost nastajanja interkristalne korozije v pregrete toplotno vplivani coni. Toda pri novejših feritnih nerjavnih jeklih so ti problemi izločeni.

Kljub temu pa so nekatere velike prednosti feritnih nerjavnih jekel in nižja cena, pospešile njihovo uporabo. Razmerje med avstenitnim in feritnim nerjavnim jeklom je še leta 1983 znašalo okoli 90 : 10, nekaj let kasneje je že 80 : 20, v letu 1987 pa je bilo to razmerje že 60 : 40.

V tabeli 2 so navedene nekatere sedaj že standardne kvalitete feritnih nerjavnih jekel, ki se uporabljajo za različne namene.

2 Raziskava korozijske odpornosti domačega superferitnega nerjavnega jekla ACROM 1 super

Na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije-IMT v Ljubljani smo se že pred leti uspešno vključili v razvoj nerjavnih jekel^{7,8}. Z lastnim znanjem in v sodelovanju z Železarno Jesenice smo osvojili tehnologijo izdelave feritnega nerjavnega jekla z 16–17% Cr in skupno vsebnostjo dušika in ogljika pod 250 ppm^{9,10,11,12,13}. To jeklo ima tovarniško oznako Železarne Jesenice ACROM 1 super in ga izdelujemo v novi jeseniški jeklarni Bela po najbolj sodobni EOP-VOD tehnologiji. Acrom 1 super je izboljšana verzija klasičnega feritnega jekla tipa AISI 430, od katerega se razlikuje po veliko boljši duktilnosti, žilavosti in predelavnosti v hladnem, po boljši varivosti in korozijski obstojnosti. To je rezultat bistveno manjše vsebnosti ogljika in dušika.

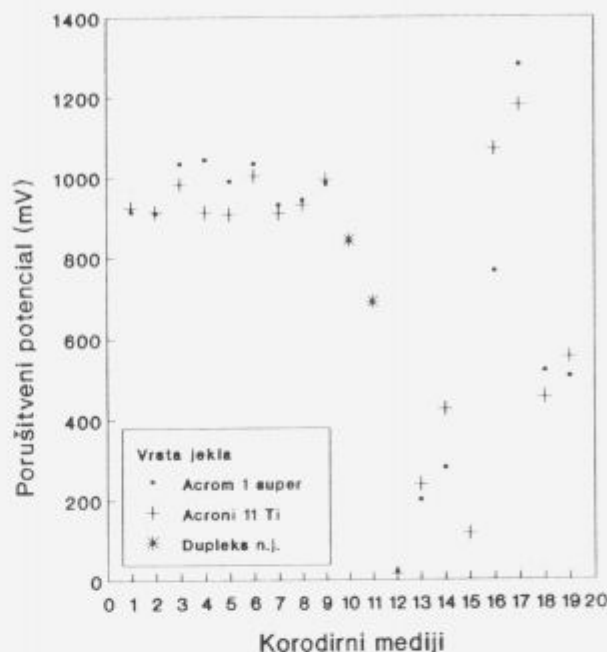
Različne elektrokemične raziskave korozijske odpornosti Acrom 1 super in primerjalnega avstenitnega Acrom 11 Ti so bile izdelane na pločevini debeline 1 mm. Kemična sestava obeh jekel je prikazana v tabeli 3.

Za določanje nekaterih pomembnejših parametrov, ki definirajo korozijsko odpornost materiala, smo uporabili hitre in dovolj natančne elektrokemične potenciodinamične metode, s katerimi je možno določiti področje pasivacije, porušitveni potencial (v zapadni lit. je to pitting potential) in v primerih, ko se material ni pasiviral, še korozijsko hitrost. Večje ko je področje pasivacije in bolj ko je visok porušitveni potencial (pri tem potencialu se pasivni film prične rušiti), tem odpornejši je material v določenem mediju. Rezultati meritev so podani na slikah 3, 4, 5 in 6.

2.1 Interpretacija rezultatov anodne potenciodinamične polarizacije

Nerjavno jeklo ACROM 1 super je obstojno v različnih ozračenih in neozračenih anorganskih kislinah, kot sta H₂SO₄ in H₃PO₄. Material se pasivira, področje pasivacije je razmeroma široko, tok pasivacije pa je majhen. Gledano iz tega stališča je superferitno jeklo skoraj v celoti ekvivalentno avstenitnemu, kar je prikazano npr. na sliki 7 (podobne so druge krivulje anodne polarizacije).

V kislinah redukcijskega tipa kot je HCl, pa nobeno od obeh nerjavnih jekel ni odporno, saj znašajo hitrosti korozije, izračunane iz Taflovega zapisa, od 3,5 do 11,7 mm/leto. Izgled anodne polarizacijske krivulje za jeklo ACROM 1 super v takšnem mediju (prisotno je zvezno raztapljanje materiala) je prikazan na sliki 8. Povsem identična je krivulja za ACROM 11 Ti jeklo.



Slika 3. Porušitveni potencial za Acrom 1 super in Acrom 11 Ti v odvisnosti od različnih vrst raztopin anorganskih kislin in lužin. V neozračen ali ozračen 5% raztopini HCl (medija št. 10 in 11) se Acrom 1 super in Acrom 11 Ti ne pasivirata, odlično pa je obstojno duplexno nerjavno jeklo. Acrom 1 super tudi ni obstojno v mediju št. 15, vendar znaša hitrost korozije le 0,018 mm/leto.

Figure 3. Pitting potential for the Acrom 1 super and Acrom 11 Ti in dependence of different inorganic acids and alkalies. In deaerated or aerated 5% HCl solution (mediums 10 and 11), passivation can not take place at Acrom 1 super and Acrom 11 Ti. On the contrary, duplex stainless steel exhibit excellent existence. Quite so, Acrom 1 super can not endure in solution 15, however, corrosion rate is only 0,018 mm/year.

V mediju redukcijskega tipa pa je izvrstno odporno duplexno nerjavno jeklo (sl. 3, 4 in 9), pri katerem se manifestira široko področje pasivacije in majhen pasivacijski tok.

V primerjavi z ACROM 11 Ti jeklom ima jeklo ACROM 1 super skoraj isto korozijsko odpornost v nekaterih organskih kislinah (npr. sl. 5, 6 in 10). To pomeni, da je superferitno nerjavno jeklo pri določenih koncentracijah odporno v mravljični, očetni in mlečni kislini. V nekaterih kislinah, ki jih pogosto srečujemo v prehrabeni industriji (jabolčna, citronska in maščobne kisline), pa bi bilo potrebno te raziskave še dopolniti z rezultati korozijske odpornosti. Toda glede na rezultate v že obravnavanih medijih, sodimo, da je odporno tudi v teh.

V vinarski industriji še vedno predstavlja glavni konstrukcijski material avstenitno nerjavno jeklo, ki je v nestabiliziranem stanju pogosto podvrženo jamičasti koroziji, v stabilizirani obliki in z dodatkom molibdena (ca. 2,5%) pa je to razmeroma drag material z veliko korozijsko odpornostjo. Zamenjava s cenejšim superferitnim jeklom bi bila torej smotna, če bi se približali korozijski odpornosti avstenitnih stabiliziranih jekel.

V ta namen smo izvedli raziskave ACROM 1 super jekla v različnih vinih, z različno pH vrednostjo in prisotnos-

Tabela 2. Nazivna kemična sestava feritnih nerjavnih jekel. Opomba: oznaka × pomeni stabilizirano s Ti ali Nb.

Jeklo	Utežni % elementov									Opomba
	C	Cr	Mn/Si	Al	Mo	Ni	Cu	Nb	Ti	
AISI 405	0.06	13.5	-	0.2	-	-	-	-	-	Starejše
AISI 409	0.03	11.5	-	-	-	-	-	-	-	Nova generacija
3Cr 12	0.03	11.5	Mn/0.9	-	-	0.6	-	-	-	Dupleksna
AISI 430	0.06	17	-	-	-	-	-	-	-	Nova generacija
AISI 430	0.03	17	-	-	-	-	-	0.3	0.3	Nova generacija
AISI 434	0.03	17	-	-	1	-	-	×	×	Ekvivalentno 304
444	0.03	18	-	-	2	-	-	×	×	Ekvivalentno 316
NAR 160	0.02	16.5	-	-	-	-	0.4	0.5	-	Novo Cu – Nb jeklo
Sickromal 10	0.03	18	Si/1	1	-	-	-	-	-	Odporno proti oksidaciji
NAR FH 11	0.02	18	Si/2.5	-	-	-	-	0.3	-	Nova generacija
AISI 446	0.08	25	-	-	-	-	-	-	-	Starejše
E-BRITE	0.02	26	-	-	1	-	-	0.03	-	Ekvivalentno 316
29-4	0.02	29	-	-	4	-	-	-	-	Najboljše koroz. odporno
Remanit 4575	0.02	28	-	-	2	4	-	0.03	-	Odporno v morski vodi
Sea Cure	0.02	26	-	-	3	2.5	-	×	×	Odporno v morski vodi
Monit	0.02	25	-	-	4	4	-	-	-	Odporno v morski vodi

Tabela 3. Kemična sestava preiskovanega superferitnega in avstenitnega nerjavnega jekla.

Oznaka jekla	Kemična sestava (%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	Cu	N
Acrom 1 super	0.0076	0.47	0.45	0.021	0.001	15.10	0.23	-	0.260	0.23	0.0095
Acroni 11 Ti	0.05	0.54	1.70	0.030	0.002	17.80	9.82	0.390	-	0.16	-

tjo številnih agresivnih sestavin, kot so žveplo, kloridni, bakrovi in železovi ioni, ter drugih sestavin organskega izvora.

Različni korozijski pokazatelji, navedeni na slikah 5 in 6 ter oblika polarizacijskih krivulj (npr. na sl. 11) pa dovolj prepričljivo kažejo, da je superferitno jeklo zelo primerno za tako uporabo. V vseh medijih se pasivira. Pasivacija je prisotna v širokem potencialnem področju, ki je ekvivalentno tistemu, ki ga srečamo pri jeklu ACRONI 11 Ti.

Za nerjavna jekla in mnoge druge zlitine, ki se pasivirajo, je pomembna njihova korozijska odpornost v nevtralnih kloridnih medijih, kot je npr. 5% raztopina NaCl ali 0.01 M NaCl z agresivnimi in destruktivnimi kloridnimi ioni. V 5% raztopini je področje pasivacije obeh preiskovanih jekel neznatno, kloridi pa potiskajo korozijski in porušitveni potencial v zelo negativno področje. Tu pa so lahko dobro obstojna le tista nerjavna jekla z velikim deležem kroma (npr. večjim od 25%), povišano količino niklja (okoli 17%) in dodatkom molibdena (npr. 2.5%). Po številnih literarnih virih lahko sklepamo, da bi v takšnih medijih bilo odporno superferitno jeklo z npr. 25% kroma in okoli 2.5 molibdena. Preiskovano domače superferitno jeklo s 15.10% Cr torej ni obstojno. Pojavlja se jamičasta korozija.

Naše jeklo ACROM 1 super smo poskušali primerjati z dvema japonskima, ki imata različen delež bakra (sl. 12) oziroma nioba (sl. 13) ter s superferitnim NAR-FC-3 (sl. 14). Za vsa tri jekla smo po literarnih podatkih⁶ dobili pomemben podatek t.j. porušitveni potencial. Rezultati meritev z našim jeklom so vnešeni v originalne diagrame

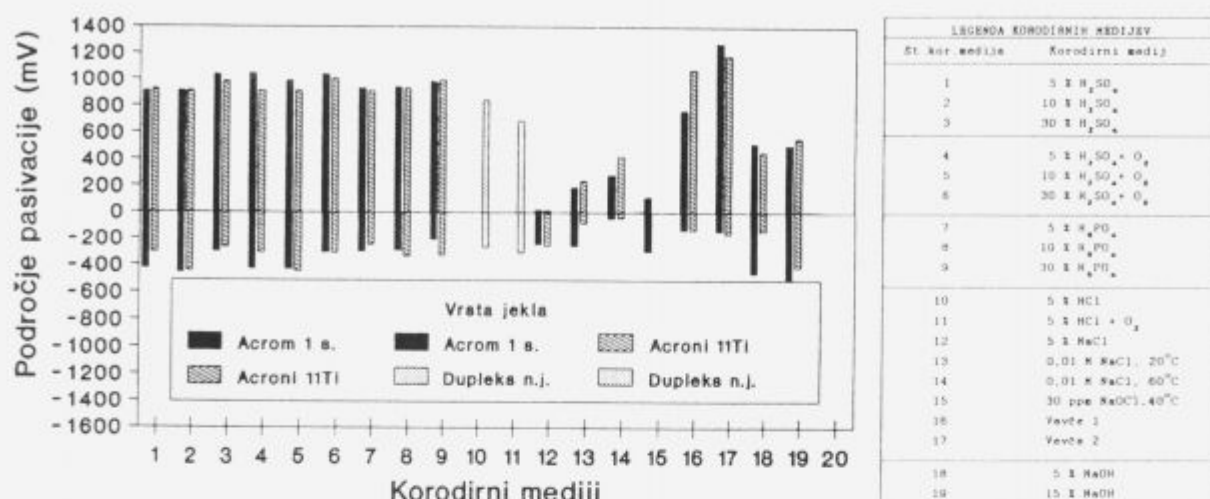
za omenjena japonska jekla.

Avtorji japonskega prispevka trdijo, da ima feritno jeklo s 17% Cr in 0.5% Cu ter številom (Number = Nb/(C + N)) od 15 do 30 dobro odpornost proti jamičasti koroziji v kloridnih medijih in povišani temperaturi. Porušitveni potenciali pri teh številih so prikazani na ordinati slike 12.

Domače jeklo ACROM 1 super ima število 15.2 in višji porušitveni potencial (0.279 V), kar pomeni, da je v primerjavi z omenjenim japonskim jeklom celo nekoliko boljše. Optimalne lastnosti dobimo pri okoli 0.4 do 0.5% Nb, z naraščanjem njegovega deleža pa se porušitveni potencial znižuje, kar je slabo.

Vendar pa so Japonci ugotovili, da ima tudi baker ugoden vpliv na korozijsko odpornost, če naraščata še delež kroma, ob predpostavki, da je v takšnem feritnem nerjavnem jeklu 0.5% Nb. To je prikazano na sliki 13, kjer je vnešen tudi porušitveni potencial našega ACROM 1 super jekla, ki vsebuje 0.23% Cu. Iz slike 13 lahko povzamemo, da je naše ACROM 1 super jeklo pri istem deležu bakra ekvivalentno japonskemu, ki pa ima bistveno več kroma (19%) in dodatek molibdena (0.5%).

Na osnovi takšnih raziskav so Japonci v končni fazi osvojili superferitno nerjavno jeklo z oznako NAR-FC-3, ki ima malo ogljika (njegovega deleža ne navajajo), 20% Cr, 0.8% Mo, 0.5% Cu in 0.5% Nb. Kam sodi naše ACROM 1 super jeklo v primerjavi s tem oziroma nekaterimi drugimi avstenitnimi nerjavnimi jekli, je prikazano na sl. 14. Slabša korozijska odpornost domačega jekla je razumljiva, saj znaša delež kroma le okoli 15%, jeklo pa ne vsebuje molibdena in ustrezne količine bakra ter



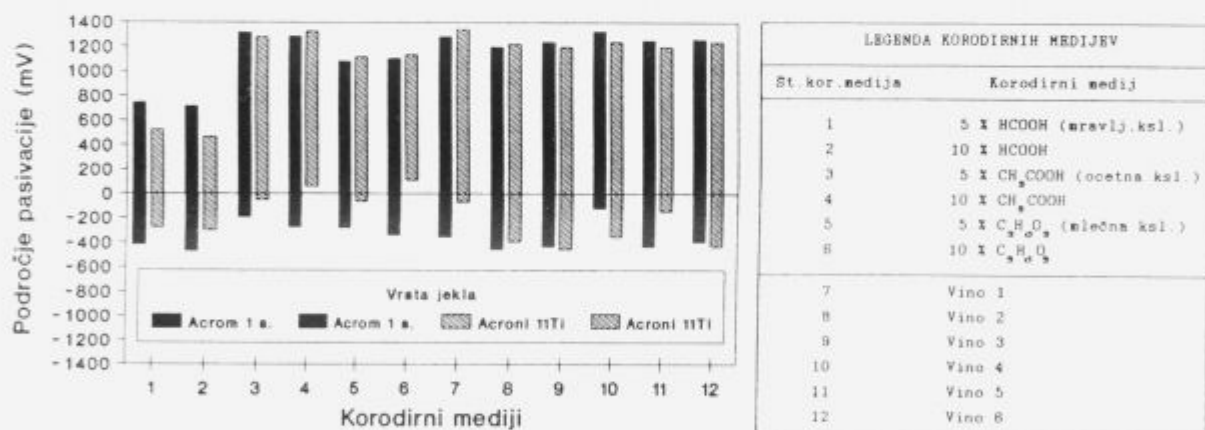
Slika 4. Področje pasivacije obeh jekel je razmeroma široko v večini medijev anorganskega izvora. Pasivacija pa ni možna v neozračeni ali ozračeni 5% HCl (medija št. 10 in 11). Razmeroma široko področje pasivnosti pa kaže dupleksno nerjavno jeklo.

Figure 4. Passive range of one and the other steel is relatively wide at major part of inorganic mediums. Passivation is not possible in deaerated or aerated 5% HCl (mediums 10 and 11). Relatively wide range of passivation indicate duplex stainless steel.

Opomba: Korodirni medij, VEVČE 1 je natočna voda na papirnem stroju, ki vsebuje karbonate, kaolin, kleivo, vsebuje 3% diketena in 0,5% škroba, prisotni so še dodatki biocidov in tudi klor. Medij z oznako VEVČE 2 je odpadna voda cele papirnice s podobno sestavo.

Dupleksno nerjavno jeklo ima naslednjo kemično sestavo:

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%Nb
0.016	0.36	0.89	0.027	0.002	24.74	6.53	3.05	0.41	0.042



Slika 6. V nekaterih medijih organskega izvora in v vinih se obe jekli pasivirata; področje pasivacije je v vseh primerih razmeroma široko.

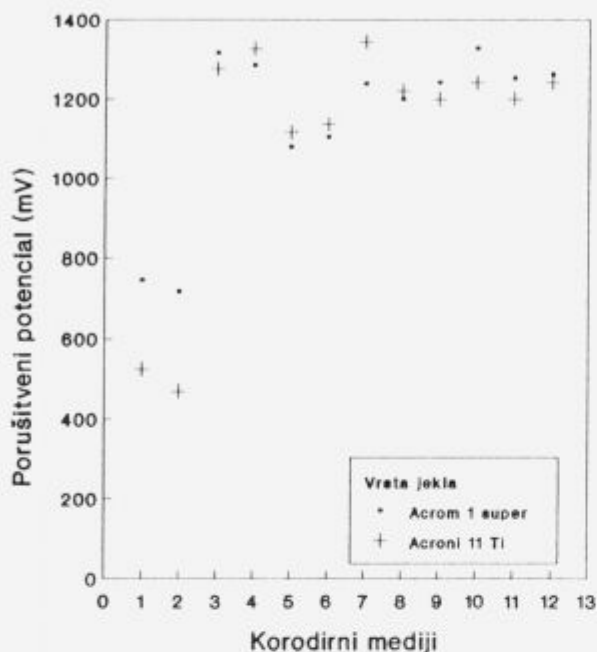
Figure 6. In several organic media and wines, both steels are in passive state; in all cases passive range is relatively wide.

Opomba: Oznaka VINO 1 ima rdeči stopan mošt, ki ima povečan delež prostega SO₂ (648 mg/l) in skupnega SO₂ (1482 mg/l), VINO 2 je Graševina (belo kislo vino) VINO 3 je Semillon (belo vino), VINO 4 je Kavardarka (rdeče vino z ostankom sladkorja), VINO 5 Kratošija (rdeče trpko vino) in VINO 6 (beli grozdni sladkor).

nioba. Kljub temu pa raziskave kažejo, da je ACROM 1 super uporaben v številnih medijih živilske industrije in procesne tehnike. Novejše tovrstno jeklo pa izdeluje Železarna Jesenice že s korigirano količino kroma (17–18%) in povišanim deležem nioba.

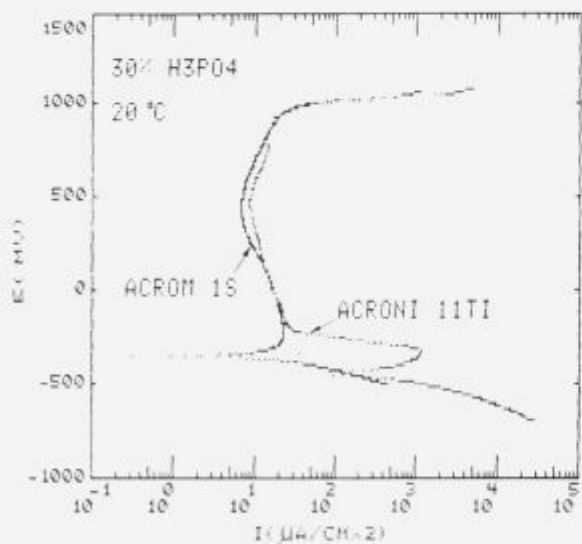
V nadaljevanju je bila določena še korozijska odpornost obeh jekel v medijih iz papirne industrije (NaOCl medij in

oba iz Papirnice Vevče). Iz rezultatov na sliki 3 in 4 je jasno možno zaključiti, da NaOCl medij deluje zelo razdiralno na ACROM 1 super jeklo, ki se ne uspe pasivirati. Kljub temu pa je korozijska hitrost razmeroma majhna (0.018 mm/leto), kar je lahko nesprejemljivo le za precizne izdelke, kjer se postavlja zahteva po brezhibni površini. Bolje kot superferitno jeklo se obnaša ACRONI 11 Ti. V mediju iz papirnice Vevče pa se obe jekli izvrstno obneseta. Prisotno je široko



Slika 5. V korodirnih medijih organskega izvora imata obe jekli visok porušitveni potencial.

Figure 5. In organic corrosion environments both steels exhibit high pitting potential.

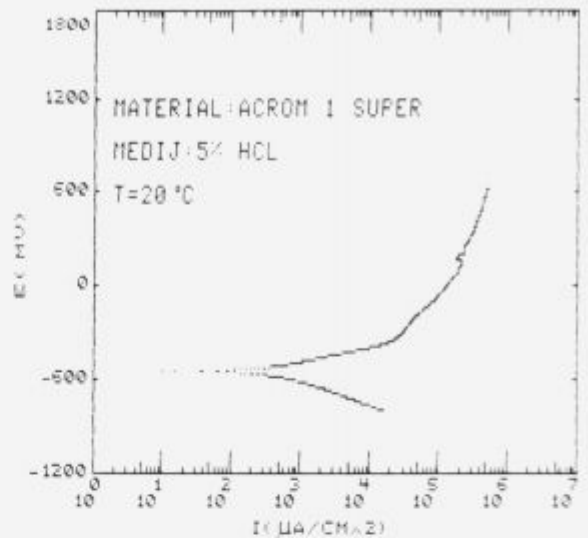


Slika 7. Anodna polarizacija nerjavnega jekla Acrom 1 super in Acroni 11 Ti v 30% H₃PO₄.

Figure 7. Anodic polarization curve for the Acrom 1 super and Acroni 11 Ti stainless steel in 30% H₃PO₄.

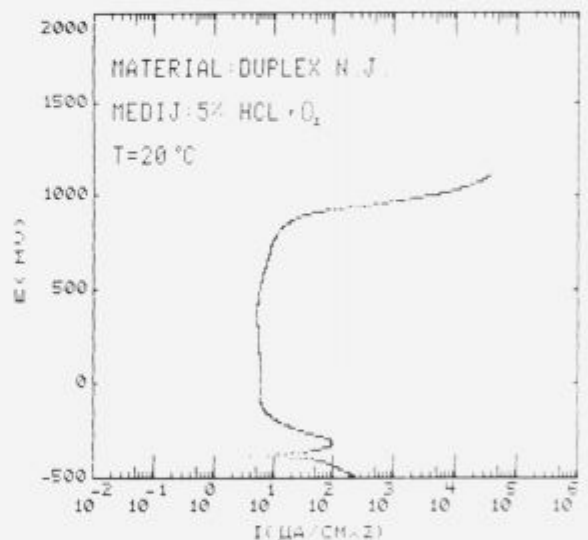
področje pasivacije (sl. 15 in 16).

V lužnatih medijih (5% NaOH) sta obe jekli dobro obstojni, kajti velika koncentracija OH⁻ ionov ustrezno pasivira oba materiala.



Slika 8. Acrom 1 super se v kloridnih medijih redukcijskega tipa raztoplja.

Figure 8. In chloride reducing agents Acrom 1 super undergo dissolution.

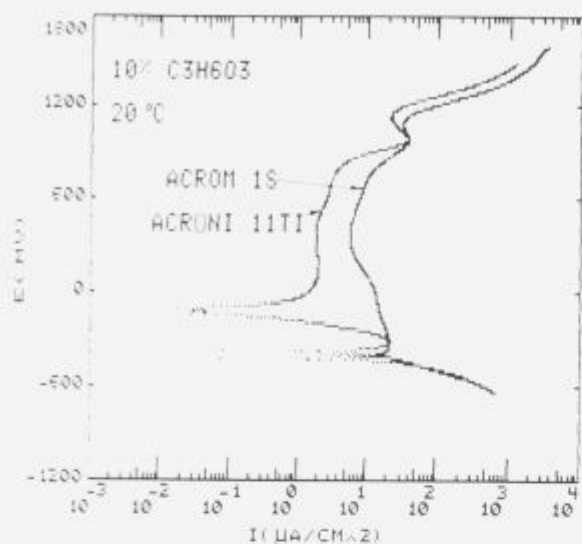


Slika 9. Dupleksno nerjavno jeklo je izvrstno obstojno v medijih redukcijskega tipa.

Figure 9. Duplex stainless steel exhibit excellent resistivity in reducing type of agents.

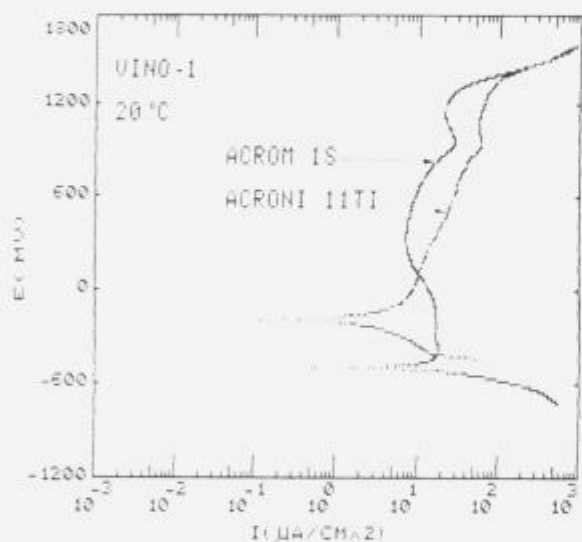
3 Zaključki

S stališča splošne korozijske odpornosti je preiskovano ACROM 1 super jeklo obstojno v določenih ozračenih in neozračenih anorganskih kislinah in še predvsem v kislinah organskega izvora, v katerih lahko uspešno nadomesti bistveno dražje avstenitno ACRONI 11 Ti nerjavno jeklo. Zaradi razmeroma majhne količine kroma pa se v nekaterih anorganskih kislinah pojavi jamičasta korozija, ki je predvsem izrazita v kislinah redukcijskega tipa, kot je npr. HCl. Vendar pa se v takšnih medijih slabo obnašajo tudi



Slika 10. V mlečni kislini sta obe jekli dobro korozijsko odporni.

Figure 10. In the lactic acid both steels have excellent corrosion resistance.



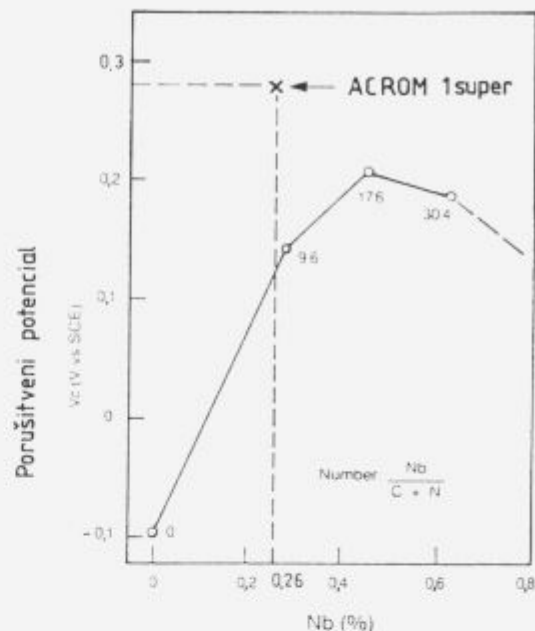
Slika 11. V vinu s povečanim deležem SO₂ sta obe jekli dobro korozijsko odporni.

Figure 11. In wine with higher content of SO₂ both steels have good resistivity.

avstenitna nerjavna jekla. S poskusi smo dokazali, da je v redukcijskih medijih z agresivnimi kloridi obstojno le dupleksno nerjavno jeklo.

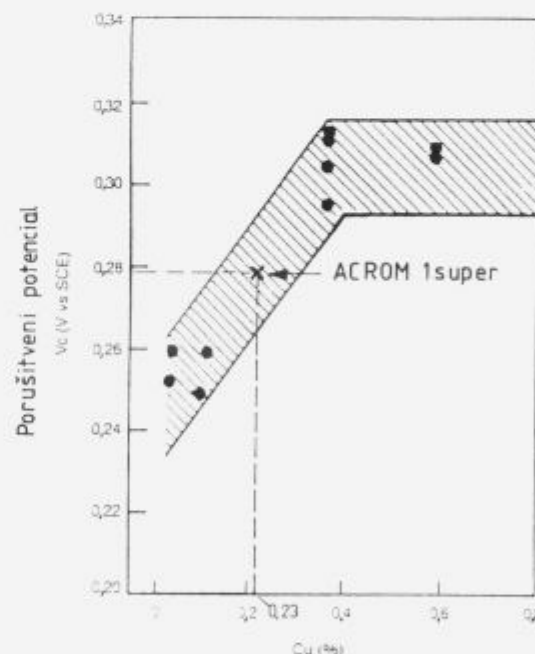
Raziskave kažejo, da je ACROM 1 super obstojno v različnih vinih kislega in nevtralnega izvora in tudi s povečanim deležem žvepla. To odpira možnost uporabe tega jekla v vinarski industriji, kjer se je do sedaj uporabljalo le dražje avstenitno stabilizirano nerjavno jeklo.

ACROM 1 super jeklo je uporabno tudi v številnih drugih, blažjih medijih v procesni tehniki in predvsem v gospodinjstvu ter živilski industriji.



Slika 12. Vpliv deleža Nb na porušitveni potencial maloogljičnega jekla s 17% Cr in 0.5% Cu v 0.01M vodni raztopini NaCl pri 60°C.

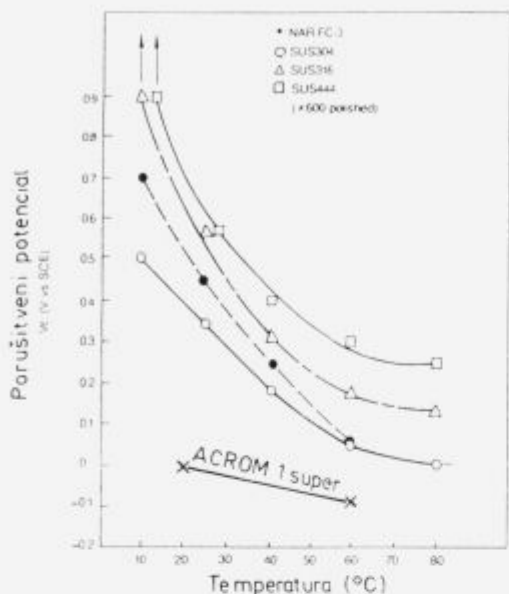
Figure 12. Effect of Nb on the pitting potential of low carbon 17% Cr - 0.5% Cu in 0.01 M NaCl aq. solution at 60°C.



Slika 13. Vpliv deleža bakra na porušitveni potencial maloogljičnega jekla z 19% Cr, 0.5% Mo in 0.5% Nb v 0.01 M NaCl pri 60°C.

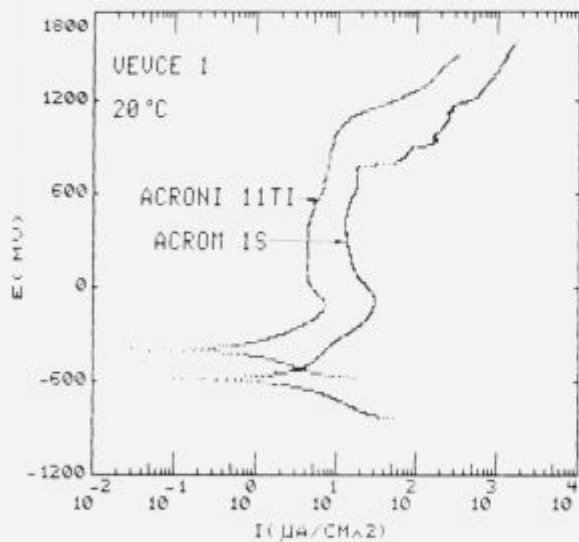
Figure 13. Effect of Cu content on the pitting potential of low carbon 19% Cr - 0.5% Mo - 0.5% Nb steel in 0.01 M NaCl aq. solution at 60°C.

V primerjavi z japonskim tovrstnim jeklom NAR-FC-3 pa se obnaša slabše. Boljše lastnosti japonskega jekla so povezane z večjim deležem kroma (okoli 20%), dodatkom 0.8% molibdena, 0.5% bakra in 0.5% nioba.



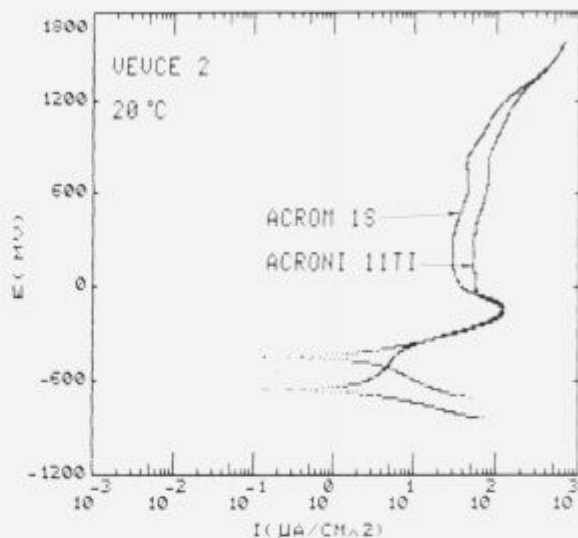
Slika 14. Korozijska odpornost Acrom 1 super jekla v primerjavi z NAR-FC-3 in avstenitnima nerjavnima jekloma vrste 304 ter 316.

Figure 14. Corrosion resistivity of Acrom 1 super stainless steel in comparison with NAR-FC-3 and austenitic steel grade type 304 and 316.



Slika 15. Acrom 1 super je dobro obstojen v mediju iz papirne industrije.

Figure 15. Acrom 1 super has good resistivity in medium from pulp and paper industry.



Slika 16. Isto kot na sl. 15, vendar drug medij iz papirne industrije.

Figure 16. The same as on fig. 15, but the other medium from pulp and paper industry.

- ⁵ A. Yamamoto: S.M.J. Tech. Rep., 316 (1984) st. 64
- ⁶ S. Akiyama in sodelavci: Development of an Improved Corrosion Resistant Ferritic Stainless Steel "NAR-FC-3", Nippon Stainless Steel Co. Ltd., Tokio, st. 3-17, The Charles Hattchet Award Paper—1989
- ⁷ N. Smajić: Mathematical Model for EAF-VOD Stainless Steelmaking Proceedings of 6. CENIM, Madrid, October 1985
- ⁸ N. Smajić: Modelle Thermodynamique de l'Elaboration de l'Accier inoxydable suivant le Procédé VOD, Proceedings of 25. JAS, St. Etienne, 1986
- ⁹ N. Smajić: Verifikacija matematičnega modela za računalniško vodenje EOP-VOD tehnologije izdelave nerjavnih jekel, Žel. Zbornik, 1986, 3
- ¹⁰ N. Smajić: Superferitna nerjavna jekla, Žel. Zbornik, 1988, 2
- ¹¹ L. Vehovar, D. Gregorič: Poročilo IMT št. 90-042—Korozijska odpornost nerjavnega superferitnega jekla ACROM 1 super
- ¹² N. Smajić: Production D'Acier Ferritique Inox Avec Carbone et Azote Tres Bas Par La Technologie EAF-VOD, Bulletin du Cercle de Metaux, 29ems Journees 'Etudes de Metaux, Avril 1990, Saint Etienne
- ¹³ N. Smajić: Vakuumsko razduščenje nerjavnih jekel, Žel. Zbornik, 24, (1990), št. 1

4 Literatura

- ¹ S.R. Keown: Niobium in Ferritic Stainless Steels, Niobium Technical Report, NbTR-09/86, December 1986
- ² J.J. Demo, ASTM STP619 (1977)
- ³ H.J. Dundas, A.P. Bond: Intergranular Corrosion of Stainless Alloys, ASTM STP656 (1977) st. 162
- ⁴ H. Abo: "Stainless Steel 77" Climax Molybdenum Company, London (1977)

Korozijska odpornost superzlitine Ravloy 4

Corrosion Resistivity of Superalloy Ravloy 4

L. Vehovar, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

M. Pečnik, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

Superzlitina Ravloy 4 izdelana v Železarni Ravne je nikljeva maloogljikna zlitina, ki vsebuje visok delež niklja, kroma in železa ter nizek delež molibdena. Iz kovanih palic so bili izdelani vzorci za različne korozijske raziskave v različnih korodirnih medijih, kjer smo ugotavljali splošno korozijsko odpornost, kvaliteto pasivnega filma z ugotavljanjem odpornosti proti jamičasti in interkristalni koroziji, v zaključni fazi pa še občutljivost te zlitine na napetostno pokanje in vodikovo krhkost. Raziskave so pokazale njeno visoko korozijsko odpornost predvsem v medijih redukcijskega tipa, v katerih večina nerjavnih jekel hitro korodira. Zlitina je odporna na interkristalno korozijo in vodikovo krhkost, ne pa na napetostno pokanje pri povišanih temperaturah in tlakih. Večina raziskav je bila izvedena v primerjavi z Ni-Resistom in avstenitnim nerjavnim jeklom Acroni 11 Ti, nad katerima ta zlitina kaže visoko superiornost.

Superalloy Ravloy 4 made by Steelwork Ravne is low carbon nickel-base alloy, which contains high amount of nickel, chromium and iron and low concentration of molybdenum. The samples for different corrosion investigations in various corrosion environments were performed by forged bars. We were establishing general corrosion resistivity, the quality of passive film with determining the resistivity to pitting and intergranular corrosion and finally the susceptibility of this alloy to stress cracking and hydrogen embrittlement. Investigations has shown high general corrosion resistivity, particularly in reducing type of agents, where the majority of stainless steels shows high corrosion rate. Ravloy 4 is resistant to intergranular corrosion and hydrogen embrittlement but not to stress corrosion cracking in chloride solutions at elevated temperatures and pressures. The majority of investigations has been performed in comparison with Ni-Resist and Acroni 11Ti austenitic stainless steel, where Ravloy 4 exhibit its superiority.

1 Karakteristike preskušanih materialov

Ravloy 4 je razmeroma mehka in žilava Ni-zlitina, ki ima po kovanju in toplotni obdelavi (temperaturi avstenitizacije 1090°C in gašenju na zraku), naslednje mehanske lastnosti: $R_{p0.2} = 260 \text{ N/mm}^2$, $R_m = 670\text{--}680 \text{ N/mm}^2$, razteznost 46,5–47,5% in kontrakcija 69–70%.

Zlitina ima avstenitno mikrostrukturo, v matrici pa so izločeni večji nizi titanovega karbonitrida, manjši sekundarno izločeni karbidi pa so izločeni bodisi po mejah zrn, bodisi v njihovi notranjosti.

Kemična sestava Ravloy 4 je skupaj s preostalima primerjalnima materialoma prikazana v tabeli 1.

2 Korozijske raziskave

2.1 Splošna korozijska odpornost

Ta odpornost je bila določena v medijih, ki jih v različnih koncentracijah srečamo v procesni tehniki. Potenciodinamične elektrokemične raziskave so temeljile na določanju anodnih polarizacijskih krivulj, ki omogočajo ugotavljanje porušitvenega (pitting) potenciala, področje pasivacije, kritične gostote toka in gostote toka pasivacije¹. V primerih, ko se material ni pasiviral, smo s pomočjo Tafelovega zapisa določili hitrost korozije. Povsem jasno je, da je material tem bolj korozijsko odporen, če je:

- širše področje pasivacije
- manjša kritična gostota toka (i_{knt})
- manjša gostota toka pasivacije (i_{pas})
- višji porušitveni potencial (E_p)

Rezultati elektrokemičnih raziskav so prikazani v tabeli 2.

2.2 Komentar k tabeli 2

Ravloy 4 je izvrstno odporen v aeriranih ali neaeriranih vodnih raztopinah kislin H_2SO_4 , H_3PO_4 , pri nizkih koncentracijah kislin redukcijskega tipa in nizkih koncentracijah raztopin s kloridi. Za to zlitino je značilno razmeroma široko področje pasivacije, visok porušitveni potencial in nizke vrednosti za kritično gostoto pasivacije oz. gostoto toka pasivacije. Pri večjih koncentracijah HCl pa kloridi onemogočajo pasivacijo, vendar so hitrosti korozije razmeroma majhne (od 0,26 do 0,31 mm/leto). Primerjalna materiala Ni-Resist in Acroni 11 Ti sta neprimerno slabša, uporaba dupleksnega nerjavnega jekla pa bi lahko bila uspešna v prisotnosti kloridov.

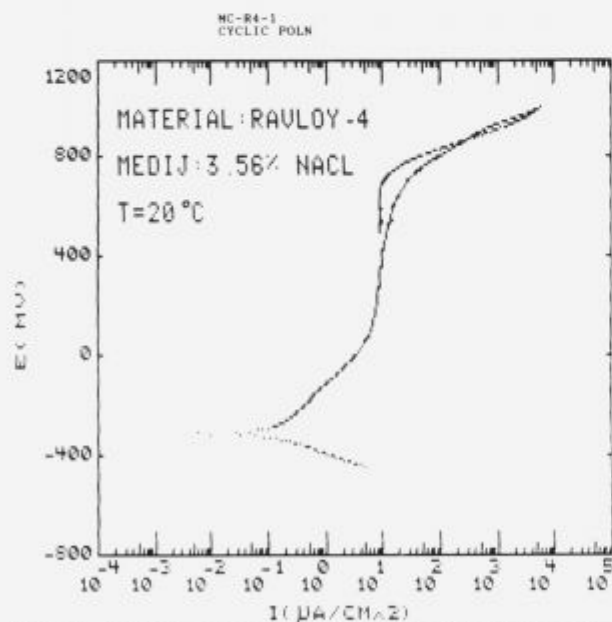
Tabela 1. Kemična sestava Ravloy 4, Acroni 11 Ti in Ni-Resist.

Ravloy 4—delež elementov v %:										
C	Si	Mn	Mo	Cr	Fe	Ni	Ti	Al	Cu	S
0.04	0.48	1.01	3.33	22.8	26.9	41.75	0.85	0.17	2.26	0.004
Acroni 11 Ti—delež elementov v %:										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	Cu	
0.05	0.54	1.70	0.03	0.002	17.8	9.82	0.39	0.009	0.16	
Ni-Resist—delež elementov v %:										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mg	Cu		
2.48	1.48	0.67	0.025	0.004	2.54	33.75	0.085	0.41		

2.3 Raziskave odpornosti Ravloy 4 zlitine proti jamičasti in interkristalni koroziji

Odpornost proti jamičasti koroziji smo določili s standardno elektrokemično metodo "ciklične potenciodinamične polarizacije", ki jo opisuje ASTM G61-78 in sicer v 3.5% NaCl pri 20°C, s povratno polarizacijo iz transpasivnega področja pri 5000 μ A. Rezultati so prikazani v tabeli 3 oz. za Ravloy 4 na sliki 1.

S stališča oblike zanke, E_{zaklj} in E_p^{-1} , je Ravloy 4 najbolj odporen proti nastajanju jamičaste korozije. E_{zaklj} je visoko nad E_{kor} , kar pomeni, da so se poškodbe filma v transpasivnem področju pri polarizaciji v obratno smer takoj repasivirale. Tak material bi bil uporaben v praksi, kjer je prisotna kombinacija degradacije materiala t.j. erozije in korozije (erozivna korozija). Pri teh pogojih testiranja Ni-Resist in Acroni 11 Ti nista odporna proti jamičasti koroziji. Ni-Resist kaže celo stalno tendenco raztapljanja.



Slika 1. Ciklična potenciodinamična polarizacijska krivulja zlitine Ravloy 4.

Figure 1. Cyclic potentiodynamic polarization curve for the Ravloy 4.

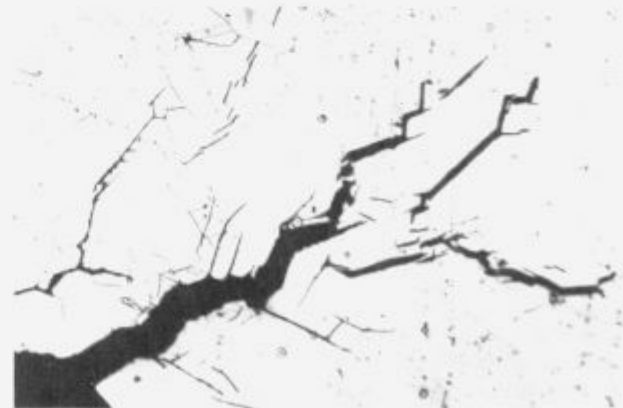
2.4 Odpornost Ravloy 4 zlitine proti interkristalni koroziji

"Anodna reaktivacijska polarizacija" omogoča ugotavljanje interkristalne korozije zaradi izločanja Cr-karbidov, Cr-nitridov, drugih izcejev ali celo atomov in blokiranih dislokacij na kristalnih mejah. Z merjenjem količine elektrine (Q), nastale v času potenciodinamične polarizacije v aktivno—korozijsko področje, lahko zaznamo interkristalno korozijo¹. Rezultati raziskav so prikazani v tabeli 4.

Kljub izločenim Cr karbidom pri Ravloy 4, je očitno v matrici še dovolj kroma, ki omogoča pasivacijo neposredne bližine kristalnih mej.

2.5 Napetostno korozijsko pokanje zlitine Ravloy 4

Ker se superzlitina pogosto uporablja v zelo neugodnih okoljih v procesni tehniki (agresivni mediji, povišane temperature in tlaki), smo preizkušance v obliki črke U (ASTM G 30-72) izpostavili v avtoklavu s 25% raztopino NaCl, pri 250°C in tlaku 40 barov. Čas preskušanja je bil 10 dni. Že po 5 dneh izpostavitve so nastale prve razpoke transkristalne narave (sl. 2), ki so se naglo širile v notranjost. Očitno je, da je napredovanje številnih razvejanih razpok omogočeno po mehanizmu "Zdrs-korozijsko odtapljanje", kar je značilno za avstenitno mikrostrukturo². Ker je napetostno pokanje odvisno od velikosti obremenitve materiala, bi bilo smotno definirati kritično napetost (na vzorcih v obliki nateznih epruvet), pod katero se napetostna korozija ne more razvijati.



Slika 2. Napetostno korozijsko pokanje Ravloy 4, pov. 50x.

Figure 2. Stress corrosion cracking of Ravloy 4, magn. 50x.

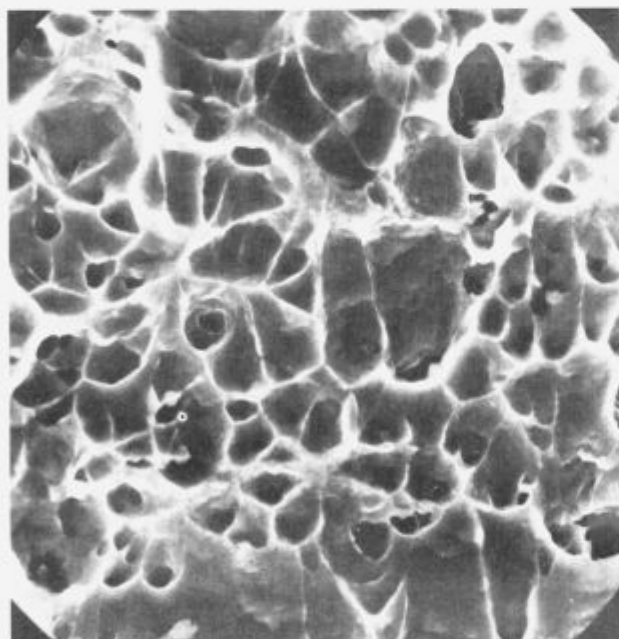
Tabela 2. Dominantni elektrokemični parametri preiskovanih materialov v različnih medijih pri 20°C.

Material	Medij	Območje pasivacije (mV)	i_{krit} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_{pas} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_p (mV)	Korozijska hitrost (mm/leto)
Ravloy 4	10% H ₂ SO ₄	-252 do 873	40	7	873	-
Ni-Resist	10% H ₂ SO ₄	158 do 974	80000	700	974	-
Acroni 11 Ti	10% H ₂ SO ₄	-447 do 913	7000	17	913	-
Ravloy 4	10% H ₂ SO ₄ + O ₂	-133 do 870	6	2	870	-
Ni-Resist	10% H ₂ SO ₄ + O ₂	158 do 965	90000	1000	965	-
Acroni 11 Ti	10% H ₂ SO ₄ + O ₂	-446 do 907	7900	14	907	-
Ravloy 4	30% H ₂ SO ₄	-157 do 895	29	6	895	-
Ni-Resist	30% H ₂ SO ₄	32 do 1053	90000	2000	1053	-
Acroni 11 Ti	30% H ₂ SO ₄	-285 do 963	8600	30	963	-
Ravloy 4	30% H ₂ SO ₄ + O ₂	-140 do 898	8	4	898	-
Ni-Resist	30% H ₂ SO ₄ + O ₂	88 do 1131	70000	1400	1131	-
Acroni 11 Ti	30% H ₂ SO ₄ + O ₂	-325 do 980	6900	31	980	-
Ravloy 4	80% H ₂ SO ₄	-70 do 948	530	13	948	-
Ni-Resist	80% H ₂ SO ₄	70 do 974	40000	2000	974	-
Acroni 11 Ti	80% H ₂ SO ₄	-325 do 1026	15000	?	1026	-
Ravloy 4	10% H ₃ PO ₄	-72 do 878	3	3	878	-
Ni-Resist	10% H ₃ PO ₄	193 do 950	25000	250	950	-
Acroni 11 Ti	10% H ₃ PO ₄	-338 do 972	800	15	927	-
Ravloy 4	30% H ₃ PO ₄	-122 do 860	8	5	860	-
Ni-Resist	30% H ₃ PO ₄	105 do 983	28000	550	983	-
Acroni 11 Ti	30% H ₃ PO ₄	-323 do 946	1300	23	946	-
Ravloy 4	70% H ₃ PO ₄	-88 do 895	8	4	895	-
Ni-Resist	70% H ₃ PO ₄	53 do 938	20000	820	938	-
Acroni 11 Ti	70% H ₃ PO ₄	-482 do 982	120	8	982	-
Ravloy 4	5% HCl	-192 do 928	280	25	928	-
Ni-Resist	5% HCl	ni pasivacije	-	-	-	0.51
Acroni 11 Ti	5% HCl	ni pasivacije	-	-	-	7.52
Dupleksno n.j.	5% HCl	-273 do 870	250	10	870	-
Ravloy 4	5% HCl + O ₂	-175 do 947	14	7	947	-
Ni-Resist	5% HCl + O ₂	ni pasivacije	-	-	-	0.8
Acroni 11 Ti	5% HCl + O ₂	ni pasivacije	-	-	-	5.33
Ravloy 4	25% HCl	ni pasivacije	-	-	-	0.26
Ni-Resist	25% HCl	ni pasivacije	-	-	-	4.06
Acroni 11 Ti	25% HCl	63 do 947	390000	3900	947	-
Ravloy 4	25% HCl + O ₂	ni pasivacije	-	-	-	0.31
Ni-Resist	25% HCl + O ₂	ni pasivacije	-	-	-	4.81
Acroni 11 Ti	25% HCl + O ₂	ni pasivacije	-	-	-	16.71
Ravloy 4	5% NaCl	-215 do 79	2.9	2.9	79	-
Ni-Resist	5% NaCl	ni pasivacije	-	-	-	0.03
Acroni 11 Ti	5% NaCl	-255 do -16	2.4	1.4	-16	-
Ravloy 4	5% NaCl 50°C	-126 do 226	1.8	1.8	226	-
Ni-Resist	5% NaCl 50°C	ni pasivacije	-	-	-	0.75
Acroni 11 Ti	5% NaCl 50°C	-178 do -35	5	?	-35	-
Ravloy 4	25% NaCl	-168 do -21	1.8	1	-21	-
Ni-Resist	25% NaCl	ni pasivacije	-	-	-	0.03
Acroni 11 Ti	25% NaCl	ni pasivacije	-	-	-	0.01
Ravloy 4	50% NaOH	-358 do 351	3.4	3.4	351	-
Ni-Resist	50% NaOH	246 do 365	10	10	365	-
Acroni 11 Ti	50% NaOH	-505 do 473	10	10	473	-
Ravloy 4	H ₂ O +200 ppm Cl ⁻ + 30 ppm NaOCl, pH=9	-70 do 930	1.8	1.8	930	-
Ni-Resist	H ₂ O + 200 ppm Cl ⁻ + 30 ppm NaOCl, pH=9	ni pasivacije	-	-	-	0.04
Acroni 11 Ti	H ₂ O + 200 ppm Cl ⁻ + 30 ppm NaOCl, pH=9	-300 do -116	2.4	2.4	-116	-

Tabela 3. Odpornost proti jamičasti koroziji s ciklično polarizacijo.

Material	Porušitveni potencial E_p (mV)	Povratni potencial E_{zaklj} (mV)	Korozijski potencial E_{kor} (mV)
Ravloy 4	674	863	-316
Ni-Resist	-	-	-534
Acroni 11 Ti	112	-365 pod E_{kor}	-310

Izdelane so bile tudi številne raziskave odpornosti Ravloy 4 proti vodikovi krhkosti, ki je pogosta spremljevalka napetostnega pokanja različnih materialov. Omenimo, da je Ravloy 4 še vedno žilav po 10 urni katodni polarizaciji (sodimo, da smo v tem času dosegli stacionarno stanje transporta atomskega vodika skozi vzorce in polno zasedbo pasti) v 1 N H_2SO_4 z dodatkom 10 mg As_2O_3/l raztopine. Žilavost je bila posredno določena z merjenjem kontrakcije katodno polariziranih vzorcev po trganju v trgalnem stroju. Po 10 urnem vodičenju pade kontrakcija od začetne 56% na vrednost 49% (po 2 urah je kontrakcija od 49–53%). Vendar pa vzorci med vodičenjem niso bili napetostno obremenjeni. Ker je vodikova krhkost v določenih kovinskih sistemih odvisna od napetosti v materialu, bi bilo potrebno za Ravloy 4 takšno odvisnost še dokazati. Izgled topologije prelomne površine je po 10 urnem vodičenju prikazan na sliki 3.

**Slika 3.** SEM posnetek prelomne površine zlitine Ravloy 4 po 10 urnem katodnem vodičenju, pov. 3000 \times .**Figure 3.** SEM micrograph of fracture surface for the Ravloy 4 after 10 hours cathodic polarization, magn. 3000 \times .

3 Zaključki

- Ravloy 4 kaže visoko splošno korozijsko odpornost v različnih medijih. Elektrokemične raziskave odkrivajo široko področje pasivacije in razmeroma visok

Tabela 4. Določanje interkristalne korozije z anodno rekativacijsko polarizacijo.

Material	Q (Cb/cm 2)	Opombe
Ravloy 4	0.0002	Interkristalna korozija ni prisotna
Ni-Resist	45.929	Zelo močna korozija neposredne bližine kristalnih mej
Acroni 11 Ti	0.622	Rahla korozija neposredne bližine kristalnih mej

porušitveni potencial v anorganskih kislinah (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl), kloridnih raztopinah in medijih iz papirne industrije. Njegova največja odlika je dobra korozijska odpornost v kislih blažjih medijih redukcijskega karakterja, v katerih primerjana Ni-Resist ali avstenitno Acroni 11Ti nerjavno jeklo nista odporna. Pri večjih koncentracijah (25% HCl) pa se pojavi korozija, vendar je hitrost te razmeroma majhna (0.26 mm/leto). Na tej osnovi lahko sklepamo, da je Ravloy 4 korozijsko odporen še v mnogih drugih korodirnih medijih iz procesne tehnike.

- Ravloy 4 je dobro odporen v lužinah (npr. 50% NaOH), saj OH^- ioni omogočajo njegovo hitro pasivacijo.
- Ravloy 4 je izredno dobro odporen proti nastajanju jamičaste korozije. Rezultati ciklične potenciodinamične polarizacije kažejo njegovo visoko superiornost glede na oba primerjalna materiala. Pri Ravloy 4 tudi ni prisotna interkristalna korozija.
- Ravloy 4 ni odporen na napetostno korozijsko pokanje v zelo agresivni, močno koncentrirani kloridni raztopini, pri povišanih temperaturah (250 $^{\circ}C$) in tlakih (40 barov).
- Ravloy 4 kaže visoko odpornost do vodikove krhkosti, če material ni napetostno obremenjen. Ob prisotnosti obremenitve pa bi bilo potrebno takšno odpornost še dokazati.

4 Literatura

- 1 Vehovar Leopold: Korozija kovin in korozijsko preskušanje, Samozaložba 1991, str. 48 do 50 in 322–328
- 2 R.M. Latanison: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement; Differences and Similarities, Chicago Symposium-Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials, 1977, str. 61–64

Prepustnost mikrolegiranih jekel za vodik

Hydrogen Permeation Transients for Microalloyed Steels

L. Vehovar, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

T. Pavlin, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20*

Prepustnost za vodik različnih mikrolegiranih vrst jekel, običajnega konstrukcijskega jekla in armco železa, je bila merjena pri sobni temperaturi. Merjenje prepustnosti predstavlja občutljivo elektrokemično tehniko, ki omogoča takojšnje beleženje pronicanja atomskega vodika skozi material. Rezultati, dobljeni pri teh pogojih z uporabo dvojne korozijske celice in dveh elektronskih potenciostatov, odgovarjajo zahtevam teorije difuzijskih procesov za vodik in prav tako teoriji pasti vodikove krhkosti. Difuzijske konstante so bile izračunane z metodo časovnega zaostanka (t_{lag}). Devanathen je razložil, da je t_{lag} možno enostavno dobiti z ugotavljanjem časa, pri katerem znaša stopnja prepustnosti 0.63 krat vrednost stacionarnega stanja. Rezultati testov so pokazali, da ima drobnozrnato mikrolegirano jeklo NIOMOL 490K s feritno-bainitno mikrostrukuro, veliko difuzijsko konstanto, toda zmerno količino pasti, ki so odgovorne za pojav vodikovega pokanja.

Hydrogen permeations transients for different microalloyed steel grades, ordinary structural steel and Armco iron, were measured at room temperature. Permeability measurements represent a sensitive electrochemical technique, which permits the recording of the instantaneous rate of permeation of atomic hydrogen through material. Results were obtained under conditions required by theory for the diffusion of hydrogen with the use of double corrosion cell and electronic potentiostats, and quite so according with trap theory of hydrogen embrittlement. The diffusion constants were calculated by the time lag method (t_{lag}). Devanathen has shown that the t_{lag} may be simply obtained by spotting the time at which the rate of permeation is 0.63 times the steady-state value. Test results has shown that microalloyed grade NIOMOL 490K with fine grain ferrite-bainite microstructure has high diffusion constant, but moderate amount of traps, liable to occur hydrogen cracking.

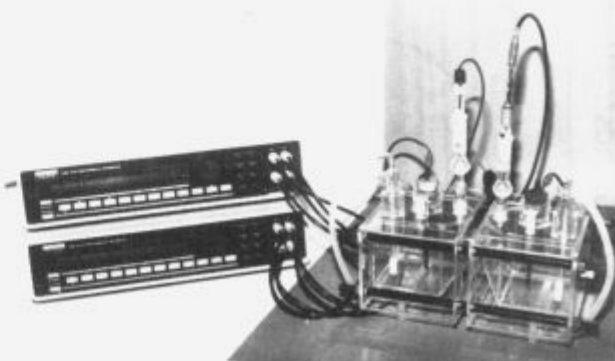
1 Uvod

Vodikova krhkost je posledica delovanja t.i. notranjega—absorbiranega atomskega vodika, ki je v kristalni mreži intersticijsko raztopljen. Kako bo deloval v kovini, je odvisno od različnih mehanizmov, ki se lahko sprožijo, če se na določenih mestih ujame kritična količina vodika. Takšna mesta so t.i. pasti (to so dislokacije, različni nekovinski vključki in nečistoče, določene mikrostrukturne sestavine, substitucijsko raztopljeni kovinski atomi itd.), ki so sposobne ujeti atomski vodik. Za takšno ujetje pa so potrebne pasti z majhno energijo aktivacije in veliko energijo interakcije med njimi in absorbiranim vodikom¹. Čim večje je število pasti, večja je možnost za pojav vodikove krhkosti v določeni mikrostrukтури. Število in karakter pasti torej določata bodisi prepustnost (permeabilnost) kovin za atomski vodik, bodisi odpornost teh kovin na delovanje vodika po njegovem vstopu v kristalno mrežo. Krivulja transporta vodika tako dovolj uspešno ponazarja količino in karakter pasti, ter prepustnost različnih mikrostruktur za atomski vodik.

Na takšnih zakonitostih temelji metoda prepustnosti za vodik, katero sta utemeljila Devanathan in Stachurski². S to metodo je možno določiti hitrost permeacije do 3×10^{-14} g atom/s oziroma 3×10^{-9} ml H₂/s.

2 Eksperimentalni del

Izvedena je bila specialna dvojna korozijska celica, ki z ostalim sklopom aparatur (slika 1) omogoča merjenje prepustnosti kovin za vodik.

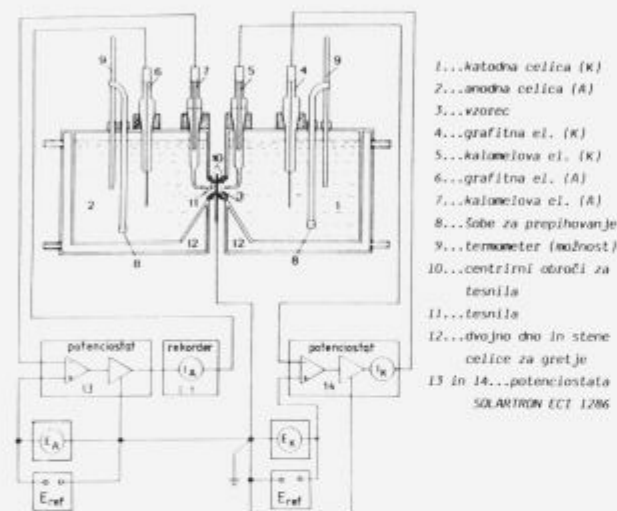


Slika 1. Dvojna celica s potenciostatoma.

Figure 1. Double cell with potentiostats.

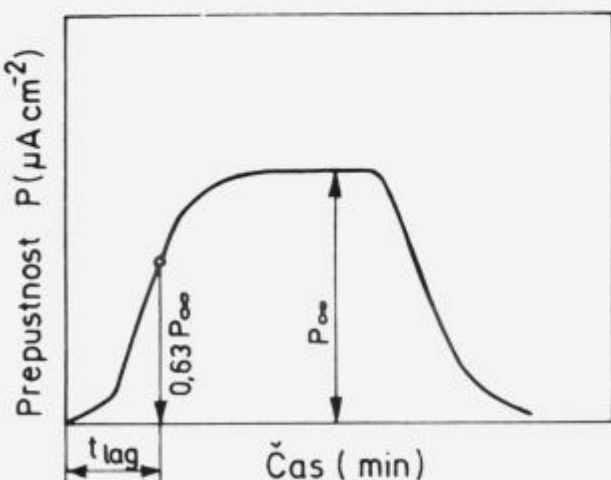
Način merjenja je shematsko prikazan na sliki 2. Desni del celice je katodni predel, v katerem nastaja H⁺ ion oziroma po reakciji tega z elektroni na membrani H_{ad}, ki

migrira v njeno notranjost, in je na anodni strani zaščiten z galvansko nanešenim paladijem debeline okoli 7 μm . Atomski vodik, ki se ne ujame na pasti v membrani (membrana je preiskovani material), difundira do anodno polariziranega predela membrane (levi del celice), kjer se na površini paladija oksidira v vodikov proton. Nastajanje protona vodika povzroča neko gostoto anodnega toka, ki dejansko predstavlja prepustnost, izraženo v $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Stacionarni tok vodikovega protona skozi membrano pa predstavlja P_{∞} , ki ga dosežemo po zasedbi vseh pasti v membrani. Tipičen zapis transporta atomskega vodika skozi kovinsko membrano je prikazan na sliki 3. Iz takega diagrama sta Devanathan in Stachurski določila difuzijsko konstanto (D) in sicer z metodo časovnega zaostanka (t_{lag}), ki je enostavna, vendar še vedno dovolj natančna.



Slika 2. Shema celice s potenciostatom.

Figure 2. Schematic diagram of the cell with potentiostats.



Slika 3. Tipičen zapis transporta vodika skozi kovinsko membrano.

Figure 3. Typical permeation transient of hydrogen through metallic membrane.

Z integriranjem prikazane krivulje lahko določimo količino difundiranega vodika za vsako časovno obdobje

katodne polarizacije. Če torej ekstrapoliramo zapis količine vodika s časom, dobimo časovni zaostanek t_{lag} , ki je povezan z difuzijsko konstanto in membrano debeline L preko naslednje enačbe:

$$t_{lag} = \frac{L^2}{6D}$$

Devanathan je potrdil, da se metoda časovnega zaostanka najlažje uporablja tako, da se določi čas, v katerem je prepustnost dosegla vrednost, ki znaša 0.6299-krat vrednost za stacionarno stanje pretoka vodika skozi membrano. Iz tega sledi:

$$t_{lag} = 0.63P_{\infty} = \frac{L^2}{6D}$$

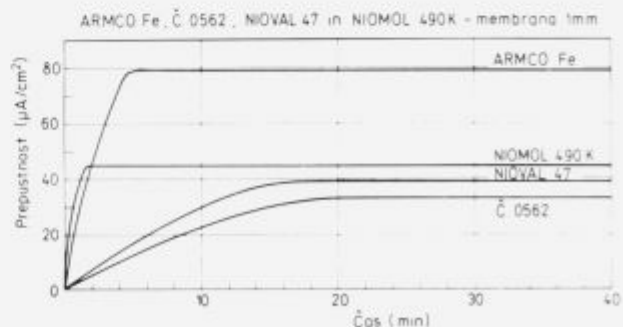
Čim daljši je čas potreben za prehod vodika skozi membrano, tem manjša je difuzijska konstanta in bolj položna je krivulja transporta vodika. Takšno stanje pa je posledica vezave določenega deleža vodika na pasti.

3 Rezultati raziskav in diskusija

Prepustnost za vodik je bila določena na treh vrstah jekel in sicer v primerjavi z ARMCO železom, na katerem so številni raziskovalci že določali difuzijsko konstanto. Membrane debeline 1 mm smo izdelali iz dveh mikrolegiranih jekel, NIOMOL-a 490K s feritno-bainitno in NIOVAL-a 47 s feritno-perlitno mikrostrukturo. Č.0562 konstrukcijsko jeklo je imelo razmeroma grobozrnato feritno-perlitno mikrostrukturo. V mikrostrukturi so bili v vseh primerih prisotni oksidni vključki, pri NIOVAL-u 47 in Č.0562 jeklu pa še sulfidni in pa trakasta mikrostruktura s številnimi martenzitnimi gnezdi.

Kemična sestava jekel je prikazana v tabeli 1.

Z dušikom odzračen preskusni medij je predstavljal 1M H_2SO_4 s temperaturo 20°C, potencial katodne polarizacije je znašal -640 mV, anodne 100 mV, jakost katodnega toka pa je bila za vse štiri materiale do 6.5 mA. Rezultati meritev so prikazani v tabeli 2 oz. na diagramih slike 4. Difuzijska konstanta je bila izračunana iz enačbe $t_{lag} = L^2/6D$, časovni zaostanek pa je bil določen iz grafičnega zapisa permeacije.



Slika 4. Krivulje transporta vodika skozi membrane iz različnih materialov.

Figure 4. Permeation transient curves of hydrogen through membranes made by various materials.

Tabela 1. Kemična sestava preiskovanih jekel.

Jeklo	Kemična sestava (v 0.01 ut. %)												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Sn	Nb	Al
NIOMOL 490K	8	34	36	1.1	0.4	54	17	35	27	<1	1.7	3	4
NIOVAL 47	17	41	148	1.2	0.2	12	9	21	2	7	0.7	4.5	6.1
Č.0562	16	37	121	1	0.5	15	11	17	4	<1	2.6	0.3	3.7

Tabela 2. Opomba: α predstavlja naklonski koeficient začetnega dela krivulje do t_{lag} .

Material	P_{∞} (μAcm^{-2})	$0.63P_{\infty}$ (μAcm^{-2})	t_{lag} (min)	D ($\times 10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	α ($\mu\text{Acm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
ARMCO ŽELEZO	79	49.8	1'50"	15.1	0.435
NIOMOL 490K	45.1	28.4	25"	66.6	1.13
NIOVAL 47	39	24.6	7'50"	3.55	0.052
Č.0562	33.6	21.1	8'	3.47	0.044

Iz rezultatov v tabeli 2 in diagramov lahko zaključimo:

- Difuzijska konstanta, ki smo jo določili za ARMCO Fe je v mejah vrednosti, ki so jih ugotovili tuji raziskovalci³. To potrjuje veljavnost naših meritev.
- Vrednost difuzijske konstante za mikrolegirano NIOMOL 490K jeklo je razmeroma visoka, kar kaže na veliko prepustnost feritno-bainitne mikrostrukture za atomski vodik in majhno vsebnost pasti. Velika prepustnost (visoka vrednost za D) torej ne more predstavljati pravo oceno za odpornost jekel proti vodikovi krhkosti. Določene kovine imajo veliko prepustnost, vendar odlično odpornost proti vodikovi krhkosti, ker ni učinkovitih pasti, okoli katerih bi se vodik nabiral. Manjša prepustnost, daljši časovni zaostanek (t_{lag}) in položnejša krivulja transporta vodika (manjši naklonski koeficient α) pri mikrolegiranem jeklu NIOVAL 47 in običajnem konstrukcijskem jeklu Č.0562 pa kaže, da so v obeh jeklih učinkovite pasti, ki zadržujejo vodik v njihovi notranjosti. Pri jeklu NIOVAL 47 so te pasti oksidni in sulfidni vključki in vanadijev karbid, ki se omenja kot past z veliko energijo interakcije med njim in intersticijsko raztopljenim vodikom. Pri Č.0562 jeklu so to oksidni in sulfidni vključki ter trakasta mikrostruktura s številnimi martenzitnimi gnezdi (slednje smo zasledili tudi pri jeklu NIOVAL 47).
- Rezultati naših vzporednih raziskav vseh treh jekel v NACE raztopini (NACE standard MR-01-75) in določanje njihove odpornosti z vodikom podprtim napetostnim pokanjem⁴, potrjujejo ugotovitve z merjenjem prepustnosti kovin za vodik. Odpornost NIOVAL 47 in Č.0562 jekla proti vodikovi krhkosti je namreč v primerjavi z jeklom NIOMOL 490K izrazito manjša.

4 Zaključek

Metoda določanja prepustnosti za vodik omogoča določanje difuzijske konstante, časovnega zaostanka in naklonskega koeficienta v začetnem delu krivulje transporta vodika. Ti faktorji nudijo grobo kvalitativno oceno o številu pasti, njihovi aktivacijski energiji in energiji interakcije med njimi ter notranjim intersticijsko raztopljenim atomskim vodikom. Na tej osnovi lahko s to metodo izvajamo selekcijo različnih materialov, ki imajo večjo ali manjšo odpornost proti vodikovi krhkosti.

5 Literatura

- 1 L. Vehovar: Mehanizmi delovanja vodika v kovinah in vodikova krhkost, Železarski zbornik, leto 25, št. 1-1991
- 2 M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski: Proceedings of the Royal Soc., Ser. A, Vol. 270, No. 1340, 1962
- 3 W. Beck, J.O'M Bockris...: Proceedings of the Royal Soc., Ser. A, Vol. 290, No. 1421, 1966
- 4 L. Vehovar, S.Ažman: Raziskave korozijske odpornosti mikrolegiranega jekla NIOMOL 490K v medijih petroke-mije, Naloga IMT št. 90-034, 1990

Razvoj sodobnih zlitin aluminija

Development of Modern Aluminium Alloys

A. Smolej, Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20

Stalne zahteve konstruktorjev po lažjih in trdnejših materialih ter vse bolj prodorni nekovinski materiali so pospešili razvoj aluminijevih zlitin. Rezultat tega razvoja so novi aluminijevi materiali, ki imajo boljše mehanske, fizikalne in kemične lastnosti v primerjavi s klasičnimi aluminijevimi zlitinami. Zlitine vrste Al-Li, superplastične aluminijeve zlitine, kompoziti na osnovi aluminija in zlitine, ki se izdelujejo po postopkih metalurgije prahov, so najpomembnejši raziskovalni dosežki s tega področja v zadnjem času.

The paper describes some important, modern aluminium materials, their properties, and processes of manufacturing. Constant demands of designers for lighter and stronger materials and the ever more advanced non-metallic materials accelerated the development of aluminium alloys. The result of this development are new aluminium materials with better mechanical, physical and chemical properties compared to the standard aluminium alloys. Alloys of Al-Li type, superplastic aluminium alloys, composite materials with aluminium matrix, and alloys prepared by powder metallurgy procedures are the most essential research and development achievements in this field in the recent time.

Industrijsko pridobivanje aluminija je poznano 105 let. Letna proizvodnja primarnega aluminija v svetu je narasla od nekaj tisoč ton na začetku stoletja do današnjih 16 milijonov ton. Aluminij je za železom najbolj uporabna kovina. Številne aluminijeve zlitine se zaradi dobrih mehanskih, fizikalnih, kemičnih in tehnoloških lastnosti uporabljajo na vseh tehničnih področjih, kot so elektrotehnika in elektronika, strojogradnja, transport, gradbeništvo in embalaža. Zaradi ustaljene proizvodnje primarnega aluminija v zadnjih letih se zastavlja vprašanje: ali je uporaba aluminija po stotih letih ekstremne rasti že dosegla svoj višek? Odgovor je negativen zaradi dinamičnega razvoja na področju aluminijevih zlitin kot tudi na področju izdelovalnih in preoblikovalnih postopkov. Rezultat tega razvoja so kvalitetnejši materiali, kar omogoča zmanjšanje mase in tudi cene številnih izdelkov. Razvoj konvencionalnih aluminijevih zlitin in tehnoloških postopkov poteka trenutno "z manjšimi koraki" kot v preteklosti. Prizadevanja in raziskave za optimizacijo zlitinskih lastnosti in tehnoloških postopkov se bodo nadaljevala tudi v prihodnosti, kajti številne obstoječe zlitine v osnovi popolnoma ustrezajo širokemu tržišču.

"Klasične" aluminijeve zlitine in postopki izdelave pa imajo vendarle omejene možnosti v primerjavi z drugimi novimi materiali, ki predstavljajo konkurenco za aluminij. Ta konkurenčnost se kaže predvsem na področju zahtevnejših izdelkov. Aluminijska industrija je reagirala na ta izziv z obsežnimi raziskavami, katerih rezultat so nove zlitine in izdelovalni postopki. Novi aluminijevi materiali imajo v primerjavi s klasičnimi znatno boljše preoblikovalne, korozijske in predvsem mehanske lastnosti, ki so obstojne tudi pri višjih temperaturah. V nadaljevanju bodo kratko opisani predvsem tisti novi materiali na osnovi aluminija, za katere se predvideva, da bodo imeli pomembno vlogo v prihodnosti. To so zlitine vrste Al - Li, superplastične zlitine, mehansko izdelane zlitine, kompoziti in zlitine iz prahov, ki so izdelani po postopku hitrega strjevanja.

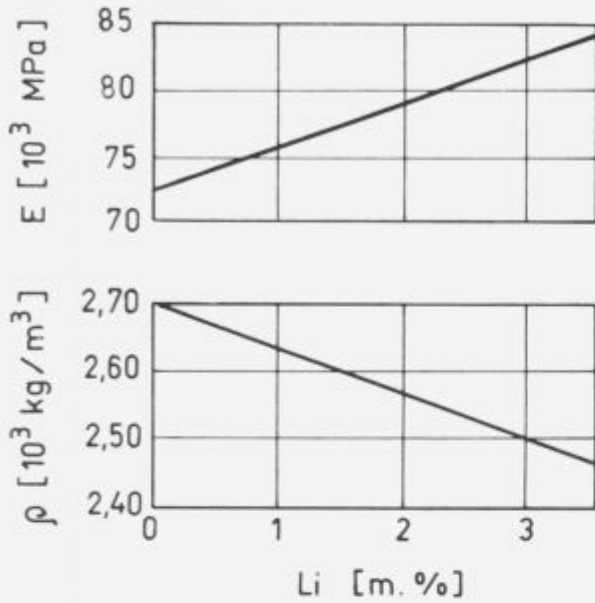
1 Zlitine aluminij-litij

Zlitine aluminij-litij so nova generacija iz skupine aluminijevih zlitin, ki se izdelujejo z ulivanjem. Te zlitine so zaradi posebnih lastnosti predvidene kot novi konstrukcijski materiali za izdelavo sestavnih delov letal. Njihov intenzivni razvoj se je začel pred dobrimi desetimi leti in je dal v relativno kratkem času nepričakovano pozitivne rezultate¹.

Litij je najlažja kovina z gostoto 540 kg/m^3 . Vsak masni odstotek litija, ki je dodan aluminiju, zmanjša gostoto zlitine za 3% ob istočasnem povečanju elastičnega modula za 6% (slika 1). Zlitine Al - Li - X se lahko toplotno utrjujejo. Med umetnim staranjem raztopno žarjenih in gašenih zlitin se iz prenasičenih zmesnih kristalov aluminija izločajo metastabilni delci Al_3Li . Prisotnost teh izločkov v aluminijevi matrici poveča trdnostne lastnosti do vrednosti, ki so enake ali celo višje od standardnih, visokotrdnostnih zlitin tipa Al - Cu - Mg in Al - Zn - Mg - Cu.

Binarne zlitine Al - Li, ki so že dolgo poznane, niso uporabne zaradi slabih plastičnih in žilavostnih lastnosti². Te pomanjkljivosti so bile izboljšane z dodatki drugih zlitinskih elementov in z ustreznimi termomehanskimi obdelavami. Najboljše lastnosti povzročijo kombinacije elementov litija, magnezija, bakra in cirkonija, tako da sistem Al - Li - Mg - Cu - Zr predstavlja osnovo vsem uporabnim zlitinam. Nekatere od teh zlitin, ki vsebujejo do 3 m.% Li, 1 do 3 m.% Cu, do 2 m.% Mg in do 0.2 m.% Zr, so standardizirane in se izdelujejo v večjih količinah. Natezna trdnost teh zlitin je do 600 MPa, elastični modul do $81 \times 10^3 \text{ MPa}$, prelomna žilavost K_{IC} do $40 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ in gostota okrog 2500 kg/m^3 ³. Superplastične lastnosti so dodatna prednost teh zlitin⁴.

Pri industrijski izdelavi zlitin je problematično le taljenje in ulivanje zaradi velike reaktivnosti litija napram kisiku, vlagi in obzidavam peči. Za taljenje in ulivanje se zato uporabljajo zaprti sistemi z zaščitno atmosfero argona. Po



Slika 1. Vpliv vsebnosti litija na elastični modul E in gostoto ρ zlitin Al - Li².

Figure 1. Influence of lithium content on the modulus of elasticity, E , and density, ρ , of Al - Li alloys².

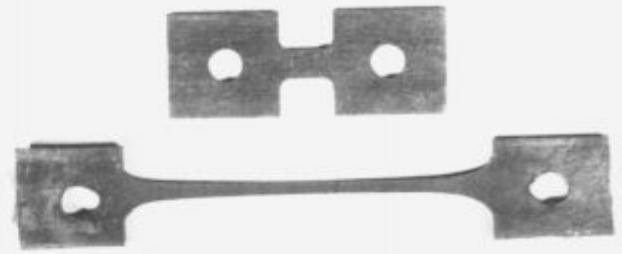
polkontinuirnem ulivnem postopku se tako izdelujejo drogovci za iztiskanje in valjarniške brame z maso do 4500 kg⁵. Predelava ulitkov z valjanjem, iztiskanjem in kovanjem je možna z običajnimi preoblikovalnimi postopki.

Ustrezno razmerje trdnost/gostota, velik elastični modul in druge lastnosti so vzrok, da se klasični aluminijevi materiali nadomeščajo z zlitinami Al - Li - X pri izdelavi letal. Z zamenjavo materialov se bo zmanjšala teža letal za približno 15%, kar pomeni pri potniškem letalu Airbus A 340 prihranek 4250 kg⁵. Te zlitine so tako tudi odgovor aluminijske industrije na vse večjo konkurenco nekovinskih kompozitnih materialov. Po predvidevanju Boeing Airplane Company bo v novih letalih vgrajeno 55% aluminijevih materialov in 25% kompozitov, če bodo zlitine Al - Li - X uspešne; v nasprotnem primeru bodo letala vsebovala 65% kompozitov in 11% aluminijevih zlitin⁶. Prednost zlitin Al - Li v primerjavi s kompoziti je, da se za njihovo izdelavo in predelavo lahko takoj koristijo obstoječe naprave.

2 Superplastične zlitine

Superplastičnost je lastnost določenih kovinskih materialov, da dosežejo pri ustreznih preoblikovalnih pogojih zelo velike raztezke brez kontrakcije do porušitve. Ti raztezki so od nekaj 100% do 1000% in več (slika 2). Tak način preoblikovanja nastane pri majhnih preoblikovalnih hitrostih ($< 1 \text{ s}^{-1}$), visokih temperaturah ($> 0.5T_f$) in ustrezni mikrostrukturi materiala. Potrebne napetosti za tečenje so znatno nižje kot pri preoblikovanju običajnih materialov. Odlične preoblikovalne lastnosti omogočajo široko uporabo superplastičnih materialov v različne namene.

Prve aluminijeve zlitine s superplastičnimi lastnostmi so imele eutektoidno ali eutektično sestavo kot na primer zlitina AlCu33. Te zlitine se kljub dobrim preoblikovalnim lastnostim niso uveljavile v praksi zaradi neustreznih



Slika 2. Preizkušane iz superplastične zlitine vrste Al - Zn - Mg - Cu pred in po nateznem preizkusu⁷.

Figure 2. Test piece of superplastic Al - Zn - Mg - Cu alloy before and after tensile test⁷.

mehanskih lastnosti. V 70-tih letih so bile odkrite superplastične zlitine s podobno sestavo in mehanskimi lastnostmi, kot jih imajo običajne aluminijeve zlitine. Od tedaj je razvoj teh materialov v stalnem porastu. Nekatere superplastične zlitine se že industrijsko izdelujejo in praktično uporabljajo. Med najbolj poznanimi in uporabnimi so zlitine vrste Al - Cu - Zr, Al - Zn - Mg - Cu in Al - Li - X (tabela 1).

Osnovne lastnosti, ki jih morajo imeti aluminijeve superplastične zlitine, so naslednje: (a) drobnostna mikrostruktura s povprečno velikostjo kristalnih zrn pod 10 μm , (b) obstojnost kristalnih zrn proti rasti pri relativno visokih preoblikovalnih temperaturah, (c) obstojnost proti nastanku por med superplastičnim preoblikovanjem, (d) nizke preoblikovalne napetosti (2 do 20 MPa) in (e) visoke vrednosti indeksov občutljivosti na preoblikovalno hitrost m v enačbi $\sigma = K \dot{\epsilon}^m$ ($m > 0.3$).

Izdelava in predelava teh zlitin je podobna običajnim postopkom, ki se uporabljajo za standardne aluminijeve zlitine. Drobnostna mikrostruktura, ki je osnovni pogoj za superplastično preoblikovanje, nastane z ustrezno zlitinsko sestavo, temperaturo taline in ulivanja ter termomehanske obdelave. Obstojnost proti rasti zrn pa se doseže z izločanjem drobnih delcev po kristalnih mejah.

Superplastične zlitine se najpogosteje predelujejo z valjanjem v pločevine debeline 0.6 do 8 mm. Iz pločevine se lahko izdelujejo z eno samo delovno operacijo predmeti zelo zahtevnih oblik. Preoblikovanje pločevin je podobno termoplastični predelavi plastičnih mas. Shema poenostavljenega postopka za preoblikovanje je prikazana na sliki 3. Pločevina, ki je vpeta v ogrevani komori, se s plinom ali zrakom pod pritiskom vtiskuje v orodje. Preoblikovanje poteka pri temperaturah 450°C do 520°C, nizkih preoblikovalnih hitrostih pod 1 s^{-1} in tlakih plina okrog 10 barov.

Uporaba superplastičnih materialov zelo zniža stroške izdelave zaradi manjše porabe energije, materiala, nepotrebne spajanja posameznih delov in uporabe enega samega orodja, ki je narejeno iz nezahtevnega, cenene materiala. Prihranek pri orodjih je do 90% v primerjavi z izdelavo enako zahtevnih predmetov iz običajnih materialov¹⁴. Uporaba superplastičnih materialov je primerna za izdelavo zahtevnih predmetov v manjših in srednjih serijah od 50 do 10000 kosov. Večje serije trenutno še niso ekonomične zaradi predolgih preoblikovalnih časov. Na sliki 4 je prikazana primerjava stroškov v odvisnosti od števila izdelkov za superplastično preoblikovanje v primerjavi z

Tabela 1. Preoblikovalni pogoji (preoblikovalna temperatura T , preoblikovalna hitrost $\dot{\epsilon}$) in največji raztezki ϵ nekaterih aluminijevih superplastičnih zlitin v primerjavi s cinkovo zlitino ZnAl22.

Zlitina (Oznaka)	T (°C)	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	ϵ (%)	Lit.
ZnAl22 (Zilon)	250	10 ⁻¹ do 10 ⁻²	2400	9
AlCu33	500		2000	8
AlCu6Zr0,4 (Supral 100)	480	3·10 ⁻³	>1000	8
AlZn5,7Mg2,3Cu1,5 (SP 7475)	530	2,8·10 ⁻⁴	1200	10
AlLi2,3Cu2Mg0,7Zr0,2 (SP 8091)	500	6·10 ⁻⁴	1137	11
AlLi2,3Cu2,5Zr0,2 (SP 2090)	500	6·10 ⁻⁴	1482	11
AlMg5Mn0,7Cu0,6	550	2,8·10 ⁻³	700	12

drugimi postopki izdelave.

Iz aluminijevih superplastičnih zlitin se izdelujejo sestavni deli letal, deli avtomobilskih karoserij (slika 5), ohišja in deli različnih aparatov, glasbila ter gradbeni elementi kot so fasadne obloge in dekorativni predmeti.

3 Metalurgija prahov

Med najnovejšimi postopki metalurgije prahov je najpomembnejši RSP postopek (rapid solidification processing), ki temelji na zelo hitrem strjevanju taline pri izdelavi prahov ali tankih trakov. Ta tehnologija omogoča izdelavo povsem novih materialov na osnovi aluminija, ki imajo znatno boljše lastnosti od klasičnih zlitin.

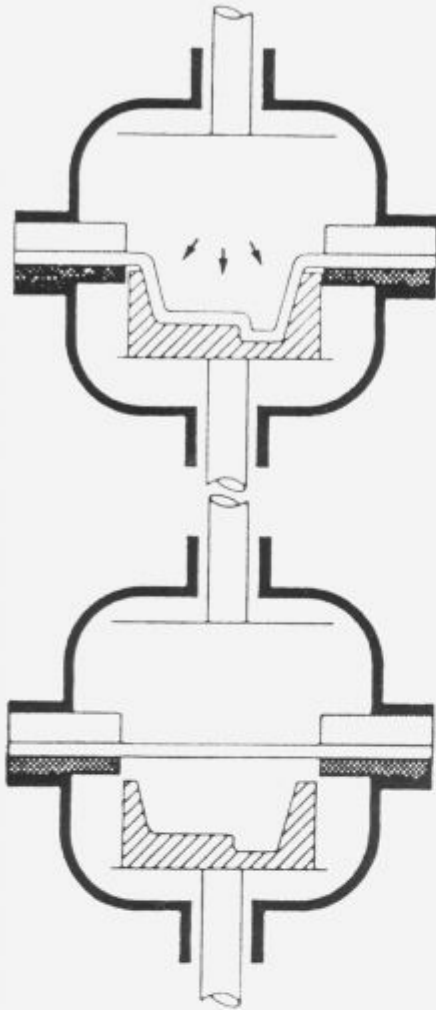
Prahovi se izdelujejo s plinsko atomizacijo. Talina predhodno pripravljena zlitine se razprši pri izhodu iz šobe v hitrem toku dušika ali argona. Med strjevanjem, ki poteka s hitrostjo 10⁵ °C/s, nastanejo sferični delci s premerom 10 do 50 μm. Tanki trakovi pa se izdelujejo po takoimenovanem melt spinning postopku. Curek staljene zlitine se brizga na vrteče se kolo iz bakra, ki je hlajeno (slika 6). Talina se strdi s hitrostjo 10⁶ in tudi več °C/s v tanke trakove z debelino pod 20 μm, ki se nato zdrobijo v drobne delce. Prahovi in zdrobljeni trakovi se nadalje zgostijo na izostatskih stiskalnicah. Zgoščeni polizdelki se toplo predelujejo z iztiskanjem ali kovanjem v končne izdelke⁶.

Delci prahov in trakovi oziroma zgoščeni materiali imajo mikrostrukturne posebnosti, ki se ne morejo doseči s klasičnimi metalurškimi postopki. Med hitrim strjevanjem se zelo poveča topnost zlitinskih elementov v zmesnih kristalih aluminija, kar je pomembno za izdelavo zlitin s težko topnimi elementi kot so železo, krom in nikelj. Ravnotežna topnost železa v aluminiju je približno 0,05 m.%, dosežena topnost po hitrem strjevanju pa je 12 m.%. Neraztopljene faze so drobno in enakomerno porazdeljene v matrici. Kristalna zrna so reda velikosti 1 μm in so stabilna pri povišanih temperaturah in nadaljnji predelavi prahov. Med hitrim strjevanjem se ustvarijo tudi pogoji za nastanek drobnih izločkov, ki vplivajo na povišanje mehanskih lastnosti izdelkov^{3,6}.

RSP postopek omogoča izdelavo zlitin z visokimi vsebnostmi zlitinskih elementov. Zlitine po lastnostih lahko razvrstimo v štiri skupine: (1) zlitine z dobrimi mehanskimi

lastnostmi pri sobni temperaturi, (2) temperaturno obstojne zlitine, (3) zlitine s povišanim elastičnim modulom, (4) zlitine z obrabno obstojnostjo in dobro obdelovalnostjo^{3,16}.

1. V prvo skupino sodijo zlitine vrste Al–Zn–Mg–Cu z dodatki mangana in kroma. Vsebnost cinka je do 10 m.%, kar je več kot v klasičnih zlitinah. Visoka natezna trdnost zlitin, ki je do 800 MPa, je posledica drobno porazdeljenih netopnih faz in sekundarnih izločkov. Obe vrsti delcev povzročata sočasno disperzijsko in izločevalno utrjevanje. Zlitine imajo poleg statične trdnosti tudi dobro trajno nihajno trdnost, žilavost in korozijsko obstojnost^{3,6,17}.
2. Zlitine z dobrimi mehanskimi lastnostmi pri povišanih temperaturah vsebujejo železo, cer, molibden, kobalt, krom, nikelj, vanadij, mangan in cirkonij. S temi elementi se izdelujejo zlitine vrste Al–Fe–Ce, Al–Fe–Mo, Al–Fe–Co, Al–Fe–Zr, Al–Cr–Mn–Zr, Al–Fe–V–Mo–Zr in druge. Posamezne vsebnosti teh elementov so od 1 do 12 m.%. Zlitin z enakimi sestavami ni mogoče izdelati s klasičnimi postopki ulivanja, ker imajo vsi naštetih elementi nizko ravnotežno topnost v aluminiju. Relativno visoke mehanske lastnosti zlitin so obstojne do temperatur okoli 350°C (slika 7). Temperaturna obstojnost je posledica drobnih nekoherentnih in koherentnih delcev v aluminijevi matrici. Obe vrsti delcev sta stabilni pri povišanih temperaturah in povzročata disperzijsko ter izločevalno utrjevanje. Trdnostne lastnosti običajnih aluminijevih zlitin v toplotno utrjenem stanju so obstojne le do temperatur okoli 130°C. Pri višjih temperaturah nastane zmehčanje zaradi prestaranja (slika 7)^{3,6,18}.
3. Z RSP postopkom se izdelujejo tudi zlitine vrste Al–Li–X z vsebnostjo litija nad 3 m.%. Večji dodatek litija povzroči nadaljno zmanjšanje gostote in povečanje elastičnega modula v primerjavi s polkonstitutivno ulitimi zlitinami^{3,6}.
4. Evtektiske in nadevtektiske zlitine vrste Al–Si z 11 do 25 m.% Si, ki so izdelane po RSP postopku, imajo dobro obstojnost proti obrabi. Med hitrim strjevanjem taline pri izdelavi prahov, nastane v aluminijevi osnovi zelo drobno porazdeljen evtektiski silicij (slika 8). Homogena in drobna porazdelitev silicija je vzrok



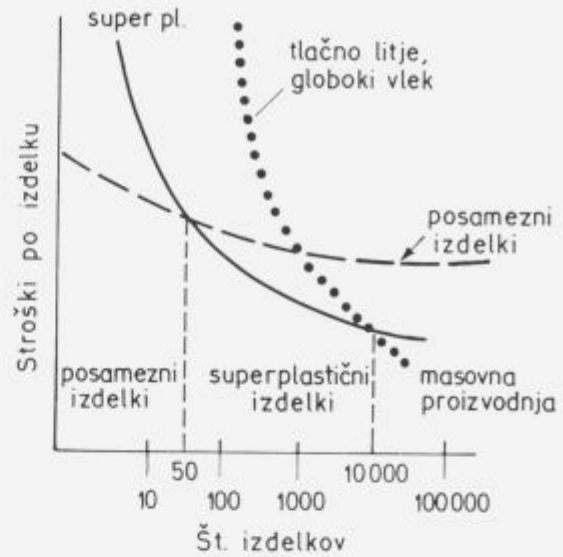
Slika 3. Shema postopka za preoblikovanje superplastične pločevine¹³.

Figure 3. Schematic presentation of shaping a superplastic sheet¹³.

za dobro obrabno obstojnost in sočasno obdelovalnost zgoščenih izdelkov, ki so narejeni iz takih prahov. Dodatki železa, mangana ali niklja poboljšajo obstojnost trdnostnih lastnosti do temperatur okoli 350°C, kar je pomembno za uporabo teh zlitin v motorni industriji^{3,16,19}.

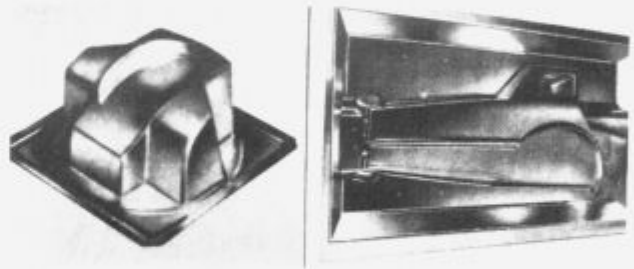
4 Mehansko legiranje

Mehansko legiranje je postopek metalurgije prahov, ki omogoča izdelavo zlitin v trdnem stanju. Na ta način se izdelujejo zlitine s karbidi in oksidi ter bakrom, magnezijem, litijem, železom, cerom in drugimi elementi. Postopek temelji na mehanskem vgrajevanju zlitinskih gradnikov v aluminijevo osnovo. Aluminijev prah se melje skupaj z ogljikom, oksidi in prahom zlitinskih elementov v hitrih, krogličnih mlinih. Med mletjem poteka ponavljajoče drobljenje in zvarjenje prašnih komponent, kar povzroči uvajanje karbidov, oksidov in zlitinskih elementov v aluminijevo matriko. Ogljik reagira med mletjem z aluminijem v Al_4C_3 ; delci Al_2O_3 pa nastanejo z drobljenjem oksidnih plasti, ki obdajajo površine prašnih delcev. Rezultat mletja



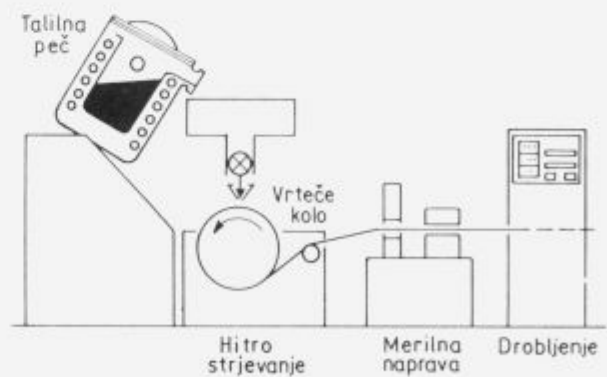
Slika 4. Stroški v odvisnosti od števila predmetov pri različnih izdelovalnih postopkih¹⁵.

Figure 4. Costs depending on number of articles for various manufacturing process¹⁵.



Slika 5. Del pilotskega sedišča (levo) in avtomobilske karoserije (desno) iz superplastične zlitine Al - Cu - Zr¹⁵.

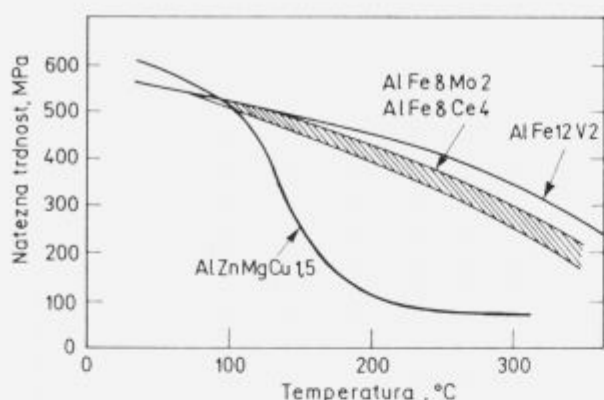
Figure 5. Part of pilot seat (left), and the auto body (right), made of Al - Cu - Zr superplastic alloy¹⁵.



Slika 6. Izdelava tankih trakov po postopku hitrega strjevanja taline⁶.

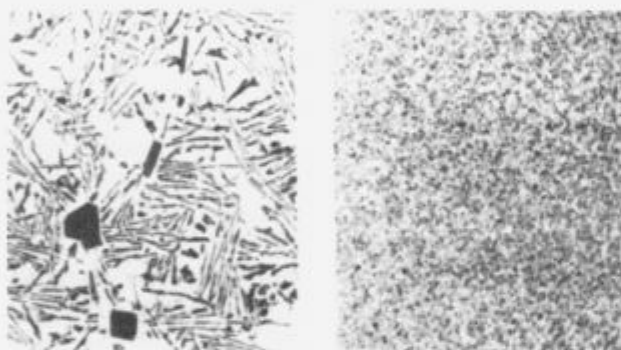
Figure 6. Manufacturing thin strips by a rapid solidification process⁶.

je nov kompozitni prah na osnovi aluminija. Delci prahu imajo drobnozrnato mikrostrukturo s povprečno velikostjo



Slika 7. Natezna trdnost v odvisnosti od temperature za zlitine AlFe8Mo₂, AlFe8Ce₄, AlFe12V₂ (RSP postopek) in AlZnMgCu_{1,5} (polkontinuumno ulivanje)¹⁸.

Figure 7. Tensile strength depending on temperature for AlFe8Mo₂, AlFe8Ce₄, AlFe12V₂ (RSP process), and AlZnMgCu_{1,5} (semicontinuous casting) alloys¹⁸.

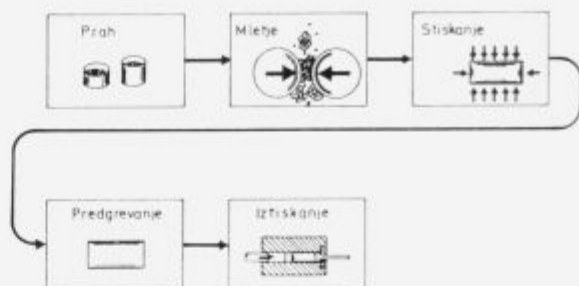


Slika 8. Mikrostruktura zlitine AlSi₁₂, ki je izdelana s klasičnim ulivanjem (levo) in po RSP postopku (desno)¹⁹. Pov. 75×.

Figure 8. Microstructure of AlSi₁₂ alloy being manufactured by standard casting (left), and by RSP process (right)¹⁹. Magn. 75×.

zrn pod 0.5 nm. Karbidi Al₄C₃ in oksidi Al₂O₃ so v obliki kroglic s premerom do 100 nm enakomerno porazdeljeni v aluminijevi matrici. Ti nekoherentni delci povzročijo disperzijsko utrjevanje, ki je vzrok za visoke in temperaturno obstojne mehanske lastnosti zlitin. Po mletju se kompozitni prah zgosti v izostatskih stiskalnicah, sintra in iztiska v končne izdelke (slika 9).

Po postopku mehanskega legiranja se izdelujejo različni aluminijevi materiali, kot na primer Al – Al₄C₃²¹, Al – Al₂O₃²² in Al – Al₂O₃ – Al₄C₃²⁰. Ti materiali z natezno trdnostjo do 600 MPa, ki je obstojna do temperature 500 °C, lahko nadomestijo titanove zlitine in keramiko²⁰. Po tem postopku se izdelujejo tudi zlitine s podobno sestavo kot jih imajo klasične zlitine: AlMg₄ in AlCu₄Mg_{1,5} z 0.8 m.% O in 1.1 m.% C. Kisik in ogljik v obliki oksidov in karbidov povišata mehanske lastnosti zaradi disperzijskega utrjevanja^{6,23}. Zlitina AlCu₄Mg_{1,5}O_{0,8}C_{1,1} ima v primerjavi s klasično toplotno utrjevalno zlitino AlZnMgCu_{1,5} za 70% višjo mejo plastičnosti, za 40% višjo natezno trdnost, za 120% višji raztezek in za 70% boljše korozijsko obstojnost. Zlitine vrste Al–Li–X, Al–Fe–Co in Al – Ti z disperznimi delci so nadaljnji perspektivni ma-



Slika 9. Shema postopka za mehansko izdelavo aluminijevih zlitin²⁰.

Figure 9. Schematic flowsheet of mechanical making of aluminium alloys²⁰.

teriali, ki se izdelujejo po postopku mehanskega legiranja²⁴.

5 Kompoziti

Razvoj kompozitnih materialov na osnovi aluminija pospešuje stalna želja po čim lažjih in trdnjših konstrukcijskih materialih. Obstajata dve smeri razvoja: kompoziti z vložnimi vlakni ali delci v aluminijevi osnovi in plastni kompoziti^{3,6,25}.

Prva oblika kompozitov sestoji iz kovinske osnove, v kateri so vložena dolga vlakna, kratka vlakna, whiskerji ali delci. Vlakna in delci so iz različnih trdih materialov, kot so Al₂O₃, Al₂O₃ + SiO₂, SiC, ogljik in bor. Volumski delež ojačitvenih komponent je 20 do 50%. Prednosti teh kompozitov v primerjavi s kovinskimi materiali so večji elastični modul in druge trdnostne lastnosti ($R_m \approx 1000$ MPa), ki so obstojne tudi pri višjih temperaturah.

Plastni kompoziti ali laminati so sestavljeni iz aluminijevih trakov in trakov umetnih snovi. Uspešno so se uveljavili laminati z imenom ARALL, kjer so trakovi iz aluminijevih zlitin (Al – Cu – Mg ali Al – Zn – Mg – Cu) zlepljeni s trakovi iz umetnih snovi. Le-te so dodatno ojačane z aramidnimi vlakni. Ti kompoziti imajo 20% nižjo gostoto, 30% večje trdnostne lastnosti in 100% večjo trajno nihajno trdnost v primerjavi z neojačanimi aluminijevimi zlitinami.

Široka uporaba kompozitnih materialov na osnovi aluminija je trenutno omejena zaradi anizotropnosti mehanskih lastnosti in dragih izdelovalnih postopkov.

6 Sklepi

V članku so opisani nekateri pomembnejši, sodobni aluminijevi materiali, njihove lastnosti in izdelovalni postopki. Zaradi preobsežnosti ni zajeto vse razvojno delo s tega področja. Namen sestavka je predvsem informacija o razvojnih smernicah, ki trenutno potekajo v svetu na področju aluminijevih materialov. Nekateri od teh materialov, kot so zlitine vrste Al – Li in superplastične zlitine se že industrijsko izdelujejo in uporabljajo za zahtevne izdelke. Postopki metalurgije prahov in kombinacije aluminija z nekovinskimi snovmi pa nudijo trenutno največ možnosti za nadaljnji razvoj materialov na osnovi aluminija.

7 Literatura

- ¹ 4th International Aluminium Lithium Conference, Journal de Physique, 48, Coloque C3, Pariz, 1987
- ² H.F. de Jong: A survey of the development, properties and applications of aluminium-lithium alloys, Aluminium, 60, št. 9, 1984, 673/679

- ³ G. Scharf, G. Winkhaus: Technical perspectives of aluminium materials, *Aluminium*, 63, št. 7/8, 1987, 788/808
- ⁴ J. Wadsworth, C.A. Henshall, T.G. Neeh: Superplastic aluminium-lithium alloys, *Aluminium-Lithium Alloys III: proceedings of the third International Aluminium Conference*, The Institute of Metals, London, 1986, 199/212
- ⁵ K.H. Rendigs: Aluminium-Lithium-Werkstoffe vor dem Einsatz im Airbus (I), *Aluminium*, 67, št. 4, 1991, 357/359
- ⁶ I.J. Polmar: *Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals*, 2, Edward Arnold, London, 1989
- ⁷ A. Smolej, M. Gnamuš: Neobjavljeno delo
- ⁸ R. Grimes, M.J. Stowell, B.M. Watts: Superplastic aluminium-based alloys, *Metals Technology*, marec 1976, 154/160
- ⁹ I.I. Novikov, V.K. Portnoj: Superplastizität von Legierungen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1984
- ¹⁰ D.H. Shin, S.C. Meang: Superplastic behaviour of 7475 aluminium alloy, *Journal of the Materials Science Letters*, št. 8, 1989, 1380/1382
- ¹¹ T.J. Watson, J.I. Bennetsh: The effect of microstructure in the SPF behavior of Al-Li-X alloys, *Superplasticity in Aerospace*, (izd. H.C. Heikenen, T.R. McNelley), The Metallurgical Society, Warrendale, 1988, 261/297
- ¹² O.D. Sherby: Advances in superplasticity and in superplastic materials, *ISIJ International*, 29, št. 8, 1989, 698/716
- ¹³ N.N.: Superplastic forming-aluminium, *Welding and metal fabrication*, oktober 1989, 395/397
- ¹⁴ J. Richards: Die Vorteile von superplastischem Aluminium, *Aluminium*, 64, št. 11, 1988, 1132/1133
- ¹⁵ N.N.: Umformen mit superplastischem Aluminium, *Superform Limited, Alcan Deutschland GmbH*
- ¹⁶ K. Kitora: Recent technical development in the Japanese aluminium industry, *Aluminium*, 60, št. 7/8, 1990, 755/769
- ¹⁷ J. Marthy, G. Scharf, J. Becker, G. Fischer, W. Keinath, A. Gysler, G. Lütjering: Entwicklung von hochfesten pulvermetallurgischen Aluminium-Legierungen, *Metall*, 44, št. 6, 532/539
- ¹⁸ C.M. Adam, R.E. Lewis: *Rapidly Solidified Crystalline Alloys*, (izd. S.K. Das), AIME, Warrendale, 1985
- ¹⁹ G.J. Brockmann: Massgeschneiderte Aluminiumwerkstoffe für neue Anwendungen, *Aluminium*, 65, št. 3, 1989, 279/280
- ²⁰ G.J. Brockmann, J. Baumgarten: Pulvermetallurgische Herstellung von hochtemperaturfesten Aluminiumwerkstoffen, *Aluminium*, 65, št. 4, 1989, 393/399
- ²¹ J. Schalunov, M. Slesar, M. Besterci, H. Oppenheim, G. Jangg: Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Eigenschaften von dispersionsverfestigten Al-Al₄C₃-Werkstoffen, *Metall*, 40, št. 6, 1986, 601/606
- ²² J. Kaneho, M. Sugamatu, R. Horiuchi: Mechanisches Legieren von Aluminium mit Keramikpartikeln, *Aluminium*, 65, št. 5, 1989, 505/507
- ²³ J.S. Benjamin, R.D. Schelling: Dispersion strengthened aluminium—4 Pct magnesium alloy made by mechanical alloying, *Metallurgical Transactions A*, 12 A, oktober, 1981, 1827/1832
- ²⁴ R.R. Brindenbaugh: The future of aluminium in the materials market place, *Aluminium*, 65, št. 7/8, 1989, 771/782
- ²⁵ S. Dermarker: Metal matrix composites, *Metals and Materials*, 2, 144, 1986

Čiščenje talin z vpihovalnim rotorjem za uvajanje čistilnih plinov v talino

Purification of Melts by Impeller for Introduction of Cleaning Gases into the Melt

J. Kostajnshek, Talum, Kidričevo

Tudi pri aluminiju se povečujejo zahteve po kakovosti materiala, kar zahteva učinkovito čiščenje taline. Izpiralni postopki, kjer z grafitnim rotorjem vpihujemo v talino ustrezno plinsko mešanico, imajo določene prednosti. Postopek je možno uporabiti v lončni peči ali talilnem loncu tik pred litjem. Z njim odstranjujemo atomski vodik, nekovinske vključke kot npr. oksidne kožice ter neželjene elemente kot natrij, litij, kalcij. Izbira čistilne plinske mešanice (inertni plini z dodatki aktivnih plinov) zavisi od vrste nečistoče, ki jo odstanjujemo.

Članek opisuje postopke čiščenja, izdelavo vpihovalnega rotorja ter lastne poskuse in rezultate čiščenja.

Demands for higher quality of aluminium materials can be achieved by efficient purification of melts. Elutriation methods consisting of blowing suitable gas mixtures into melt by graphite impeller have some advantages. Procedure can be applied in crucible furnace or melting crucible just before casting. It enables to eliminate atomic hydrogen, nonmetallic inclusions like oxide films, and undesired elements like sodium, lithium, calcium. Selection of purifying gas mixture (inert gases with additions of active gases) depends on the type of impurity to be eliminated. Paper presents review of purification methods, construction of impeller, and own purification tests with results.

1 Onesnaženost in posledice onesnaženosti talin

Razvoj izpiralnih sistemov, v katerih mešanice inertnih in kemično aktivnih plinskih medijev delujejo v talini aluminija pri odstranjevanju nečistoč fizikalno in kemično, kaže precejšnje prednosti napram dosedanjemu načinu čiščenja talin. Vnašanje trdnih kemikalij v talino, npr. soli, ki večji del izločajo plinski klor, je zamenjalo vpihovanje plina s pomočjo posebne naprave—vpihovalnega rotorja, ki je prikazan na sliki 1.

Če teče proces elektrolize aluminija v elektrolitskih celicah normalno, lahko pričakujemo v aluminiju, razen oligoelementov, sledeče onesnaževalce:

- Vodik ($0,20-0,50 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$),
- Natrij (70–100 ppm),
- Litij (1–2 ppm, kolikor niso dodane spojine litija v elektrolitski proces),
- Kalcij (5–10 ppm),
- Nekovinske vključke:
 - oksidne (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , TiO_2),
 - karbidne (Al_4C_3),
 - nitridne (AlN) in
 - kompleksne narave.

Kolikor se načrpana kovina ne očisti že v transportnih loncih med elektrolizo in livarno, se količina vodika in predvsem oksidnih vključkov lahko močno poveča. Vzrok je nepazljivo, turbulentno prelivanje (oksidni) in visoke temperature elektrolitskega aluminija (vodik).

Natrij povzroča že v manjših količinah razpoke pri nadaljnji predelavi aluminija. Npr. pri toplem valjanju zlitin z več kot 2% Mg. Vzrok je prost natrij, ki se nabira v drobnih porah lite strukture. Ker povzroča povečan delež natrija v talini tudi večje navzetje vodika, ga je potrebno očistiti pod 5 ppm.

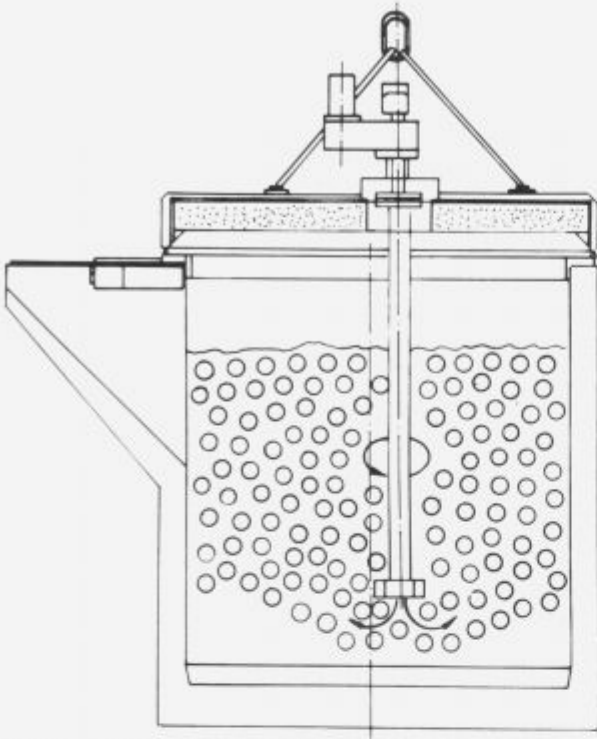
Vodik povzroča poroznost odlitkov in s tem znižuje mehanske lastnosti kovine. Po znanem mehanizmu, v kombinaciji z vključki in drugimi prekinitvami strukture kovine, povzroča po toplotni obdelavi mehurčavost. V aluminiju je atomsko topen; topnost s temperaturo narašča, pri čemer ostane pri nižjih temperaturah v strjeni kovini prenasičeno prisoten.

Vključke prištevamo tako kot pore in lunke k tvorcem mejnih površin v strukturi kovine. Tako nastale prekinitve znižujejo mehanske lastnosti. Trdi vključki povečajo obrabo orodij in luknjičavost folij.

2 Postopki čiščenja talin

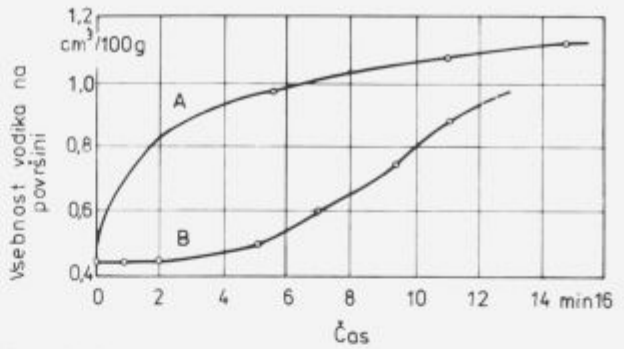
Vsak postopek čiščenja mora biti izbran in usmerjen glede na vrsto in količino nečistoč, ki jih talina vsebuje. Starejši načini, z vnašanjem kemičnih solnih reagentov v talino, ki večinoma sproščajo Cl_2 , so problematični z vidika dejansko potrebnih količin vnešenega čistila. Lahko povzročijo nove solne vključke, ki zmanjšujejo efekte čiščenja. Ker količina nečistoč po posameznih fazah opravi v livarni lahko močno variira, so v zadnjem času pristopi usmerjeni predvsem v obdelavo taline pred vstopom v livarno in v tok taline tik pred livni stroj.

Novejši postopki čiščenja talin so osnovani na uvajanju nosilnih inertnih plinov v talino (Ar , N_2), ki se jim dodajajo kemično aktivni plini (Cl_2 , CCl_2F_2 , SF_6 , itd.) v



Slika 1. Skica vpihovalnega rotorja na transportnem loncu v fazi uvajanja čistilnega plina.

Figure 1. Scheme of impeller on the transportation ladle during the introduction of purification gas.

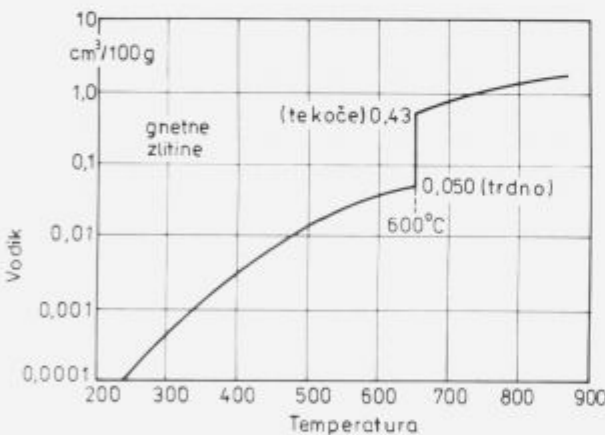


Slika 3. Primer spreminjanja količine vključkov pri izdelavi zlitine AlMgSi_{0,5} v 25 t talilni peči iz elektrolitske kovine in zlitinskih sestavin.

Figure 3. Variation of the amount of nonmetallic inclusions in single stages of preparing AlMgSi_{0,5} alloy in a 25 t melting furnace, using electrolytic aluminium and alloying additions.

vključki iz taline. Vodik prehaja v mehurčke z difuzijo, učinkovitost flotacije pa je odvisna od števila vključkov in mehurčkov, adhezije in zadrževanja vključkov v žilindri, ko se dvignejo na površino.

Dodatek aktivnega plina (npr. Cl₂, CCl₂F₂) z reakcijo prevede prisotne alkalije in zemljske alkalije v soli, ki izplavajo v žilindro. Praksa je pokazala, da poboljša tudi oprijemljivost vključkov na počasni se dvigujoče mehurčke. Uporaba mešanice argona s klorom ali Freonom 12 kaže prednosti pred uporabo dušika. Ne tvorijo se nitridi, žilindra je suha in v manjših količinah.

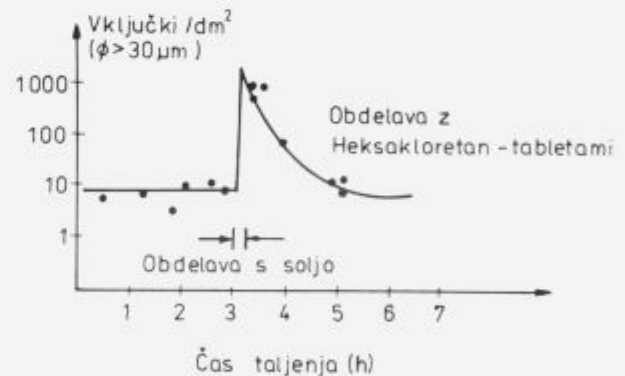


Slika 2. Učinek obdelave taline AlMgSi_{0,5} v 25 t talilni peči s tabletami heksakloreтана na količino nekovinskih vključkov.

Figure 2. Effect of AlMgSi_{0,5} melt treatment in a 25 t melting furnace by hexachloro-ethane tablets depending on the amount of non-metallic inclusions.

manjših količinah, blizu stehiometrične potrebe reakcij z nečistočami (5–8%). Uvajanje se vrši s pomočjo grafitnega rotorja, s posebno oblikovano rotorsko glavo z majhnimi izpusti za plin.

Pri rotaciji rotorske glave v talini izhajajo izzupista drobni mehurčki (do 5 mm). Tako ustvarjena velika površina plinskega medija je bistvena za mehanizem flotacije, s pomočjo katere se iznašajo vodik in nekovinski



Slika 4. Vpliv različnih čistilnih plinov in plinskih mešanic na stopnjo razvodičenja.

Figure 4. Influence of various purification gases and gas mixtures on the degree of dehydration.

3 Izdelava vpihovalnega rotorja

V okviru razvojno-raziskovalne naloge je bila v razvojni službi TGA Kidričevo pripravljena projektna naloga s tehnološkimi osnovami za konstruiranje vpihovalnega rotorja. Konstrukcijo in izdelavo vpihovalnega rotorja je prevzela ITRO d.o.o., Železarna Štore.

Vpihovalni rotor sestavljata dva grafitna rotorja, montirana s pogonskim delom na pločevinasti pokrov, zaščiten s termobetonom. Pogon je izveden z elektromotorji in frekvenčnim regulatorjem vrtljajev. Plin je priključen preko

reducirnega tlačnega ventila, merilnika pretoka in vrtljivega spoja na vreteno rotorja. Celotna konstrukcija stoji na treh vertikalno pomičnih nogah, ki dovoljujejo potopitev rotorjev v talino.

Vpihovalni rotor se postavi v delovni položaj na lončni peči ali transportnem loncu s pomočjo žerjava. Čistilni plin prehaja v talino med rotacijo rotorja preko kanala v vretenu in izpustov v rotorjevi glavi.

4 Poizkusi čiščenja talin in rezultati

V TGA smo opravili več poizkusov čiščenja taline aluminija z opisanim prototipom vpihovalnega rotorja. Čistili smo taline Al 99,5 v 6 t indukcijski peči Elin z uvajanjem čistega plina N_2 pred legiranjem, po prelitju elektrolitskega aluminija v peč. Temperatura taline je znašala blizu $820^\circ C$, normativ porabe dušika pa $0,5 \text{ nm}^3/\text{t Al}$. Pretok dušika smo določili pri pritisku 1,5 bara z 50 l/min. za vsak rotor. Namen poizkusov prepričevanja s čistim dušikom je bil znižanje H_2 na sprejemljivo mero in odstranitev nekovinskih vključkov, prenesenih iz elektrolize. Število obratov rotorjev smo prilagodili tako, da je bila površina taline mirna, kar smo dosegli deloma tudi z nasprotno smerjo vrtenja obeh rotorjev. Pred poizkusi smo odstranili s površine taline žlindro. Med čiščenjem tvorbe večjih količin nove žlindre ni bilo opaziti.

Pred in po vsakem preizkusu čiščenja taline je bilo izvedenih več meritev količine vodika s pomočjo naprave Schmelztester, po metodi prvega mehurčka. Vse meritve so potrdile okvir zmanjšanja vsebnosti vodika v talini od začetnih $0,35\text{--}0,50 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$ na končnih $0,10\text{--}0,15 \text{ cm}^3/100 \text{ g Al}$.

Pri nekovinskih vključkih in natriju tako velikega zmanjšanja po čiščenju, kot pri vodiku, nismo dosegli. Vzrok je relativno čist elektrolitski aluminij, ki je vseboval le $0,20\text{--}0,40$ vključkov/ cm^2 , reda velikosti $10\text{--}50 \mu\text{m}$. Ostalih manjših vključkov v kovini nismo uspeli odpraviti. Enako je bilo z natrijem, ker čistilnemu plinu N_2 nismo dodali aktivne komponente.

Razen na indukcijski peči smo izvedli tudi poizkuse čiščenja taline v transportnih loncih z mešanici nosilnega in aktivnega plina. Uporabili smo pripravljeno mešanico Alu-clean firme AGA, ki vsebuje aktivni žveplov heksafluorid (SF_6) in mešanico firme Istragas, ki vsebuje aktivni Freon 12 (CCl_2F_2). Ker poizkusi še niso končani, žal danes ne moremo predložiti rezultatov.

5 Zaključki

Dosedanji poizkusi čiščenja taline s pomočjo vpihovalnega rotorja so pokazali, da je z opisanim načinom mogoče uspešno odpraviti vodik, ob uporabi aktivne mešanice plinov pa tudi ostale nečistoče. Onesnaženje okolja je zaradi majhnega dodatka aktivnega plina neprimerno manjše, kot pri uporabi soli (heksakloreten, itd.), ki jih dodajamo v kopeli v velikem prebitku.

Z novim načinom se je potrdila stara vizija čiščenja aluminijevih talin, po kateri je potrebno do določene stopnje očistiti vso elektrolitsko kovino pred vstopom v livarno in nadalje, pred litjem, v pretoku (in line), usmerjeno, v skladu z zahtevami kvalitete posameznih polizdelkov, oz. končnih izdelkov.

6 Literatura

- 1 G.K. Sigworth, A Scientific Basis for Degassing Aluminium, Reading Foundry Products, Exton, Pa. AFS

- Transaction. American Foundryman's Society, Inc. Golf & Wolf Rols, Des Plaines, Illinois 60016, USA, 1987, 73–78
- 2 A.R. Anderson, Rotary Impeller Degassing: Practical Observations, AFS, Transaction. Am. Foundrymen's Society, Inc. Golf & Wolf Rols, Des Plaines, Illinois 60016, USA, 1987, 533–536
- 3 F.R. Mollard, A Non-polluting Degassing Technique for Aluminium Alloy Melts, Consolidated Aluminium Corporation, St. Luis, Missouri, AFS Transaction, 78–116, 501–504
- 4 J. Bildstein, I. Ventre, Alpur Technology-Present and Future, Light Metals 1990, 755–763
- 5 F. Achard, Ch. Leroy, Pre-treatment in Potlines Crucibles: The Mixal Process, Light Metals 1990, 765–768
- 6 U. Hielscher: Qualitätsorientierte Schmelzprüfung in der Aluminiumgiesserei, Giesserei, Heft 23/1987, S. 695/700, Sonderdruck.
- 7 L.C.B. Martins, G.K. Sigworth, Inclusion Removal by Flotation and Stirring, Reading Foundry Products, Exton PA 19341, Am. Foundryman's Society, Inc. Golf & Wolf Rols, Des Plaines, Illinois 60016-2277, 1989, 16.1.–26.28.
- 8 D. Saha, Recent Trends in Aluminium Degassing, Light Metal Age, 12/1989, 17–20.
- 9 R.R. Corns, Sulfur Hexafluoride Successfully Degasses and Fluxes Aluminium, Light Metal Age, 12/1990, 28–30
- 10 H. Devaux, D. Heibel, Filtrationstechniken für Aluminium-Gusslegierungen, Giesserei 78, 5/1991, 141–145
- 11 D. Altenpohl, Aluminium und Aluminiumlegierungen, Springer Verlag, 1965, Berlin.

Aluminij in avtomobilska industrija*

T. Kristan, Smelt Ljubljana

Trend naraščanja uporabe Al in njegovih zlitin v transportni oz. avtomobilski industriji je prvenstveno povezan predvsem z nujnostjo uveljavitve sledečih faktorjev:

- nujnost zmanjšanja teže vozil zaradi zmanjšanja porabe goriva oziroma povečanja ekonomičnosti vožnje in manjše ekološke obremenitve krajine
- povečanja gospodarnosti proizvodnje vozil zaradi povečanja produktivnosti proizvodnje pri izdelavi avtomobilskih delov iz Al
- manjši ekološki problemi:
Vsekakor je Al ekološko zelo "prijazna" kovina. Al in njegove zlitine so korozivno zelo obstojne, obenem pa je recikliranje in vračanje Al visoko akumulativno in donosno, saj je v tej obliki akumulirana velika "energija", zato je delež recikliranja Al zelo velik
- varnost prometa oziroma vozil:
Danes so fizikalne lastnosti Al zlitin že tako dobre, da se približujejo oziroma so že dosegle kvaliteto železarskih proizvodov (tabela 1)

Ker so vrtilni momenti (v vseh treh oseh) zaradi manjše teže manjši, se pri nesrečah, pri katerih pride do vrtenja vozila, ugotavlja večja varnost in manj poškodb pri vozilih z manjšo težo.

Bistveni zaviralni faktorji pri hitrejšem uveljavljanju Al zlitin v primerjavi z železarskimi proizvodi v proizvodnji velikoserijskih osebnih avtomobilov so:

1. velika energetska poraba pri izdelavi primarnega Al, kar povzroča, da je ta proizvodnja zanimiva samo za energetske bogate države.
2. relativno visoka cena Al v primerjavi s železarskimi proizvodi. Cena Al je tudi bolj podvržena borznim nihanjem, saj je v večji meri vezana na ceno nafte oziroma električne energije.
3. relativno visoka stopnja tradicionalnosti in konzervativnosti konstruktorjev pri uveljavljanju novih materialov za izdelavo velikoserijskih osebnih avtomobilov. To je neposredno vezano na relativni zaostanek pri razvoju Al zlitin. Al zlitine so šele v zadnjih 5 letih dosegle skokovit razvoj v kvaliteti in bodo rezultati tega razvoja vidni šele v bližnji bodočnosti.

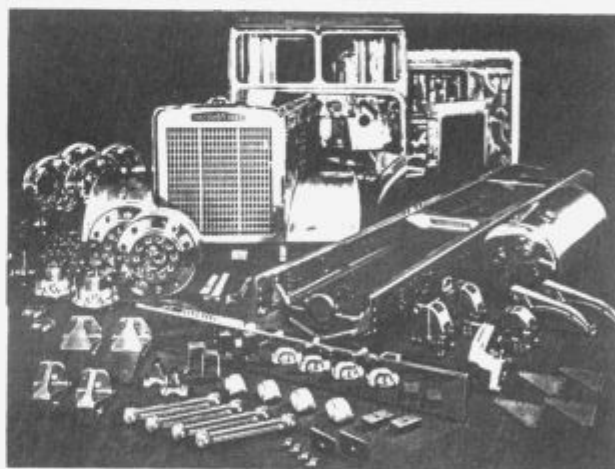
Konstruktorji v avtomobilski industriji v bodočnosti ne bodo več stremeli samo k ekstremno visoki trdnosti materialov in k dodatnem zmanjšanju teže vozil, pač pa jih bo vsebolj zanimala gospodarnost izdelave vozil. Za različne uporabne kovine in zlitine bo v bodoče potrebno izračunati specifične stroške povezave z doseganjem boljše trdnosti. V tem pogledu bodo Al zlitine v očitni prednosti pred železarskimi proizvodi.

*Uredništvo ni pravočasno prejelo avtorjevih popravkov.

Z uvajanjem in razvojem kvalitetnih Al zlitin, ki so se po mehanskih lastnostih zelo približale kvaliteti jekel, je nastopil čas, ko so se ti materiali pričeli množično uveljavljati. Kvalitete aluminijevih zlitin (pločevina), ki se uporabljajo v avtomobilski industriji so prikazane v tabeli 1, kjer je prikazana tudi primerjava z lastnostmi hladno valjane jeklene pločevine.

Potrebno je poudariti, da so Al zlitine že v sedanjem času dosegle tako kvaliteto, da so sposobne popolnoma nadomestiti jeklo (izjema so elektromagnetni deli). Kot dokaz temu lahko naštejemo ugledne osebne avtomobile, ki imajo 100% vgrajene dele iz Al zlitin, kot n.pr.: Mazda AZ 550, HONDA NS-X, FERRARI 408, JAGUAR XJ 220, CADILLAC ALLANTE in drugi.

Pri izdelavi tovornih in tirnih vozil pa poznane firme kot so VOLVO, IVECO, MANN in druge že v tem trenutku popolnoma nadomeščajo jeklo z Al. Dokaz temu je slika 1, ki prikazuje, kateri deli so pri kamionih izdelani iz Al zlitin.



Slika 1.

Sedanje stanje in pričakovan kratkoročni in dolgoročni trend uporabe Al zlitin pri izdelavi osebnih avtomobilov v Nemčiji je prikazan na slikah 2.A; 2.B; in 2.C.

Iz tega pregleda je razvidno, da je v tem trenutku povprečni delež Al zlitin 4,5% (5,4% kovinskih delov) od povprečne skupne teže osebnih vozil. Po napovedih avtomobilske industrije pa bo ta delež po letu 2000 narasel na 25% (35% vseh kovinskih delov). Pri ostalih težjih transportnih tovornih in tirnih vozilih so ti odnosi preseženi, tako da nekatere tovarne dosega že 80 in več procentni delež Al zlitin.

Namen tega članka ni polemizirati z željami železarskih strokovnjakov, temveč pravočasno opozoriti metalurške kadre, v katero smer porabe lahko pričakujemo bodoči

Tabela 1. Mehanske lastnosti pločevine iz aluminijevih zlitin za avtomobilsko karoserijo (debelina 0.8 do 1.2 mm)

Vrsta zlitine	Meja plastič. Rp0.2 v N/mm ²	Trdnost Rm v N/mm ²	Raztezek v %
Al-1.8Cu-0.4Mg-0.7Si	170	320	25
Al-2.6Cu-0.5Mg-Mn	190	340	24
Al-0.5Mg-1.3Si	130	260	30
Al-0.7Mg-0.8Si-0.7Cu	140	280	28
Al-0.8Mg-1.0Si-Mn,Cu	170	290	24
Al-1.0Mg-0.6Si-0.6Cu	140	250	25
Al-4.5Mg-Mn	130	270	28
Al-4.5Mg-Cu	140	270	30
Al-5.0Mg-Cu	140	280	34
Al-4.5Mg-1.5Zn-Cu	160	310	30
Hladno valjan jeklen trak	150 do 200	280 do 320	40 do 48

razvoj in strukturne spremembe na področju uporabe kovin v avtomobilski industriji. Na tak razvoj se bomo morali primerno organizirati in pripraviti.

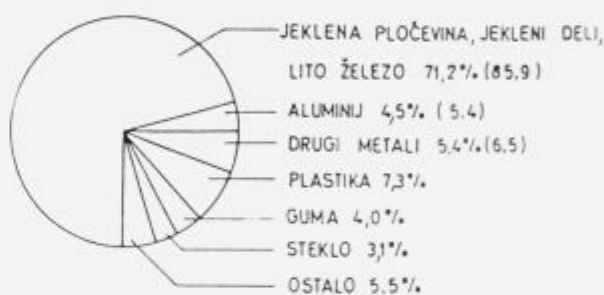
Nadaljni razvoj uporabe Al je pričakovan pri uveljavljanju kompozitivnih oziroma veznih materialov, kjer bo imel Al tudi bistveni delež.

Brez velikega tveganja lahko predvidevamo, da bo Al v različnih oblikah v avtomobilski in transportni industriji v 21. stoletju prevladujoča kovina.

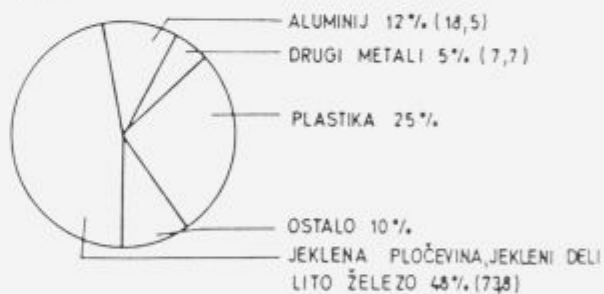
1 Literatura

- ¹ Aluminium (Revija): št. 1/88, 4/88, 3/89, 9/89, 4/90, 7-8/90
- ² Zbornik referatov 32. livarskega posvetovanja
- ³ Predavanja G. Engelsa

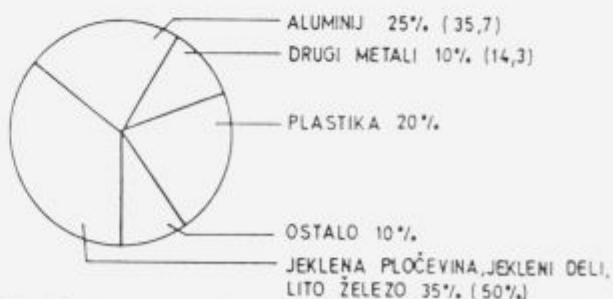
SI 2A



SI 2B



SI 2C



Slika 2. A) trenutna poraba posameznih materialov pri sedanji izdelavi osebnih avtomobilov v Nemčiji. B) sedanji trend pri specialnih osebnih vozilih, katerim naj bi v nekaj letih sledila tudi velikoserijska standardna proizvodnja osebnih avtomobilov. C) pričakovani razvoj porabe posameznih komponent do konca leta 2000, ki je predviden na podlagi trenutnega razvoja uglednih avtomobilov.

Vplivi indija na lastnosti dentalnih zlitin Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5

The Influence of Indium on Properties of Dental-Alloys Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5

M. Doberšek, Zlatarne Celje, Celje

in

I. Kosovinc, Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20

V zobozdravstvu se že nekaj časa uporabljajo t.i. porcelanske zlitine za izdelavo zoboprotetičnih izdelkov. V bistvu so to dentalne zlitine, ki sodijo v sistem Ag-Pd-Au-Cu-Zn, in so v kontaktu s porcelanom. Kvaliteta zoboprotetičnega izdelka je odvisna predvsem od kvalitete spoja kovina-keramika. Z uporabnega stališča je koristno podrobnejše poznavanje faznih razmer in morfologije mikrostruktur zlitin v tem sistemu. Vsem zlitinam smo dodajali 5 at.% oksidotvorne indija. S pomočjo rentgenske in metalografske analize je bil izdelan izotermni presek pri $T = 700^{\circ}\text{C}$ skozi prostorski diagram Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5 (slika 1). V diagramu so prisotne faze: α -Pd(Au), α_1 -Ag(In), α_2 -Cu(Zn) in CuPd; to so faze, ki izhajajo iz obrobni sistemov. Ugotovili nismo nobene nove ternarne faze. Iz diagrama lahko sklepamo, da se indij nahaja v fazah α in α_1 , deloma pa tudi v α_2 in CuPd. Dentalne oziroma porcelanske zlitine sodijo pri določeni vsebnosti Pd in Ag v relativno ozko enofazno področje α - α_1 . Preiskati moramo njihovo sposobnost vezave kovine s porcelanom pri izbranem indiju.

We researched system Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5 with 5 at.% In in all of alloys. Some of the alloys in these system are used in dentistry as so called porcelain-alloys. Except for some partial investigations and reports nothing is published.

By means of the X-ray and metallographic analyses was made the isothermal section of the system Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5 at 700°C (Fig. 1). Phases α -Pd(Au, Ag); α_1 -Ag(Pd, In); α_2 -Cu(Zn) and CuPd can be seen in the diagram. These are the phases appearing from boundary systems. No new ternary phase has been found. From the diagram we can see that indium can be found in phases α and α_1 and partly also in α_2 and CuPd.

Dental alloys belong at particular concentration of Pd and Ag to the narrow one-phase region α - α_1 . Their ability of binding porcelain-metal has to be researched.

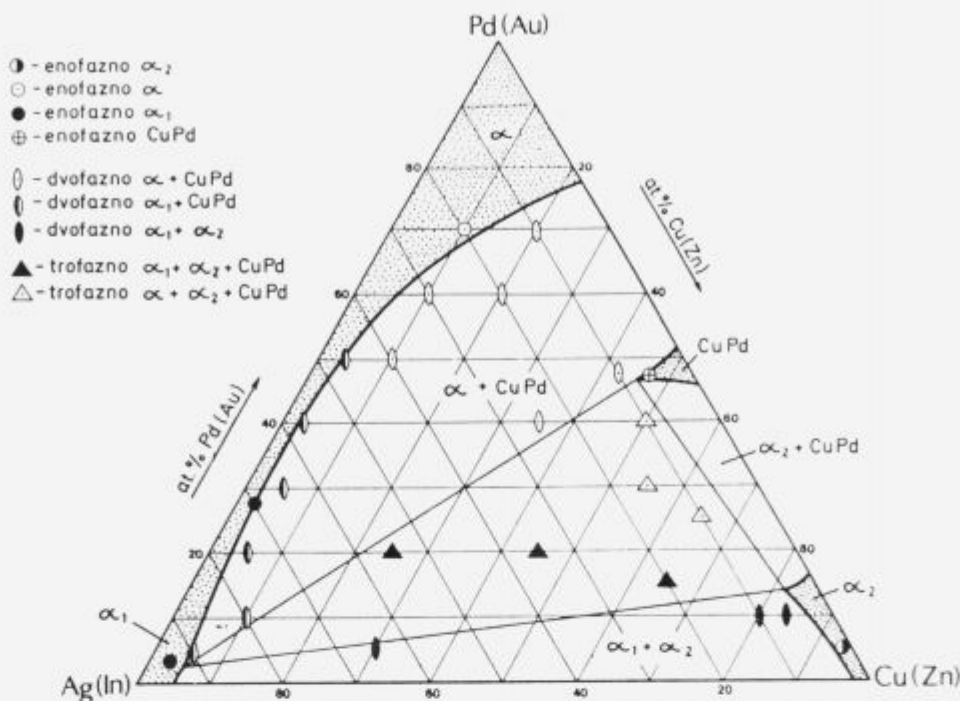
This work was done in laboratory of development department in Zlatarna Celje and at department for metallography of the University in Ljubljana. The research was financially supported by Zlatarne Celje.

1 Uvod

Ker je pomemben del proizvodnje Zlatarne Celje dentalni program s pomembnim deležem dentalnih zlitin, smo naše preiskave usmerili v področje razvoja in optimiranja teh zlitin. Del tega programa so porcelanske zlitine za izdelavo zoboprotetičnih izdelkov v porcelanski tehniki, kjer je kovinska zlitina nosilec zoboprotetičnega nadomestka, na katerega je nanešen—pripečen porcelan. Prednosti te tehnologije so v manjši porabi drage zlitine, boljše estetske lastnosti (porcelan ima barvo sklenine) ter popolna korozijska obstojnost v ustnem mediju. Pomankljivost te tehnologije je visoka trdota keramike v primerjavi s trdoto sklenine zoba, krhkost porcelana ter teže dosežena kvaliteta spoja kovina-keramika. Kvaliteta izdelka je odvisna od natančnosti dimenzij zoboprotetičnega nadomestka in kvalitete spoja kovina-keramika¹, na katero vpliva hrapava površina kovine, ki zaradi večje reakcijske površine med kovino in porcelanom poveča mehansko trd-

nost spoja. Pri procesu pečenja porcelana poteka v spoju difuzija kovinskih atomov v mejno plast, pri čemer se tvorijo oksidi¹. Prepletenost kovinskih in nekovinskih oksidov je v bistvu vez med osnovno kovino in keramiko. Zato je potrebno, da zlitinam, ki se uporabljajo v te namene, dodajamo take kovine, ki tvorijo stabilne okside, pri čemer je potrebno upoštevati linearni raztezni koeficient zlitine in porcelana, kar je pomembno tudi za trdnost porcelana.

Za oksidotvorno kovino smo uporabili indij, ki smo ga dodajali zlitinam v sistemu Ag-Pd-Au-Cu-Zn^{2,3}, ki je osnovni sistem srebro—paladijevih dentalnih zlitin, ki smo jih razvijali s študijem ternarnih sistemov^{4,5}. Tu se je postavilo vprašanje, katera je tista kritična koncentracija indija, ki naj bi zagotovila trden spoj med kovino in porcelanom? Zlitina za zobotehnični izdelek je homogena enofazna dentalna zlitina. Nosilec indija naj bi bil nasičena raztopina srebra oziroma paladija, pojav neke indijeve faze pa bi efekt indija kot oksidotvorca verjetno zmanjšal.



Slika 1. Izotermni presek sistema Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5 pri $T = 700^{\circ}\text{C}$.

Figure 1. Phase Diagram Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5—Isothermal Section at 700°C .

2 Metode dela

Za izdelavo zlitin smo uporabili kovine čistoče > 99.5 m %. Cink smo dodajali s predzlitino CuZn20 in CuZn10. Zlitine so bile taljene v evakuiranih kvarčnih ampulah. Pri izdelavi zlitin izgube zaradi zatehte in izgora niso presegale vrednosti 0.1%, zato zlitine nismo kemično analizirali. Zlitine (regulus in prah) so bile različno dolgo žarjene ($T = 700^{\circ}\text{C}$), nato pa gašene v ledeno mrzli vodi. Rentgensko preiskavo smo izvedli po metodi Guinier ($\text{CuK}\alpha_1$). Pri vrednotenju mrežnih parametrov faz v temernem področju smo uporabili vrednosti parametrov binarnih faz. Vzorci za metalografsko preiskavo so bili pripravljene po običajni metalografski tehniki. Jedkali smo z raztopino FeCl_3 , zlatotopko in deloma KCN.

3 Rezultati preiskave

S pomočjo rentgenske in metalografske analize smo obravnavali fazne razmere in mikrostrukturo zlitin. V diagramu (slika 1) je vidno ozko enofazno območje zmesnih kristalov α -Pd(Au) s parametrom mreže $a = 3.928 \cdot 10^{-10}\text{m}$ (tabela 1), ki prehaja v fazo α_1 -Ag(In). Slika 2 kaže primer mikrostrukture zlitine v litem stanju Ag15Pd69Au1Cu5Zn5In5 iz področja α s tipično močno razvejano dendritsko morfologijo. Mikrostrukturo faze α_1 (jedkano s FeCl_3), prav tako v litem stanju, predstavljamo z zlitino Ag65Pd26Au1Zn3In5, kjer vidimo karakteristične, nehomogene, plastne kristale. V diagramu sta vidni še enofazni področji: intermetalna faza CuPd in faza α_2 -Cu(Zn). Faza CuPd je pomemben sestavni del v trofaznem področju našega preseka. Ta faza izhaja iz binarnega sistema Cu-Pd in se skromno razteza v temerno področje. Mikrostruktura faze CuPd je prestavljena s toplotno obdelano zlitino Ag60Pd29Au1Cu5In5.

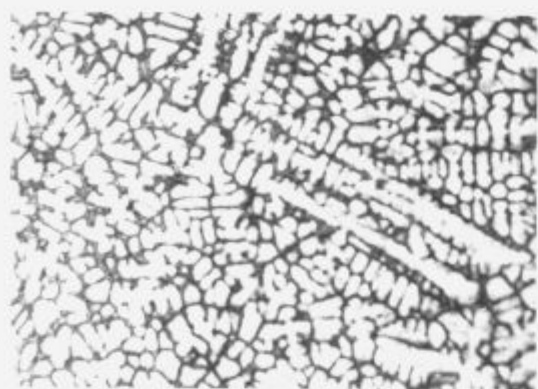
Pri delu smo uporabili jedkalo FeCl_3 . V mikrostrukturi te zlitine so vidna temna področja, ki predstavljajo fazo Ag

(In, Pd, Au), znotraj katerih so fini izločki CuPd. Opazna pa je tudi bela mreža, ki predstavlja koagulirano fazo CuPd. Vsekakor je v mikrostrukturi opažena še določena heterogenost. Faza CuPd je sicer kubična s parametrom mreže $a = 3.025 \cdot 10^{-10}\text{m}$, v rentgenogramu te faze pa opazimo nadstrukturni linijski sistem, katerega nekatere črte ustrezajo tetragonalnosti te faze z osnim razmerjem $c/a = 1.19$. To dejstvo opazimo tudi v drugih zlitinah, kjer se pojavlja faza CuPd. To bo potrebno dodatno preiskati. Zlitina Ag3Pd46Au1Cu40Zn5In5 (toplotno obdelana in jedkana z zlatotopko) predstavlja fazo CuPd iz enofaznega področja CuPd. V mikrostrukturi te zlitine so opaženi veliki kristali te faze. Na sliki 2 vidimo mikrostrukturo toplotno obdelane zlitine Ag15Pd59Au1Cu15Zn5In5, v kateri sta poleg faze α , ki je osnovna, še faza CuPd z dvema tipoma kristalizacije, pri čemer je posebno izrazit rozetni tip. Uporabljeno jedkalo je FeCl_3 .

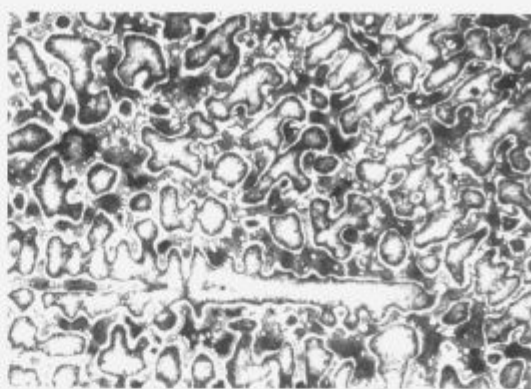
Dvofazno področje ($\alpha_1 + \alpha_2$) predstavljamo z mikrostrukturo zlitine Ag60Pd4Au1Cu25Zn5In5 (toplotno obdelane in jedkane z zlatotopko), kjer vidimo fazo Ag(In)—svetlo in fazo α_2 —belo. Iz tega področja nava-jamo še mikrostrukturo zlitine Ag5Pd9Au1Cu75Zn5In5 (lito stanje, jedkano z FeCl_3), kjer je faza Cu(Zn) svetla s tipično kristalizacijo v obliki kolonij; faza α_1 pa je temna.

Trofazni prostor ($\alpha_1 + \alpha_2 + \text{CuPd}$) je dokumentiran s številnimi zlitinami, ki so rentgensko in metalografsko preiskani in ki zanesljivo omejujejo ta prostor, ki ga predstavljamo s toplotno obdelano zlitino Ag30Pd19Au1Cu40Zn5In5. V mikrostrukturi te zlitine vidimo svetlo fazo α_1 (paličasto), α_2 temno, CuPd pa je predstavljena s svetlimi točkami v obeh fazah. Uporabljeno jedkalo je zlatotopka.

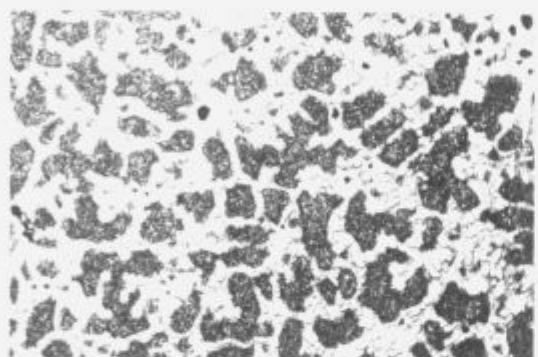
Parametri mreže znašajo za fazo α_1 : $4.047 \cdot 10^{-10}\text{m}$, za fazo α_2 : $3.725 \cdot 10^{-10}\text{m}$ in za fazo CuPd: $2.908 \cdot 10^{-10}\text{m}$. Nekatere zlitine v tem prostoru izkazujejo fazo α , kar je



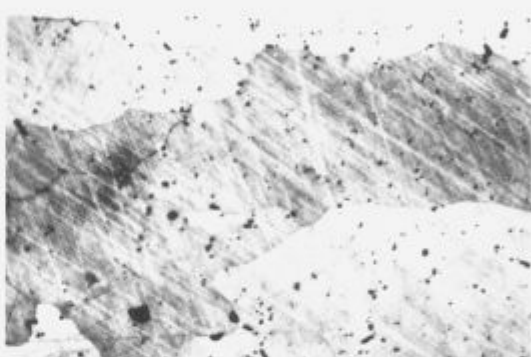
Ag15Pd69Au1Cu5Zn5In5, 60×



Ag65Pd26Au1Zn3In5, 120×



Ag60Pd29Au1Cu5In5, 120×



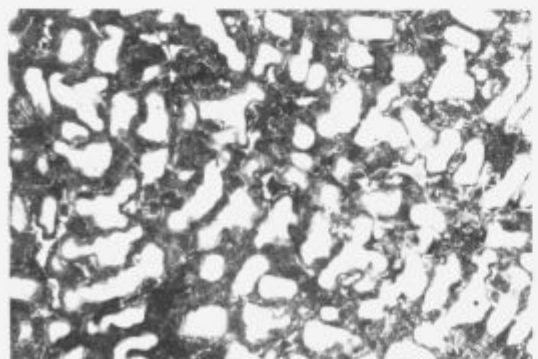
Ag3Pd46Au1Cu40Zn5In5, 120×



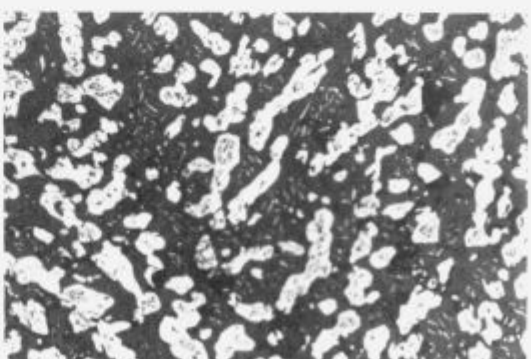
Ag15Pd59Au1Cu15Zn5In5, 300×



Ag60Pd4Au1Cu25Zn5In5, 120×



Ag5Pd9Au1Cu75Zn5In5, 300×



Ag30Pd19Au1Cu40Zn5In5, 300×

Slika 2. Mikrostrukture zlitin.

Figure 2. Mikrostructures of Alloys.

Tabela 1. Rentgenska analiza zlitin v sistemu Ag - Pd - Au1 - Cu - Zn5 - In5

Sestava zlitin at. %						Fazna sestava	Mrežni parameter	Opomba
Ag	Pd	Au	Cu	Zn	In		10 ⁻¹⁰ m	
15	69	1	5	5	5	100% α	3.928	
5	69	1	15	5	5	90% α	3.888	
						10% CuPd	3.026	
25	59	1	5	5	5	85% α	3.952	
						15% CuPd	3.068	
15	59	1	15	5	5	75% α	3.933	
						25% CuPd	3.041	
42	49	1	-	3	5	95% α_1	4.049	$n, c/a = 1.14$
						5% CuPd	2.952	
35	49	1	5	5	5	80% α	4.011	
						20% CuPd	3.013	
3	46	1	40	5	5	100% CuPd	3.025	
20	39	1	30	5	5	20% α	4.021	n
						80% CuPd	3.029	
60	29	1	-	5	5	80% α_1	4.049	$n, c/a = 1.19$
						20% CuPd	2.957	
50	19	1	20	5	5	60% α_1	4.053	$n, c/a = 1.19$
						10% α_2	3.741	
						30% CuPd	2.935	
30	19	1	40	5	5	40% α_1	4.047	$n, c/a = 1.2$
						40% α_2	3.725	
						20% CuPd	2.908	
15	14	1	60	5	5	30% α	4.051	
						60% α_2	3.723	
						10% CuPd	3.156	
75	9	1	5	5	5	75% α_1	4.073	
						25% CuPd	3.118	
5	9	1	75	5	5	20% α_1	4.498	
						80% α_1	3.705	
90	4	1	-	-	5	100% α_1	4.075	
60	4	1	25	5	5	70% α_1	4.057	
						30% α_2	3.744	
-	-	-	90	5	5	100% α_2	3.668	

n nadstrukturni linijski sistem

nekoliko nenavadno, so pa to potrdile rentgenske preiskave. Spričo široke palete α ternernih raztopin, ki prehajajo v α_1 , je to mogoče. Zdi se, da so v tem sistemu procesi difuzije zapleteni in počasni in tako zlitine potrebujejo precej časa, da dosežejo termodinamsko stabilnost. Vsekakor bo potrebno nekatere zlitine s stališča termodinamičnega ravnotežja še preverjati.

Metalografska analiza je dosti skladna s podatki rentgenske analize, čeprav so tu manjša odstopanja, kar gre verjetno na račun premajhne homogenizacije zlitin.

4 Zaključek

Izdelali smo izotermni presek pri $T = 700^\circ\text{C}$ skozi prostorski diagram Ag-Pd-Au1-Cu-Zn5-In5. V ternernem področju diagrama vidimo relativno ozko področje paladijevih (α) in srebrnih (α_1) trdnih raztopin, kamor sodijo

dentalne zlitine, ki so v kontaktu s porcelanom. Novih intermedialnih faz nismo ugotovili, čeprav je bilo to teoretsko za pričakovati, kar posebno velja za paladijeve in indijeve faze^{6,7}. Analiza porazdelitve indija v poedinih fazah ni bila izdelana. Iz diagrama in podatkov o topnosti indija v osnovnih komponentah sistema pa lahko sklepamo, da je indij navzoč v fazah α in α_1 , deloma pa tudi v fazah α_2 in CuPd. Dejansko sposobnost vezave dentalnih zlitin obravnavanega sistema napram porcelanu bo potrebno še preiskati. Da ugotovimo racionalno vrednost indija v teh zlitinah, je potrebno izdelati dodatno izotermni presek za $\text{In} > 5$ at.% pri sicer istih pogojih dela ($T = 700^\circ\text{C}$, $\text{Au}=1$ at.%, $\text{Zn}=5$ at.%). Praktična vrednost raziskav v obravnavanem sistemu se kaže v poznavanju in uporabi porcelanskih zlitin, kjer je delež zlata reduciran na minimum, medtem ko so ostale fizikalne, korozijske in mehanske lastnosti v mejah, ki jih predpisujejo standardi in zahteva praksa.

5 Literatura

- ¹ R.W. Phillips: Science of Dental Materials, 11. izdaja W.B. Saunders Company, 1982.
- ² I. Kosovinc in M. Doberšek: Mikrostrukture in lastnosti zlitin Ag-Pd-Cu-Zn5, Zbornik 39. posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih, Ljubljana, 1988.
- ³ I. Kosovinc in M. Doberšek: Vpliv nizke vsebnosti zlata na fazne razmere in lastnosti zlitin v sistemu Ag-Pd-Cu-Zn, Zbornik 41. posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih, Ljubljana, 1990 (2. del).
- ⁴ M. Doberšek in I. Kosovinc: Das Dreistoffsystem Pd-Cu-Zn, Zf. Metallkunde 1989, H.9.
- ⁵ M. Doberšek in I. Kosovinc: Metallography and Constitution of the Pd-Au-Zn and Au-Cu-Zn system, Precious Metals 1987, Brussel.
- ⁶ M. Hansen in K. Anderko: Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill Book Company, 1958.
- ⁷ I. Kosovinc, M.El. Boragy in K. Schubert: Zumm Phasen—diagram von Pd-In-Sn und Einigen Verwandten Mischungen, Metall 26, 1972, 917-920

Računalniška podpora krmiljenju proizvodnje

Computer Aided Production Control

J. Šegel, Železarna Ravne, Ravne na Koroškem

Pri izredno hitrem razvoju informacijske tehnologije se postavlja vprašanje strategije in načina uvajanja ter uporabe računalnikov na različnih področjih metalurgije. Na razpolago je več možnosti. Vrsta je takšnih, ki izhajajo iz strategije računalniško integrirane proizvodnje—CIM. Pri tem se obravnava vidik programske in aparturne računalniške opreme, računalniška hierarhija, kadrovska in organizacijska vprašanja.

Pomembno je spremljanje rezultatov posameznih projektov programa CIM. Predstavljeni bodo konkretni primeri iz jeklarstva in področja upravljanja proizvodnje Železarne Ravne.

Extremely fast development of information engineering raises the question of strategy and way of introduction and application of computers in various fields of metallurgy. Several possibilities are available. Some proceed from the strategy of computer integrated manufacturing—CIM. In this case hardware, software, computer hierarchy, personal and organizational points must be taken in account.

In Ravne Iron and Steelworks process computers are used since 1977. The original hardware had to be nearly completely replaced. Some years ago a new computer technology was being introduced over the world and in steelmaking which was based on PCs, local computer net, and on powerful and programmable controllers. Way of introducing of single projects of a CIM program and following the obtained results is important. Concrete cases from steelmaking and from production control in Ravne Iron and Steelworks are presented.

1 Opredelitev računalniško integrirane proizvodnje

Računalniško integrirana proizvodnja obsega integracijo vseh informacijskih sistemov (IS) podjetja (slika 1). Ne samo tistih, ki so neposredno vezani na proizvodnjo, to je raziskave, razvoj, inženiring, krmiljenje proizvodnje in avtomatizacije, temveč tudi nabavo, prodajo, tržne raziskave ter spremljanje stroškov. Med seboj sta povezani strategiji CIM in CIB (Integracija poslovnega IS). Ključ za integracijo proizvodnje in poslovanja so informacije. Namen CIM ni totalna avtomatizacija ali robotizacija, temveč uspešno poslovanje. Prilagojeno je specifičnim, tehnološkim in poslovnim pogojem posameznega podjetja. Pri uvajanju CIM pride do menjave metod dela in sprememb organizacije dela in poslovanja.

CIM podpira tudi integracijo informatike na delovnem mestu. Na posamezni delovni postaji mora dobiti uporabnik vse potrebne informacije v enotni in celoviti obliki.

Računalniško integrirana proizvodnja je strateški in razvojni proces. Ne moremo uvesti vsega naenkrat. Pravilno je, da vodstvo podpira strategijo postopne izgradnje. Prvi korak je opredelitev strategije CIM glede na ostale strategije podjetja, to je strategije: trženja, zagotavljanje kakovosti, razvoja proizvodov, proizvodnje, kadrov in makro organizacije koncerna ali korporacije.

Tako dobljena strategija CIM se občasno preverja in dopolnjuje. Pri postopni izgradnji CIM se koristi načrtovanje od "zgoraj navzdol" in uvajanje od "spodaj navzgor". Potreben je plan faznega uvajanja, ki bo kasneje omogočal integracijo v en celovit sistem. To je mogoče samo v primeru, če je okostje CIM z vseni elementi, ki jo podpirajo, del plana po principu od "zgoraj navzdol".

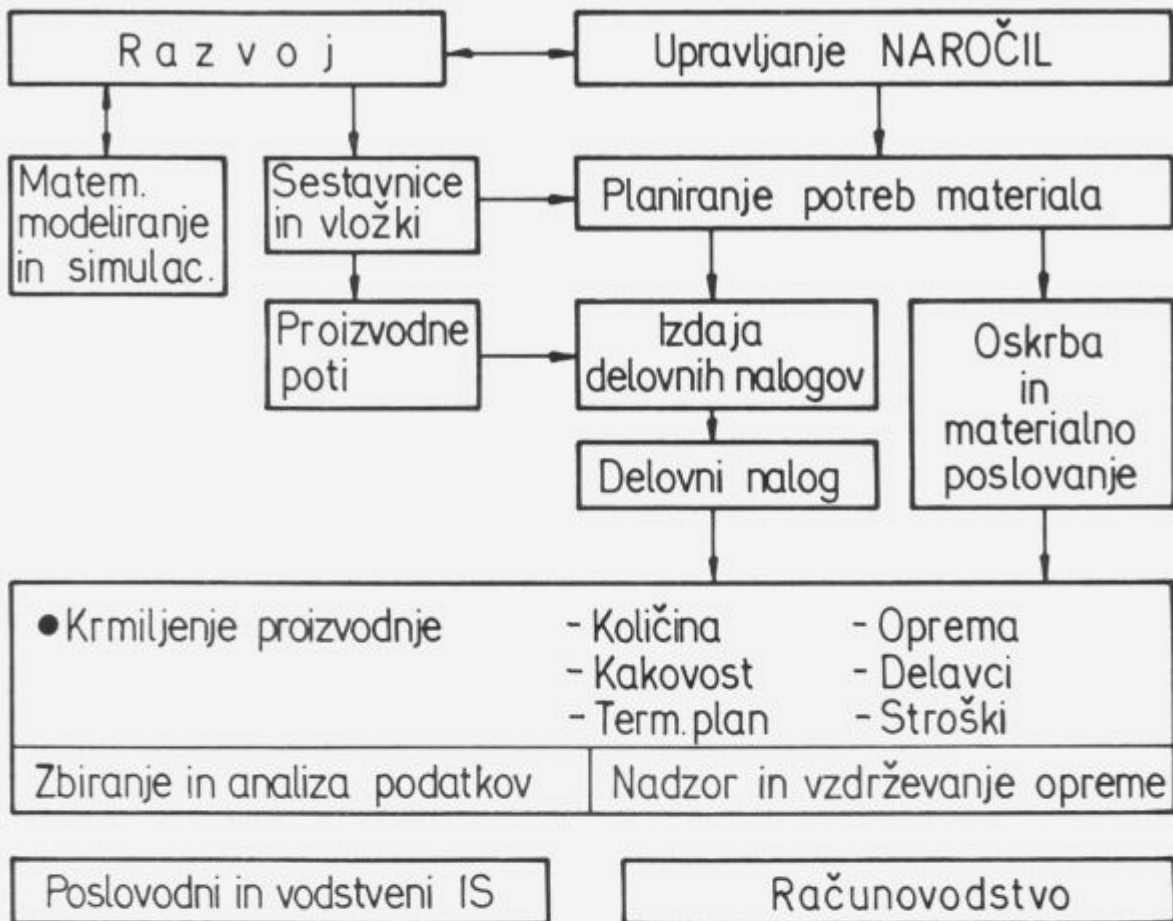
Pri izbiri posameznega projekta v okviru programa CIM imajo prednosti tisti projekti, pri katerih bo učinek večji, neposredni in uresničljiv z razpoložljivimi sredstvi in kadri, vendar je potrebno graditi pri temeljih. Pri avtomatizaciji procesov pristopimo najprej k procesom, pri katerih vemo kako to narediti in kakšne konkretne rezultate pričakujemo. Pridobljene izkušnje koristijo naslednjim projektom.

Če so elementi CIM sistema planirani trdno, potem se lahko uvajanje po fazah vrši po prioritetah poslovnega sistema kot celote, v odvisnosti od finančnih in drugih možnosti.

Računalniško integrirana proizvodnja daje podjetju pogoje za uspešnejšo nastopanje na tržiščih zaradi:

- izboljšanja zanesljivosti kakovosti izdelkov,
- točnejšega upoštevanja rokov,
- znižanja stroškov proizvodnje,
- gospodarnjših zalog,
- povečanja produktivnosti in proizvodnje,
- povečanja fleksibilnosti in hitrosti reagiranja na zahteve tržišča.

Kapitalne investicije v CIM moramo razumeti kot strateške in potrebne, da bi lahko dosegli poslovne plane in cilje podjetja. To ne pomeni, da je za opravičilo odločitve o vlaganjih potrebno pozabiti na dobre izkušnje pri upravljanju s finančnimi sredstvi, temveč jih moramo preveriti v smislu strategije poslovnih ciljev podjetja. Vračanje vloženi sredstev moramo obravnavati dolgoročno, upoštevati konkurenčnost na tržišču, dolgoročno ustvarjanje ter povečanje dohodka.



Slika 1. Povezanost funkcij računalniško integrirane proizvodnje (CIM).

Figure 1. Interrelation of functions of computer integrated manufacturing (CIM).

CIM opredeljuje računalniško podprte informacijske sisteme, če je opredeljena:

- aplikativna programska oprema,
- vrsta baze podatkov,
- sistemska programska oprema,
- aparaturna računalniška oprema,
- vrsta računalniške mreže,
- kadri in
- organizacija proizvodnje, poslovanja in informatike.

To so osnovni členi verige. Od najšibkejšega člana je odvisna učinkovitost in doseganje ciljev računalniško podprtih informacijskih sistemov.

Popolna računalniška integracija je idealno teoretično stanje. Temu stanju se postopoma približujemo. Vendar so rešitve in izvajanje strategije CIM v praksi zadovoljive in dobre tudi, če ostane kakšen "računalniški otoček" neintegriran. Pri tem je merilo racionalnost integracije, kajti ne smemo pozabiti, da je osnovni cilj CIM-a uspešno poslovanje.

2 Aplikativna programska oprema

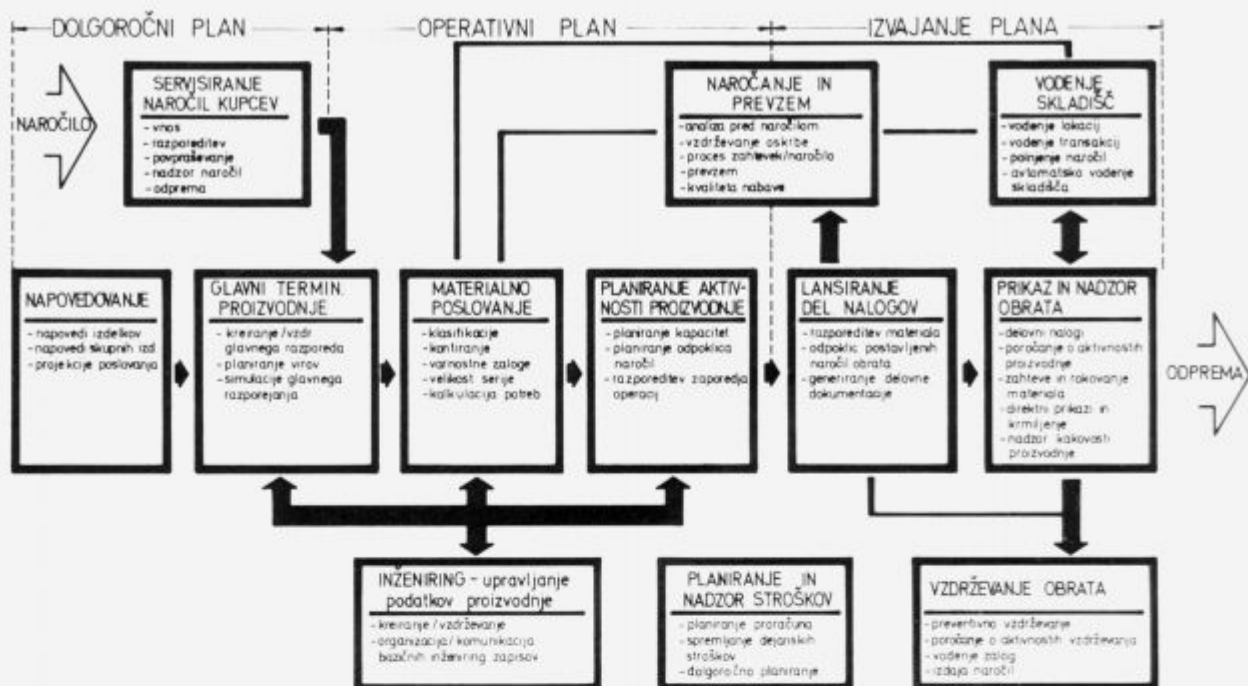
Izhajajoč iz strateških opredelitev trženja, razvoja proizvodov, proizvodnje, zagotavljanja kakovosti, kadrov in organizacije najprej postavimo strategijo aplikativne programske

opreme z jasno postavljenimi dolgoročnimi realnimi cilji. Tržišče ponuja veliko programske podpore posameznim področjem. Računalniško integrirano proizvodnjo v podjetju moramo zgraditi in je ni mogoče v celoti kupiti. Primer dobrega programskega jedra strategije CIM je programski produkt COPICS in MAPICS (1). Na sliki 2 so prikazane funkcije in osnovni tok poslovanja ter upravljanja proizvodnje od podpore prodaji in vnosu naročil do podpore krmiljenju tehnoloških procesov. Na to programsko jedro se navežejo druge spremljajoče in specifične aplikacije, kot je finančno področje, računalniška podpora zagotavljanju kakovosti, "direktorski" informacijski sistem, avtomatizacija procesov, računalniško podprte raziskave in simulacije. Na tržišču je poleg COPICS na razpolago vrsta drugih dobrih rešitev. Vse so močno orientirane in povezane z računalniško aparaturno in sistemsko programsko opremo ter matično računalniško firmo. Obstajajo tudi neodvisne programske hiše, ki so običajno orientirane na določeno bazo podatkov. Realna je tudi možnost lastnega postopnega razvoja aplikativne programske opreme v podjetju.

Dobra stran lastnega razvoja je v:

- dobrem prilagajanju realnemu stanju poslovanja in proizvodnje v podjetju ter upoštevanju posebnosti in
- možnosti razvoja in investiranja v računalniško opremo v manjših korakih.

Slabe strani lastnega razvoja programske opreme so:



Slika 2. Pregled in povezanost funkcij programske rešitve COPICS (1).

Figure 2. Review and interrelation of functions of COPICS program solution (1).

- unikaten razvoj z visokimi stroški in velika kadrovska občutljivost pri vzdrževanju programov,
- za razvoj potrebujemo veliko kadra in časa, torej je razmeroma počasen,
- ob stran je potisnjen eden osrednjih problemov, to je uvajanje v prakso. Stanje uvajanja otežujejo še napake v novih (ne kočno stestiranih) programih,
- kakovost celotne programske rešitve.

Za velika podjetja priporočamo nakup osrednjega programskega jedra, močno angažiranje v uvajanje programov v prakso in lastno podporo prilagajanju kupljenim programom in izdelavi programov za spremljajoča posebna področja. Izbor in uvajanje aplikacijske programske opreme je neposredno povezan z izborom aparature računalniške opreme in kadrovske ter organizacijske strategijo. Povezan je tudi z informacijsko hierarhijo, ki bo kratko obravnavana v naslednjem poglavju.

Za sodobno proizvodnjo je pomemben sistem zagotavljanja kakovosti. Kako je z računalniško podporo na tem področju? Računalniška podpora je nujna pri sodobnem sistemu zagotavljanja kakovosti. Spremljati je potrebno stroške preventive, ocenjevanja in neskladnosti kakovosti, kajti eden ključnih ciljev uvajanja celovitega obvladovanja kakovosti je zniževanje skupnih stroškov kakovosti. Računalnik je zelo praktično orodje za statistično spremljanje procesov in kakovosti izdelkov. Pri celovitem zagotavljanju kakovosti se integralno obravnavajo stroški, količine, termini in kakovost izdelkov ter storitev.

3 Aparaturna in sistemska računalniška oprema

Ob izredno hitrem razvoju mikro elektronike in računalnikov izbor ustrezne aparature opreme ni enostaven. Pri tem se moramo odločiti o:

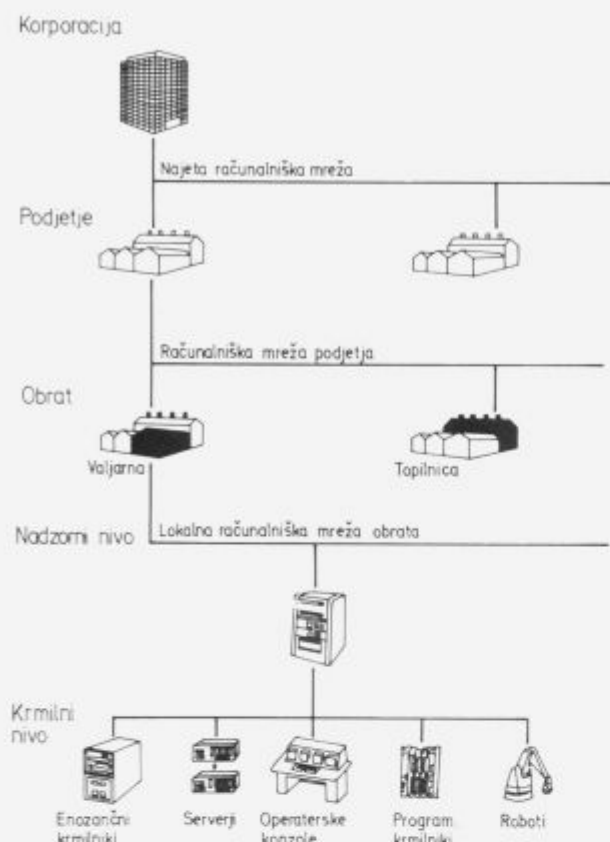
- vrsti in številu potrebnih računalnikov, terminalov, tiskalnikov in posebne opreme,
- vrsti baze podatkov,
- vrsti sistemske programske opreme (računalniški jeziki III., IV. in V. generacije, razvoja orodja . . .),
- računalniških mrežah in komunikacijah iz aparaturenega sistemskega, programskega in uporabniškega vidika.

Za uporabnika se postavlja tudi vprašanje višine in dinamike vlaganja v računalniško opremo. Danes kupljen računalnik je čez leto dni zastarel in za enak denar dobimo 2-krat večje zmogljivosti. Rešitev je v tem, da se investira v računalniško opremo naenkrat samo toliko, kot se je lahko takoj uvede v uporabo. Ne investirati na zalogo! Pri tem je treba paziti, da se držimo tipizacije opreme in svetovnih standardov, kar je še posebej pomembno pri računalniških komunikacijah. Odločitev o osrednjih računalniških mrežah in vrsti baze podatkov je dolgoročna odločitev, vendar tudi za mreže velja, da se vanje investira samo toliko, kot se jih takoj uvede v prakso.

Pomembna strateška opredelitev je povezava z informacijsko in računalniško hierarhijo. Na sliki 3 so shematično prikazani nivoji od korporacije ali koncerna do procesa. Razdelitve nivojev so lahko tudi drugačne. V strategiji CIM je izredno važna kakovost komunikacij med posebnimi nivoji in tudi znotraj enega nivoja. Brez dvoma so preživeli koncepti samo enega velikega računalnika za potrebe celoga podjetja, regije ali celo republike. Različno veliki računalniki v računalniški mreži in hierarhiji imajo svoje mesto. Tako imajo svojo vlogo tudi centralni računalniki podjetja oziroma korporacije.

4 Organizacijski in kadrovski vidik

Za strategijo CIM je pomembna organizacija poslovanja in proizvodnje, organizacija sektorja informatike ter or-



Slika 3. Računalniška hierarhija se prilagaja organizaciji.

Figure 3. Computer hierarchy is adapted to organizational hierarchy.

organizacija programa CIM. Pri nizki organizacijski stopnji poslovanja in proizvodnje je težko uvajati računalniško podporo. Na primer: če priprava dela ne opravlja svoje funkcije pri dnevnem terminiranju, je ni mogoče pri tem delu računalniško podpreti. Če funkcija tržnih raziskav ni razvita, je ni mogoče podpreti z računalnikom in podobno. To pomeni, da je treba vzporedno ali že pred uvedbo računalniške podpore dvigniti organizacijski nivo, sicer računalniška podpora ne bo delovala.

Pomembna je pozicija in organizacija sektorja (ali oddelka) informatike. Informatika mora biti na položaju enakovredna ostalim sektorjem v poslovni strukturi. To velja za večja podjetja, ki so značilna tudi za črno metalurgijo. Poleg operativnega in razvojnega področja lahko sektor informatike pokriva tudi funkcije informacijskega centra, ki je namenjen predvsem usposabljanju in neposredni pomoči končnim uporabnikom še posebej pri uporabi osebni računalnikov. Pri obsegu kadrov v informatiki je za večja podjetja primeren 1–2% obseg zaposlenih. Dobro pretehtana pa mora biti struktura in usposobljenost zaposlenih v informatiki. V praksi daje dobre rezultate interdisciplinarna struktura strokovnih kadrov in timsko, projektno orientirano delo.

Organizacija programa CIM je sestavljena iz vrste med seboj povezanih projektov. Prav je, da se v okviru strategije CIM izdela večletni program projektov in nalog. Projekti in posamezne naloge se nanašajo na računalniško aparaturno in programsko opremo, uvajanje posameznih aplikacij in organizacijo poslovanja ter proizvodnje. Program CIM se prilagaja investicijskim možnostim in razpoložljivim kadrom.

5 Način uvajanja in spremljanje rezultatov

Za uspešno realizacijo strategije CIM je pomemben element spremljanje rezultatov posameznih projektov. Tako, kot kažejo slike v tem poglavju, rezultatov ne dosežemo naenkrat, temveč postopoma v več letih. Osrednji pomen ima pozitiven trend rezultatov.

Rezultanta boljšega upravljanja proizvodnje z računalniško podporo se kaže pri spremljanju obračanja zalog vložka in materiala v medfazi. Od števila in velikosti nerešenih problemov, prikazanih na sliki 4 je odvisno, ob kakšnih zalogah teče proizvodnja. Lažje je krmiliti proizvodnjo z večjimi zalogami, vendar je to neekonomično. Pri uvajanju posamezne računalniške rešitve v sklopu strategije CIM se lahko poslužimo ene uspešnejših metod reševanja problemov kakovosti in uvajanja izboljšave. To so metode dela: ravno v pravem času (JIT—Just in time) in dopolnjene metode DEMINGOVEGA kroga uvajanja izboljšave (slika 5). Izboljšava se vrti v krogu PLANIRAJ, IZVEDI, PREVERI in UKREPAJ v obliki spirale k vse boljši kakovosti. Prizadevanja morajo od leta v leto dajati boljše rezultate. Na sliki 6 vidimo, da se stanje zalog v eni od poslovnih enot Železarne Ravne iz leta v leto izboljšuje. Zaloge so prikazane v razmerju vrednosti zalog na obseg proizvodnje. Tak trend je povezan tudi z dobro računalniško podporo.

Drugi primer je iz uporabe računalnika pri krmiljenju tehnoloških procesov jeklarne.

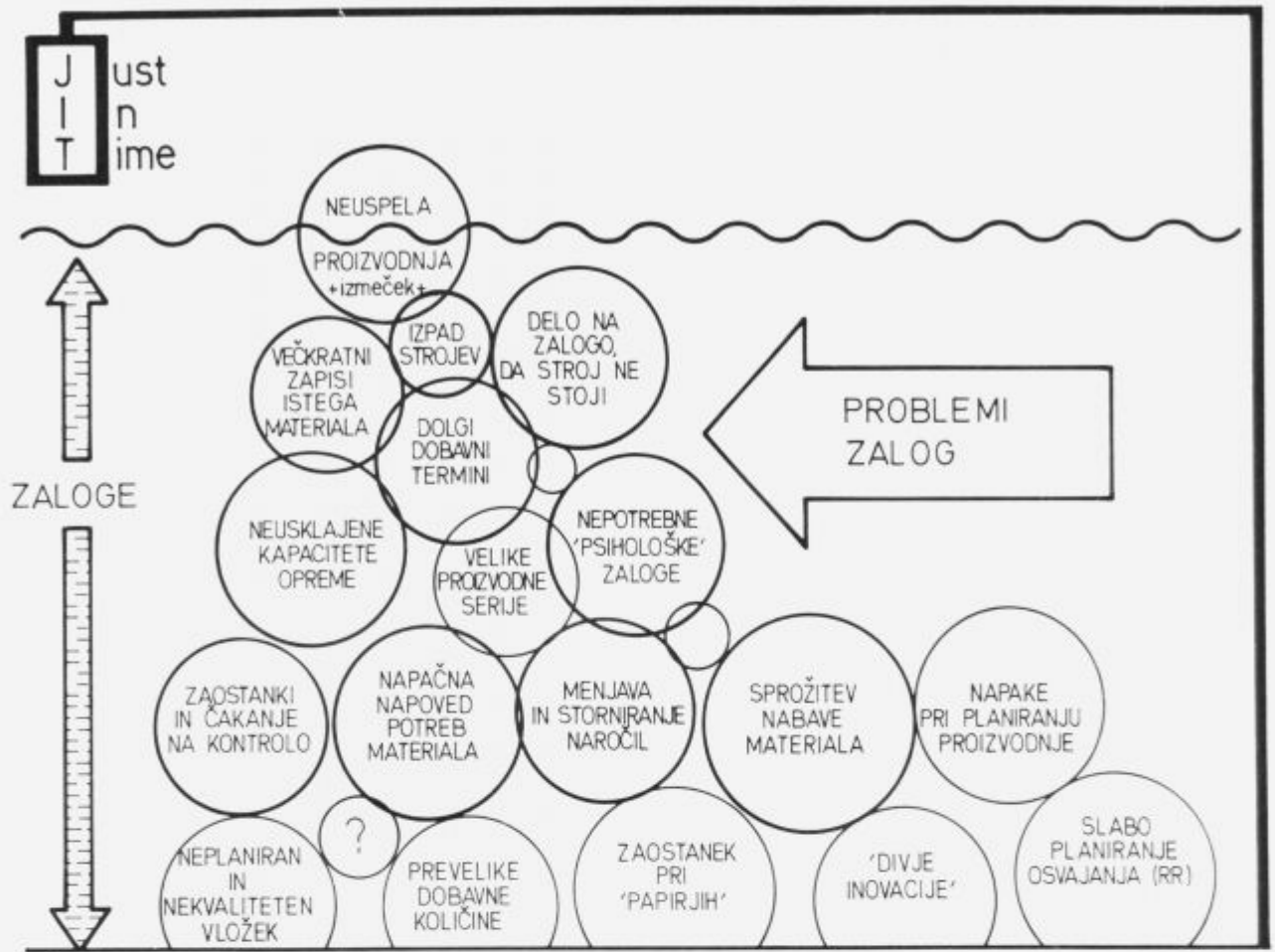
V jeklarni Železarne Ravne se uporabljajo procesni računalniki od leta 1977 dalje. Prvotno računalniško opremo je bilo potrebno že skoraj v celoti zamenjati. Pred leti se je pričela v svetu in tudi v jeklarstvu uvajati nova računalniška tehnologija, ki sloni na osebnih računalnikih, lokalni računalniški mreži, uporabi zmogljivih in programabilnih kontrolerjev.

Na sliki 7 vidimo vse boljše zadevanje kemijske sestave šarže, kar je dobro merilo prizadevanj za boljše zagotavljanje kakovosti v jeklarni.

Iz povedanega sledi, da morajo biti prizadevanja za boljše kakovost dela in storitev neposredno povezana s strategijo CIM in posameznimi projekti računalniške podpore proizvodnje in poslovanja.

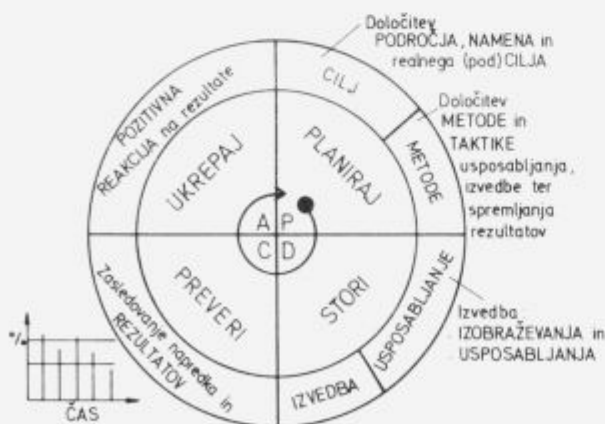
6 Literatura

- 1 IBM General Information Manual: COPICS
- 2 J. Šegel: Approaches to Computer Control in Meltshop Steelmaking, Third International Iron and Steel Congress, Chicago, USA, 1978
- 3 J. Šegel, J. Bratina: Erfahrungen bei Anwendung des Rechners im Huttenwerk, Technica, Zurich, 18/1979
- 4 J. Šegel, J. Žnidar, A. Verčko: Computer Supported Management and Production Information System at Železarna Ravne, Informatica 81, Ljubljana 1981
- 5 J. Šegel, A. Rozman, S. Petovar: Improvement of the Economics and Quality of the VAD process by the Use of Computer, Seminar on the Economic Aspects of Secondary Steelmaking, Dresden 1987
- 6 J. Šegel: Računalniško integrirana proizvodnja v črni metalurgiji. Konferenca Unapređenje i racionalizacija tehnoloških procesa u rudarstvu, geologiji i metalurgiji, Beograd, nov. 1990



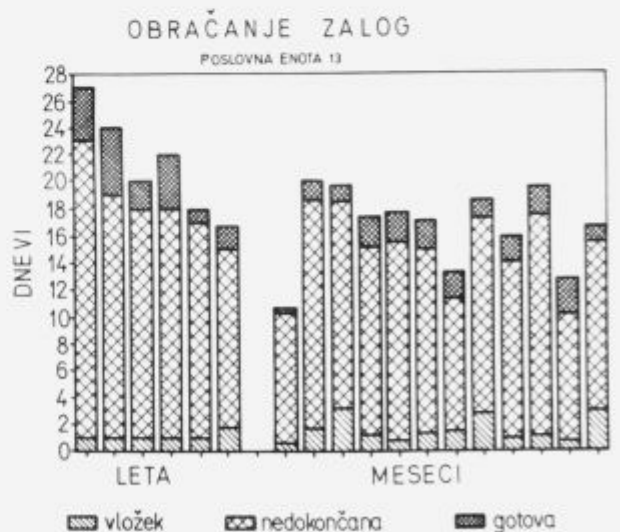
Slika 4. Uvajanje izboljšav in odpravljanje problemov pomeni zmanjševanje zalog.

Figure 4. Introduction of improvements and elimination of problems means reduction of stocks.



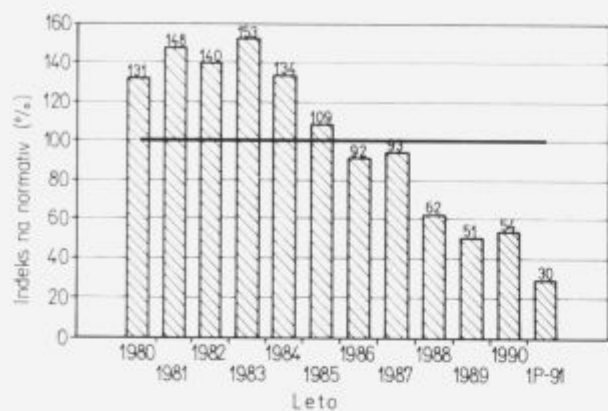
Slika 5. Krog uvajanja izboljšave.

Figure 5. Cycle of introduction of improvements.



Slika 6. Spremljanje zalog obrata Železarne Ravne.

Figure 6. Following the stocks of a plant in Ravne Ironworks.



Slika 7. Indeks kemijsko zgrešenih šarž pri legiranju v jeklarni Železame Ravne.

Figure 7. Index of offheats by alloying in steel plant of Ravne Iron-works.

Pomen matematičnega modeliranja pri študiju jeklarskih procesov

The Role of the Mathematical Modelling by the Study of Metallurgical Processes

B. Koroušič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

Razvoj sofisticiranih matematičnih modelov, ki koristijo računalniške baze podatkov s številnimi termodinamičnimi podatki predstavlja danes močno raziskovalno orodje za napovedovanje lastnosti žilindrih sistemov.

Model žlinder—GEMM, razvit na IMT-Ljubljana, omogoča točen opis različnih večfaznih ravnotežij in spremljanje pojavov v sistemu plin-kovina-žlindra.

V današnjem stanju, model GEMM omogoča točen opis termodinamičnih aktivnosti komponent v žilindrinem sistemu: $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Kot ilustracijo možnosti modela navajamo rezultate izračunavanj v sistemu $\text{C} + \text{O}$, ki jih nato primerjamo s eksperimentalnimi rezultati.

The development of sophisticated mathematical models in association with computer data bases containing assessed thermodynamic data is today powerful tool for the prediction of the behaviour of the slag systems properties. The slag model GEMM developed at IMT-Ljubljana provides an accurate description various multiphase equilibrium and monitoring metal-gas-slag treatments.

In its present state, the model GEMM provides an accurate description of the thermodynamic component activities at slag-metal equilibrium of the system: $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

As an illustration of performances of the model, the prediction of the gas-reactions in the system $\text{C} + \text{O}$ obtained with the present model was compared to investigation results.

1 Uvod

Danes nihče več ne dvomi, da je napredek na tehničnem področju proizvodnje jekla mogoče doseči le s kombinacijo sodobne metalurške opreme in profesionalne uporabe tehnološkega znanja z računalniško informativnim servisom. Zaradi zaostrenih pogojev in občutljivih tržnih mehanizmov na področju prodaje jekla in ostrega zasuka od masovne proizvodnje na proizvodnjo za znanega kupca morajo proizvajalci jekel nenehno misliti na naslednje pogoje:

- zahteve po minimalni specifični porabi energije
- zahteve po vnaprej definiranem nivoju kvalitete in cene jekla
- zahteve po čistem okolju

V sodobni jeklarski praksi doživlja največji razmah ravno razvoj matematičnih modelov (bolj točno ekspertnih sistemov) in sicer tako na področju primarne izdelave jekla (konvertorski postopki) kakor tudi na področju rafinacije in litja jekla.

Osnovni cilj pri razvoju matematičnega modela nekega procesa je, da se opišejo zakonitosti in faze procesa, pri čemer je prenos mase in energije najpomembnejši. Začetno fazo razvoja matematičnega modeliranja procesov karakterizira določena zaprtost, kar daje parcialne rešitve za analizirani problem.

Danes se pri razvoju matematičnih modelov uporablja neprimerno širši prostor in kompleksni interaktivni sistemi, ki povezujejo različna raziskovalna področja: od

uporabe računalniških baz podatkov in profesionalnega software do vključevanja know-how doseženega s tehnološkimi raziskavami.

Namen članka je predstaviti razvoj matematičnega modeliranja na IMT v Ljubljani pri študiju nekaterih jeklarskih procesov kot je dezoksidacija jekla, izbira optimalne sestave žlindre za doseganje nizkih vsebnosti žvepla ter pri kontroli nekovinskih vključkov.

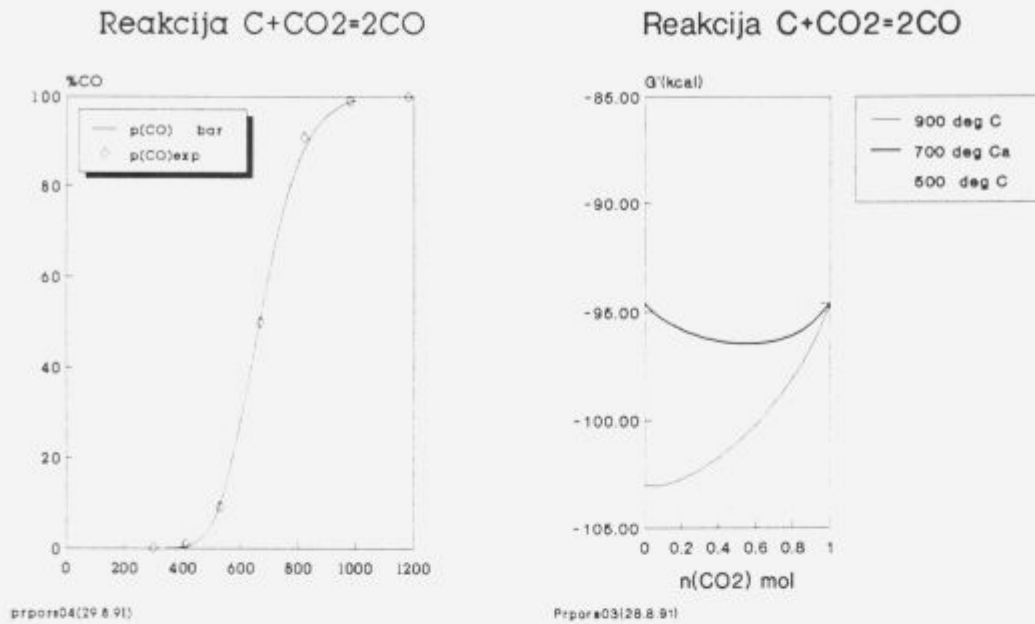
2 Kratek pregled razvoja matematičnih modelov in baz podatkov v svetu

Pregled literaturnih virov kaže, da so se v zadnjem desetletju izoblikovale tri smeri na področju razvoja matematičnih modelov:

- razvoj aplikativne programske opreme za vodenje procesov,
- razvoj modelov za izračunavanje termodinamičnih lastnosti kompleksnih sistemov, računalniške simulacije zlasti na področju strjevanja in prenosa mase in toplote,
- razvoj integralnih baz podatkov.

Na sliki 1 vidimo kratek pregled sodobnih integralnih baz podatkov, med katerimi so nekateri svetovno znani programski paketi za kompleksna izračunavanja kompleksnih metalurških procesov.

Pomembno je poudariti silen razmah na področju združevanja aktivnosti v različnih državah in hitrega obveščanja med različnimi raziskovalnimi skupinami.



Slika 2. Termodinamična analiza sistema $C_{(gr)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$.
 Figure 2. Thermodynamical analysis of the system $C_{(gr)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$.

ITD

Integrated Thermochemical Database

CSIRO(Australija) FACT(Kanada) KSC(Finška) MANLABS(IZDA) MTDATA(Anglija) THERMOCALC (Švedska) THERDAS(Nemčija) THERMODATA(Francija)	SGTE Scientific Group Thermodata Europe Izračun ΔH & ΔG ravnotežne konstante parni tlak potencialne Masne in toplotne bilance za eksperimentalne in labor. podatke ter industrijske procese Teoretično pričakovane ravnotežne sestave Grafično ponazoritev rezultatov Gibbsova energetska minimizacija
Reakcijske enačbe	
Toplotne bilance	
Ravnotežne sestave	

FRPORS06(29.91.#A29)

Slika 1. Pregled integralnih termokemijskih baz podatkov in programske opreme za kompleksna metalurška izračunavanja.

Figure 1. A review of the integral thermochemical data base and software for the complex metallurgical calculations.

Posebno izstopa združenje SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), ki trenutno povezuje skoraj vse razvite države Evrope in je zelo aktivno na vseh mednarodnih srečanjih.

Razvoj sodobnih ekspertnih sistemov sloni na kombinaciji učinkovite uporabe empiričnega inženirskega znanja podprtega s teoretičnim znanjem, pri čemer so najpomembnejši prav matematični modeli.

3 Razvoj matematičnega modela za študij metalurških reakcij

Teoretične osnove metalurške termodinamike so zelo dobro poznane, njihova uporaba se je še pred desetimi leti omejevala na specifične probleme optimizacije nekaterih jeklarskih procesov. Razvoj računalniške tehnike in dostopnost do različnih baz termokemijskih podatkov sta omogočila nesluten razvoj matematičnih modelov za najrazličnejše metalurške procese.

Pred približno 10 leti se je pričel razvoj metalurškega procesnega inženirstva (MPI), ki izhaja iz termodinamične napovedi poteka reakcij v realnih pogojih.

Skupno za skoraj vso dosedaj razvito programsko opremo (kot so THERMOCALC, CHEMSAGE, FACT) je uporaba univerzalnega Gibbsovega principa o minimizaciji energije, ki ga na kratko želimo predstaviti na enostavnem primeru¹.

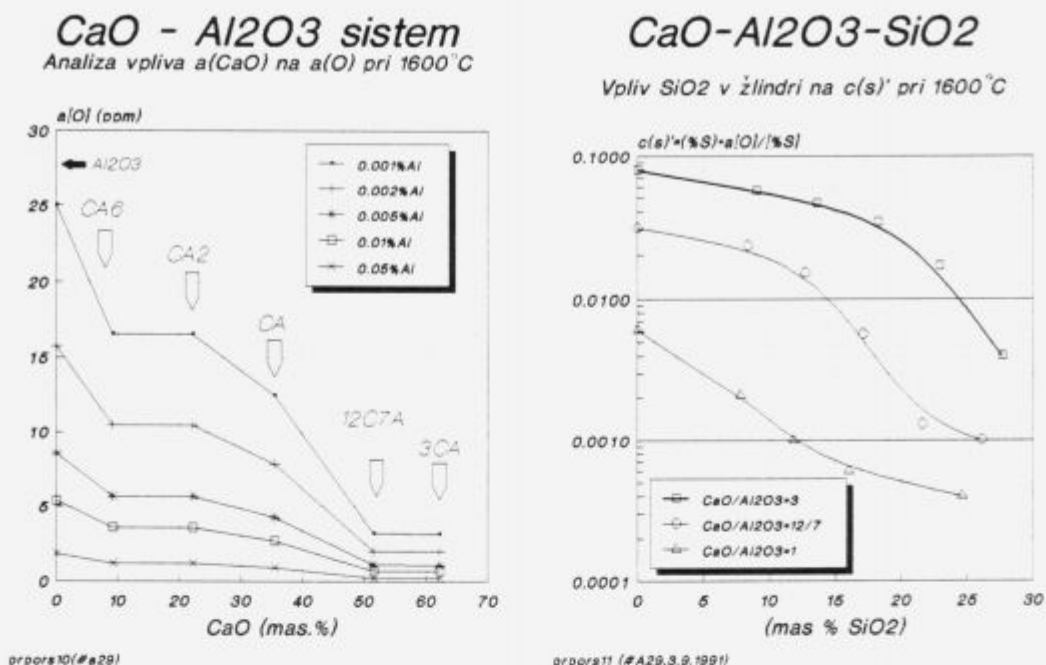
4 Gibbsov princip minimalne energije

V sistemu, ki sestoji iz različnih plinskih, tekočih in kondenziranih faz, nastopi termodinamično ravnotežje takrat, ko sistem doseže minimalno prosto energijo (Gibbsov princip). Čim uporabljamo več kot dve komponenti v sistemu, postanejo izračunavanja ravnotežnih sestav izredno zahtevna, če ne povsem nemogoča naloga. Iskanje rešitev za kompleksnejše sisteme je možna le z uporabo ustreznega računalniškega programa. Zaradi obsežnosti teme bomo skušali na enostavnem primeru pokazati univerzalnost Gibbsove metode.

Oglejmo si znano reakcijo:

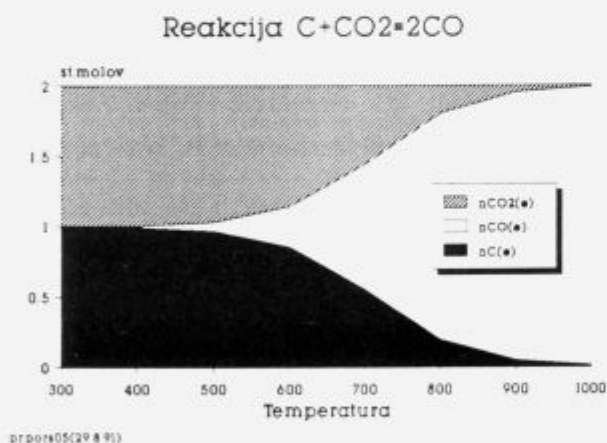


ki se uporablja pri študiju redukcije rud in pri plinski cementaciji jekla. Termodinamična analiza te reakcije nam



Slika 4. Študij vpliva sestave žlindre na dezoksidacijo in razžveplanje jekla pri T 1600°C.

Figure 4. Influence of the chemical composition of the slag on deoxidation and desulphurisation of molten steel by the temperature 1600°C.



Slika 3. Bilanca reakcijskih produktov za reakcijo $C_{(g)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$.

Figure 3. Balance of the reaction products for the reaction $C_{(g)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$.

pokaže, da pri konstantnem tlaku npr. $p = 1$ bar, tvorba CO poteka tem intenzivneje, čim višja je temperatura v sistemu (slika 2). Leva stran slike 2 kaže znano odvisnost P_{CO} v funkciji temperature in desna stran Gibbsovo prosto energijo sistema pri treh temperaturah (500, 700 in 900°C). Pri uporabi matematičnega modela računalniški program najprej izračuna celotno energijo sistema in nato diferencira krivuljo $G' = f(T, n_{CO_2})$, poišče minimum in sestavi ravnotežno bilanco sistema.

Na sliki 3 vidimo primer bilance števila molov reakcij-

skih produktov za opisano reakcijo kot funkcijo temperature. Na analogen način se izvaja termodinamična analiza kompleksnejših sistemov, kar je posebno koristno pri študiju industrijskih jeklarskih žlinder in simulaciji določenih procesov.

5 Osnove matematičnega modeliranja žlinder s programom GEMM

Matematični model GEMM (dosežena le 1. stopnja razvoja) sloni na opisanem principu Gibbsa o minimizaciji energije sistema¹. Zahvaljujoč močni bazi termodinamičnih podatkov, ki vsebuje proste energije za številne oksidne sestave, program na osnovi izbranih robnih pogojev izbere ustrezne termodinamične podatke, pri čemer mora zadostiti masni bilanci vseh udeležencev v sistemu in nato z metodo iteracije poišče ravnotežno sestavo v celotnem sistemu². Nasledni korak je, da iz parcialnih termodinamičnih vrednosti izračuna termodinamične aktivnosti tekočih oksidnih komponent. Dobljene termodinamične vrednosti lahko uporabljamo pri kompleksnih izračunavanjih npr. pri študiju dezoksidacije in modifikacije jekla (slika 4a) z aluminijem v prisotnosti aluminatne žlindre ali analiziramo vpliv sestave žlindre na porazdelitev žvepla med tekočim jeklom in žlindrino fazo (slika 4b)³.

6 Literatura

- 1 Koroušič, B.: Fundamental thermodynamic aspects of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system, Steel Research 62 (1991) No. 7, s. 285-288
- 2 Koroušič, B.: Predicting oxide activities in CaO-Al₂O₃-SiO₂ system by computer, H.T.M.P. VII, Orleans, June 17-20 (1991)
- 3 Koroušič, B.: Vpliv sestave žlindre na dezoksidacijo, razžveplanje in tvorbo vključkov v sodobnih jeklarskih agregatih, BQ 25, št. 3 (1991), s. 77-81.

Numerična simulacija procesa izdelave ingotov po EPŽ postopku

Numerical Simulation of ESR Ingots Production

B. Štok, N. Mole, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo, Ljubljana

Izdelan je bil ekspertni program za računalniško simulacijo procesa izdelave ingotov po EPŽ postopku. V analizi smo se omejili na zasledovanje termomehanskega stanja pri ohlajanju ingota, pri čemer so bili upoštevani ustrezni robni pogoji, temperaturno odvisne snovne lastnosti ter rast ingota. Glede na ustreznost oziroma neustreznost termomehanskega stanja lahko projektant-tehnolog EPŽ postopka ustrezno spreminja vhodne parametre procesa ter s tem ustrezno optimira postopek tako v energijskem, kakor tudi v metalurško-trdnostnem smislu.

1 Namen računalniške simulacije toplotnih procesov

Današnji čas izredno intenzivnega razvoja na področju novih materialov ter z njimi povezanih tehnologij postavlja pred nas zelo zahtevno nalogo. Kvalitetno projektiranje tehnoloških procesov, ki vključuje konstrukcijo orodja in določitev preostalih tehnoloških parametrov samega procesa, zahteva tako kompleksno znanje, da ga danes zaradi specifičnosti in specialnosti posameznih segmentov v procesu projektiranja ne more obvladati en sam človek. Poleg tega so mnogi tehnološki, pa tudi konstrukcijski parametri pridobljeni z izkušnjami in njihovo ozadje mnogokrat ni dovolj raziskano. Neposredno upoštevanje izkušenj, ne da bi pri tem podrobneje poznali mehanizme, ki so jih pogojevali, lahko vodi do povsem zgrešenih tehnoloških rešitev. Ob ustrezni eksperimentalni podpori, ki naj zagotovi pravilno identifikacijo v tehnološkem procesu prisotnih parametrov, se uspešna rešitev tako kompleksnega problema nedvomno nakazuje v možnosti ustreznega matematičnega modeliranja, njegove numerične implementacije ter končno računalniške simulacije obravnavanega problema. Že s tem, da se pri opazovanju tehnološkega procesa omejimo zgolj na spremljanje termomehanskega stanja, lahko ugotovimo, da je poznavanje tega ključnega pomena pri določitvi takih tehnoloških parametrov, ki naj zagotovijo zahtevano kvaliteto končnega izdelka.

Velika večina tehnoloških procesov je karakterizirana s tem, da se med potekom procesa termomehansko stanje intenzivno spreminja. Običajno gre pri teh procesih tudi za sorazmerno hitro spreminjanje temperaturnega stanja, ki posredno vpliva na spremembo mehanskega stanja. Nezmožnost obvladovanja procesa v smislu kontroliranega razvoja temperaturnega stanja, predvsem iz vidika naglih sprememb le-tega, se kaže v intenzivnem deformiranju materiala ter visoki stopnji zaostalih napetosti v končnem izdelku.

Iz ugotovljenega lahko zaključimo, da bi računalniška simulacija kateregakoli tehnološkega procesa, ki je sicer karakteriziran z ustreznimi spremenljivimi termomehanskega stanja, nudila vse potrebne elemente za optimiranje procesa, če bi jo le izvedli v zgodnji fazi projektiranja procesa. Ne glede na obilico razpoložljivih univerzalnih komercialnih računalniških programov, ki običajno povsem zadovoljivo

rešujejo parcialne probleme, je za simulacijo specifičnega tehnološkega procesa potrebno zagotoviti ustrezni ekspertni program.

V prispevku predstavljamo ekspertni program za simulacijo procesa izdelave ingotov po EPŽ postopku. Ob predpisanih delovnih pogojih omogoča program zasledovanje termomehanskega stanja v ohlajevanem ingotu.

2 Značilnosti toplotnih procesov

Proces prevoda toplote, ki je prisoten skoraj pri vsakem tehnološkem procesu, je ključni generator sprememb termomehanskih stanj v materialu. Neposredno se njegov vpliv kaže v časovno in prostorsko spremenljivem temperaturnem polju. To že zaradi svoje prostorske spremenljivosti povzroča v materialu neenakomerne deformacije, katerih neposredna posledica je pojav termičnih napetosti. Ker so snovne lastnosti, ki sicer bistveno vplivajo na potek termomehanskega procesa, največkrat tudi močno odvisne od temperature, je termomehansko stanje pravzaprav skupek različnih učinkov, ki se kažejo v veliki nelinearnosti problema. V splošnem imamo torej opravka z izredno kompleksnimi robnimi problemi, ki so zaradi nestacionarnega prevoda toplote izrazito časovno odvisni. Časovna odvisnost termomehanskega stanja je pogojena s spreminjajočim se temperaturnim poljem, samo napetostno polje pa je dodatno odvisno še od razvoja deformacij. Te so velikokrat prav zaradi temperaturne odvisnosti snovnih lastnosti tudi nepovračljive.

3 Numerično modeliranje termomehanskih problemov

Ker je analitično reševanje enačb, ki matematično popisujejo obravnavane primere, zelo težavno ali celo neizvedljivo, jih rešujemo numerično. Numerično reševanje matematičnega modela lahko izvedemo z metodo končnih elementov, saj je ta za obravnavo problemov s kompleksnejšimi geometrijskimi in obremenitvenimi pogoji zelo primerna. Nestacionarnost obravnavanih termomehanskih problemov zahteva časovno inkrementalni način numeričnega reševanja, ker časovni potek obremenjevanja bistveno vpliva na termomehansko stanje v kontinuumu.

Numerično modeliranje termomehanskega stanja v kontinuumu, v katerem bistveni izvor notranjih obremenitev predstavlja nestacionarnost temperaturnega polja,

vključuje tako toplotno kot deformacijsko-napetostno analizo. Vključitev realnih robnih pogojev v numerični model in upoštevanje pravih vhodnih podatkov, to je začetnih in robnih pogojev, ter snovnih podatkov v fazi same simulacije, je bistvenega pomena za pravilnost dobljenih rezultatov. Posebno je potrebno poudariti vpliv, ki ga imajo velike spremembe temperature na temperaturno odvisnost snovnih lastnosti ter s tem tudi na dejansko termomehansko stanje.

4 Modeliranje procesa elektropretaljevanja pod žlindro

V analizi realnega problema smo se omejili na zasledovanje dogajanj pri ohlajanju ingota, pridobljenega po postopku elektropretaljevanja pod žlindro. Elektropretaljevanje ingota pod žlindro je nestacionarni proces, katerega poglavitni vzrok nestacionarnosti izhaja iz rasti ingota. Posledica tega je nestacionarno temperaturno in deformacijsko-napetostno polje v ohlajevanem ingotu. Ob nestacionarnosti pa je dani problem še geometrijsko, prav tako pa tudi materialno nelinearen. Geometrijsko je nelinearen zaradi rasti ingota, materialno pa zaradi spremenljivih snovnih lastnosti ter plastičnih deformacij, kot posledice velikih temperaturnih sprememb med ohlajanjem ingota. Gre torej za izredno kompleksen robni problem, ki se odraža v časovno spremenljivih robnih pogojih.

Pri numeričnem modeliranju tako kompleksnega robnega problema moramo zagotoviti čimbolj pravilno upoštevanje posebnosti, ki so za opazovani proces značilne. Ta zahteva posredno pogojuje časovno in krajevno diskretizacijo problema. Mreža končnih elementov, s katero diskretiziramo območje ingota, je časovno spremenljiva, saj se mora zaradi rasti ingota prilagajati trenutnim robnim pogojem ingota. Rast ingota modeliramo tako, da časovnemu zaporedju intervalov priredimo zaporedje novih dodanih plasti končnih elementov. Velikost časovnega koraka je odvisna od podane hitrosti pretaljevanja, debelina dodane plasti pa je konstantna in je pogojena z velikostjo pomika dna ingota. Prav tako je gostota diskretizacije prilagojena gradientu opazovanih veličin, s čimer zagotovimo korektno aproksimacijo numerične rešitve. Tako je v območju kristalizatorja, kjer je hlajenje ingota zelo intenzivno, mreža končnih elementov primerno zgoščena. V delu ingota, ki je oddaljen od kristalizatorja, zaradi česar se tu vzpostavi kvazi stacionarno stanje, pa je mreža končnih elementov v smeri osi ingota redkejša.

Oblika kovinske kopeli je odvisna od globine kopeli, ki jo za vsak izbrani primer definiramo. Prav tako definiramo količino odvedene toplote iz ingota v kristalizator ter njeno porazdelitev po višini kristalizatorja. Fazno spremembo, do katere pride pri strjevanju ingota, spremlja pojav sproščanja latentne toplote, ki je upoštevan v matematičnem modelu.

5 EPŽ/s—program za računalniško simulacijo

Kot primer modeliranja termomehanskih pojavov smo izdelali ekspertni računalniški program za simulacijo elektropretaljevanja ingotov pod žlindro. Za to področje izdelave ingotov je na voljo dovolj praktičnega in eksperimentalnega znanja v Železarni Ravne, prav tako pa je tudi proces metalurško in termomehansko dovolj raziskan. Oboje je izredno pomembno v fazi preverjanja rezultatov računalniške simulacije.

Program EPŽ/s je namenjen računalniški simulaciji tehnološkega postopka elektropretaljevanja ingotov pod žlindro. Simulacija omogoča časovno sledenje rasti ingota

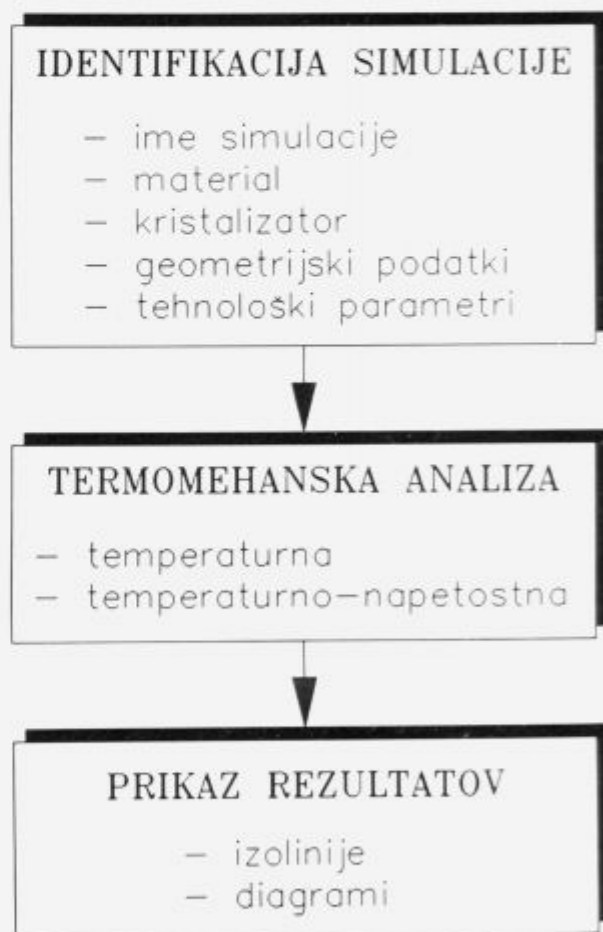
ter sprotno spremljanje spremembe termomehanskega stanja v njem.

Program vključuje:

- interaktivni vnos:
 - podatkov o geometriji in materialu ingota
 - obratovalnih parametrov procesa
- temperaturno in napetostno analizo
- grafični prikaz rezultatov simulacije:
 - polja veličin termomehanskega stanja
 - potek veličin termomehanskega stanja v izbranih prerezih.

S tem, da omogoča računalniška simulacija kvalitativni vpogled v spreminjanje termomehanskega stanja skozi celotno zgodovino rasti ingota, je dana možnost analize vpliva posameznih parametrov procesa in njihovega optimiranja.

Zgradbo programa ter povezavo med posameznimi deli programa prikazuje diagram poteka (slika 1).



Slika 1.

Figure 1.

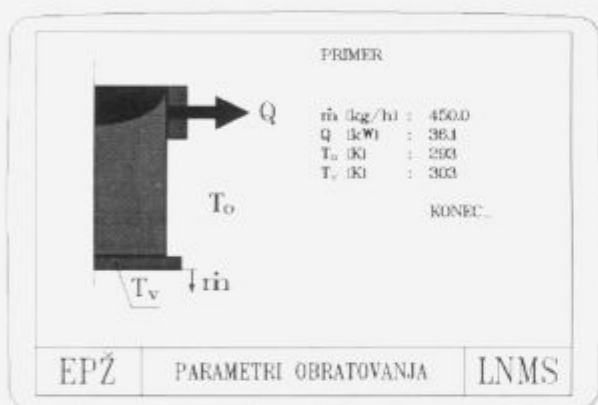
Poljubna simulacija je karakterizirana z globalnimi značilnostmi, ki izhajajo iz lastnosti pretaljevanega materiala ter lastnosti kristalizatorja na eni strani in preostalimi

značilnostmi, ki vključujejo načeloma spremenljive parametre procesa, na drugi strani. Vsako novo imenovano simulacijo z ustreznim podatkovnim naborom vključimo v knjižnico že izvedenih simulacij.

Snovne lastnosti pretaljevanega ingota izberemo s tem, da iz dane podatkovne knjižnice za material izberemo ustrezeni material, na isti način izberemo tudi tip kristalizatorja za obravnavano simulacijo.

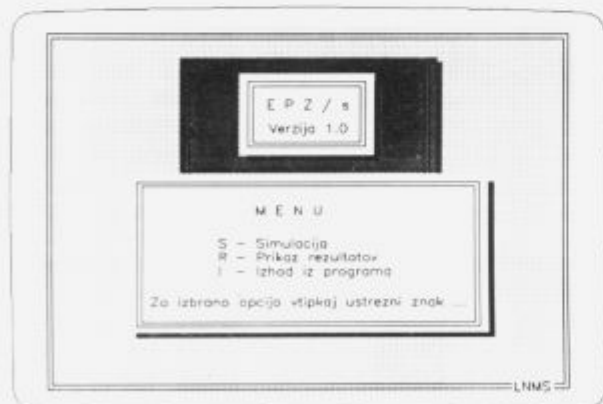
Geometrijski robni pogoji vključujejo velikost premera ingota, globine kovinske kopeli ter predvideno celotno dolžino ingota.

Tehnološki parametri procesa vključujejo velikosti talilne hitrosti, odvedene toplote, temperature okolice ter temperature nosilne plošče ingota (slika 2).



Slika 2.
Figure 2.

Potem, ko smo definirali vse za simulacijo potrebne podatke, pri čemer je vnos podatkov posamičen z možnim popravkom že vnešenih vrednosti, se na zaslonu izriše menu, ki opredeljuje nadaljnje možnosti programa. Le-te zajemajo računalniško simulacijo z analizo termomehanskega stanja in grafični prikaz veličin termomehanskega stanja ali tudi regularen zaključek dela z izhodom iz programa (slika 3).



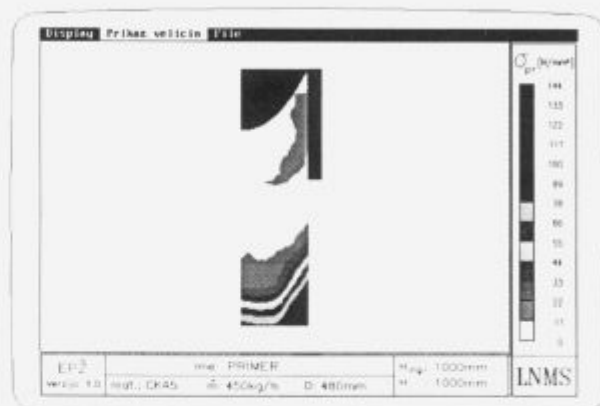
Slika 3.
Figure 3.

V okviru računalniške simulacije obravnavanega postopka dobimo kot rezultat celotno zgodovino simulirane rasti ingota. Program omogoča za poljubno dolžino ingota,

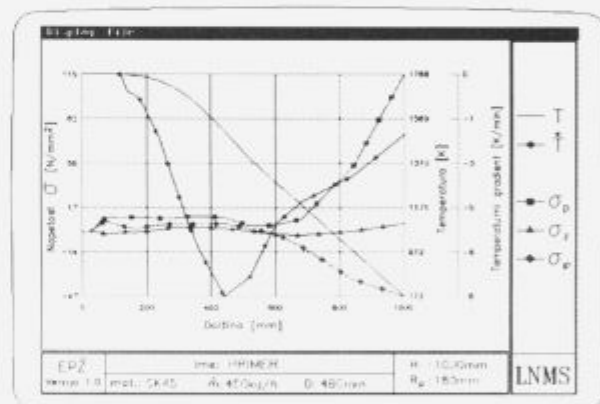
ki je v mejah že simulirane dolžine ingota, grafični prikaz krajevnega spreminjanja veličin termomehanskega stanja.

Prikazovanje je možno:

- za celotno območje ingota v obliki prikaza izolinij (slika 4)
- za izbrani prečni ali vzdolžni prerez v obliki diagrama (slika 5).



Slika 4.
Figure 4.



Slika 5.
Figure 5.

Izdelani računalniški program EPŽ/s omogoča z računalniško simulacijo izdelave ingotov po EPŽ postopku spremljanje razvoja termomehanskega stanja v ohlajevanem ingotu. Glede na njegovo ustreznost oziroma neustreznost lahko projektant-tehnolog EPŽ postopka ustrezno spreminja vhodne parametre procesa ter s tem ustrezno optimira postopek tako v energijskem, kakor tudi v metalurško-trdnostnem smislu.

Glede na to, da zahteva pravilna simulacija temeljito poznavanje snovnih lastnosti, je izdelani software v tistem delu, ki zajema knjižnico podatkov o materialu, pa tudi o samih toplotnih razmerah, potrebno stalno dograjevati.

6 Zaključne ugotovitve

Ne glede na kompleksnost obravnavane problematike, zaradi katere so v samem matematičnem modelu prav gotovo morebitne nedorečenosti, smo mnenja, da predstavlja

program EPŽ/s velik korak naprej v iskanju odgovora na izzive našega časa. Po eni strani je pomembna ugotovitev, da smo s ciljem, ustvariti novo kvaliteto razmišljanja ter delovanja, sposobni znotraj lastnega prostora uspešno združiti interdisciplinarna znanja ter ljudi, ki ta znanja obvladajo. To mora biti nedvomno vodilo nadaljnega razvoja. Po drugi strani pa lahko kljub dejstvu, da bi bilo mogoče v program vgrajeno znanje še nadgraditi, ugotovimo, da lahko predstavlja program tisto orodje, s katerim bomo pri dejanski simulaciji procesa prišli do nadaljnjih spoznanj. Vključevanje tako pridobljenih novih izkušenj v sam proces načrtovanja tehnološkega postopka pa bo prinašalo željene učinke za izboljšanje kvalitete ter racionalizacije stroškov.

7 Literatura

- ¹ B. Štok, N. Mole, M. Švajger, B. Jelen, D. Vodeb, B. Koroušič: Global Interdisciplinary Approach to Mathematical Modelling of Electroslag Remelting. The First European East-West Symposium on Materials and Processes—MatTech'90, Helsinki, 1990
- ² B. Štok, N. Mole, M. Švajger, M. Zajc: Finite Element Modelling and Simulation of Electroslag Remelting Process, Third International Conference on Technology of Plasticity, Kyoto, 1990

Raziskave segregacij na površini Fe-Si-C-Sb zlitin z metodo AES

AES Segregation Studies on the Surface of Fe-Si-C-Sb Alloys

M. Jenko, F. Vodopivec, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

B. Praček, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, Ljubljana*

Za študij segregacij na površinah kovin in zlitin smo razvili novo eksperimentalno metodo, ki temelji na spektroskopiji Augerjevih elektronov. S prvimi sistematskimi raziskavami smo določili kinetiko segregacije antimona na površini neorientirane elektro pločevine v UVV, v temperaturnem področju od 450 do 850° C. Določili smo difuzijski koeficient antimona v siliciranem feritu in izračunali aktivacijsko energijo difuzije.

For the segregation studies on the metal and alloy surfaces the new sensitive experimental method, based on Auger Electron Spectroscopy was developed. With the first systematic investigations the kinetics of antimony surface segregation on nonoriented electrical sheet in UHV in temperature range from 450 to 850° C was determined. From the surface segregation kinetics and its temperature dependence, the diffusion coefficient and the activation energy of antimony diffusion in bulk were determined.

1 Uvod

Naraščajoče zahteve po energijsko zmogljivejših motorjih in transformatorjih vzpodbujajo vedno nove raziskave in razvoj neorientiranih elektro pločevin z visoko permeabilnostjo in nizkimi vatnimi izgubami ob čim nižjih proizvodnih stroških.

Znano je, da majhni dodatki antimona (0.03 do 0.1% Sb) v silicijeva jekla ugodno vplivajo na formiranje teksture v neorientiranih elektro pločevinah in zmanjšajo vatne izgube¹⁻⁴. Možna razlaga takšnega vpliva antimona je, da je le-ta površinsko aktiven element, ki segregira po mejah zrn in prostih površinah in vpliva na rekristalizacijo, s tem da pospešuje rast rekristaliziranih zrn z magnetno mehko lego blizu ploskve (100) oziroma zavira rast rekristaliziranih zrn z magnetno trdo lego blizu ploskve (111) v ravnini pločevine.

Segregacijo antimona na površini neorientirane elektro pločevine smo študirali v ultra visokem vakuumu v temperaturnem področju od 400 do 850° C.

Kinetiko rasti segregirane plasti na površini neorientirane elektro pločevine smo zasledovali z metodo AES, z direktnimi meritvami; to je z zasledovanjem časovnega poteka spremembe razmerja intenzitet vrhov Augerjevih elektronov antimona in železa I_{Sb}/I_{Fe} .

Kinetiko segregacij smo zasledovali na površini, ki je bila predhodno očiščena z ionskim jedkanjem. Koncentracijo antimona, ki je segregiral na površino smo določili v odvisnosti od temperature in od koncentracije v masivnem materialu. Iz kinetike segregacije Sb na površini smo določili difuzijski koeficient in aktivacijsko energijo difuzije antimona v siliciranem feritu. Antimon začne segregirati na površini Fe-Si-C-Sb zlitine z zaznavno hitrostjo pri temperaturah 500° C oziroma 650° C. Debelina segregirane plasti Sb narašča z naraščajočo temperaturo. Pri temperaturah višjih od 700° C se množina segregiranega antimona zmanjšuje.

2 Izhodišče raziskave

Razvoj modernih, občutljivih metod za karakterizacijo trdnih površin, je omogočil študij segregacij elementov po mejah zrn, po faznih mejah in po prostih površinah. Legirni elementi in elementi nečistoč segregirajo v posameznih fazah proizvodnega procesa in povzročajo različne transformacije v trdnem. Nekateri elementi selektivno vplivajo na procese, ki se začnajo na površini kot so adsorpcija, oksidacija, rekristalizacija itd., krhkost materiala, sintranje, lezenje itd., pa so v direktni povezavi s sestavo na mejnih površinah.

V zadnjem desetletju je bila s tega področja objavljena cela vrsta del, v katerih avtorji študirajo segregacije elementov, ki se v zelo nizkih koncentracijah nahajajo v jeklih in njih vpliv na kvaliteto končnega izdelka^{1,4-6,17}. O koristnem vplivu Sb v silicijevih jeklih za neorientirano elektro pločevino na razvoj teksture je poročalo več avtorjev⁵⁻⁷. Študij segregacij na površini Fe-Si-C-Sb zlitin je v slovenskem prostoru pogojeval razvoj nove eksperimentalne metode, ki temelji na metodi AES. Omogoča raziskave v vakuumski posodi spektrometra Augerjevih elektronov v UVV pri temperaturah do 850° C. S prvimi raziskavami smo preverili novo eksperimentalno metodo. Sočasno smo študirali segregacije na površini zlitine Fe-Si-C-Sb, neorientirane elektro pločevine (Fe, 1.87% Si, 0.21% Al, 0.3% Mn, 0.03% C, 0.052% Sb, 0.001% S, 0.008% P), ki je bila hladno izvaljana do končne debeline 0.1 mm. Debelejših vzorcev ne moremo uporabiti zaradi omejitev pri elektroporovnem segrevanju vzorcev v UVV.

Pred pričetkom segrevanja smo površino vzorcev očistili z ionskim jedkanjem vseh nečistoč razen ogljika (272 eV) in kisika (510 eV). Kisik je bil ves čas prisoten, tudi po močnejšem jedkanju. S kvadrupolnim masnim spektrometrom (območje mas 1-100) smo analizirali preostalo atmosfero v vakuumski posodi spektrometra; kisika nismo zasledili. Vsebnost antimona v preiskovani zlitini je bila 0.052% Sb, kar je pod mejo občutljivosti metode AES.

Rast segregirane plasti antimona smo z metodo AES lahko zasledovali šele pri procesu segrevanja, pri temperaturi $T \geq 500^\circ\text{C}$. V nadaljevanju raziskave smo vzorec z enako kemijsko sestavo pred vgradnjo v spektrometer prežarili v vakuumu. Površino vzorca smo očistili z ionskim jedkanjem. Ciklično smo segrevali vzorec ob sočasnem jedkanju z Ar^+ ioni. Na ta način smo površino očistili vseh nečistoč razen ogljika. Koncentracija ogljika na površini narašča v temperaturnem področju 300 do 500°C , nad to temperaturo pa pade na zanemarljivo vrednost. Med segrevanjem vzorca je antimon pričel segregirati z zaznavno hitrostjo na površini pri temperaturi 650°C . Debelina segregirane plasti z naraščajočo temperaturo narašča do temperature 700°C . Takrat doseže segregacija svoj maksimum pri razmerju intenzitet $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Fe}} = 0.6$; pri višjih temperaturah pa se zmanjšuje.

Cilj naših raziskav je boljše razumevanje segregacije antimona na površini zlitin Fe-Si-C-Sb in njenega vpliva na razvoj teksture, ki je neposredni povezavi z vatnimi izgubami, ki so osnovno merilo za kakovost elektro pločevine.

3 Eksperimentalno delo

Študij segregacije antimona na površini pločevine, ki po sestavi ustreza jeklu za orientirano elektro pločevino, je potekal v dodatno opremljenem spektrometru Augerjevih elektronov PHI, Model SAM 545 A.

Vzorci iz jekla, s kemijsko sestavo: 2.91% silicija, 0.03% aluminija, 0.15% mangana 0.003% ogljika, 0.011% žvepla, 0.016% fosforja, 0.049% antimona in 0.001% bora; dimenzij $30 \times 1.5 \times 0.1$ mm smo elektro uporabno segrevali. Temperaturo smo kontrolirali s termočlenom Fe-CuNi, premera 0.1 mm, ki smo ga točkovno privarili na zadnjo stran vzorca v neposredno bližino analiznega mesta.

Površino vzorca smo pred segrevanjem v vakuumski posodi spektrometra očistili z ionskim jedkanjem med cikličnim segrevanjem. Na ta način smo lahko odstranili vse nečistoče razen ogljika. Koncentracija ogljika na površini vzorca med segrevanjem v temperaturnem intervalu od 300 do 500°C narašča, pri temperaturi 500°C pa pade na zanemarljivo vrednost.

Z metodo AES smo ugotavljali kinetiko rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine z direktnimi meritvami, to je z zasledovanjem časovnega poteka spremembe vrhov Augerjevih elektronov antimona (454 eV) in železa (651 eV).

S profilno AES analizo smo ocenili debelino segregirane plasti antimona na površini vzorca^{13,15}. Hitrost jedkanja antimona smo ocenili s primerjavo hitrosti jedkanja tanke Sb plasti znane debeline.

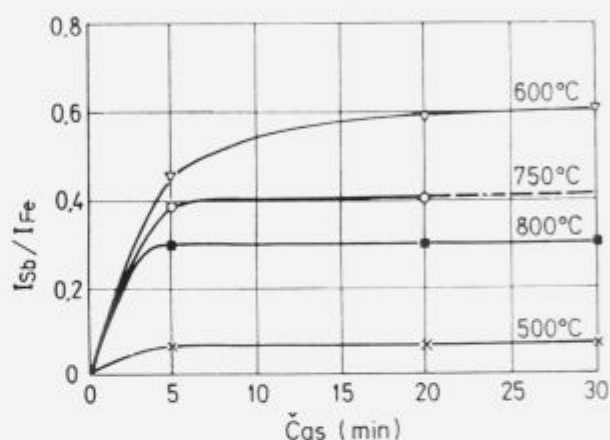
Po končanem eksperimentu smo površino vzorca očistili z Ar^+ ioni in s ponovnim segrevanjem znova zasledovali nastanek segregacije na površini. Tako smo lahko brez poseganja v vakuumsko posodo spektrometra en vzorec uporabili za več poskusov.

AES analize so bile izvedene s statičnim elektronskim curkom 3 keV/1 μA , premera 45 μm pri vpadnem kotu 30° . Ionsko jedkanje je potekalo z Ar^+ ioni, energije 1 keV in 3 keV, pri gostoti ionskega toka 0.138Am^{-2} , merjeni pri vpadnem kotu 47° . Občutljivost AES metode je 0.1 at. %, relativna natančnost pa 0.5%.

4 Rezultati in diskusija

V temperaturnem področju od 500 do 700°C z AES analizo na površini pločevine nismo zasledili nečistoč, ki bi lahko motile rezultate kinetike rasti segregirane plasti antimona.

Na sliki 1 je prikazana kinetika rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine pri konstantnih temperaturah 500, 600, 750 in 800°C . Antimon prične segregirati na površini z zaznavno hitrostjo pri 500°C in doseže pri 600°C maksimalno vrednost $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Fe}}$ 0.6. Pri višjih temperaturah ($T \geq 700^\circ\text{C}$) se debelina segregirane plasti antimona zmanjšuje. Vzroka za to sta lahko dva: (a) pojav maksimuma reverzibilne segregacije in (b) pojav procesa odparevanja antimona. Pojav možnega odparevanja Sb iz segregirane plasti bomo v nadaljnjih raziskavah preverili s kvadrupolnim masnim spektrometrom z območjem mas 1–200.



Slika 1. Kinetika rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine v odvisnosti od časa, pri štirih različnih konstantnih temperaturah: 500, 600, 700 in 850°C .

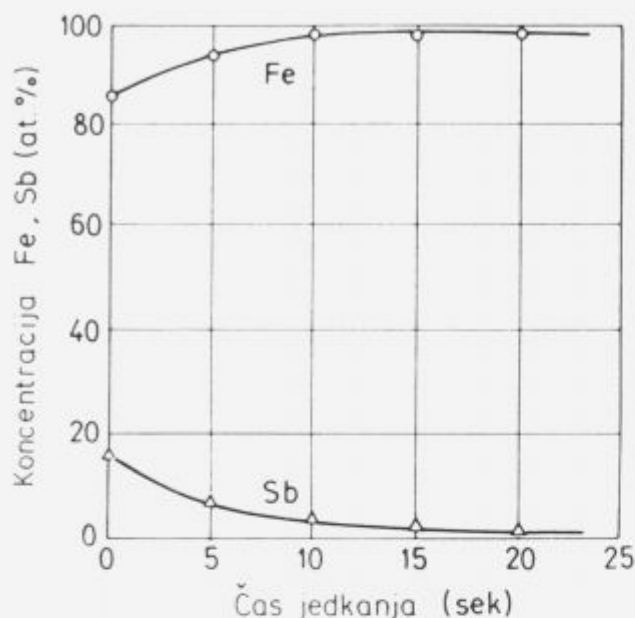
Figure 1. Kinetics of antimony segregation on the surface of non oriented electrical sheet as a function time at four different constant temperature: 500, 600, 700 and 850°C .

Na sliki 2 je prikazan AES profilni diagram segregirane plasti antimona na površini pločevine, ki je nastala po 30 minutah segrevanja na 600°C . Ocenjena vrednost debeline segregirane Sb plasti je 0.3 nm pri razmerju $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Fe}}$ je 0.6. Izračunana debelina ene monoplasi antimona je 0.3 nm, njena masa pa je $0.2 \mu\text{g cm}^{-2}$. Debelino, oziroma maso smo izračunali s pomočjo atomske mase in gostote $d = (M/\rho N_A)^{1/3}$, $m = (\rho^2 M/N_A)^{1/3}$, pri čemer je: d —poprečna debelina monoplasi, M —molska ali atomska masa, ρ —gostota snovi, m —masa ene monoplasi in N_A —Avogadrovo število¹².

Na sliki 3 so prikazane koncentracije Fe, Sb, C, S, P, O in Si v segregirani plasti v odvisnosti od časa segrevanja pri 750°C .

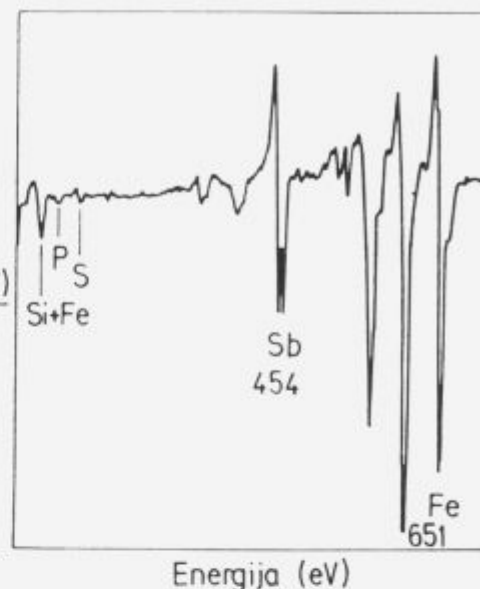
Na sliki 4 je prikazan AES spekter segregirane plasti antimona na površini pločevine po 20 minutah segrevanja na temperaturi 600°C . Debelina segregirane plasti je 0.3 nm, pri razmerju $I_{\text{Sb}}/I_{\text{Fe}}$ 0.6; debelina segregiranega antimona je 1 monoplast.

Iz kinetike rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine in njene temperaturne odvisnosti smo v temperaturnem intervalu 500 – 600°C določili difuzijski koeficient in aktivacijsko energijo difuzije. Ob upoštevanju dejstva,



Slika 2. AES profilni diagram približno debeline 0,3 nm (1 monoplast), segregirane plasti antimona na površini pločevine, ki je nastala po 30 minutah segrevanja na 600°C. Analizni parametri: 1 keV Ar⁺, 15 mA, raster 5.

Figure 2. AES depth profile of antimony segregated thin film after 30 minutes of heating at constant temperature at 600°C. Analyzing parameters: 1 keV Ar⁺ ion sputtering, 15 mA, rastered area at 5×5 mm.



Slika 4. AES spekter segregirane plasti antimona na površini neorientirane elektro pločevine posnet po 20 minutah segrevanja na temperaturi 600°C.

Figure 4. AES spectra of the surface of non oriented electrical sheet plotted during the heating process after 20 minutes at 600°C.

da je kinetika segregacije na površini odvisna od difuzije antimona v masivnem materialu, lahko uporabimo modificirano Cranckovo enačbo^{16,17}:

$$c_s = 2c_b \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

kjer pomeni:

c_s , c_b —koncentraciji antimona na površini oziroma v masivnem materialu, D —difuzijski koeficient antimona v masivnem materialu in t —čas. Tako dobljena aktivacijska energija Sb v siliciranem feritu je 276,6 kJ/mol.

Aktivacijsko energijo difuzije antimona v jeklu smo določili na osnovi kinetike segregacije Sb na površini lete (slika 5). Aktivacijska energija difuzije Sb v preiskovani zlitini je 276,6 kJ/mol; izračunana je za temperaturno območje 500–600°C. Ta vrednost je podobna podatkom za aktivacijsko energijo difuzije Sb v α -Fe, ki sta jo izmerila Bruggeman in Roberts in je 279,7 kJ/mol¹⁸.

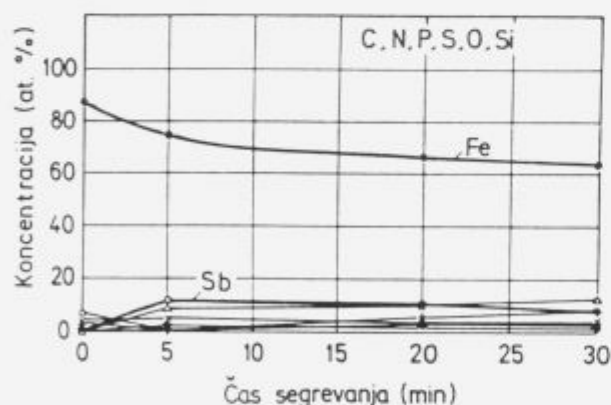
5 Zaključki

Raziskali smo kinetiko segregacije antimona na površini pločevine iz jekla za orientirano elektro pločevino v temperaturnem območju od 450 do 850°C.

Antimon prične segregirati na površini preiskovane zlitine z zaznavno hitrostjo pri temperaturi 500°C.

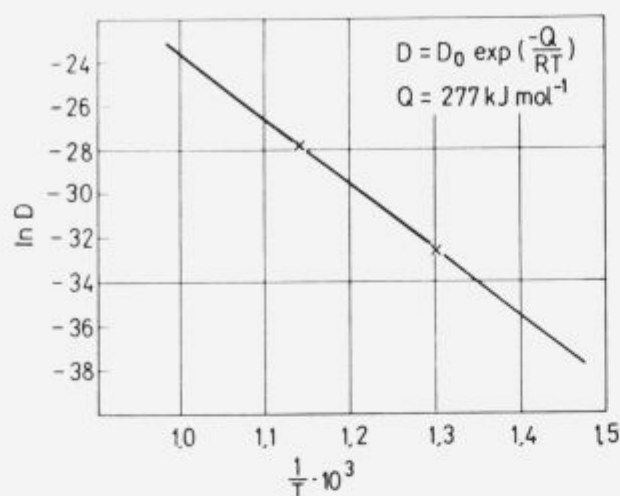
Debelina segregirane plasti z naraščajočo temperaturo narašča. Največjo vrednost 0,3 nm (1 monoplast), doseže pri maksimalnem razmerju vrhov Augerjevih elektronov $I_{Sb}/I_{Fe} = 0,6$. Izračunana poprečna debelina ene monoplasti antimona je 0,3 nm.

Pri višjih temperaturah ($T \geq 700^\circ$) se debelina segregirane plasti zmanjšuje. Predpostavljamo, da poteka proces izparevanja antimona iz segregirane plasti na površini jekla.



Slika 3. Koncentracije Fe, Sb, C, N, P, O, S in Si v odvisnosti od časa segrevanja na konstantni temperaturi 750°C v segregirani plasti na površini pločevine.

Figure 3. Surface concentration of Fe, Sb, C, N, P, O, S and Si in segregated layer, in time dependence, during the heating process at constant temperature 750°C of non oriented electrical sheet.



Slika 5. Določitev aktivacijske energije difuzije antimona v siliciranem feritu na osnovi kinetike rasti segregirane plasti Sb na površini pločevine.

Figure 5. Determination of activation energy and diffusion coefficient of Sb in silicon ferrite from surface segregation kinetics.

V temperaturnem intervalu 300 do 500°C segregira na površini pločevine ogljik, pri 500°C je koncentracija ogljika na površini zanemarljiva.

Z AES analizo v temperaturnem območju 500 do 700°C na površini vzorcev, nismo zasledili nečistoč. V temperaturnem področju 500 do 600°C smo določili iz kinetike rasti segregirane plasti antimona na površini pločevine difuzijski koeficient Sb v masivnem materialu (α -Fe). Izračunali smo aktivacijsko energijo difuzije, ki je 276.6 kJ/mol.

Antimon segregira na površini med procesom rekristalizacije. Torej lahko vpliva na kristalografsko orientacijo zrn oziroma na tvorbo teksture in s tem posredno na zmanjšanje vatnih izgub.

6 Literatura

- ¹ F.E. Luborsky, J.D. Livingstone, G.V. Chin: Magnetic properties of Metals and Alloys, Chpt. 26, str. 1698, v knjigi R.W. Cahn, P. Hassen Edts., Physical Metallurgy, North-Holland Physic, Amsterdam 1983.
- ² F. Vodopivec, F. Marinšek, M. Torkar, F. Grešovnik, B. Praček: Poročilo Metalurškega inštituta 88-034/I, Ljubljana 1988.
- ³ F. Vodopivec, F. Marinšek: Poročilo Metalurškega inštituta 89-039/I, Ljubljana 1989.
- ⁴ G. Lyudkovski, P.K. Rastogi, Metall. Trans. A, 15A, 257 (1984).
- ⁵ H. Shimanaka, Y. Ito, K. Matsumura, B. Fukuda, J. Mag. Mag. Mat. 26, 57 (1982).
- ⁶ P. Marko, A. Solyom, V. Frič, J. Mag. Mag. Mat. 41, 74 (1984).
- ⁷ R. Bol Edt., Soft Magnetic Materials, Siemens, Heyden & Son LTD, London 1978.
- ⁸ F. Vodopivec, F. Marinšek, D. Gnidovec, B. Praček, M. Jenko, J. Mag. Mag. Mat. 97, 281 (1991).
- ⁹ M. Jenko, F. Vodopivec, B. Praček, Žel. zbor. 25, 3, 83 (1991).
- ¹⁰ M. Jenko, F. Vodopivec, B. Praček, Vacuum (1992), v tisku.
- ¹¹ F. Vodopivec, Vacuum 42 (1992), v tisku.
- ¹² M. Wutz, A. Adam, W. Walcher, Theorie und Praxis der Vakuumtechnik, Friedr. Vieweg & Sohn, Wiesbaden 1982.
- ¹³ L.E. Davis, N.C. Mac Donald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Eden Prairie 1976.
- ¹⁴ S. Hofmann, Vacuum 40, 1/2, 9 (1990).
- ¹⁵ M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1.2 (1979).
- ¹⁶ J. Cranck, The Mathematics of diffusion, Claredon, Oxford 1967.
- ¹⁷ H.J. Grabke, ISIJ Intern. 129, 7, 529 (1989).
- ¹⁸ G. Bruggeman, J. Roberts, J. Met. 20, 8, 54 (1968).
- ¹⁹ E.D. Hondros, M.P. Seah, Interfacial and Surface Microchemistry, Chpt. 13, str. 856, v knjigi R.W. Cahn, P. Haasen, Edts., Physical Metallurgy, North Holland Physics, Amsterdam 1983.

Dinamični model vakuumske redukcije VOD žlinder

Dynamic Model for Vacuum Reduction of VOD Slag

N. Smajić, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Izdelan je dinamični model vakuumske redukcije VOD žlinder, ki skupaj z že preje izdelanim matematičnim modelom vakuumske oksidacije predstavlja dobro osnovo za izdelavo integralnega softwara, ki mora omogočiti ne le zanesljivo računalniško simulacijo in modelne poskuse, temveč tudi optimiranje EOP-VOD tehnologije.

Dynamic model for vacuum reduction of VOD (Vacuum Oxygen Decarburisation) slag was elaborated. The model together with the model of vacuum oxidation which had already been made represents a solid base for an integral software package which should make it possible to perform reliable computer simulation of VOD operation and model tests in order to optimize EAF-VOD technology of the production of stainless steel.

1 Uvod

Vakuumska redukcija je zaključni postopek VOD obdelave pri izdelavi nerjavnih jekel po EOP-VOD dupleks tehnologiji. Obseg redukcije kovinskih oksidov, ki skupaj z dodanim apnom tvorijo VOD žlindro ob koncu oksidacijske ter začetku redukcijske faze VOD obdelave je bistvenega pomena za ekonomičnost proizvodnje oz. za lastno ceno nerjavnega jekla. Poraba reductentov je pomemben strošek, ki lahko v primeru napačno vodene oksidacijske faze tako naraste, da praktično izniči prednosti, ki jih nudi uporaba vakuuma. To je posebno pomembno pri izdelavi nerjavnih jekel z zelo nizkim ogljikom kot so ELC (Extra Low Carbon) ter ELI (Extra Low Interstitials) nerjavna jekla pri katerih oksidacijsko fazo podaljšamo do maksimuma, da bi tako dosegli čim nižjo končno vsebnost ogljika in dušika. V tej zadnji fazi oksidacije se velik del vpihanega kisika porablja za oksidacijo kroma, mangana in železa. Tako nastale kovinske okside skušamo čim bolj kvantitativno reducirati.

2 Redukcijska faza EOP-VOD tehnologije

Osnovni namen redukcijske faze VOD obdelave je redukcija dragega kroma iz žlindre nazaj v talino. Pri tem se ob kromu reducirata tudi Mn in Fe. Z energetskega stališča je najboljši reductent aluminij in najslabši ogljik, ker je pri redukciji z aluminijem najmanjši padec temperature med redukcijo. Toplotna bilanca je sicer najbolj ranljiva točka VOD tehnologije, kar posebej velja pri izdelavi "klasičnih" (0.05–0.10% C) nerjavnih jeklih. V tem primeru je namreč temperatura ob koncu oksidacijske faze običajno med 1620 in 1640°C, kar komaj še zadošča za uspešno redukcijo, dokončno legiranje in litje v jeklnah, ki nimajo ponovne peči (Ladle Furnace—LF) ali VAD (Vacuum Arc Degassing) naprave za ogrevanje taline. Pri izdelavi ELI in ELC nerjavnih jekel so toplotne razmere bolj ugodne, ker je temperatura ob koncu oksidacije približno 1700°C, zaradi česar imamo na razpolago več časa za omenjene tehnološke faze do zaključka izdelave šarže. S termodinamičnega stališča so ugodni pogoji za uspešno redukcijo: čim nižja temperatura, ustrezen prebitek kvalitetnega reductenta tj. visoka aktivnost reductenta ter visoka

aktivnost Cr, Fe in Mn oksidov v VOD žlindri ob visoki bazičnosti.

2.1 Vpliv temperature

Termodinamični izračuni (1,2) kažejo, da je nižja temperatura ugodnejša za redukcijo Cr oksidov iz žlindre ne glede na vrsto trdnega reductenta (Si ali Al). V primeru redukcije s silicijem, ki je običajna zaradi nižjih stroškov, negativen vpliv temperature na redukcijo jasno vidimo iz temperature odvisnosti termodinamičnega ravnotežja, ki ga lahko predstavimo z izrazom:

$$\begin{aligned} \log(\%Cr) &= \\ &= 4.887 - \frac{9966}{T} + 0.34 \log[\%Cr] - \\ &\quad - 0.178 \log[\%Si] - 1.721 \log\left(\frac{CaO}{SiO_2}\right). \end{aligned} \quad (1)$$

2.2 Vpliv bazičnosti

Večja bazičnost žlindre je ugodnejša (3) za potek redukcije. Če bazičnost opredelimo kot razmerje med CaO in SiO₂, potem velja teoretična enačba (1), ki poleg vpliva temperature zajema tudi vpliv bazičnosti. S statistično obdelavo velikega števila industrijskih šarž je (3) ugotovljena dobra korelacija med temperaturo in bazičnostjo na eni ter vsebnostjo (nereduciranega) kroma v žlindri na drugi strani. Ustrezna regresijska enačba ima obliko:

$$\begin{aligned} \log(\%Cr) &= \\ &= 1.118 + \frac{949}{T} - 0.55 \log[\%Cr] - 0.154 \log[\%Si] \\ &\quad - 0.508 \log\left(\frac{CaO}{SiO_2}\right) \end{aligned} \quad (2)$$

Praksa—enačba (2)—torej kaže, da je vpliv temperature na redukcijo kroma pozitiven! Ker s kinetičnega stališča, za čim hitrejši potek redukcije potrebujemo močno mešanje taline tj. povečano specifično porabo argona v fazi redukcije

ob močnem vakuumiranju in dobro tekočo žlindro primerne bazičnosti, lahko zaključimo, da prevladujejo kinetični faktorji, ker a) dosegamo manjšo stopnjo redukcije, kot jo napoveduje enačba (1) in b) obseg redukcije v nasprotju s teoretično enačbo (1) raste s temperaturo, ker je žlindra bolj tekoča in je masni prenos boljši.

2.3 Vpliv vakuuma in argona

Z ozirom na to, da se za redukcijo žlindre uporabljajo trdni reducenti Si in Al pri redukciji Cr, Mn in Fe oksidov nastanejo SiO_2 in Al_2O_3 . Ker v redukcijskih reakcijah ne nastopajo plini, vakuum ne vpliva na termodinamiko teh reakcij. Enako velja za argon, vendar pri tem ne smemo spregledati vpliva vakuuma in argona na kinetiko redukcijskih reakcij. Mešanje z argonom ima zelo pomemben kinetični učinek, saj prispeva k hitrejšemu in bolj popolnemu prenosu reaktantov k reakcijski coni in reakcijskih produktov iz reakcijske cone ter tako omogoča nadaljevanje reakcije. Vpliv vakuuma je v tem, da močno poveča turbulenčni učinek argona in energijo mešanja. Zato moramo v redukcijski fazi povečati intenziteto vpihovanja argona z običajne 1–2 litra na minuto in tono po možnosti na 4–6 l/min.t. Vakuum prav tako ojačamo do maksimuma. Redukcijska faza naj poteka vsaj 10 minut v vakuumu pod 1 milibar.

3 Dinamični model redukcije

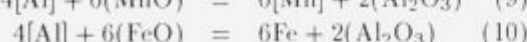
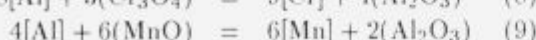
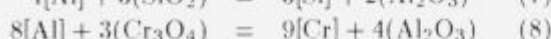
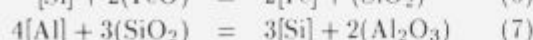
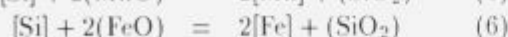
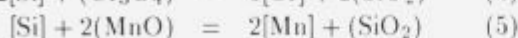
3.1 Osnovne predpostavke

Osnovne predpostavke izdelanega modela so:

- Temperatura v vseh točkah sistema, ki ga sestavljajo talina, žlindra in plinska faza je enaka tj. v tako definiranim sistemu ni temperaturnih gradientov. Temperatura se spreminja s časom zaradi toplotnih izgub in reakcijske toplote.
- Redukcijske reakcije potekajo izključno na medfazni reakcijski površini žlindra/talina.
- Kot reaktanti nastopajo v vlogi reducentov le silicij in aluminij, raztopljena v talini tj. [Si] in [Al], oksidne komponente žlindre (Cr_3O_4), (FeO) in (MnO) ter le izjemoma SiO_2 . Ker so vsi reaktanti in reakcijski produkti kondenzirane faze, vakuum nima vpliva na termodinamično ravnotežje redukcijskih reakcij.

3.2 Termodinamične osnove

Skladno z omenjenimi osnovnimi predpostavkami je jedro izdelanega modela algoritem, ki izvaja termodinamično analizo sistema $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{C} - \text{Si} - \text{Mn} - \text{Al} - \text{O}$, v katerem nastopajo naslednji potencialni reaktanti in reakcijski produkti: [Cr], [Si], [Mn], [Al], (FeO) (MnO), (SiO_2), (Cr_3O_4) in (Al_2O_3). Upoštevane so naslednje reakcije:



Potrebne termodinamične podatke za izračune ravnotežnih stanj smo dobili v literaturi^{4–25}.

3.3 Kinetični parametri

Glavni problem pri izdelavi dinamičnega modela redukcije VOD žlindre je izbira ustreznih kinetičnih parametrov oz. predpostavk. S termodinamično analizo lahko namreč precej zanesljivo ugotovimo, katera izmed reakcij (3–10) je najbolj verjetna v odvisnosti od temperature, bazičnosti in sestave taline in žlindre. Bolj zahtevno je vprašanje reakcijske hitrosti vsake izmed reakcij (3–10). V model odvisnosti moramo vgraditi kinetično konstanto temperature, bazičnosti, mešanja, aktivnosti reaktantov in produktov, etc. Ustreznih kinetičnih parametrov oz. vrednosti v literaturi ni. V strokovni literaturi^{4,5} so zelo redki empirični podatki, iz katerih lahko vidimo npr. porast vsebnosti mangana v talini po določenem času redukcije s silicijem, ki se seveda nanašajo na specifične pogoje. Poleg teh podatkov smo uporabili tudi nekatere povprečne vrednosti, ki veljajo za 65 tonsko VOD napravo in tehnologijo v jeklarni 1 Železarne Jesenice. Na ta način smo dobili le povprečne vrednosti, ki veljajo le v danih razmerah in zato brez dodatnih predpostavk ne omogočajo izračuna poteka redukcije tj. časovne odvisnosti koncentracij posameznih reaktantov in produktov. Za prakso sicer ni bistveno, v kakšni meri se ujemata dejanski in simulirani potek redukcije—če je končni rezultat ob koncu poteka enak. Zaenkrat se moramo s tem zadovoljiti, čeprav je jasno, da je ta empirični pristop zelo pomanjkljiv, posebno, če želimo dobiti vpogled v mehanizem poteka redukcije. Za dejansko kemijsko kinetiko reakcij (3–10) pa lahko rečemo, da je irelevantna ne le za prakso, temveč tudi nasploh. Prvič zato, ker ni mogoče eliminirati vpliva mešanja in drugič, ker je splošna hitrost redukcije brez dvoma določena tj. omejena s hitrostjo difuzije. V modelu upoštevamo, da na hitrost redukcije vplivajo: temperatura, bazičnost, aktivnosti reaktantov, aktivnosti reakcijskih produktov ter energija mešanja.

4 Računalniška simulacija

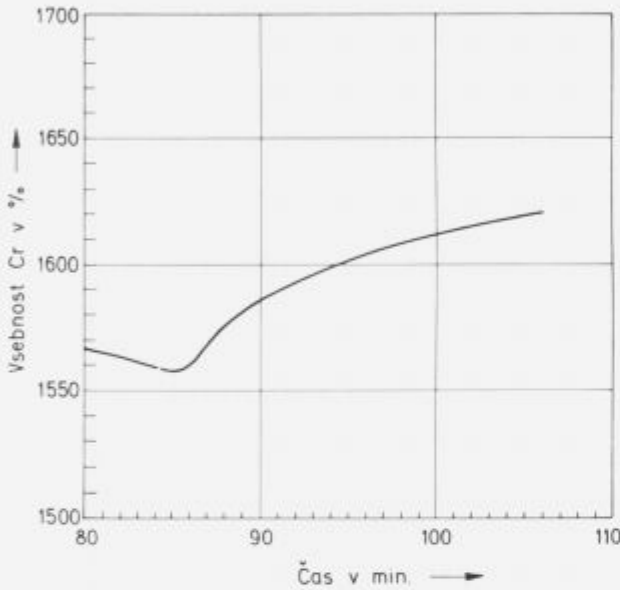
4.1 Umerjanje modela

Po izdelavi matematičnega modela smo izdelali računalniški program, ki omogoča računalniško simulacijo vakuumske redukcije v industrijskih VOD pogojih na računalnikih, ki so kompatibilni z IBM PC, XT in AT. Šele potem je bilo mogoče pristopiti k umerjanju izdelanega modela. Tokrat tega ni bilo možno opraviti z tako imenovano "a posteriori" analizo šaržnih kartonov, ker v njih ni vseh potrebnih podatkov oz. so le-ti zelo pomanjkljivi in nezanesljivi. Zato smo za umerjanje uporabili že omenjene^{4,5}, čeprav le okvirne podatke. Številne potrebne podatke smo predpostavili. Gre predvsem za vrednosti kalibracijskih konstant ter tistih empiričnih konstant, ki jih sploh ni mogoče meriti oz. bi to bilo neracionalno, drago, nevarno, dolgotrajno, itd. kot je npr. koeficient masnega prenosa, dejanska bazičnost, toplotno prenosno število, itd. Uspešnost umerjanja smo preiskovali s simulacijo in z modelnimi poskusi ter s primerjavo rezultatov modela z rezultati iz industrijske prakse.

4.2 Simulacija vakuumske redukcije žlindre

Po izvršenem prilagajanju modela oziroma izbiri kalibracijskih konstant, ki so vključene v model z namenom optimalnega usklajevanja modela s prakso v Železarni Jesenice, smo izvedli osnovno testiranje, ki vključuje opredelitev občutljivosti in kalibracijo. Osnovno testiranje nam

pokaže ali model pri modelnih poskusih daje logične rezultate v kvalitativnem smislu. Opredelitev občutljivosti je zelo pomembna za uporabnost izdelanega modela. Model mora biti čim manj občutljiv na morebitne manjše napake in nepreciznosti vhodnih podatkov ter na vrednosti že omenjenih arbitrarnih konstant. Osnovno testiranje modela je bilo uspešno—model namreč daje logične rezultate tudi analiza občutljivosti modela je dala dobre rezultate. Kot primer uspešne simulacije redukcije žlindre pri VOD obdelavi v primeru proizvodnje feritnega jekla s 17% Cr in 0.03% C, kar okvirno ustreza kvaliteti AISI 444, navajamo sliki 1 in 2.

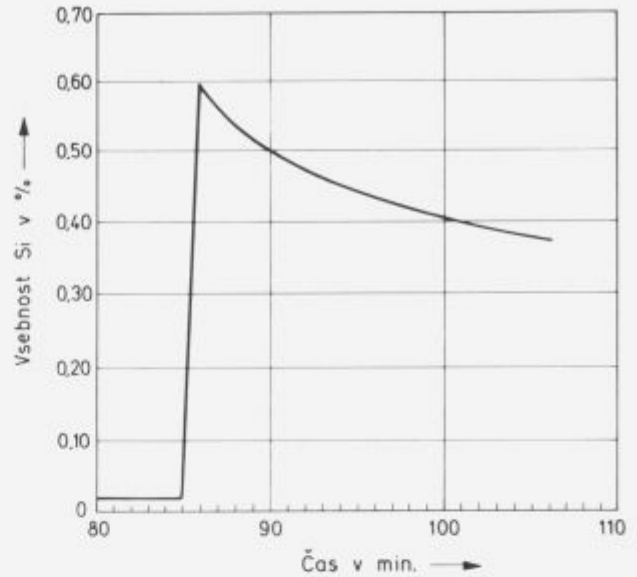


Slika 1. Računalniška simulacija vakuumske redukcije VOD žlindre s ferossilicijem. Potek redukcije kroma.

Figure 1. Computer simulation of vacuum reduction of VOD slag carried out with ferrosilicon. The reduction of chromium.

4.3 Modelni poskusi

Osnovni namen modelnih poskusov je, da z računalniško simulacijo ugotovljamo optimalne tehnološke parametre in delovne pogoje ter tako optimiramo tehnologijo. Vzemimo na primer vprašanje oksidacije kroma v žlindro in redukcije kroma iz žlindre nazaj v talino. Pri izdelavi feritnega jekla s 16–17% Cr, ki mora imeti maksimalno 0.03% C moramo vedeti, ali je bolj racionalno, da talina pred začetkom vakuumiranja vsebuje 17% Cr ali npr. samo 15% Cr. Kakšne so v obeh primerih izgube kroma z oksidacijo v žlindro? Ali je bolj smotno z manjšo začetno vsebnostjo kroma znižati količino kroma, ki se oksidira v žlindro in na koncu dolegirati z dodatkom Fe-Cr s.a. ali začeti s talino, ki ima 17% Cr in se z daljšo redukcijo ter večjo porabo reducentov (Al in Fe-Si) popolnoma izogniti uporabi Fe-Cr s.a.? Koliko kroma se sploh oksidira v žlindro v prvem in koliko v drugem primeru? Kako na to vpliva začetna temperatura taline? Odgovore na ta vprašanja lahko dobimo le z izvedbo ustreznih modelnih poskusov. S takimi "eksperimenti" lahko opredeljujemo vpliv posameznih tehnoloških parametrov oziroma optimiramo proizvodno tehnologijo.



Slika 2. Računalniška simulacija poteka gibanja silicija med vakuumsko redukcijo s ferossilicijem.

Figure 2. Computer simulation of the reduction of VOD slag with ferrosilicon. Silicon content of melt during the reduction.

5 Zaključki

- Izdelali smo osnovno verzijo dinamičnega modela vakuumske redukcije VOD žlinder, ki omogoča relativno uspešno simulacijo procesa vakuumske redukcije Cr_2O_3 , MnO in FeO v delovnih pogojih, ki ustrezajo industrijski 90 tonski VOD napravi (temperatura 1550–1750°C, tlak 100 Pa–0.1 MPa, P_{CO} 0.1 MPa–10 Pa).
- Grobo umerjanje modela smo sicer opravili, vendar bo njegovo nadaljnje izpopolnjevanje in umerjanje možno šele potem, ko bomo dobili praktične rezultate dobljene z izdelavo večjega števila šarž, kar nam bo šele omogočilo prilagajanje modela našim razmeram in pogojem v jeklarni Bela.

6 Literatura

- 1 Mc Coy et al., *Electr. Furn. Conf. Proc.* (21), str. 17–26, 1963.
- 2 Hilty, D.C. cit. v *Handbook of Stainless Steel*, 3–32, 1977.
- 3 Peckner, D.: *Handbook of Stainless Steel*, str. 3–26, Mc Graw Hill Book Inc., N.Y. 1977.
- 4 Otto J. et al., *Stahl und Eisen* 96 (1976) 1939/45.
- 5 Otto J., *Disertacija*, Aachen 1975.
- 6 Ban-ya et al., *Tetsu-to-Hagane*, 60, (1974), p. 1443, October 1980, S. 835.
- 7 J. F. Elliot et al., *Thermochemistry for Steelmaking*, vol. 2, Addison-Wesley, London 1963.
- 8 F. Tsukamoto, *Transactions of ISIJ*, 26, 1986, s. 273/81
- 9 C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, Cambridge 1952.
- 10 B. I. Leonovič et al., *Metalli*, No. 4, 1980.
- 11 Fujio Ishii et al., *Tetsu-to-Hagane* 68, 1982, str. 946/55.
- 12 K. Mori, *Transactions of ISIJ*, 28, 1988, 246–261.
- 13 N. P. Vladimirov et al., *Metalli* št. 5, 1973, str. 89–95.
- 14 M. Murakami et al., *Transactions ISIJ*, 27, 1987.

- ¹⁵ K. Ishihara et al., Proceedings of 100th ISIJ Meeting, October 1980, S. 836.
- ¹⁶ K. Mori et al., Tetsu-to-Hagane, 52, 1966, 1443/45.
- ¹⁷ V.P. Luzgin et al., Izvestija VUZ, Černaja Metal., 9, 1963, 50/54.
- ¹⁸ S. Matoba et al., Tetsu-to-Hagane, 13, 1977, 1953/64.
- ¹⁹ J.V. Javojskij, Izvestija VUZ, Černaja Met. 7, 1977.
- ²⁰ J. Sawamura, Tetsu-to-Hagane, 13, 1977, 1953/64.
- ²¹ E.T. Turkdogan et al., Trans. Metall. Soc. AIME, 227, 1963.
- ²² K. Schwerdtfeger in J. Engell, Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, 35, 1964, 533/40.
- ²³ M. Schmidt et al., Stahl und Eisen, 88, 1968, 153.
- ²⁴ H. Bauer et al, ibid. 90, 1970, str. 725.
- ²⁵ T. Fuwa in J. Chipman, Trans. Metall. Soc. 218, 1960, s. 887.

Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacije kovinskih prahov—II. del

Preparation of Metal Powders by Atomization and their Consolidation

B. Šuštaršič, M. Torkar, M. Jenko, B. Breskvar, F. Vodopivec, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Materiali izdelani na osnovi upraševanja kovinskih talin imajo v primerjavi s konvencionalnimi postopki vrsto prednosti, saj imajo lastnosti, ki jih prej praktično ni bilo mogoče doseči. Kot primer vzemimo hitroreznina in orodna jekla, super zlitine, itd. Dosežene lastnosti PM izdelkov so predvsem posledica hitrega strjevanja med postopkom izdelave prahu.

Na Inštitutu za Kovinske Materiale in Tehnologije (IMT) v Ljubljani smo laboratorij za metalurgijo prahov in hitro strjevanje opremili s pilotno napravo za vodno atomizacijo in napravo za ulivanje amorfnih in mikrokristaliničnih trakov. Ta oprema omogoča vključevanje IMT Ljubljana v razvojno raziskovalno delo na trenutno tudi v svetu zelo aktualnem področju priprave različnih vrst kovinskih materialov.

V preteklem obdobju smo imeli tako vrsto aktivnosti v okviru našega RR programa. V prvi fazi naloge smo izvršili relativno zahtevno namestitev in preizkusni zagon opreme. Pričeli smo tudi že s pripravo različnih vrst vodno atomiziranih prahov z namenom, da osvojimo tehnologijo postopka. V drugi fazi smo pričeli s sistematično pripravo prahov hitroreznega jekla in njihovega zgoščevanja. V tej fazi smo določili glavne vplivne parametre vodne atomizacije (še posebej tlaka vode) na lastnosti izdelanih prahov. Prav tako smo določili stisljivost prahov in vsebnost kisika v izdelanih vodno atomiziranih prahovih, tako v atomiziranem, kot tudi toplotno obdelanem stanju. Pričeli smo tudi s preizkusi priprave popolnoma zgoščenih PM preizkušancev iz domačih in tujih vzorcev vodno atomiziranih prahov tip M-2 in T-15.

Materials produced by powder metallurgy (PM) in comparison with those produced by conventional procedures have many advantages. The most important fact is that the PM materials (e.g.: tool steels, high speed steels, super alloys, etc.) have much better mechanical and other physical properties. Firstly these properties are the result of rapid solidification (RSTechnology) during the powder preparation.

The Institute of Metals and Technologies in Ljubljana has started up a new pilot water atomizer and new laboratory equipment (Melt-Spinner) for RST ribbons and powders preparation in the last two years. The equipment completed with other recently installed R&D equipment (furnace for vacuum heat treatment and equipment for hot isostatic pressing-HIP), made it possible to start R&D work at this new very actual field of material preparation.

Therefore we had many activities on this field in the last two years. In the first stage of our work we installed and started up the equipment. The purpose of our work on the preparation of different water atomized powders is to become acquainted with the technology of water atomization and to establish the applicability of water atomization for the preparation of different complex metal powders. In the second stage of our work we started systematically on the preparation of high speed steel powders and their consolidation. In this stage we determined the main influent parameters of water atomization on the properties of HSS M-2 type powder. We determined oxygen content in water atomized condition and also in heat treated (in vacuum or hydrogen) conditions. In this stage we determined CIP compressibility of water atomized and heat treated HSS powders. We started also with experiments to prepare full dense PM samples from HSS M-2 and T-15 types of water atomized powders.

1 Uvod

Materiali, izdelani na osnovi upraševanja kovinskih talin, imajo v primerjavi s konvencionalnimi postopki vrsto prednosti, saj imajo lastnosti, ki jih prej praktično ni bilo mogoče doseči¹. Kot primer vzemimo hitroreznina jekla

izdelana po postopkih metalurgije prahov (PM), ki imajo izredno kemijsko homogeno in drobno znato mikrostrukturo z enakomerno porazdelitvijo drobnih karbidov pravilnih oblik. Takšna jekla so zato dimenzijsko stabilna med toplotno obdelavo in se tudi lažje mehansko obdelujejo. PM jekla imajo večje žilavosti pri ohranjeni ali celo višji trdoti

in so zato bolj odporna proti obrabi². Najbolj pomembno pa je, da nekatere vrste materialov po postopkih konvencionalne metalurške prakse ni možno izdelati³. Naš končni cilj je osvajanje tehnologije izdelave različnih vrst zahtevnih kovinskih materialov (kot so na primer: hitroreznega jekla, super zlitine, psevdolitine itd.) v obliki palic ali lamel namenjenih za preizkuse ali nadaljno predelavo. S tem bi lahko postopno prenašali na Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani (IMT) osvojene tehnologije v redno proizvodnjo slovenskih železarn in drugih podjetij metalurške ali strojno predelovalne stroke. Ne smemo pa pozabiti, da se kovinski prahovi ne uporabljajo samo za zgoščevanje in s tem izdelavo PM izdelkov končnih oblik in lastnosti. Pogosto se namreč uporabljajo tudi neposredno, v svoji osnovni obliki, kot kovinski prah (dodatki barvam in črnilom, goriva, vžigala, eksplozivi, prahovi za navarjanje, spajkanje in lotanje, plamensko in plazemsko naprševanje itd.)^{1,4,5}. Eno najpomembnejših področij neposredne uporabe kovinskih prahov je plamensko in plazemsko naprševanje oziroma nanašanje korozijsko ali obrabno obstojnih plasti. Postopek je razširjen na mnogih področjih, predvsem pa v avtomobilski industriji za navarjanje trdih, pri povišanih temperaturah obrabno odpornih plasti na sesalne in izpušne ventile (Stelliti oziroma zlitine na osnovi Co-Cr-Ni-W)⁶. Razvojno raziskovalno delo pri izdelavi kovinskih prahov naj bi omogočalo bodočim proizvajalcem prahov ali njihovim odjemalcem izbiro najboljše tehnologije izdelave oziroma vrste prahu.

Izdelava prahov s plinsko atomizacijo in njihova konsolidacija ima pred vodno atomizacijo sicer določene prednosti², vendar je cenovno v celoti gledano mnogo dražja. Postopek vodne atomizacije omogoča tudi večje hitrosti ohlajanja in zato izdelavo specialnih zlitin, ki pa naj bi praviloma bile sestavljene iz elementov z nižjo afiniteto do kisika. V večini primerov so vodno atomizirani prahovi nepravilne oblike, zato se lažje stiskajo v kompaktne surovce in zgoščujejo s sintranjem ali vročim ekstrudiranjem. Plinsko atomizirani prahovi imajo delce krogljčne oblike in se običajno konsolidirajo neposredno z vročim izostatskim stiskanjem³.

2 Procesi atomizacije kovinskih gradiv

V drugi fazi naloge⁷ smo osnovni opremi za vodno atomizacijo dogradili nagibno indukcijsko talilno peč. S tem smo lahko v nadaljevanju pristopili h sistematičnemu razvojno raziskovalnemu (RR) delu na področju izdelave kovinskih prahov z atomizacijo.

2.1 Osvajanje tehnologije izdelave prahov hitroreznih jekel z vodno atomizacijo

V okviru osvajanja tehnologije izdelave hitroreznih jekel po postopkih PM smo pričeli s sistematičnim ugotavljanjem vpliva procesnih parametrov vodne atomizacije na morfološke lastnosti izdelanih prahov. Poleg tega smo pričeli tudi z RR delom na pripravi prahov nekaterih posebnih zlitin (super zlitina NIMONIC 80A, spajke na osnovi Cu in Ag, prahovi—zlitine za navarjanje na osnovi Co in Ni, magnetni materiali na osnovi Al-Ni-Co itd.). Na tem mestu se bomo omejili predvsem na rezultate dela priprave prahu hitroreznega jekla Č.7680 (BRM-2; oznaka Železarne Ravne).

V tabeli 1 so zbrani vsi tehnološki parametri, ki smo jih zasledovali med posameznimi preizkusi. Tlak razprševalnega sredstva smo spreminjali med 100 in 275

bari, to je skoraj v celotnem delovnem območju visokotlačne črpalke (0 do 275 bar).

2.2 Analiza dobljenih rezultatov izdelanih kovinskih prahov hitroreznega jekla BRM-2

Kemijska analiza vzorcev

Vzorci hitroreznih jekel smo analizirali na IMT s pomočjo klasične kemijske analitike in ARL kvantometra (tip 3460 Metal Analyzer). Zaenkrat nismo izvajali sistematične kemijske analize izdelanih prahov po velikostnih razredih, temveč smo samo rutinsko preverjali, ali je preizkušani material v okviru predpisanih meja. Analize kažejo, da smo sicer odstopali od nominalne sestave, ki jo navajajo specializirani proizvajalci¹¹. To odstopanje pa na dobljene rezultate nima odločilnega vpliva, saj smo vse preizkuse izvajali pri podani (konstantni) kemični sestavi, ker je bil za vse preizkuse vložek vzeti iz iste šarže. Pomeni le, da dobljene vrednosti za povprečno velikost delcev in velikostno porazdelitev ne veljajo točno za nazivno kemijsko sestavo BRM-2 jekla.

2.3 Mikroskopija vzorcev

Vzorci prahov smo metalografsko preiskali z optičnim in rasterskim elektronskim mikroskopom (REM) po posameznih velikostnih razredih. Izdelani prah je izrazil nepravilne oblike z oksidirano površino, zaradi prisotnosti elementov z veliko afiniteto do kisika. Med posameznimi delci opazimo tudi delno nagnjenost h sferoidizaciji delcev, ki pa je zavrtja z veliko hitrostjo ohlajanja in prisotnostjo elementov, ki tvorijo okside z visokim tališčem. Z naknadno toplotno obdelavo izdelanih prahov smo povečali njihovo stisljivost in znižali vsebnost kisika ($z \approx 2000$ na ≈ 100 ppm O_2). Na sliki 1 je prikazan posnetek prahu hitroreznega jekla BRM-2, na sliki 2 pa posnetek prahu nerjavnega jekla 19Cr-9Ni NC (angl.: Stainless Steel-SS). Obe vrsti prahov sta bili izdelani na naši laboratorijsko pilotni napravi za vodno atomizacijo.

2.4 Določitev velikostne porazdelitve delcev prahov

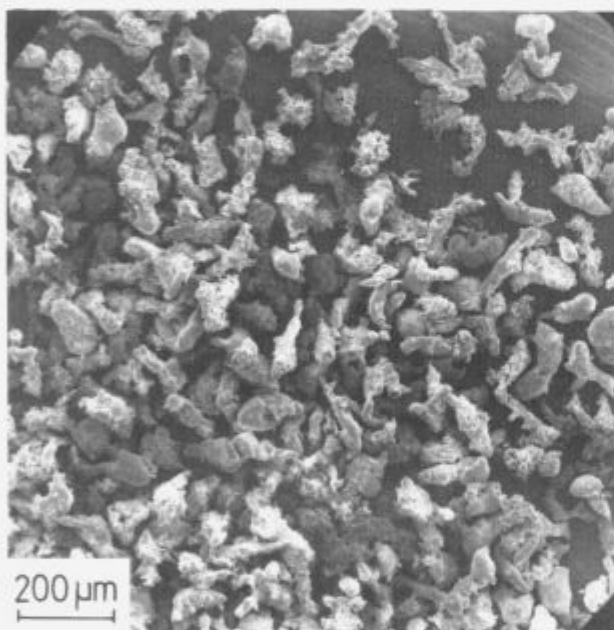
Najenostavnejša metoda določanja velikostne porazdelitve delcev je sejalna analiza⁹. V okviru raziskav smo naredili standardne sejalne analize vseh izdelanih prahov. Na sliki 3 je prikazana, na osnovi preizkusov, praktično dobljena odvisnost med povprečno velikostjo delcev (d_{50}) izdelanega prahu hitroreznega jekla in tlakom vode. Regresijska analiza in dobljena eksponencialna krivulja odvisnosti kaže, da smo dobili relativno dobro odvisnost, s katero je možno vsak trenutek napovedati okvirno povprečno velikost in porazdelitveno krivuljo vodno atomiziranih prahov hitroreznih jekel. Na sliki 4 pa je prikazana sejalna analiza oz. stolpciasti diagram velikostne porazdelitve delcev prahov hitroreznega jekla za posamezne tlake razprševalnega sredstva. Vidimo, da v vseh primerih predstavlja glavni delež frakcija pod $63 \mu m$.

Praktične meritve velikostne porazdelitve delcev kažejo, da imamo tudi pri atomizaciji z našo napravo dva ločena stadija dezintegracije. Na to kaže bimodalna velikostna porazdelitev delcev. V primerih plinske in vodne atomizacije različni avtorji^{4,8} omenjajo praviloma takšno velikostno porazdelitev. Le v primerih nadzvočnih hitrosti razprševalnega sredstva (ultrazvočna atomizacija—angl.: ultra sonic gas atomization) avtorji poročajo o enostopenjski dezintegraciji

Tabela 1. Procesni parametri izvedenih preizkusov izdelave prahov hitroreznega jekla BRM-2 (IMT Ljubljana).

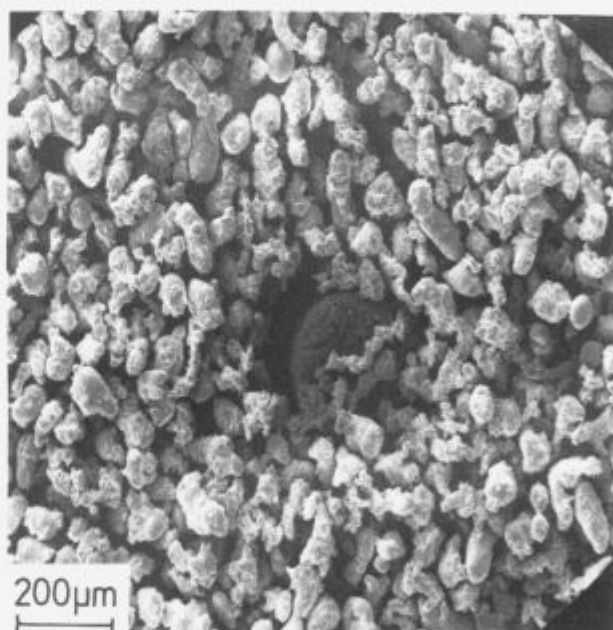
Procesni parameter			Opomba
Temperatura pregretja taline* (°C)		1580 (±20°C)	merjeno z optičnim pirometrom
Temperatura pregretja vmesne posode (°C)		1230 (±20°C)	merjeno s termoel. Pt-PtRh13
Premer šobe vmes. posode (mm)		4.5	taljeni kremen
Premer vodnih šob (mm)	glavne	1.20 × 1.05	tip 1503
	pomožne	1.10 × 0.85	tip 1502
Kot razprševanja šob (v stopinjah)	glavne	50	originalna
	pomožne	40	razdelilna glava
Tlak vode (bar)		100 do 275	v stopnjah po 50 bar
Zaščitni plin		dušik 0.8 m ³ /h	mer. rotometrično

*Temperatura tališča BRM-2 je $T_t \approx 1445^\circ\text{C}$; kar pomeni, da je bila temperatura pregretja približno 135°C nad temperaturo tališča in v okviru predpisov za pregretje taline (100 do 150°C nad T_t .)



Slika 1. REM, prah BRM-2. Frakcija: 75 do 90 μm . Tlak vode: 275 barov.

Figure 1. SEM micrograph of water atomized M-2 type powder. 275 bars, fraction: 75–90 μm .



Slika 2. REM, prah 19Cr-9Ni. Frakcija: 63 do 75 μm . Tlak vode: 200 barov.

Figure 2. SEM micrograph of water atomized 19Cr9Ni SS powder. 200 bars, fraction: 63–75 μm .

(angl.: one-step fragmentation). Prvi stadij dezintegracije tvori delce velikosti približno 100 μm , drugi pa drobnejše (približno 40 μm).

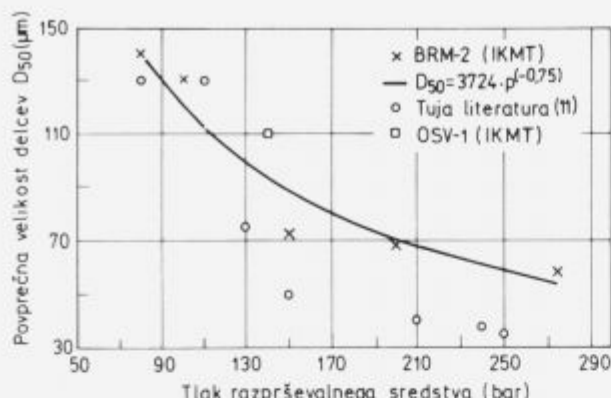
2.5 Določitev nasipne in stresane gostote ter tekočnosti prahov

Tekočnost in nasipne gostote prahov smo določevali s pomočjo Hall-ovega merilnika⁹. Na sliki 5 je prikazana tekočnost vodno atomiziranega jekla BRM-2 v primerjavi z vodnoatomiziranim prahom nerjavnega jekla z 19% Cr in 9% Ni. Prah nerjavnega jekla teče boljše kot prah

hitroreznega jekla. To pomeni, da ima nerjavno jeklo pravilnejšo obliko delcev kot hitrorežno jeklo. To se vidi tudi iz posnetkov na raster elektronskem mikroskopu (sliki 1 in 2). Na sliki 6 pa so podane nasipne in stresane gostote izdelanih prahov hitroreznega jekla BRM-2 pri tlaku 275 bar po posameznih frakcijah.

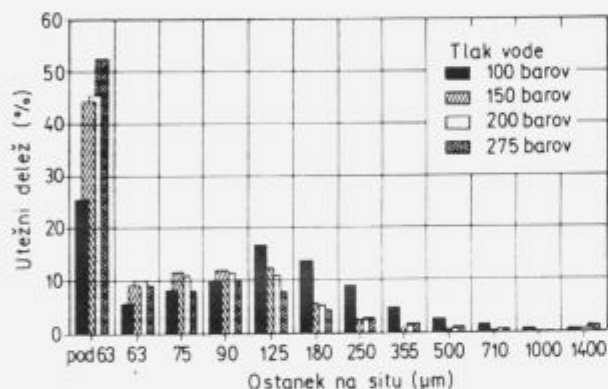
3 Izdelava PM materialov s tehnologijo hitrega strjevanja

Poleg naprave za vodno atomizacijo nam na IMT Ljubljana omogoča izdelavo kovinskih prahov tudi nova lab-



Slika 3. Povprečna velikost delcev v odvisnosti od tlaka razprševalnega sredstva za hitrorežno jeklo BRM-2 (IMT Ljubljana—vodni atomizer D5/2 Davy Mc Kee).

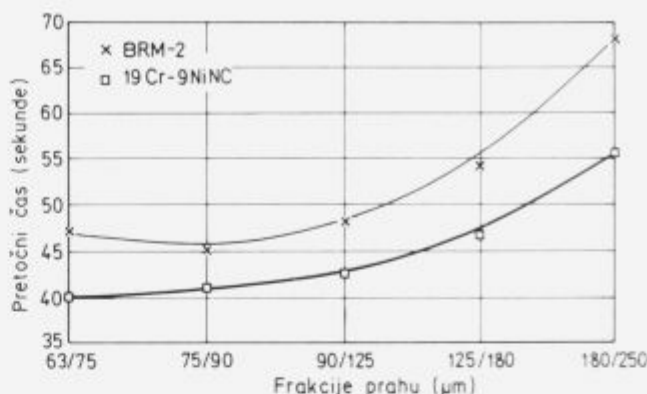
Figure 3. The variation of the median particle size with atomizing pressure for HSS type M-2 powder (Davy Mc Kee D5/2 water atomizer, IMT Ljubljana).



Slika 4. Histogram velikostne porazdelitve delcev prahu v odvisnosti od tlaka razprševalnega sredstva za hitrorežno jeklo BRM-2 (IMT Ljubljana—vodni atomizer D5/2 Davy Mc Kee) dobljen na osnovi sejnalne analize.

Figure 4. The histogram of particle size distribution based on the screening analysis data of water atomized powders for different atomizing pressures (HSS, M-2 type material, Davy Mc Kee D5/2 water atomizer—IMT Ljubljana).

oratorijska naprava za ulivanje amorfnih trakov Melt-Spinner (Marko Materials Inc.; ZDA), s pripadajočim drobilcem za upraševanje amorfnih trakov model 10 M Ribbon Pulverizer. Prednost te naprave je v tem, da omogoča delo v varovalni atmosferi ali vakuumu pri zelo velikih hitrostih ohlajanja ($10^{6^{\circ}}\text{C/s}$ —RST—angl.: Rapid Solidification Technology). Poleg izdelave mikrokristaliničnih in amorfnih prahov pa naprava omogoča tudi izdelavo litih, tankih, amorfnih trakov iz mehkomagnetnih materialov, uporabnih predvsem v elektroniki in elektrotehniki. V okviru našega RR dela na področju amorfnih in mikrokristaliničnih materialov smo imeli vrsto aktivnosti. Obseg teh aktivnosti je bil podan na simpoziju o elektronskih sestavnih delih in materialih, SD-90 v obliki precej obširnega referata in ga zato na tem mestu ne bi ponavljali¹⁰. Preiskusni zagon in začetne preizkuse smo izvajali z znano mehkomagnetno zlitino nazivne sestave $\text{Fe}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$. V poizkusni fazi smo že izdelali prve lastne amorfne trakove širine 0.5 mm in debeline 20 μm , primerne za upraševanje.



Slika 5. Tekočnost vodno atomiziranih prahov po posameznih velikostnih razredih (primerjava BRM-2 in nerjavno jeklo 19Cr9Ni NC pri tlaku vode 200 bar, IMT Ljubljana—vodni atomizer D5/2 Davy Mc Kee).

Figure 5. Flowability of water atomized powders versus particle size (fractions) for 200 bars water pressure (HSS, M-2 type and SS, 19Cr-9Ni type materials, Davy Mc Kee D5/2 water atomizer, IMT Ljubljana).

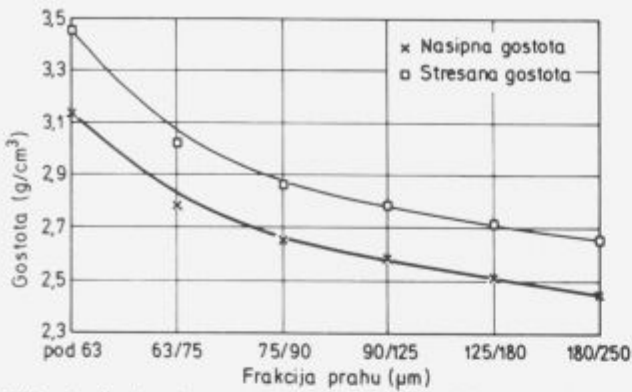
4 Zgoščevanje kovinskih prahov

Naslednja stopnja izdelave končnega PM izdelka je konsolidacija oziroma zgoščevanje izdelanega kovinskega prahu. Popolna zgostitev je pogosto pogoj za doseganje posebnih lastnosti modernih materialov. V okviru praktičnega dela na zgoščevanju kovinskih prahov smo poleg pripravljajalnih del za vročo ekstruzijo hitroreznih jekel, izvajali preizkuse hladnega izostatskega stiskanja (CIP), sintranja v vakuumu in vodikcu ter vročega kovanja in vročega izostatskega stiskanja (HIP). V natančnejši opis opravljenega dela in rezultatov s področja zgoščevanja kovinskih prahov se zaradi omejenega prostora ne bomo poglobljali. Delo opravljeno v preteklem obdobju lahko zainteresirani najde v obsežnejšem zaključnem poročilu⁷ in kratkem priloženem slikovnem gradivu. Na sliki 7 je tako prikazana stisljivost izdelanih vodno atomiziranih prahov v primerjavi s tujo literaturo¹¹. Na sliki 8 so prikazane stopnje hladnega izostatskega stiskanja, na slikah 9 in 10 pa mikrostrukture na IMT Ljubljana sintranih vzorcev predhodno hladno izostatsko stisnjenih vodno atomiziranih prahov.

5 Zaključki

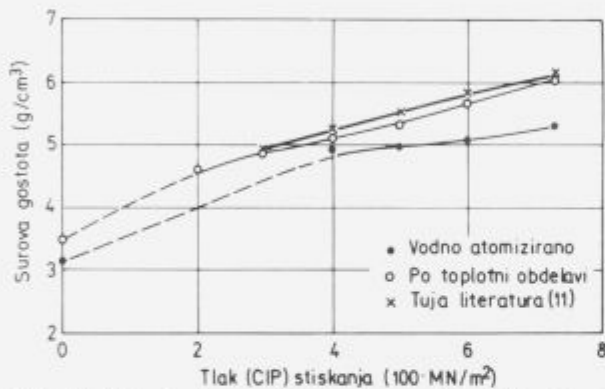
V drugi fazi naše RR naloge smo opravili v okviru zastavljenega programa sledeče delo:

- 1) Dodatno smo opremili laboratorijsko pilotno napravo za vodno atomizacijo z induktivnim talilnim sistemom, ki sedaj omogoča sistematično delo na pripravi različnih vrst posebnih kovinskih prahov.
- 2) Pričeli smo s sistematičnim določevanjem vplivnih parametrov vodne atomizacije na lastnosti prahov hitroreznih jekel. Tako smo določili za hitrorežno jeklo Č.7680 vpliv tlaka razprševalnega sredstva na glavne morfološke lastnosti prahu. Na osnovi preizkusov je postavljena empirična enačba odvisnosti povprečne velikosti delcev prahu od tlaka razprševalnega sredstva. Ta omogoča za dane parametre naprave okvirno napoved povprečne velikosti delcev in tudi ostalih morfoloških lastnosti izbranega hitroreznega jekla. Pričeli smo z natančnejšo analizo vsebnosti kisika v prahovih. Vsebnost kisika v izdelanih prahovih je po primerjavi s tujo literaturo v okviru tehnoloških



Slika 6. Nasipne in stresane gostote vodno atomiziranega prahu po posameznih velikostnih razredih (BRM-2 pri tlaku vode 275 bar, IMT Ljubljana—vodni atomizer D5/2 Davy Mc Kee).

Figure 6. Apparent and tap densities of water atomized powders for different fractions at 275 bars water pressure (HSS M-2 type material, Davy McKee D5/2 water atomizer, IMT Lj).



Slika 7. Stisljivost oziroma odvisnost zelene gostote od tlaka stiskanja vodno atomiziranega hitroreznega jekla BRM-2. Vzorci so bili hladno izostatsko stiskani v polivretanskih modelih na IJS Ljubljana.

Figure 7. Compressibility of water atomized HSS M-2 type material. (water atomization at IMT and CIP at IJS Ljubljana).

možnosti vodne atomizacije.

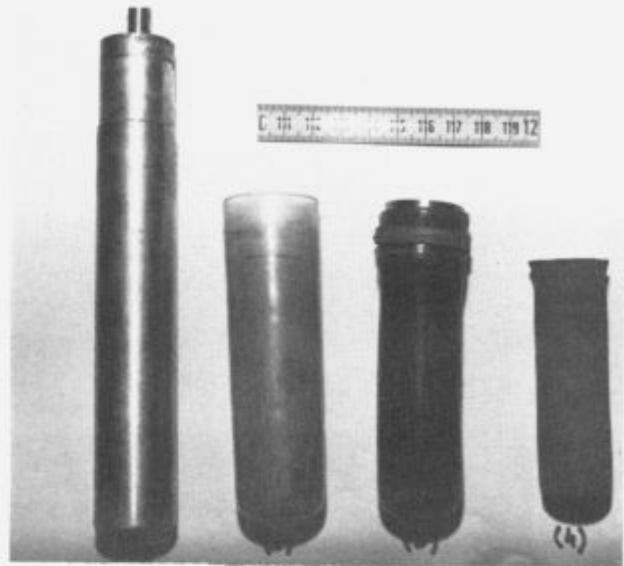
3) Dobljene rezultate preizkusov smo povezali z obstoječimi teoretičnimi modeli in praktičnimi izkušnjami tujih raziskovalcev. Bimodalna velikostna porazdelitev delcev kaže na to, da na naši napravi v primarnem stadiju dezintegracije prevladuje hidrodinamični mehanizem. Predstavljeni so tudi možni mehanizmi sekundarne dezintegracije med vodno atomizacijo.

4) Poleg prahov hitroreznih jekel smo preizkusno izdelali in analizirali tudi nekaj drugih vrst kovinskih prahov zanimivih za našo industrijo in druge uporabnike.

5) V laboratorij za metalurgijo prahov in hitro strjevanje smo namestili novo laboratorijsko napravo za izdelavo mikrokristaliničnih in amorfni materialov ter pričeli z njenim preizkusnim zagonom.

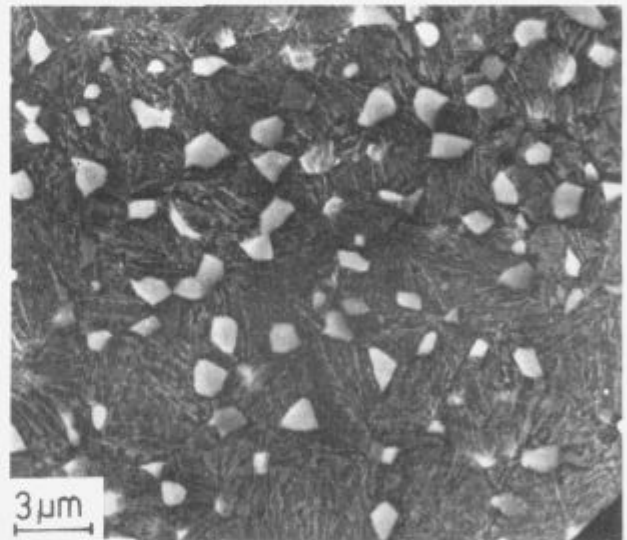
6) Izdelali smo vitalne dele ekstruzijskega orodja, ki naj bi v nadaljevanju omogočalo preizkusno vroče ekstrudiranje kovinskih prahov na industrijski stiskalnici.

7) Osvojili smo lastno izdelavo polivretanskih modelov za hladno izostatsko stiskanje. To nam omogoča pripravo stiskancev iz kovinskih prahov dimenzij $\phi 25 \times 80$ mm primernih za nadaljne zgoščevanje s sintranjem.



Slika 8. Stopnje izdelave hladno izostatsko stisnjenih surovcev hitroreznega jekla in drugih vrst kovinskih prahov: (1) kovinski model, (2) poliuretanski model, (3) stisnjene po CIP v poliuretanskem modelu in (4) stisnjene iz hitroreznega BRM-2 jekla.

Figure 8. CIP steps for the preparation of green powder compacts: (1) metal mould, (2) polyurethane bag, (3) green compact in the polyurethane bag after CIP and (4) green compact.



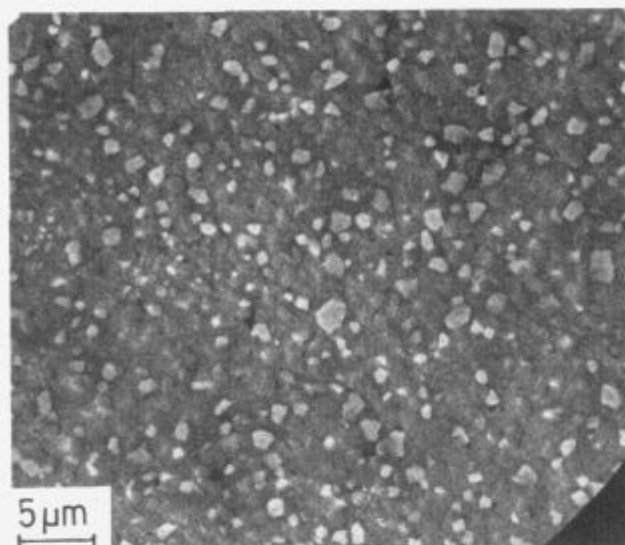
Slika 9. Mikrostruktura v vakuumu sintranega vzorca BRM-2 (vod. atomiz./CIP) REM, 2000 \times .

Figure 9. SEM micrograph of vacuum sintered M-2 type powder (water atomized/CIP).

8) Določili smo stisljivost izdelanih prahov hitroreznega jekla v surovem in toplotno obdelanem stanju.

9) Preliminarni preizkusi sintranja tujih in na IMT izdelanih vzorcev kažejo na relativno slabo sinterabilnost prahov hitroreznih jekel. Popolna zgostitev bo možna le z nadaljno vročo ekstruzijo ali vročim izostatskim stiskanjem. Sintranje do popolne zgostitve bi bilo možno le s primernimi dodatki, ki tvorijo tekočo fazo.

10) Na področju vročega izostatskega stiskanja smo pričeli



Slika 10. Mikrostruktura v vakuumu sintranega tujega vzorca vodno atomiz. prahu, REM (BR jeklo tip T15).

Figure 10. SEM micrograph of vacuum-sintered T-15 type water atomized powder.

s pripravo sistema za zgoščevanje prahu s stresanjem ter sistema za evakuiranje z varjenje kontejnerjev pred HIP.

6 Literatura

¹ B. Šuštaršič, F. Vodopivec, B. Breskvar: Literaturna študija o postopkih metalurgije prahov, Poročila IMT Ljubljana, junij 1989.

- ² B. Šuštaršič, F. Vodopivec, B. Breskvar, A. Rodič, V. Leskovšek: Vodna atomizacija kovinskih talin in konsolidacije kovinskih prahov, interna naloga 88-066 IMT Ljubljana, 1988.
- ³ B. Šuštaršič, F. Vodopivec, M. Komac: Tehnologija vročega izostatskega stiskanja, Zbornik 39. Posveta o metalurgiji in kovinskih gradivih, Portorož, oktober 1988, str.: 119–138.
- ⁴ R.M. German: Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation (MPIF), Princeton, New Jersey, 1984.
- ⁵ F.V. Lenel: Powder Metallurgy—Principles and Applications, MPIF, Princeton, New Jersey, april 1980.
- ⁶ B. Kishor, M. Kulkarni: Metal Powders Used for Hardfacing, Metal Handbook, 9th edition, Volume 7, Powder Metallurgy, str.: 823.
- ⁷ B. Šuštaršič, M. Torkar, M. Jenko, F. Vodopivec, D. Gnidovec, J. Rodič, A. Rodič, V. Leskovšek, A. Kokalj, B. Rudolf: Procesi atomizacije kovinskih gradiv in konsolidacija kovinskih prahov, I. in II. del, Poročila IMT v Ljubljani, URP: Fizikalni procesi v trdnih kovinskih gradivih (C2-2557), Ljubljana, december 1989 in december 1990.
- ⁸ M. Buerger, E.V. Berg, S.H. Cho, A. Schatz: Fragmentation Process in Gas and Water Atomization Plant for Process Optimization Purposes, Powder Metallurgy International, 21, 1989, 6, 10–15.
- ⁹ MPIF: Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products, Metal Powder Industries Federation, Edition 1985/1986, Princeton, New Jersey.
- ¹⁰ B. Šuštaršič, M. Jenko: Izdelava amorfnih kovinskih materialov s tehnologijo hitrega strjevanja, Zbornik 26. Jugoslovanskega simpozija o elektronskih sestavnih delih in materialih, SD-90, Gornja Radgona (Radenci), september 1990, str.: 177–188.
- ¹¹ Davy Mc Kee: Tool Steel Powders, komercialni prospekt podjetja Davy Mc Kee, No.: 021/2M/477.

Razvoj domače proizvodnje stelitnih zlitin

Development of Domestic Production of Stellites

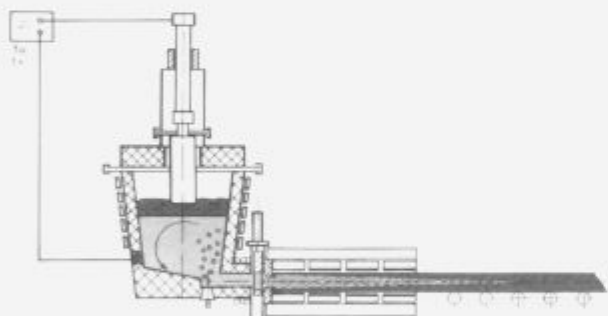
J. Rodič, K. Habijan, M. Strohmaier, J. Dolenc, A. Jagodic, MIL-PP d.o.o. LJUBLJANA, Lepi pot 11

in
D. Sikošek, Železarna Jesenice, Jesenice

in
A. Rodič, A. Osojnik, J. Klofutar, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

S skupno investicijsko naložbo Slovenskih železarn so bile na Metalurškem inštitutu v Ljubljani (današnjem Inštitutu za kovinske materiale in tehnologije) koncem leta 1989 postavljene in zagnane naprave za pilotno proizvodnjo s talilno livnim sklopom za *horizontalno kontinuirno litje* žic in palic z območjem premerov od ϕ 12.6 mm do ϕ 3.2 mm.

O postopku horizontalnega kontinuirnega litja in o namenu pilotnih naprav smo že podrobneje poročali^{1,2}. Shematično je postopek prikazan na sliki 1.



Slika 1. Shema talilno livne naprave za horizontalno kontinuirno litje (HKL).

Figure 1. Schematic melting-casting equipment for Horizontal Continuous Casting (HCC).

Razvoj domače proizvodnje stelitnih zlitin na osnovi kobalta za navarjanje ploskev in ostrin odpornih proti obrabi in povišanim temperaturam je bil eden prioritarnih ciljev projekta pilotne proizvodnje. V letu 1990 je po programu investicijskega projekta potekalo poskusno obratovanje pilotnih naprav z raziskovalnim programom za osvajanje novih zlitin.

Republiški sekretariat za raziskovalno dejavnost in tehnologijo (sedanje Ministrstvo za znanost in tehnologijo) je projekt razvoja stelitnih zlitin podprl s sofinanciranjem obsežnih raziskav, z razvojem kemijskih standardov, obsežnimi metalografskimi preiskavami, s tehnološkimi raziskavami litja in varjenja ter testiranja v uporabi, za kar se avtorji posebej zahvaljujemo.

Osnovni asortiment proizvodnega programa prikazanega na sliki 2 je bil do konca leta 1990 v celoti osvojen in

uveljavljen na domačem in izvoznem tržišču: standardne dimenzije stelitnih palic v litem stanju so ϕ 8 mm, ϕ 6 mm, ϕ 4.9 mm, ϕ 4 mm, ϕ 3.2 mm ter proizvodnja in izvoz pomembne količine brušenih stelitnih palic v dimenzijah ϕ 4 mm, ϕ 2.5 mm in ϕ 2.4 mm.

Domača oznaka HKL stelitnih zlitin je MILIT. Železarna Jesenice, ki iz teh litih palic izdeluje gole in oplasčene elektrode, pa je uvedla za svoje proizvode ime DUROSTEL.

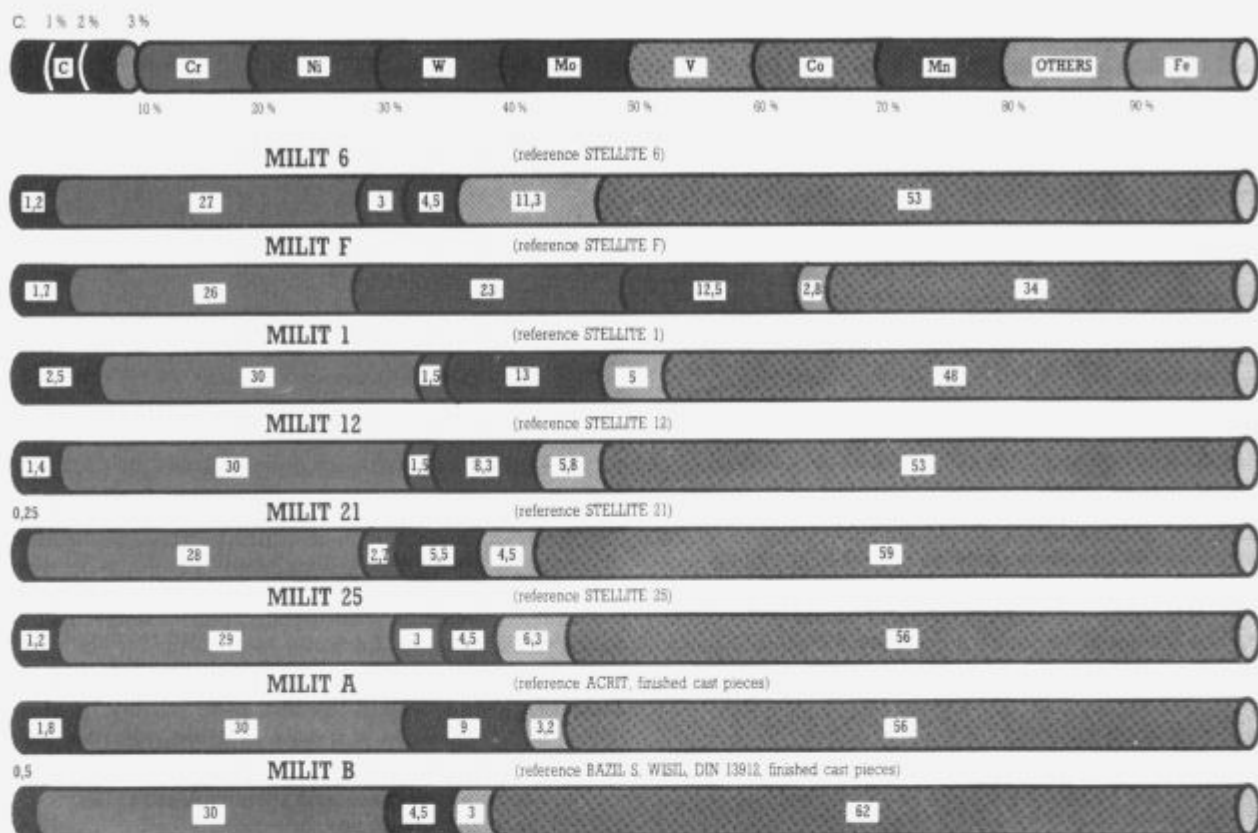
Za ilustracijo pogledimo nekaj primerov iz raziskav: Slika 3 prikazuje izgled površine stelitne palice, izdelane po postopku horizontalnega kontinuirnega litja (HKL, angl. HCC—Horizontal Continuous Casting) palic in žic majhnih presekov.

Ob izgledu površine palice je prikazanih še nekaj detajlov v območju sledi koraka. HKL palico spoznamo po značilnih sledovih korakov na površini. Ti sledovi na površini so osnovna značilnost koračnega postopka litja, globina, makro in mikrostrukturne značilnosti, izgled površine in mehanske lastnosti pa so posledica stopnje optimiranja livnih parametrov, ki odločajo o procesu strjevanja. Vsak korak sestoji iz treh faz: poteg—zastoj—potisk nazaj. Računalniško vodeni postopek litja omogoča natančno krmiljenje teh treh komponent koračnega ciklusa, poleg tega pa se natančno nastavlja dolžina korakov in frekvenca s številom koračnih ciklov na minuto. S tem je določena tudi hitrost litja v m/min ali v kg/h, ki je odločujočega pomena za produktivnost, kvaliteto in zanesljivost litja določene dimenzije in vrste zlitine. Seveda ima temperatura taline med litjem najmočnejši vpliv na uspešnost litja, ohlajevalni pogoji pri strjevanju pa se regulirajo tudi s sestavo kokilnega sklopa. Osvojitev optimalnih pogojev litja zahteva obsežne sistematične raziskave in uvedbo kontrole kakovosti s kvalitetnimi povratnimi informacijami iz kontrolnih preiskav za razvojno ukrepanje.

Pri dodatnih materialih za varjenje globina sledov nima tolikšnega pomena kot pri HKL žicah, ki so namenjene za nadaljnjo plastično predelavo, pri katerih predstavlja optimiranje primarnih in sekundarnih sledov ob korakih prav težko nalogo tehnološkega optimiranja.

Pojave lunckerja in centralne poroznosti lahko preprečujemo samo z obvladovanjem optimalnih livnih parametrov.

Slika 4 prikazuje nekaj metalografskih primerov, slika 5 pa nakazuje standardizirane postopke kontrole za kemijsko sestavo in meritve trdot navarkov.



Slika 2. Začetni asortiment proizvodnega programa kobaltovih obrabno odpornih zlitin.

Figure 2. Initial assortment of Cobalt-based hardfacing alloys in the production program.

Slika 6 prikazuje zanimive ugotovitve o povezanosti mikrostrukture zvara MILIT 6 s postopkom varjenja.

Ob zaključku raziskovalnega projekta "Razvoj stelitnih zlitin" in zaključku poskusnega obratovanja pilotnih naprav je prišlo do odločitve, da se iz sektorja pilotne proizvodnje na Inštitutu v začetku leta 1991 ustanovi mešana družba

MIL-PP d.o.o. LJUBLJANA—podjetje za razvoj in proizvodnjo specialnih zlitin

Razvoj proizvodnje stelitnih zlitin se nadaljuje s specializacijo tehnologije in kompletiranjem asortimenta za področja uporabe³.

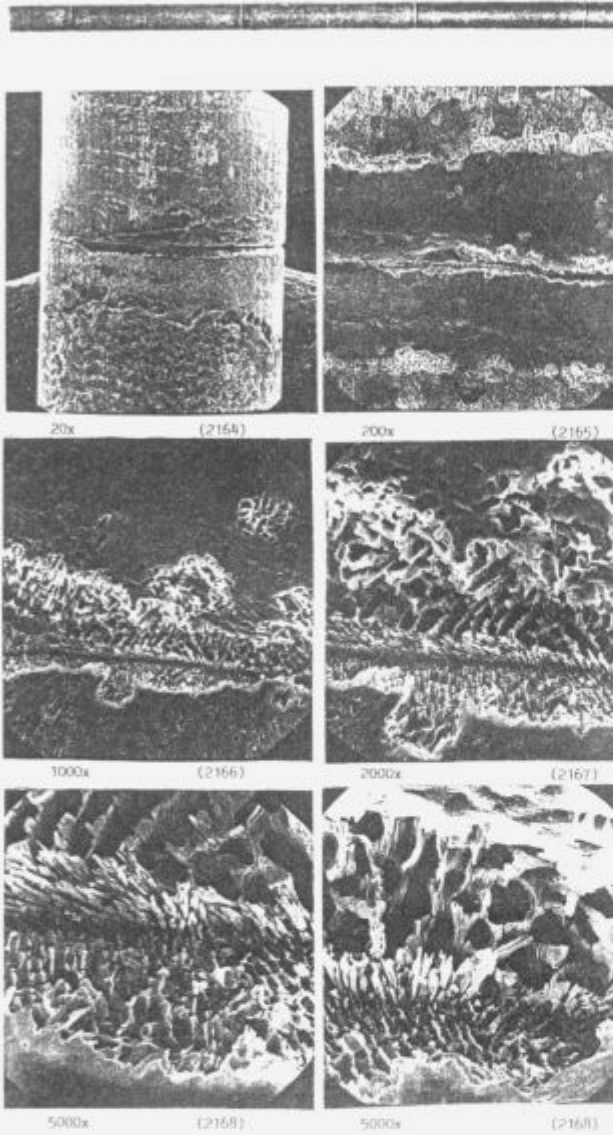
Strateške usmeritve MIL-PP d.o.o. na področju proizvodnje Co-zlitin = stelitov so naslednje:

1. Proizvodnjo je treba tehnološko obvladati in zagotoviti kakovost celotnega asortimenta stelitov. To je merilo obvladanja HKL tehnologije in priznanja proizvajalca.
2. Zadovoljiti je treba vse tehnološke in kakovostne možnosti plasmna oplaščenih stelitnih elektrod Železarne Jesenice na tujem in domačem trgu.
3. Proizvodnjo stelitov bomo usmerjali k specialnim proizvodom drobnih dimenzij in posebnih oblik, kjer je delež vložnih materialov v ceni proizvoda čimmanjši.
4. MIL-PP se ne bo spuščal v brezupne konkurenčne tekme, temveč bo proizvodnjo stelitov prednostno povezoval s trajnejšim poslovnim sodelovanjem in pogodbenim partnerstvom.
5. Količina proizvodnje bo odvisna od tržnih razmer pri nabavi surovin in potrošnih materialov ter pri prodaji izdelkov.

6. Proizvodnja stelitov tudi ob najugodnejših razmerah po pričakovanjih ne bo preseгла 20 ton letno, kar je na nivoju 1–2% svetovne proizvodnje tega HKL asortimenta.

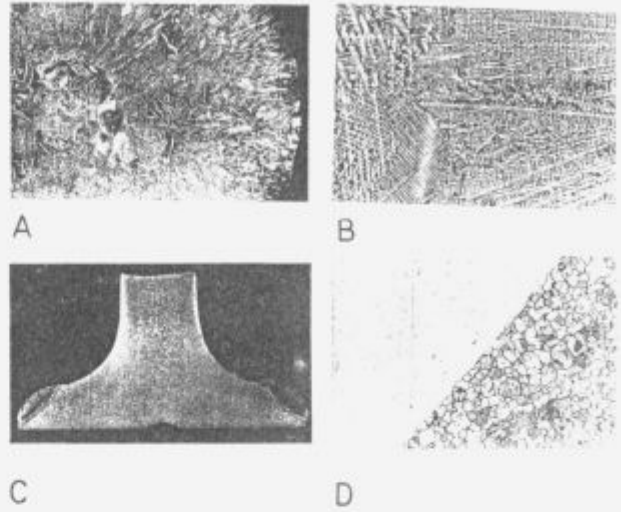
1 Literatura

1. Rodič J.: Skrajševanje tehnološkega postopka od taline do žice/Shortenings of Technological Procedures from Melt to Wire, *Železarski zbornik* 22, dec. 1988, str. 101–109
2. Rodič J., W. Holzgruber, M. Haissig: Razvoj novega CW&BP postopka/Development of a new Compact Wire and Bar Production process for specialty steels and superalloys, *Proceedings of the First European Conference on Advanced Materials and Processes—EUROMAT '89*, DGM Informationsgesellschaft Verlag 1990, str. 87–92
3. Rodič J.: Kobaltove zlitine v lesni industriji, *Železarski zbornik*, 1991, št. 4 (v tisku)



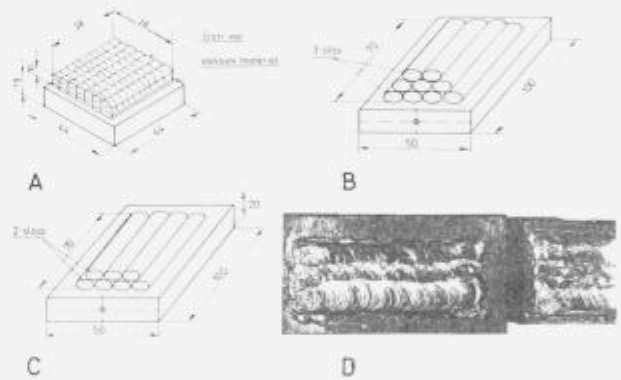
Slika 3. Površina konti lite palice.

Figure 3. Surface of continuously cast bar.



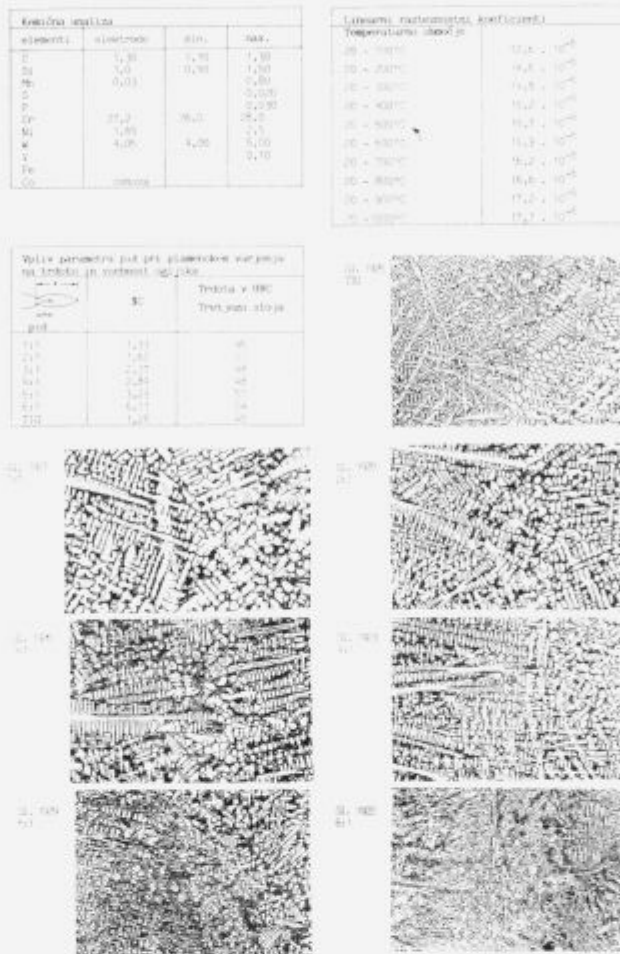
Slika 4. Metallografski primeri: A) Prečno—pov. 30×, B) Vz-dolžno—pov. 200×, C) Makro-prerez ventila z navarjenim sedežem, D) Navarek MILIT F/Ventilsko jeklo 21-4N—pov. 100×.

Figure 4. Metallographic examples: A) Transverse—magn. 30×, B) Longitudinal—magn. 200×, C) Macro-section of a valve with stellite—welded seat, D) Welded layer grade MILIT F/Valve steel grade 21-4N—magn. 100×.



Slika 5. Postopki kontrole kakovosti navarjanja stelitov: A) za kemijsko analizo, B) za merjenje trdote pri ročnem obločnem varjenju z opláščeno elektrodo, C) za merjenje trdote pri plamenskem in TIG varjenju, D) izgled navarka.

Figure 5. Procedures of quality control at stellite welding: A) for chemical analysis, B) for measurements of hardness at hand welding with coated electrode, C) for measurements of hardness at flame and TIG welding, D) view of welding layer.



Slika 6. Mikrostruktura zvara in parametri varjenja.

Figure 6. Microstructure of the weld and welding parameters.

Frakcionirana kristalizacija aluminija

Fractional Crystallization of Aluminium

B. Breskvar, B. Hertl, A. Osojnik, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

I. Banič-Kranjčević, *TGA Kidričevo, Kidričevo*

Delo obravnava nadaljni razvoj postopkov frakcionirane kristalizacije aluminija ter vpliv temperatur, hitrosti in izkoristkov. Z legiranjem in spontano kristalizacijo, odlivanjem in stiskanjem, smo pri več kot 50% izkoristku mase dosegli čistost 99.96%, ustrežnejše legiranje bora pa omogoča čistost 99.98%. Pridobljeno znanje in izkušnje so omogočili predlog za izdelavo polindustrijske prototipne naprave za frakcionirano kristalizacijo aluminija.

The project discusses the further development of the procedures of fractional crystallization, and the influences of temperatures, rates, and yields. Alloying and spontaneous crystallization, pouring off the melt, and squeezing enabled to attain the purities of 99.96% at the yield of over 50%, while more adequate alloying enables even the purities of 99.98%. The obtained knowledge and the two-year experiences result the design of prototype pilot plant for fractional crystallization of aluminium.

1 Uvod

V letu 1989 smo pričeli raziskave postopkov čiščenja tehničnega aluminija s frakcionirano kristalizacijo. Zasnova, izvedba in izpopolnitev razvite laboratorijske naprave, kakor tudi uspešna uskladitev pomembnejših tehnoloških parametrov, je dala vspešne rezultate^{1,2}. Tako smo prvi pri nas elektrolizni aluminij z 99.86% Al očistili po prvem čiščenju na čistost večjo kot 99.91%, s ponovnim čiščenjem pa na čistost okrog 99.95%. Dosežena čistost ustreza večji uporabnosti, vendar pa želimo očistiti aluminij na 99.99%, kar omogoča nadaljne čiščenje s conso rafinacijo do najčistejših kvalitete.

Svetovna proizvodnja aluminija večje ali enake čistosti kot 99.999% je po viru³ okrog 300 ton/leto. Od te količine predelajo ZDA 50%, 40% Japonska in 10% Evropa. Prevladujoča uporabnost^{4,5,6} čistejšega aluminija je za: posebne zlitine, katodne in anodne elektrolitske kondenzatorje, povezovalne vodnike pri elektronskih komponentah, elektronsko optiko in hitra računalniška pomnilniška vezja.

2 Izhodišča

Razviti^{1,2} postopek, naprava in tehnologija so nam omogočili z enostopenjsko ali večstopenjsko frakcionirano kristalizacijo očistiti relativno majhno količino tehničnega aluminija (izkoristek je bil do 30%) pri temperaturah blizu tališča aluminija. Za nadaljnja izpopolnjevanja postopka oz. tehnologije in naprave smo z nekaj poizkusi čiščenja ugotovili vpliv povišanih temperatur taline aluminija na izvedbo in na rezultate čiščenja. Teoretično je povišana temperatura ugodnejša za eksperimentalni razdelitveni koeficient oligoelementov (Kv), ki tvorijo z aluminijem evtektik. To pomeni, da iz talin z višjo temperaturo najprej kristalizira čistejši aluminij, odgovor kakšen in koliko, pa smo dobili z eksperimentalnimi rezultati. V začetku smo izvršili preizkusna čiščenja pri povišanih temperaturah z grafitnim^{1,2} kristalizatorjem hlajenim z dušikom. Zaradi

premalo intenzivnega odvoda toplote iz taline smo izdelali dva vodno hlajena kristalizatorja, ki sta zagotavljala hitrejši odvod toplote in s tem tudi večje izkoristke očiščenega aluminija.

Delo smo nadaljevali v smeri izboljšanja postopka čiščenja, katerega princip je podoben v več patentnih prijavah^{1,2,7}. V loncu s tekočim aluminijem, ki je blizu temperature tališča in ki je ogrevan z zunanje strani, vzbudimo pričetek kristalizacije z ohlajanjem zgornjega dela taline. Drobni kristali padajo na dno in se pri ustreznih temperaturnih razmerah in stiskanju oblikujejo v večje kristale. Ko je večina taline kristalizirana, ločimo očiščeno frakcijo z velikimi kristali od tekoče—kontaminirane, z nagibanjem lonca, stiskanjem in dogrevanjem.

Izjemni rezultati⁷ so nam bili vodilo, da smo tudi sami v okviru razpoložljivih možnosti izvedli vrsto poizkusnih čiščenj. Dopolnili smo jih s poskusnimi dolegiranjem bora, ki odstrani oz. veže na intermetalne spojine oligoelemente, ki tvorijo z aluminijem peritektik. Po padajočih koncentracijah v tehničnem aluminiju so to elementi: titan, vanadij, krom, molibden, cirkonij, volfram in niob.

3 Delo in rezultati

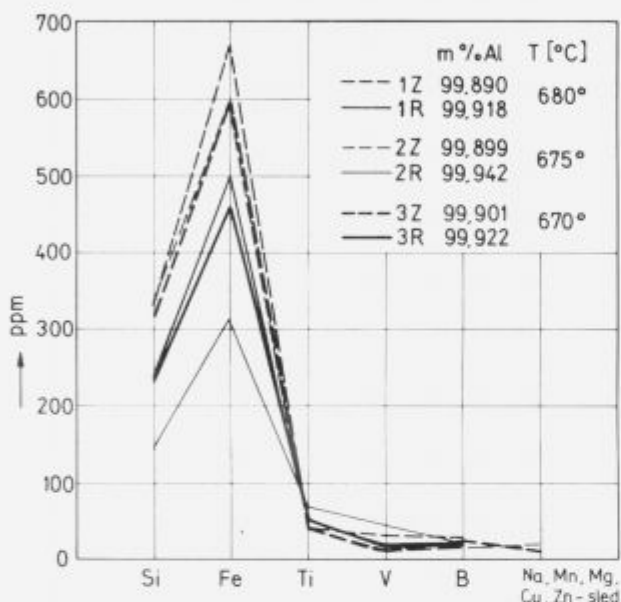
Eksperimentalno delo je potekalo v štirih fazah. Z razvito napravo^{1,2} smo s poizkusi opredelili vpliv povišanih temperatur frakcionirane kristalizacije, nato smo z vodno hlajenima kristalizatorjema dopolnili rezultate še z vplivom hitrosti kristalizacije na čistost in količino očiščenega aluminija. Temu so sledili poizkusi spontane kristalizacije v loncu z odlivanjem in stiskanjem preostale taline ter dolegiranja bora.

3.1 Čiščenje pri povišanih temperaturah

Poizkusna čiščenja smo pričeli z napravo in tehnologijo čiščenja, ki je podana v viru^{1,2}. Postopoma smo poviševali temperaturo taline tehničnega aluminija ter ustrezno tudi

hlajenje kristalizatorja z dušikom. Ugotovili smo, da hlajenje ni dovolj učinkovito že pri temperaturi taline oziroma čiščenja 680°C, zato smo nadaljne poizkuse opustili.

Rezultate čiščenja podajamo na sliki 1. Hitrost kristalizacije se je gibala med 0.011 do 0.017 kg/min, izkoristki pa okrog 20% pri izhodiščni masi okrog 5 kg aluminija. Rezultati čiščenja na povišanih temperaturah so podobni že doseženim^{1,2}, le v primeru čiščenja 675°C izstopajo z največjo stopnjo očiščenja na železa in silicija. Kot pri predhodnih raziskavah se titan in vanadij povečata v očiščenem aluminiju zaradi peritetske reakcije. Rezultati kemičnih analiz so povprečja treh mest ulitega vzorca s kvantometriškimi meritvami 11 elementov, kjer predstavljajo koncentracije pod 10 ppm—sled.



Slika 1. Rezultati frakcionirane kristalizacije pri povišanih temperaturah z grafitnim kristalizatorjem.

Figure 1. Results of fractional crystallization at higher temperatures in a graphite crystallizer.

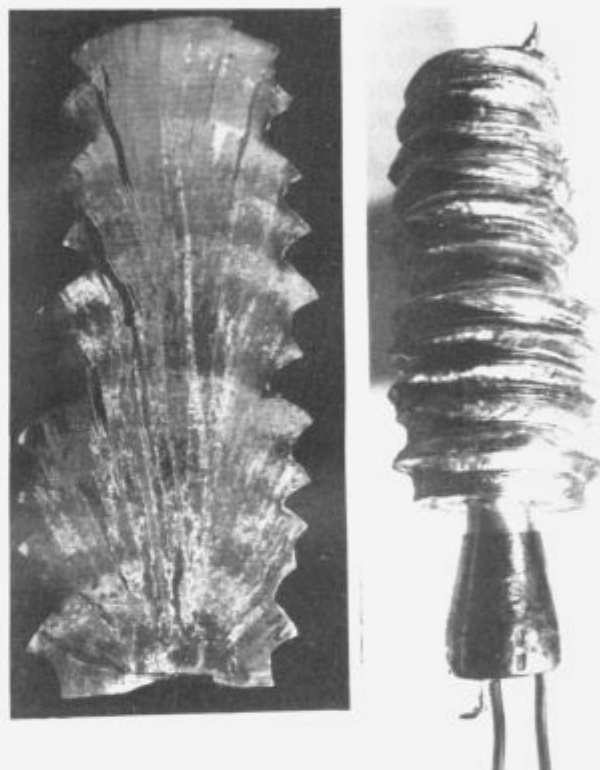
Preizkuse smo nadaljevali z dvema vodno hlajenima kristalizatorjema, pri katerih smo zanko bakrene cevi z notranjim premerom 3 in 5 mm zalili z aluminijem v zgornji tretjini višine obrnjenega prisekanega stožca. Zgornja površina stožca je imela premer 40 mm, višina je bila 50 mm in spodnji premer 20 mm.

Poizkusna čiščenja smo izvršili na isti napravi kot predhodna, samo s to razliko, da smo grafitni kristalizator nadomestili z vodno hlajenim aluminijastim kristalizatorjem. V pripravljeno talino za čiščenje smo v sredini površine potisnili približno 5 mm globoko v talino spodnji del aluminijastega kristalizatorja. Po določenem času smo pričeli preko bakrene cevi z vodo hladiti kristalizator, okoli katerega se je v odvisnosti od temperature taline in hlajenja pri različnih hitrostih kristaliziral v obliki polkrogle čistejši aluminij. Ko je premer kristaliziranega aluminija s časom prenehal naraščati pri konstantnih pogojih, smo kristalizator s kristaliziranim aluminijem dvignili iz taline (za približno polovico premera kristaliziranega aluminija na površini). Dvigovanje kristalizatorja smo ponavljali toliko časa, da smo kristalizirali polovico do tri četrtine mase taline.

Na sliki 2 podajamo enajststopenjsko kristaliziran aluminij in ustrezeni vzdolžni prerez. S kvantometriškimi in metalografskimi analizami površine prerezov glede na doseženo rast vlaknatih kristalov (sl. 2) in čistost smo ugotovili, da so dosežene čistosti predvsem funkcija količine zadržane bolj kontaminirane taline v meddendritskih prostorih čistejših primarnih kristalov aluminija.

$M = 1 : 2.5$

$M = 1 : 1.75$



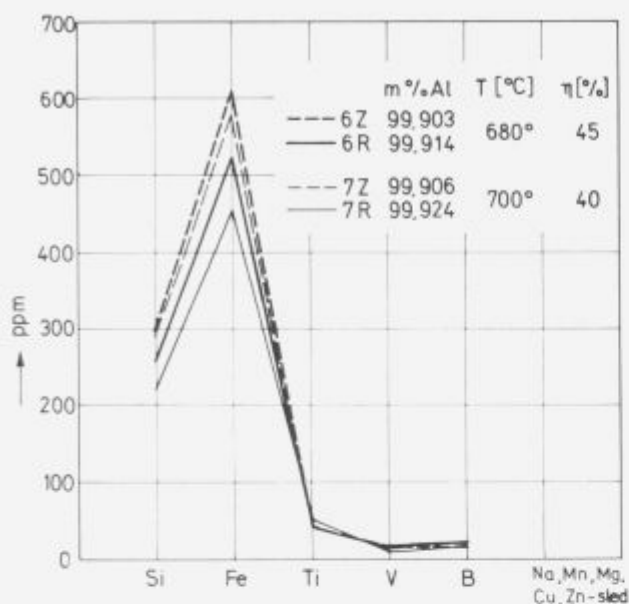
Slika 2. Enajststopenjsko kristaliziran aluminij in vzdolžni prerez jedkanega vzorca pri hitrosti kristalizacije 0.020 kg/min in izkoristku 40%.

Figure 2. In eleven stages crystallized aluminium, and longitudinal section of etched sample at crystallization rate 0.020 kg/min and yield 40%.

Na sliki 3 podajamo rezultate povprečnih koncentracij elementov začetnega in čiščenega aluminija pri dveh temperaturah s približno enako hitrostjo kristalizacije (0.024 kg/min) in uporabo obeh kristalizatorjev. Rezultati kažejo, da z večjimi hitrostmi čiščenja (sl. 3) dosežemo slabšo ali enako čistost kot pri manjših hitrostih (sl. 1). Višja temperatura čiščenja pa daje nekoliko boljše rezultate. Prednost večje hitrosti je samo v večji količini očiščenega aluminija, manj pa v kvaliteti.

3.2 Kristalizacija v loncu, odlivanje in stiskanje

Poizkuse spontane kristalizacije smo izvršili v grafitnem loncu^{1,2} ogrevanim z indukcijo. Z ohlajanjem v loncu s približno 5 kg taline na temperaturi tališča smo povzročili počasno strjevanje po površini oboda lonca. Z grafitno



Slika 3. Rezultati frakcionirane kristalizacije z vodno hlajenim kristalizadorjema.

Figure 3. Results of fractional crystallization with water cooled crystallizer.

paličico smo strjeni aluminij potisnili v spodnjo talino z višjo temperaturo. Pri padanju kristalov je prišlo do delnega raztapljanja in difuzije v smeri vzpostavitve novega ravnotežja med čistejšimi kristali aluminija in kontaminirano talino z višjo temperaturo. Ko se je nabrala večja količina večjih kristalov na dnu lonca, se je zaradi večjih izgub toplote od dna lonca in preprečitve indukcijskega mešanja, nadaljevala kristalizacija od dna proti vrhu lonca. Z odlivanjem preostale taline smo pričeli, ko se je kristaliziralo približno tri četrtine prostornine začetne taline.

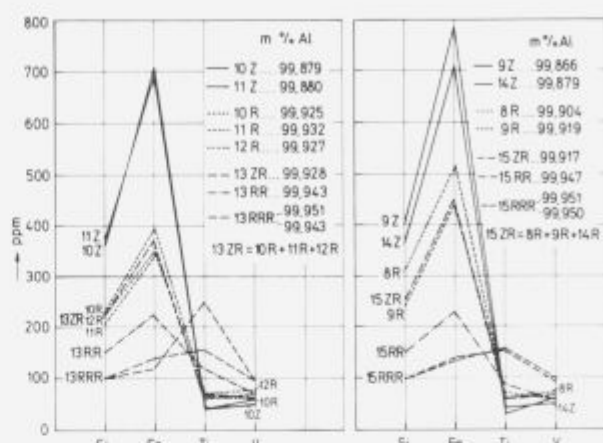
Sledilo je ogrevanje lonca in stiskanje (z drogom) plastične kristalizirane gmote aluminija. S stiskanjem smo dosegli bistveno boljše izcejanje kontaminirane taline kot s samim odlivanjem.

Rezultate posameznih preizkusov začetnega aluminija (Z), enkrat čistene (R), dvakrat čistene (RR) in trikrat čistene (RRR) aluminija podajamo na sliki 4. Po prvem čiščenju smo zmanjšali povprečno delež silicija 1.6 do 1.8 krat in železa za 1.8 do 2.8 kratno. Zmanjšanje silicija po drugem čiščenju je od 1.5 do 1.7 kratno in železa od 1.7 do 2 krat. Po tretjem čiščenju pa se je silicij zmanjšal za 1.5 krat in železo za 1.6 krat.

Peritetski reakciji titana in vanadija z aluminijem ne omogočata zmanjšanja njunih koncentracij, ki absolutno naraščata v očiščenem delu aluminija, ustrežno temu pa se njuna koncentracija zmanjša v preostalem z železom in silicijem bolj kontaminiranem delu.

Legiranje bora

Pred čiščenjem smo v talino (700°C) dolegirali bor v obliki predzlitine AlB₂.6. Pri šaržah od 20 do 23, smo dolegirali teoretične količine bora, ki so bile potrebne za vezavo 50 ppm titana in 25 ppm vanadija za tvorbo ustreznih intermetalnih spojin. S postopkom spontane kristalizacije, odlivanjem in stiskanjem, smo iz po dveh šarž enkrat očiščenega



Slika 4. Rezultati čiščenja aluminija s spontano kristalizacijo, odlivanjem in stiskanjem pri hitrosti kristalizacije okrog 0.040 kg/min in izkoristku okrog 50%.

Figure 4. Results of refining aluminium by spontaneous crystallization, pouring off, and squeezing at crystallization rate of about 0.040 kg/min and yield 40%.

aluminija izvedli drugo čiščenje (šarži 24 in 25) in nato še tretje čiščenje (šarža 26). Šaržo 27 smo poizkusno sestavili iz odlih ostankov čiščenja šarže 25 in 26 ter prav tako dolegirali bor. S tem smo preverili vpliv učinka dvakratnega dolegiranja bora na kvaliteto očiščenega aluminija.

Rezultate analiz podajamo v tabeli 1 in kažejo, da se deleži titana po dolegiranju bora in enkratnemu očiščenju povečajo le za 10 do 30 ppm. Brez dodatkov bora so ta povečanja od 20 do 40 ppm (razdelek 3.2). Po drugem in tretjem čiščenju, ko nismo dolegirali bora pa titan ustrežno hitreje narašča do največ 150 ppm.

Koncentracije vanadija in bora se po dolegiranju bora in prvem čiščenju bistveno ne spreminjajo, izjemoma le pri šarži 23R, kjer sta se obe povečali skupno s titanom, kar pripisujemo nepravilni kemični analizi. Po drugem čiščenju ostajata koncentraciji vanadija in bora večinoma enaki. Vanadij se bisvetno poveča šele po tretjem čiščenju pri nespremenjeni koncentraciji bora. Da smo se odločili za premajhne količine dolegiranega bora (teoretične) potrjujejo tudi rezultati 27. šarže, čeprav smo dvakrat dolegirali bor. Ti rezultati kažejo, da se je dolegirani bor najverjetneje vezal na krom in druge elemente, ki tvorijo peritektike (ki jih s kvantometrom ne moremo določiti), preostanek pa je vezal manjšo količino titana in vanadija.

3.3 Presoja rezultatov

Presoja rezultatov eksperimentalno razvojnega dela kaže, da smo se približali načrtovanemu cilju. Tako smo začetne rezultate^{1,2} oz. ugotovitve dopolnili z ugotovitvijo, da s povišanimi temperaturami čiščenja (do 680°C) lahko z napravo, ki ima z dušikom hlajeni grafitni kristalizador, očistimo tehnični aluminij na podobno čistost, kot s temperaturami blizu tališča (slika 1).

Z razvojem in uporabo vodno hlajenega kristalizadorja, je bilo mogoče povišati temperaturo čiščenja do 700°C, občutno smo izboljšali izkoristke (40 do 45%) ter ugotovili,

Tabela 1. Rezultati kemičnih analiz enkratnega, dvakratnega in trikratnega čiščenja aluminija z dolegiranjem bora.

Vzorec	Koncentracije elementov v masnih %							Izkoristek %
	Si	Fe	Ti	V	Na	B	Al	
20 Z	0.030	0.096	0.003	0.004	sled	0.003	99.864	100
20 R	0.017	0.050	0.006	0.003	0.001	0.003	99.911	47
21 Z	0.018	0.080	0.004	0.001	0.001	0.002	99.894	100
21 R	0.018	0.046	0.006	0.001	sled	0.003	99.926	53
22 Z	0.027	0.082	0.005	0.002	sled	0.002	99.882	100
22 R	0.017	0.046	0.006	0.002	sled	0.003	99.926	61
23 Z	0.025	0.080	0.005	0.001	0.003	0.003	99.883	100
23 R	0.017	0.049	0.007	0.003	sled	0.004	99.920	54
24 ZR	0.020	0.062	0.004	0.002	sled	0.003	99.909	100
24 RR	0.010	0.024	0.009	0.003	sled	0.003	99.951	49
25 ZR	0.016	0.047	0.006	0.002	sled	0.003	99.926	100
25 RR	0.008	0.017	0.010	0.003	sled	0.003	99.959	46
26 ZRR	0.009	0.021	0.009	0.002	sled	0.003	99.956	100
26 RRR	0.005	0.007	0.015	0.005	sled	0.003	99.965	50
27 Z	0.019	0.056	0.002	0.001	0.001	0.003	99.919	100
27 R	0.011	0.029	0.003	0.002	sled	0.003	99.952	60

Opomba:

$$\begin{aligned}
 24ZR &= 20R + 22R \\
 25ZR &= 21R + 23R \\
 26ZRR &= 24RR + 25RR \\
 27Z &= 25 + 26
 \end{aligned}$$

V vseh vzorcih so koncentracije: mangana, magnezija, cinka in kroma pod mejo zaznavnosti 10 ppm oziroma kot sled.

da višja temperatura in hitrost čiščenja tudi bistveno ne vplivata na dosežene čistosti aluminija. Z rezultati kemičnih in metalografskih analiz prerezov očiščenega aluminija (slike 1, 3 in 4) smo preverili in potrdili, da je dosežena čistost aluminija pravzaprav prvenstveno odvisna od uspešnosti sprotnega odstranjevanja kontaminirane taline iz medendritskih prostorov med procesom kristalizacije—čiščenja aluminija. Zato smo osvojili postopek⁷ čiščenja s spontano kristalizacijo v loncu, z odlivanjem in stiskanjem preostale kontaminirane taline aluminija (slika 4). Dosegli smo bistveno boljši izkoristek čiščenja (50 in več %), višja pa je tudi dosežena čistost aluminija. Z dolegiranjem bora pred enkratnim in dvakratnim čiščenjem smo ugotovili, da legirane količine bora ne zagotavljajo dovolj uspešne odstranitve titana in vanadija, ter da bo potrebno še teoretično in praktično opredeliti ustrežnejše dodatke bora.

Razviti postopek omogoča (tabela 1) z izkoristki večjimi kot 50%, očistiti tehnični aluminij do čistosti 99,96%, če pa bi dolegirali višje koncentracije bora, pa bi dosegli čistost tudi 99,98% ali višjo.

4 Sklep

Dvoletno delo in rezultati so omogočili postopni razvoj laboratorijskih naprav in osvajanje tehnologij čiščenja tehničnega aluminija s frakcionirano kristalizacijo.

S postopkom dolegiranja bora, spontane kristalizacije aluminija v loncu, odlivanjem in stiskanjem, smo povečali izkoristek očiščene mase aluminija na več kot 50%

in dosegli čistost 99,96%. Večje količine dolegiranega bora pa bi glede na rezultate omogočale čistosti 99,98%. Načrtovana primernejša naprava pa bo najverjetneje omogočila izdelavo aluminija čistosti 99,99%.

5 Literatura

- 1 B. Breskvar, I. Banič, V. Rajher, A. Osojnik, M. Debelak: Frakcionirana kristalizacija aluminija, RP: Razvoj novih kovinskih gradiv in tehnologij (02-2661), november 1989
- 2 B. Breskvar, I. Banič, V. Rajher, A. Osojnik, M. Debelak: Čiščenje aluminija, Rudarsko-Metalurški Zbornik, 37, 3, 1990, 277–288
- 3 P.R. Bridenbaugh: "The future of aluminium in the materials marketplace", Aluminium, 65, 1989, 7/8, 771–782
- 4 J. Hermans: "Aluminium-High-Tech für eine bessere Umwelt", Aluminium, 66, 1990, 4, 275
- 5 R. Sudholter: "Hochreines Aluminium für die Elektronik", Aluminium, 66, 1990, 4, 1990, 339–343
- 6 T. Kusel, R. Sudholter: "Die Herstellung von Reinst-Aluminium", Metall 42, 1988, 8, 812–814
- 7 Procédé amélorée de purification de métaux par cristallisation fractionnée, EP 236 238, 9.9.1987, Bulletin 87/37
- 8 C.J. Simensen: "Comments on the Solubility of Carbon in Molten Aluminium", Metallurgical Transactions A, 20A, 1989, 191

Razvoj superferitnega nerjavnega jekla

Development of Superferritic Stainless Steel

N. Smajić, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*

Izdelali smo matematični model in na njegovi osnovi računalniški program, ki nam omogoča izvajanje modelnih poskusov. Rezultati številnih modelnih poskusov so nam omogočili ugotavljanje optimalnih procesnih parametrov vakuumske obdelave, ki zagotavljajo zelo nizko skupno vsebnost ogljika in dušika, kar je osnovna značilnost superferitnega nerjavnega jekla.

Mathematical model of vacuum decarburising coupled with simultaneous denitriding was elaborated and used to generate a computer programme for the simulation of VOD operation in order to perform model tests aimed to determine optimum process parameters for the manufacture of superferritic stainless steel with extra low content of carbon and nitrogen.

1 Uvod

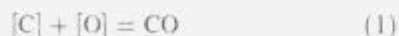
Nove jeklarske tehnologije, napredek na področju izdelave nerjavnih jekel, čedalje ostrejša konkurenčna borba na svetovnem tržišču in precejšnja vlaganja v raziskovalno delo so privedli do pojava superferitnih nerjavnih jekel.

V Slovenskih železarnah smo se uspešno vključili v ta razvoj in smo v okviru projekta Nerjavna jekla, v fazi osvajanja tehnologije izdelave izredno čistega feritnega nerjavnega jekla z 16–17% Cr z minimalno skupno vsebnostjo dušika in ogljika.

2 Problemi izdelave superferitnih jekel

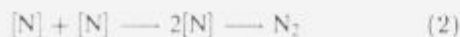
2.1 Vsebnost ogljika—vakuumska oksidacije

Vsebnost ogljika v nerjavnem jeklu je izrednega pomena ne le za mehanske, temveč tudi in predvsem korozijske lastnosti. Znano je, da je kritična vsebnost ogljika pri 0.03% C, ker je že majhen porast ogljika od nekaj deset ppm katastrofalen za korozijsko obstojnost nerjavnih jekel, ki pade v tem primeru celo za dva reda velikosti tj. za cca 100 krat. Nove ELC (Extra Low Carbon) kvalitete imajo praviloma $\leq 0.03\%$ C. V našem primeru superferitnih jekel pa moramo to mejo premakniti na $\leq 0.01\%$ C. Doseganje tako nizkih vsebnosti ogljika v talinah, ki so visoko legirane s kromom, je zelo težavno in povezano s prekomerno oksidacijo kroma v žlindro in naglim porastom temperature. Zato je ključnega pomena, da sprožimo vakuumsko razogljčenje tj. oksidacijo ogljika z lastnim kisikom taline, ki poteka z reakcijo:



2.2 Vsebnost dušika—vakuumsko razduščenje

Vakuumsko razduščenje poteka z reakcijo desorpcije:



Ta reakcija poteka predvsem na površini mehurčkov CO oz. CO + Ar, ki se hitro vzpenjajo proti površini taline. Taline, ki vsebujejo krom, imajo visoko afiniteto do dušika, zato je razduščenje bolj težavno kot pri navadnih

jeklih. Obseg razduščenja je odvisen od začetne vsebnosti dušika, temperature, tlaka, vsebnosti kroma in ostalih elementov, ki vplivajo na aktivnost dušika v talini, viskoznosti, količini in sestavi žlindre, parcialnega tlaka dušika nad talino, časa in velikosti reakcijske površine. Ta pa je odvisna od števila vseh plinskih mehurčkov, ki so šli skozi talino med vakuumsko obdelavo oziroma od aktivne površine vseh mehurčkov. Izraz aktivna površina se nanaša na tisti del površine mehurčka, ki ni onesnažen s površinsko aktivnimi elementi. Najbolj površinsko aktivni elementi v Fe talinah sta S in O. Med površinsko aktivne štejemo tudi dušik. Tako izraz aktivna površina dejansko prikriva vpliv vsebnosti žvepla in kisika na obseg in kinetiko razduščenja.

2.3 Skupna vsebnost ogljika in dušika

Skupna vsebnost ogljika in dušika v feritnih nerjavnih jeklih je odločilnega pomena za uporabnost teh jekel predvsem za duktilnost in žilavost. Obenem je skupna vsebnost (C + N) osnovni kriterij, po katerem ločimo superferitna od feritnih jekel. Intemi predpisi glede vsebnosti (C + N) vseh velikih proizvajalcev superferitnih jekel so prilagojeni možnostim njihove AOD tehnologije. Ker v Jeklarni Bela Železame Jesenice razpolagamo z EOP-VOD tehnologijo z 90-tonsko sodobno VOD napravo, imamo v tem pogledu veliko prednost pred konkurenco, ker lahko dosežemo občutno nižjo skupno vsebnost ogljika in dušika, kar je izrednega pomena, ker je obdelovalnost teh jekel veliko boljše pri nižji vsebnosti (C + N).

2.4 Vpliv žvepla in kisika

Vpliv žvepla in kisika na obseg in kinetiko razduščenja kljub intenzivnim raziskavam v zadnjem času⁶⁻¹⁵ še ni nesporno pojasnjen. Tako različni avtorji navajajo različne zakonitosti oz. odvisnosti med kinetično konstanto razduščenja k_N in vsebnostjo kisika in žvepla v talini. Nekateri od teh rezultatov so rezultat matematičnih izvajanj, ki imajo termodinamično osnovo, vendar so običajno nemerljive vrednosti v obliki konstant izbrane na ta način, da se doseže zadostna skladnost med praktičnimi rezultati in modelom. Najbolj znane in verjetno najbolj zanesljive

so naslednje relacije, ki ponazarjajo vpliv kisika in žvepla v talini na kinetiko razduščenja.

Byrne in Belton¹¹:

$$k_N = \frac{3.25}{1 + 220a_O + 130a_S} \quad (3)$$

Banya et al.¹²:

$$k_N = \frac{3.15f_N^2}{1 + 220a_O + 130a_S} \quad (4)$$

Takahashi et al.¹³:

$$k_N = \frac{3.16}{1 + 268a_O + 134a_S} \quad (5)$$

Choh et al.¹⁴:

$$k_N = \frac{10f_N}{1 + 953a_O} \quad (6)$$

Harashima et al.¹⁵:

$$k_N = \frac{15.0}{(1 + 161a_O + 63.4a_S)^2} \quad (7)$$

2.5 Model mehanizma razduščenja

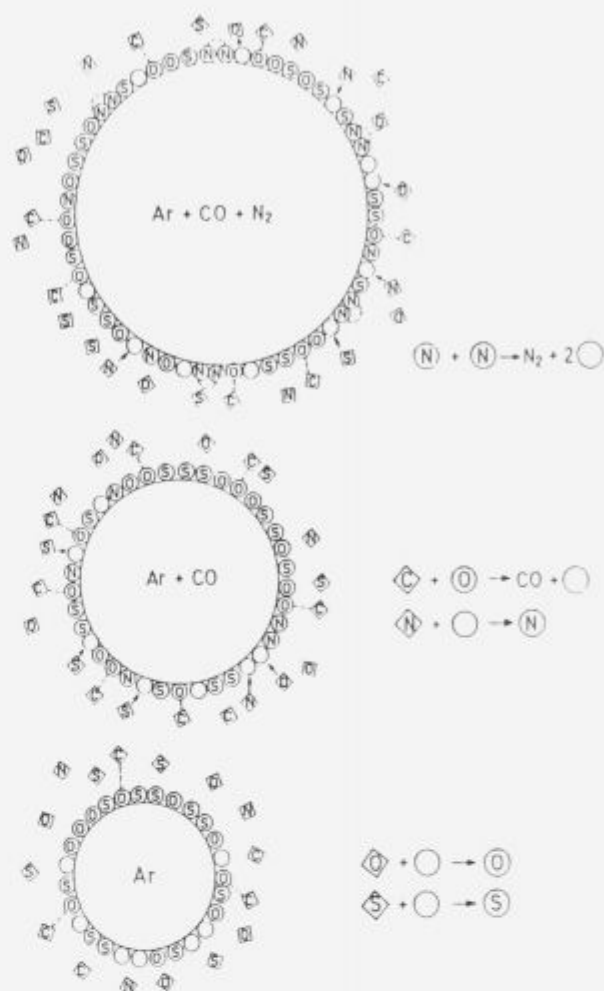
Zanimivo je, da nobeden izmed avtorjev¹¹⁻¹⁵ ne ponuja svojega modela, tj. lastnega koncepta mehanizma razduščenja. Vsak predloženi fizikalni model mora zadoščati vsaj osnovnim zahtevam:

- mora temeljiti na znanih fizikalno-kemičnih zakonitostih,
- mora uspešno razlagati ugotovljena dejstva in pojave in
- mora vsebovati čim manj nedokazljivih oz. spornih hipotez.

Model istočasnega poteka razogljčenja in razduščenja, ki ga predlagamo in shematično prikazujemo na sl. 1 v splošnem zadošča omenjenim zahtevam.

Na sliki vidimo plinski mehurček, ki se hitro dviguje v talini in pri tem narašča zaradi znižanja ferostatičnega tlaka in povečanja mase. V spodnjem delu slike vidimo majhen mehurček argona neposredno po njegovi tvorbi. Koncentracija atomov kisika in žvepla je povečana v neposredni okolici mehurčka, ker ta dodatno vsebuje vse atome kisika in žvepla, ki so bili v volumnu iztisnjene taline in zaradi dobro znane površinske aktivnosti žvepla in kisika. Novo nastala površina je zato zelo hitro zasedena z atomi kisika in žvepla. Na spodnjem delu slike vidimo, da ta proces še ni končan. Na površini mehurčka argona so še zaostala prosta mesta, ki bodo hitro zasedena z atomi žvepla in kisika. Ob koncu te primarne faze medfazna površina plin/talina tj. površina mehurčka argona je popolnoma prekrita z atomi kisika in žvepla. Čeprav je tudi dušik površinsko aktiven element, je njegova površinska aktivnost veliko manjša zato nima možnosti, da se iz taline prebije na površino talina/mehurček.

Drugo fazo tega procesa vidimo na srednjem delu slike, ki predstavlja isti mehurček. Velikost mehurčka je dosti večja, ker je manjši stolpec taline nad njim (mehurček se hitro dviga zaradi vzgona) in ker poleg argona sedaj že vsebuje tudi CO. Kisik na površini mehurčka reagira z ogljikom



Slika 1. Model mehanizma istočasnega razogljčenja in razduščenja.

Figure 1. The proposed model for the mechanism of simultaneous decarburisation and denitriding.

iz taline v CO, ki difundira v notranjost mehurčka. Tako nastali prazen prostor na površini talina/mehurček sedaj lahko zavzame bližnji atom dušika. Na desni strani srednjega dela slike 1 vidimo shematično nakazan potek tega procesa. Po prvi reakciji nastaja CO in praznina na površini talina/mehurček, po drugi pa se ta praznina zapolni z atomom dušika iz taline. Z nastankom CO izpraznjene prostore na površini talina/mehurček lahko seveda zasedejo tudi atomi kisika in žvepla, kot v prvi fazi tega procesa. To pomeni, da v drugi fazi potekata tudi reakciji prve faze prikazani na desni strani spodnjega dela slike. Mehurček, ki sedaj vsebuje argon in CO se naprej hitro dviguje. Omenjene štiri reakcije, dve iz prve in dve iz druge faze potekajo nemoteno naprej. Še več: znižanje tlaka zelo ugodno vpliva na potek reakcije $[C] + [O] \rightarrow CO$, ki se zato pospešuje. Pri tem pospešeno nastajajo nove praznine v filmu taline na površini talina/mehurček, v katere se vgnezdijo novi atomi kisika, žvepla in dušika. V nadaljevanju tega procesa tj. v tretji fazi—zgornji del slike 1—se končno začne desorpcija dušika. Reakcija je shematično prikazana na desni strani zgornjega dela slike 1. Povsod, kjer se dva atoma dušika nahajata na površini mehurčka drug ob drugem lahko pride do rekombinacije atomov v molekulo dušika: $[N] + [N] = N_2$, ki se potem desorbira s površine talina/mehurček in di-

fundira v notranjost mehurčka. Pri tem nastaneta prosti praznini na medfazni površini talina/mehurček. Poleg te desorpcijske reakcije v tretji fazi potekajo seveda tudi vse štiri že omenjene reakcije in sicer dve iz prve in dve iz druge faze.

Zgoraj predstavljeni model uspešno pojasnjuje vse pomembne ugotovitve in dejstva ter praktične izkušnje pridobljene v industrijski izdelavi jekel z minimalno vsebnostjo dušika oz. ELI nerjavnih jekel.

3 Tehnologija izdelave

3.1 Modelni poskusi in industrijska praksa

Ker smo v dosedanjih raziskavah¹⁻⁴ uspešno izdelali matematični model razdušičenja v VOD pogojih, ki omogoča izvedbo modelnih poskusov, s katerimi lahko simuliramo potek VOD obdelave v industrijskih pogojih, smo izvedli serijo modelnih poskusov, da bi raziskali vpliv različnih tehnoloških variant vakuumskega razdušičenja.

3.2 Predlog sprememb tehnologije

Sedanja tehnologija razdušičenja je dvostopenjska. Oksidacijo ogljika nanreč prekinemo prvič pri 0.8% C–1.0% C in drugič pri približno 0.4% C. Prekinitve pihanja kisika omogoča boljši vakuum in zato bistveno hitrejši potek razdušičenja. Sodeč po literaturi in dosegljivih podatkih ta dvostopenjski postopek razdušičenja uporabljajo vsi proizvajalci superferitnih jekel. S številnimi modelnimi poskusi smo prišli do nekaterih ugotovitev, ki so nam omogočile bistveno izboljšanje omenjene tehnologije. Iz razumljivih vzrokov ni možno navajati podrobnosti. Bistveno je, da spremenjena tehnologija omogoča, da dosežemo okoli 60 ppm dušika, kar nam pri dopustni meji $(C + N) \leq 250$ ppm omogoča, da proces razogličičenja dokončamo že pri 190 ppm C tj. praktično 0,02% C.

4 Zaključki

- Računalniški program, izdelan na osnovi integralnega matematičnega modela, ki poleg razogličičenja vključuje tudi vakuumsko razdušičenje talin z visoko vsebnostjo kroma smo uporabili za računalniško simulacijo izdelave nerjavnih jekel v delovnih pogojih, ki ustrezajo industrijski VOD napravi: temperatura 1550–1750°C, tlak 100 Pa–0.1 MPa, P_{CO} 0.1 MPa–10 Pa.
- Izdelali smo lastni model mehanizma zaviralnega učinka površinsko aktivnih elementov kisika in žvepla na razdušičenje talin na osnovi Fe.
- Z modelnimi poskusi smo izpopolnili tehnologijo izdelave super feritnih jekel tako, da ob intenzivnem argoniranju (trije argonski "kanni" morajo biti aktivni!) lahko dosežemo cca 60 ppm dušika, kar zadošča za izdelavo super feritnega jekla z dovoljeno vsebnostjo $(C + N) \leq 250$ ppm.
- Za znižanje skupne vsebnosti ogljika in dušika v super feritnem nerjavnem jeklu priporočamo izvedbo odžveplanja še pred vakuumsko obdelavo v primerih, ko analiza ob raztalitvi kaže vsebnost žvepla $\geq 0.030\%$ S, ker žveplo v precejšnji meri zavira razdušičenje.

5 Literatura

- 1 N. Smajić, Superferitna nerjavna jekla, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, N 86-007, 1986.
- 2 N. Smajić, Superferitna nerjavna jekla II. del., Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, N 87-007, 1987.
- 3 N. Smajić, Študij kinetike vakuumskega razdušičenja talin, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, N 88-006, 1988.
- 4 N. Smajić, Študij kinetike vakuumskega razdušičenja super feritnih talin, Poročilo Metalurškega inštituta v Ljubljani, N 89-007, 1989.
- 5 Anonym., Metal Progress, June 1979.
- 6 S. Banya et al., Tetsu-to-Hagane, 60, (1974), 1443.
- 7 K. Shimne et al., Transactions of ISIJ, 28(1982)4.
- 8 K. Shimne et al., Transactions of ISIJ, (1988)4.
- 9 T. Harada in D. Janke, Steel Research, (1989)8.
- 10 Choh et al., Transactions ISIJ, 19, 1979, 221/30.
- 11 M. Byrne in G.R. Belton, Metal. Trans. 14B, 1983, 441/49.
- 12 S. Banya et al., Metal. Trans. 19B, 1988, 233/42.
- 13 M. Takahashi et al., Tetsu-to-Hagane, 72, 1986, 419/25.
- 14 T. Choh et al., Tetsu-to-Hagane, (Transactions ISIJ)
- 15 K. Harashima et al., Tetsu-to-Hagane, 73, 1987, 1559/566.
- 16 Anonym., Materials Development, Steel Times, August 1986, 431.
- 17 K.H. Heinen et al., Stahl und Eisen, No. 5, 1990, 87/92.
- 18 S. Akiyama et al., Nippon Stainless Tech. Rep. 12, 1986, 31
- 19 Fujio Ishii et al., Tetsu-to-Hagane 68, 1982, 946/55.
- 20 Z. Morita et al., ibid. (1979)11.
- 21 H. Katayama et al., Transactions of ISIJ, 18, 1978, 761–767.
- 22 K. Mori, Transactions of ISIJ, 28, 1988, 246–261.
- 23 A. Boljšov, Metalli (1982)1.
- 24 Lewis in Mc Lean, Canadian Metallurgical Quarterly, (1979)3.
- 25 W. Pluschkell, Stahl und Eisen 110 (1990)5, 61/70.
- 26 K. Heinen et al., Stahl und Eisen 110 (1990)5, 87/92
- 27 Eckart Hees, Stahl und Eisen 110 (1990)5, 75/82
- 28 Gorges H. et al., Stahl und Eisen 96 (1976) 1251/58.
- 29 Baum R. et al., Stahl und Eisen 95 (1975), 973/81.
- 30 Otto J. et al., Stahl und Eisen 96 (1976) 1939/45.
- 31 Steinmetz E. et al., Steel Research 58 (1987)7, 310/18.
- 32 Steinmetz E. et al., Stahl und Eisen 107 (1987), 493/96.

Pridobivanje plemenitih kovin iz sekundarnih surovin z majhnim deležem teh kovin

Recovery of Precious Metals from Low Grade Scrap

A. Paulin, V. Gontarev, *Oddelek za montanistiko, FNT, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20 in*

D. Dretnik, *Rudniki svinca in topilnica Mežica*

Poraba platinskih kovin za avtomobilске katalizatorje je v svetu narasla z 11.4 leta 1975 na 47 t leta 1990. Katalizator povprečno vsebuje okoli 2 g teh kovin. Ker pa je srednja življenska doba avtomobilov 10 let, se danes vrača v predelavo le 12% platinskih kovin iz avtomobilskih katalizatorjev. Vendar bo ta delež v prihodnosti stalno naraščal. Z uporabo katalizatorjev v avtomobilih pri nas, bo tudi v Sloveniji postala zanimiva ta vrsta sekundarnih surovin in je zato potrebno predhodno pripraviti tehnologijo priprave in predelave.

V prvi fazi je bila izdelana študija o avtomobilskih katalizatorjih, da vemo, katere kovine, v kakšni obliki in na katerih mestih v katalizatorjih jih lahko pričakujemo. To bo omogočilo racionalnejšo izvedbo kemičnih analiz, ko bodo konkretne sekundarne surovine na razpolago ter, da bi lažje predvideli tehnologijo priprave takih sekundarnih surovin.

Consumption of platinum group metals for catalytic converters increased in the world from 11.4 t in 1975 to 47 t in 1990. Converters contain in average 2 g pgm per piece. Since average life of cars is 10 years, today only 12% of the consumed pgm is recovered from the scrap catalysts. But this portion will be increasing in the future. By applying the catalysts in our cars, also in Slovenia this kind of pgm scrap will be interested, thus the technology of refining and recovery of pgm should be prepared.

In the first stage, a review on catalytic converters was prepared to acknowledge the used materials and the structure of catalysts which can help in preparing chemical analyses for single types of converters when concrete scrap catalysts will be available, and can help in foreseeing possible technologies of refining.

Izdelava katalizatorjev za zmanjšanje emisij v izpušnih plinih avtomobilov je danes postala največja posamezna poraba platine in stari katalizatorji (slika 1) so potencialno pomembna sekundarna surovina za pridobivanje platine kakor tudi paladija in rodija.

1 Razvoj avtomobilskih katalizatorjev

Platina je že dolgo znana kot pomemben katalizator v kemični industriji. Drobnoprazdeljena platina in paladij na keramičnih ogrodjih se uporabljata za čiščenje plinov s katalitično oksidacijo in hidrogenacijo. Že koncem 50tih let¹ pa je bila omenjena možnost tovrstne uporabe pri zmanjševanju onesnaženja zraka.

V 60tih letih so začeli natančneje študirati zgradbo in delovanje platinskih katalizatorjev na keramičnih podlagah. Raziskave Mossa² z elektronsko mikroskopijo so pokazale, da se platina nahaja na porozni silikatni ali korundni podlagi v obliki kroglastih platinskih delcev velikosti 1 do 10 nm. V praksi se začno pojavljati podlage v obliki satovja^{3,4}, impregniranega s platino. Z razvojem prometa postaja onesnaževanje okolja z izpušnimi plini celo bolj kritično od onesnaževanja kemične industrije. Zaradi snradu in črnega dima (nezgoreli ogljikovodiki) so bila prva na udaru tovorna dizelska vozila⁵ in preje omenjene katalizatorje za kemično industrijo so začeli preskušati na teh vozilih. Leta

1970 so v ZDA izšli prvi predpisi za močno zmanjšanje količine CO, ogljikovodikov (C-H) in dušikovih oksidov (NO_x) v izpušnih plinih vseh motornih vozil. Začel se je intenziven razvoj avtomobilskih katalizatorjev⁶ ter študij obnašanja tankih plasti iz platinskih kovin in njihovih zlitin v katalizatorjih^{7,8}, narejenih z naporanjem kovine v vakuumu, kar je omogočalo drobno razporeditev platinskih kovin. Raziskave se začno usmerjati na študij obnašanja tudi drugih kovin platinske skupine⁹, kot npr. rutenija, ki pa je v oksidativni atmosferi slabo obstojen, saj nastaja hlapien tetraoksid. Kljub stabilizaciji v obliki BaRuO₃ (spojina tipa ABO₃) ali LaRuO₃ (perovskit) se rutenij med obratovanjem avtomobilskega katalizatorja tedaj ni dovolj izkazal. Tudi kinetiki katalitičnih reakcij¹⁰ (poskusi s satovjem iz multitne osnove, prevlečenim z Al₂O₃ ter nato z 0.14% Pt) začno posvečati več pozornosti, kakor tudi pripravi drobnega nanašanja platine na keramične¹¹ in kovinske^{12,13} podlage. Glede na to, da je pri katalizatorjih potrebna čim večja specifična površina, so lahko katalizatorji s kovinskimi podlagami manjši (debelina sten satovja 0.05 mm) od keramičnih (debelina sten satovja 0.25 mm). Preskusili so razna jekla, Ni-Cr zlitine in ugotovili, da mora biti Al₂O₃ kot vezna plast med kovino in delci platine.

V začetku 80tih let je znova oživela tudi zamisel kataliznega vžiga revnih plinskih mešanice za povečanje zgorovne

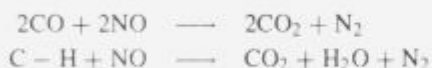


Slika 1. Pogled na različne stare avtomobilске katalizatorje²².

Figure 1. Scrapped catalytic converters, collected for refining and recovery of pgm²².

učinkovitosti pri bencinskih motorjih^{14,17}. Zgorevanje revnih mešanic goriva (zrak:gorivo > 18 : 1) ob prisotnosti Pt-Pd katalizatorjev daje manj NO_x, zato je dodatno katalitično čiščenje izpušnih plinov še bolj učinkovito.

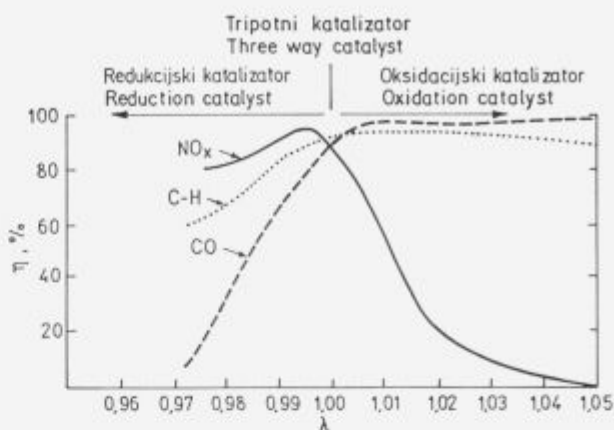
Obenem se razvijajo novi katalizatorji za učinkovitejšo odstranjevanje CO, C-H in NO_x vzporedno s strožjimi predpisi¹⁵. Odkrili so, da je učinkovito odstranjevanje teh plinov, ki poteka z reakcijami:



le pri stehiometričnem razmerju reaktantov (slika 2). Tako so za mešanice zraka in goriva, ki so bogatejše od stehiometrične, razvili dvostopenjski katalizator, ki sestoji npr. iz redukcijskega dela z Pt/Rh katalizatorjem ter iz oksidacijskega dela. V redukcijski stopnji se razgrade dušikovi oksidi ter odstrani del C-H in CO, ostalo pa potem v oksidacijski stopnji.

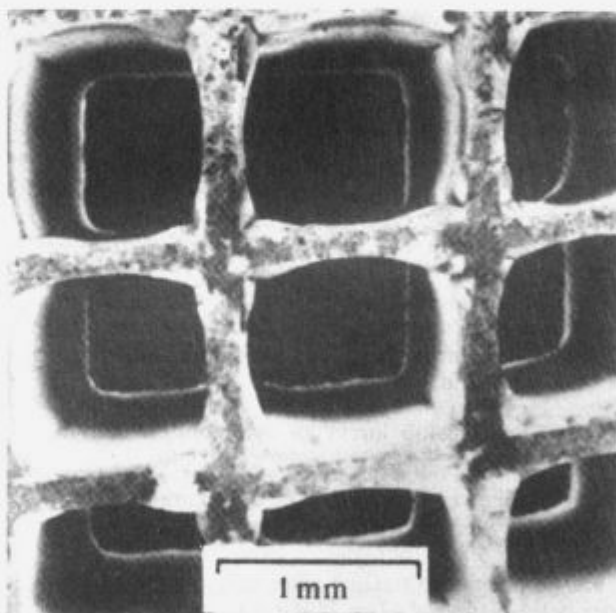
Nadaljnji razvoj gre v smeri gliničnih premazov na keramičnih ali kovinskih podlagah¹⁶. Platinske kovine so večinoma že v premazih (sliki 3 in 4) ali pa jih naprše. Glinico je treba stabilizirati z oksidi alkalijevih ali zemljoalkalijevih kovin ali z redkimi zemljami, da porozen gama Al₂O₃ ne preide med obratovanjem v gosto plast alfa glinice.

Osnovna zgradba katalizatorja v 80tih letih je keramično (najpogosteje iz Al₂O₃, včasih tudi iz kordierita) ali kovinsko satovje z enim ali več premazi. Osnova premazov je tudi Al₂O₃, ki je impregniran s platinskimi kovinami kot katalizatorjem, z oksidi alkalij, redkimi zemljami (CeO₂, La₂O₃) kot stabilizatorji strukture gliničnega premaza in za preprečevanje sintiranja platinskih kovin z drugimi kovinskimi oksidi v premazu ter s t.i. promotorji in geterji. Promotorji so oksidi različnih kovin (Ce, Cu, Mo, Ti, La, Ca, Y, Al, W, Mn, Nd, U), ki povečujejo aktivnost katalizatorja (sposobnost za adsorpcijo kisika), geterji (oksidni Fe,



Slika 2. Učinkovitost reakcij oksidacije v izpušnih plinih (η) v odvisnosti od razmerja zrak-gorivo (λ)¹⁵.

Figure 2. Catalyst conversion efficiency (η) related to the stoichiometry ratio (λ) of entering gases¹⁵.



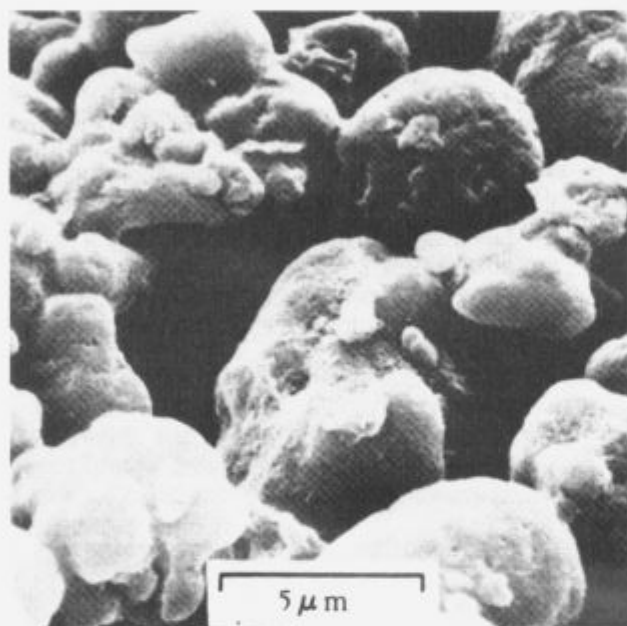
Slika 3. Keramično satovje katalizatorja s premazom¹⁶.

Figure 3. Open channel structure of monolith with washcoat layer deposited on the channel walls¹⁶.

Ni) pa adsorbirajo nastali H₂S. Več premazov se uporablja, kadar želimo osnovni premaz s katalizatorjem zaščititi pred strupenim vplivom svinca, fosforja in tudi mangana¹⁸, t.j. da se prepreči preveliko zmanjšanje aktivnosti katalizatorja. Zaščitni premazi so iz aktivne glinice, ZrO₂, ipd. Velikost

Tabela 1. Poraba platine za avtomobilске katalizatorje v svetu in v Zah. Evropi ter delež platine, dobljene s predelavo starih katalizatorjev v t. za 1980–90²⁰.

		1980	1982	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990
Svet	poraba	21	20	26	30.4	35.3	38.9	40.1	45	47
	sek. Pt	0	0.3	1.4	2.2	2.8	3.6	5	5.4	6.5
Evropa	poraba	0.9	0.6	1.1	2.2	4.3	7.9	9.5	11.6	13.6
	sek. Pt	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2



Slika 4. Porozna zgradba premaza¹⁶.

Figure 4. Porous structure of the washcoat¹⁶.

delcev keramične osnove premaza je 500 do 20 000 nm, količina platinskih kovin med 0.05 in 3%. Premaz impregnirajo s platinskimi kovinami pogosto tako, da ga namočijo v raztopino soli, nato pa žare. Učinkovitost paladija kot katalizatorja je slabša od platine, zato ga je okoli 3.5 krat več v katalizatorjih¹⁹.

2 Poraba platinskih kovin za avtomobilске katalizatorje

Porabo platine za avtomobilске katalizatorje prikazuje tabela 1²⁰. Povečevanje se pričakuje do leta 1993–95, ker bo tedaj poraba v Evropi dosegla okoli 23 t.

Ker je povprečno trajanje avtomobilov okoli 10 let, je danes delež platine, dobljen iz starih katalizatorjev še majhen in kar 85% tako regenerirane platine odpade na ZDA. Sedanja cena okoli 16.- USD/g (500.-/tr.oz) ne stimulira ravno zbiranja in predelave starih katalizatorjev, katerih povprečna odkupna cena je 11 do 12.00 USD. Vendar so zbiralci starih katalizatorjev v ZDA v letu 1990 ugotovili, da z razvrščanjem po tipih katalizatorjev, lahko dobe zanje več²², od 10.00 USD za oksidacijske Pt-Pd katalizatorje do 17.00 USD za triptotne Pt-Rh katalizatorje. Da bi bolj spodbudili zbiranje starih katalizatorjev, so v ZDA v letu 1991 celo povečali odkupne cene na 12.00 do 24.00 USD, a zaenkrat še ni učinka.

Poraba paladija za avtomobilске katalizatorje je bila v letu 1990 9.6 t, iz starih katalizatorjev so ga regenerirali 2.7 t.

Poraba rodija narašča od leta 1983, ker so tedaj spoznali, da je nepogrešljiv pri dobrem čiščenju NO_x. Leta 1990 je bila njegova poraba že 10.6 t, regeneracija iz starih katalizatorjev pa je zaenkrat le 0.4 t. Zaradi še strožjih predpisov (zmanjšanje sedanje emisije še za 1/3) v 90tih letih pa je pričakovati njegovo povečano porabo, ker bodo tem predpisom zadovoljili le Pt-Rh katalizatorji z razmerjem Pt : Rh 5 : 1.

3 Predelava starih avtomobilskih katalizatorjev

Zaenkrat je tehnologija pridobivanja platinskih kovin iz starih katalizatorjev nedodelana²¹. Problemi so povezani s kemičnim obnašanjem keramičnih osnov, nečistočami v katalizatorjih, kot so svinec, ogljik in klorove spojine. Na posvetovanjih se pojavljajo dela, ki natančneje obravnavajo to področje. Hoffmann²¹ analizira prednosti in slabosti popolnega raztapljanja katalizatorjev s prednostnim raztapljanjem platinskih kovin, suhim kloriranjem ter tremi pirometalurškimi postopki. Bautista s soavtorji²¹ daje akademsko študijo pridobivanja platine in paladija z luženjem katalizatorjev z mešanico HCl + HNO₃ v nasuti in zvrtnični plasti. Ugotovil je zelo velike začetne hitrosti luženja in predlaga večstopenjski proces. Lakshmanan in Ryder²¹ pa sta katalizatorje oksidacijsko lužila s kloridno-organskim lužilom, nato pa izločala platinske kovine iz raztopine s tekočinsko ekstrakcijo in selektivnim izpiranjem.

4 Literatura

- Houdry J.H., C.T. Hayes. PMR, 2, 110 (1958)
- Moss L.R. The Structure of Supported Platinum Catalysts, PMR, 11, (1967)141
- Hunter J.B. Platinum Catalysts for the Control of Air Pollution, PMR, 12, (1968)2
- Acres G.J.K. Platinum Catalysts for the Control of Air Pollution, PMR, 14, (1970)2
- Acres G.J.K. Platinum Catalysts for Diesel Engine Exhaust Purification, PMR, 14, (1970)78
- Acres G.J.K., B.S. Cooper, G.L. Matlack. The Production of Automobile Emission Control Catalysts, PMR, 17, (1973)82
- Moss R.L. Alloy Films of the Platinum Metals as Model Catalysts for Research, Part I., PMR, 17, (1973)90
- Lit. 7, Part II, PMR, 17, (1973)136
- Shelef M., M.S. Gandhi. The Reduction of Nitric Oxide in Automobile Emissions, PMR, 18, (1974)2
- Shishu R.C., L.S. Kowalczyk. The Oxidation of Carbon Monoxide on Supported Platinum, PMR, 18, (1974)58
- Yamaguchi S. Preparation of Alumina Supported Palladium-Platinum Catalyst, PMR, 21, (1977)25

- ¹² Pratt A.S., J.A. Cairns. Noble Metal Catalysts on Metallic Substrates, PMR, 21, (1977)74
- ¹³ Enga B.E., D.T. Thompson. Catalytic Combustion Applied to Gas Turbine Technology, PMR, 23, (1979)134
- ¹⁴ Thring R.H. The Catalytic Engine, PMR, 24, (1980)126
- ¹⁵ Harrison B., B.J. Cooper, A.J.J. Wilkins. Control of Nitrogen Oxide Emissions from Automobile Engines, PMR, 25, (1981)14
- ¹⁶ Cooper B.J. Durability of Platinum-Containing Automotive Exhaust Control Catalysis, PMR, 27, (1983)146
- ¹⁷ Searles R.A. Car Exhaust Pollution Control, PMR, 32, (1988)123
- ¹⁸ Wilkins J.J., N.A. Hannington. The Effect of Fuel and Oil Additives on Automobile Catalysts Performance, PMR, 34, (1990)16
- ¹⁹ Automobile Emissions Control System, PMR, 33, (1989)61: predavanje J.C. Summers, J.J. White, W.B. Williams na SAE International Congress, Detroit, 27.2.–3.3.1989
- ²⁰ Platinum, Johnson Matthey, London 1990, 1991
- ²¹ Recovering Spent Autocatalysts, PMR, 34, (1990)25. Recenzija zbornika kongresa: A.G. Thorma, I.H. Gundiler. Precious and Rare Metals Technologies, Elsevier, Amsterdam 1989
- ²² Platinum, Johnson Matthey, London 1991, 27 PMR = Platinum Metals Review

Pridobivanje Ge-precipitata iz ZnS-koncentrata flotacije Rudnika Mežica

M. Obal, S. Rozman, Rudarski inštitut Ljubljana, Pražakova 8, Ljubljana

in

G. Todorovič, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije Ljubljana, Lepi pot 11

in

S. Fajmut-Štrucelj, Rudniki svinca in topilnica Mežica

V članku so podani rezultati laboratorijskih raziskav o možnostih pridobivanja germanijevega precipitata iz flotacijskega cinkovega koncentrata Rudnika Mežica.

Geološke raziskave na področju Mežiške doline so potrdile prisotnost germanija v nekaterih predelih nahajališč sfaleritno-galenitne rude. Pri industrijski flotaciji le-te se germanij koncentrira v ZnS koncentratu (do 900 g Ge/t ZnS).

Industrijsko se germanij pridobiva kot stranski produkt predelave primarnih mineralov. Postopki pridobivanja Ge-precipitata so različni, odvisni od vsebnosti in vrste minerala, v katerem se nahaja: praženje, luženje, elektroliza, itd. Proces pridobivanja čistega germanija iz precipitata (elektroliznega mulja, dimnih plinov, raztopin, itd.), ki po svoji čistoči in kvaliteti ustreza zahtevam elektronske industrije, vključuje postopke dvo-stopenjske destilacije s solno kislino do tetraklorida, hidrolizo, kalcinacijo, redukcijo, pretaljevanje in consko rafinacijo.

Raziskani sta bili dve možni varianti pridobivanja germanijevega precipitata iz flotacijskega ZnS koncentrata Rudnika Mežica:

- oksidacijsko praženje ZnS (Tabela 1) in nato luženje v žvepleno kislino (Tabela 2) in solno kislino (Tabela 3) mediju;
- direktno luženje ZnS v mešanici kislin $H_2SO_4 + HNO_3$ (Tabela 4) in $HCl + HNO_3$ (Tabela 5).

Raziskave so nakazale možnost koncentriranja germanija v posameznih fazah procesa. Izbor postopka, oz. njegova ekonomska upravičenost pa je odvisna od proizvodnega procesa predelave flotacijskega cinkovega koncentrata.

The results of laboratory investigations of the possibilities of germanium precipitate winning from the ZnS concentrate from the Mežica Mine flotation plant are given in the paper.

The geological investigations in the region of the Mežica valley confirmed the presence of germanium in some regions of the spalerite-galena ore deposit. In commercial-scale flotation of this ore germanium concentrates in the ZnS concentrate (up to 900 g germanium per 1 ton of ZnS).

In commercial-scale production germanium is produced as a by-product of the primary minerals treatment. Depending on its content and kind of minerals in which it is found the Ge-precipitate winning processes are different: roasting, leaching, electrolysis, etc.

Two possible variants of germanium precipitate winning from the flotation ZnS concentrate from the Mežica Mine were investigated:

- oxidation roasting of ZnS (Table 1) and leaching in sulphuric acid (Table 2), and hydrochloric acid (Table 3) medium;
- direct ZnS leaching in mixtures of acids $H_2SO_4 + HNO_3$ (Table 4) and $HCl + HNO_3$ (Table 5).

The investigations indicated the possibility of germanium concentration in particular phases of process. The selection of it and its economical justifiability depends on the production treatment of ZnS concentrate.

1 Uvod

1.1 Nahajališča

V zemeljski skorji so germanijevi minerali količinsko malo zastopani. Najpogosteje se pojavljajo v svinec-cink-bakrovih rudah, rudah srebra in železa, v boksitih in glinah.

Germanij zasledimo tudi v filtrskih pepelih črnih premogov. Pomembnejši minerali, ki vsebujejo germanij v zaznavnih količinah:

Germanit Cu_3GeS_4 . Vsebnost germanija v čistem germanitu je do 10%, povprečno vsebuje germanitna ruda 3–4% germanija, lahko pa znaša vsebnost tudi do 19%. Čisti

germanit ima kovinski sijaj, barva je rjavo-črna s prehodom v rožnato. Znano nahajališče je v jugozahodni Afriki—rudnik Tsumeb, kjer se pojavlja skupaj s sfaleritom.

Argirodit Ag_8GeS_6 . Vsebnost germanija v argiroditu znaša 5–7%, običajno nastopa skupaj s sfaleritom, piritom, kasiteritom ter v rudah kolumbija in tantala. Tako kot germanit, ima tudi argirodit kovinski sijaj, barve je črne do sive z rdečkastim ali rožnatim tonom. Znana nahajališča so na Saškem ter v Boliviji.

Renerit $(CuFe)(FeGeZnSn)(S, As)_4$. Čist vsebuje 5–7% Ge. Zasledimo ga v Belgijskem Kongu.

Kenfildit $Ag_8(SnGe)_6$. Je sulfid srebra in kositra, ki ga lahko včasih nadomesti germanij (približno 1.8%). Barve je črne, z modrim ali purpurnim tonom, neprozoren z močnim kovinskim sijajem. Nahajališča kenfildita so v Boliviji (La Paz).

Geološke raziskave na področju Mežiške doline so potrdile prisotnost germanija v nekaterih predelih nahajališč sfaleritno-galenitne rude. Pri industrijski flotaciji le-te, se germanij nato koncentrira v ZnS-koncentratu. Mežiški cinkov koncentrat vsebuje do 900 g Ge/t ZnS¹.

1.2 Lastnosti in uporabnost

Germanij je odkril leta 1886 nemški znanstvenik Winkler. Kljub temu, da je kot element znan že več kot sto let, je večji pomen dobil šele po drugi svetovni vojni. Uvrščen je v intermediatno skupino med metale in nemetale. Tvori kristale z diamantno rešetko v obliki oktaedra. V spojnih je lahko dvo- ali štiri-valenten. Spojine dvovalentnega germanija so nestabilne in prehajajo z oksidacijo v Ge (IV) spojine. Germanij lahko tvori tudi niz izotopov: Ge-70, 72, 73, 74 in 76.

Germanij ima antikoroziivne lastnosti, zaradi polprevodnosti je izredno uporaben na različnih področjih:

- v elektroindustriji za semiprevodnike,
- v infrardeči optiki ter v optičnih sistemih s povišano temperaturo,
- v medicini za kemoterapijo,
- v procesih katalize,
- v metalurgiji, itd.

V elektroniki lahko včasih nadomestimo germanij s cenejšim silicijem in različnimi bimetalnimi komponentami telurja, selena, indija in galija.

1.3 Pridobivanje

Industrijsko se germanijev precipitat pridobiva kot stranski produkt predelave primarnih mineralov cinkovih, cink-baker-svinčevih sulfidnih rud in njihovih oksidacijskih produktov ter filterjskih pepelov črnih premogov. Postopki pridobivanja so različni, odvisni od vsebnosti in vrste minerala, v katerem se nahaja: praženje, luženje, elektroliza, destilacija, itd. Proces pridobivanja čistega germanija iz precipitata (elektrolitskega mulja, dimnih plinov, raztopin, itd.), ki po svoji čistoči in kvaliteti ustreza zahtevam elektronske industrije, vključuje postopke destilacije s solno kislino do tetraklorida, hidrolizo, kalcinacijo, redukcijo, pretaljevanje ter consko rafinacijo⁶.

V primeru pridobivanja Ge-precipitata iz flotacijskih koncentratov sfaleritne rude, se cinkove koncentrate, ki vsebujejo še manjše vsebnosti železa, bakra, svinca, galija, silicijevega dioksida, oksidacijsko praži v temperaturnem

območju med 1173–1373 K. Pri tem poteče oksidacija sulfidov v okside, pri čemer je pomembna oblika prisotnega germanija (mono oziroma bisulfid)³. Manjši del prisotnega germanijevega metala, lahko med procesom praženja tvori trdno raztopino s cinkovim-sulfidom, večji del pa prehaja v GeO_2 . Če poteka praženje v dveh stopnjah, potem se v drugi doda NaCl in oglje. Pri tem lahko del germanija z ostalimi primesmi izpari. S kemijsko obdelavo dobljenega kondenzata, je nato možna ločitev od ostalih primesi⁷.

Novější postopki uvajajo direktno oksidativno luženje flotacijskega cink-sulfidnega koncentrata, ki poteka v H_2SO_4 , pri povišani temperaturi in pritisku v avtoklavu. Poleg pare, s katero segrevamo elektrolit, uvajamo v avtoklav tudi kisik. Sledi elektroliza dobljene raztopine sulfatov, cink se izloči na katodi, blato, v katerem je prisoten germanij, gre v nadaljnjo obdelavo.

2 Potek raziskav in dobljeni rezultati

Raziskani sta bili dve možni varianti pridobivanja germanijevega precipitata iz ZnS flotacijskega koncentrata:

2.1 Oksidacijsko praženje cinkovega-sulfida (tabela 1) in nato luženje dobljenega oksida v žvepleno kislem (tabela 2) ali solno kislem mediju (tabela 3)

Da prihaja do izparevanja germanija že med procesom praženja ZnS, so nam potrdile analize pražencev ter dobljenih kondenziranih par (tabela 1). Praženju sledi nato luženje dobljenega oksida. Pravilna izbira lužilnega medija ima velik pomen, ne le samo za selektivnost procesa, temveč tudi za ekstrakcijo komponent, ki sledi luženju. Najpogosteje uporabljeni mediji pri obdelavi cinkovih (sulfidi, oksidi) spojin so: sulfatni, kloridni, amoniakalni, cianidni, alkalni (cinkat)^{1,2}.

Pri luženju z oksidacijskim praženjem dobljenega oksida v žvepleno kislem mediju pri optimalnih pogojih, prehaja germanij skupaj s cinkom v raztopino. Sledi elektroliza dobljene lužnice. Cink se izloči na katodi, germanij izhlapi v obliki dimnih plinov, ki se zbirajo v elektrostatskem filtru.

2.2 Direktno luženje ZnS, brez prehodnega praženja v mešanici kislín $H_2SO_4 + HNO_3$ (tabela 4) in $HCl + HNO_3$ (tabela 5). Nadaljevanje procesa je podobno kot pri luženju oksida

Pri luženju oksida in tudi sulfida v visoko koncentracijskem sistemu klorida, nastajajo tetrakloridi—anioni $ZnCl_4^{2-}$, ki se jih lahko izloči z ekstrakcijo iz raztopine ter $GeCl_4$, ki ima vrelišče pri 356.1 K. V zaprtem sistemu se lovi germanijev tetra-klorid kot destilat v raztopino natrijevega luga ali v destilirano vodo⁸.

3 Zaključki

Pri poskusih praženja je bila dosežena visoka stopnja oksidacije (98%), vendar pa je bila ugotovljena znižana vsebnost germanija v pražencu. Z daljšim časom praženja se znižuje vsebnost germanija v dobljenem oksidu. Kljub temu, da smo izhajajoče pline utekočinjali, v dobljenem kondenzatu določena vsebnost germanija, v nobenem primeru ne doseže celotne manjkajoče količine. Sklepamo, da nam je ta del germanija ušel iz sistema.

S primerjavo rezultatov kemijskih analiz luženja oksida v zaprtem sistemu, lahko ugotovimo, da dosežemo boljše rezultate pri istih pogojih dela z uporabo solno kislega

Tabela 1. Vsebnosti germanija v praženih sulfidnih in kondenziranih plinih.

T (K)	Čas (h)	Analizirani parameter	Vhod	Praženec	Kondenzirani plini % Ge glede na vhod
1173	6	Ge g/t	895	619	0.01
1173	8	Ge g/t	895	615	0.03
1173	10	Ge g/t	895	512	0.06
1173	12	Ge g/t	895	494	0.09
		Zn tot.(%)	58.96	57.30	
		ZnO (%)	0.25	56.52	
		ZnS (%)	58.71	0.78	

Tabela 2. Luženje ZnO v kislini H_2SO_4 .

Pogoji luženja			Ostane k trdnega (%)	Vsebnost Ge v produktih		
T (K)	čas (min)	Vsebnost trdnega (%)		trdna faza (%)	lužnica (%)	destilat (%)
363	30	20	39.7	21.45	77.17	1.38
363	60	20	38.0	16.66	81.46	1.88
363	90	20	14.9	7.01	91.33	1.66
363	120	20	13.5	6.64	92.11	1.25

Tabela 3. Luženje ZnO v kislini HCl.

Pogoji luženja			Ostane k trdnega (%)	Vsebnost Ge v produktih		
T (K)	čas (min)	Vsebnost trdnega (%)		trdna faza (%)	lužnica (%)	destilat (%)
363	30	20	4.23	2.34	94.89	2.77
363	60	20	2.21	1.35	94.41	4.24
363	90	20	2.07	1.02	94.73	4.25
363	120	20	0.94	0.73	70.60	28.67
363	180	20	0.54	0.77	36.61	62.62
363	240	20	0.05	0.35	20.42	79.22

Tabela 4. Luženje ZnO v mešanici kislin $H_2SO_4 + HNO_3$.

Pogoji luženja			Ostane k trdnega (%)	Vsebnost Ge v produktih		
T (K)	čas (min)	Vsebnost trdnega (%)		trdna faza (%)	lužnica (%)	destilat (%)
353	30	20	36.0	20.31	79.55	0.14
353	60	20	35.0	14.27	85.49	0.24
353	90	20	32.5	11.59	87.80	0.61
353	120	20	30.5	11.08	88.31	0.61
363	30	20	34.0	12.54	86.69	0.77
363	60	20	32.5	10.71	88.75	0.54
363	90	20	32.0	10.19	89.27	0.54
363	120	20	30.0	9.39	89.94	0.67

medija. Ostanek trdne faze je minimalen (0.05% glede na vhodno količino), vsebnost germanija v dobljenem destilatu je 80%, glede na vsebnost v oksidu. Za doseglo boljših rezultatov bi bilo potrebno v sistem uvajati klor. Z luženjem oksida v H_2SO_4 dobimo še 13.5% neraztopljene trdne faze. Totalni razklop trdnega preostanka bi dosegli z obdelavo s

HCl. Vendar pa je ekonomičnost postopka vprašljiva, zaradi nizke vsebnosti germanija v trdni fazi (6%).

Z elektrolizo žveplene lužnice, bogate na germaniju in cinku, je možno izločiti cink na katodi, vendar je količina elektrolitskega mulja premajhna za kemijsko določitev ger-

Tabela 5. Luženje ZnO v mešanici kislin HCl + HNO₃.

Pogoji luženja			Ostane trdnega (%)	Vsebnost Ge v produktih		
T (K)	čas (min)	Vsebnost trdnega (%)		trdna faza (%)	lužnica (%)	destilat (%)
363	30	20	25.0	2.51	97.21	0.28
363	60	20	25.5	1.56	97.68	0.76
363	90	20	22.5	0.85	98.72	0.43

manija s fotometrično metodo.

Ločitev germanija od cinka s luženjem cink sulfidnega koncentrata v H₂SO₄ + HNO₃ oziroma HCl + HNO₃ dosežemo, vendar bi bilo potrebno proces voditi v avtoklavu, ob zadostnem pretoku kisika oziroma klora skozi sistem.

Raziskave so nakazale možnost koncentriranja germanija v posameznih fazah procesa. Izbor postopka oz. njegova ekonomska upravičenost pa je odvisna od proizvodnega procesa predelave flotacijskega cinkovega koncentrata.

4 Literatura

- ¹ N.L. Piret, J.F. Castle: Review of Secondary Zinc Treatment Process Option; Recycling of Metalliferous Materials; IMM, Conference in Birmingham, April, 23.-25., 1990, 181-221
- ² J.C. Judd, M.P. Wardell, C.F. Davison: Extraction of Gallium and Germanium from Domestic Resources; Light Metals Meeting, Arizona, January, 25.-28., 1988, 857-862
- ³ D.D. Harbuck, J.W. Morrison, C.F. Davidson: Optimization of Gallium and Germanium Extraction from Hydrometallurgical Zinc Residues; The Minerals, Metals and Materials Society, 1988, 983-989
- ⁴ J. Fajmut: Germanij—kratka predstavitev; Interno poročilo Rudnika Mežica, 1988, 1-5
- ⁵ J.E. Hoffman: Extracting and Refining Germanium; Journal of Metals, June, 42-45
- ⁶ B. Verban, F.K. Crundwell: The Electrochemical Model for the Leaching of a Sphalerite Concentrat; Hydrometallurgy, 16, 1986, 345-359
- ⁷ R.R. Knobler, T.I. Moore, R.L. Caprs: The New Zinc Electrolysis and Residue Treatment Plant of the National Zinc Company; Erzmetall, Band 52, Heft 3, Marz, 1979, 109-116

Naravni zeoliti v procesih čiščenja odpadnih voda s povečano vsebnostjo ionov kovin

Natural Zeolites for Cleaning Waste Waters Charged with Metal Ions

M. Obal, S. Rozman, R. Jager, Rudarski inštitut Ljubljana

in

M. Kolenc, Hmezad Grames DE Montana Žalec

in

A. Osojnik, Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

V članku so podani rezultati enoletnih laboratorijskih raziskav o možnostih uporabe naravnih zeolitov iz ležišča Zaloška gorica, za čiščenje odpadnih voda s povečano vsebnostjo ionov kovin.

V svetu in delno tudi že pri nas, so naravni zeoliti zaradi svoje porozne skeletne strukture in s tem močno izražene sorpcijske sposobnosti ionov in molekul na principu molekularnega sита, uporabni na mnogih področjih: agrikultura, živilska in cementna industrija, gradbeništvo ter v zadnjem času vse več v ekologiji.

Uporabnost naravnih zeolitov nekaterih ležišč za čiščenje odpadnih voda s povečano vsebnostjo ionov kovin je znana in opisana v literaturi. Cilj naših raziskav je bil ugotoviti sorpcijske sposobnosti naravnih zeolitov iz ležišča Zaloške gorice, za različne dvo-valentne ione (Pb, Zn, Cu, Ni in Fe) ter za šest-valentni Cr. Sintetične raztopine so vsebovale 1–100 mg/l posamezne kovine ali različne kombinacije kovin v različnih medsebojnih koncentracijskih razmerjih.

Ker običajno odpadne vode, v katerih so prisotne nečistoče, niso v nevtralnem pH območju, smo pH vrednost sintetičnih raztopin kovin spreminjali od 5–9.5. Ugotovili smo, da ima naravni zeolit tega ležišča ne le močno izraženo sposobnost sorpcije za kovinske ione, temveč tudi sposobnost nevtralizacije šibko kislih in šibko bazičnih raztopin.

Glede na opravljeno število poskusov lahko predpostavimo afiniteto naravnega zeolita iz Zaloške gorice za vrsto uporabljenih kovin v naslednjem zaporedju: Pb > Cu > Zn > Ni > Fe > Cr.

The results of one-year laboratory researches on the possibility of applying the natural zeolites from the Zaloška Gorica deposit to the cleaning process of waste waters with increased ions content are presented in the paper.

In the world and partly in our country as well, the natural zeolites because of their porous skeleton structure and hence the strongly pronounced sorption of ions or molecules on the molecular sieve principle are used in many domains.

The applicability of natural zeolites from some deposits to cleaning of waste waters charged with metal ions is known in the world. The aim of our research was to find out the sorption capacities of two different size fractions (2–5 mm and 4–9 mm) of zeolite from the Zaloška Gorica deposit for some bivalent ions (Pb, Zn, Ni, Cu and Fe) and the sixvalent chromium (1–100 mg/l in synthetic solution).

Since due to the presence of impurities the waste water doesn't usually show a natural pH value, the pH values of synthetic solutions of metals were varied from 5–9.5. The object was to find out whether the natural zeolite has also the neutralizing capacity. This has been confirmed by the results of the pH values and the conductivity measurements. Passing through a natural zeolite column a poorly acidic or basic solution becomes neutral. The ions sorption and the partial neutralization lead to changes in outflow conductivities.

Based on a number of tests performed, the succession of the affinity of natural zeolites from the Zaloška Gorica deposit for all the used metals is as follows: Pb > Cu > Zn > Ni > Fe > Cr.

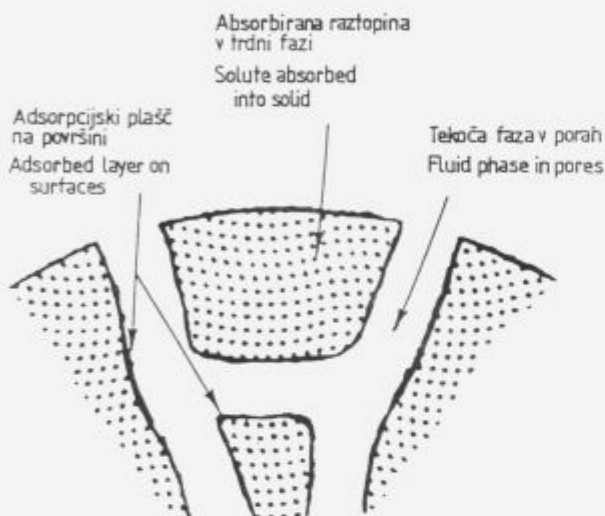
1 Uvod

1.1 Ionska izmenjava—karakteristike izmenjevalcev

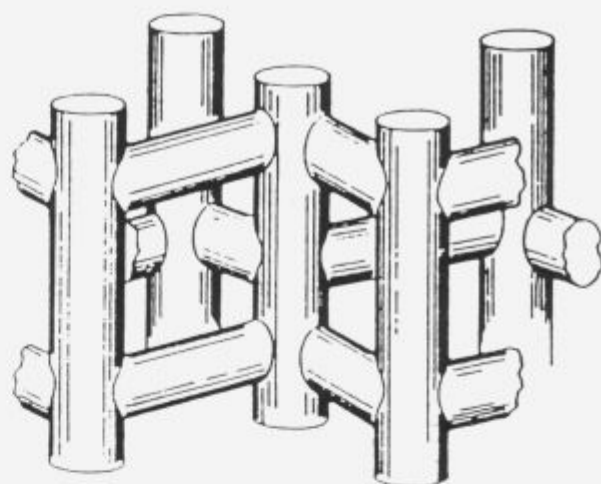
Po literarnih podatkih so proces ionske izmenjave prvič uporabili leta 1896 za izločanje Na⁺ an K⁺ ionov pri industrijski predelavi sladkorja. V začetku 20. stoletja se je ionska izmenjava uporabljala v večini primerov le za demineralizacijo vode. Kot ionski izmenjevalec se je uporabljal naravni zeolit tipa Na₂Al₂Si₃O₁₀. Od leta 1935, ko je stekla proizvodnja sintetičnih organskih izmenjevalcev, se ionska izmenjava ne uporablja le za mehčanje vode, temveč v mnogih industrijskih panogah: organska in anorganska kemija, medicina, biologija, farmacija, ekologija, itd. Osnovni namen ionske izmenjave je izločanje primesi nizkih koncentracij iz raztopin ali izločanje in prečiščevanje kom-

ponent, ki imajo visoko vrednost⁷.

Kot faza procesa čiščenja odpadnih voda se ionska izmenjava uporablja običajno po stopnji fizikalno-kemijske obdelave, ko so iz vode odstranjena vsa groba onesažena in elektroliti, ki bi preobremenili ionski izmenjevalec. Sintetične izmenjevalce, z aktivnimi kislinami oz. bazičnimi skupinami, lahko v nekaterih primerih uspešno nadomestimo z naravnimi materiali. Če je za sintetične izmenjevalce značilna mikrokristalinična struktura, potem je za izmenjevalce iz naravnih materialov značilna amorfna struktura. Ta omogoča v disperznem sistemu trdno-tekoče, sorpcijo ionov iz raztopine v trdno fazo⁴ (slika 1).



Slika 1. Prikaz procesa sorpcije v delcu ionskega izmenjevalca.



Slika 2. Skeletna struktura naravnega zeolita.

razmerja velikosti por—kanalov v zeolitu in velikosti ionov v raztopini. Idealno razmerje je 1:1⁶.

2 Potek raziskav

Raziskane so bile sorpcijske sposobnosti naravnih zeolitov iz ležišča Zaloška gorica, za nekatere dvo in šest-valentne kovinske ione (2+: Pb, Zn, Cu, Ni in Fe; 6+: Cr) v vodnih raztopinah. Krom je bil namenoma izbran v 6+ obliki. Šest-valentni krom kot kromat, dikromat ali kromova kislina, je ena najbolj toksičnih substanc odpadnih voda galvanizacije, procesov kromiranja in obdelave kovin.

Ugotavljali smo vpliv štirih parametrov, pomembnih za proces sorpcije, oz. penetracije ionov kovin iz raztopine v rešetko zeolita:

- vpliv vsebnosti posamezne kovine na vходу (1–100 mg/l) in kombinacije kovin v različnih medsebojnih razmerjih;
- vpliv zrnivosti zeolita (2–5 mm in 4–9 mm);
- vpliv pH medija;
- vpliv valence kovinskega iona in njegove velikosti.

V tabelah 1 in 2 ter diagramih na slikah 3–7 so zbrani rezultati kemijskih analiz iztokov iz kolon ter izračunana učinkovitost kolone v odvisnosti od zrnivosti uporabljenega zeolita, vsebnosti posamezne kovine in pH medija.

V tabeli 3 je izračunana učinkovitost kolone naravnega zeolita v primeru kontaminacije z različnimi kationi kovin, v različnih medsebojnih razmerjih. Uporabili smo zeolit zrnivosti 2–5 mm, s katerim smo že pri poskusih sorpcije posameznih kovin dosegli najboljše rezultate. Poskusi so potekali v rahlo kisli sredini (pH≈5.5), da bi bilo obarjanje prisotnih kationov kovin kar najmanjše.

V tabeli 4 so prikazani rezultati dobljeni z industrijskimi odpadnimi vodami obratov predelave kovin, separacij mineralnih surovin in metalurških obratov. V vseh primerih, razen pri M-IV, so to s fizikalno-kemijskimi postopki obdelane odpadne vode. Zato so vsebnosti pod ali v območju MDK. Te uspešno še znižati do sledov.

3 Rezultati in zaključki

Raziskovali smo uporabnost naravnih zeolitov ležišča Zaloška gorica pri Žalcu, za čiščenje odpadnih voda,

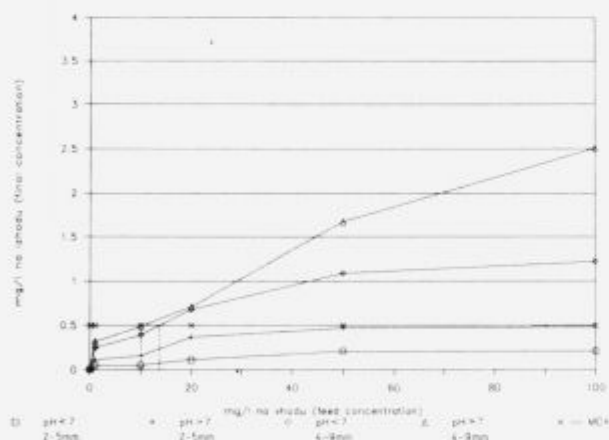
1.2 Naravni zeoliti

Uporabnost naravnih zeolitov različnih nahajališč za čiščenje odpadnih voda, s povečano vsebnostjo ionov kovin, je znana in opisana v svetovni literaturi⁵.

V skupino zeolitov uvrščamo niz mineralov alumosilikatov alkalij in zemljoalkalij, s trodimenzionalno kanalno rešetko. Odkril in imenoval jih je švedski mineralog Baron Cronstedt. Skoraj stoletje kasneje, 1840, je Damour odkril, da imajo naravni zeoliti v svoji sestavi disperzijsko vezano vodo. Zaradi razpršenosti vode med mineralnimi celicami, je vezava le-te šibka. Mineral ima tako sposobnost reverzibilne hidratacije, ne da bi pri tem prišlo do spremembe kristalne strukture. Po letu 1930, je bilo mogoče z razvojem rentgenske difrakcijske analize, podrobneje analizirati porozno skeletno strukturo naravnih zeolitov (slika 2). McBrain je prvi uporabil termin molekularnega sita, s katerim je mogoče pojasniti strukturne lastnosti in z njimi povezano sorpcijsko sposobnost naravnih zeolitov. Strukturno so to hidratizirani alkalijski in zemljoalkalijski alumosilikati. Rešetka se sestoji iz tetraedrov SiO₄- in AlO₄-, ki imajo skupne atome kisika. Tetraedri se povezujejo med seboj v višje enote, te pa tvorijo veččlenske enojne in dvojne obročje. Premer kanalov v taki trodimenzionalni strukturi, je za določen tip zeolita konstanten. Zaradi trovalentnega Al, je rešetka zeolita negativno nabira. Naboj nevtralizirajo kationi alkalij in zemljo—alkalij, ki se svobodno gibljejo po kanalih rešetke ter se lahko zamenjujejo z drugimi prisotnimi kationi v raztopini, s katero jo zeolit v kontaktu. Ti se ne vežejo, temveč le ujemejo v porozno strukturo zeolita na principu molekularnega sita. Penetracija je odvisna od

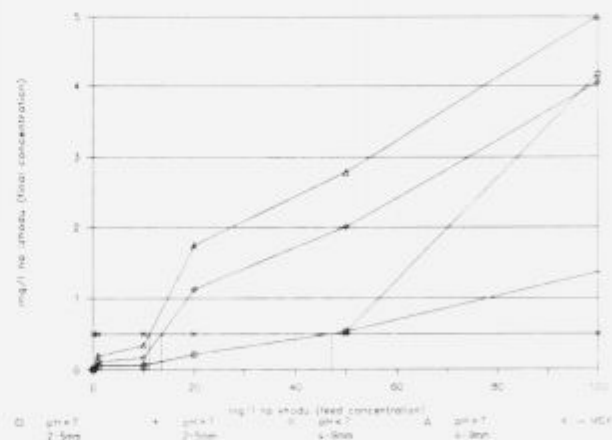
Tabela 1. Granulacija zeolita 2–5 mm.

	Vsebnost kovine na vhodu v mg/l				
	1	10	20	50	100
mg Pb/l pH<7	0.05	0.05	0.11	0.21	0.21
efek. kolone (%)	95.00	99.50	99.45	99.58	99.79
mg Pb/l pH>7	0.11	0.16	0.37	0.47	0.48
efek. kolone (%)	89.00	98.40	98.15	99.06	99.52
mg Zn/l pH<7	0.02	0.04	0.05	0.07	2.42
efek. kolone (%)	98.40	99.58	99.74	99.85	97.58
mg Zn/l pH>7	0.02	0.06	0.15	0.81	6.58
efek. kolone (%)	98.00	99.40	99.25	98.38	93.42
mg Cu/l pH<7	0.05	0.05	0.21	0.53	4.16
efek. kolone (%)	95.00	99.50	98.95	98.94	95.84
mg Cu/l pH>7	0.06	0.06	0.21	0.53	1.37
efek. kolone (%)	94.00	99.40	98.95	98.94	98.63
mg Ni/l pH<7	0.05	0.05	0.05	0.26	5.26
efek. kolone (%)	95.00	99.50	99.75	99.48	94.74
mg Ni/l pH>7	0.21	0.26	0.63	1.37	3.68
efek. kolone (%)	79.00	97.40	96.85	97.26	96.32
mg Fe/l pH<7	0.05	0.05	0.05	0.50	23.60
efek. kolone (%)	95.00	99.50	99.75	99.00	76.40
mg Fe/l pH>7	0.10	0.20	0.85	4.50	28.50
efek. kolone (%)	90.00	98.00	95.80	91.00	71.50
mg Cr/l pH<7	0.63	7.05	15.80	31.60	60.00
efek. kolone (%)	37.00	29.50	21.00	36.80	40.00



Slika 3. Vsebnost Pb na izhodu iz kolone.

Figure 3. Concentration of Pb



Slika 4. Vsebnost Cu na izhodu iz kolone.

Figure 4. Concentration of Cu

s povečano vsebnostjo ionov kovin (sintetične raztopine ionov kovin in industrijske odpadne vode obratov predelave kovin, separacij mineralnih surovin in metalurgije).

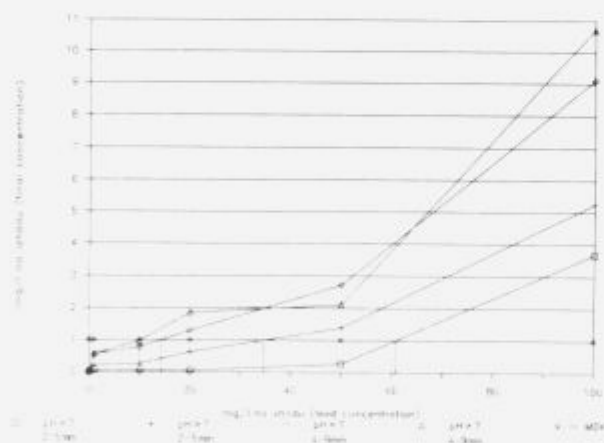
Uporabili smo dve različni zrnivosti naravnega zeolita (2–5 mm in 4–9 mm). Primerjava rezultatov kemijskih analiz iztokov sintetičnih raztopin iz kolon je pokazala, da uspemo s finejšo zrnivostjo, pri izbranem pretoku, doseči višjo stopnjo sorpcije, kot pri grobi zrnivosti. Razlog je v poroznosti kolone, oziroma v velikosti kontaktne površine na stiku trdno-tekoče. Tako je MDK pri uporabljeni grobi zrnivosti in izbranih pogojih dela presežena pri vhodnih

koncentracijah med 10 in 20 mg/l, odvisno od pH raztopine. Izjema je svinec; dopustna vhodna koncentracija je 50 mg/l. Z uporabo naravnega zeolita zrnivosti 2–5 mm, je vstopna koncentracija za dvovalentne kovinske ione, ki še zagotavlja MDK iztoka med 50 in 60 mg/l, oziroma 70 mg Zn/l pri pH < 7. V primeru višjega pH, se mejna vstopna koncentracija zniža; pri bakru in cinku na < 50 mg/l, pri železu in niklju na < 30 mg/l. Izjema je ponovno Pb. Rezultati omogočajo predpostavko, da ima naravni zeolit iz ležišča Zaloška gorica, od vseh izbranih kovin največjo afiniteto prav do svinca. Uspešno se ujame v kanal kristalne rešetke tudi pri visokih

Tabela 2. Granulacija zeolita 4–9 mm.

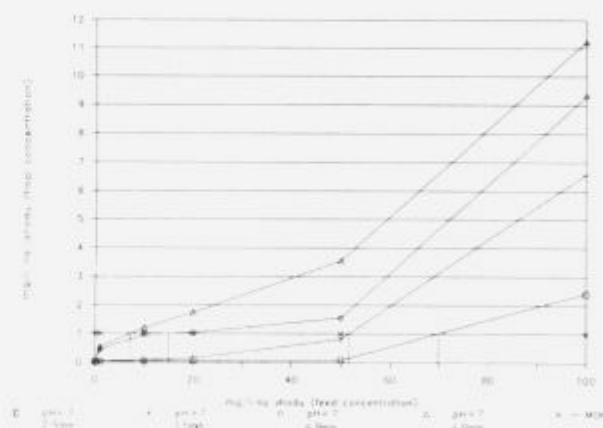
	Vsebnost kovine na vhodu v mg/l				
	1	10	20	50	100
mg Pb/l pH<7	0.25	0.39	0.68	1.09	1.22
efek. kolone (%)	75.00	96.10	96.60	97.82	98.78
mg Pb/l pH>7	0.32	0.49	0.71	1.67	2.51
efek. kolone (%)	68.00	95.10	96.45	96.66	97.49
mg Zn/l pH<7	0.44	0.98	1.04	1.56	9.31
efek. kolone (%)	56.00	90.20	94.80	96.88	90.69
mg Zn/l pH>7	0.52	1.21	1.75	3.56	11.23
efek. kolone (%)	48.00	87.90	91.25	92.88	88.77
mg Cu/l pH<7	0.11	0.16	1.13	2.01	4.05
efek. kolone (%)	89.00	98.40	94.35	95.98	95.95
mg Cu/l pH>7	0.19	0.34	1.75	2.79	5.00
efek. kolone (%)	81.00	96.60	91.25	94.42	95.00
mg Ni/l pH<7	0.56	0.78	1.30	2.71	9.11
efek. kolone (%)	44.00	92.20	93.50	94.58	90.89
mg Ni/l pH>7	0.55	0.97	1.86	2.11	10.71
efek. kolone (%)	45.00	90.30	90.70	95.78	89.29
mg Fe/l pH<7	0.51	0.84	2.11	7.99	39.74
efek. kolone (%)	49.00	91.60	89.45	84.02	60.26
mg Fe/l pH>7	0.11	1.21	3.21	6.70	41.63
efek. kolone (%)	26.67	81.12	69.52	83.79	54.70

*Opomba: Efektivnost kolone je nižja zaradi obarjanja ionov v bazičnem mediju.



Slika 5. Vsebnost Zn na izhodu iz kolone.

Figure 5. Concentration of Zn



Slika 6. Vsebnost Ni na izhodu iz kolone.

Figure 6. Concentration of Ni

vhodnih koncentracijah (100 mg/l) ter tudi, če so prisotne v raztopini še ostale kovine.

Pri kromu pa so rezultati negativni. Predpostavljamo, da je lahko eden glavnih vzrokov, ki ovira učinkovito sorpcijo kroma njegova valenca in ne premer iona. Atomski radij natrija, ki se prosto giblje po kanalih rešetke klinoptilolita in se zamenjuje z drugimi prisotnimi kationi v raztopini, je v istem območju velikosti kot krom (120–160 pm)³. Premer kanalov kristalne rešetke zeolita, kjer naj bi se vršila izmenjava kationov, je po literaturnih podatkih ≈400 pm. Torej je kanal dovolj širok, da lahko pride do

penetracije kromovih ionov in s tem do izmenjave. Krom spada v skupino tistih prehodnih elementov 6. grupe periodnega sistema, za katere je značilno, da tvorijo v vodnih raztopinah oxo-anione, v katerih ima centralni kovinski ion oksidacijsko stopnjo 6+. Ker smo v vseh ostalih primerih, razen pri kromu, uporabili raztopine dvo-valentnih kovin, lahko sklepamo, da je valenca kroma eden glavnih vzrokov za nizko stopnjo sorpcije in s tem tudi za nizko učinkovitost kolone (21–40%).

Tako lahko glede na veliko število opravljenih poskusov predpostavimo afiniteto tega naravnega zeolita za vrsto

Tabela 3. Granulacija zeolita 2-5 mm; pH medija <7.

Vzorec		Vsebnost kovin v mg/l				
		Pb	Zn	Fe	Cu	Ni
P-1	mg/l				1	10
	%				89.81	88.80
P-2	mg/l			1	10	20
	%			95.10	72.45	95.99
P-3	mg/l		1	10	20	50
	%		73.68	98.54	94.38	81.76
P-4	mg/l	1	10	20	50	100
	%	83.33	34.34	98.11	41.66	28.43
P-5	mg/l	10	20	50	100	88.80
	%	98.90	75.61	99.79	97.72	
P-6	mg/l	20	50	100		
	%	95.94	75.93	99.88		
P-7	mg/l	50	100	69.90	89.81	88.80
	%	99.80	79.83			
P-8	mg/l	1	1	1	1	1
	%	89.36	89.25	85.71	88.51	89.47
P-9	mg/l	10	10	10	10	10
	%	98.97	92.15	98.82	98.98	90.91
P-10	mg/l	20	20	20	20	20
	%	90.27	67.25	14.14	88.02	68.48
P-11	mg/l	50	50	50	50	50
	%	92.91	70.91	28.52	90.42	64.90
P-12	mg/l	100	100	100	100	100
	%	96.82	49.67	1.16	74.73	44.68

Tabela 4. Laboratorijski poskusi z industrijskimi odpadnimi vodami.

Vzorec	Zeolit	pH		Vsebnost mg/l									
		vhod	izhod	Pb		Zn		Ni		Fe		Cr	
				vhod	izhod	vhod	izhod	vhod	izhod	vhod	izhod	vhod	izhod
M-I	2-5	8.3	8.0	0.23	0.01	0.60	0.01	-	-	0.02	0.01	-	-
%					95.7		98.3				50.0		
M-II	4-9	8.7	8.1	0.29	0.19	0.14	0.07	-	-	0.10	0.06	-	-
%					34.5		50.0				40.0		
M-III	4-9	8.3	8.0	0.11	0.05	0.07	0.01	-	-	-	-	-	-
%					54.5		85.7						
M-IV	2-5	8.8	8.1	25.80	0.22	4.20	0.90	-	-	-	-	-	-
%					99.1		78.6						
ŽJ-I	2-5	7.7	7.5	-	-	-	-	0.15	0.01	4.31	0.08	1.94	1.55
%									93.3		98.1	20.1	
ŽJ-II	4-9	7.6	7.5	-	-	-	-	0.08	0.05	1.5	0.49	5.7	5.3
%									37.5		67.3	7.0	

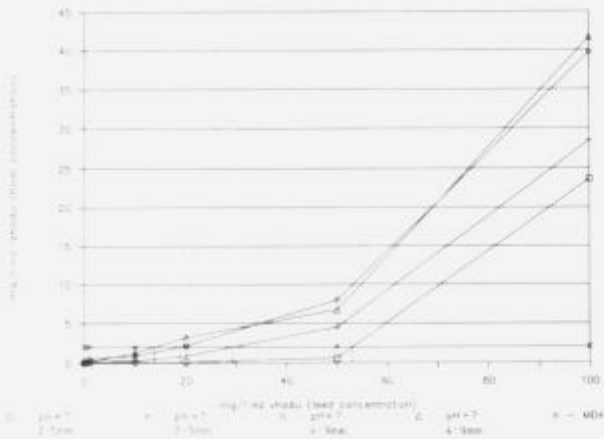
uporabljenih kovin v naslednjem zaporedju:



Med delom smo spremljali poleg spremembe v vsebnosti ionov kovin, tudi spremembe v pH in prevodnosti raztopin. Poskusi so pokazali, da neodvisno od uporabljene granulacije zeolita, na stiku trdne faza-zeolit: tekoča faza—raztopina ionov kovin, ne prihaja le do sorpcijskih procesov,

temveč tudi do spremembe pH vrednosti, v smislu nevtralizacije šibko kisle oziroma šibko bazične raztopine. Posledica je sprememba v prevodnosti.

Raziskave se nadaljujejo z določanjem parametrov potrebnih za dimenzioniranje industrijskih kolon.



Slika 7. Vsebnost Fe na izhodu iz kolone.

Figure 7. Concentration of Fe

4 Literatura

- ¹ K. Južnič, P. Golkiewitz, B. Fajt: Sorpcija in migracija radioaktivnega cezija v sistemu naravni zeolit—voda. Vestnik slovenskega kemijskega društva, 37, 1990, (1), 1–9
- ² M. Streat: Ion exchange for industry. Ellis Horwood Limited, 1988, 585–596
- ³ C.E. Mortimer: Chemistry. Wadsworth Inc., 1986, 151–171
- ⁴ R.H. Perry, D. Green: Perry's chemical engineers handbook. McGraw-Hill International Edition, 1984, sekcija 16, 1–25
- ⁵ N. Spoljarić, W.A. Crawford: Glauconitic greensand: A possible filter of heavy metal cations from polluted waters. Environmental Geology, 2, 1978, 4, 215–221
- ⁶ L.B. Sand, F.A. Mumpton: Natural zeolites. International Conference of the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Tuscon, Arizona, 1976, 441–463, 517–572
- ⁷ M. Obal, S. Rozman, M. Kolenc, A. Osojnik: Tehnološke raziskave uporabnosti naravnih zeolitov iz ležišča Zaloška gorica za čiščenje odpadnih voda v rudarstvu in metalurgiji. Poročila Rudarskega inštituta Ljubljana, 1990, 1–52

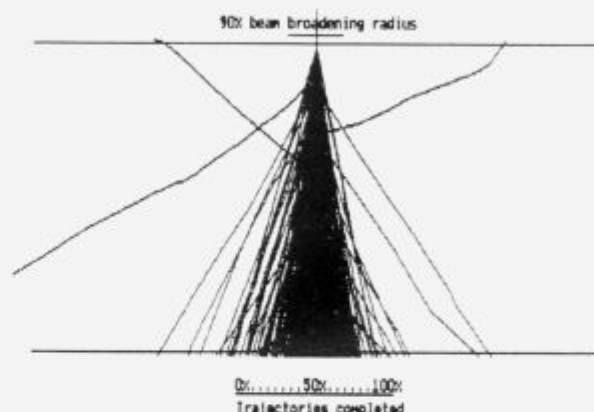
Monte Carlo simulacija v raster elektronski mikroskopiji

Monte Carlo Simulation in Scanning Electron Microscopy

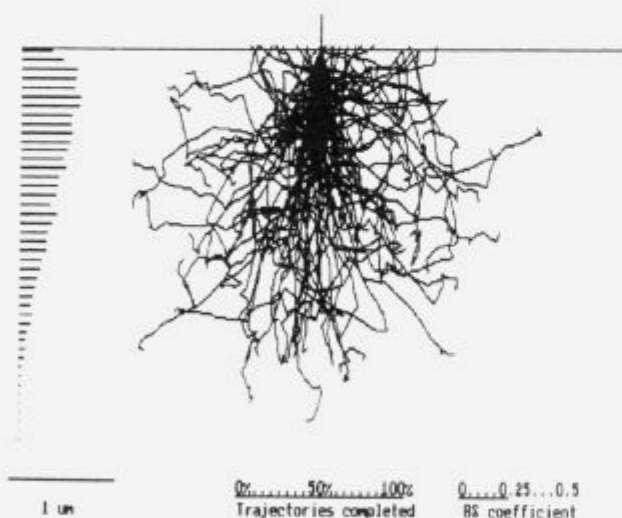
H. Kaker, *Železarna Ravne, Ravne na Koroškem*

Interakcije elektronov z atomi vzorca so zelo kompleksne narave. Preden elektron izgubi svojo energijo ali izstopi iz vzorca, doživi mnoge elastične in neelastične trke. Za obravnavo interakcij vpadnega elektrona se uporablja metoda Monte Carlo¹. Monte Carlo metoda simulira trodimenzionalne trajektorije vpadnega elektrona v vzorcu. Trajektorije elektronov so sestavljene iz ravnih linijskih segmentov, katerih orientacija je določena s sipalnimi koti, ki sledijo iz sipalnih enačb. Metoda uporablja naključna števila pri izbiri sipalnega kota. Naključna števila se v simulaciji izbirajo z računalnikom. Realni curek elektronov je sestavljen iz mnogih elektronov, zato moramo v izračunu simulirati veliko število elektronov.

Monte Carlo simulacija se mnogo uporablja² v raster elektronski mikroskopiji za določitev velikosti primarnega interakcijskega volumna (sliki 1 in 2), lateralne in globinske porazdelitve povratno sipanih elektronov (slika 3), sekun-

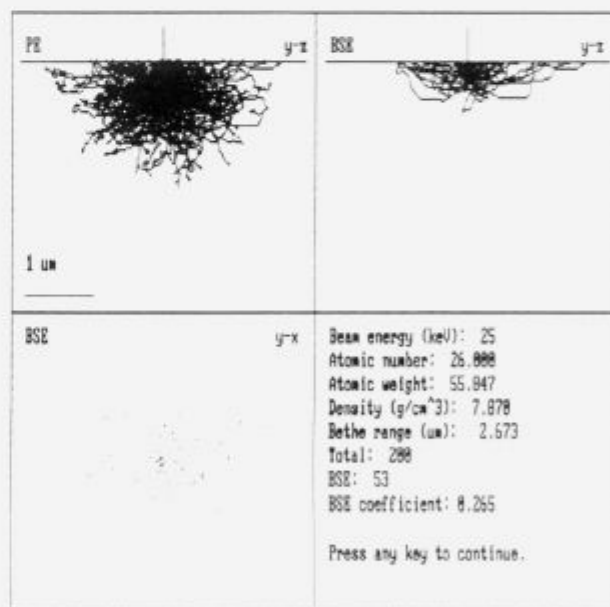


Slika 2. Vzbujevalni volumen za 50 nm film iz Fe pri 35 keV. Simulacija 500 elektronov.



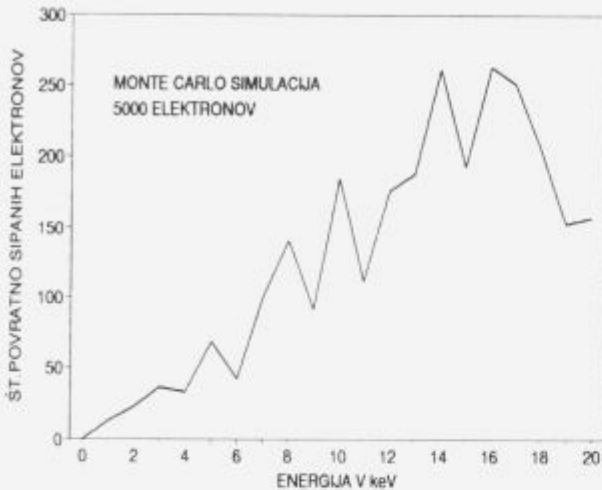
Slika 1. Vzbujevalni volumen za Fe pri 25 keV. Simulacija 100 elektronov.

darnih elektronov, rentgenskega sevanja, kotne in energijske porazdelitve različnih signalov (slika 4), porazdelitve rentgenskega sevanja z globino ($\phi(\rho z)$ krivulje), izračun koeficienta transmisije, povratno sipanih elektronov (slika 5) in sekundarnih elektronov, izdelavo kalibracijskih krivulj za film-substrat (slika 6), simulacijo katodne luminiscence³, karakterizacijo polprevodnikov (EBIC)⁴, simulacijo študija segregacij v materialih⁵, študij magnetnih domen v REM²

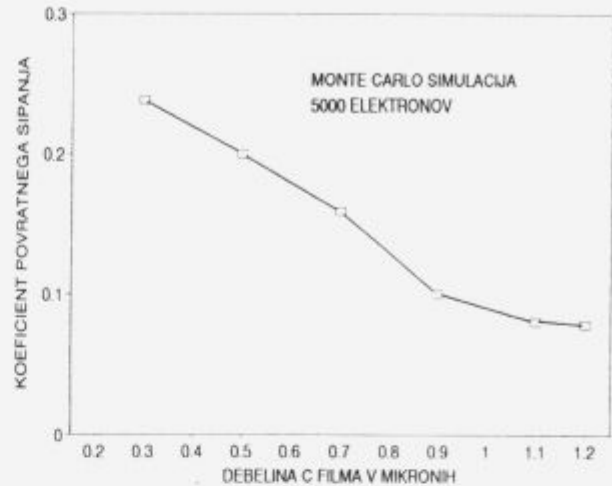


Slika 3. Vzbujevalna volumna za Fe primarne in povratno sipane elektrone pri 20 keV.

in izračun ZAF faktorjev v rentgenski mikroanalizi. Simulacija vzbujevalnega volumna se uporablja za kvalitativno oceno velikosti vzbujevalnih različnih faz v matricah, tankih filmih in oceno lateralne ločljivosti analize. Rezultati kotne in energijske porazdelitve signalov se uporabljajo v kvanti-



Slika 4. Energijska porazdelitev za Fe povratno sipane elektrone pri 20 keV.



Slika 6. Odvisnost koeficienta povratnega sipanja za filme C na Ag substratu pri 15 keV.



Slika 5. Odvisnost koeficienta povratnega sipanja od atomskega števila vzorca pri 20 keV.

tativnih izračunih površinskih profilov signalov in izračunu signalov detektorjev. Osnova za mikroanalizo s povratno sipanimi elektroni in meritev debeline tankih filmov so krivulje atomsko število-koeficient povratnega sipanja in debelina filma-koeficient povratnega sipanja.

Razlogi za raširjenost metode so: 1. možnost istočasnega izračuna velikega števila veličin, 2. razširjenost osebnih računalnikov (PC) in 3. možnost simulacije tirov elektronov za različne geometrije vzorcev, kot so film-substrat, majhni delci v matrikah itd.

1 Literatura

- David C. Joy, An Introduction to Monte Carlo Simulations, EUREM 88, York, Anglija, 1988, s. 23-32
- NBS SP 460, Use of Monte Carlo Calculations in Electron Probe Microanalysis and Scanning Electron Microscopy, 1976, s. 1-44, 151-164
- Z. Czyzewski, D.C. Joy, Monte Carlo Simulations of CL and ERIC Contrast for Isolated Dislocations, Scanning, vol. 12, 1990, s. 5-12
- David C. Joy, The Interpretation of EBIC Images Using Monte Carlo Simulations, Journal of Microscopy, vol. 143, 1986, s. 233-248
- J.R. Michael in sod., A Microcomputer-Based Monte Carlo Simulation and Application to Grain Boundary Segregation Studies in the Analytical Electron Microscope, Scanning Electron Microscopy, 1984, s. 1697.

Uporabne lastnosti superzlitine Ravloy 4

Application Properties of Ravloy 4 Superalloy

R. Ferlež, Železarna Ravne, Ravne na Koroškem

Superzlitina Ravloy 4 je austenitna zlitina in spada v skupino nikljevih zlitin. Zlitine tega sistema imajo odlične mehanske lastnosti pri povišanih temperaturah ter dobro korozijsko in oksidacijsko obstojnost.

Uporabna je v redukcijskih in oksidacijskih medijih, predvsem v raztopinah žveplene in fosforne kisline. Uporablja se za aparature v kemiji in za druge inštrumente, za petrokemijsko industrijo, nuklearno tehniko itd.

V tem delu je predstavljena visokotemperaturna oksidacijska in korozijska obstojnost ter mehanske lastnosti pri povišanih temperaturah.

1 Uvod

Superzlitina Ravloy 4 spada v skupino nikljevih zlitin. Karakteristično za zlitine tega sistema je dobra korozijska odpornost v vodi, odlična trdnost in oksidacijska odpornost v visokotemperaturnih atmosferah. Visoka vsebnost niklja daje tem zlitinam v primerjavi z nerjavimi jekli še boljše korozijsko odpornost predvsem proti kloridnim ionom, ki povzročajo različne oblike korozije. Na visokih temperaturah daje krom odpornost proti oksidaciji, kombinacija Ni-Fe-Cr pa dobro trajno trdnost. Te karakteristike dajejo tem zlitinam široko uporabnost torej tudi povsod tam, kjer so prisotne visoke temperature.

Superzlitina Ravloy 4 je austenitna, oksidacijsko in korozijsko obstojna zlitina. Uporabna je v redukcijskih in oksidacijskih medijih, predvsem v raztopinah žveplene in fosforne kisline. Uporablja se za kemijske aparature in inštrumente, v petrokemijski industriji, nuklearni tehniki itd.

Povzeta je po standardu oz. predpisu firme INCO (INCOLOY ALLOY 825) z naslednjo orientacijsko kemijsko sestavo v % (tabela 1).

Tabela 1. Kemijska sestava INCOLOY ALLOY 825 v %.

C	Si	Mn	Mo	Cr	Fe
0.05	0.5	1.0	2.5	19.5	ost.
Ni	Ti	Al	Cu	S	
38.0	0.6		1.5		
46.0	1.2	0.2	3.0	0.03	

Kriterij za uporabnost zlitine so mehanske lastnosti $R_{p0,2}$, R_m in A pri sobni temperaturi v gašenem stanju. Vzorci za raziskavo so bili gašeni iz temperature 1090°C — zrak.

Izdelali smo zlitino z naslednjo kemijsko sestavo v % (tabela 2).

Glede na zgoraj omenjene uporabne lastnosti smo zlitino preizkušali na:

- visokotemperaturno korozijo,

Tabela 2. Kemijska sestava superzlitine Ravloy 4 v %.

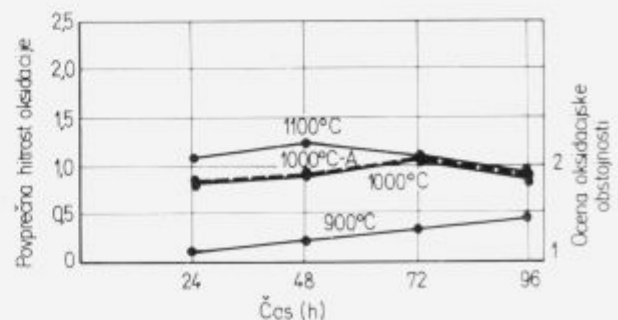
C	Si	Mn	Mo	Cr	Fe
0.04	0.48	1.01	3.33	22.8	26.9
Ni	Ti	Al	Cu	S	
41.75	0.85	0.17	2.26	0.004	

- korozijo v vodnih raztopinah kislin,
- mehanske lastnosti pri visokih temperaturah.

2 Visokotemperaturna korozija

Oksidacijsko odpornost superzlitine Ravloy 4 smo ugotavljali pri 900, 1000 in 1100°C. Čas preizkušanja je bil 24, 48, 72 in 96 ur. Zanimalo nas je, kakšna je oksidacijska hitrost, če vzorec predhodno segrejemo na določeno temperaturo, zadržimo ustrezen čas, ohladimo in nato ponovno segrejemo. Za ta poizkus smo si izbrali temperaturo 1000°C (na sliki 1 označena s 1000°C-A). Vzorce smo na tej temperaturi zadržali dve uri. Po dveh urah smo jih ohladili na zraku, nato pa jih ponovno segreli in zadržali na 1000°C 24, 48, 72 in 96 ur.

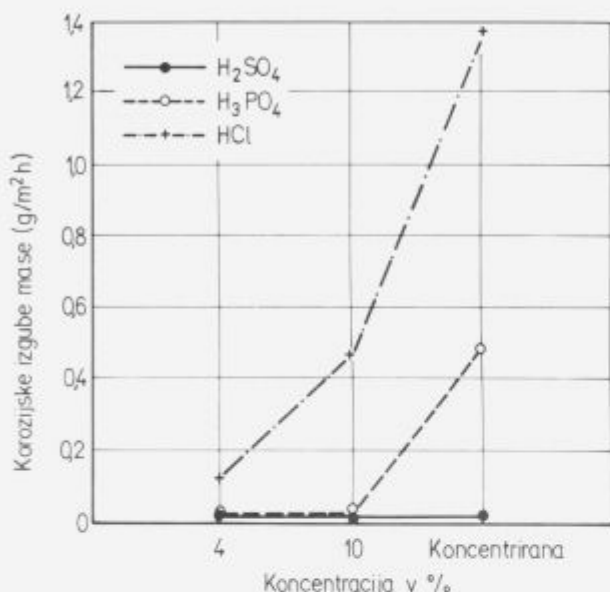
Rezultati visokotemperaturne korozije so podani na sliki 1.



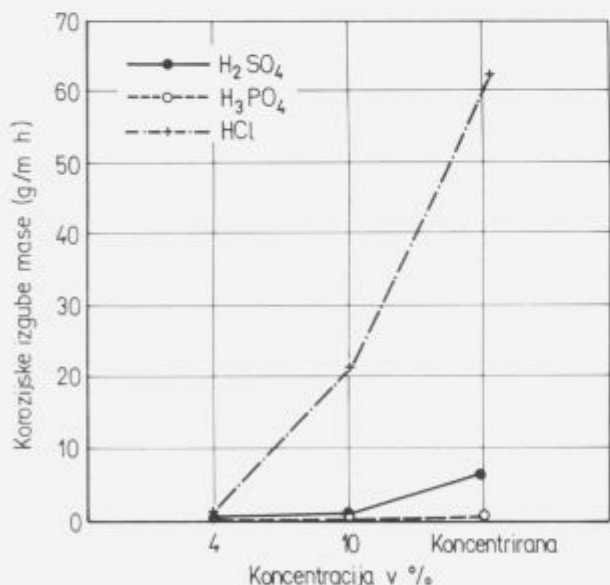
Slika 1. Visokotemperaturna korozija.

3 Korozija v različnih raztopinah

Korozijsko obstojnost superzlitine Ravloy 4 smo ugotavljali v koncentriranih H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl ter njihovih 4% in 10% vodnih raztopinah pri sobni temperaturi in pri $100^\circ C$. Poizkusi so bili izvršeni na toplotno obdelanih vzorcih. Rezultati poizkusov korozijske obstojnosti so podani na slikah 2 in 3.



Slika 2. Korozija v raztopinah pri $20^\circ C$.



Slika 3. Korozija v raztopinah pri $100^\circ C$.

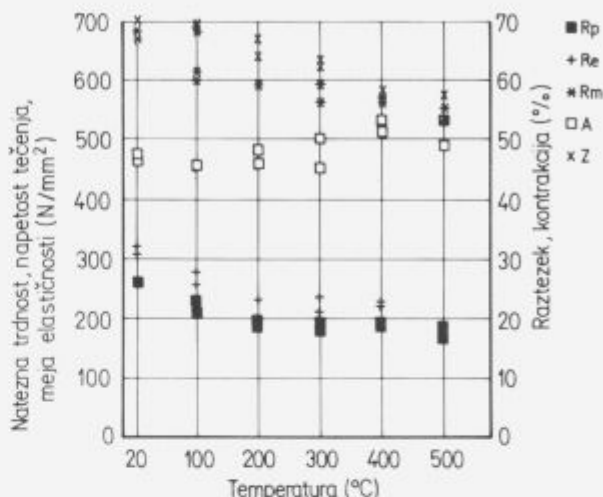
4 Mehanske lastnosti pri visokih temperaturah

DIN 17754 predpisuje za to kvaliteto naslednje mehanske lastnosti pri sobni temperaturi:

R_m (N/mm^2)	min 590
$R_{p0,2}$ (N/mm^2)	min 220
A (%)	min 30

V Železarni Ravne smo izdelali preizkušance za natezni preizkus pri povišanih temperaturah. Določevali smo $R_{p0,2}$, R_e , A in Z pri sobni temperaturi, $100^\circ C$, $200^\circ C$, $300^\circ C$, $400^\circ C$ in $500^\circ C$.

Rezultati merjenj so prikazani na sliki 4.



Slika 4. Mehanske lastnosti pri različnih temperaturah.

5 Zaključek

Superzlitina Ravloy 4 je nikljeva zlitina legirana z železom, kromom, molibdenom in bakrom. Njena uporaba je zelo razširjena. Izdeluje se v obliki palic, pločevine in trakov, odlitkov itd.

Oksidacijska odpornost pri temperaturah 900 in $1000^\circ C$ je dobra. Debelina oksidne plasti raste s temperaturo in časom. Hitrost oksidacije pa se upočasni, kar je normalno za primere, ko nastanejo ustrezne oksidne plasti.

Zlitina je dobro korozijsko obstojna v fosfori kislini in delno v žvepleni, ni pa v vreli koncentrirani žvepleni ter v vodnih raztopinah klorovodikove kisline pri večjih koncentracijah.

S kovanjem in toplotno obdelavo dosežemo pri tej zlitini lastnosti, ki jih predpisuje DIN. V dosedanjih preizkusih pa nismo uspeli doseči napetosti tečenja, ki jo zahteva za to vrsto zlitine firma INCO.

Na osnovi naših raziskav in podatkov iz literature sklepamo, da je zlitina Ravloy 4 primerna za izdelavo aparatur v kemiji. Za merilne instrumente in za uporabo v različni kemični procesni tehniki.

6 Literatura

- 1 Ferenc Sebenji, Lajoš Hakl: "Korozija metala u teoriji i praksi", Tehnička knjiga, Beograd 1980
- 2 Sreten Mladenović: "Korozija materiala", Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 1978
- 3 Sreten Mladenović: "Special issue on heat-resisting steels and superalloys", The Iron and Steel Institute of Japan, Tokio, 1978
- 4 Navotnik Gabrijela: "Temperaturno obstojne zlitine", Naloga za nagrado Železarne Ravne, 1988
- 5 Borivoj Šuštaršič: "Določanje mehanskih lastnosti pri povišanih temperaturah v laboratoriju Železarne Ravne", Strokovni elaborat, 1969
- 6 Antonija Šegel: "Korozija jekel", Strokovni elaborat, Interno poročilo ŽR, Ravne 1969
- 7 Inco Alloys International

Volumske spremembe med strjevanjem nodularne litine

Shrinking of Ductile Iron during Solidification

V. Uršič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana*
in

M. Tonkovič-Prijanovič, R. Jud, *BELT Črnomej*

Pri večjih poizkusnih ulitkih iz redne proizvodnje smo ugotavljali vpliv trdnosti forme in vpliv poteka strjevanja litine na pojav nekaterih specifičnih livarskih napak. Ugotovili smo, da se bolj toga forma med strjevanjem nodularne litine manj podaja in s tem preprečuje širjenje litine. Napajalni tlak je zato usmerjen proti notranjosti ulitka, zaradi česar se zmanjšuje možnost nastanka mikroporoznosti in lunckerja. Nadalje smo ugotovili, da lahko s pravilnim napajanjem ulitkov in z uporabo ustreznih hladilnih teles zagotovljamo usmerjeno strjevanje, tako da so ulitki tudi zaradi tega bolj zdravi. Na avstrijskem livarskem inštitutu v Leobnu smo izvedli vrsto laboratorijskih poizkusov, pri katerih smo ugotavljali obseg krčenja in širjenja nodularne litine v odvisnosti od njene kemijske sestave. Litine, ki so bile močnejše legirane, so se med strjevanjem bolj krčile in so bile bolj nagnjene k lunckranju.

Several experiments in foundry were carried out to determine the influence of mould hardness and crystalization on appearance of specific defects. It was found out that higher rigidity prevents the sinking of mould walls during the solidification of ductile cast iron. Therefore the feeding pressure is directed to the inner sections of casting and shrinkage does not occur. Furthermore it was found that directional solidification could be achieved by using proper feeders and chills in critical positions. We carried out several measurements in OGI, Leoben Austria, to determine the influence of chemical composition on the extent of contraction and expansion of ductile cast iron during its solidification. It was found out that highly alloyed cast irons are very susceptible to the shrinking.

1 Uvod

Med strjevanjem in ohlajanjem ulitkov iz sive litine se pojavlja krčenje in širjenje litine. Do krčenja prihaja med kristalizacijo primarnega in eutektičnega austenita, širjenje pa je posledica izločanja grafitu. V primeru nodularne litine je krčenje zaradi drugačne morfologije strjevanja kot pri litini z lamelastim grafitom, občutno večje od širjenja. Za doseganje zdravega ulitka je zato potrebno ustrezno napajanje. Rezultati številnih raziskav pa po drugi strani kažejo, da je odločujoča tudi trdnost, oziroma togost forme, ki se v času strjevanja ulitka ne sme podajati, tako da se usmerjata napajalni tlak in z njim povezan napajalni tok proti kritičnim delom ulitka in dovajata talino v še nestrjene dele ulitka.

V livarni Belt želijo spoznati dogajanja med njenim strjevanjem, ugotoviti vzroke za značilne napake v ulitkih in se jim izogniti. Izvedli smo preiskave na ulitku, pri katerem najpogosteje prihaja do mikroporoznosti in lunckranja¹. Svoje delo smo načrtovali tako, da smo upoštevali dosedanje ugotovitve avtorjev, ki že dalj časa raziskujejo na tem področju²⁻¹¹.

2 Delo

2.1 Preiskovani ulitek in tehnologija ulivanja

V livarni smo se odločili, da bomo za naše delo ulivali in preiskovali vztrajnik z zunanjim premerom 475 mm in maso 40,0 kg, skupaj s prilitki pa okoli 53 kg. Ulivajo ga v formo iz bentonitne pečene mešanice in oblikovane na

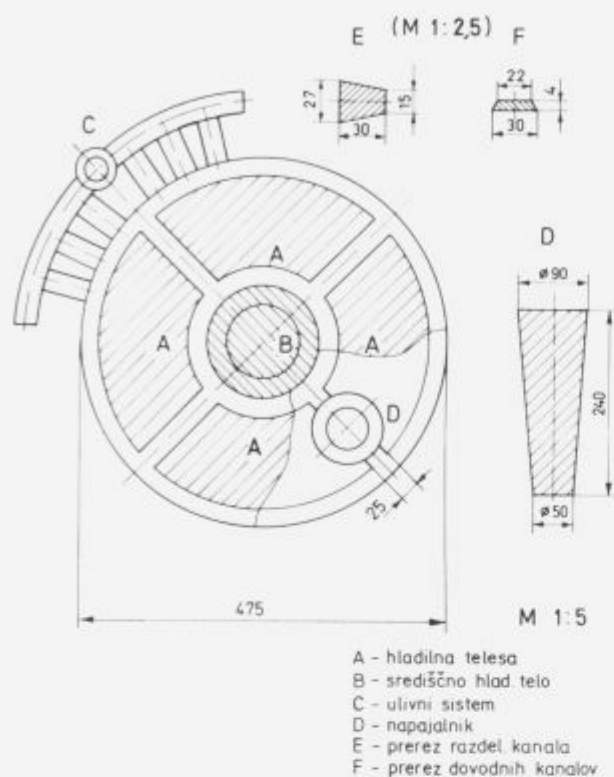
individualnem formarskem stroju. Ulitek v formi leži na osnovni ploskvi in do njega je speljan krožni (80-stopinjski odsek) razdelilni kanal s šestimi dovodnimi kanali, (slika 1).

Zaradi zagotavljanja ustrežnejšega hlajenja in strjevanja ulitka v različno debelih prerezi, uporabljajo po pet hladilnih teles, ki jih zaformajo tik pod steno—dno spodnje polovice livne votline. To je tudi razlog, da izdelujejo forme individualno, saj lahko tako hladilna telesa med polnjenjem okvira vstavljajo ročno. Masa posameznega hladilnega telesa je 4,6 kg. Napajanje poteka zaenkrat s pomočjo enega samega, odprtega napajalnika, postavljenega nasproti ulivni čaši. Njegova prostornina je približno 170 cm³ in masa okoli 12 kg.

Ulili smo pet serij ulitkov (oznake 4, 5, 7, 8, 9), ki so se med seboj razlikovale po kemijski sestavi, trije vzorci, ki so sestavljali posamezno serijo pa so se med seboj razlikovali glede na livarsko tehnologijo:

- prvi ulitek je bil ulit brez napajalnika in hladilnih teles, (vzorci so označeni samo s številko serije),
- drugi ulitek je bil napajan z enim napajalnikom, nismo pa uporabili hladilnih teles (vzorci so označeni s številko serije in črko S),
- tretji ulitek je bil ulit z napajalnikom in s hladilnimi telesi, po že doslej vpeljani tehnologiji v naročnikovi livarni (vzorci so označeni s številko serije in s črkama S in K).

Vzorci serij 5, 7, 8 in 9 so bili uliti v forme iz bentonitne



Slika 1. Načrt preiskovanega ulitka¹: A, B—hladilna telesa, C—ulivni sistem, D—napajalnik.

Figure 1. Scheme of Test Casting: A, B—Chills, C—Gating system, D—Feeder.

peščene mešanice, vzorci serije 4 pa v forme iz peščene mešanice, vezane s furansko smolo.

2.2 Kemijska sestava litin

Kemijska sestava litin, iz katerih so bili uliti poizkusni ulitki, je podana v tabeli 1.

Koncentracija ogljika, silicija, mangana, žvepla in magnezija je bila v vseh primerih identična, razlika je le v količini treh legirnih elementov—bakra, niklja in molibdena, ki vplivajo na morfologijo strjevanja nodularne litine.

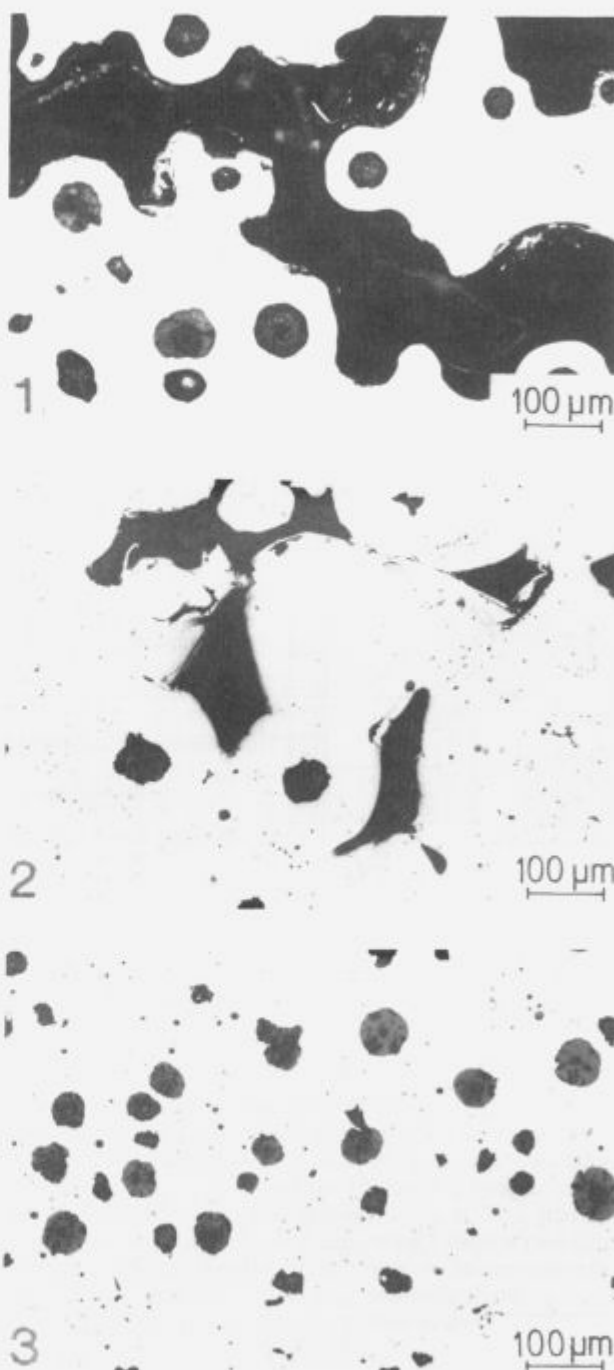
2.3 Razrez poizkusnih ulitkov in makroskopski pregled vzorcev

Iz ulitkov smo radialno izrezali manjše vzorce za podrobnejšo preiskavo. Trdota ulitkov je bila taka, da je bil možen razrez vseh ulitkov, razen dveh vzorcev iz serije 9 (z oznako 9 in 9 S). Po prerezu je poizkusni ulitek, vztrajnik, sestavljen iz treh različno debelih delov—iz pesta, srednjega nosilnega dela in zunanega venca. Notranji lunker in mikroporoznost se najpogosteje pojavljata na treh mestih, ki smo jih označili z 1, 2 in 3 (slika 2).

Makroskopski pregled je pokazal, da se najizrazitejši notranji lunker in mikroporoznost pojavljata v ulitkih iz serij 7 in 8, to je pri najbolj legiranih litinah, ki sta bili uliti v forme iz peščene mešanice, vezane z bentonitom. Izrazit lunker je bil v ulitkih, ki so uliti brez napajalnika in hladilnikov predvsem v področju 1, kjer je najmasivnejši prerez. V ulitkih, ki so bili uliti samo z napajalnikom, večje poroznosti pri

makroskopskem pregledu ni bilo opaziti. V ulitkih, ki so bili uliti z napajalnikom in hladilniki, pa se je lunker pomaknil v področje 2—najtanjši, srednji del ulitka (serije 4, 5, 8 in 9).

2.4 Metalografski pregled vzorcev



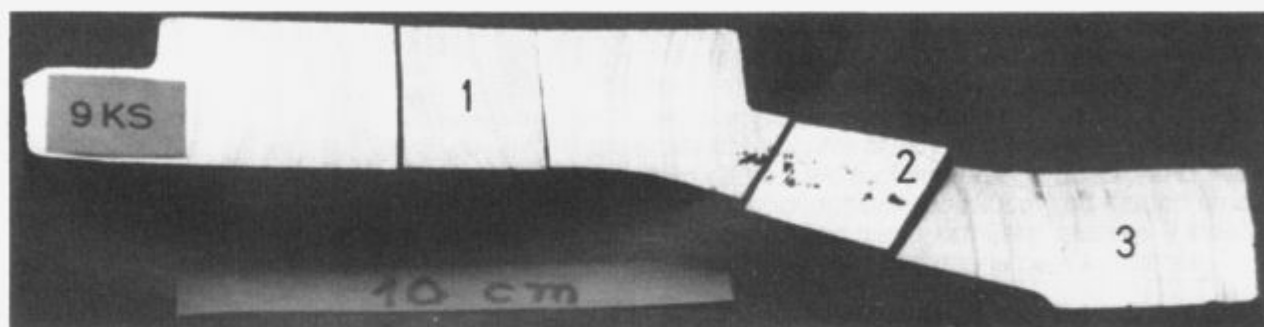
Slika 3. Mikroposnetki vzorca 7 iz področij 1, 2, 3,¹ (nejedkano).

Figure 3. Mikrostructure of sample 7 in Regions 1, 2, 3, (unetched).

Podrobneje smo pregledali vzorce iz serij 5, 7 in 4. Litina iz serije 5 je bila legirana samo z bakrom, litina iz serije 7

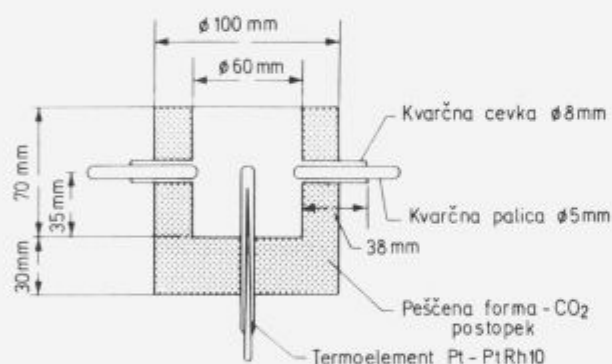
Tabela 1. Kemijska sestava za poizkusne ulitke (mas.%)¹.

Ser.	C	Si	Mn	S	Cu	Ni	Mo	Mg
4	3.75	2.39	0.37	0.009	0.05	0.17	0.003	0.040
5	3.75	2.39	0.32	0.005	0.26	0.08	0.003	0.033
7	3.75	2.48	0.32	0.006	0.15	1.86	0.320	0.033
8	3.75	2.45	0.32	0.010	0.16	1.84	0.360	0.037
9	3.75	2.47	0.32	0.006	0.15	1.26	0.340	0.030



Slika 2. Prerez preiskovanega ulitka s tremi področji¹.

Figure 2. A Section of Test Casting with three Regions.

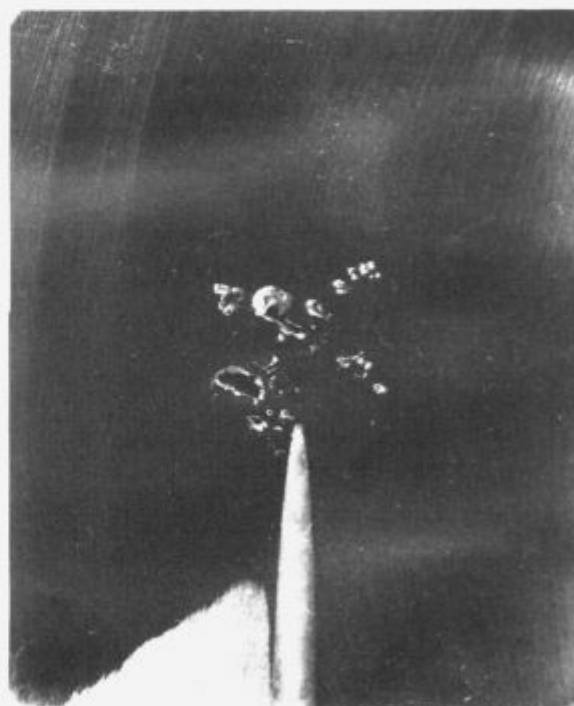


Slika 4. Naprava za merjenje krčenja in širjenja litine med strjevanjem in za zasledovanje ohlajanja².

Figure 4. Sample mould for determination of cooling and of dilatation curves (schematic).

pa je bila sorazmerno močno legirana z nikljem in molibdenom. Obe litini sta bili uliti v forme iz bentonitne peščene mešanice. Litina iz serije 4 je bila nelegirana in ulita v formo, utrjeno s furansko smolo. Vzorce smo izrezali iz področij 1, 2 in 3. Pregledali smo jih v nejedkanem in jedkanem stanju. Ugotavljali smo obseg luniranja oziroma mikroporoznosti, mikrostrukturo osnove ter obliko in velikost grafitnih nodulov (tabela 2). Velikost napak smo opredelili v dveh razredih:

- A: napake velikosti nad 1.0 mm—predstavljajo lunke, ki zaradi prekinitve mase bistveno vpliva na trdnost ulitka,
- B: napake velikosti pod 0.05 mm; predstavljajo mikroporoznost, ki je pogosto prisotna v omenjenih področjih posameznih delov ulitka. Tej vrsti mikroporoznosti se zaradi značilne morfologije strjevanja



Slika 5. Prerez ulitega preizkušanca (litina 3)¹.

Figure 5. A section of cast sample (Ductile Iron nr. 3)¹.

nodularne litine skoraj ne moremo izogniti, vendar ne poslabšuje trdnostnih lastnosti ulitka, če se pojavlja v omejenem obsegu in v nekritičnih delih.

Ugotovili smo, da lahko dokaj zdrave ulitke pričakujemo iz nelegirane nodularne litine ob hkratnem napajanju in uporabi hladilnih teles ter ulite v trdne forme. To potrjujejo rezultati pregleda ulitkov iz litin serij 5 in 4, v nasprotju

Tabela 2. Rezultati metalografske analize vzorcev¹.

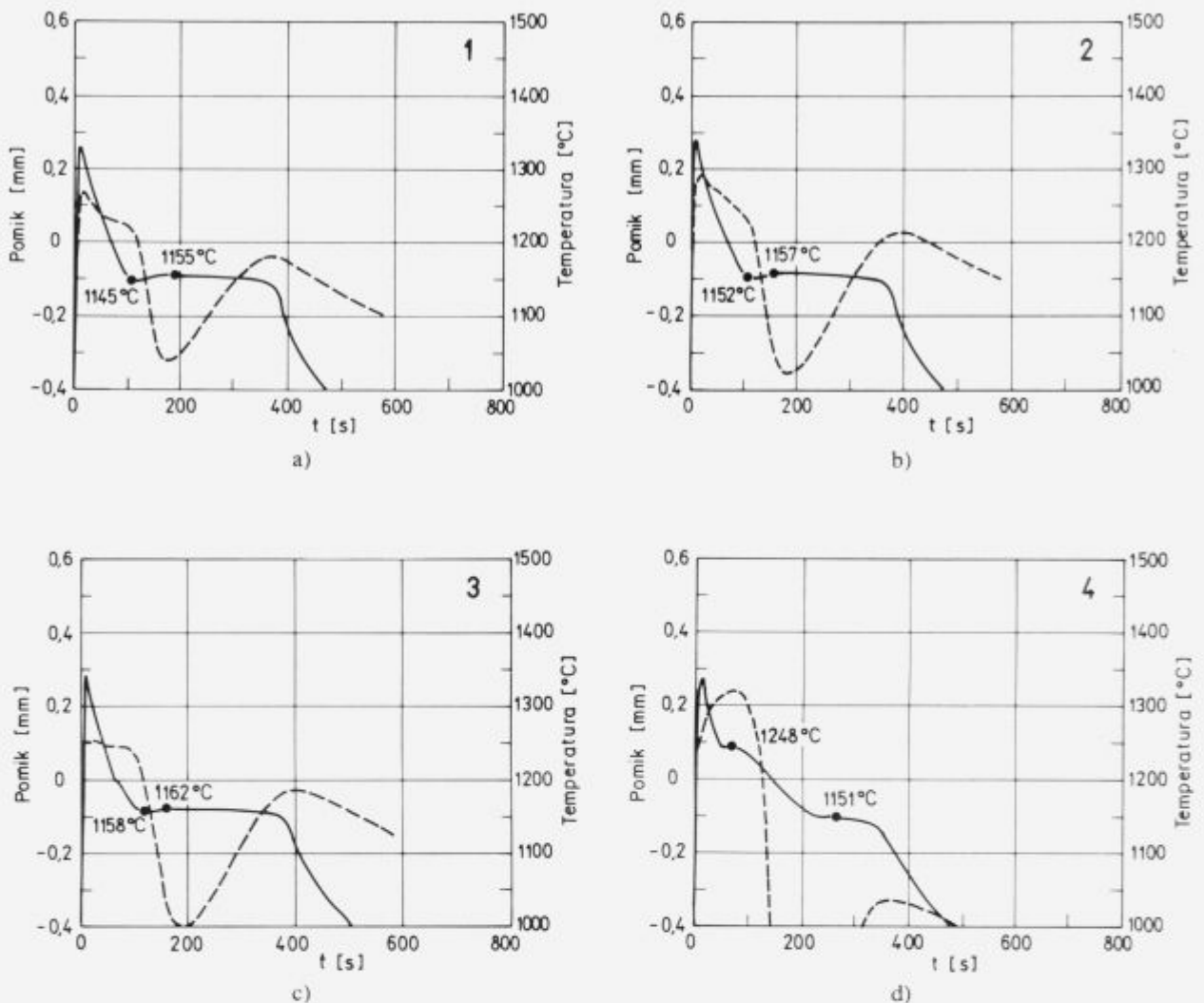
Serija	Mesto	Poroznost		Grafit Oblika	Velikost	Mikrostruktura		Trdota HB
		A	B			Ferit %	Perlit %	
5	1	0	+++	V-VI	5	80	20	158
5	2	0	++	V-VI	4-5	75-80	20-25	156
5	3	0	+	V-VI	5	60	40	150
5S	1	++	+++	V-VI	5	40	60	202
5S	2	++	+++	V-VI	4-5	40	60	187
5S	3	0	+++	VI	5	40	60	184
5SK	1	0	++	VI	5	80	20	156
5SK	2	0	++	V-VI	4-5	80	20	161
5SK	3	0	+	V-VI	5	80	20	174
7	1	++++	++++	V-VI	5-6	90-95	5-10	198
7	2	++++	++++	V-VI	4-5	85	15	211
7	3	+	+++	V-VI	4-5	70	30	211
7S	1	+++	++	VI	5	85-90	10-15	161
7S	2	++	++	VI	5	80-85	15-20	161
7S	3	+++	++	VI	5-6	90-95	10-15	150
7SK	1	0	+	V-VI	4-5	35-40	60-65	255
7SK	2	+	+	V-VI	4-5	30-35	65-70	249
7SK	3	+	+++	V-VI	4-5	30	70	249
4	1	+++	+++	VI	5	75-80	20-25	160
4	2	++	+++	V-VI	5	65-75	25-35	174
4	3	+	+++	V-VI	5	65	35	177
4S	1	+	+++	VI	5	55-60	40-45	174
4S	2	+	+++	V-VI	5	75-80	20-25	177
4S	3	+	+++	V-VI	5	75	25	177
4SK	1	0	+++	V-VI	5-6	85-90	10-15	156
4SK	2	+++	+++	V-VI	5	85-90	10-15	156
4SK	3	+	+	VI	5	85-90	10-15	164

Opomba:

- 0—ni lunckerja ali mikroporoznosti
- +—majhen luncker ali majhna mikroporoznost
- ++++—zelo velik luncker ali zelo velika mikroporoznost

Tabela 3. Kemijska sestava preiskovanih litin (mas.%)¹.

Litina	C	Si	Mn	Mg	Ni	Mo	Cu	SC
1	3.60	2.50	0.40	0.050	0.50	-	-	1.03
2	3.60	2.50	0.40	0.050	0.50	0.40	0.90	1.03
3	3.60	2.50	0.40	0.050	3.12	0.40	0.90	1.03
4	2.75	1.90	0.75	0.050	3.12	0.40	0.90	0.75



Slika 6. a,b,c,d) Ohlajevalne krivulje ter krivulje krčenja in širjenja litin 1, 2, 3 in 4.¹⁾

Figure 6. a,b,c,d) Cooling and dilatation curves—ductile irons Nrs. 1, 2, 3, 4.

z ulitki iz serije 7, pri katerih smo zasledili največji obseg luniranja (v področjih 1 in 2) in mikroporoznosti (v področju 3). Na sliki 3 a, b, c so mikroposnetki vzorcev ulitkov iz serije 7, ki so bili uliti brez hkratnega napajanja in uporabe hladilnih teles.

2.5 Ugotavljanje krčenja in širjenja nodularne litine med strjevanjem

Na Avstrijskem inštitutu za livarstvo—OGI v Leobnu so razvili po vsem sodeč dokaj enostavno, a zanesljivo metodo zasledovanja krčenja in širjenja sive litine med strjevanjem. O izvedbi in uporabi je bilo že precej predavanj in objavljenih člankov v strokovni literaturi^{2,3}. Potek meritev je računalniško podprt; zbrane podatke obdelava poseben program s pomočjo katerega se izrišeta ohlajevalna krivulja in krivulja premikov.

Talino od zgoraj ulijemo v cilindrično formo ($D = 60$ mm, $H = 70$ mm), izdelano po postopku CO_2 (sliki 4,

5). Na dveh nasprotnih bočnih straneh forme sta vdeleni kvarčni paličici, ki segata 8 mm v livno votlino.

Med strjevanjem taline se premikata skupaj s steno ulitka. Njuni mehanski premiki se prenašajo na merilni celici, kjer pride do pretvorbe mehanskega premika v električni analogni signal. Tega pa s pomočjo A/D pretvornika prevedemo v digitalni signal, primeren za računalniško obdelavo. V toplotnem središču ulitka je nameščen termoelement za merjenje temperature med strjevanjem.

Na opisani napravi smo na OGI, ob sodelovanju dr. Hummerja, izvedli nekaj meritev, od katerih bomo na tem mestu opisali le tiste v zvezi z nodularno litino.

Posamezne taline smo pripravljali v 3 kg indukcijski peči in jih obdelali z nodulatorjem VL 1 ter cepili s FeSi 75. Taljenje kovinskega vložka je trajalo 20 minut in tik pred ulivanjem smo taline v vseh primerih pregreli na $1430^\circ C$.

Kemijska sestava preiskovanih litin je podana v tabeli 3.

Litine 1, 2 in 3 so imele evtektično sestavo, litina 4 pa močno podevtektično sestavo.

Rezultati merjenja krčenja in raztezanja preiskovanih litin so podani v tabeli 4 in na sliki 6 a, b, c, d.

Tabela 4. Krčenje in raztezanje med strjevanjem litin 1, 2, 3, 4.

Litina	Ni (%)	Mo (%)	Cu (%)	Ektektično	
				krčenje (mm)	širjenje (mm)
1	0.5	-	-	-0.382	+0.283
2	0.5	0.4	0.9	-0.422	+0.367
3	3.1	0.4	0.9	-0.456	+0.367
4	3.1	0.4	0.9	-1.311	+0.741

Krčenje litine postaja izrazitejšo z večanjem vsebnosti legiranih elementov, kar kaže na povečano neskladnost izločanja evtektičnih faz, austenita in grafita, pri evtektični kristalizaciji. Po mnenju dr. Hummerja tu ne gre za neposreden vpliv legiranih elementov, pač pa legirni elementi povečajo topnost magnezija v železu in se zaradi tega poveča omenjena neskladnost izločanja evtektičnih faz. To je lahko eden izmed dejavnikov, ki vplivajo na potek strjevanja legirane nodularne litine.

Povečan obseg krčenja pa kaže na povečano nagnjenost litine k luntranju. Zato je priporočljivo, da v talino vnašamo le tisto najmanjšo potrebno količino magnezija, ki še zagotavlja izoblikovanje kroglastega grafita. Na ustrezen potek strjevanja pa lahko dodatno vplivamo tudi s cepljenjem.

3 Zaključek

Ugotavljali smo krčenje in širjenje poizkusnih ulitkov iz nodularne litine. Pri nekaj različno legiranih litin smo na OGI v Leobnu določili krčenje in širjenje litine med strjevanjem, kar nam omogoča oceniti nagnjenost posameznih litin k luntranju. V odvisnosti od tega lahko načrtujemo modelne naprave in predvidimo potreben obseg napajanja.

4 Literatura

- 1 V. Uršič, M. Tonkovič-Prijanovič, R. Jud: Krčenje in luntranje nodularne litine—I. del, Poročila MI v Ljubljani 90-076.
- 2 R. Hummer: Speisungsbedarf und Längenänderungen während der Erstarrung von Gusseisen mit Kugelgraphit—Folgerungen für die Speiserbemessung, Giesserei—Praxis 1985/ 17–18, 242–254.
- 3 R. Hummer: Beurteilung der Lunkenneigung von Gusseisen mit Kugelgraphit mittels Abkühl- und Längenänderungskurven, Giesserei—Praxis 1989/ 9–10, 142–151.
- 4 V. Kondić: Teorija in praksa kontrole poroznosti zaradi krčenja ulitkov, Liv. Vestnik 1984/5, 150–158.
- 5 R. Ellerbrock, S. Engler: Kristalizacija nadevtektičnih litin z grafitom, Zbornik predavanj simpozija: Erstarrung metallischer Schmelzen, Aachen 1981, 249–260.
- 6 K. Röhrig: Ursachen unzureichender mechanischer Eigenschaften bei zwischestufenvergütetem Gusseisen mit Kugelgraphit, Giesserei—Praxis 1988/3–4, 34–38.
- 7 W. Schmitz, S. Engler: Ausdehnungsdrücke während der Erstarrung von Gusseisen mit Lamellen- und Kugelgraphit, Giesserei 90/11, 372–375.
- 8 G. Nandori, J. Dul: Untersuchungen über den Abklingeffekt bei Gusseisen mit Kugelgraphit durch Messung der Längen- und Temperaturänderung während der Erstarrung, Giesserei—Praxis 1978/18, 284–290.
- 9 B.V. Rabinovitch, A.M. Brodsky: Die Schwindung von Kurbelgehäusen ist nicht gleichförmig, Giesserei 1990/20, 639–641.
- 10 K. Wagner, H. Pacyna: Studie über die Anwendung des Schwindmasses in Giessereien, Giesserei—Rundschau, 1989/9, 7–16.
- 11 E. Fräs, W. Kapturkiewicz: Simuliranje računarom zapreminskih promjena u odlivku u toku njegovog očvršćavanja, Zbornik referatov: Metalurški simpozij, Budva 89, 126–130.

Poboljšanje kvaliteta kovačkih ingota izradom djelomično dezoksidiranog čelika u peći i dezoksidacijom u vakuumu

Improvement of Forging Ingot Quality by Partial Deoxidation of Steel in Furnace and Final Vacuum Deoxidation

M. Serdarević, F. Mujezinović, H. Babahmetović, Metalurški institut "Hasan Brkić", Zenica

Prva industrijska upotreba vakuumske metalurgije je bila prije svega namijenjena smanjenju sadržaja vodika radi sprečavanja nastajanja pahuljica u otkovcima. Kasnije se upotrebljava za vakuumsku dezoksidaciju čiji je cilj smanjenje sadržaja kisika, a danas je njeno težište u homogenizaciji taline, u mogućnosti korekcije hemijskog sastava čelika kao i dodavanje legirajućih elemenata i dezoksidacija metala.

U ovom radu je izvršena izrada čelika u SM pećima sa potpunom dezoksidacijom u kazanu i vakuumiranjem čelika (varijanta I) i izrada čelika u SM pećima sa djelomičnom dezoksidacijom čelika u kazanu i vakuumiranjem čelika sa argoniranjem (varijanta II).

Testings of carbon steels intended for processing by forging were carried out. The existing technology of steelmaking in open-hearth furnaces with full deoxidation before vacuum treatment of steel has not given satisfactory results with regard to steel purity. The steel of satisfactory purity has been provided by heats made in open-hearth furnaces by partial deoxidation of steel in ladle and then vacuum deoxidation with argon purging of steel. The analysis of non-metallic inclusions by optical microscopy has shown that the average slag number for heats made by full deoxidation of steel before vacuum treatment is 3.53 and for heats made by partially deoxidized steel in ladle and final vacuum deoxidation is 2.34.

1 Plan uzimanja uzoraka

1.1 Probe metala i troske

U toku izrade čelika u pećima, za vrijeme obrade čelika u kazanu i u toku vakuumiranja uzimane su probe za kontrolu hemijskog sastava metala. U toku vakuumiranja pored kontrole hemijskog sastava čelika mjeren je sadržaj aktivnog kisika u čeliku.

1.2 Probe iz otkovaka

Iz otkovaka su rezane probne ploče za slijedeća ispitivanja:

- makrouključaka po metodi plavog loma. Na pločama su urezani utori, a zatim je vršeno ispitivanje prema standardu PN 60;
- nemetalnih uključaka optičkim mikroskopom. Uzorci su uzimani iz ploče prema listu 1. Ispitivana površina je paralelna smjeru izduženja materijala prilikom kovanja;
- nemetalnih uključaka na REM-u.

2 Izrada opitnih talina

Ovdje je bio osnovni cilj da se izvrše industrijske probe pomoću dvije tehnološke varijante. Izrada opitnih talina pomoću varijante I nije imala većih izmjena od ustaljene tehnologije proizvodnje umirenih čelika u nagibnim SM

pećima. Ova tehnologija sastoji se od izrade čelika u SM peći, potpune dezoksidacije čelika u kazanu i vakuumiranja čelika. Tehnološka varijanta II: izrada čelika u SM pećima, djelomična dezoksidacija čelika u kazanu, vakuumiranje čelika u RH uredjaju i argoniranje čelika u toku vakuumiranja.

Vakuumiranje djelomično dezoksidiranog čelika vršeno je 10–15 minuta, a zatim je izvršena konačna dezoksidacija u vakuumu sa ferosilicijem i aluminijem. Količina dodatog aluminija kod izrade čelika pomoću varijante II je smanjena za 0.5 kg/t čelika u odnosu na varijantu I radi smanjenja količine oksidnih uključaka.

Nakon toga vršeno je obavezno argoniranje u toku vakuumiranja čelika da bi se poboljšala cirkulacija i homogenizacija čelika po cijelom obimu kazana.

3 Vakuumiranje čelika

Proces vakuumiranja u RH uredjaju odvijao se prema slijedećim uslovima koji su prikazani u tabeli I. Kod vakuumiranja čelika izradjenog pomoću tehnološke varijante II vršeno je argoniranje čelika kako bi se izvršila homogenizacija taline i lakše isplivali nemetalni ukljucci.

4 Analiza rezultata

4.1 Metalografska ispitivanja

Probni uzorci eksperimentalnih talina podvrgnuti su metalografskoj makro i mikroanalizi sadržaja i raspodjele nemetalnih uključaka.

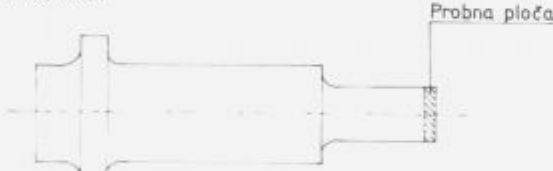
Tabela 1. Osnovni tehnološki parametri vanpećne obrade čelika.

Tehnološka varijanta I								Tehnološka varijanta II						
Redni broj	Dodaci u vakuum komori (kg/t)			Temperatura čelika (°C)				Dodaci u vakuum komori (kg/t)				Temperatura čelika (°C)		
	FeSi	C	Al	Pred izljev	U kazanu	Pred vak.	Poslije vak.	FeSi	FeMn	C	Al	Pred izljev	Pred vak.	Poslije vak.
1.	0,23	-	-	1695	1647	1607	1573	0,34	-	0,92	0,49	1672	1623	1571
2	-	-	0,22	1701	1655	1626	1574	1,14	-	-	0,23	1680	1633	1574
3.	-	0,33	-	1667	1615	1594	1568	0,35	-	-	0,49	1661	1628	1572
4	-	-	0,17	1671	-	1605	1572	0,58	1,17	-	0,48	1659	1642	1579
5	-	0,51	-	1675	1631	1611	1569	1,12	-	0,37	0,46	1669	1617	1559

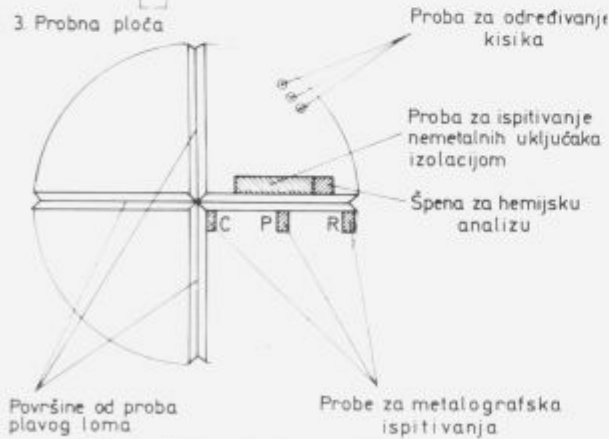
1. Ingot



2. Polufabrikat



3. Probna ploča



List 1. Način uzimanja uzoraka iz kovačkih ingota.

Figure 1. Method of sampling from forging ingots.

Makroskopska ispitivanja

Na odsječenim pločama iz otkovaka debljine oko 20 mm nakon ultrazvučne kontrole kvaliteta otkovaka, izvršena su makroispitivanja pomoću Baumanovog otiska, dubokog nagrizanja i proba plavog loma. Ocjena proba plavog loma opitnih talina data je u tabeli 2. Na listu 2 prikazan je izgled makrouključaka kod odbačenih otkovaka ϕ 500 mm i ϕ 1100 mm. Otkovci su odbačeni zbog grešaka koje su registrovane pri kontroli ultrazvukom. Na snimku makrouključci izgledaju kao svijetle linije. Na snimku A predstavljen je dio ploče iz centralne zone otkovka sa malim stepenom prerade (ϕ 1100 mm) gdje su makrouključci različite veličine i zaobljenog oblika. Na snimku B vide se izduženi makrouključci kod osovine ϕ 500 mm sa većim stepenom prerade. Ploča izrezana iz osovine ϕ 1100 mm dodatno je ispitana ultrazvukom u laboratoriju. Na osnovu tih ispitivanja šematski je prikazan oblik centralne zone ploče i položaj otkrivenih grešaka koje su označene znakom "x", list 2 4c.

Crtanom linijom na šemi označen je položaj ploče koja je ispitana metodom dubokog nagrizanja. Tamna mjesta na ovom snimku (D) označavaju položaj makrouključaka na ispitanoj ploči. Sa lista 2C i D uočljivo je da makrostruktura dobivena dubokim nagrizanjem potvrđuje loš nalaz ultrazvučnih ispitivanja. Uzorci iz ovih ploča dalje su ispitivani na raster elektronskom mikroskopu da bi se detaljno utvrdilo porijeklo makrouključaka.

4.2 Analiza nemetalnih uključaka

Metalografskoj mikroanalizi nemetalnih uključaka optičkom i kvantitativnom mikroskopijom pomoću kvantimetra (KTM) podvrgnuti su uzorci iz rubne (R), prelazne (P) i središnje (S) zone probnih otkovaka kako je prikazano na listu 1.

Metalografski izbrusci dimenzija 15×50 mm i njihove uzdužne površine paralelne pravcu kovanja su do-

Tabela 2. Ocjena stepena onečišćenosti čelika makro nemetalnih uključaka na probama plavog loma (PN-60/II-/05509).

Proces proizvodnje	Oznaka taline	Nemetalni uključci			
		Količina A	Dužina B	Debljina C	Raspodjela D
VARIJANTA I POTPUNA DEZOKSIDACIJA U KAZANU	079634	2	2	1	1
	079732	1	1	1	1
	085547	1	1	1	1
	085513	5	4	3	5
	085555	4	4	5	4
	Prosjek	2.6	2.4	2.2	2.4
VARIJANTA DJELIOMIČNA DEZOKSIDACIJA U KAZANU	064585	2	2	2	2
	055879	2	2	2	1
	055888	2	2	2	2
	055942	2	1	1	2
	032064	2	1	2	2
	P	2.0	1.6	1.8	1.8

bivene rezanjem probnih ploča nakon makroanalize probom plavog loma. Rezultati ispitivanja mikrouključaka pod mikroskopom dobiveni poredjenjem sa ASTM standardom i skalom E45-86 (metod A) predstavljeni su u tabeli 3, a u grafičkoj formi na listu 3.

Rezultati analize optičkom mikroskopijom ukazuju na veće onečišćenje nemetalnih uključcima opitnih talina koje su radjene pomoću tehnološke varijante I u odnosu na veću čistoću talina koje su izradjene pomoću tehnološke varijante II, tabela 3.

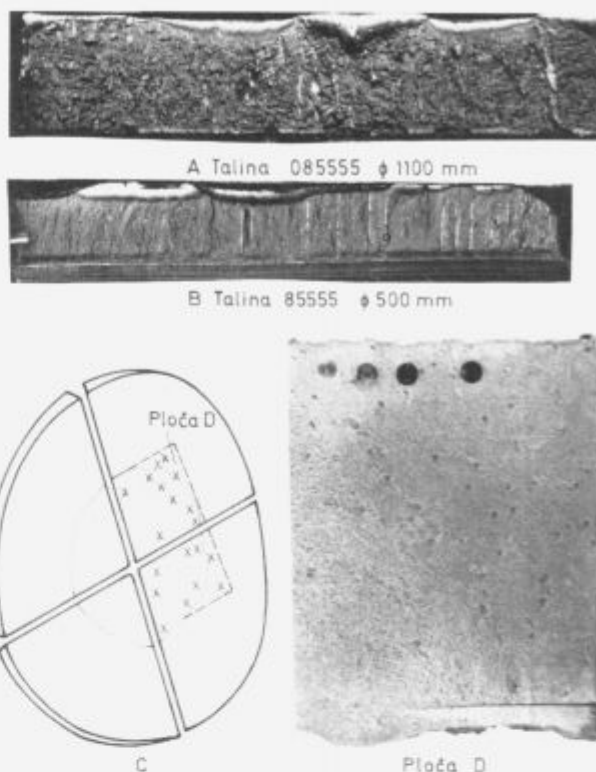
Ispitivanje uzoraka na raster elektronskom mikroskopu

Da bi se izvršila identifikacija oksidnih i sulfidnih uključaka u otkovcima koji su izradjeni iz talina pomoću obje tehnološke varijante uzeti su uzorci iz ploča paralelno sa uzorcima za metalografska ispitivanja (rub, prelaz i sredina).

Uzorci su ispitani na REM-u u sprezi sa energetsko-disperzivnim analizatorom x-zraka (EDAX) dajući kvalitativnu analizu prisutnih hemijskih elemenata u analiziranom području. U cilju utvrđivanja morfologije oksidnih uključaka ispitivani su uzorci u nenagriženom stanju i nagriženi sa 2% HN_3 . Na prelomima izbrusaka nadjeni su kompleksni uključci tipa $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ sa različitim odnosom obje komponente.

5 Zaključak

Rezultati su pokazali da kvalitet čelika ne zadovoljava kod otkovaka koji su dobiveni iz opitnih talina izradjenih pomoću potpune dezoksidacije u kazanu i vakuumiranjem (tehnološka varijanta I). Na talinama koje su radjene



List 2. Izgled makrouključka na probama loma poslije dubokog nargizanja odbačene taline 085555—Tehnološka varijanta I

Figure 2. Macro inclusion appearance on blue brittleness samples after deep etching of rejected heat 085555—Technological variant I.

pomoću vakuumiranja djelomično dezoksidiranog čelika sa argoniranjem (tehnološka varijanta II), kvalitet čelika zadovoljava.

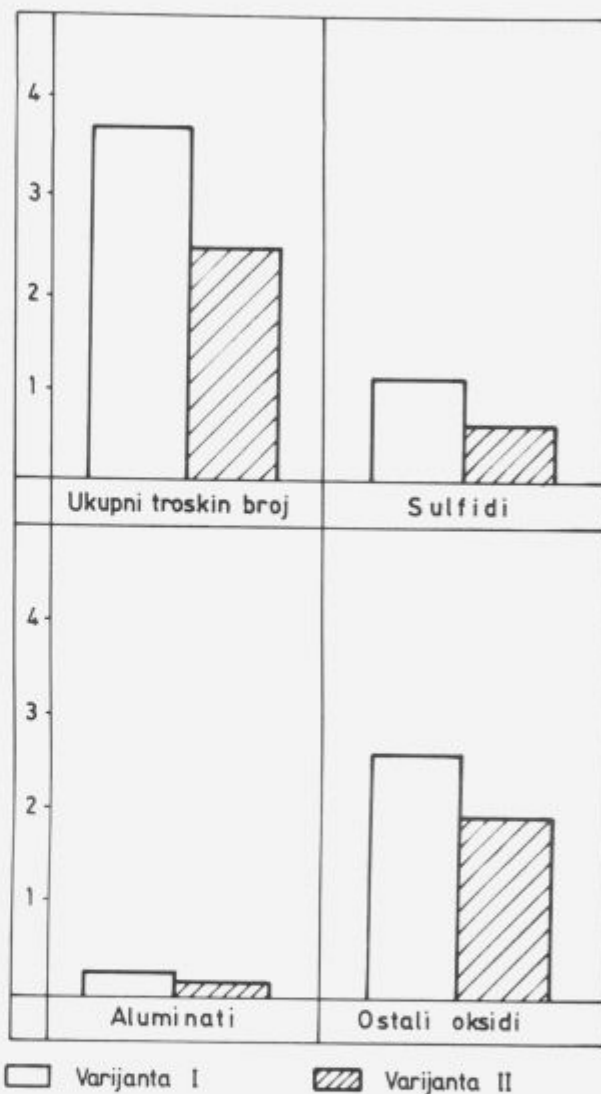
Do poboljšanja kvaliteta čelika je došlo zbog dezoksidacije čelika u vakuumu ugljikom, usljed smanjenja dodate količine aluminija u čeliku i intenzifikacije vakuumiranja pomoću argoniranja čelika, čime je obezbijedjeno vakuumiranje čitavog obima kazana i homogenizacija taline.

6 Literatura

- 1 H. Knuppel: Desoxidation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen, Verlag Stahleisen MBH—Dusseldorf, 1983, s. 9–171
- 2 V.I. Javojski: Teorija procesa proizvodstva stali, Izdateljstvo, "Metallurgija", Moskva 1967, s. 622
- 3 Y. Suzuki and T. Kuwabara: Secondary Steelmaking, 1978, The Metals Society, s. 1–3
- 4 V.M. Breus: Kombinirovani procesi vanpečnoj obradotki stali, Černaja metallurgija, Moskva 1987, br. 2, s. 11–25
- 5 M. Kepka: Metallurgy of large ingots and their heterogeneity, Treća međunarodna konferencija, 2–4. juna 1986, Balatonfired, s. 310–314

Tabela 3. Analiza nemetalnih uključaka prema ASTM-standardu E-45-86.

Oznaka taline	Proba	Ukupno troskin broj	Nemetalni uključci			
			Sulfidi A	Alumin B	Silikat C	Oksidi D
TEHNOLOŠKA VARIJANTA I						
079634	R	36	1.1	-	-	23
	P	4.0	1.4	-	-	26
	S	4.1	1.5	-	-	26
079732	R	3.7	0.7	0.5	-	2.5
	P	3.3	0.3	-	-	3.0
	S	4.0	1.0	-	-	3.0
085547	R	2.9	0.6	0.1	-	2.2
	P	2.9	0.6	0.6	-	1.7
	S	2.9	0.8	0.6	-	1.5
085513	R	3.6	1.1	-	-	2.5
	P	4.2	2.2	-	-	2.0
	S	3.5	1.2	-	-	2.3
085555	R	4.2	1.0	-	-	3.2
	P	3.6	1.0	-	-	2.6
	S	2.8	1.1	-	-	1.7
Prosjeak		3.53	1.04	0.12	0.0	2.39
TEHNOLOŠKA VARIJANTA II						
064585	R	1.93	0.21	-	-	1.72
	P	1.97	0.40	-	-	1.57
	S	1.91	0.41	-	-	1.50
055879	R	2.25	0.65	-	-	1.60
	P	2.14	0.65	-	-	1.49
	S	3.04	0.45	-	-	2.59
055888	R	2.20	0.24	-	-	1.96
	P	1.86	0.24	-	-	1.62
	S	2.24	0.62	-	-	1.62
055942	R	2.43	0.44	-	-	1.95
	P	2.43	0.56	-	-	1.87
	S	2.65	0.47	-	-	2.18
032064	R	2.43	0.90	-	-	1.53
	P	2.97	0.77	0.08	-	2.12
	S	2.69	0.42	0.16	-	2.11
Prosjeak		2.34	0.49	0.04	0.0	1.82



Líst 3. Grafički prikaz prosječnih vrijednosti analize uključaka optičkom mikroskopijom.

Figure 3. Graphic presentation of average values of inclusion analysis using optical microscopy.

Utjecaj RH-postupka na smanjenje rezidualnih i oligoelemenata u visokokvalitetnim visokougleničnim čelicima i unaprijedjenje kvaliteta

D. Pihura, Metalurški institut "Hasan Brkić"
Zenica

Sve oštriji zahtjevi u pogledu uslova prijema kvalitetnih čelika smanjili su sadržaj rezidualnih i oligoelemenata do vrlo niskih vrijednosti, da se efekti zajedničkog djelovanja izbjegnu i omogući reproduktivnost rezultata u pogledu kvalitetnih karakteristika. Pored ostalih mogućnosti, jedan od postupaka smanjenja sadržaja navedenih elemenata je i obrada tečnog čelika cirkulacijskim, RH-postupkom u kazanu. Na ovaj postupak se nije ranije obračala velika pažnja, ali vremenom se pokazalo, da je moguće izborom odgovarajućih uslova i tehnologije obezbijediti značajno smanjenje rezidualnih i oligoelemenata. Dok se ranije nije ni pomišljalo, da se na RH-uredjaju može vršiti i odsumporavanje, danas se dio i te operacije tamo odvija.

Cilj rada je bio ispitivanje mogućnosti smanjenja sadržaja grupe rezidualnih elemenata, kao što su plinovi ispod 70 ppm, te P i S. Istovremeno je potrebno smanjiti sadržaj Cu, As, Sb, Sn, Pb itd., oligoelemenata, čija interakcija kod visokougleničnih kvalitetnih čelika, kad se vuku do žice tankih dimenzija postupkom patentiranja, štetno djeluje na proces vučenja i na kvalitet žice. Obrada u vakuumu po RH-postupku, samo neumirenog čelika omogućava zadovoljavajuće smanjenje sadržaja rezidualnih elemenata u granicama ispod 100 ppm, dok se sadržaj oligoelemenata smanjuje prosječno za 50%, a smanjenje pojedinih elemenata se kreće u granicama od 20 do 80%. Volatilni elementi, kao i ostali elementi, samo u procesu obrade u vakuumu neumirenog čelika dostižu propisane sadržaje i omogućavaju da se dobije čelik kvaliteta, koji obezbijeduje u preradi reproduktivnost rezultata i postizanje propisanih osobina. Povećani sadržaji rezidualnih i oligoelemenata dovode do pojave da se ne postižu ni propisane mehaničke osobine toplovaljane žice za patentiranje i odražavaju se posebno na duktilnim osobinama. Navedene posljedice se djelimično mogu izbjeći i/ili umanjiti i odgovarajućim izborom optimalnog kvaliteta sirovina za izradu navedene vrste čelika.

Razvoj ekološkog inženjeringa v slovenskih železarnah

J. Kert, Železarna Ravne, Ravne na Koroškem
in

J. Kunstelj, Železarna Jesenice, Jesenice
in

M. Podgornik, Železarna Štore, Štore
in

J. Lamut, Oddelek za montanistiko, FNT,
Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20

Slovenski jeklarji se že več kot dvajset let ukvarjamo z reševanjem problematike s področja varstva okolja. Meritve in raziskave iz minulih let pa so narekovale tudi iskanje številnih lastnih rešitev za preprečevanje ali zmanjševanje onesnaževanja okolja. Danes smemo že na podlagi doseženega govoriti o ekološkem inženjeringu v okviru slovenskih železarn. Samo bežen prikaz omenjenega potrjuje upravičenost zapisane trditve:

- varstvo zraka: usposobili smo se za projektiranje in izdelovanje odpraševalnih sistemov, naprav za zvočno

izolacijo, peletiranje prahov, naprav za termično čiščenje dimnih plinov,

- varstvo voda: projektiranje in izdelovanje čistilnih naprav za industrijske odplake, projektiranje recirkulacijskih sistemov za ind. vode, izboljšave regeneracije ionskih izmenjevalcev, ki imajo za posledico zmanjšanje porabe NaCl (s tem pa tudi manjše onesnaževanje voda),
- odpadne surovine: projektiranje in izdelavo opreme za predelavo topilniških odpadkov (žlindre, itd.) za regeneracijske postopke (solne kisline, nitro razredčil, alkoholnih ostankov, živega srebra, odpadnih oplasčenih livarskih peskov), cepljenja odpadnih oljnih emulzij, sežiganja trdnih in tekočih odpadkov,
- energetike: projektiranje in izdelavo agregatov za izrabo odpadne toplote

Rezultati raziskovalnih nalog s področja odpadkov so privedli do redne proizvodnje nekaterih proizvodov-potrebni v jeklarstvu oz. livarstvu. Odpadne surovine uporabljamo v proizvodnji fluorescentnih praškov, ekosternih pokravnih praškov, izolacijskih mas v livarstvu. Pretaljevanje kovinskih odpadkov (odbruskov in ostružkov) pa ima vse večjo mesto v proizvodnji jekla.

Ponudbe projektantskih skupin, izdelava opreme, plasiranje omenjenih proizvodov na tržišče—vse to so vzporedne aktivnosti slovenskih železarn, ki morajo po svoje prispevati k premagovanju trenutnega težavnega položaja našega jeklarstva in splošnemu tehnološkemu razvoju. Dosedanji dosežki in načrtovane aktivnosti ekološkega inženjeringa slovenskih železarn je navsezadnje novo delovno področje slovenskih jeklarjev, ki ga je potrebno smejeje plasirati v slovenski poslovni prostor.

Produktivno navarjanje visoko legiranih jekel na konstrukcijska jekla

Productive Surfacing of High-Alloy Steels on Structural Steels

R. Kejžar, U. Kejžar, M. Hrženjak, ZRMK Ljubljana
in

L. Kosec, Oddelek za montanistiko, FNT,
Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 20

Z razvojem legiranih aglomeriranih praškov je postalo navarjanje pod praškom zelo zanimivo za proizvajalce orodij, saj omogoča kvalitetno, produktivno in ekonomično platiranje konstrukcijskega jekla z izbranim orodnim jeklom ali posebno zlitino. Orodna jekla (osnova je železo) lahko nanašamo na delovne površine in robove enoslojno, če navarjamo pod legiranimi aglomeriranimi praški. Posebne zlitine na osnovi niklja pa moramo navarjati na konstrukcijsko jeklo ali izbrano ceneno orodno jeklo večslojno.

Pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi praški je sestava navara odvisna tako od taljenja legiranega aglomeriranega praška in osnovnega materiala, kot tudi od hitrosti odtaljevanja varilne žice.

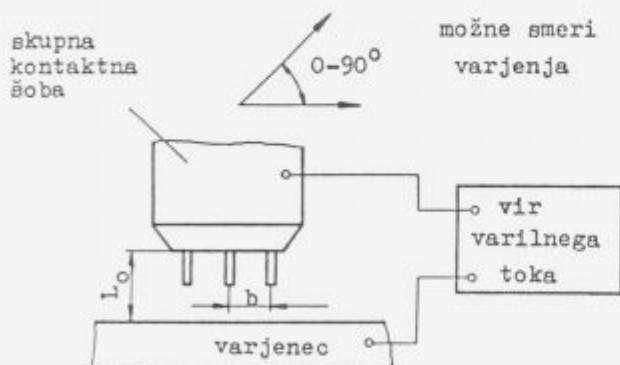
Razmerje med odtaljeno varilno žico in kovinami, ki pridejo v navar iz varilnega praška (upoštevati moramo tudi odgorevanje—oksidacijo elementov med navarjanjem) določa sestavo čistega vara. Pri izbranih varilnih parametrih je z izkoristkom varjenja η že določeno razmerje med taljenjem varilne žice in kovinskih komponent v legiranem aglomeriranem varilnem prašku. Izbrani varilni parametri (I , U) določajo tudi taljenje osnovnega materiala, torej

Tabela 1. Teoretične in dejanske sestave čistih navarov za kombinaciji žica/prašek: EPP 2/BM-2 in BRM2/BM-2.

Žica/prašek	Odd.kont. šobe (cm)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	W (%)
Teoretični čisti navar								
EPP 2/BM-2	3	2.4	0.9	0.4	13.0	12.1	4.9	15.5
EPP 2/BM-2	5	2.3	0.8	0.5	12.1	11.4	4.6	14.7
BRM 2/BM-2	3	2.7	0.8	-	14.8	14.5	5.7	18.6
BRM 2/BM-2	5	2.3	0.7	-	13.3	13.1	5.3	16.9
Dejanski čisti navar								
EPP 2/BM-2	3	2.42	0.28	0.19	13.44	10.44	4.79	16.16
EPP 2/BM-2	5	2.32	0.25	0.25	12.27	9.05	4.41	14.22
BRM 2/BM-2	3	2.27	0.25	-	12.64	11.22	4.69	15.13
BRM 2/BM-2	5	2.38	0.30	-	13.44	11.54	4.84	15.47

Tabela 2. Teoretična in dejanska sestava čistega navara s trojno žico EPP 2 pod praškom BM-2.

Žica/prašek	Odd.kont. šobe (cm)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	W (%)
Teoretični čisti navar EPP2/BM-2								
	4	2.3	0.8	0.5	12.2	11.4	4.6	14.7
Dejanski čisti navar EPP2/BM-2								
	4	2.26	0.36	0.29	12.43	10.74	4.43	14.16



Slika 1. Shema varilne naprave z večkratno elektrodo.

Figure 1. Scheme of a welding device with multiple electrode.

posredno tudi mešanje navara z osnovnim materialom. Tavljenje osnovnega materiala in s tem tudi koeficient mešanja K narašča tudi s temperaturo predgrevanja T_p .

Navarjanje z legirano žico BRM 2 daje boljše rezultate kot navarjanje z nelegirano žico EPP 2 tako glede kvalitete vara, kot tudi glede produktivnosti. Še boljše rezultate pa smo dobili pri navarjanju s trojno elektrodo (slika). Ker je uvar pri navarjanju s trojno elektrodo pod praškom majhen pri zelo visoki produktivnosti, je ta postopek posebno primeren za platanje posebnih nikljevih zlitin na konstrukcijsko ali ceneno orodno jeklo. Razvoj navarjanja posebnih nikljevih zlitin moramo usmeriti v navarjanje s trojno žico NIMONIC ϕ 2 pod legiranim aglomeriranim praškom tipa "NiCo", ki bo zagotavljal legiranje navara tudi s titanom in aluminijem.

Zaključek

Izkoristek legiranih elementov pri navarjanju pod legiranimi aglomeriranimi praški, pri katerih nastaja razmeroma mala količina varilne žilindre, je zelo dober. Med navarjanjem z enojno ali trojno elektrodo glede oksidacije legiranih elementov ni bistvenih razlik. Najintenzivnejše odgorevata silicij in niob (okoli 50%), ki tudi dezoksidirata navar. Izgube ostalih legiranih elementov pa so večinoma pod 15% (glej tabeli 1 in 2).

Sintetični minerali v oblogi bazičnih elektrod in varilnih praških

Sinthetic Minerals in Basic Electrode Coating and in Welding Powders

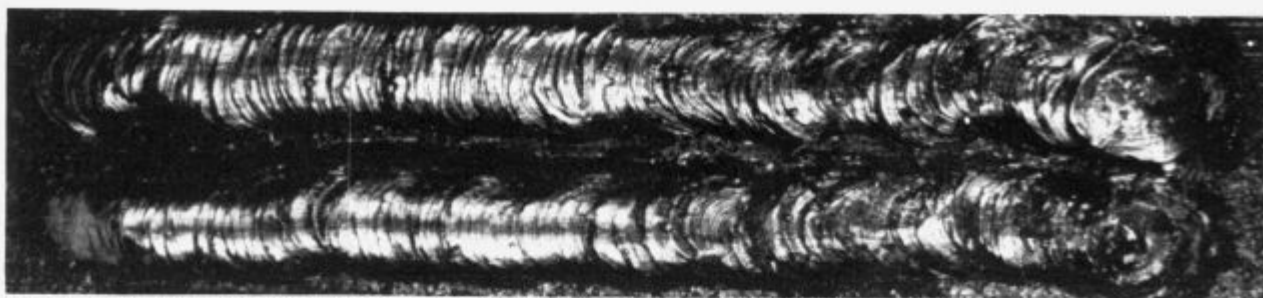
R. Kejžar, B. Kejžar, M. Hrzenjak, ZRMK Ljubljana in

J. Lamut, FNT, Montanistika Ljubljana in

J. Savanovič, PIKOP Split

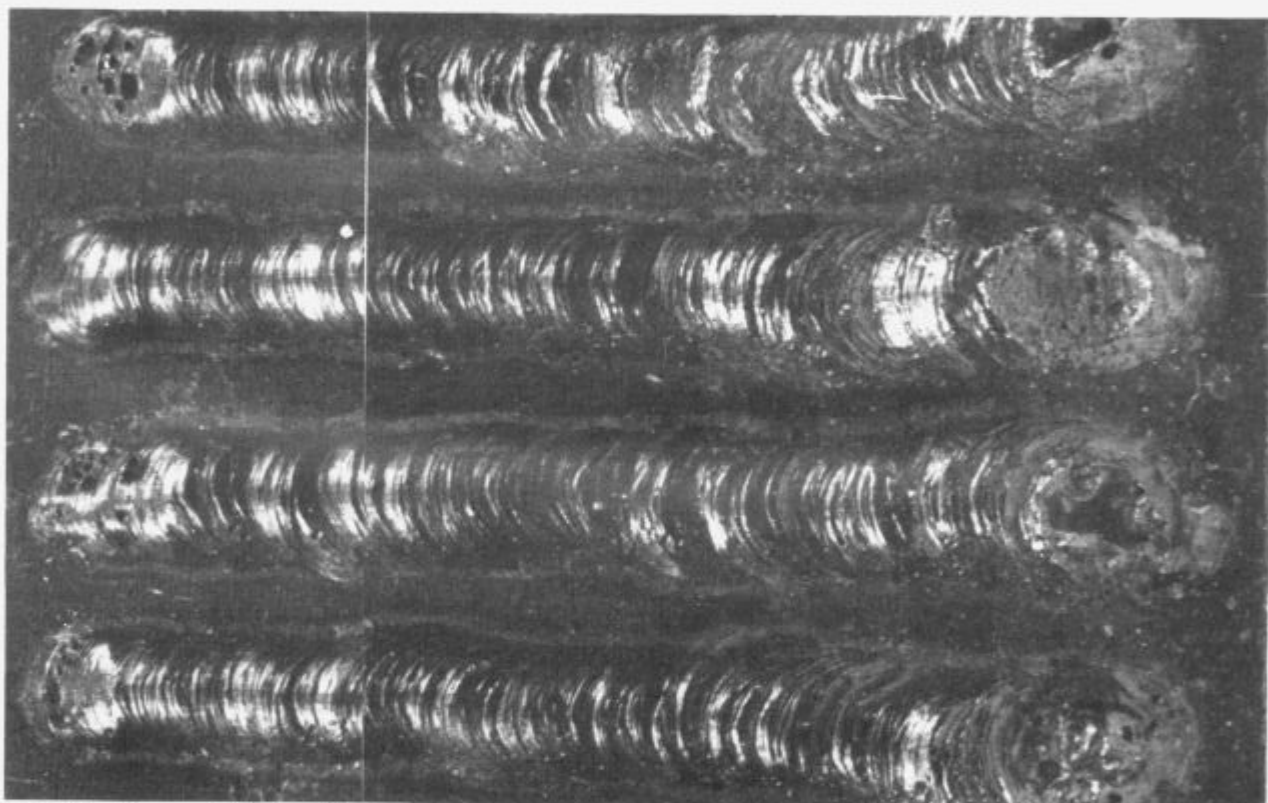
Sestava mineralnih komponent dodatnega materiala odločilno vpliva na potek navarjanja—stabilnost varjenja ter oblikovanje, homogenost, dezoksidacijo in legiranje vara.

Raziskave uporabnosti sintetičnih repromaterialov smo pri izdelavi bazično oplaščenih elektrod usmerili v študij zaščite vara pred kisikom iz atmosfere, če kalcit delno zamenjamo z volastonitom. Pri zamenjavi dela kalcita (zamenjali smo približno 1/3 kalcita) s sintetičnim mineralom (npr. volastonitom) se tudi plinska zaščita, ki jo sestavlja ogljikov dioksid ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) zelo zmanjša (glej sliki 1 in 2). Zaščito vara zato lahko zagotovimo tako, da povečamo količino varilne žilindre, kar dosežemo z



Slika 1. Izgled varov izdelanih z elektrodama tipa "EVB 50" (od zgoraj navzdol: EVB 50 in B3). Zadostna plinska zaščita vara—plinska poroznost na začetku in koncu vara se ne pojavi.

Figure 1. Appearance of welds, made by two "EVB 50" electrodes (downwards: EVB 50 and B3). Sufficient gas protection of the weld metal—gas porosity at the beginning and at the end of the weld metal does not appear.



Slika 2. Izgled varov izdelanih z elektrodami tipa "V 10" (od zgoraj navzdol: V 10 S/1,8; V 10 S/1,9; V 10 F/1,9 in V 10 G/1,9). Prestaba plinska zaščita vara—plinska poroznost se pojavi tako na začetku kot tudi koncu vara.

Figure 2. Appearance of welds, made by "V 10" electrodes (downwards: V 10 S/1,8; V 10 S/1,9; V 10 F/1,9 and V10 G/1,9). Unsuccessful gas protection of the weld metal—gas porosity appears at the beginning as well as at the end of the weld metal.

debelejšo elektrodno oblogo. Zanimiv je tudi dodatek celuloze, da bi tako zagotovili zadostno plinsko zaščito, kar bi preprečilo nastanek poroznosti ob vžigu.

Kvaliteta dodatnega materiala je v veliki meri odvisna od izbire sestavin. Pri proizvodnji aglomeriranih praškov nam temperatura sušenja postavlja zahteve pri izbiri izhodiščnih sestavin. Zaradi dodanih kovin in zlitin sušimo visoko produktivne in legirane aglomerirane praške pri temperaturah okoli 300 do 650°C. To pa pomeni, da smemo pri izdelavi teh aglomeriranih praškov uporabiti le surovine, ki so nehidroskopske ter brez vlage in komponent, ki pri segrevanju do taljenja sproščajo pline. Idealne komponente

visoko produktivnih in legiranih aglomeriranih praškov so sintetični repromateriali: volastonit, monticelit, melilit in enstatit ter Na-volastonit, Na-monticelit, Na-melilit in Na-enstatit. Z naknadnim navlaževanjem (ocenjevanjem prisotnosti komponent, ki vežejo vodo) smo ugotovili, da so tudi fino zmleti praktično povsem nehidroskopski.

Zaključek

Sintetični repromateriali odpirajo nove zelo zanimive možnosti razvoja varilne tehnologije z razširjanjem asortimana dodatnih materialov za varjenje—razvojem visoko produktivnih in legiranih aglomeriranih praškov za varjenje

in navarjanje ter izpopolnjevanjem bazično oplášenih elektrod.

Posodobitve procesa kontinuiranega ulivanja na podlagi eksperimentalno potrjenega matematičnega modeliranja

B. Šarler, A. Košir, Odsek za reaktorsko tehniko, Inštitut J. Štefan, Univerza v Ljubljani, Ljubljana in

A. Križman, D. Križman, Laboratorij za raziskavo materialov, Oddelek strojništvo, Tehniška fakulteta, Univerza v Mariboru, Maribor

Kot mnogi drugi tehnološki procesi je bilo tudi kontinuirano ulivanje razvito zgolj na podlagi izkušenj. Prvi preprosti matematični model tega, v splošnem izjemno zapletenega in še danes ne v celoti raziskanega tehnološkega postopka, se je pojavil že leta 1943. Zaradi vse večjih zahtev po novih, kvalitetno boljših materialih, zmanjšanju porabe energije na enoto proizvoda ter vedno strožjih varnostnih in ekoloških standardov je postalo matematično modeliranje tega procesa in z njim povezana optimizacija eden izmed najvažnejših konkurenčnih dejavnikov.

V prispevku podajamo dva fizikalna modela in diskretno aproksimativno metodo za njuno numerično rešitev. Prvi, ki upošteva samo advekcijo in prevod toplote, je namenjen podpori regulacije hitrosti ulivanja in nastavitvi primarnega ter sekundarnega hlajenja na podlagi izračunanega temperaturnega polja ingota.

Drugi model temelji na fizikalnih predpostavkah multikomponentne inertne dvofazne zmesi, kjer je upoštevan transport mase, energije in gibalne količine. Z njim je mogoče modelirati temperaturno, hitrostno in koncentracijsko polje v ingotu. Namenjen je predvsem podrobnim študijem vpliva načina kontinuiranega ulivanja na makrosegregacijo ingota.

Zasnova diskretnega aproksimativnega reševanja obeh modelov temelji na robno-območni integralni metodi, ki je posebej podrejena upoštevanju latentne toplote tako čistih snovi kot zlitin.

Preverjanje razvitih matematičnih modelov bo izvedeno na podlagi meritev, ki jih bo omogočala dodatna oprema naprave za kontinuirano ulivanje manjših presekov na TF Maribor. V prispevku predstavljamo dva sklopa dodatne instrumentacije te naprave.

V prvem, ki je v izvajanju, bo naprava opremljena z natančnimi elektromagnetnimi merilci pretoka in temperatur hladilne vode. Merjena bo tudi temperatura na notranji steni posode in, z infrardečimi senzorji, temperatura ingota na izhodu iz obeh hladilnikov. To bo najprej omogočilo meritve, kasneje pa, z izdelavo posebej prirejenega dodatnega instrumenta, še sprotni prikaz odvedene toplote iz primarnega in sekundarnega hladilnika.

V drugem sklopu posodobitev bomo merili dejansko hitrost ingota, nivo taline v loncu, temperaturo taline na površini lonca in na notranjem obodu primarnega hladilnika. Na podlagi merjenih in beleženih podatkov bomo med procesom spremljali tudi celotno 363 energijsko bilanco naprave.

Razviti matematični modeli in dopolnitve eksperimentalne livne naprave bodo omogočili podrobno študijo natančnosti regulacije in modeliranja postopka kontinuiranega ulivanja, pri katerem so kot pri večini procesov s taljenjem ali strjevanjem močno povezani mehanika trdnin, transportni pojavi in kinetika faznega prehoda tekoče-trdno.

Delo predstavlja prve rezultate skupnih naporov "Odseka za reaktorsko tehniko Inštituta Jožef Štefan", kjer se razvijajo predstavljeni matematični modeli in "Laboratorija za raziskavo materialov, Tehniške fakultete univerze v Mariboru", kjer se za njihovo preverjanje dopolnjuje eksperimentalna livna naprava.

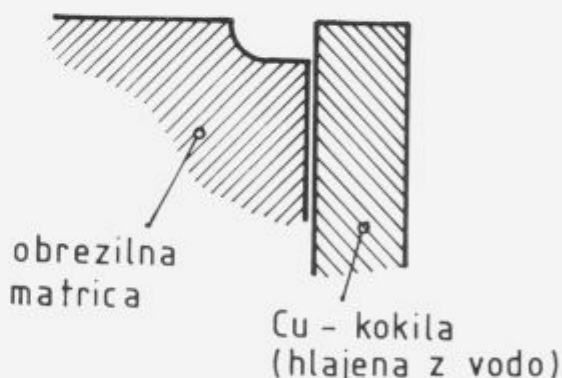
Študija sodi v okvir raziskovalnega projekta "Prenos toplote in snovi pri kontinuiranem ulivanju", ki so ga kot predkonkurenčno raziskavo podprli Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, Mariborska livarna, UNIAL in Železarna Jesenice.

Izdelava orodij z navarjanjem v kokilo Tool Production by Surfacing in the Mould

R. Kejžar, M. Hrženjak, ZRMK Ljubljana

Za obnavljanje poškodovanih in izrabljenih orodij ter navarjanje delovnih robov se največ uporabljajo postopki z malim vnosom energije oz. majhnim taljenjem osnovnega materiala. Ti postopki so: plamensko, ročno obločno in TIG-navarjanje. Pri produktivnejših postopkih nastopijo poleg razredčenja navara zaradi intenzivnega taljenja osnovnega materiala še težave zaradi velike taline navara, ki so še posebno izrazite pri navarjanju robov. Problem smo rešili tako, da smo iztekanje taline omejevali s kokilo, ki smo jo med navarjanjem hladili z vodo.

Pri navarjanju delovnih robov dobimo zelo kvalitetne in lepo oblikovane navare, če uporabimo za oblikovanje navara Cu-kokilo, ki je hlajena z vodo, in navarjamo po TIG-postopku (slika 1). Oblikovanje navara z Al-kokilo ni primerno, ker oblok pri navarjanju zelo rad preskoči z varjenca na kokilo in jo poškoduje.



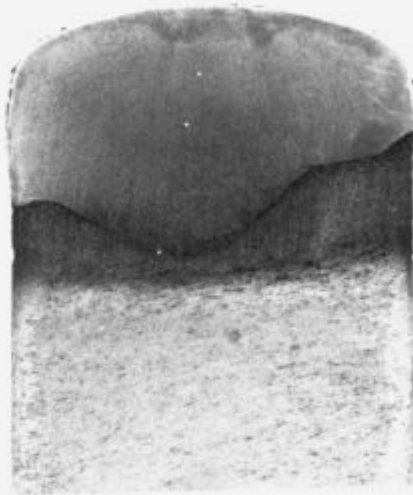
Slika 1. Priprava delovnega roba obrezilne matrice s pomočjo Cu-kokile, ki oblikuje navar.

Figure 1. Preparation of a working edge of a trimming die by a Cu-mould which makes the surfacing.

Za navarjanje robov s pomočjo kokile je posebno primeren TIG-postopek. Pri ročno obločnem navarjanju z oplášenimi elektrodami moti varilna žilindra. Zelo zanimive rezultate pa smo dobili tudi pri enoslojnim avtomatskem platiranju delovnih robov (širine 2 cm) z navarjanjem pod legiranimi aglomeriranimi praški v Cu-kokilo (slika 2). Pri navarjanju imajo zelo pomembno vlogo varilni parametri (I , U), ki določajo produktivnost navarjanja. Kemična sestava navara pa je močno odvisna od hitrosti varjenja, dolžine prostega konca in sestave žice ter temperature predgrevanja (glej tabelo 1).

Tabela 1. Kemična sestava enoslojnih navarov z varilnima žicama "EPP2" in "INOX 19/12/3" pod praškom "U-Mo 1" na orodno jeklo Č. 5742 (Utop ex. 2) z uporabo Cu-kokile.

Varilna žica	v_{varj} (m/h)	$l_{p.z}$ (cm)	T_P (%)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)	Ni (%)
EPP2	34	4	20	0.73	0.45	0.64	4.21	1.47	0.56	1.15
EPP2	34	6	20	0.81	0.38	0.54	5.07	1.48	0.72	1.14
EPP2	24	4	20	0.78	0.42	0.58	5.18	1.57	0.64	1.14
EPP2	24	6	20	0.86	0.54	0.54	6.50	1.87	0.82	0.92
INOX 19/12/3	34	5	20	0.85	0.51	0.75	10.8	2.25	0.67	4.76
INOX 19/12/3	34	6	20	0.85	0.45	0.76	11.0	2.28	0.64	4.79
INOX 19/12/3	24	5	20	0.76	0.50	0.72	11.3	2.33	0.70	5.10
INOX 19/12/3	24	6	20	1.02	0.68	0.63	16.9	2.74	1.13	6.84
INOX 19/12/3	34	6	450	0.76	0.44	0.80	8.8	1.76	0.45	3.94



Slika 2. Izgled enoslojnega navara pod legiranim aglomeriranim praškom—pov. 2 \times .

Figure 2. Appearance of a one-layer surfacing with alloyed agglomerated powder—magn. 2 \times .

Zaključek

Navarjanje robov z uporabo Cu-kokile je perspektivno za orodjarstvo. Za nanašanje tanjših prevlek in krajših navarov je primeren TIG-postopek. Za debelejšje nanose in daljše navare pa je najugodnejše enoslojno navarjanje pod legiranimi aglomeriranimi praški.

Spremembe mletih ferozlitin pri proizvodnji dodatnih materialov

Changes of Ground Ferro-Alloys in the Production of Filler Materials

R. Kejžar, B. Kejžar, ZRMK Ljubljana

Preiskave fino mletih ferozlitin, ki smo jih izvajali v letih 1987 do 1989 so pokazale, da so najfinejše frakcije zaradi relativno zelo velike površine močno reaktivne. Najboljši in najekonomičnejši postopek pasiviranja je odstranitev najfinejših frakcij (pod 0.09 mm), ki povzročajo težave pri proizvodnji dodatnih materialov zaradi intenzivnega sproščanja plinov v kontaktu z vodnim steklom.

Zaradi velike reaktivnosti najfinejših frakcij fino zmletih ferozlitin pride tudi do oksidacije površine zrn med mletjem. Delež oksidacije kovine, ki smo ga ugotavljali s sproščanjem H_2 pri raztapljanju kovin v razredčeni H_2SO_4 , je pri $FeMn_{suraff}$ zmletem pod 0.09 mm preko 7%. Fine frakcije so torej tudi zaradi večje vsebnosti oksidov neprimerne za proizvodnjo dodatnih materialov.

Za izdelavo dodatnih materialov za varjenje in navaarjanje so primerne ferozlitine, ki jim po mletju odstranimo najfinejšo frakcijo (pod 0.09 mm). Poiskusi obdelave $FeMn_{suraff}$ so pokazali, da je fina frakcija že po mletju najbolj oksidirana (okoli 7% FeMn). Bistveno bolj burno reagira z vodnim steklom, kar povzroča nabrekanje elektrodnega plašča (povečan izmet zaradi pokljivosti). Fina frakcija se delno oksidira tudi pri obdelavi z vodnim steklom (okoli 4%). Pri bolj grobih frakcijah je oksidacija pri obdelavi z vodnim steklom zanemarljiva (pod 1%). Posebno izrazita pa je oksidacija finih frakcij FeMn pri sušenju. Če jih sušimo na 300°C (za regeneracijo pred varjenjem), je oksidacija še zanemarljiva (pod 2%). Pri sušenju na 450°C (2 uri sušenja) je pri fini frakciji (pod 0.09 mm) oksidiralo že okoli 30% $FeMn_{suraff}$, pri bolj grobih frakcijah pa je po enakem času oksidiralo le nekoliko manj kot 10% $FeMn_{suraff}$ (glej sliko ter tabeli 1, 2).

Zaključek

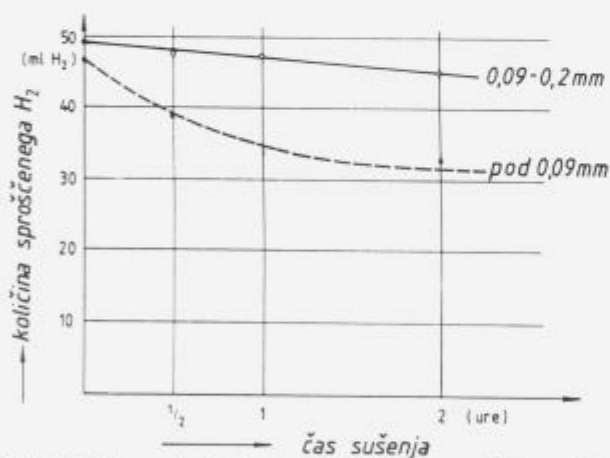
Fine frakcije (pod 0.09 mm) so za proizvodnjo dodatnih materialov neprimerne ter jih moramo po mletju ferozlitin odsejati.

Tabela 1. Vpliv sušenja pri regeneraciji bazičnih elektrod in aglomeriranih praškov (nesušen vzorec in vzorec sušen 2 uri na 300°C).

Sproščanje H ₂ (v ml) po:	FeMn _{suraf} (neobdelan)		FeMn _{suraf} sušen pri 300°C	
	pod 0.09 mm	0.09–0.2 mm	pod 0.009 mm	0.09–0.2 mm
1 ^h	46.0	49.0	44.8	47.8
3 ^h	46.3	49.3	46.6	49.0
5 ^h	46.3	49.3	47.0	49.0

Tabela 2. Vpliv sušenja pri izdelavi bazičnih elektrod in aglomeriranih praškov (vzorci sušeni 1/2 ure, 1 uro in 2 uri na 450°C).

Sproščanje H ₂ (v ml) po:	FeMn _{suraf} (sušen 1/2 ure)		FeMn _{suraf} (sušen 1 uro)		FeMn _{suraf} (sušen 2 uri)	
	pod 0.09 mm	0.09–0.2 mm	pod 0.09 mm	0.09–0.2 mm	pod 0.09 mm	0.09–0.2 mm
1 ^h	38.0	47.2	32.2	45.7	32.0	44.4
3 ^h	38.6	47.5	32.4	45.8	32.5	44.8
5 ^h	38.8	47.6	33.6	47.4	32.5	44.8



Slika 1. Prikaz poteka oksidacije FeMn_{suraf} v odvisnosti od časa sušenja pri 450°C in granulacije.

Figure 1. Presentation of the process of oxidation of FeMn_{suraf} depending on drying time at 450°C and on grain size.

Seznam avtorjev

- Apat J. 143
Ažman S. 15
- Babahmetović H. 250
Banič-Kranjčević I. 219
Beseničar S. 104
Božič A. 114
Breskvar B. 209, 219
Butorac J. 94
- Debelak M. 131, 134
Doberšek M. 183
Dobi Đ. 63
Dolenc J. 215
Dover F. 89
Dretnik D. 226
Drofenik B. 151
- Fajmut-Štrucelj S. 230
Ferketić V. 94
Ferlež R. 242
- Glogovac B. 85
Godec B. 74
Gontarev V. 134, 226
- Habijan K. 215
Hajže D. 147
Hertl B. 219
Hrženjak M. 254, 255, 257
Holc J. 104
- Igerc N. 74
Iharoš A. 94
Iharoš B. 97
Ivančan A. 94
- Jager R. 234
Jagodić 215
Jenko M. 147, 151, 201, 209
Jud R. 244
- Kaker H. 240
Kanalec S. 140
Kejžar B. 255, 259
Kejžar R. 79, 254, 255, 257, 258
Kejžar U. 254
Kert A. 143
Kert J. 254
Klofutar J. 215
Kolenc M. 234
Kolenko T. 85, 131
Koroušić B. 125, 194
Kosec B. 74
Kosec L. 74, 254
Kosovinc I. 183
Kostajnshek J. 178
Košir A. 257
Krajcar J. 94
Kristan T. 181
Križman A. 257
Križman D. 257
Krivec S. 53
Kunstelj J. 254
Kurbos M. 131
- Lamut J. 23, 37, 131, 134, 140, 143, 254, 255
Legat F. 49, 53
Lengar Z. 104
Lesjak D. 134
Leš P. 89
Lovrečić Saražin M. 123
- Mavhar M. 156
Mole N. 197
Mujezinović F. 250
- Novak D. 85
- Obal M. 230, 234
Omejc B. 85
Osojnik A. 118, 215, 219, 234
- Paulin A. 226
Pavlin F. 38
Pavlin T. 169
Pečnik M. 165
Pihura D. 254
Ploštajner H. 34
Podgornik M. 254
Poklukar A. 38
Praček B. 201
Prešern V. 34, 125
Purkat A. 134
- Renko M. 118
Rihar G. 110
Rodić A. 49, 215
Rodić J. 215
Rozman S. 230, 234
- Savanović J. 255
Serdarević M. 250
Sikošek D. 215
Smajić N. 205, 223
Smolej A. 168
Strohmaier M. 215
- Šarler B. 257
Šegel J. 188
Štok B. 197
Šuštaršič B. 100, 104, 209
- Tašner S. 104
Tehovnik F. 125
Todorović G. 34, 230
Tolar M. 19, 140
Tonkovič-Prijanović M. 244
Torkar M. 100, 209
Triplat J. 30
- Urnaut B. 74
Uršič V. 244
- Vehovar L. 156, 165, 169
Vižintin J. 41
Vodopivec F. 147, 151, 201, 209
Vojvodič-Gvardjančič J. 58
Vuković D. 94
- Žagar D. 85
Žvokelj J. 53

SCT

sct Ljubljana

- projektiranje • gradbeni inženiring • investicijski inženiring • gradnja javnih in stanovanjskih objektov • gradnja cest in letališč • agro in hidromelioracijska dela • proizvodnja in montaža prefabriciranih gradbenih elementov • proizvodnja cementnih izdelkov • usluge z gradbeno mehanizacijo • proizvodnja drobilnikov, dozirnih naprav, separacij ter odpraševalnih naprav • proizvodnja apna • izvajanje investicijskih del v tujini •

SCT Ljubljana, Titova 38, tel. 061/129-244
fax. 061/319-389
tlx 31 493 yu sct



MERKUR

trgovina in storitve, d.d.
Kranj, Koroška c. 1

PRODAJNI PROGRAM MERKURJA:

- proizvodi črne in barvne metalurgije,
- varilna tehnika in dodajni materiali,
- strojno in ročno orodje,
- stroji in oprema,
- okovje in vijaki,
- bela tehnika, akustika,
mali gospodinjski aparati,
- proizvodi za široko potrošnjo,
- gradbeni materiali,
- vodovodne in plinske instalacije,
- ogrevalna tehnika,
- elektromaterial in telefonija,
- elektronaprave in kabli,
- barve, laki,
- inženiring.



unial



impol
industrija
metalnih
polizdelkov p.o.
slovenska bistrica

62310 Slovenska Bistrica
Partizanska 38, Jugoslavija
Telex: 033 113
Telefax: (062) 811-219
Telefon: (062) 811-421, 811-521
Železniška postaja: Slovenska Bistrica

**IZ ALUMINIJA IN ALUMINIJSKIH ZLITIN IZDELUJEMO NASLEDNJE
POLIZDELKE:**

pločevine, trakove, folije, rondelice, palice, cevi, profile, žico,
varilne materiale

**PROJEKTIRAMO, IZDELUJEMO IN MONTIRAMO CELO PALETO
ALUMINIJSKIH KONČNIH IZDELKOV:**

vrata, okna, fasadne elemente, samonosilne fasadne in aluminijske
nosilne konstrukcije, mrežne ograje, cestne varnostne ograje,
protipožarne žaluzije in lopute, prometne znake in napisne table,
aluminijske roloje, bazene, platenike in rastlinjake, prekladalne
mostičke, sidra za vlečnice, palete za sode;

Tehnične karakteristike in nabavni pogoji so podani v naših prospektih.



ŽELEZARNA JESENICE

64270 JESENICE, Cesta železarjev 8 • telefon: (064) 83-561, 84-261, 81-341
telex: (064) 83-395 • telex: 37219, 37212 zeljan • telegram: Železarna Jesenice

Slovenija

IZDELUJE

**MIKROLEGIRANA
JEKLA**

**NERJAVNA
JEKLA**

**ELEKTRO PLOČEVINE
IN TRAKOVI**

- * debelo, srednjo in tanko pločevino
- * hladno valjane trakove in pločevino
- * dinamo trakove in pločevino
- * nerjavne trakove in pločevino
- * vlečeno, brušeno in luščeno jeklo
- * valjano in vlečeno žico
- * patentirano žico
- * pleteno patentirano žico za prednapeti beton
- * hladno oblikovane profile
- * kovinske podboje za vrata
- * dodajni material za varjenje
- * žičnike
- * tehnične pline

NUDIMO TUDI **STORITVE**

- * prevaljanja, vlečenja, iztiskanja
in toplotne obdelave
pločevin in žice
- * tehnične dejavnosti: elektro, strojne,
konstrukcijske, obrtne in tehnične



ŽELEZARNA JESENICE

ACRONI

METALURGIJA



IZDELUJE

- MIKROLEGIRANA JEKLA
- NERJAVNA JEKLA
- ELEKTRO PLOČEVINE IN TRAKOVE

**MIKROLEGIRANA
JEKLA**

**NERJAVNA
JEKLA**

**ELEKTRO PLOČEVINE
IN TRAKOVI**

- vroče valjane trakove in pločevine
- hladno valjane trakove in pločevine
- dinamo trakove in pločevine
- nerjavne trakove in pločevine
- hladno oblikovane profile
- kovinske podboje za vrata

NUDIMO TUDI STORITVE

- prevaljanja, iztiskanja, krojenja in toplotne obdelave pločevin

