

ŽELEZARSKI ZBORNIK

VSEBINA

	Stran
Janez Zvokelj, Metalurški inštitut Ljubljana 9% NIKLJEVO JEKLO ZA NIZKE TEMPERATURE	81
Megušar, Sinkovic, Metalurški inštitut Ljubljana SELEKTIVNO ELEKTROLITSKO JEDKANJE KARBIDOV Me ₃ C in MeC V BRZOREZNEM JEKLU 65-2	91
Aleksander Kveder, Metalurški inštitut Ljubljana VISOKOTEMPERATURNA CEMENTACIJA	95
Gostič Vera, Zelezarna Štore DOLOČANJE Al V JEKLU PRI VSEBNOSTI OD 0,005—0,080 %	99
Stane Lenasi, Zelezarna Ravne PENETRACIJA NA JEKLENIH ULITKIH	105
Zunec Jože, Zelezarna Ravne IZDELAVA REKRISTALIZACIJSKIH DIAGRAMOV	113
Gabrovšek Marin; Jezeršek Aleksander, Zelezarna Jesenice VPLIV ANTIMONA IN OGLJIK NA FIZIKALNE LASTNOSTI JEKLA PRI STATIČNIH IN DINAMIČNIH PREIZKUSIH	117
Lečnik, Perman, Zelezarna Ravne DOLOČEVANJE VODE, KATRANA IN PRAHU V GENERATORSKEM PLINU	131
Rodič Jože, Zelezarna Ravne METODE MATEMATIČNE STATISTIKE	137
Hodnik J. F., Metalurški inštitut Ljubljana ČISCENJE ŽIVEGA SREBRA PO ELEKTROLIZI	153

1967 · LETO I **2**

VSEBINA

	Stran
Janez Žvokelj, dipl. inž., Metalurški inštitut Ljubljana	
9 % nikljevo jeklo za nizke temperature	81
DK 669.15 — 194 : 669.24	
Megušar dipl. inž., Sinkovic dipl. inž. Metalurški inštitut Ljubljana	
Selektivno elektrolitsko jedkanje karbidov Me_nC in MeC v brzoreznem jeklu 6-5-2	91
DK 620.183.232	
Aleksander Kveder, dipl. inž., Metalurški inštitut Ljubljana	
Visokotemperaturna cementacija	95
DK 621.785.52	
Gostič Vera, dipl. inž., Železarna Štore	
Določanje Al v jeklu pri vsebnosti od 0,005 do 0,080 %	99
DK 543,7	
Stane Lenasi, dipl. inž., Železarna Ravne	
Penetracija na jeklenih ulitkih	105
DK 621.747	
Žunec Jože, dipl. inž., Železarna Ravne	
Izdelava rekristalizacijskih diagramov	113
DK 621.785.3.003.63	
Dr. inž. Gabrovšek Marin, Jezeršek Aleksander, dipl. inž., Železarna Jesenice	
Vpliv antimona in ogljika na fizikalne lastnosti jekla pri statičnih in dinamičnih preizkusih	117
DK 669.15 — 194 : 669.75	
Lečnik, Perman, Železarna Ravne	
Določevanje vode, katrana in prahu v generatorskem plinu	131
DK 544.4	
Rodič Jože, dipl. inž., Železarna Ravne	
Metode matematične statistike	137
DK 519.2	
Hodnik J. F., Metalurški inštitut Ljubljana	
Čiščenje živega srebra po elektrolizi	155
DK 621.35	

I N H A L T

	Seite
Zvokelj Janez, dipl. inž., Metalurški inštitut Ljubljana	
9 %-iger Nickelstahl für niedere Temperaturen — I. Teil	81
DK 669.15 — 194 : 669.24	
Megušar dipl. inž., Sinkovic dipl. inž., Metalurški inštitut Ljubljana	
Selektives elektrolytisches Ätzen der Karbide Me_nC und MeC in Schnelldrehstahl 6-5-2	91
DK 620.183.232	
Kveder Aleksander, dipl. inž., Metalurški inštitut Ljubljana	
Blocktemperaturzementieren — II. Teil	95
DK 621.785.52	
Gostič Vera, dipl. inž., Železarna Store	
Bestimmung von Al bei Gehalten von 0.008—0.080	99
DK 543.7	
Lenasi Stane, dipl. inž., Železarna Ravne	
Penetration auf Stahlabgiessen	105
DK 621.747	
Žunec Jože, dipl. inž., Železarna Ravne	
Aufbereitung von Rekristallisationsdiagrammen	113
DK 621.785.3.003.63	
Dr. Gabrovšek, Jezeršek Aleksander, dipl. inž., Ze- lezarna Jesenice	
Einfluss von SO und C auf die physikalischen Ei- genschaften des Stahles bei statischen und dyna- mischen Versuchen	117
DK 669.15 — 194 : 669.75	
Lečnik dipl. inž., Perman dipl. inž., Železarna Ravne	
Bestimmung von Wasser Teer und Staub im Ge- neratorgas	131
DK 544.4	
Rodič Jože, dipl. inž., Železarna Ravne	
Praktische Erfahrungen des Stahlwerkers Ravne bei Verwendung von Methoden Mathematischer Statistik in der Qualitätskontrolle und bei der Forschungsarbeit	137
DK 519.2	
Hodnik I. F., dipl. inž., Metalurški inštitut Ljubljana	
Reinigung von Quecksilber nach Elektrolyse	155
DK 621.35	

CONTENTS

	Page
Zvokelj Janez, dipl. inž., Metalurški inštitut Ljubljana	
9 % Ni Steel For Low Temperatures — Part I.	81
DK 669.15 — 194 : 669.24	
Megušar dipl. inž., Sinkovic dipl. inž., Metalurški inštitut Ljubljana	
Selective Electrolytic Etching Of Carbides Me_nC and MeC In High Speed Tool Steel 6-5-2	91
DK 620.183.232	
Kveder Aleksander, dipl. inž., Metalurški inštitut Ljubljana	
High Temperature Cementation — Part II.	95
DK 621.785.52	
Gostič Vera, dipl. inž., Železarna Štore	
Al Determination in the Content Range From 0.005 to 0.080 %	99
DK 543.7	
Lenasi Stane, dipl. inž., Železarna Ravne	
Penetration On Steel Castings	105
DK 621.747	
Žunec Jože, dipl. inž., Železarna Ravne	
Drawing Of Recrystallization Diagrams	113
DK 621.785.3.003.63	
Dr. Gabrovšek, Jezeršek Aleksander, dipl. inž., Že- lezarna Jesenice	
Influence Of Sb and C on Physical Properties Of Steel At Static And Dynamic Tests	117
DK 669.15 — 194 : 669.75	
Lečnik dipl. inž., Perman dipl. inž., Železarna Ravne	
Water, Tar and Powder Determination in Produ- cer Gas	131
DK 544.4	
Rodič Jože, dipl. inž., Železarna Ravne	
Practical Experiences With Use Of Statistical Methods In Quality Control And Research Work At Ravne Steel Mill.	137
DK 519.2	
Hodnik J. F., dipl. inž., Metalurški inštitut Ljubljana	
Electrolytic Cleaning Of Mercury	155
DK 621.35	

9 % nikljevo jeklo za nizke temperature

Rezervoarji in cisterne, namenjeni shranjevanju in prevozu utekočinjenega zemeljskega plina, so večinoma izdelani iz nizkoogljivega 9 odstotnega nikljevega jekla. Prikazan je razvoj tega jekla in strukturne posebnosti, ki nastajajo med termično obdelavo, s katero šele pridobimo jeklu njegove prednostne mehanske lastnosti, zlasti odlično žilavost tja do temperature tekočega dušika. Jeklo je tudi dobro varivo, kar omogoča gradnjo velikih objektov. Pokažejo pa se tudi ekonomske prednosti uporabe 9 % nikljevega jekla za konstrukcije, ki so izpostavljene zelo nizkim temperaturam.

1. Del.: RAZVOJ IN TERMIČNA OBDELAVA 9 % Ni JEKLA

Uvod

Ko so pred približno dvanajstimi leti odkrili v Sahari velike rezerve zemeljskega plina, so se francoski strokovnjaki takoj lotili projekta za transport tega naravnega bogastva v Francijo. V Franciji sami imajo sicer na jugozahodnem delu ob Biskajskem zalivu lasten izvir zemeljskega plina in precej razširjeno omrežje plinovodov, vendar predvidene rezerve ne dovoljujejo večje ekspanzije v potrošnji. S saharskim plinom pa bi bilo možno kriti celo evropske potrebe.

Za transport plina iz Alžira v Evropo sta bili izdelani najprej dve varianti direktnih prekmorskih plinovodov. Po prvi bi ga bilo treba položiti po dnu Sredozemskega morja iz Alžira do francoske južne obale, po drugi pa podvodni del le preko Gibraltarske ožine, vendar bi zato suhozemski plinovod potekal dodatno prek Maroka in Španije. Izdelava podvodnih plinovodov odpira večje tehnične probleme, po drugi varianti pa so nastale tudi politične težave, zato ni bilo pričakovati kmalu uresničitve. Variantama se je pridružil zaradi tega še tretji projekt, sprva zamišljen bolj kot začasna rešitev, ki bi omogočila izkoriščanje saharskega plina pred realizacijo direktnega plinovoda. Zemeljski plin naj bi v alžirskem pristanišču utekočinili in ga prepeljavali v takem stanju s posebnimi ladjami — cisternami v evropska pristanišča. Odtod naprej pa bi plin spet normalno oddajali potrošnikom po plinovodih. Za takšno rešitev so se začele zanimati poleg Francije tudi druge države, zlasti Anglija, in v ti dve deželi že nekaj let prihaja saharski plin utekočinjen v alžirskem pristanišču Arzew.

Tudi naše gospodarstvo se zanima za rabo saharskega zemeljskega plina. Nekatera naša prista-

nišča se živahno potegujejo, da bi postala izkravalne luke za transportni utekočinjeni plin, ki bi ga nato pošiljala v notranjost dežele in druge srednjeevropske države v našem zaledju.

Po kopnem je najenostavneje in najekonomičneje transportirati pline na velike daljave po plinovodih, zato v zadnjem času omenjajo pri nas in v sosednjih deželah kot resno konkurenco alžirskemu plinu iz Ukrajine. Zahodnoevropskim državam pa postaja dostopnejši novo odkriti plin nahajališč v Holandiji.

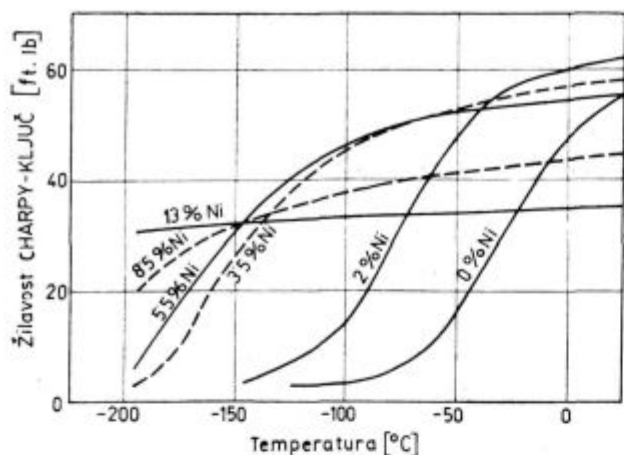
Čeprav je zaenkrat možno prevažati alžirski plin v Evropo le v tekočem stanju, je na evropski celini še vedno konkurenčen. Medtem se je namreč strokovnjakom posrečilo dokazati, da niso pretirano velike investicije za objekte, kot so suhozemski rezervoarji in cisterne na ladjah tankerjih.

Shranjevanje in transport utekočinjenega zemeljskega plina sta bistveno drugačna kot pri drugih gorilnih plinih. Ti imajo kritično točko večinoma nad navadno temperaturo, zato jih lahko obdržimo v tekočem stanju pri tej temperaturi pod visokim pritiskom v primernih tlačnih posodah.

Za zemeljski plin s kritično temperaturo neka-ko pri -80°C pa pride v poštev le shranjevanje v utekočinjenem stanju pod atmosferskim pritiskom, pri tem so pa posode ohlajene kar na -160°C . Pri tej temperaturi le še malo kovinskih materialov žilavih. Vendar imajo austenitna jekla, baker in aluminjske zlitine, ki se največkrat uporabljajo v ta namen, sorazmerno nizke vrednosti meje plastičnosti in trdnosti ali elastičnega modula, kar omejuje njihovo uporabo. Posrečilo se je najti ustrežnejši konstrukcijski material, ki ga je mogoče uporabiti za gradnjo tako velikih objektov za transport in shranjevanje utekočinjenega zemeljskega plina, kakršni so potrebni za nemoteno oskrbo gospodarsko razvitih evropskih dežel s plinom. To je devet odstotno nikljevo jeklo (9 % Ni jeklo).

Razvoj nikljevih jekel za nizke temperature

Z razvojem nikljevih jekel za nizke temperature so se ukvarjali predvsem v ZDA. Za konstrukcije do temperature -100°C so do konca vojne uspešno uporabljali nizkoogljivo 3,5 % nikljevo jeklo v poboljšanem stanju¹. Po vojni so pa začeli razvijati jekla s še večjim odstotkom niklja, ki ostanejo žilava pri še nižjih temperaturah. Slika 1 nam kaže temperaturne krivulje žilavosti (prekkušanci z zarezo »ključ« po Charpyju) za jekla z različno vsebnostjo niklja. Rastoči dodatek niklja v jeklu očitno močno potiska njegovo pre-



Slika 1

Temperaturna zavisnost žilavosti za jekla z različno vsebnostjo niklja (žilavostni preizkušanci z zarezo »ključ« po Charpy-ju) (2)

hodno temperaturo žilavosti proti čedalje nižjim temperaturam². Jeklo prehaja hkrati zelo postopoma in v vedno širšem temperaturnem intervalu v krhko stanje. Že jeklo z 9% niklja pa ostane pri temperaturi tekočega dušika popolnoma žilavo. Vrednosti so tako ugodne, da s povečanjem vsebnosti niklja na 11 ali 13% praktično ne dosežemo takšnih bistvenih izboljšanj, ki bi opravičevala višjo ceno tako legiranega jekla. Jeklo z 9% niklja in 0,1% C je novi material za konstrukcije, izpostavljene temperaturam tja do temperature tekočega dušika.

Vendar poraba novega jekla ni bila posebno velika. Vzrok je bil tale: l. 1944 je v Clevelandu eksplodiral s krhkim lomom rezervoar, napolnjen z utekočinjenim gorilnim plinom. Za posledicami eksplozije in požara, ki je nastal neposredno za tem, je izgubilo življenje 128 ljudi. Ugotovili so, da rezervoar iz 3,5 nikljevega jekla po varjenju ni bil napetostno žarjen, kar naj bi bil eden izmed vzrokov krhkega porušanja konstrukcije pri nizki temperaturi. Od tedaj zahtevajo ameriški predpisi obvezno napetostno žarjenje vseh varjenih posod za utekočinjene pline. Zaradi tega se je omejila možnost izdelave objektov večjih dimenzij.

Za tako majhne rezervoarje uporaba 9% nikljevega jekla v primerjavi z zlitinami Al₁ ne kaže ne ekonomskih ne tehničnih prednosti.

Ko so francoski strokovnjaki proučili za realizacijo projekta prevoza utekočinjenega saharškega zemeljskega plina možnost uporabe 9% Ni jekla za gradnjo večjih kopenskih rezervoarjev in cistern na ladjah³, so ugotovili, da lahko brez škode opustijo napetostno žarjenje varjenih konstrukcij iz 9% Ni jekla. Sicer pa francoska zakonodaja niti ne predpisuje obveznega napetostnega žarjenja konstrukcij za shranjevanje utekočinjenih plinov. Tako je v letu 1960 v Nantesu zgrajen rezervoar za 500 m³ utekočinjenega saharškega zemeljskega

plina prvi zvarjeni rezervoar iz 9% Ni jekla, na katerem ni bilo izvedeno napetostno žarjenje; enako je s cisternami na prvem tankerju za prevoz plina »Beauvais«. Konstrukciji sta odlično prestali preskušnjo.

Omeniti je treba, da je tudi začetna ohladitev na nizko delovno temperaturo eden od problemov tovrstnih konstrukcij. Zaradi krčenja pri ohlajevanju lahko nastanejo v materialu napetosti, ki utegnejo biti celo večje kot je vrednost meje plastičnosti. V takem primeru nastanejo v konstrukciji trajne deformacije. Ker ima 9% Ni jeklo normalen temperaturni raztezni koeficient in visoko mejo plastičnosti, pa se tega ni bati.

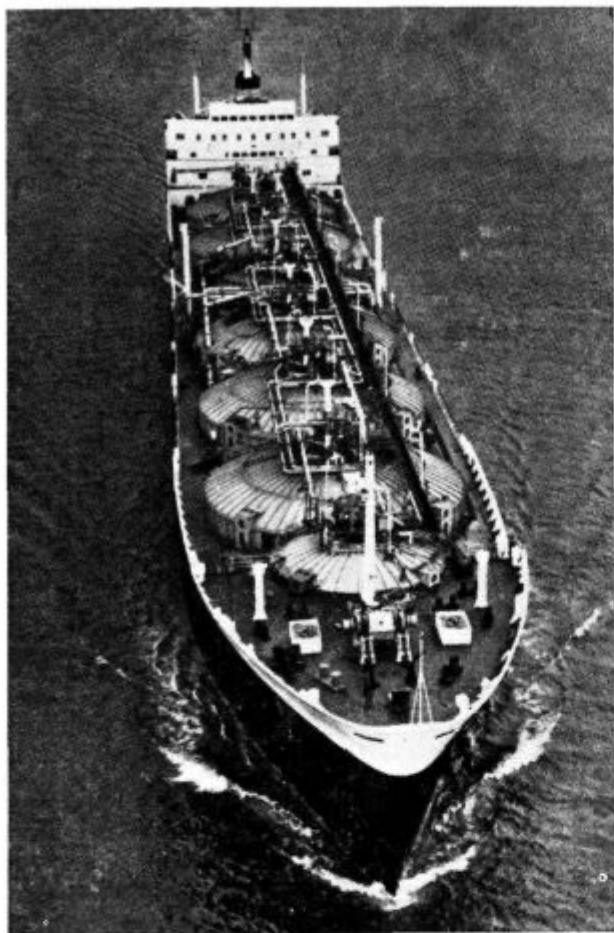
L. 1960 so v ZDA zainteresirana podjetja izvedla vzporedno obširno akcijo, da bi pokazala z utemeljevanjem, da se v primeru uporabe 9% Ni jekla za posode za shranjevanje utekočinjenih plinov res lahko opusti napetostno žarjenje po varjenju⁴. S tem namenom so izdelali več posod iz 9% Ni jekla. Nekatere so po varjenju napetostno žarili, drugih pa ne. Posode so napolnili s tekočim dušikom (−196° C in izpostavili udarcu padajoče mase ali pa so jih tesno zaprli, da se je s postopnim izparevanjem plina večal notranji pritisk do porušitve. Ta serija poskusov imenovana »Operacija CRYOGENICS«, je pokazala, da so tako napetostno žarjene kot nežarjene posode dobro prestale udarce in so se porušile pri praktično enakem notranjem pritisku. Pri analizi zunanega videza preloma pa so odkrili, da je bil prelom pri nežarjenih posodah povsem žilav, medtem ko je bil prelom pri napetostno žarjenih celo že delno kristaliničen. Rezultati »Operacije CRYOGENICS« so omogočili, da so se ameriški predpisi za gradnjo posod za shranjevanje in prevoz utekočinjenih plinov izjemoma spremenili in v primeru uporabe 9% Ni jekla ni več predpisano napetostno žarjenje konstrukcij.

Število večjih konstrukcij iz 9% Ni jekla se je v zadnjih letih zelo povečalo. Naj omenimo, da ima novi francoski tanker za prevoz metana »Jules Verne« 6 cistern po 4000 m³. V alžirskem pristanišču Arzew pa so izdelani kopenski rezervoarji s prostornino 11000 m³. (Slika 2). Številne podatke o teh realizacijah dobimo v strokovni, zlasti varilski literaturi (5—8).

Termična obdelava 9% Ni jekla

Razlage, zakaj lahko obdrži 9% Ni jeklo z nizkim ogljikom odlično žilavost do tako nizkih temperatur, se še ne ujemajo. Postopek termične obdelave, s katerim dobi jeklo svoje prednostne karakteristike, je pa dognan in se dopolnjuje le z malenkostnimi spremembami.

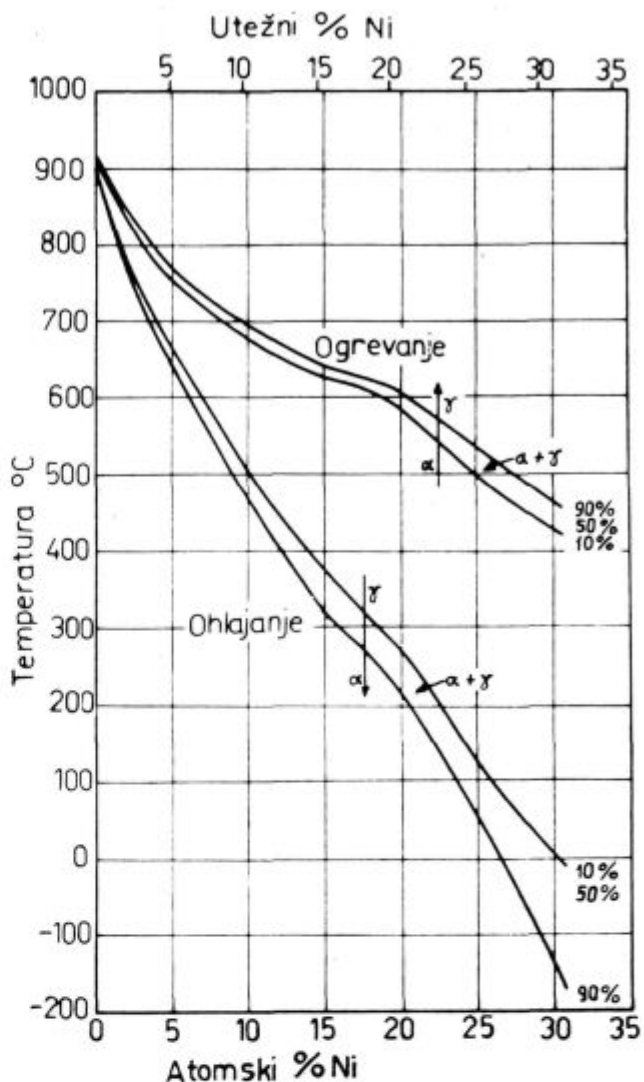
V sistemu Fe-Ni razširja nikelj območje γ tako, da so zlitine z nad 30% niklja že brez premene do navadne temperature.



Slika 2

Francoski tanker za prevoz utekočinjenega zemeljskega plina »Jules Verne«

Premenske točke pri ohlajanju in segrevanju pa so podvržene izredno močni histerizi, kar se pokaže tudi na realnem diagramu sistema Fe-Ni po Hansenu (slika 3). Posebnost preme $\gamma \rightarrow \alpha$ je, da se vrši v popolni odsotnosti difuzijskih procesov in da je pri zlitinah z nad 4 % Ni po mehanizmu podobna martenzitni transformaciji. Zato imenujemo to strukturo nikljev martenzit in jo označujemo kot α_2 ferit. Kolikor soglašajo avtorji o mehanizmu transformacije pri ohlajanju ($\gamma \rightarrow \alpha_2$) toliko si nasprotujejo v razlagi mehanizma preme pri ogrevanju ($\alpha_2 \rightarrow \gamma$). Nekateri menijo, da nastopi v območju $\alpha + \gamma$ razmešanje v fazi z različno vsebnostjo niklja, drugi pa trdijo, da je difuzija prepočasna in je premena brez koncentracijskih razlik. V primeru kontinuirnega ogrevanja prek dvofaznega področja je verjetnejše mnenje slednjih, ki ga ponazarja tudi Hansenov fazni diagram. Pri daljšem zadrževanju v dvofaznem področju pa res lahko nastane razmešanje. To nam potrjujejo nekatere metalografske študije⁹, čeprav v sistemu Fe-Ni resničnega ravnotežja ni mogoče vzpostaviti. (Slika 4 a in b)



Slika 3

Realni fazni diagram sistema Fe-Ni po Hansenu
Razmešanje faz Fe-Ni zlitin po žarjenju v dvofaznem območju (9)

Navzočnost ogljika spremeni sistem Fe-Ni. Imamo tudi trifazno področje ($\alpha + \gamma + C$). Pri hitrem ohlajanju iz austenitnega področja pa do-

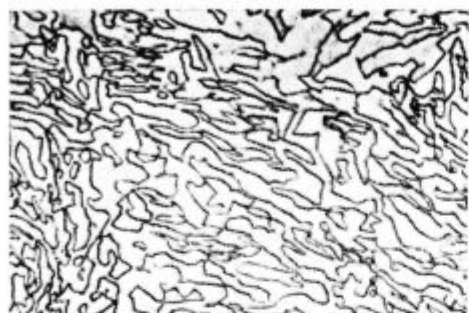


Slika 4

a) Fe-Ni zlitine s 4,9 % Ni, žarjenja 1^b pri 740° C, 500:1

bimo tudi pravi martenzit. Vpliv ogljika nam najlepše ilustrira primerjava dveh TTT diagramov za kontinuirno ohlajanje za 9% Ni jeklo in sicer prvega z 0,025% C in drugega z 0,095% C (slika 5)¹⁰. Premenske točke, ki jih dobimo pri počasnem ohlajanju prvega jekla, lahko vskladimo s faznim

0,095% C pa nastane že pri ohlajanju na zraku skoraj popolna premena v martenzit. Pokaže se, da je 9% nikljevo jeklo z nad 0,04% C v tanjših profilih kaljivo že na zraku.



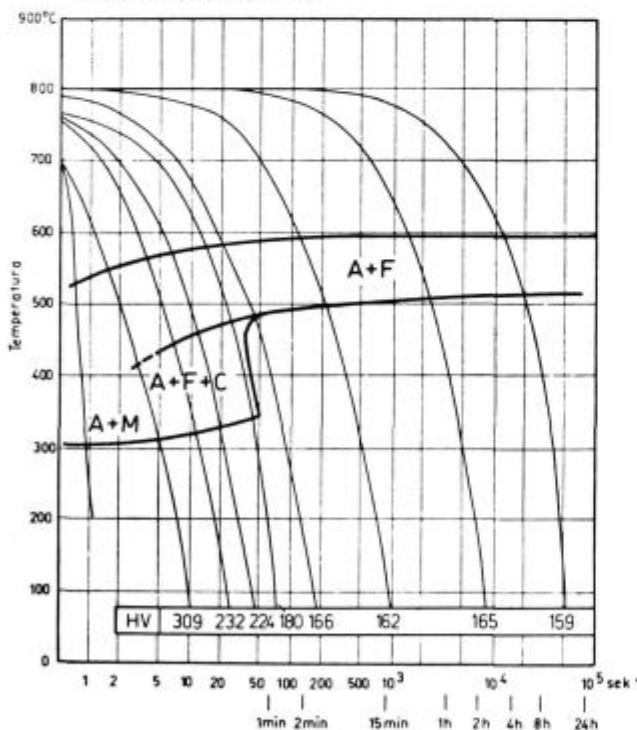
b) Fe + Ni zlitina z 9% Ni, dolgotrajno žarjena pri 650°C, 1500:1

diagramom Fe-Ni na sliki 3. Le pri zelo hitrem ohlajanju dobimo bainit in pravi martenzit, kar se odraža tudi v povečanju trdote. Pri jeklu z

Jeklo Z 03 N9

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %	Al metal %	N ₂ %	%
0,025	0,14				8,03						

Austenizacija: 800°C - 1/2^h



Slika 5

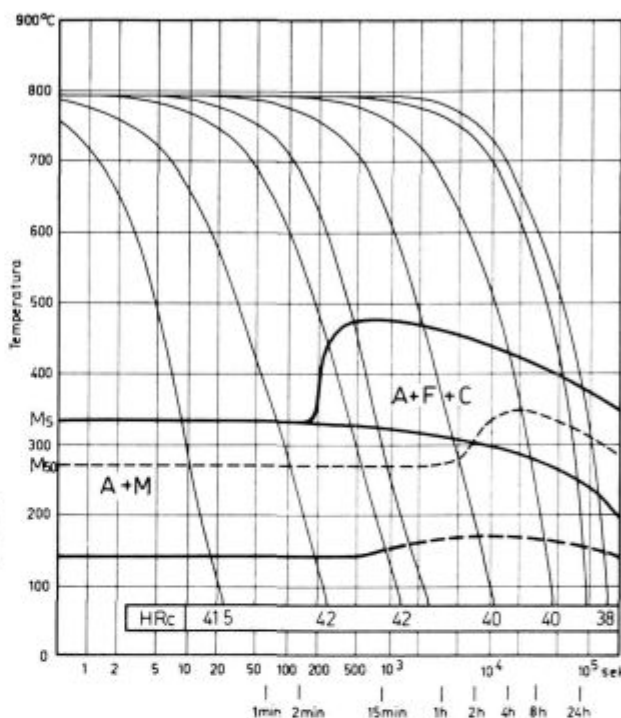
TTT diagram za kontinuirno ohlajanje v 9% nikljevem jeklu

a) z 0,025% C

Jeklo Z 10 N9

C %	Mn %	Si %	S %	P %	Ni %	Cr %	Mo %	Cu %	Al metal %	N ₂ %	%
0,095	0,51				9,0						

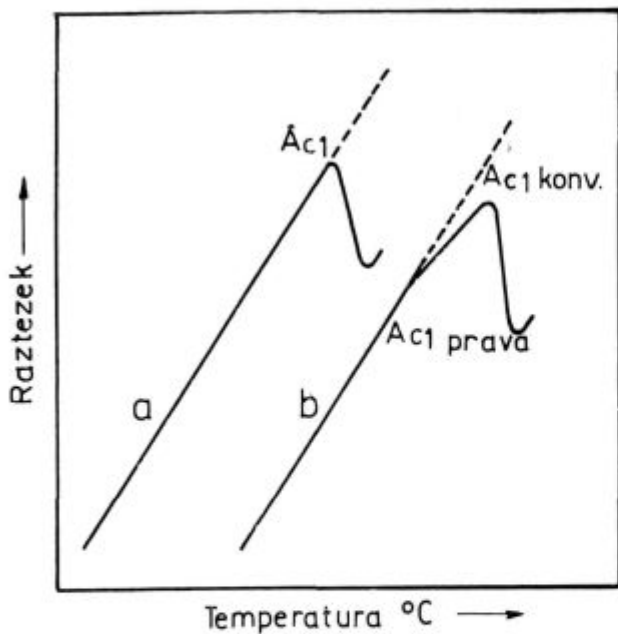
Austenizacija: 790°C - 1/2^h



b) z 0,095% C

Zato dovoljujejo predpisi za termično obdelavo 9% nikljevega jekla poleg kaljenja v vodi in olju tudi normalizacijo, vendar dvakratno. Pri prvi austenitizaciji 1^h na 900^o naj bi se austenit homogeniziral, z drugo normalizacijo 790 1/2 h/zrak pa dobimo drobno zrno, ki je izredno pomembno za mehanske lastnosti, zlasti za žilavost jekla pri nizkih temperaturah. Postopek dvakratne normalizacije je ugoden za termično obdelavo pločevin. Pri debelejših profilih pa ohlajanje na zraku ne da popolne martenzitne strukture in je hitrejšo ohlajanje nenadomestljivo.

Po kaljenju oz. normalizaciji popuščamo jeklo nekaj ur med 540—580^o C. Prav po tem postopku pridobimo 9% nikljevega jeklu izredno ugodne lastnosti pri nizkih temperaturah. Brophy in Miller¹¹ sta prva opazila, da prične pri jeklu z 9% Ni nastajati v strukturi austenit že pod točko Ac₁, ki se ugotovi na konvencionalni način, npr. dilatometrično, (slika 6).



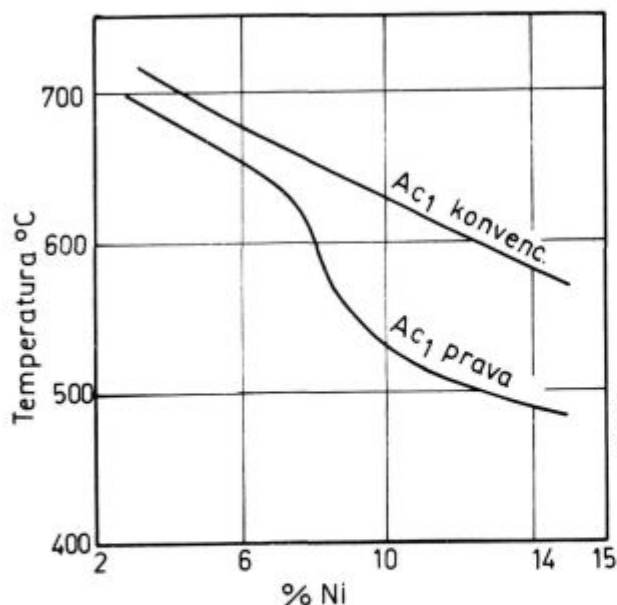
Slika 6

Dilatometrijske krivulje pri ogrevanju

- a) navadnega jekla
- b) 9% nikljevega jekla

Austenit v strukturi se pokaže v obliki prav majhnih otočkov in ga je možno opazovati le z elektronskim mikroskopom.

Temperaturna razlika med konvencionalno določeno točko Ac_1 in temperaturo, pri kateri se tvori prvi austenit — imenovala sta jo »pravo točko Ac_1 « — je za jeklo do 5% minimalno, pač pa naraste pri jeklih z nad 7% Ni (slika 7). Najpomembnejša je njuna ugotovitev, da je prisotnost austenita, ki ga dobimo s popuščanjem v območju

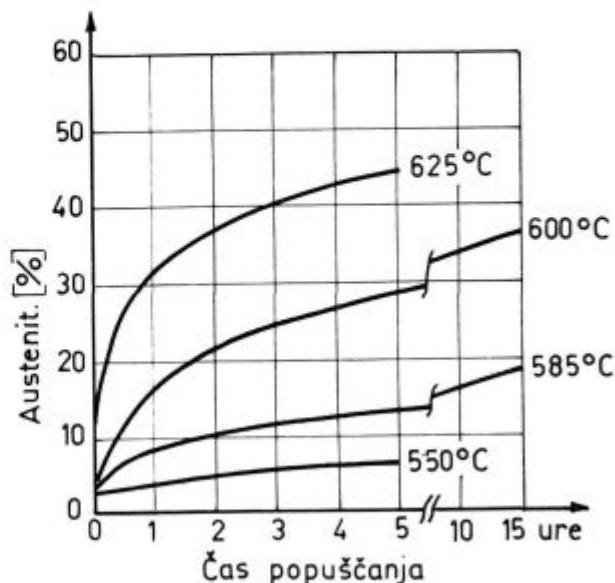


Slika 7

Razlike med konvencionalno in pravo Ac_1 temperaturo v odvisnosti od % niklja v jeklu (11)

med »pravo« in »konvencionalno« točko Ac_1 , bistvenega pomena za ugodne lastnosti in uporabnost 9% Ni jekla pri nizkih temperaturah.

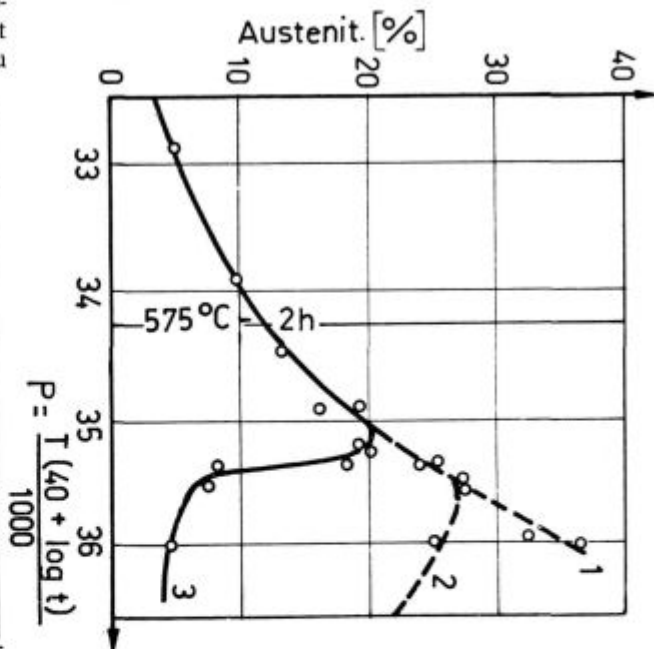
Količina med popuščanjem nastalega austenita je odvisna od temperature popuščenja in hkrati od časa popuščenja (slika 8).



Slika 8

Nastajanje austenita v odvisnosti od časa in temperature popuščenja (3)

Bastien in sodelavci³ označujejo kinetiko nastajanja austenita s parametrom P, ki zajema oba faktorja, temperaturo in čas popuščenja v obliki



Slika 9

Odnos med količino austenita in parametrom P (3)
 krivulja 1 — austenit nastal med popuščanjem
 2 — stabilen po ohlaiditvi na navad. temperaturo
 3 — stabilen po ohlaiditvi v tekočem dušiku

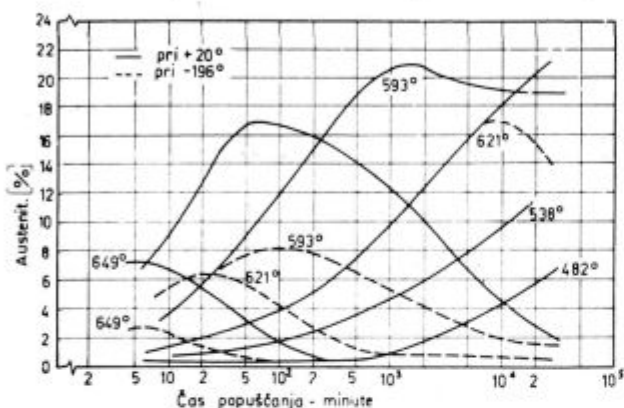
logaritemske formule, kakršno sta uvedla Hollomon in Jaffe za odvisnost trdote od temperature in časa popuščanja. V formuli:

$$P = T (\log t + C)$$

pomeni T temperaturo popuščanja v °K, t čas popuščanja in C konstanto, za katero so avtorji dognali vrednost 40.

Odnos med parametrom P in količino avstenita, pa ni linearen (slika 9). Po njihovih rezultatih izgublja avstenit stabilnost nad določeno vrednostjo parametra P.

Se obširneje so raziskali oblikovanje avstenita Marschall, Hehemann in Troiano¹². Krivulje na sliki 10 kažejo količine stabilnega avstenita pri

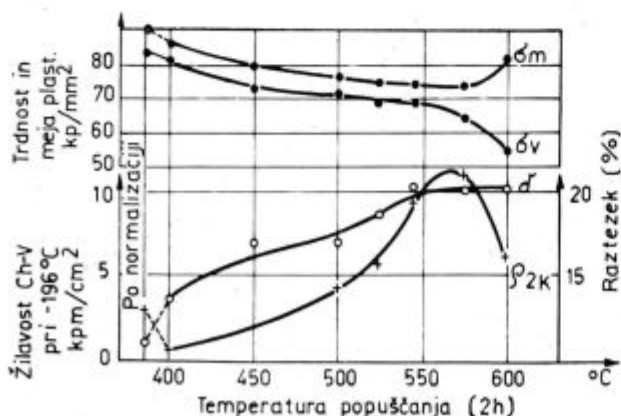


Slika 10

Količina avstenita stabilnega pri navadni temperaturi (polne črte) in temperaturi tekočega dušika (črtkane črte) v odvisnosti od temperature in časa popuščanja (12)

navadni temperaturi in po ohladitvi v tekočem dušiku v odvisnosti od temperature in časa popuščanja. Iz njih se vidi, da avstenit, ki nastaja pri višjih temperaturah popuščanja, ni več stabilen.

Na sliki 11 kažemo odvisnost mehanskih lastnosti 9% nikljevega jekla od temperature popuščanja. Diagram je izdelal Bastien s sodelavci³ za jeklo, ki je bilo po austenitizaciji ohlajeno v



Slika 11

Mehanske vrednosti 9% nikljevega jekla v odvisnosti od temperature popuščanja (2 uri) (3)

zračnem pišu in popuščeno 2 uri pri navedenih temperaturah. Do temperature popuščanja 580° C padata natezna trdnost in meja plastičnosti, dalje pa se trdnost povečuje. Zarezna žilavost Ch — V pri temperaturi —196° C doseže maksimum vrednosti pri popuščanju v intervalu med 550 in 580° C.

Mehanske vrednosti so odvisne od navzočnosti avstenita v strukturi in od njegove stabilnosti. Praktično prične nastajati v 9% nikljevem jeklu avstenit pri temperaturah popuščanja nad 500° C. Pri temperaturi 580° C dobimo že 15—20% avstenita, ki ostane ves stabilen pri ohlajanju do temperature tekočega dušika. Pri višjih temperaturah popuščanja nastali avstenit pa ni več tako stabilen in se pri ohlajanju pretvori v martenzit. Tako dobimo maksimum vrednosti žilavosti pri popuščanju v območju, kjer nastane največ stabilnega avstenita. Trdnost in meja plastičnosti pa se zaradi navzočnosti te mehkejše faze zmanjšujeta. Če pa se avstenit delno ali v celoti spremeni v martenzit, kar se zgodi pri vseh popuščanjih nad 580° C, se žilavost spet poslabša, povečata se pa natezna trdnost in trdota.

Marschall je s sodelavci¹² skušal ugotoviti medsebojno odvisnost žilavosti od količine avstenita. Vendar direktnega odnosa ni mogel vzpostaviti.

Po mnenju istih avtorjev ohrani jeklo tako veliko žilavost pri nizkih temperaturah zato, ker se zberejo ves ogljik in druge nečistoče v avstenitu in se tako feritna osnova očisti intersticijsko raztopljenih atomov.

Pri fraktografskih študijah IRSIDA¹⁰ se je pokazalo, da avstenitni otočki na mešanih prelomih žilavostnih preizkušancev ne ovirajo transkristalnega preloma kristalnih zrn. Zato na podlagi ocene vrednosti žilavosti zlitin Fe-Ni z malo ogljika in z rastočo vsebnostjo niklja do 9%, sklepajo avtorji, da je za žilavost pri nizkih temperaturah primarnega pomena navzočnost niklja v feritni matici.

Varjenje 9% Ni jekla

Sestava in čistoča sta pomembna faktorja, ki zagotavljata 9% Ni jeklu dobro metalurško varivost. Zaradi nizkega odstotka ogljika — po ameriških predpisih C < 0,13%, po francoskih priporočilih C < 0,11% — ni pričakovati v prehodni coni visokih trdnostnih konic z neugodnimi posledicami. Zato ni potrebno predgretje. Tudi občutljivost za nastajanja podvarkovnih razpok ni velika. Ta se seveda še zmanjša v primerih, ko uporabljamo dodajalni material, ki daje avstenitno strukturo zvara.

Čeprav bi 9% Ni jeklo lahko varili z normalnimi postopki in z normalnimi elektrodami, nastajajo vendar pri izbiri dodajalnega materiala problemi, ki še niso povsem rešeni. Zaenkrat se namreč še ni posrečilo dobiti dodajalni material, ki bi imel v vsakem pogledu enake lastnosti kot

osnovni material. Karakteristika 9% Ni jekla je odlična žilavost pri -196°C , tega pa v zvaru ne moremo doseči z nobeno normalno elektrodo, ki daje feritne zware. Po drugi strani pa ima jeklo povečano trdnost in mejo plastičnosti, temu je težko ustreči pri uporabi avstenitnih elektrod.

Raziskave, ki bi bile primerne za rešitev tega problema, so bile dokaj redke. V ZDA namreč skoraj že od vsega začetka z uspehom uporabljajo za varjenje 9% Ni jekla elektrode tipa Inconel. Za normalno obločno varjenje je v rabi elektroda Inco-Weld A, za druge vrste varjenja pa so manjše modifikacije v sestavi dodajalnega materiala.^{13, 14}

Inco-Weld A je oplasčena elektroda, namenjena zlasti za varjenje Ni-Cr zlitin z drugimi avstenitnimi jekli. V plašču vsebuje malo vodika, zato je uporabna za varjenje jekel z izrazito različnimi sestavami. Približna sestava elektrode je max. 0,15, Mn 2,5%, Cr 15%, Fe 8%, Mo 0,5–2,0%, Al 1,0–3,0%, ostalo Ni 70%. Stevilni poskusi potrjujejo dobre lastnosti, katere dosežemo v zvarjenih spojih 9% Ni jekla uporabo te elektrode. Predvsem velja to za žilavost pri -196°C . Tudi trdnost se približuje vrednostim osnovnega materiala, medtem ko je meja plastičnosti precej nižja.

Tabela I — Mehanske vrednosti in razpokljivost elektrod, primernih za varjenje 9% Ni jekla

Vrsta elektrode		Mehanske vrednosti				Žilavost kpm/cm ² pri -196°C		Nagnjen k razpoki
		σ_r kp/mm ²	σ_m kp/mm ²	δ %	τ %	ϵ^d	ϵ^{2k}	
15 Cr/70 Ni	Zlitine tipa	42–47	67–72	30–34	30–40	7	9–12	znatna
15 Cr/60 Ni	Inconel	36	56	20	34	7,6	10	znatna
25 Cr/20 Ni	Nizek C normalen Mn	37	59	37	35	—	5,1	znatna
	Nizek C visok Mn	45	58	30	—	5,2	—	znatna
	Nizek C + Mo	40	63	26	32	—	0,5–3	znatna
17 Cr/40 Ni	Nizek C normalen Mn	36–45	43–61	14–21	14	—	6,5–7,7	znatna
	Nizek C visok Mn	34	50	35	43	6,5	51	—
18 Cr/10 Ni/2 Mo	10–20% ferita	57	73	30	43	3,7	2,0	razpok brez razpok
	5% ferita Mn 2%	40–51	58–62	23–36	28–54	4,6	3,7–4,7	brez razpok
	5% ferita Mn 2%	46–49	62–64	35	50	5,0–5,6	3,9–4,6	brez razpok

Omenili smo že, da so mogli izdelovati v ZDA zaradi ameriških predpisov o obveznem napetostnem žarjenju varjenih posod samo konstrukcije manjših dimenzij. Zaradi tega tudi pomanjkljivosti omenjene elektrode niso prišle prav do izraza. Uporaba elektrod Inco-Weld A zahteva namreč kontrolo termičnega režima varjenja, da bi se preprečile razpoke v zvaru. Pri manjših konstrukcijah pa je možno uporabiti tehnološke postopke varjenja in ukrepe, ki zahtevajo delavniško delo in skrbnost, medtem ko so takšni načini dela težje izvedljivi pri varjenju večjih objektov neposredno na gradbišču. Pri manjših dimenzijah konstrukcij tudi cena uporabljenih elektrod ne pride toliko do izraza, kakor postane pomembnejša pri velikih zvarjenih konstrukcijah, izdelanih iz 9% Ni jekla,

pri katerih je poraba elektrod velika. Elektrode Inconel so zaradi visoke vsebnosti Ni občutno dražje od drugih.

Za manj obremenjene dele so preskušali tudi austenitni elektrodi tipa 25 Cr/20 Ni in 17 Cr/40 Ni. Obe imata zelo nizko mejo plastičnosti, obenem pa visok temperaturni razteznostni koeficient, kar je neugodno za njihovo uporabnost. Kot vse austenitne elektrode so občutljive tudi za razpoke v zvaru. Bastien je s sodelavci¹⁵ razvil dodajalni material austenitnega tipa 18 Cr/8 Ni z dodatkom 2% Mo. Ta prispeva zvaru navzočnost cca 10% ferita delta, kar zmanjšuje občutljivost za razpoke v zvaru. Meja plastičnosti pa je še vedno nizka kot je razvidno iz tabele I. Elektroda Niloid 1, o

kateri poroča A. B. Fildhouse¹⁵ ima elektrodno žico iz čistega Ni, v oplaščenju pa poleg Ni še 13% Cr in nekaj Mn, Mo in Nb.

Začetni poskusi, da bi varili 9% Ni jeklo z dodajalnim materialom, ki bi imel približno enako sestavo kot osnovni material, niso bili zadovoljivi. Šele Witherell in Peck¹⁶ poročata v novejšem času o prvih uspehih. Z dodajalnim materialom z 12,5% Ni sta pri varjenju v zaščitni atmosferi dosegla zware brez razpok, ki pa imajo tudi odlično žilavost pri -196°C . Ugotovila sta, da elektrodna žica ne sme vsebovati Si, pač pa mora biti skrbno dezoksidirana z Al. V tem primeru tudi nečistoče, predvsem žveplo, ki pride v zvar iz raztaljene cone zvara, ni škodljivo glede na razpokljivost. Mehanske lastnosti in žilavost zvara pri -196°C so zelo dobre. Pri obločnem varjenju pa takšne elektrode niso dale zadovoljivih rezultatov. Težko je namreč preprečiti, da bi bilo več silicija in kisika v zvaru. Vse kaže, da vpliva dodatek titana v dodajalnem materialu ugodno na zmanjšanje občutljivosti za razpokljivost in povečuje hkrati žilavost. Problem primernega dodajalnega materiala za varjenje 9% Ni jekla ostaja vsekakor še vedno aktualen, ker ni pomembna samo cena elektrod, ampak tudi enostavnost varilnega postopka, katerega omogoči ta ali ona izbrana elektroda.

Pri primerjalni analizi ekonomičnosti uporabe 9% Ni jekla ali drugih kovinskih materialov za konstrukcije, namenjene shranjevanju in transportiranju utekočinjenih plinov moramo upoštevati številne faktorje. Če menimo, da imajo tako 9% Ni jeklo kot austenitna jekla, aluminijeve in bakrove zlitine pri nizkih temperaturah zadovoljivo žilavost, se primerjava lahko izvrši na podlagi drugih mehanskih in tehnoloških lastnosti.

Iz tabele II je razvidno, da prekaša 9% Ni jeklo druge materiale po trdnosti in meji plastičnosti ter po elastičnem modulu. Na podlagi podatkov, ki jih navaja Lejay⁵ pokaže račun faktorja vrednosti (f) po formuli:

$$f = \frac{\text{cena} \times \text{spec. teža}}{\text{trdnost}}$$

najugodnejše razmerje za 9% Ni jeklo ($f = 0,42$). Zelo blizu pa mu je tudi aluminijeva zlitina Al + 5% Mg ($f = 0,50$). Če pa vzamemo kot kvalitetni kriterij mejo plastičnosti ali modul elastičnosti, je pa razmerje faktorjev 1:2 v korist 9% Ni jekla. Vendar pri vsem nismo upoštevali, da je modul elastičnosti izredno pomemben faktor za stabilnost konstrukcij in je zaradi tega mogoče graditi iz 9% Ni jekla vitkejše konstrukcije, kar pomeni ponoven prihranek materiala in s tem še dodatne ekonomske prednosti pri uporabi tega jekla v konstrukcijah. Težje hladno oblikovanje 9% Ni jekla pa je njegova resna pomanjkljivost;

za kompliciraneje oblike je treba uporabiti le vroče oblikovanje. Zato ima 9% Ni jeklo prednost le pri gradnji velikih konstrukcij enostavnih oblik. Omenili smo že, da ima 9% Ni jeklo tudi zadovoljivo nizek temperaturni razteznostni koeficient zaradi visoke meje plastičnosti, hkrati se ni bati, da bi nastale trajne deformacije pri termičnem šoku, kot ponavadi imenujemo ohladitev celotne konstrukcije na nizko delovno temperaturo.

Tabela II — Mehanske vrednosti različnih kovinskih materialov, primernih za konstrukcije pri nizkih temperaturah.

Material	Modul elastičn. E : kp/mm ²	σ_v kp/mm ²	σ_n kp/mm ²	Napetosti pri ohladitvi na -160°C
jeklo 9% Ni	20.000	50	65	30
jeklo 18/8	19.600	22	50	50
Al + 5% Mg				
zlitina	6.600	13	25	25
zlitina				
baker-aluminij	11.000		40	21

Za manjše konstrukcije kompliciranejših oblik po dosedanjih mnenjih ni bistvenih ekonomskih razlik glede izbire materialov. Uporaba jekla 9% Ni za gradnjo večjih konstrukcijskih objektov za transport in shranjevanje utekočinjenih plinov pa je nesporno ekonomsko ugodnejša.

Literatura

- ARMSTRONG T. N. in A. P. GAGNEBIN
»Impact Properties of some low Alloy Nickel Steel at Temperatures down to -200°C «
Transactions ASM, 28, (1940)
- ARMSTRONG T. N. in G. R. BROPHY
»Some properties of low carbon 8 1/2 per cent nickel steel«
National Conference on Petroleum Mechanical Engineering ASME, Houston, Texas, 5—8 okt. 1947
- BASTIEN P., C. ROQUES, J. DOLLET, H. RAPPENNE in J. PITAUD
»L'acier à 9% de nickel pour le stockage du gaz naturel Liquéfié«
Revue de Métallurgie, 1963, str. 59—90
- »Operation CRYOGENICS«
Revue du nickel (1961), str. 72—79
- LEJAY H.
»L'acier à 9% de nickel et le probleme du stockage des gaz liquéfiés«
Métallurgie, 94 (1962), str. 1007—1017

6. PITAUD J.
 »Possibilités d'emploi de l'acier à 9 % de nickel pour la réalisation de réservoirs soudés destinés au stockage et au transport des gaz liquéfiés«.
 Chaudronnerie-Tolerie (1962), str. 11—19
7. HERBIET H.
 »Propriétés de l'acier à 9 % de nickel au cours de sa mise en oeuvre«.
 Revue de la Soudure (belge) 19 (1963), str. 17—23
8. »L'acier à 9 % de nickel pour basses températures«
 Revue du nickel, 29 (1963), str. 105—109
9. ALLEN N. P. in C. C. EARLY
 »The Transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ and $\gamma \rightarrow \alpha$ in Iron Rich Binary Iron - Nickel Alloys«
 Journal of the Iron and Steel Institute, 166 (1950), str. 281—288
10. KRÖN M., A. CONSTANT, A. CLERC, J. PLATEAU, G. HENRY, M. ROBERT in C. CRUSARD
 »Contributions à l'étude du mode d'action du nickel (jusqu'à 9 %) sur les propriétés mécaniques des aciers à basse température«
 Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie 58 (1961), str. 901—914
11. BROPHY G. R. in A. J. MILLER
 »The Metallography and Heat Treatment of 8 to 10 per cent Nickel Steel«
 Transaction ASM (1949), str. 1185—1203
12. MARSCHALL C. W., R. F. HEHEMANN in A. R. TROIANO
 »The characteristics of 9 % Nickel low Carbon Steel«
 Transaction of the ASM 55 (1962), str. 135—148
13. ARMSTRONG T. N., J. H. GROSS in R. E. BRIEN
 »Properties Affecting Suitability of 9 per cent Nickel Steel for low-Temperature Service«
 Welding Journal Research Supplement, (1959), str. 57s—70s
14. »Etude du soudage de l'acier à 9 % nickel au moyen d'électrodes au de fil du type Inconel«
 Revue du nickel, 28 (1962), str. 131—147
15. FILDHOUSE A. B.
 »Niloïd 1: a New Electrode for Welding 9 % Nickel Steel«,
 Welding and Metal Fabrication 32 (1964), str. 149—160
16. WITHERELL C. E. in J. V. PECH
 »Progress in Welding 9 % Nickel Steel«
 Welding Research Supplement, 43 (1964), str. 4735—4800.

ZUSAMMENFASSUNG

I. Teil.

Reservoirs und Zisternen, die zur Lagerung und Transport von flüssigem Erdgas bestimmt sind, werden jetzt grösstenteils aus niedriggekohltem 9%-igen Nickelstahl erzeugt. Es ist die Entwicklung dieses Stahls dargestellt. Seine besonderen mechanischen Eigenschaften gewinnt der 9%-ige Nickelstahl erst durch die richtige thermische Behandlung. Nach Härtung oder zweifacher Normalisierung lassen wir den Stahl an im Temperaturbereich, der eigentlich tiefer liegt als die Temperatur des Punktes AC₁, die durch konventionelle Methoden bestimmt ist, jedoch bekommen wir in der Struktur die teilweise Umwandlung in Austenit schon während der Dauer des Anlassens. Die Anwesenheit des Austenits in der Struktur ist wichtig,

damit der Stahl bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffes zäh bleibt, jedoch sind die Auslegungen über den tatsächlichen Einfluss von Austenit auf die mechanischen Eigenschaften des Stahls noch nicht einheitlich.

Neben der vorzüglichen Kerbzähigkeit bei niedrigen Temperaturen hat der 9%-ige Nickelstahl entsprechende hohe Werte der Plastizität und der Festigkeit. Da sich der Stahl auch gut schweissen lässt, wengleich noch nicht alle Probleme des Zugabematerials gelöst sind, ermöglichen diese Tatsachen den Bau grosser Objekte. Eben bei diesen Bauten zeigen sich die Vorteile der Verwendung von 9%-igem Nickelstahl gegenüber anderen Materialien, die zwar auch für Konstruktionen, welche niedrigen Temperaturen ausgesetzt sind, verwendet werden.

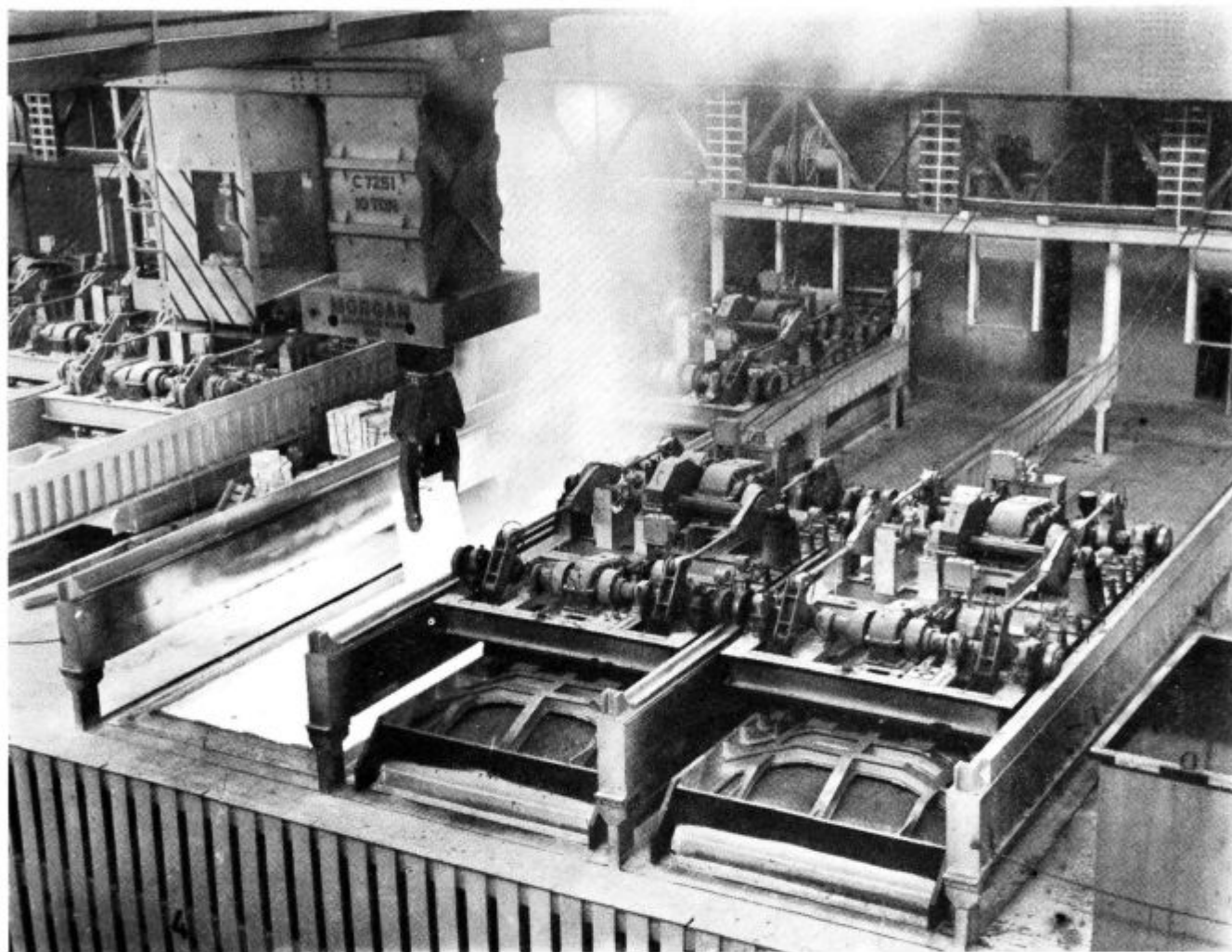
SUMMARY

Part I.

Reservoirs and tanks for storing and transportation of liquified gas are now in most cases made out of low carbon 9% Ni Steel. The development of this steel is shown. Its special mechanical properties the 9% Ni steel gets only after proper heat treatment. After quenching or double normalizing steel is tempered in temperature area which is lower than temperature point Acl determined by conventional methods. During the period when steel is being tempered the partial change to austenite is being observed. Presence of austenite in a structure is important since steel

remains to have good impact strength down to the temperatures of liquefied nitrogen. Nevertheless the explanations about real influence of austenite on mechanical properties are not yet uniform.

Besides excellent impact strength at low temperatures 9% Ni steel has comparably high values for yield strength and fracture strength. Since steel can be welded well, inspite of unsolved problems of added material, described facts make it possible to build big objects. Advantages of 9% Ni steel comparatively to other materials which are also used for constructions disposed to low temperatures are especially shown at such erections.



NOVI PROIZVODI

OGLJIKOVO JEKLO ZA AVTOMATE

z visokim indexom obdelovalnosti
č. 3990

posebno primerno za obdelavo na
avtomatskih obdelovalnih strojih

- 40 % boljša obdelovalnost
- brzina rezanja 60—70 m/min.

in

NOVE KVALITETE

nerjavečega ogljikovega jekla za avtomate:

KISLINO ODPORNO AVSTENITNO JEKLO

č. 4590

za izdelavo strojnih delov na avtomatih in

č. 4790

za izdelavo serijskih delov



ŽELEZARNA JESENICE

Selektivno elektrolitsko jedkanje karbidov Me_6C in MeC v brzoreznem jeklu 6-5-2

Uvod

Študij jedkanja posameznih strukturnih faz doseže pomembne kriterije, če pripravimo te faze sintetsko in določimo njihovo elektrokemijsko stabilnost.

Preiskovali smo vzorce brzoreznega jekla 6-5-2. V njem nastopajo karbidi strukturnega tipa Me_6C in MeC . Z elektronsko mikrosondo smo določili kemijsko analizo obeh tipov karbidov. Sintezo karbidov smo izvršili po poznani kemijski analizi. Po kemijski sestavi in strukturi ustrezajo sintetski karbidi karbidom Me_6C in MeC v preiskovanem brzoreznem jeklu. Na vzorcih brzoreznega jekla in sinterskih karbidih smo izvršili elektrokemijske meritve v različnih elektrolitih.

Naš namen je bil, da bi dosegli takšne elektrolitske razmere, ki dovoljujejo selektivno jedkanje ene ali druge karbidne faze, ne da bi jedkali osnovno maso.

Eksperimentalni del

Poskuse smo izvršili s sledečimi materiali:

1. Brzorezno jeklo 6-5-2. Kemijska analiza: 0,8 % C; 6,65 % W; 5,38 % Mo; 4,5 % Cr; 1,88 % V. Toplotna obdelava: kaljeno 1180° C, napuščeno 2 uri pri 560° C. Vzorci z ekstremno grobimi in finimi karbidi.

2. Elektrolitsko železo

3. Sintetski karbid Me_6C , ki po kemijski sestavi in strukturi ustreza karbidom Me_6C v preiskovanem brzoreznem jeklu. Kemijska analiza: 33 % Fe; 38 % W, 18 % Mo; 5 % Cr; 4 % V in 2,3 % C (preračunano)

4. Sintetski karbid MeC , ki po kemijski sestavi in strukturi ustreza karbidom MeC v preiskovanem brzoreznem jeklu. Kemijska analiza: 73 % V; 6 % Mo; 5 % W, 18,2 % C (preračunano).

Možne so bile sledeče kombinacije strukturnih faz:

a) osnovna masa + karbid Me_6C + karbid MeC (brzorezno jeklo 6-5-2)

b) osnovna masa (elektrolitsko železo kot nadomestilo)

c) karbid Me_6C (sintetski)

d) karbid MeC (sintetski)

Elektrolitska celica je bila steklena posoda v obliki U. V umetno maso stisnjeni in polirani vzorci (površina ca 1 cm²) so bili pritisnjeni iz vzmetjo na obroč iz stekla pleksi v razširjenem kraku celice. V drugem kraku celice je bila platinska elektroda. Vzorci so bili vedno vezani kot anoda, platinska elektroda pa kot katoda. Primerjalna elektroda je bila nasičena kalomelna elektroda. Poskusi so bili izvršeni pri 20° C.

Z opisanimi vzorci smo izvršili potenciostatske meritve (gostota toka proti napetosti). Uporabili smo elektrolite različne sestave. Po dobljenih krivuljah smo potem določili pogoje za galvanostatsko jedkanje karbidov v preiskovanem jeklu.

Elektrokemijske meritve metalografsko pripravljene obrusa nam dovoljujejo kontrolo površine pred poskusom in direktno primerjavo načina jedkanja z rezultati elektrokemijskih meritev v nekem elektrolitu.

V raztopini 3 % KBr in 1 % askorbinske kisline¹ se elektrolitsko jedka osnovna masa, karbidi Me_6C in MeC ostanejo nenapadeni. Če pa izberemo raztopino NaOH², se jedkajo karbidi in ostane nenapadena osnovna masa. Pri naših poskusih smo ugotovili, da koncentracija NaOH bistveno vpliva na elektrokemijsko stabilnost karbidov. Po teh ugotovitvah smo določili pogoje selektivnega jedkanja karbidov Me_6C in MeC v brzoreznem jeklu 6-5-2.

Rezultati in diskusija

Slika 1 prikazuje rezultate elektrokemijskih meritev v elektrolitu: 3 % KBr z dodatkom 1 % askorbinske kisline. Dobili smo sledeče zaporedje elektrokemijske stabilnosti: elektrolitsko železo (najmanj stabilno) — brzorezno jeklo — karbid Me_6C — karbid MeC .

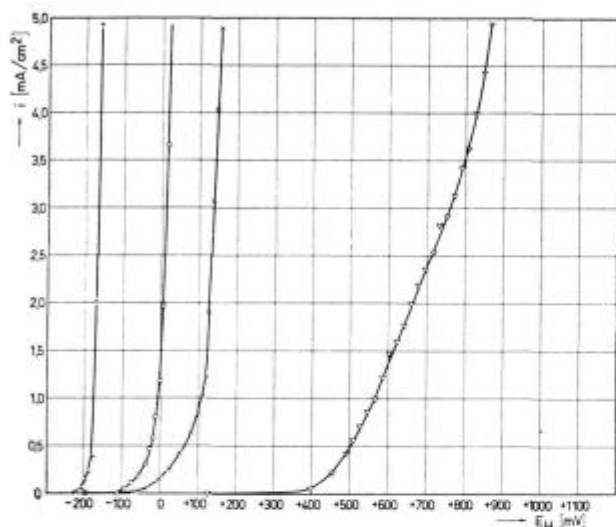
V 0,1 molarnem NaOH se raztopi najprej karbid Me_6C , nato MeC . Sledita brzorezno jeklo in elektrolitsko železo (slika 2).

Narobe pa opazimo, da je karbid Me_6C v 0,01 molarnem NaOH stabilnejši kot karbid MeC (slika 3).

Elektrokemijske meritve se dobro reproducirajo. Izjemno je samo obnašanje karbida Me_6C v 0,1 molarnem NaOH, kar pa prisojamo plasti reakcijskih produktov na površini obrusa.

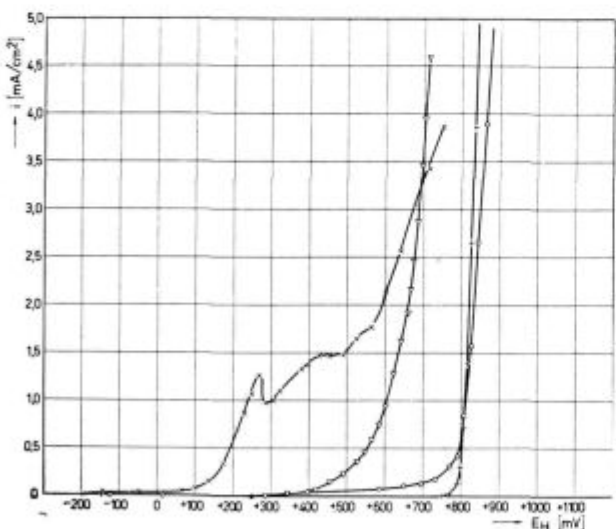
Po primerjavi slik 2 in 3 lahko sklepamo, da se karbidu Me_6C ustreza lega krivulj s spremembo koncentracije NaOH ne spremeni veliko. Pač pa se bistveno spremeni lega krivulj s spremembo koncentracije NaOH pri sintetskem karbidu Me_6C .

Lega potenciostatskih krivulj in mikroskopski pregled vzorcev brzoreznega jekla po izvršenih



Slika 1

Potenciostatske krivulje (gostota toka proti napetosti) Elektrolit: 3% KBr + 1% askorbinske kisline o brzorezno jeklo 6-5-2, + elektrolitsko železo, x sintetski karbid Me_6C , sintetski karbid Me_6C



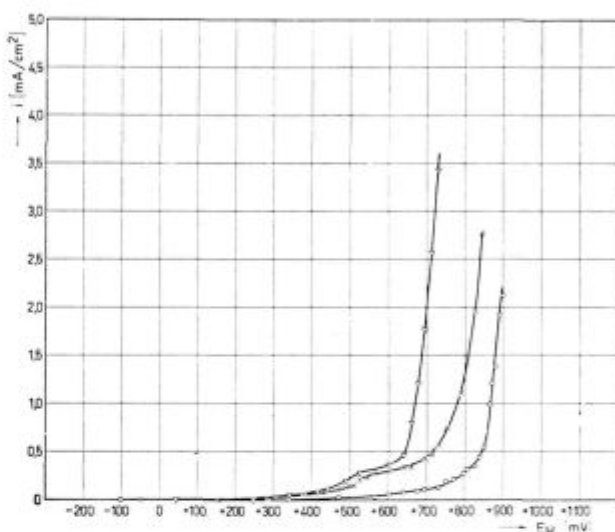
Slika 2

Potenciostatske krivulje (gostota toka proti napetosti) Elektrolit: 0,1 m raztopina NaOH o brzorezno jeklo 6-5-2, + elektrolitsko železo, x sintetski karbid Me_6C , sintetski karbid Me_6C

meritvah sta nam bila izhodišče za izbiro galvanostatskih pogojev selektivnega jedkanja karbidov v preiskovanem brzoreznem jeklu.

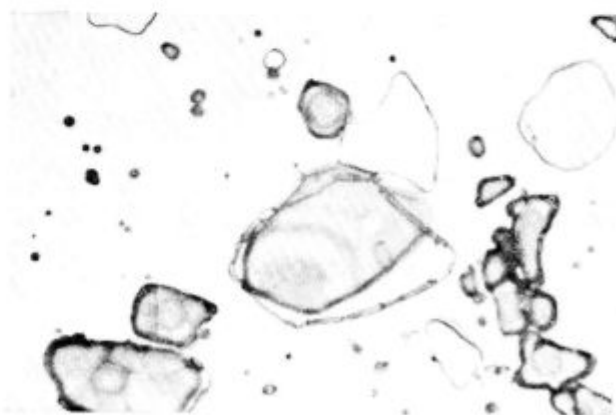
Pri galvanostatskem jedkanju v 0,1 molarnem NaOH in pri gostoti toka 1 mA/cm^2 so se karbidi Me_6C najprej rahlo obarvali. Po daljšem času jedkanja, posebno če smo uporabili bolj koncentrirane raztopine NaOH, pa je hidroksidna kožica na površini karbidnih zrn razpokala in se včasih celo odluščila (slika 4). V pravilno izbranih razmerah (30 mCb/cm^2) se karbidi Me_6C obarvajo rahlo modro do rjavo.

Pri galvanostatskem jedkanju v 0,01 molarnem NaOH in gostoti toka 1 mA/cm^2 se karbidi Me_6C po krajšem času obarvajo sivo, po daljšem času



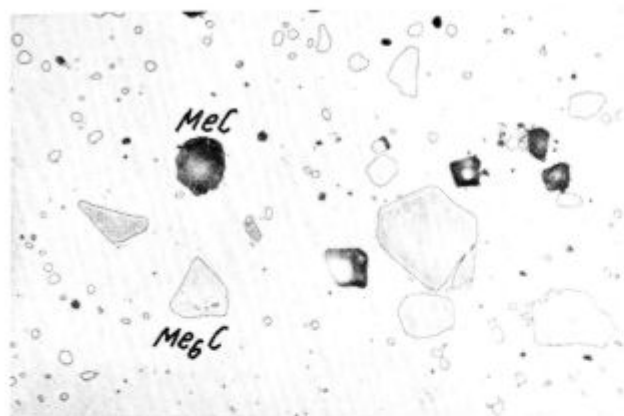
Slika 3

Potenciostatske krivulje (gostota toka proti napetosti) Elektrolit: 0,01 m raztopina NaOH o brzorezno jeklo 6-5-2, + elektrolitsko železo, x sintetski karbid Me_6C , sintetski karbid Me_6C



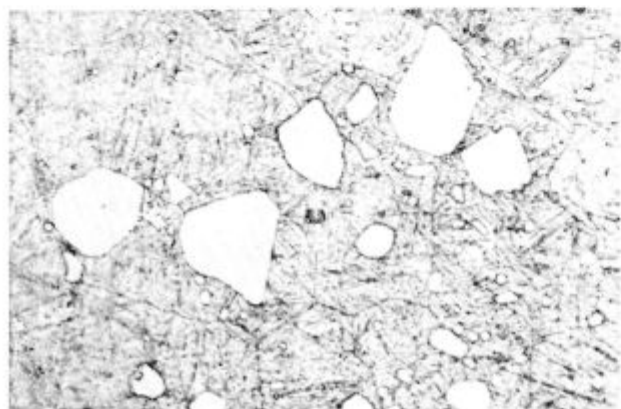
Slika 4

Selectivno jedkanje karbidov Me_6C v brzoreznem jeklu 6-5-2. Elektrolit: 0,1 m raztopina NaOH; gostota toka 1 mA/cm^2 ; povečava $500\times$



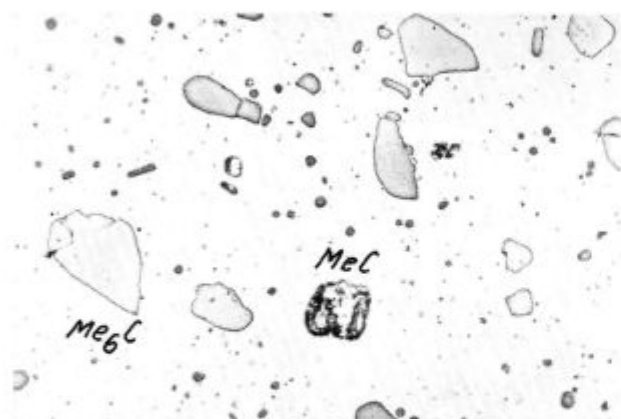
Slika 5

Selektivno jedkanje karbidov Me_6C in MeC v brzoreznem jeklu 6-5-2. Jedkanje karbidov MeC : elektrolit 0,01 m NaOH; gostota 1 mA/cm². Jedkanje karbidov Me_6C : elektrolit 0,1 m NaOH; gostota toka 1 mA/cm², povečava 500 ×.



Slika 6

Jedkanje osnovne mase v brzoreznem jeklu 6-5-2. Elektrolit: 3 % KBr + 1 % askorbinska kislina; gostota toka 1 mA/cm²; povečava 500 ×.



Slika 7

Istočasno selektivno jedkanje karbidov MeC in Me_6C v brzoreznem jeklu 6-5-2. Elektrolit: 0,03 m NaOH; gostota toka 1 mA/cm², pov. 500 ×.

jedkanja pa počrnijo (300 m Cb/cm²). Karbidi MeC se brez ozira na velikost zrn enako dobro izjedkajo.

Na istem metalografskem obrusu lahko jedkamo brez vmesnega poliranja najprej eno, potem pa drugo vrsto karbidov. Pri vzorcih brzoreznega jekla z zelo finimi karbidi pa je priporočljivo ločeno jedkanje karbidov MeC .

Slika 5 je primer selektivnega jedkanja karbidov MeC v 0,01 molarnem NaOH in karbidov Me_6C v 0,1 molarnem NaOH. Temna zrna ustrezajo izjedkanim karbidom MeC , svetlejša pa rahlo obarvanim karbidom Me_6C . Osnovna masa je nejedkana.

Slika 6 velja za primerjavo in kaže rezultat galvanostatskega jedkanja v raztopini 3 % KBr in 1 % askorbinske kisline. Karbidi MeC in Me_6C so nejedkani, jedkana je osnovna masa.

V koncentracijskem območju med 0,1 in 0,01 molarnem NaOH mora sovpadati elektrokemijska stabilnost obeh karbidnih faz pri neki koncentraciji. To bi metalografsko pomenilo, da se morata pri določeni koncentraciji NaOH hkrati jedkati obe karbidni fazi.

Slika 7 nam to potrjuje in kaže hkrati galvanostatsko jedkanje karbidov MeC in Me_6C v 0,03 molarnem NaOH pri gostoti toka 1 mA/cm².

Z uporabo sintetskih karbidov in določitvijo njihove elektrokemijske stabilnosti v različnih elektrolitih dobimo vsaj kvalitativen pokazatelj elektrokemijske stabilnosti posameznih karbidnih faz v jeklu, ki nam omogoča njihovo mikroskopsko identifikacijo po manj empiričnem načinu.

Zaključki

Z uporabo sintetskih karbidov nam je mogoče določiti elektrokemijske razmere v katerih lahko selektivno jedkamo posamezno vrsto karbidov v preiskovanem jeklu.

Ugotovili smo, da se v vzorcu brzoreznega jekla 6-5-2 v 0,01 molarnem NaOH selektivno jedkajo karbidi MeC , da se v 0,1 molarnem NaOH selektivno jedkajo karbidi Me_6C ter da se v 0,03 molarnem NaOH hkrati selektivno jedkata obe vrsti karbidov. Najugodnejša gostota toka je 1 mA/cm².

Na metalografskem obrusu brzoreznega jekla 6-5-2 lahko jedkamo torej brez vmesnega poliranja najprej eno, potem pa drugo vrsto karbidov. Lahko tudi hkrati selektivno jedkamo obe vrsti karbidov. Pri vzorcih jekla z zelo finimi karbidi je priporočljivo, da se karbidi MeC ločeno jedkajo.

Zahvaljujemo se Zelezarni Ravne in Skladu »Borisa Kidriča« za financiranje teh preiskav ter ing. J. Rodiču za tehnološke nasvete in vzorce brzoreznega jekla.

Posebno zahvalo dolgujemo prof. dr. R. Kiefferju za idejo in izvršitev sinteze karbidov na Inštitutu für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe v TVŠ na Dunaju in prof. dr. H. Malissi za izvršitev kemijske analize karbidov z elektronsko mikrosondo na inštitutu für Analytische Chemie und Mikrochemie TVŠ na Dunaju.

Literatura

1. W. KOCH: Metallkundliche Analyse, Verlag Stahleisen m. b. H. Düsseldorf, Verlag Chemie, H. m. b. H., Weinheim, 1965.
2. P. LECKIE — EWING, Transactions of the A. S. M., 44 (1951), str. 148/66.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Studium des Ätzens der einzelnen Strukturphasen gewinnt Kriterien damit, dass wir diese Phasen synthetisch vorbereiten und ihre elektrochemische Stabilität bestimmen.

Die Untersuchungen unternahmen wir auf Proben des Schnelldrehstahles 6-5-2. Hier treten die Karbide der strukturellen Type Me₃C und MeC auf. Mittels der elektronischen Mikrosonde wurde die chemische Analyse beider Karbidtypen bestimmt. Auf Grund der bekannten chemischen Analyse wurde die Synthese der Karbide durchgeführt. Die synthetischen Karbide entsprechen nach der chemischen Zusammensetzung und der Struktur den Karbiden Me₃C und MeC im untersuchten Schnelldrehstahl.

Auf Proben des Schnelldrehstahles und den synthetischen Karbiden wurden in verschiedenen Elektrolyten elektrochemische Messungen durchgeführt.

Unser Bestreben war solche elektrolytische Bedingungen zu erreichen, die selektives Ätzen der einen oder der anderen Karbidphase erlauben würden, ohne dabei die Grundmasse zu ätzen.

Wir stellten fest, dass das geeignete Elektrolyt NaOH ist:

Für das selektive Ätzen der Karbide MC verwendeten wir 0,01 NaOH, für das selektive Ätzen der Karbide Me₃C aber 0,1 NaOH.

SUMMARY

Study of etching of single phases attains important criterions by synthetical preparation of the phase and by its electrochemical stability determination.

Research was made on samples of high speed tool steel 6-5-2. Here carbides of structural type Me₃C and MeC are found. Chemical analysis of both types of carbides was established by electronic microsearcher. Synthesis of carbides was made on the basis of known chemical analysis. Synthetical carbides correspond upon chemical analysis to carbides Me₃C and MeC which were found in above mentioned high speed tool steel. Electro-

chemical measurements were carried out in different electrolyts for samples of high speed tool steel and for synthetical carbides.

Our goal was to find such electrolytic terms which would allow selective etching one or another carbide phase without etching of matrix.

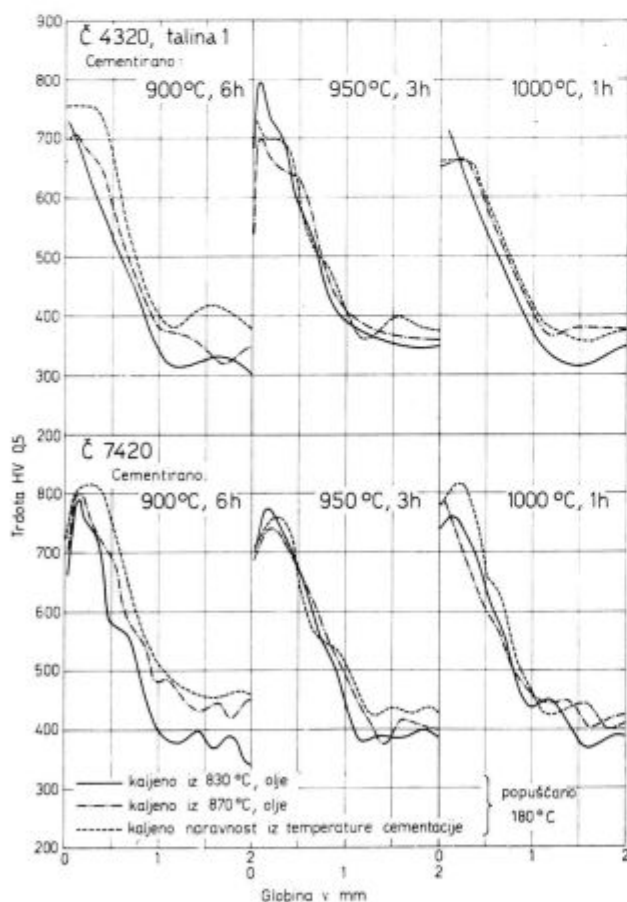
We established NaOH to be suitable electrolyt. For selective etching of carbides MeC we used 0,01 m NaOH solution and for selective etching of carbides Me₃C 0,1 NaOH solution.

Visokotemperaturna cementacija

II. del: MEHANSKE PREISKAVE

V prvem delu tega članka smo opisali osnovne parametre cementacije pri različnih temperaturah in prikazali nekaj rezultatov metalografskih preiskav. V drugem delu, ki sledi, opisujemo vpliv različnih temperatur cementiranja na nekatere mehanske lastnosti jekla. Preiskali smo trdote jekel po cementaciji in kaljenju in izvršili nekaj upogibnih preiskusov, preiskusov udarne vzvojnne žilavosti in trajne trdnosti.

Preiskave trdot: Za jekli Č. 4320, talina 1 in Č. 7420 smo radialno izmerili trdote za vse načine standardne cementacije in kaljenja. Krivulje trdot kaže diagram na sliki 11. Iz teh krivulj lahko sklepamo:



Slika 11: Krivulje radialnih enot

— Jeklo Č. 7420 daje nekoliko večjo globino kaljenja in večjo trdoto nekaljenega jedra.

— Temperatura kaljenja ne vpliva dosti na globino kaljenja; opaznejše razlike so le pri vzorcih cementiranih na 900°C pri katerih je globina kaljenja večja, če je višja temperatura kaljenja.

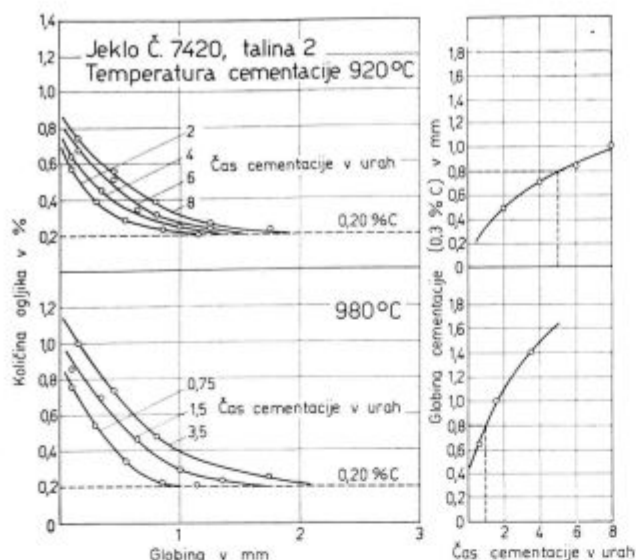
— Nizko trdoto tik pod površino povzroča zaostali avstenit. Če vzamemo kot merilo za nagnjenost k zaostajanju avstenita maksimalno doseženo trdoto in globino, v kateri je ta dosežena, lahko ugotovimo, da ima jeklo Č. 4320 mnogo slabšo kalilnost kot jeklo Č. 7420. Predvsem pa jeklo Č. 4320 ni primerno za direktno kaljenje iz temperatur nad 900°C. Jeklo Č. 7420 sicer tudi obdrži zaostali avstenit tik pod površino, vendar ne toliko, da bi nekaj pod površino ne dosegli zadovoljive trdote. Direktno kaljenje celo izboljša kalilnost tega jekla. Nekoliko slabšo kalilnost kaže to jeklo le po cementaciji na 950°C, kar je verjetno posledica malo višje površinske količine ogljika.

Za nadaljnje mehanske preiskave smo izbrali le jeklo Č. 7420, in sicer dve talini: talino 1 smo že preiskovali, talina 2 je pa nova. Na tabeli 4 vidimo, da sta kemični sestavi obeh talin zelo podobni.

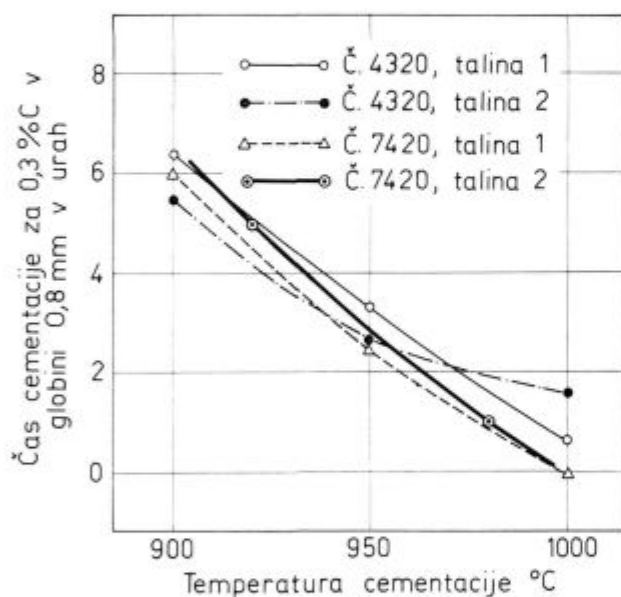
Tabela 4: Kemična sestava talin Č. 7420

Element	Č. 7420 talina 1	Č. 7420 talina 2
C	0,19	0,20
Si	0,27	0,30
Mn	0,73	0,70
P	0,02	0,027
S	0,016	0,014
Cr	0,43	0,50
Ni	0,15	0,12
Mo	0,45	0,48
Al _{netopen}	0,004	0,004
Al _{topen}	0,003	0,018
Vel. zrn ASTM	8	8

Mimo tega smo poenostavili načine cementiranja in kaljenja. Odločili smo se le za dve temperaturi cementacije in sicer 920 in 980°C. Nižja velja za normalno temperaturo cementiranja v plinih, dočim je cementiranje na 980°C visokotemperaturno. Namen nadaljnjih preiskav je bil torej primerjati lastnosti jekla po cementaciji na teh dveh temperaturah. Pri tem je seveda važno, da vzorce na obeh temperaturah enako globoko ce-



Slika 12: Količina ogljika v cementirani plasti po različnih temperaturah in časih cementiranja in globina cementacije v odvisnosti od časa cementiranja za jeklo Č. 7420, talina 2 in kaljenih preizkušancev jekla Č. 7420



Slika 13: Čas standardnega cementiranja v odvisnosti od temperature

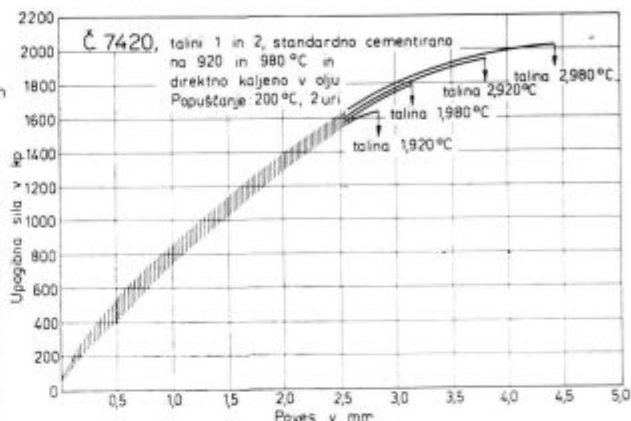
mentiramo, to je toliko časa, da na obeh temperaturah dosežemo standardno cementacijo z 0,3 % C v globini 0,8 mm. Za talino 1 že imamo podatke (glej I. del), dočim smo morali za talino 2 dodatno napraviti preizkuse za določitev standardne cementacije. Valjaste vzorce premera 20 mm smo na obeh temperaturah cementirali različne čase in s kemično analizo odstrujenih plasti ugotavljali količine ogljika iz površine v notranjost. Rezultate kaže slika 12. Krivulje kažejo, da dosežemo standardno cementacijo pri 920°C po 5 urah, pri 980°C pa po eni uri cementiranja. Iz diagrama na sliki 13 pa vidimo, da poteka cementiranje jekla Č. 7420, taline 2 zelo podobno kot cementiranje taline 1 in

obeh talin jekla Č. 4320, katere smo že preiskovali (glej I. del). Vse preiskuvance, ki smo jih potrebovali za nadaljne mehanske preiskave smo torej cementirali

- pri 920°C 5 ur in
- pri 980°C 1 uro.

Preiskuvance smo kalili na različne načine (podatke navajamo pri posameznih preizkusih), dočim smo jih enako popuščali na 200°C, 1 uro.

Statični upogibni preizkusi: Upogibali smo preizkuvance premera 12 mm in dolžine 200 mm med podporama z razmakom 134 mm. Preizkuse smo vršili s hitrostjo obremenjevanja 4 kp/s. Po dva preizkušanca vsake taline smo cementirali na 920 in 980°C, vse pa po cementaciji direktno kalili v



Slika 14: Upogibne krivulje

olju. Na tabeli 5 so podatki vseh teh preizkusov, dočim kaže slika 14 upogibne krivulje v koordinatah upogibna sila — poves. Vse vrednosti so povprečje obeh paralelnih preizkusov.

Tabela 5: Rezultati statičnih upogibnih preizkusov.

Jeklo	Temperatura standardne cementacije in direktnega kaljenja v °C	Poves f mm	Upogibna trdnost σ_{sm} kp/mm ²
Č. 7420, talina 1	920	2,85	324
	980	3,15	355
Č. 7420, talina 2	920	3,80	385
	980	4,43	401

Podatki na tabeli 5 in upogibne krivulje na sliki 14 kažejo, da daje cementacija pri višji temperaturi boljše upogibne vrednosti kot cementacija pri 920°C, ki je sicer v navadi.

Preizkusi udarne vzvojne žilavosti: Ta preizkus uporabljamo za določevanje žilavosti rdihih materialov. Preizkus udarne žilavosti ob zarezi, ki je v navadi za konstrukcijske materiale (Charpy), daje pri trdihih materialih zelo nizke vrednosti in majhne razlike, tako da ne moremo ločiti različno žilavihih jekel.

Preizkuse smo vršili na stroju »Carpenter«. Obliko in mere preizkušancev za ta stroj kaže slika 15. Po navodilu za ta stroj izračunamo udarno vzvojno žilavost takole:

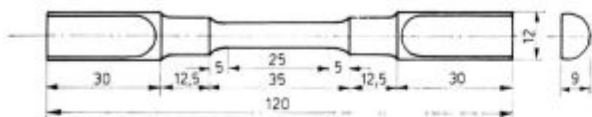
$$\rho_v = K \cdot (n_1^2 - n_2^2)$$

ρ_v = udarna vzvojna žilavost v kpm

K = konstanta stroja (0,000498)

n_1 = začetno število obratov v minuti

n_2 = število obratov v minuti po lomu.



Slika 15: Preizkušanec za preizkus udarne vzvojne žilavosti

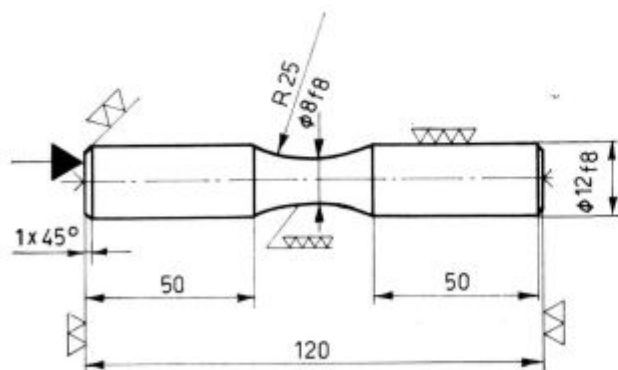
Vsi rezultati udarne vzvojne žilavosti, ki jih navajamo so povprečje štirih preizkusov. Omenimo naj le, da rezultati paralelk niso bistveno različni. Preizkušance smo standardno cementirali na 920 in 980°C in jih direktno kalili. Rezultate vsebuje tabela 6.

Tabela 6: Rezultati preizkusov udarne vzvojne žilavosti

Standardna cementacija na temperaturi °C	Način kaljenja	Udarne vzvojne žilavost v kpm	
		Č. 7420, talina 1	Č. 7320, talina 2
920	direktno	98,8	96,0
980	direktno	97,2	101,2

Rezultati kažejo, da temperatura cementacije ne vpliva na udarno vzvojno žilavost. Tudi med obema talinama ni bistvenih razlik.

Preizkusi trajne nihajne trdnosti: Trajne nihajne trdnosti smo ugotavljali z vrtilno upogibnimi trajnimi preizkusi. Odločili smo se za kratki preizkušanec (slika 16), ki je enostransko vpet in ima spremenljiv upogibni moment, ki linearno nara-



Na $\phi 8$ mm zareza globine 0,2 mm in polmerom zaokrožitve 0,1 mm

Slika 16: Preizkušanec za preizkus trajne nihajne trdnosti

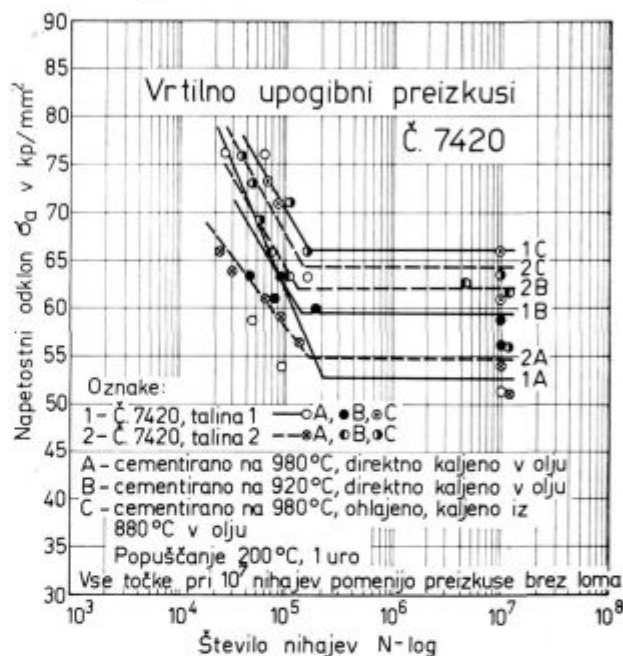
šča od točke vpetja do prijemališča upogibne sile. Vse preizkušance smo v sredini zarezali do globine 0,2 mm s polmerom zaokrožitve zareze 0,1 mm. Dno zareze je pri okoli 0,85 % C.

Za vsako od obeh talin smo določili Wöhlerjeve krivulje za sledeče variante cementiranja in kaljenja:

— standardno cementirano na 920°C in direktno kaljeno,

— standardno cementirano na 980°C in direktno kaljeno,

— standardno cementirano na 980°C, ohlajeno in nato kaljeno iz 880°C.



Slika 17: Wöhlerjeve krivulje različno cementiranih

Wöhlerjeve krivulje kaže slika 17, trajne trdnosti pa so navedne v tabeli 7.

Tabela 7: Trajno nihanje trdnosti

Oznaka (slika 17)	Talina jekla Č. 7420	Cementacija na temperaturi °C	Kaljenje	Trajna trdnost kp/mm ²
1 A	1	980	direktno	52,8
1 B	1	920	direktno	59,5
1 C	1	980-ohlajeno	880° C	66,0
2 A	2	980	direktno	54,8
2 B	2	920	direktno	62,0
2 C	2	980-ohlajeno	880° C	64,5

Razlika med talinama 1 in 2 ni bistvena — pri direktnih kaljenjih ima talina 2 nekoliko višjo trajno trdnost, pri kaljenju iz 880°C pa talina 1.

Pri obeh talinah pa opazimo zelo jasno razliko pri različnih režimih cementiranja in kaljenja. Najnižjo trajno trdnost ima jeklo, cementirano na 980°C in direktno kaljeno, občutno višjo pa jeklo,

cementirano na 920° C in direktno kaljeno. Vsiljuje se vprašanje, ali se z višjo temperaturo slabša trajna trdnost zaradi visokotemperaturnega cementiranja ali zaradi direktnega kaljenja. Wöhlerjevi krivulji 1 C in 2 C, za kateri so bili preizkušanci standardno cementirani na 980° C, nato pa ohlajeni in kaljeni iz 880° C kažeta namreč najvišjo trajno trdnost. Zelo je torej verjetno, da cementiranje pri visoki temperaturi ne poslabša trajne trdnosti če nato jeklo ohladimo in kalimo iz nižje temperature in da jeklu poslabša trajno trdnost direktno kaljenje iz visoke temperature.

Sklepi: Iz rezultatov, ki smo jih dobili pri raziskovanju vpliva visokotemperaturne cementacije na mehanske lastnosti jekla lahko sklepamo sledeče:

— Krivulje radialnih trdot kažejo, da je kalilnost jekla Č. 7420 boljša kot jekla Č. 4320 in da je jeklo Č. 7420 primernejše za visokotemperaturno cementacijo in direktno kaljenje.

— Statični upogibni preizkus jekla, cementiranega pri visoki temperaturi (980° C) daje boljše upogibne karakteristike (poves, upogibna trdnost) kot preizkus jekla, cementiranega pri normalni temperaturi (920° C).

— Temperatura cementacije (920° C odnosno 980° C) ne vpliva na udarno vzvojno žilavost.

— Iz rezultatov trajnih trdnosti lahko sklepamo, da temperatura cementiranja ne vpliva na trajno trdnost, dočim direktno kaljenje, posebno iz visoke cementacijske temperature občutno znižuje trajno trdnost.

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil dieses Artikels (Z. Z., 1967, 1, Nr. 1) beschrieben wir die Grundparameter der Hochtemperaturzementierung. Die Zementierung tätigten wir mit Stadtgas bei Temperaturen von 900, 950 und 1000° C und verschieden lang: 2, 4, 6 und 8 Stunden (die Apparatur für die Zementierung zeigt Bild 1, die Gaszusammensetzung die Tabelle 1). Wir untersuchten zwei Stahlsorten, deren chemische Zusammensetzung die Tabelle 2 zeigt. Die Gradienten der Kohlenstoffkonzentration für die verschiedenen Temperaturen und Zementierungsdauer zeigen die Diagramme auf den Abbildungen 3, 4 und 5. Wir stellten fest, dass wir die Standardzementierung (0,3% C in der Tiefe von 0,8 mm) erreichten:

- bei 900° C nach 6 Stunden Zementierung,
- bei 900° C nach 6 Stunden Zementierung,
- bei 950° C nach 3 Stunden Zementierung und
- bei 1000° C nach 1 Stunde Zementierung.

Die Oberflächenmenge an Kohlenstoff ist die grösste bei der Zementierung auf 950° C, besonders bei Chrom-

stahl C 4320 (Bild 7). Jedoch auch bei dieser Temperatur übersteigt die Standardzementierung nicht 1,25% C.

Wir untersuchten metallographisch den Stahl C 7420 und stellten fest, dass nach längerer Zementierungszeit auf 950 und 1000° C die Kristallkörner schwellen. Jedoch nach den Zeiten für die Standardzementierung ist diese Erscheinung noch nicht ausgeprägt (Abbildungen 8, 9 und 10).

Im II. Teil beschreiben wir den Einfluss der Hochtemperaturzementierung auf einige mechanische Eigenschaften des Stahles. Die Versuchsstücke wurden standardzementiert auf 920 und 980° C. Die Resultate des Biegeversuches sind besser, wenn wir den Stahl bei höherer Temperatur zementieren (Bild 14). Die mittels des Schlagdrehversuches bestimmte Zähigkeit des Stahls ist sehr gut und hängt nicht von der Zementierungstemperatur ab. Die Dauerfestigkeit bestimmten wir mit dem Umlaufbiegeversuch. Aus den Resultaten schliessen wir, dass die Zementierungstemperatur keinen Einfluss auf die Dauerfestigkeit hat, während direktes Härten, besonders aus hoher Zementierungstemperatur empfindlich die Dauerfestigkeit reduziert. (Bild 17 und Tabelle 7).

SUMMARY

In the first part of this article (Z. Z., 1967, 1, No. 1) the basic parameters of high temperature cementation were described. Cementation was carried out in city gas at temperatures 900°, 950° and 1000° centigrades for different periods: 2, 4, 6 and 8 hour (Fig. 1 is showing the arrangement for cementation and table 1 gas analysis). Two grades of steel were examined. Chemical analysis is shown in table 2. Carbon concentration gradients for different temperatures and time of cementation are shown in graphs of figure 3, 4 and 5. It was found out that standard cementation (0,6% C case depth 0,8 mm) was attained

- at 900° C after 6 hour cementation period
- 950° C after 3 hour cementation period
- 1000° C after 1 hour cementation period

The highest surface carbon concentration is shown at 950° C cementation, particularly for chromium steel C 4320 (Fig. 7). Nevertheless if standard cementation is employed it never exceeds 1,25% C.

Under microscope steel C 7420 was examined and found that after longer periods of cementation at 950 and 1000° C the grain size is increasing. Nevertheless after periods of standard cementation this phenomenon is not severe (Fig. 8, 9 and 10).

In part two the high temperature cementation influence on some mechanical properties is described. Standard cementation for the samples was carried out at 920 and 980° C. Bend test results are better if cementation is carried out at higher temperatures (Fig. 14). Impact strength determined by torsional impact test is very good and does not depend upon cementation temperature.

Določanje Al v jeklu pri vsebnosti od 0,005-0,080 %

Metoda, po kateri odstranjujemo železo in druge moteče elemente z lugom, oziroma metoda, po kateri železo le reduciramo, da ne moti obarvanega kompleksa aluminijskega, ne dajeta sprejemljivih rezultatov.

Z merjenjem optične gostote z eriokromciani-
nom obarvanega kompleksa aluminijskega iz čiste raz-
topine po odstranitvi motečih elementov s pomoč-
jo Hg-katode, dobimo dobre rezultate.

Metoda je razmeroma enostavna in hitra in primerna za kontrolne laboratorije.

Pri ocenjevanju tehnoloških lastnosti jekla igra aluminij važno vlogo. Če ga dodajajo jeklu samo za pomirjenje in dezoksidacijo, pospešuje tudi fino zrnatost jekla.

Iz vsebnosti Al v jeklu moremo sklepati na stopnjo desoksidacije jekla, obenem pa moremo oceniti še mehanske lastnosti jekla, kot so: velikost avstenitnega zrna, kalivost, stopnjo grafitizacije, zarezno žilavost, odpornost proti oksidaciji legiranega jekla. Z vsebnostjo Al v jeklu moremo tudi predvideti njegovo denitrirno sposobnost.

Aluminij za pomirjenje uporabljajo v obliki čistega aluminijskega ali kot leguro s silicijem ali manganom in ga zaradi velike afinitete do kisika in dušika dodajajo pri fabricaciji jekla takoj po preddesoksidaciji z manganom ali silicijem. Leguro dodajajo jeklu v peči ali v ponovci, čist Al pa vedno v ponovco ali celo v kokilo med ulivanjem.

Če ima jeklo Al preko 0,1 %, že bolj gosto teče. Tako jeklo ima sicer vključke Al_2O_3 , vendar le-ti stremijo za tem, da se naberejo na površini ali na robovih ingota. Pri dodajanju aluminijskega, enako kot pri dodajanju silicija, se razvija toplota, ki povzroči redukcijo žilindre in teoretično tudi razžveplanje jekla.

Aluminij desoksidira in denitrira jeklo, kar ima za posledico vpliv na velikost zrna in na stopnjo grafitizacije.

Svoječasno so mislili, da je grafitizacija funkcija časa, v katerem je bilo jeklo podvrženo zvišani temperaturi. Zadnje čase pa dokazujejo, da je Al tisti, ki zaradi povezave z N_2 , ki je raztopljen v jeklu, zmanjša stabilnost železovega karbida, posebno pri zvišani temperaturi. Posebno važno je to tedaj, če je Al več in ne samo toliko, da bi se vezal samo na N_2 .

Grafitizacije pri vsebnosti Al od 0,01—0,04 % niso opazovali.

Vezava Al na N_2 vpliva na trdnost jekla. Fino zrno pri primerni vsebnosti Al ostane tudi pri

zvišanih temperaturah (do 1000° C) neizpremenjeno. Če pa manjka v jeklu N_2 , pa se Al-nitrid v avstenitu raztaplja. Prisotnost Al-nitrida znižuje torej občutljivost jekla napram vročini in zvišuje prekalivost jekla. Prekalivost je sicer pri večjem zrnu večja, vendar jeklo poka pri kalenju, kar povzroča veliko zrno in ima tudi sicer nižje mehanske lastnosti.

Vsebnost Al od 0,02—0,04 % povzroči fino zrnatost, le-ta pa poviša zarezno žilavost pri sobni temperaturi. Če ima normalizirano jeklo aluminij, je boljša njegova zarezna trdnost, kar je posledica fine zrnatosti jekla zaradi vsebnosti Al.

Optimalno vsebnost Al v jeklu sodijo na 0,02 do 0,05 % v kombinaciji z 0,15—0,30 % Si. Vendar moramo, če želimo vplivati na fino zrnatost jekla, tako jeklo prej preddesoksidirati, ker bi se sicer prisoten Al vezal najprej na O_2 , do katerega ima večjo afiniteto kot do N_2 .

Vodika v jeklu Al ne veže, le-ta se adsorbira na pri desoksidaciji nastali Al_2O_3 in H_2 ostane v jeklu v obliki mehurčkov.

Konkretno pri nas v jeklarni obstaja še vedno problem zrnatosti predvsem vzmetnega in ogljikovega jekla. Pri enakem doziranju silicija (ki tudi vsebuje Al) 150 kg/32 ton za preddesoksidacijo in 15—30 kg aluminijskega/32 ton za pomirjenje dobivajo pri enakih ostalih pogojih enkrat grobo, drugič pa fino avstenitno zrno.

Iz tako ozkega področja, kako v naprej vplivati na to, pri nas nismo delali preiskav in se naslanjamo več ali manj na poprečne podatke ostalih jeklarn v Jugoslaviji.

Zaradi vseh tej dejstev je poznavanje vsebnosti aluminijskega v jeklu zelo važno in kemijska analiza jekla na vsebnost Al v njem more že vnaprej nakazati, kakšne lastnosti od jekla lahko pričakujemo in v kakšne svrhe ga bomo uporabili.

Pripominjamo, da je določitev metode določanja aluminijskega v jeklu prva faza raziskav na področju vpliva vsebnosti aluminijskega v jeklu na njegove lastnosti.

IZ LITERATURE posnemamo več pojmov, s katerimi označujemo Al v jeklu. Vsa imena kot so: celokupni (totalni), kislinotopni, kislinonetopni, kovinski, oksidni in nitridni niso našla postopkov določaja v kemiji. Zato srečujemo poenostavljeno razdelitev aluminijskega v jeklu, kot je: v trdni kovinski raztopini železa nastopajoči Al, na kisik vezan

Al v obliki mešanih oksidov in na dušik vezan Al v obliki mešanih oksidov in na dušik vezan v obliki različnih nitridov.

Kemijska analitika pa je ločila:

1. kislinitopni Al
2. kislintonetopni Al
3. celokupni (totalni) Al,

ki ga predstavljata vsota 1. in 2.

Pri vseh avtorjih, ki so nastopali in se še pojavljajo, srečujemo klasične gravimetrične in moderne fotometrične metode določanja prej navedenih vrst aluminija v jeklu. Prednjačijo fotometrične metode, kjer merimo intenzivnost obarvanega kompleksa aluminija s tako ali drugačno organsko substanco. Gravimetrične metode predvsem za majhne količine Al zaradi nenatančnosti niso zaželene. Mednje spada metoda, ki jo navaja za višje količine Al (večji od 0,5 %) Handbuch für das Eisenhüttenwesen Band 2 z 8-hydroxichinolinom (oxinom) s predhodnim odločanjem železa in drugih motečih elementov z elektrolizo s Hg-katodo.

Ostale metode pa, ki jih nekateri avtorji navajajo (Wurz, Neuberger) kot alternativne in po katerih določajo aluminij v prisotnosti železa in mangana in drugih, oziroma le-te maskirajo ali kako drugače odstranijo, so nenatančne, saj dopuščajo do 25 %-ne izgube oz. napake. Neuberger in sodelavci so že l. 1955 uporabili metodo za določanje Al s predhodnim odstranjevanjem železa in drugih motečih elementov s pomočjo ekstrakcije z etiletrom, vendar so v poznejših letih ugotavljali celo 11 %-ne izgube pri takem načinu dela.

Eksperimenti

Britanski standardi navajajo metodo določanja kislinitopnega in kislintonetopnega Al in mi smo metodo prikrojili našim prilikam in pogojem tako, da določamo celokupni aluminij. Netopni del po raztapljanju jekla smo po odstranjevanju silicija razkrojili, in ga dodali v kislino raztopljenemu delu jekla. Tako smo mogli določiti kovinski Al, oksidni in nitridni Al skupaj.

Neuberger-Wurz »lug metodo« smo preizkusili, ker je hitrejša. Ta metoda pa zanemarja kislintonetopni del aluminija (to so le tisočinke procenta). Vendar napake niso možne le zaradi tega. Z lugom oborjeno železo in ostali elementi potegnejo s seboj še nekaj aluminija, ker se le-ta adsorbira na feri-hidroksidu.

Metoda nam ni dajala jasnih barvnih prehodov, očitno zaradi ostajanja sledov železa v filtratu po obarjanju železa z natrijevim lugom. Kompleksi so bili izredno močno obarvani, saj smo že pri vsebnosti Al = 0,037 % dobili ekstinkcije > 1,500 in popolnoma raznolika neuporabna paralelna od-

čitanja. Tudi topljenje jekla (1 g v 20 ml HCl 1:4) ni šlo brez težav, trajalo je predolgo (tudi preko noči).

Neubergerjev članek v Stahl und Eisen 22 iz leta 1965 navaja metodo določanja aluminija brez odločanja železa idr. elementov z elektrolizo ali z ekstrakcijo, temveč le z metanolom in askorbinsko kislino reducira železo, da le-ta ne tvori obarvanega kompleksa, ki bi pri fotometričnem določanju motil obarvani kompleks aluminija. S to metodo nismo dobili dobrih rezultatov. Barva kompleksa ni bila obstojna, krivulja ni bila ravna, vrednosti, ki smo jih v paralelkah dobivali, niso bile enake, saj je bilo že na oko opaziti različno obarvanje Al-kompleksa. Ekstinkcije so se gibale pri paralelkah od 0,502—0,553, oz. od 0,653—0,745 pri višjih vsebnostih Al. Če smo se za obarvanje aluminija namesto eriokromcianina poslužili chromazurola S, so ekstinkcijske vrednosti pri nizkih vsebnostih Al varirale (za višje % Al je bilo bolje) kljub domnevni večji stabilnosti barve, ki jo avtor chromazurolu pripisuje.

Po vseh poskusih dobiti metodo, ki bi bila razmeroma hitra in natančna, smo se odločili za metodo z elektrolitskim odstranjevanjem železa in drugih motečih težkih kovin s Hg-elektrodo.

Hg-elektroliza

Elektrolitsko ločenje elementov s Hg-elektrodo smo izvedli v elektrolitski celici. Izdelana je iz Pyrex steklene cevi in jo sestavljajo Hg-elektroda in Pt-anoda. Površina katode znaša pri nas cca 66,4 cm² in je s srebrno žico, zataljeno v steklo zvezana z izvorom električnega toka preko usmernika (0—6 A; 0—60 V). Anodo predstavlja špiralno zvit platinski trak, premera cca 0,8 cm in je prav tako z izvorom toka zvezan s srebrno žico in zataljenim kontaktom preko usmernika. Med anodo in katodo je 1,5 cm razdalje. Elektrolitska celica je hlajena s tekočo vodo, ki cirkulira tako, da je temperatura enaka sobni (v nobenem primeru ne sme presegati 40° C, ker bi se sicer reakcija odvijala prepočasi).

Elektrolizer nima vdelanega mešalca, kar pri manjših zatehtah vzorca niti ni potrebno, ker se nabira amalgam zaradi pritrjenega magneta ob stene elektrolizerja. Tako ostaja površina katode vedno čista in aktivna za nadaljnjo tvorbo železovega in drugih amalgamov. Elektroliza je pri nelegiranih jeklih končana v 30—45 minutah, dalj pa traja, če sta prisotna tudi Cr- in Mo-jona.

Zivo srebro in destilirana voda, kot vse ostale kemikalije (kislina) morajo biti čistoče »pro analysi«. Za začetno, tj. prvo elektrolizo uporabimo Hg, ki je že 2 × sprejel amalgam, nato ga pa uporabimo še za 6 določitev, pri zatehtah do 0,5 g jekla.

Z elektrolizo odločimo iz raztopine poleg vsega III. val. Fe še Cr-, Ni-, Co-, Cu-, Mn-, Ti-, V-, Zr- in še Mo-jone, kar pa elektrolizo znatno podaljša. Odlaganje železa in ostalih elementov je funkcija tokove gostote in stopnje kislosti elektrolita in časa trajanja procesa. Maksimalno odlaganje dosežemo z večjo tokovo gostoto in minimalno prosto kislino.

Nekaj teh elementov sicer še ostane v elektrolitu, posebno joni Ti, V, Zr, Mn, Pb in II val. Fe.

Pri eventuelni večji množini kroma v elektrolitu prosto kislino nevtraliziramo z dodatkom 10 % -ne raztopine natrijevega karbonata že pred elektrolizo ali med njo.

Ko po določenem času odstranimo vse moteče elemente, elektrolizo prekinemo pod tokom in v čisti raztopini določimo Al ev. gravimetrično pri večjih vsebnostih aluminija ali fotometrično.

Reagenti za obarvanje

Za obarvanje aluminija se poslužimo lahko več vrst organskih barvil, ki aluminij vežejo v značilno obarvan kompleks. Najbolj znan od teh barvil je erikromcianin R, ki ga uporabljajo predvsem v Nemčiji in Angliji (Amerika manj) in je na tržišču znan pod različnimi imeni kot so: erikromcianin R (3 : 3'-dimetyl-4-hydroxyfuchson-5 : 5' -dicarboxylic kislina; frm. Geigy) ali Alysarolcyamin R, Omega chromcyanin R, Solochromcyanin R, Chromoxancyamin RA.

Poznamo pa še: chromazurol S in Aluminon. Chromazurolu S dajejo nekateri prednost pred erikromcianinom R zaradi večje obstojnosti barve.

Prav na barvo reagenta imajo pa močan vpliv pri vseh barvilih, posebno pa še pri erikromcianinu stopnja kislosti elektrolita, njegova koncentracija, čas, ki je potreben za razvijanje barve in temperatura. Optimalna stopnja kislosti je od pH 5,9—6,1. Čas za razvijanje barve kompleksa so merili (od 10 minut do 1 ure) in ugotovili, da je optična gostota največja po 15—30 minutah, pri temperaturi 16—23° C merjeno pri valovni dolžini 530 μ m.

Metode določanja aluminija po elektrolitskem odločanju motečih elementov s pomočjo fotometričnega merjenja vsebnosti so po različni literaturi različne.

Preizkusili smo Kochovo metodo, po kateri smo odstranjevali ostanke elementov po elektrolizi z obarvanjem z žveplovodikom. Ker pa postopek zahteva mnogo filtriranja, spiranja in izparevanja na minimalen volumen, je metoda dolgovozna. Z rezultati paralelnih določitev, posebno kar zadeva vsebnost Al < 0,02 %, nismo bili zadovoljni in smatramo, da se pri paralelkah zaradi tolikega spiranja in izparevanja spreminja stopnja

kislosti, ki pa je bistveni vpliven faktor na razvijanje barve kompleksa in njegove obstojnosti. Izvršili smo mnoga merjenja, ekstinkcijske vrednosti so se za 0,048 % Al gibale od 0,412—0,475 ali za 0,005 % Al od 0,078—0,092 ali za 0,080 % Al od 0,790—0,850.

Zato smo se končno odločili za:

Metodo določanja celokupnega aluminija v nelegiranih in nizkolegiranih jeklih s pomočjo odločanja železa in drugih težkih kovin z elektrolizo in fotometričnim merjenjem z erikromcianinom R ustvarjenega aluminijevega kompleksa.

Princip metode

Iz vzorca, raztopljenega v razredčeni žvepleni kislini, odločimo moteče elemente z elektrolizo s Hg-katodo in iz čiste raztopine alikvotnemu delu dodamo erikromcianin R pri pH 6 in merimo optično gostoto obarvanega Al-kompleksa pri 530 μ m s spektralnim fotometrom.

Uporabnost metode

Za vsebnosti Al od 0,002—0,10 % je metoda uporabna za nelegirano in nizkolegirano jeklo.

Dovoljena odstopanja med paralelkami a x (0,004 + 0,04 % Al) % (po Stahl und Eisen

Kalender)

Število paral.

določitev	2	3	4	5	6	7	8	9
a	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5

Potrebne aparature

Standardna laboratorijska oprema, spektralni fotometer.

Elektrolizer s Hg-katodo in Pt-anodo.

Usmernik 0—60V, 0—6 A.

Potrebne kemikalije

Žveplena kislina H₂SO₄ p. a. (sp. t. 1,84)

Žveplena kislina H₂SO₄ p. a. (razredčena 1 : 9)

Žveplena kislina H₂SO₄ p. a. (razredčena 1 : 2)

Žveplena kislina H₂SO₄ p. a. (sp. t. 1,037: 35 ml H₂SO₄ (1 : 9) v 100 ml bučko in z vodo dopolniti do marke).

Solna kislina HCl (0,1 N)

Fluorovodikova kislina HF p. a.

Kalijev piro-sulfat K₂S₂O₇ p. a.

Tioglikolna kislina 80 %

Natrijev hidroksid NaOH p. a. 30 % ut.

Živo srebro Hg p. a.

Vodikov peroksid H₂O₂ p. a. 30 %

Erikromcianin R 0,1 % -na raztopina (0,1 g raztopimo v malo vode v 100 ml merilno bučko, dolijemo 6 ml 0,1 N HCl, dopolnimo z vodo do marke in dobro premešamo. Barva je obstojna eno uro)

Amonacetat p. a. CH₃COONH₄

Natrijev acetat p. a. CH₃COONa

Ocetna kislina p. a. CH₃COOH 100 %

Puffer raztopina: 274 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 109 g CH_3COONa + 6 ml CH_3COOH razredčimo z vodo na 6 lit., pH puffra naj bo 5,9—6,1

Kovinski Al p. a. 99,995 %

Standardna raztopina Al (0,2000 g Al 99,995 % raztopimo v 20 ml H_2SO_4 (1 : 2) in dodamo nekaj kapljic H_2O_2 p. a. 30 %. Prelijemo v 1000 ml mer. bučko, dopolnimo do marke, odpipetiramo 100 ml v 1000 ml mer. bučko in dopolnimo do marke.

1 ml te raztopine je 0,02 mg Al

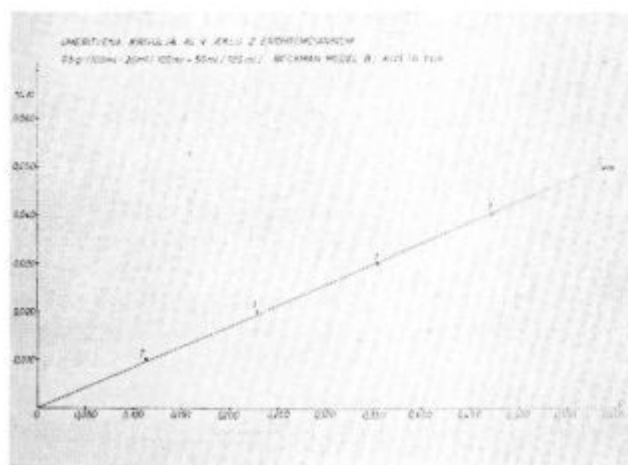
Indikator papir pH 0,5—5

Postopek

Odtehamo 0,5 g vzorca v 150 ml čašo in dodamo 35 ml H_2SO_4 1 : 9. Pokrito z urnim steklom raztopimo na vročem. Filtriramo skozi bel trak, speremo z vročo vodo in filtrat ujamemo v 100 ml merilno bučko. Oborino sežgemo, odstranimo silicij s H_2SO_4 in HF, iz ostanka napravimo talino s $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ in izluženo dodamo filtratu v bučki. (Opomba 1). Raztopino v bučki dopolnimo do marke z vodo, odpipetiramo alikvotni del. 20 ml prenesemo v elektrolitsko celico, dodamo 30 ml destilirane vode in elektroliziramo 30—45 minut, da je elektrolit čist, oziroma brezbarven. Pod tokom ga spustimo iz celice, speremo celico z vodo, elektrolit prefiltriramo skozi bel trak v 100 ml bučko, dodamo 3 kapljice tioglikolne kisline, dopolnimo z vodo do marke, odpipetiramo alikvot 50 ml (opomba 2). Raztopini dodamo 30 %-nega NaOH do pH 3 (kontroliramo z indikator papirjem) in prelijemo v 100 ml merilno bučko. Dodamo 5 ml erikromcianin raztopine in 10 ml puffer raztopine pH 6, dopolnimo do marke, dobro premešamo in po 15—20 minutah izmerimo optično gostoto napram slepi probi pri 530 μm na spektralnem fotometru v kivetu 1 cm. Z izdelane krivulje odčitamo rezultat.

Slepa proba

Za slepo probo vzamemo ferrum reductum ali standardno jeklo, ki je zanesljivo brez aluminija



in postopamo točno tako kot z vzorcem. Z vrednostjo slepe probe postavimo ničlišče in odčitavamo na fotometru čiste ekstinkcije.

Umeritvena krivulja

Krivuljo izdelamo s pomočjo standardnih jekel (normala) z znanimi različnimi vsebnostmi aluminija in pod enakimi pogoji kot je že pri postopku opisano.

Krivuljo izdelamo tudi s pomočjo standardne raztopine z različno vsebnostjo aluminija, ki jo iz birete dodajamo raztopljenemu čistemu železu (ferrum reductum) v količini od 2,5—12,5 ml in postopamo enako kot smo že v postopku opisali. Dobljene vrednosti ekstinkcij nanesemo na ordinato koordinatnega sistema, na katerega abscisi so nanešene količine Al v % ali μg . Krivulja mora biti ravna in ima izhodišče v 0-točki sistema.

Za umeritveno krivuljo izdelana raztopina je dala rezultate, ki so prikazani v tabeli I in po kateri smo krivuljo izdelali.

Tabela I

Dodani Al %	Opt. gostota E 1 cm kiv. 530 μm	Opt. gostota sred. vrednost E
0,010	0,102; 0,125; 0,095; 0,130	0,113
0,020	0,228; 0,222; 0,230; 0,230	0,227
0,030	0,350; 0,350; 0,360; 0,340; 0,365	0,353
0,040	0,470; 0,470; 0,471; 0,470; 0,480; 0,462	0,470
0,050	0,587; 0,585; 0,590; 0,587; 0,590; 0,588	0,588

Opombe

Kislinotopnemu delu aluminija smo pridružili kislinotopni del, ki se giblje običajno v redu velikosti tisočinke procenta. Če je silicija, ki je v jeklu raztopljen v obliki metasilicijeve kisline, več kot en procent, uparimo žveplenokisli filtrat do žvepljenih par, netopno pa odfiltriramo kot opisano.

2. Če je procent aluminija večji od 0,15, vzamemo manjši alikvot, razliko do 50 pa nadomestimo z dodatkom H_2SO_4 sp. t. 1,037.

Da dokažemo ponovljivost in natančnost metode, smo izbrali štiri različne standardne vzorce jekla z znanim % Al. Iz rezultatov, ki so prikazani v tabeli II, je razvidno, da koeficient nihanja S pada z naraščajočo vsebnostjo aluminija, kar pomeni, da je metoda vse bolj točna, če je vsebnost Al večja od 0,0050 %. Smemo pa trditi, da je tudi za 0,0050 % Al metoda dobra, ker je koeficient nihanja izpod 15 % in je toleranca po

Al %	E _i	E	x _i	\bar{x}	$\frac{\Delta}{x_i - x}$	$\frac{\Delta^2}{1.10^{-8}}$	$\frac{\sigma}{1.10^{-4}}$	S %	Nar. tol.	S. E. K. tol.
0,0050	0,050	0,0535	0,0048	0,0048	0,0000	0	5,92	12	± 0,0018	± 0,0029
	0,048		0,0050		0,0002	4				
	0,046		0,0040		0,0008	64				
	0,053		0,0049		0,0001	1				
	0,065		0,0058		0,0010	100				
	0,049		0,0045		0,0003	9				
0,020	0,230	0,228	0,0197	0,0197	0,0000	0	6,0	3	± 0,0018	± 0,0036
	0,232		0,0201		0,0004	16				
	0,236		0,0210		0,0013	169				
	0,225		0,0195		0,0002	4				
	0,220		0,0190		0,0007	49				
	0,225		0,0195		0,0002	4				
	0,230		0,0197		0,0000	0				
	0,220		0,0190		0,0007	49				
	0,229		0,0197		0,0000	0				
	0,033		0,389		0,386	0,0331				
0,385		0,0330	0,0001	1						
0,390		0,0334	0,0005	25						
0,386		0,0330	0,0001	1						
0,390		0,0334	0,0005	25						
0,385		0,0330	0,0001	1						
0,380		0,0325	0,0004	16						
0,388		0,0330	0,0001	1						
0,382		0,0328	0,0001	1						
0,048		0,545	0,551	0,0465		0,0472	0,0007	49	3,4	0,72
	0,548	0,0465		0,0007	49					
	0,545	0,0465		0,0007	49					
	0,544	0,0465		0,0007	49					
	0,540	0,0460		0,0012	144					
	0,577	0,0490		0,0018	324					
	0,550	0,0470		0,0002	4					
	0,565	0,0485		0,0013	169					
	0,560	0,0480		0,0008	64					
	0,559	0,0480		0,0008	64					

Stahl und Eisen Kalender (S. E. K. tol.) nižja od vsebnosti aluminija in višja od naravne tolerance (Nar. tol.). Koeficient nihanja smo izračunali po formuli:

$$S = \frac{\sigma \cdot 100}{\bar{x}} \%$$

kjer pomeni:

σ — standardna deviacija
 $\frac{\sigma}{\bar{x}}$ — poprečna dobljena vrednost Al (matem. sredina)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}} \quad \Delta = x_i - x$$

kjer pomeni:

Δ — razlika med posameznimi določitvami in srednjo vrednostjo

x_i — posamezna določitev za vsebnost Al
 n — število določitvev

Naravno toleranco smo izračunali tako, da smo po Gaussovi teoriji (krivulji) srednji poprečni vrednosti prišteli, oz. odšteli 3σ .

Iz tabele še razberemo, da nam po statistični obdelavi rezultatov, oziroma po naravni toleranci izpadeta za vsebnost aluminija = 0,048 % od desetih dva rezultata (podčrtana v tabeli), ki sta pa po S. E. K. v mejah toleranc.

Vsi ostali rezultati za različne vsebnosti aluminija so v mejah naravnih toleranc in so σ in S izredno nizki.

Metoda je torej natančna in jo moremo uporabiti za vsebnosti celokupnega aluminija od 0,0050 do 0,080 %, kar je bil naš namen.

Literatura

1. Med tekstom navedena
2. Journal of the Iron and Steel Institut 1962/sept.
3. Analyst Vol. 90
4. British Standard 1121: Part 35: 1955
5. British Standard 1121 C: 1955
6. Journal of the Iron and Steel Institut 1955/jan.
7. Koch, Dedic: Spurenanalyse 1964
8. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 2
9. Archiv für Eisenhüttenwesen 4/1955
10. BISRA 1958/nov.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Aluminium, wenn es im Stahl in minimalen Mengen fast als Unreinlichkeit auftritt, wirkt wesentlich auf seine Eigenschaften ein. Eine gut ausgesuchte und richtige Bestimmungsmethode dieser minimalen Mengen ist ausserordentlich wichtig. Das Probieren mehrerer Methoden hat gezeigt, dass die genaueste Methode jene ist, bei welcher wir in der elektrolytischen Zelle mit Hg: bzw. Pt-Elektrode die Ionen der störenden Elemente ausschlei-

den und aus der reinen Lösung die optische Dichte des mit Eriochromcyanin gefärbten Aluminiumkomplexes bei der Wellenlänge von $530 \mu\text{m}$ bei $16\text{--}23^\circ\text{C}$ 15–30 Minuten nach der Einfärbung in der 1 cm Küvette messen.

Die statistische Bearbeitung der Untersuchungsergebnisse von vier englischen Standardproben mit bekanntem Aluminiumgehalt hat gezeigt, wie gross die Richtigkeit bzw. die Genauigkeit der beschriebenen Methode ist.

SUMMARY

When Al appears in steel in very small quantities closely as trace, it influences the properties of the steel strongly. It is of great importance to select proper method for these small quantities determination. Testing different methods it was found out that the most exact method is the one using Hg or Pt electrode to separate ions of interfering elements. Out of pure solution optic density

is measured photometricly by eriochromcyanin coloured aluminium at wave length $530 \mu\text{m}$, $16^\circ\text{--}23^\circ\text{C}$ after 15 — 30 minutes of colouring in 1 cm absorption cell.

Statistical treatment of results made on four samples of english steel with known Al content showed the exactness and properness of the method.

Penetracija na jeklenih ulitkih

Članek obravnava ugotovitve nekaterih tujih avtorjev o pojavi penetracije na jeklenih ulitkih. Predvsem se naslanja na Poročilo št. 24 odbora VDG za formarske in pomožne livarske materiale in na članek »Pojav penetracije na jekleni litini pri različnih formarskih mešanica«. Podanih je tudi nekaj domačih izkušenj pri opazovanju penetracije na ulitkih iz nelegiranega, malolegiranega in manganskega jekla.

Uvod

Ce plast peska okrog ulitka po litju ne odpade sama od sebe, govorimo o napaki, ki jo livarji imenujejo »pripečen pesek«, »pritaljen pesek«, »peščena skorja«, »krasta« in podobno. Mednarodna klasifikacija napak loči tri oblike te napake:

S kodo 4221 je označena napaka, ki jo naš Atlas napak¹ imenuje »pripečen pesek«. To je tenka plast peska, ki se lahko drži ulitka.

S kodo 4221 je označena napaka »pritaljen pesek«. To je plast nataljenega peska, ki se trdno drži ulitka.

S kodo 1210 je označena napaka »pripečenje«. To je debela plast peska, prepojenega s kovino iz ulitka. Ta plast se ne more odstraniti s peskanjem. Navadno se pojavi na tistih površinah masivnih ulitkov, kjer se toplota slabo odvaža. Nastane zaradi penetracije jekla v material forme ali jedra.

Zadnja od naštetih livarskih napak povzroča mnogo izmečka ali zamudnega čiščenja ulitkov. Izgleda, da je problem tudi v tujih livarnah pereč, saj se z njim ukvarjajo mnogi avtorji po strokovnih časopisih. Nedavno sta izšla v reviji Giesserei dva članka^{2, 3}, ki opisujeta sistematične raziskave, izvršene v zadnjem času na tem področju. Tu hočemo podati nekaj ugotovitev tujih raziskav in nekaj lastnih izkušenj.

POROČILO ŠT. 24 ODBORA VDG ZA FORMARSKO IN POMOŽNE LIVARSKO MATERIALE (izvleček)²

Namen raziskav

Poročilo opisuje rezultate raziskav, katerih namen je bil ugotoviti vpliv zrnatosti peska, dela za nabijanje, ferostatičnega pritiska, livne temperature in višine litja na penetracijo pri nelegiranih jeklih.

Zrnatost peska

Za poizkuse so uporabljali pesek Haltern različnih zrnatosti z oznakami H 35, H 34, H 33, H 32, H 31 in H 30.

Delo za nabijanje

To spremenljivo so spreminjali z nastavitvijo različnih časov nabijanja — 5, 10, 15 in 20 sekund. Tako so dobili različne stopnje dela za nabijanje, ki je bilo v mejah od 16 do 82 kpm.

Ferostatični pritisk

Spreminjali so ga z različno višino nalitka. Višina je bila 200, 300, 400 in 500 mm.

Temperatura litja

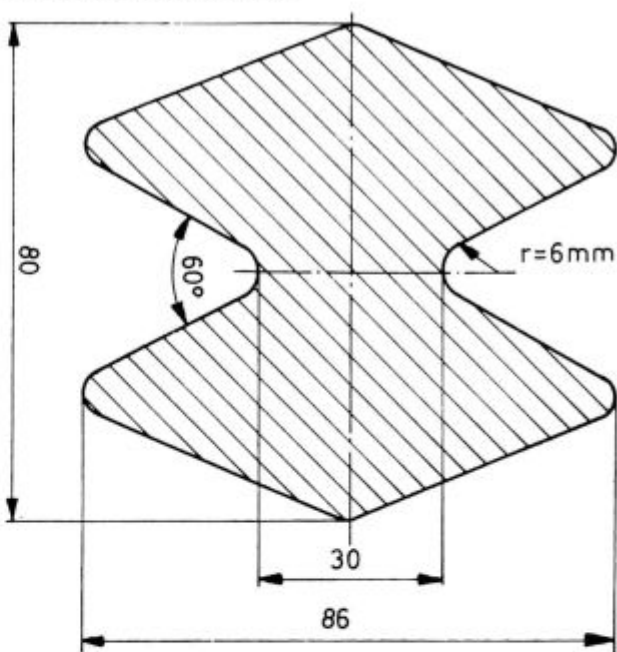
Temperaturo litja so spreminjali od 1580° C do 1660° C.

Višina litja

Merili so jo od dna forme do nivoja taline v ponovci. Spreminjala se je od 1350 mm do 1900 mm.

Proba za merjenje penetracije

Prerez probe kaže slika 1. Kot 60° na ulitku je najbolj občutljiv za penetracijo. Volumen penetracije se lahko izračuna iz višine, širine in debeline penetriranega sloja.

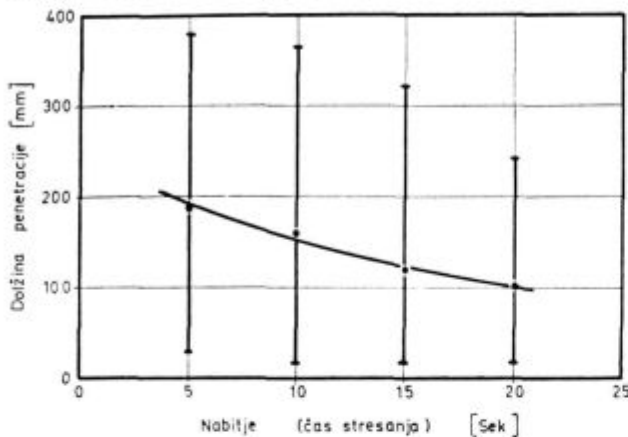


Slika 1
Presek probe za penetracijo²

To je dokaj neprikladen način merjenja. Obstaja zakoniti odnos med volumnom in dolžino penetracije in so zaradi prikladnosti penetracijo izražali kar z dolžino.

Rezultati raziskav

Na sliki 2 vidimo vpliv nabijanja na stopnjo penetracije. Srednje vrednosti ležijo na krivulji, ki je pri krajših časih nabijanja bolj strma, pri večjih časih pa bolj položna. To pomeni, da z izredno dolgim časom nabijanja ne pridobimo mnogo, pri kratkih časih pa je vpliv časa večji.

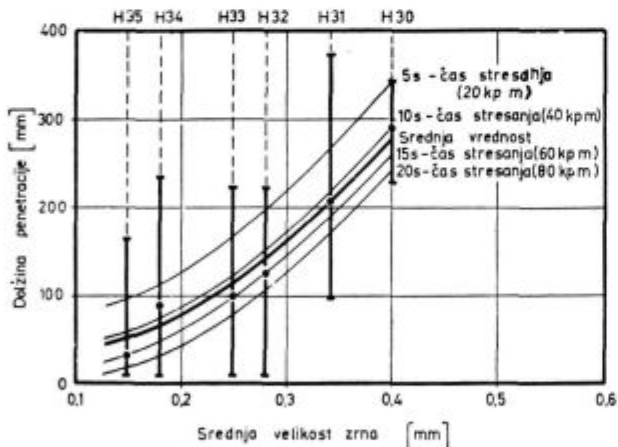


Slika 2

Sprememba dolžine penetracije v odvisnosti od dela nabijanja²

Čas 5 sekund ustreza približno delu 20 kpm. Trosenje rezultatov je izredno veliko, posebno pri krajših časih nabijanja.

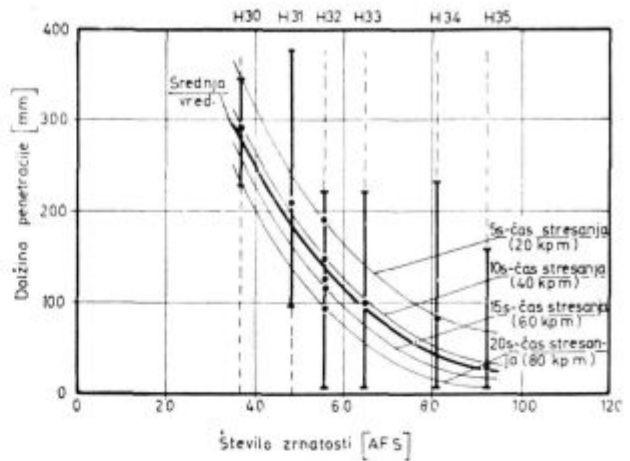
Slika 3 prikazuje odvisnost penetracije od srednje velikosti zrna. Debela črta predstavlja srednje vrednosti 16 meritev in je dokaj zanesljiva.



Slika 3

Sprememba dolžine penetracije s srednjo velikostjo zrna peska²

Trosenje je tudi tu zelo veliko. Za boljšo orientacijo so dodatno navedene tudi oznake uporabljenih peskov. Na sliki 5 vidimo tudi, da je penetracija pri krajšem času nabijanja večja kot pri daljšem. Velikost zrna peska se navadno definira tudi s številom zrnatosti po AFS. Odvisnost penetracije od števila zrnatosti je podana na sliki 4. Vidimo, da je to pravzaprav obratna slika diagrama na sliki 3.

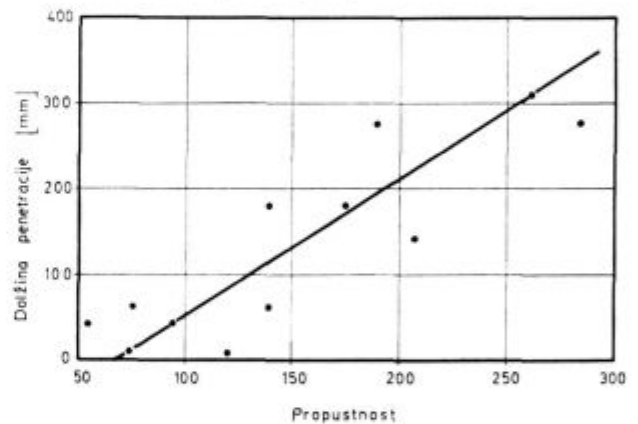


Slika 4

Sprememba dolžine penetracije s številom zrnatosti peska²

To je popolnoma razumljivo, saj je število zrnatosti po AFS samo drug izraz za velikost zrn.

Z velikostjo zrna in stopnjo nabijanja je določena propustnost za pline. Ta je za penetracijo jekla zelo pomembna, ker predstavlja merilo za srednji premer por med zrni. Čim manjši je srednji premer por, tem manjša je penetracija. Odvisnost penetracije od propustnosti kaže slika 5.



Slika 5

Sprememba dolžine penetracije s propustnostjo²

Pri istem pesku je penetracija odvisna od gostote nabijanja in trdote forme.

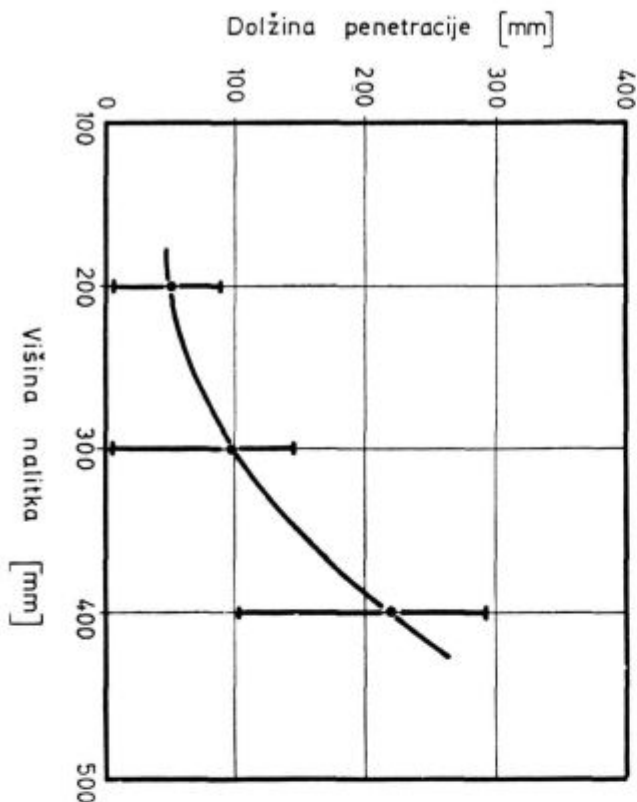
Vpliv ferostatičnega pritiska na penetracijo je zelo očiten. Odnose prikazuje slika 6.

Srednja vrednost poteka krivulje je potrjena s 16 meritvami. Trosenje tu ni tolikšno kot pri prej opisanih parametrih. Višina vlijanja na penetracijo ni imela vidnega vpliva. Tudi vpliv livne temperature ni očiten.

POJAV PENETRACIJE NA JEKLENI LITINI PRI RAZLIČNIH MEŠANICAH³

Namen raziskav

Glavni namen te raziskave je bil ugotoviti vpliv dodatka cirkonitnega, kromitnega in olivinskega peska mešanici iz kremenčevega peska. Te dodatke so dodajali svežim mešanici, ki se v zad-



Slika 6

Sprememba dolžine penetracije s ferostatičnim pritiskom (pesek H 35)²

njem času vse bolj uporabljajo za litje tudi večjih ulitkov. Pri tem pa seveda naletimo na problem penetracije.

Prva vrsta poizkusov

Pri konstantnih vrednostih dodatkov bentonita, škroba in vode so opazovali vpliv **ferostatičnega pritiska** in **nabijanja** na penetracijo čistih kremenčevih peskov H 32 in H 34 ter cirkonitnega, kromitnega in olivinskega peska.

Druga vrsta poizkusov

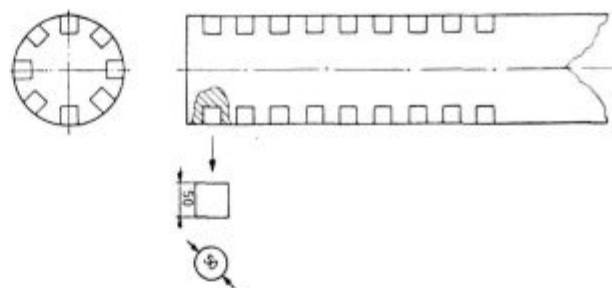
Raziskovali so vpliv dodatkov cirkonitnega, kromitnega in olivinskega peska kremenčevemu pesku, pri tem pa so bili konstantni dodatki bentonita, škroba in vode.

Tretja vrsta poizkusov

Raziskovali so vpliv povečanega dodatka škroba pri konstantnih vrednostih nabijanja, bentonita in vode.

Proba za merjenje penetracije

Pri vseh treh serijah poizkusov je bila uporabljena proba, ki jo kaže slika 7.



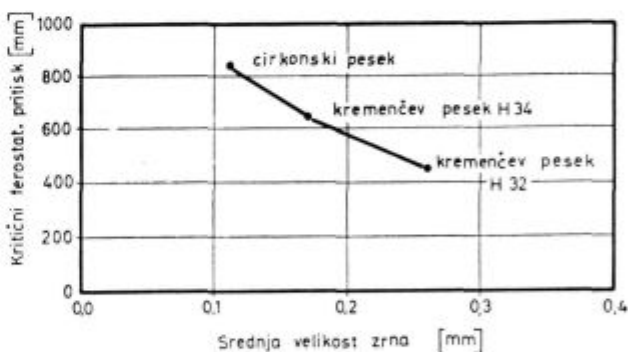
Slika 7

Probni ulitek za merjenje volumna penetracije

V valj premera 320 mm so vstavljali jedra iz preizkusnih mešanic. Jedra imajo dimenzije standardnih vzorcev za preiskavo mešanic. Tak način ima to prednost, da so lastnosti vsakega jedra točno poznane. Volumen penetracije se meri po peskanju ulitka. V odprtino, ki je nastala zaradi odpadlega peska po peskanju, se nalije izmerjene količine vode.

Rezultati raziskav

Prva vrsta poizkusov je pokazala, da se pri kremenčevih peskih H 32 in H 34 ter pri cirkonitnem pesku volumen penetracije pri določenem ferostatičnem pritisku naenkrat zelo poveča. Ta pritisk imenujemo **kritični ferostatični pritisk**. Kromitni in olivinski pesek nista pokazala takega skoka penetracije. Odvisnost kritičnega ferostatičnega pritiska od vrste peska kaže slika 8.



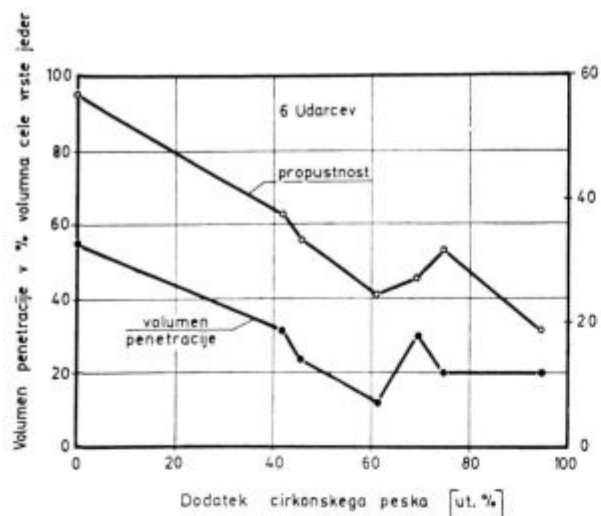
Slika 8

Kritični ferostatični pritisk v odvisnosti od velikosti zrna različnih peskov pri 6 udarcih³

Pri tej vrsti poizkusov se je tudi pokazalo, da penetracija skoraj pri vseh preizkušanih vrstah peskov pada s številom udarcev nabijanja, v istem smislu pa kritični ferostatični pritisk raste.

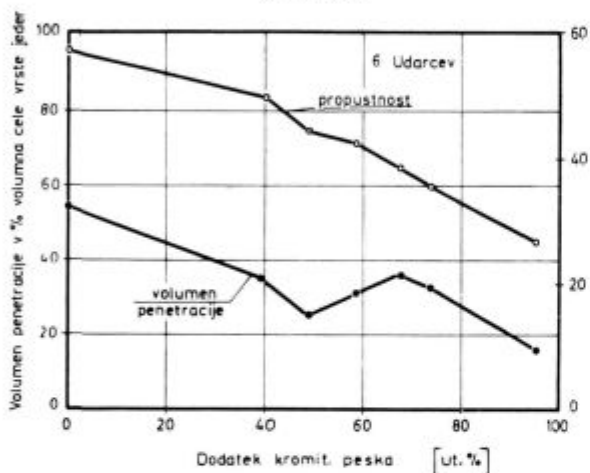
Vpliv dodajanja cirkonitnega, kromitnega in olivinskega peska na penetracijo in propustnost kažejo slike 9, 10 in 11.

Zanimivo je, da penetracija pada skoraj v istem smislu kot propustnost. Iz tega bi skoraj lahko



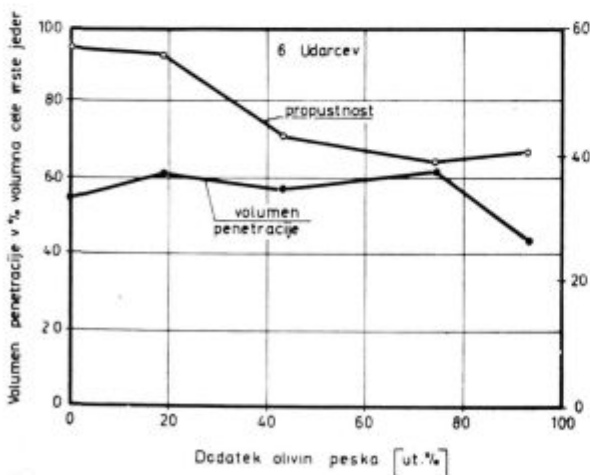
Slika 9

Volumen penetracije in propustnost v odvisnosti od dodajanja cirkonskega peska kremenčevemu pesku H 34 pri 6 udarcih¹



Slika 10

Volumen penetracije in propustnost v odvisnosti od dodajanja kromitnega peska kremenčevemu pesku H 34 pri 6 udarcih¹

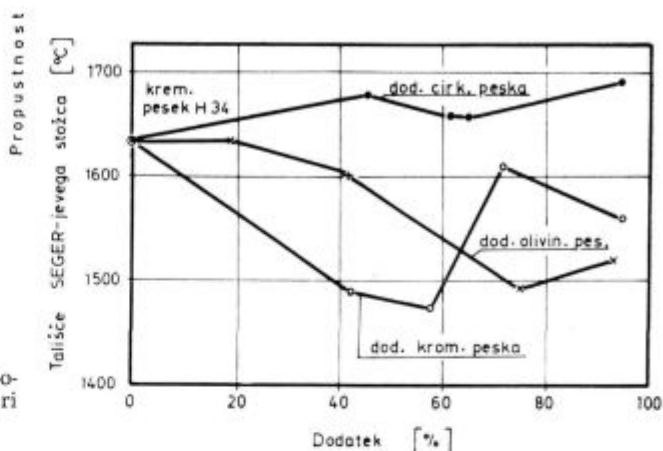


Slika 11

Volumen penetracije in propustnost v odvisnosti od dodajanja olivinskega peska kremenčevemu pesku H 34 pri 6 udarcih¹

sklepali, da vpliva na penetracijo bolj propustnost, kot pa kemijska sestava zrna.

Dodatek kromitnega in olivinskega peska kremenčevemu pesku znižuje zmečkaišče mešanice. To dokazuje slika 12.

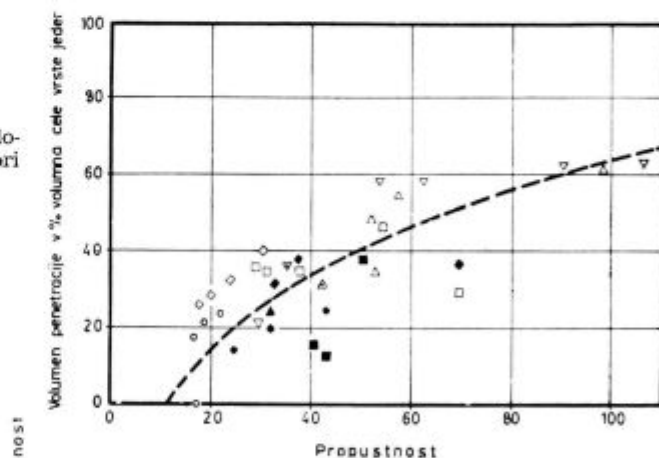


Slika 12

Vpliv dodatkov cirkonitnega, kromitnega in olivinskega peska na tališče kremenčevega peska H 34¹

Zato dodajanje teh dveh peskov ne pride v poštev. Jedra iz teh mešanic so imela sicer majhno penetracijo, zato pa so se znatno deformirala pod vplivom visokih temperatur.

Pri približno enakih dodatkih veziv in vode je penetracija padala z zmanjšano propustnostjo. Odnose kaže slika 13.



Slika 13

Odvisnost volumna penetracije od propustnosti pri različnih mešanicah s približno enako vsebnostjo škrobnega veziva¹

Trosenje je sicer znatno, vendar je jasno vidna tendenca zmanjšanja penetracije s padajočo propustnostjo.

Povečan dodatek škroba je sicer zmanjšal propustnost, vendar je kljub temu vplival na povečanje penetracije in zmanjšanje kritičnega pritiska.

Zaključki

Kritični ferostatični pritisk mora biti poznan, da ga ne bi prekorčili.

Pesek z manjšim zrnom lahko zveča kritični ferostatični pritisk.

Zaradi pocenitve mešanice se lahko cirkonitnemu pesku dodaja okrog 40 ut. % kremenčevega peska H 34. Priporoča se tudi uporaba peska s širšim območjem porazdelitve zrn.

Uporaba čistih kromitnih olivinskih peskov je omejena zaradi prenizkega zmehčišča. Morda bi bila možna ob uporabi drugih veziv. To se še raziskuje.

Mešanice kremenčevega peska s kromitnim in olivinskim niso uporabne.

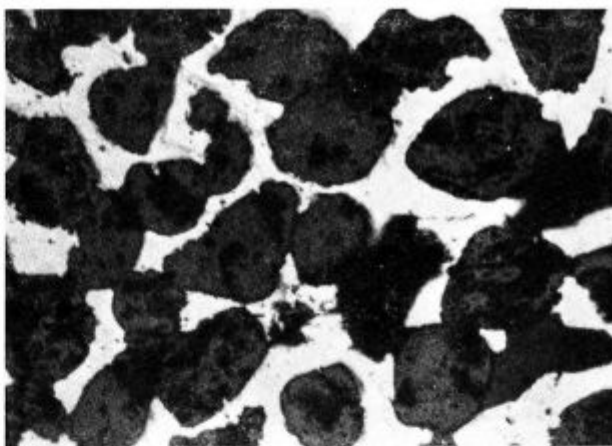
Dodatek škroba je treba omejiti.

Formarski material je treba čim bolj tesno nabiti, če hočemo zmanjšati penetracijo. Pri tem je treba poudariti, da nabijanje, ki bi presleglo 9 udarcev nabijalnega aparata, ne poveča gostoto skoraj nič več.

NEKAJ LASTNIH IZKUŠENJ PRI OPAZOVANJU PENETRACIJE

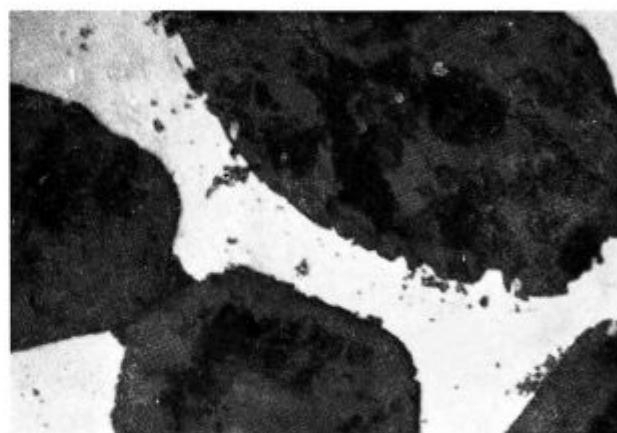
Penetracija na ulitkih iz ogljikovega nelegiranega in malo legiranega jekla

V praksi smo često naleteli na problem penetracije, posebno pri majhnih jedrih v masivnih ulitkih in po kotih na masivnih ulitkih. Posebno jedra so delala velike težave, ker so težko dostopna pri čiščenju. Problem smo najprej skušali rešiti z uporabo cirkonitnega peska. Penetracija ni bila pri tem nič manjša. Slike 14, 15 in 16 kažejo mi-



Slika 15

Mikroskopski posnetek penetracije jekla v cirkonitni pesek (pov. 100 ×)



Slika 16

Mikroskopski posnetek penetracije jekla v cirkonitni pesek (pov. 400 ×)

kroskopske slike obrusov penetrirane mase iz cirkonitne mešanice in jekla pri različnih povečavah.

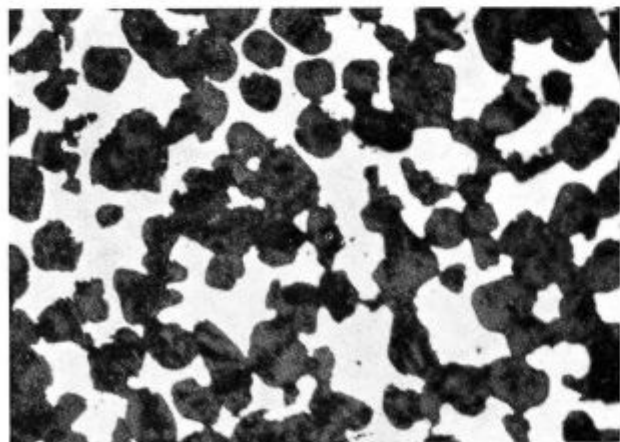
Svetlo polje predstavlja jeklo, ki je prodrlo med zrna cirkonita, temno polje pa so zrna cirkonita in veziva, ki jih je oblila masa jekla.

Seveda bi kazalo poizkusiti z različnimi granulacijami cirkonita, vendar teh ob težkih uvoznih pogojih ni na voljo.

Poizkusili smo s spreminjanjem granulacije kremenčevega peska in z uporabo različnih veziv. Ze leta 1965 smo objavili nekaj rezultatov,⁴ ki smo jih dobili z orientacijskimi poizkusi.

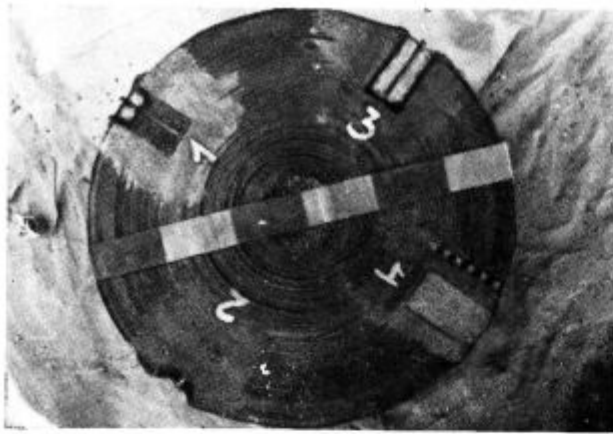
Te poizkuse smo izvedli v redni proizvodnji tako, da smo vzorce preizkušanih mešanic vstavljali v nalitke. En tak primer kaže slika 17.

Penetracijo smo ocenjevali tako, da smo nalitek odrezali po sredini preizkusnih jeder in nato merili globino penetrirane mase na čelni strani jedra. Sestave mešanic s slike 17 so sledeče.



Slika 14

Mikroskopski posnetek penetracije jekla v cirkonitni pesek (pov. 50 ×)



Slika 17

Prerez skozi jedra za preizkušanje penetracije

Mešanica 1:

50 % peska V₂/II, 50 % peska MPP₁ + 8 % bentonita V 6 + 8 % vode

Propustnost v sušenem stanju: 45 cm³/cm³ min.

Mešanica 2:

Pesek G 5 + 8 % bentonita V 6 + 8 % vode

Propustnost v sušenem stanju: 90 cm³/cm³ min.

Mešanica 3:

Presejana masa K⁺ (zrna pod 1 mm) + 8 % bentonita V 6 + 8 % vode.

Propustnost v sušenem stanju: 32 cm³/cm³ min.

Mešanica 4:

Presejana masa K + 3 % lanenega olja

Propustnost v sušenem stanju: 30 cm³/cm³ min.

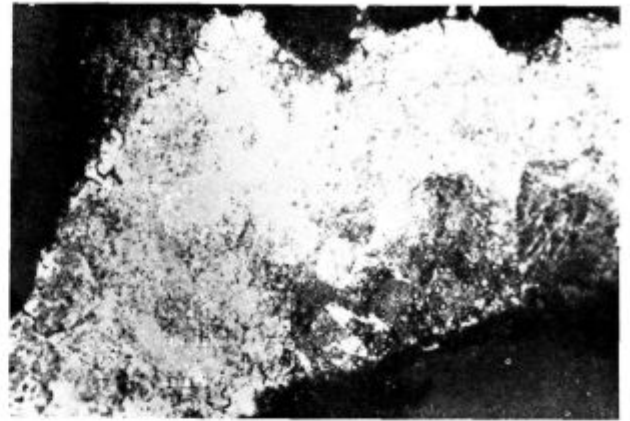
+ masa K se uporablja za kisle obloge indukcijskih peči.

Iz teh prvih poizkusov smo lahko zaključili sledeče:

1. Penetracija pada s propustnostjo. Ta ugotovitev se dobro sklada z ugotovitvami prej in kasneje objavljenih tujih del.

2. Pri skoraj enaki propustnosti mešanic 3 in 4 je penetracija manjša, če smo uporabili za vezivo organsko snov namesto anorganske. To ugotavlja tudi tuja literatura.⁵

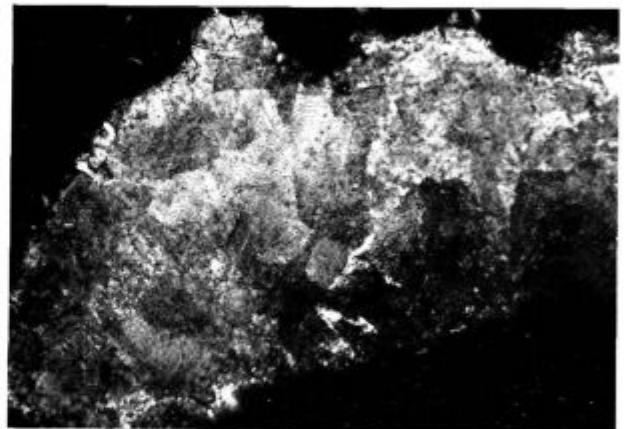
Ta dva zaključka sta se potrdila tudi s kasnejšimi poizkusi. V teh je bila osnovna masa nepresejana masa K, ki se uporablja za nabijanje indukcijskih talilnih peči. Masa ima zelo široko razporeditev zrn po sitih. Ko smo to maso vezali z 8 % bentonita, smo dobili zelo močno penetracijo, čeprav je bila propustnost pod 10. Mikroskopske posnetke penetrirane mase kažejo slike 18, a, b; 19 a, b in 20.



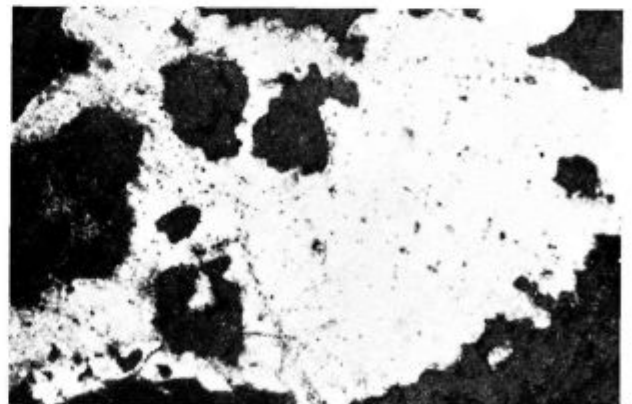
Slika 18

a) nejedkano

Mikroskopski posnetek penetracije jekla v maso K + bentonit



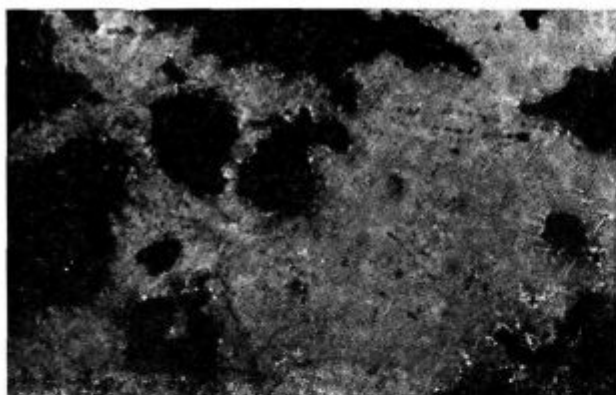
b) jedkano



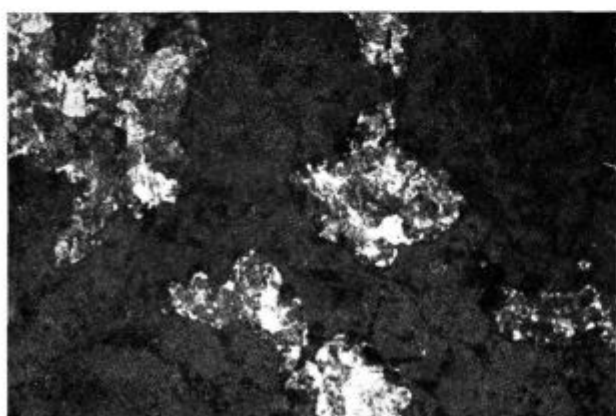
Slika 19

a) nejedkano

Mikroskopski posnetek penetracije jekla v maso K + bentonit. V masi jekla so ostali otočki ognjestalnega materiala (pov. 100 ×)



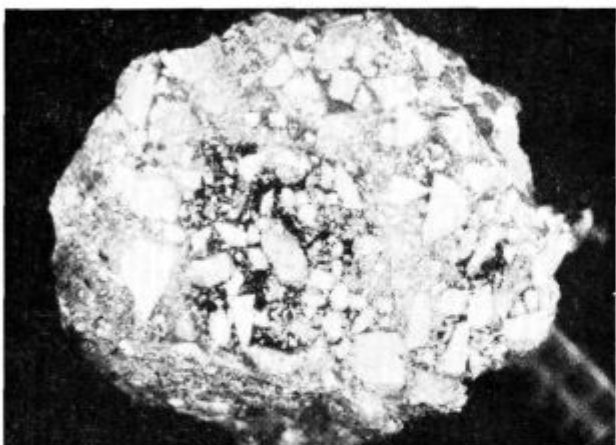
b) jedkano



Slika 20

Mikroskopski posnetek penetracije v maso K + bentonit. Svetlo polje predstavlja z jedkanjem odkrito strukturo jekla. Temno polje je ognjestalni material (pov. 100 ×)

Na posnetkih a ni bilo uporabljeno jedkalo in se zato kaže jeklo kot svetlo polje med zrnja peska, na posnetkih b pa je bilo uporabljeno jedkalo, ki je odkrilo strukturo penetriranega jekla. Na posnetku 18 b je dobro viden lamelarni perlit.



Slika 21

Makroskopski posnetek obrusa penetrirane mase (masa K + bentonit) (pov. 100 ×)

Makroskopski izgled brousa penetrirane mase kaže slika 21.

Ko smo pri isti masi K uporabili za vezivo samo 3% samostrjevalnega olja, smo dobili jedro, ki se je odlično upiralo penetraciji. Propustnost je bila 7. Razlika med uporabo bentonita in vezilnega olja pri isti osnovni masi je očitna.

Postopek s samostrjevalnim oljem zahteva precej časa za strjevanje, zato delamo poizkuse z drugimi vezivi, ki hitreje reagirajo, ali pa z lanenim oljem, ki smo mu dodali nekaj bentonita. Tako dobimo jedro s tako trdnostjo v svežem stanju, ki omogoča, da se jedro vzame iz jedrnika.

Mislimo, da anorganska veziva delujejo škodljivo iz več vzrokov:

1. Zbirajo fina zrna peska v skupke in onemogočajo pravilno razporeditev finih zrn okrog velikih.

2. Znižuje tališče osnovne mase, ki z oksidi jekla lahko tvori eutektične spojine. Tako se ustvarja prosta pot za penetracijo jekla.

Organska veziva (predvsem olja in smole) pa delujejo ugodno, ker:

1. omogočajo pravilno razporeditev finih zrn okrog velikih in tako omogočajo maksimalno gostoto. Ta gostota pa ni dosežena z nekim manj odpornim polnilom, ampak s čistimi kremenčevimi zrnji.

2. preprečujejo oksidacijsko atmosfero, ki je v veliki meri odgovorna za penetracijo.

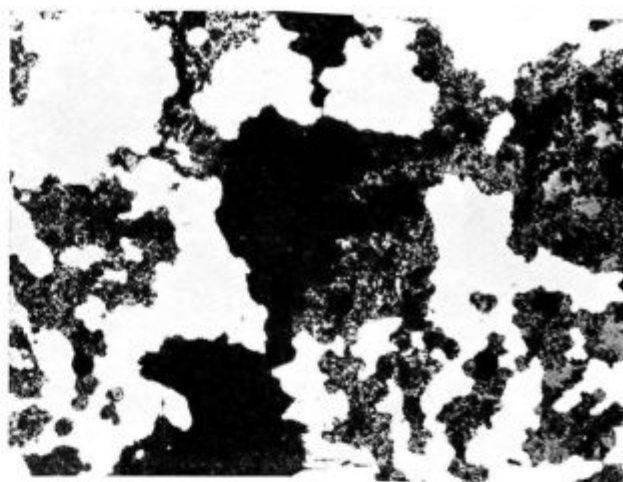
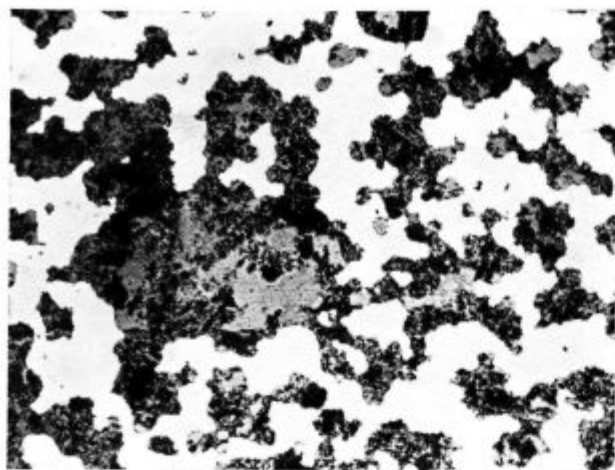
Za primerjavo odpornosti proti penetraciji sta bili v isti masivni ulitek vstavljeni dve jedri, ki sta obremenjeni popolnoma enako.

Jedro 1 je bilo izdelano iz mešanice peska MPP-1 + 5% kremenčeve moke + samostrjevalno vezivo, jedro 2 pa je bilo izdelano iz mase K + 3% samostrjevalnega veziva. Jedro 1 je bilo penetrirano po vsem volumnu, jedro 2 pa je odpadlo iz ulitka skoraj brez čiščenja.

Penetracija na ulitkih iz litine 12% Mn

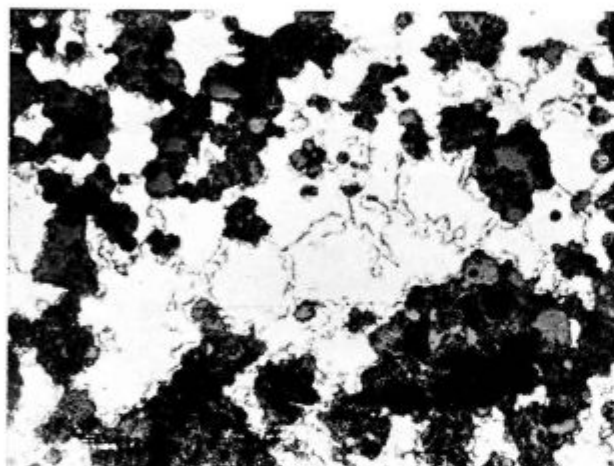
Ceprav ob začetku uvajanja sintermagnezita v proces formiranja ni bilo težav in se je ta material pokazal kot odličen, je v zadnjem času opaziti vse več ulitkov z močnim slojem penetriranega materiala. Normalno sintermagnezit odpade po iztrensanju sam od sebe in je ulitek popolnoma gladek s tanko plastjo oksidne škaje. V primeru penetracije pa so posamezni deli ali ves ulitek zaviti v plast penetrirane mase, ki se sicer ne drži ulitka, se pa zelo težko odstrani, ker je neprekinjena in zelo žilava. Mikroskopske posnetke obrusa penetrirane mase kaže slika 22 a, b, c.

Pri penetraciji na ulitkih 12% Mn se opazita dve plasti: plast na ulitku je žilava in sestavljena iz jekla in formarskega materiala, za njo pa sledi plast popolnoma staljenega formarskega materiala, ki polagoma prehaja v sintrano in nato v nevezano stanje. Obe plasti sta ločeni med seboj in od ulitka.



Slika 22

Mikroskopski posnetki penetracije v sintermagnezitu. Svetla polja so jeklo 12% Mn, temna polja pa ognjestalni material



a, b, c predstavljajo različne predele penetrirane vone. (pov. 100×)

Vzroki za to vrsto penetracije še niso natančno raziskani. Zato tudi zanesljiva pomoč še ni znana. Zato tudi zanesljiva pomoč še ni znana. Vsekakor gre za neko odstopanje od normalnega postopka pri procesu izdelave ali pri surovinah. Iskanje pravega vzroka pa je predmet nadaljnjih raziskav.

Avtor se zahvaljuje za sodelovanje sodelavcem iz obrata livarne železarne Ravne, metalografskega laboratorija in laboratorija za preiskavo livarskih materialov.

Literatura

1. Atlas livačkih pogrešaka, Metalbiro, Zagreb
2. A. Kolorz, K. Orths, Giesserei, 1966/22, str. 733 do 739
3. H. Lopau, H. Hoffmeister, Giesserei, 1966/22, str. 739—748
4. S. Lenasi, Livnice 3/4, str. 129—139
5. G. P. Kim, A. V. Goroh, R. F. Peršina, Litejnoe proizvodstvo, 1966, 10, str. 20—21

ZUSAMMENFASSUNG

Der Artikel behandelt die Feststellungen einiger fremder Autoren über das Auftreten von Penetration auf Stahlabgüssen. Besonders lehnt er sich auf den »Bericht Nr. 24 des Ausschusses VDG für Former- und Hilfsmaterialie für die Giesserei« und den Artikel »Auftreten von Penetration

auf Stahlguss bei verschiedenen Formermischungen«. Es sind auch einige heimische Erfahrungen bei Beobachtung der Penetration auf Abgüssen aus nichtlegierten, schwachlegierten und Manganstählen angeführt.

SUMMARY

Article is dealing with establishments of some foreign authors about penetration on steel castings. Mainly it is leaning on »Report No. 24 of VDG committee for pattern and auxiliary foundry materials« and article »Penetration

phenomenon on steel castings at different pattern mixtures«. Some domestic experiences are given, which were made by penetration observations on plain, low alloyed and manganese steel.

Izdelava rekristalizacijskih diagramov

Strukturne spremembe pri popravi (rekreaciji) kristalov in rekristalizaciji so v neposredni zvezi s stopnjo deformacije in temperaturo žarjenja za rekristalizacijo, zato je izdelava rekristalizacijskih diagramov izrednega pomena predvsem za hladno predelavo posameznih vrst jekel, ker nazorno kažejo medsebojno odvisnost stopnje deformacije, temperature rekristalizacije in velikosti rekristaliziranega zrna; istočasno s strukturnimi spremembami pa nastopijo tudi spremembe lastnosti jekel.

UVOD

Poslabšanje mehanskih in fizikalnih lastnosti ter strukture, ki nastane zaradi hladne deformacije, lahko odstranimo delno ali popolnoma, kar je odvisno od temperature žarjenja oziroma rekristalizacije. Če pri takšni toplotni obdelavi dobimo samo željene mehanske lastnosti, govorimo o popravi kristalov, če pa se spremeni še struktura, pa imamo rekristalizacijo. Poprava kristalov in rekristalizacija sta termodinamična procesa in sicer se pri teh dveh procesih odstrani nakopičena energija, ki jo je kovina dobila pri hladni predelavi.

Če segrevamo kovino, ki je hladno deformirana, na temperaturo, ki je nižja od rekristalizacijske, dobimo druge mehanske in fizikalne lastnosti. Zniža se trdnost, naraste raztezek, zmanjša se električni upor itd. Ne spremeni se pa struktura, torej imamo proces poprave ali rekreacije kristalov, pri katerem vrnemo kovini njene tehnološke, mehanske in deloma fizikalne lastnosti brez spremembe kristalne strukture. Samo popravili smo kristale, nismo jih pa spremenili.

Pri segrevanju hladno deformirane kovine do dovolj visoke temperature, začno po določenem času nastajati kali z nepoškodovano rešetko in se vraščajo v deformirano strukturo ter jo postopoma uničujejo. Tako nastali novi kristali rastejo in ko pride do stika med njimi, se lahko zelo povečajo (sekundarna rekristalizacija). Zato rekristalizacijo lahko razdelimo na: primarno rekristalizacijo (nastanek kali in rast jedra), rast zrna in sekundarno rekristalizacijo, ki je škodljiva, ker nastanejo zelo grobi kristali. Sekundarni rekristalizaciji se izognemo s skrajšanjem časa segrevanja.

REKRISTALIZACIJSKI DIAGRAMI

Za rekristalizacijo je potrebna določena kritična stopnja predelave, ki jo je dobila kovina pred primarno rekristalizacijo. Za različne stopnje predelave pa je potrebno ugotoviti tudi primerno

temperaturo žarjenja, zato lahko rečemo, da imamo za vsako stopnjo deformacije določeno kritično temperaturo rekristalizacije. Če je stopnja deformacije premajhna, pod kritično stopnjo, nastanejo pri rekristalizaciji zelo groba zrna; pravstanejo pri rekristalizaciji zelo groba zrna; prav tako pa nastane tudi grobo zrnata struktura, če je temperatura žarjenja višja od kritične temperature rekristalizacije. Zelo je treba paziti na režim segrevanja. Če se ogreva počasi, nastanejo večja zrna, kot če se ogreva hitreje na isto temperaturo.

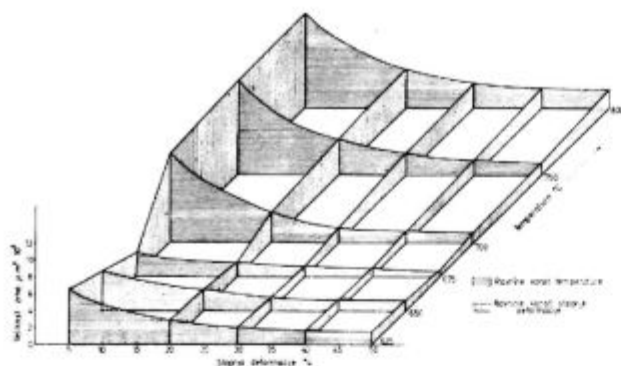
Rekristalizacijski diagrami združijo oba procesa — primarno rekristalizacijo in rast zrna. Na teh diagramih je pokazana odvisnost velikosti zrna od stopnje deformacije in rekristalizacijske temperature. V glavnem je zrno večje pri manjši stopnji deformacije, če je bila temperatura žarjenja dovolj visoka, da je sploh lahko nastopila rekristalizacija.

Potrebna rekristalizacijska temperatura je nižja pri večji stopnji deformacije. Z drugimi besedami rečeno, aktivacijska energija, ki je potrebna za začetek rekristalizacije, je lahko manjša, če se je nakopičilo več notranje energije pri hladni deformaciji. Omeniti je treba, da pri zelo majhnih stopnjah deformacije sploh ne pride do rekristalizacije zaradi neznatne notranje energije, ker praktično ni nobenega padca energije.

Rekristalizacijski diagrami se izdelajo tako, da se z različnimi stopnjami deformacije predelana kovina, ogreje na različne temperature in se po končani rekristalizaciji izmeri velikost zrna.

Rekristalizacijski diagram za jeklo C-4961

Iz rekristalizacijskega diagrama (slika 1) se vidi, da je najugodnejša temperatura rekristalizacije 675° C. Pod to temperaturo sicer že nastopi izboljšanje lastnosti, vendar pa zrno še ostane grobo, zato lahko rečemo, da imamo pri temperaturah, ki so nižje od 675° C popravo kristalov in že delno rekristalizacijo. Torej nekako v temperaturnem območju 625—675° C nastane prepletanje obeh procesov: poprave kristalov in rekristalizacije. Pri temperaturah nad 675° C pa nastanejo že večja zrna in iz diagrama se vidi, da je kritična temperatura rekristalizacije 700° C. Pravitako se iz diagrama razbere, da nastanejo po rekristalizaciji finjša zrna pri predhodni večji stopnji deformacije. Za jeklo C-4961 je kritična stopnja deformacije 25 %, pod to velikostjo nastanejo že zelo groba zrna.



Slika 1

rekristalizacijski diagram za jeklo Č-4961 (23 % Cr; 5,5 % Al)

Zelo važen je tudi čas žarjenja. Pri predolgem času rekristalizacije, kot sem že omenil, nastopi sekundarna rekristalizacija ter dobimo zelo groba zrna. Izbrati je minimalno potreben čas, ki pa je v glavnem odvisen od vrste materiala. Za jeklo Č-4961 je najugodnejši čas držanja na rekristalizacijski temperaturi 675° C pri 30 % stopnji deformacije približno 30 minut.

Iz tabele 1 se vidi, kakšne so mehanske lastnosti pri hladno deformiranem jeklu, potem po popravi kristalov pri 600° C in po rekristalizaciji pri 675° C. Vzeta je povprečna vrednost 25 vzorcev.

Tabela 1

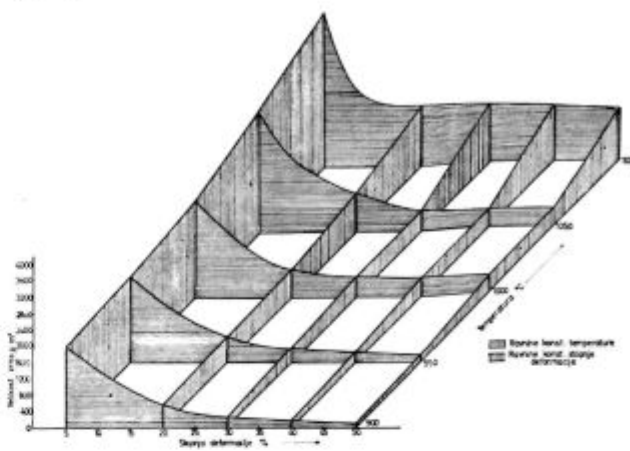
Stanje jekla	σ_s , kp/mm ²	σ_m , kp/mm ²	δ %	ψ %
Hladno deformirano (30 % stopnja deformacije)	91,5	102,3	15,4	49,2
Poprava kristalov pri 600° C (30 min.)	63,0	77,4	23,9	57,7
Rekristalizacija pri 675° C (30 min.)	54,0	70,1	29,5	66,4

Iz rezultatov, ki so v tabeli 1, se vidi, da ima jeklo, ki je hladno deformirano visoko trdnost in nizek raztezek. S pravilno termično obdelavo se zniža trdnost na željeno vrednost, hkrati pa se poveča raztezek in razpotegnjena trakasta struktura jekla se spremeni v enakomerne drobnozrnate kristale.

Rekristalizacijski diagram za jeklo Č-4561

Na sliki 2 je rekristalizacijski diagram za jeklo Č-4561. Iz diagrama se vidi, da je kritična temperatura rekristalizacije 1070° C in kritična stopnja deformacije 20 % stopnja deformacije in termične obdelave, ki mora biti v mejah od 900° C do 1050° C. Pod to temperaturo (poiskus je bil narejen pri 850° C) dobimo še rapotegnjeno vlečeno strukturo. Čas žarjenja je tudi pri tem jeklu približno 30 mi-

nut, po žarjenju pa je jeklo potrebno ohladiti v vodi. V tabeli 2 so vrednosti za mehanske lastnosti hladno predelanega in rekristaliziranega jekla (povprečna vrednost za 25 vzorcev).



Slika 2

rekristalizacijski diagram za jeklo Č-4561 (21% Cr; 30 % Ni)

Tabela 2

Stanje jekla	σ_s , kp/mm ²	σ_m , kp/mm ²	δ %	ψ %
Hladno deformirano (40 % stopnja deformacije)	71,4	99,5	19,3	51,2
Poprava kristalov pri 850° C (30 minut)	39,4	71,3	40,0	64,6
Rekristalizacija pri 1000° C (30 minut)	34,2	66,8	46,5	70,1

Vpliv temperature valjanja na velikost zrna pri jeklu Č-4561

Na velikost zrna pri jeklu Č-4561 ima odločilni vpliv tudi temperatura valjanja. Pri tem jeklu se grobega zrna, ki nastane zaradi nepravilne temperature valjanja, ne da popraviti z nobeno termično obdelavo. Takšno jeklo je potrebno ponovno predelati v vročem, kar pa največkrat ni tehnično izvedljivo (žica). Da se izognemo grobem zrnju, je treba izbrati pravilen režim ogrevanja in valjanja. Če so začetne temperature valjanja visoke, postaja z naraščanjem končne temperature valjanja struktura pri termični obdelavi vse bolj grobozrnata in nehomogena. Če znižamo končno temperaturo valjanja, se zmanjša stopnja nehomogenosti in velikost zrna. Čim višja je začetna temperatura valjanja, tem nižja mora biti končna temperatura valjanja, da dobimo drobno zrno in homogeno strukturo po termični obdelavi. Poizkusi so pokazali da mora biti pri začetni tempe-

raturi valjanja 1150° C končna temperatura valjanja 960° C; pri začetni temperaturi valjanja 1100° C pa končna temperatura valjanja 1000° C.

Če valjamo pri zelo nizki začetni temperaturi (1000° C) postane zrno pri termični obdelavi pri višjih temperaturah kot je temperatura valjanja, npr. 1050° C zelo nehomogeno po malih stiskih ter čezmerno drobno po srednjih in velikih stiskih.

Če je začetna in končna temperatura valjanja znatno višja kot temperatura termične obdelave, je struktura po termični obdelavi grobo zrnata in nehomogena. Ugodno je, če je začetna temperatura valjanja znatno višja in končna temperatura znatno nižja od temperature termične obdelave, ker tedaj dobimo pri pravilni termični obdelavi drobno zrno. Najbolj homogeno strukturo se dobi tedaj, kadar ležita začetna in končna temperatura valjanja blizu temperature termične obdelave.

Pri valjanju z nekoliko prevleki je struktura odvisna v glavnem od režima ogrevanja in valjanja. Število prevlekov in razdelitev stiskov na posamezne prevleke bistveno ne vpliva na strukturo. Čim večji je stisk pri valjanju, tem bolj drobno zrno dobimo. Nehomogenost strukture, ki nastane

pri termični obdelavi močno deformiranega jekla, gre na račun povečanja količine zelo drobnih zrn. Nasprotno nastanejo pri sorazmerno majhnih stiskih zelo groba zrna. Čim večji je stisk, tem večji so tudi kontrasti med velikostjo zrna na površini in v sredini.

ZAKLJUČEK

Izdelava rekristalizacijskih diagramov je izrednega pomena predvsem za posebne vrste jekel, ki imajo specifično uporabo. V našem primeru sta bili obravnavani dve vrsti ognjeodpornih jekel, ki se po valjanju predelujeta še z vlečenjem v hladnem. Iz izdelanih diagramov se vidi, v katerem območju naj poteka hladna predelava in kakšna naj bo pri tem rekristalizacijska temperatura. V primeru, da pri pravilni hladni deformaciji in rekristalizaciji ne dosežemo želene strukture in lastnosti, je potrebno poiskati vzrok pri predelavi v vročem ali pa celo pri izdelavi šarže. Torej, rekristalizacijski diagrami ne predpisujejo samo tehnologije predelave, ampak so lahko tudi signalizatorji za odpravo pomanjkljivosti pri izdelavi jekla.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Strukturänderungen bei Rekristallisation der Kristalle und Rekristallisation sind in unmittelbarer Verbindung mit dem Grade der Deformation und der Glühtemperatur für die Rekristallisation, deswegen ist die Ausarbeitung von Rekristallisationsdiagrammen von ausserordentlicher Bedeutung vor allem für die kalte Verarbeitung der einzelnen Stahlsorten, da sie anschaulich die gegenseitige

Abhängigkeit des Deformationsgrades, die Temperatur der Rekristallisation und die Grösse des rekristallisierten Kornes zeigen.

Gleichzeitig mit den strukturellen Änderungen treten aber auch die Änderungen der Eigenschaften des Stahles auf.

SUMMARY

Structural changes at recrystallization are connected with degree of deformation and annealing temperature directly. Drawing of recrystallization diagrams is therefore very important especially for cold worked steels. These

diagrams shown clearly interrelation among degree of deformation, recrystallization temperature and size of recrystallized grain. With the structural changes also properties of steel are changed.



ŽELEZARNA RAVNE

Tovarna plemenitih jekel
Ravne na Koroškem

IZDELKI:

- JEKLENI ULITKI
- VALJANI PROFILI
- ODKOVKI IN KOVANE PALICE
iz ogljikovega, legiranega in visoko legiranega jekla
krožne žage za hladno rezanje kovin, strugarski noži,
- BRZOREZNO ORODJE
spiralni svedri, lito brzorezno orodje.
- PNEVMATSKI STROJI
vrtalna in odklopna kladiva, kladiva za čiščenje, dle-
tenje in zakovičenje, ročni brusilni stroji itd. z re-
zervnimi deli.
- INDUSTRIJSKI NOŽI
za kovinsko, leseno, tobačno, tekstilno in usnjarsko
industrijo.
- KOLESNE DVOJICE
za jamske in gradbene vagonete
- VALJI ZA HLADNO VALJANJE KOVIN
- VZMETI — listnate in špiralne za avtomobile in vo-
zove
- GRELNA ŽICA (Ravnin in Ravnal)



USLUGE:

- MEHANSKA OBDELAVA — groba in fina za naro-
čene ulitke in odkovke
- POLNJENJE JEKLENK S KISIKOM
GLEJTE NA FIRMO IN ZNAK KVALITETE:
Z NAD 300-LETNIMI IZKUŠNJAMI IZDELAVE ŽLAHT-
NIH JEKEL.

Vpliv antimona in ogljika na fizikalne lastnosti jekla pri statičnih in dinamičnih preizkusih

Kvaliteta izdelanega jekla postaja vedno bolj problematična zaradi nenehnega naraščanja nezaželenih oligoelementov v jeklu. Poleg koncentracij bakra, kroma in kositra stalno narašča v jeklu tudi koncentracija antimona. Vpliv antimona na fizikalne lastnosti jekla ni poznan. V članku so nanizani rezultati tozadavnega raziskovalnega dela v železarni Jesenice.

Železarna Jesenice ima kot kvalitetna železarna širok proizvodni program od konstrukcijskih jekel z garantirano žilavostjo tudi pri nizkih temperaturah, do elektro pločevin in visoko legiranih kromnikljevih jekel. Zahteve na kvaliteto jekla in s tem na fizikalne lastnosti, z napredkom tehnike nenehno naraščajo.

Proizvodnja visoko kvalitetnih jekel z določenimi fizikalnimi lastnostmi pa je mogoča le, kolikor lahko jeklar vodi proces izdelave jekla po v naprej predvidenem programu. Pri tem odločilno vplivajo na lastnosti jekla tudi prisotni nezaželeni oligoelementi kot As, Sb, Sn, Cu in Cr, ki pridejo v jeklo v glavnem iz nekvolitnega vložka, to je starega železa.

Metalurški inštitut v Ljubljani¹ redno spremlja prisotnost oligoelementov v jeklih železarne Jesenice, kakor tudi ostalih jugoslovanskih železarn. Iz teh podatkov je razvidno, da dosega koncentracija oligoelementov v jeklu že relativno visoke vrednosti in sicer:

0,28 % Cu
0,23 % Cr
0,061 % As
0,048 % Sb
0,11 % As + Sb
0,047 % Sn

To so sicer povprečne vrednosti ugotovljenih oligoelementov v jeklu. Pri elektro jeklu, kjer je delež starega železa v vložku največji pa zasledimo od šarže do šarže tudi višje vrednosti teh elementov v jeklu.

Iz poročil Metalurškega inštituta lahko ugotovimo nenehno naraščanje omenjenih elementov v jeklu, kar zastavlja metalurgom resno vprašanje: kakšna koncentracija omenjenih oligoelementov v jeklu je še dopustna, da se bistveno ne poslabšajo fizikalne lastnosti izdelanega jekla?

Vpliv Cu in Cr v jeklu je že precej raziskan, čeprav vsa vprašanja o vplivu teh elementov na varljivost jekla še niso povsem razjasnjena.

Smatramo, da predstavljajo posebno poglavje v fiziki kovin vplivi elementov As, Sb in Sn, katerim do nedavnega v metalurgiji niso posvečali večje pozornosti.

Škodljiv vpliv kositra v kotlovski pločevini je dokazal M. Gabrovšek². Obsežne preiskave vpliva kositra v jeklih odpornih na staranje in sam mehanizem škodljivega vpliva kositra v jeklu so dokazali M. Gabrovšek, J. Philibert, C. Crussard³. Preiskave so bile izvršene na IRSID St. Germain en Laye.

Vpliv antimona v jeklu je za metalurga še vedno neznanka in bo zaradi naraščajoče vsebine tega elementa v jeklu, potrebno vplivu Sb na fizikalne lastnosti jekla posvetiti še dosti raziskovalnega dela.

G. W. Austin, A. R. Entswisle in G. C. Smith⁴ so dokazali vpliv Sb na napuščno krhkost krom in kromnikljevih jekel. V jeklih za poboljšanje pa prisotnost antimona pomakne prehodno temperaturo žilavosti k višjim temperaturam.

Z ozirom na to, da so v proizvodnem programu železarne Jesenice konstrukcijska jekla z garantirano žilavostjo tudi pri nizkih temperaturah, smo v raziskovalnem oddelku železarne pristopili k sistematskim preiskavam vpliva antimona na lastnosti konstrukcijskih jekel.

Program dela

Raziskovalno delo je bilo usmerjeno v preiskave vpliva antimona od 0,05 % do 0,25 % v jeklih z različno koncentracijo ogljika in to od 0,02 do 0,6 %. Medsebojne vplive teh elementov smo raziskovali pri statičnih in dinamičnih preizkusih, posebej pa moramo poudariti preiskave pri izmeničnih torzijskih obremenitvah.

¹ T. Lavrič — C. Rekar: Analitično statistična študija oligoelementov v jeklu. Metalurški inštitut Ljubljana

² M. Gabrovšek — Comptes Rendus Železarna Jesenice — OTK 1956.

³ M. Gabrovšek, J. Plateau, J. Philibert, C. Crussard — Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie 1961 No 6.

⁴ G. W. Austin, A. R. Entswisle, G. C. Smith—J. Iron Steel Institute 1953

Preiskave so bile opravljene na šaržah, izdelanih v visokofrekvenčni peči RO pod normalnimi pogoji. Kot vložek za izdelavo jekla smo izbrali mehko železo. Zaradi tega so v preizkusnih šaržah prisotni tudi ostali elementi kot Si, Mn, P in S, kar lahko na eni strani moti pri razlagi doseženih rezultatov. Na drugi strani pa se s preiskavo takih šarž najbolj približamo pogojem v praksi in rezultate uporabimo tudi pri vsakdanjem delu v metalurški praksi.

Z ozirom na to, da je kapaciteta visokofrekvenčne peči le 6 kg jekla, smo statične preizkuse trdnosti in dinamične mikrotorzijske preizkuse izdelali na istih šaržah, za preizkušanje žilavosti pa smo izdelali posebne šarže.

Kakor bo iz kemičnih analiz razvidno, je pri vsaki skupini šarž prisoten že antimon v različnih koncentracijah, ker nismo uspeli za primerjalne preiskave pripraviti vložka in šarž brez prisotnosti antimona. Tako nam dajejo tudi prve šarže iz vsake skupine odgovor o vplivu Sb na fizikalne lastnosti jekla pri nizkih koncentracijah tega elementa.

Izdelane šarže smo prekovali v palice (kvadrat 12 mm) za izdelavo mikrotorzijskih in normalnih žilavostnih prob.

Osnovne fizikalne lastnosti jekla smo določili na mikrotorzijskih epruvetah dolžine 40 mm in premera 4 mm. Torzijske preizkuse smo opravili na trgalnem stroju tipa SADAMEL, na jeklu v normaliziranem stanju. Normalizacijo smo izvedli pri temperaturah 860 do 920°C, odvisno od sestave jekla.

Žilavost smo preizkušali na normalnih epruvetah DVM. Jeklo za te preizkuse je bilo toplotno obdelano in sicer:

- normalizirano,
- normalizirano in žarjeno na 650° 3 ure, ohlajeno v peči,
- normalizirano in žarjeno na 650° 3 ure, ohlajeno v peči, nato starano pri 250° C po predhodni 10% deformaciji.

Torzijske preizkuse smo opravili na mikroeprevetah dolžine 24 mm in premera 1,5 mm, na jeklu v normaliziranem stanju. Za odstranjevanje notranjih napetosti nastalih pri mehanski izdelavi epruвет, so bile vse epruvete napetostno odžarjene pri temperaturi 550° 4 ure, v vakuumu $1,5 \cdot 10^{-4}$ Torra.

Mikrotorzijski preizkusi

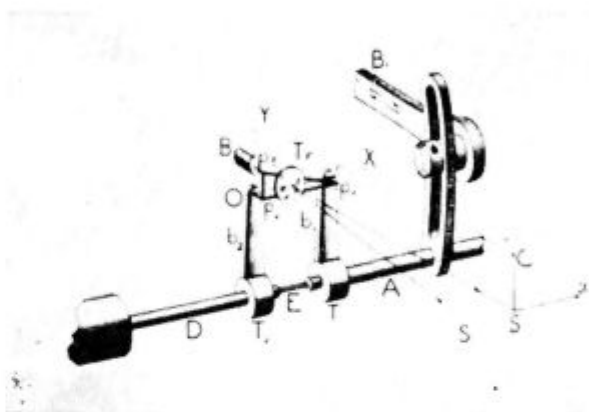
Mikrotorzijski preizkusi so za raziskovanje vpliva antimona na fizikalne lastnosti posebno pomembni, ker je naprava izredno precizna in omogoča ugotavljanje manj znanih fizikalnih lastnosti jekla, ki so močno odvisne od kristalnega stanja jekla, napetosti v mreži itd. Mikrotorzijski stroj smo za raziskovalno delo uporabili tudi zato, ker nas je zanimalo, koliko lahko mikrotorzijski stroj služi za raziskovanje vpliva rezidualnih ele-

mentov na fizikalne lastnosti jekla in če lahko fizikalne lastnosti statičnih in dinamičnih preizkusov med seboj primerjamo.

Mikrotorzijski stroj omogoča določevanje strižne napetosti, dekrementa notranjega trenja in določevanje strižnega ali Coulumbovega modula.

Ker so principi uporabljenih statičnih preizkusov poznani, bi na kratkem opisali le osnovni princip delovanja mikrotorzijskega stroja tipa SADAMEL.

Mikrotorzijski stroj proizvaja izmenična nihanja torzijskega značaja z določeno amplitudo in frekvenco. Vrtilni moment se registrira optično na fotografsko ploščo, tako da so meritve zelo precizne.



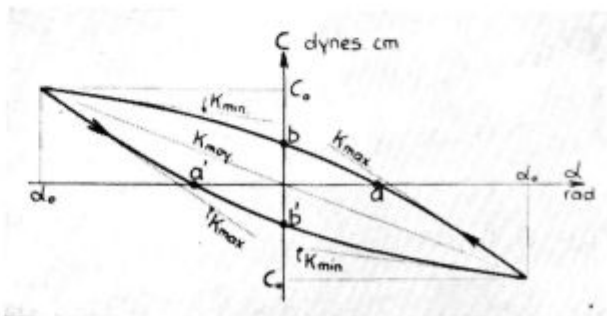
Slika 1

Princip delovanja mikrotorzijskega stroja

Preizkusna epruveta leži med oscilirajočo gredjo (A) (slika 1) in dinamometrom (D). Ekscentrični gonilni gred (B₁) sem ter tja. S pomočjo ročičnega tečaja in vertikalne ročice nastavimo amplitudo. Frekvenca nihanja je 25 nihajev v sekundi. V napravo je vgrajen sinhronski motor.

Trinožnik (Tr), ki je z vzmetjo pritrjen na vzvodu b₁ in b₂ prenaša nihanje s pomočjo svetlobne točke na fotografsko ploščo.

Svetlobna točka omogoča torej risanje krivulje deformacije v koordinatah: vrtilni moment C in zasuk oziroma deformacijski kot probne epruvete.



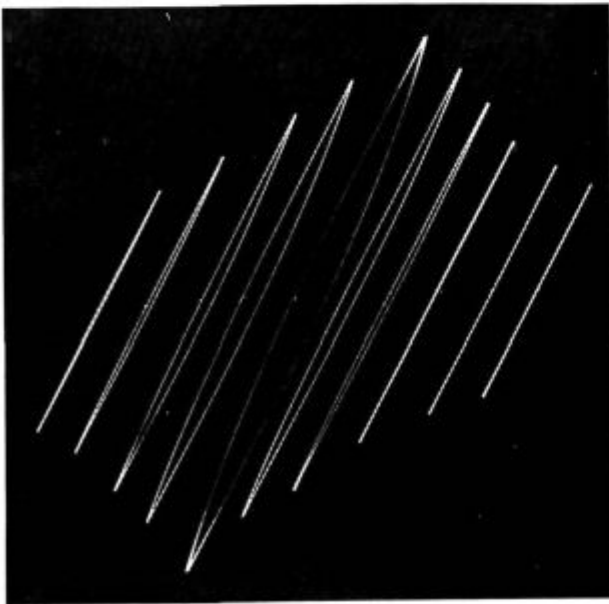
Slika 2

Primer histerezne zanke

Slika 2 prikazuje primer histerezne zanke v odvisnosti od vrtilnega momenta in deformacijskega kota. S pomočjo dobljenih oziroma izmerjenih koordinat ter računskih operacij lahko določimo iz vsake krivulje naslednje fizikalne lastnosti:

- strižno napetost,
- maksimalni, minimalni in srednji strižni modul ali Coulumbov modul,
- dekrement notranjega trenja.

Medsebojne vplive ogljika in antimona smo zasledovali pri različnih deformacijskih kotih alfa. Tako je bilo za vsako koncentracijo antimona in ogljika posnetih po 10 histereznih zank, kot to prikazuje za en primer slika 3.

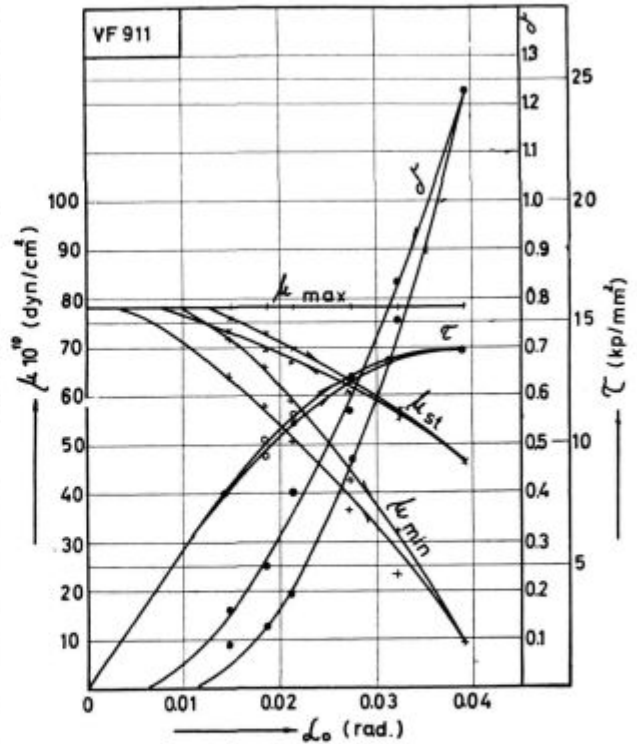


Slika 3
Prikaz histereznih zank

Kakor smo že omenili z merjenjem različnih parametrov na posameznih histereznih zankah in s pomočjo računskih operacij izračunamo že omenjene fizikalne lastnosti.

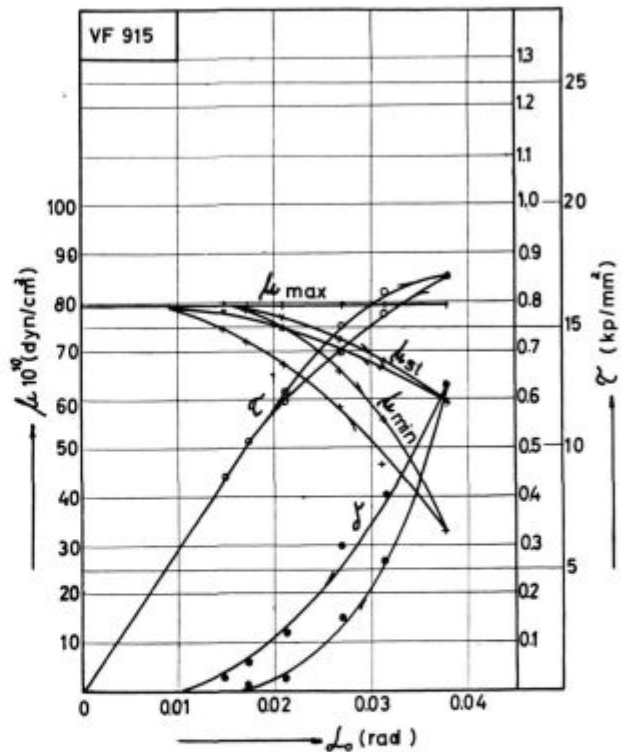
Diagram na sliki 4 prikazuje primer fizikalnih lastnosti jekla z 0,007 % C in 0,07 % Sb. Na abscisi je označen deformacijski kot v radianih, na ordinati pa vrednosti za notranja trenja, strižno napetost in strižni modul.

Vsaka od omenjenih fizikalnih lastnosti prikazuje v principu dve vrednosti z ozirom na histerezo. Diagram namreč posnamemo z naraščanjem deformacijskega kota do maksimuma in nato prehajamo od maksimuma zopet na minimum. V poteku krivulj posameznih fizikalnih lastnosti opazimo torej neko remanenco, ki je podobna remanenci pri magnetenju železa. Vzroki za ta pojav so v večjem energijskem potencialu kristalne rešetke in preobrazbi same kristalne rešetke zaradi plastične deformacije. Ti pojavi remanence so pri na-



Slika 4
Fizikalne lastnosti jekla: 0,007 % C, 0,07 % Sb

ših preizkusih toliko bolj izraziti, ker so bile histerezne zanke posnete v sorazmerno kratkem času in se v kristalni strukturi ni vzpostavilo ravnotežno stanje.



Slika 5
Fizikalne lastnosti jekla 0,02 % C, 0,16 % Sb

Za primerjavo k predhodnemu diagramu (slika 4) pogledjmo še diagram istih fizikalnih lastnosti jekla z 0,02 % C in 0,16 % Sb (slika 5). Opazimo lahko občutno zmanjšanje dekrementa notranjega trenja, kakor tudi strižnih modulov ter povečanje strižne napetosti.

Bolj podrobno se ne bi spuščali v posamezne fizikalne parametre kakor tudi način izračunavanja fizikalnih konstant ter tozadevne teorije. Vse to smo prevzeli iz literature z ozirom na to, da ni bil naš namen študij absolutnih vrednosti omenjenih fizikalnih konstant kakor tudi ocena pravilnosti omenjenih fizikalnih konstant kakor tudi ocena pravilnosti meritev le-teh, ampak smo želeli iz dobljenih fizikalnih konstant dinamičnih meritev dokazati medsebojne vplive ogljika in antimona na tehnološke lastnosti jekla.

Kemična sestava preizkusnih šarž

Za statične trgalne in dinamične mikrotorzijske preizkuse so bile izdelane šarže z različnimi koncentracijami ogljika in antimona in sicer:

Sarža	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Sb %
VF 911-a	0,007	0,02	0,10	0,013	0,033	0,07
VF 911	0,02	0,02	0,10	0,013	0,033	0,07
VF 916	0,02	0,01	0,11	0,012	0,031	0,11
VF 915	0,02	0,02	0,11	0,014	0,013	0,16
VF 1039	0,01	0,01	0,07	0,023	0,039	0,18
VF 1047	0,02	0,03	0,08	0,021	0,032	0,22
VF 1094	0,08	0,02	0,17	0,004	0,032	0,012
VF 1095	0,09	0,02	0,18	0,035	0,032	0,11
VF 1096	0,09	0,02	0,16	0,020	0,029	0,15
VF 1099	0,09	0,02	0,17	0,024	0,029	0,24
VF 1141	0,35	0,04	0,17	0,012	0,028	0,011
VF 1069	0,31	0,03	0,15	0,12	0,015	0,12
VF 1108	0,29	0,02	0,17	0,008	0,028	0,16
VF 1142	0,32	0,04	0,21	0,015	0,030	0,24
VF 1076	0,66	0,10	0,12	0,014	0,013	0,013
VF 1079	0,66	0,13	0,21	0,011	0,011	0,11
VF 1144	0,65	0,11	0,22	0,015	0,021	0,18
VF 1145	0,66	0,10	0,19	0,010	0,021	0,22
Sarža	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Sb %

Sarža VF 911-a predstavlja šaržo z najnižjo koncentracijo ogljika. Le-to smo dosegli z naknadnim razogličanjem jekla v atmosferi vodika.

Vse šarže so bile pomirjene z minimalnim dodatkom aluminija.

Rezultati trgalnih preizkusov: temperatura + 20° C

Sarža	C %	Sb %	Meja raz. kg/mm ²	Trdn. kg/mm ²	Raz. %	Kontrak. %
VF 911	0,02	0,07	31,8	40,7	33,3	78,2
VF 916	0,02	0,11	38,5	41,8	28,3	69,2
VF 915	0,02	0,16	36,4	41,4	26,5	74,5
VF 1039	0,01	0,18	32,3	40,3	26,6	74,1
VF 1047	0,02	0,22	28,3	40,3	26,6	57,6
VF 1094	0,08	0,012	27,0	37,4	36,7	77,5
VF 1095	0,09	0,11	29,0	39,2	36,7	77,5
VF 1096	0,09	0,15	31,3	41,4	36,7	75,0
VF 1099	0,09	0,24	35,3	46,0	30,0	69,1
VF 1141	0,33	0,011	41,0	53,6	30,0	63,2
VF 1069	0,31	0,12	38,9	53,4	26,6	60,0
VF 1108	0,29	0,16	40,7	57,8	20,0	61,0
VF 1142	0,32	0,24	42,1	57,8	20,0	42,9
VF 1076	0,66	0,13	44,1	76,2	16,7	44,5
VF 1079	0,66	0,11	49,0	76,0	20,0	42,5
VF 1144	0,65	0,18	51,9	81,5	10,0	15,5
VF 1145	0,66	0,22	53,6	85,1	8,0	12,1

Sarža	C %	Sb %	Meja raz. kg/mm ²	Trdn. kg/mm ²	Raz. %	Kontrak. %
-------	-----	------	---------------------------------	-----------------------------	-----------	---------------

Statični preizkusi trdnostnih lastnosti dajejo pravzaprav presenetljive rezultate. Pri koncentraciji ogljika do 0,09 % in naraščajočih koncentracijah antimona do 0,24 % ni opaziti nobenega vpliva na mejo raztezanja, trdnost kakor tudi raztezek in kontrakcijo. Če primerjamo te rezultate z rezultati preiskav normalno izdelanih jekel v SM ali električni peči, brez namerne dodatka Sb, lahko ugotovimo, da pri nizki koncentraciji ogljika antimon ne vpliva na osnovne statične mehanske lastnosti jekla.

Z naraščajočim ogljikom naraščata meja raztezanja in trdnost, raztezek je tudi pri 0,33 % ogljika še zadovoljiv. Šele pri koncentraciji ogljika 0,66 % zasledimo že pri nizkih koncentracijah Sb, vpliv na zmanjšanje raztezka in kontrakcije, poleg občutnega povišanja meje raztezanja in trdnosti.

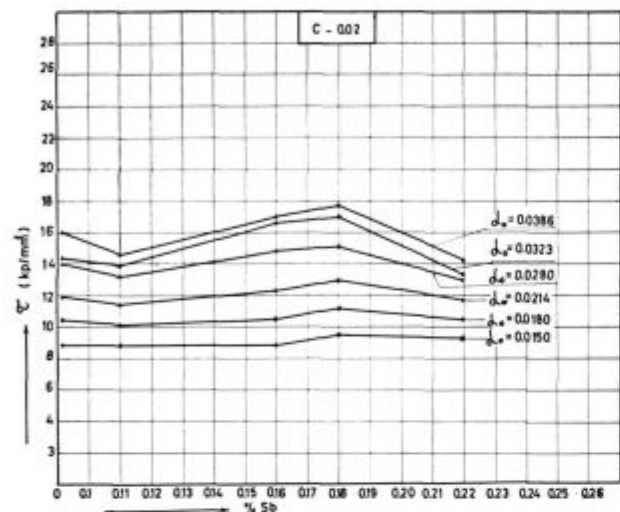
Načelno lahko ugotovimo, da nam statični trgalni preizkus kljub rahli tendenci naraščanja meje raztezanja in trdnosti z naraščajočim antimonom, ni pokazal nekega škodljivega vpliva antimona na lastnosti jekla, razen pri visokih koncentracijah, kar pa brez dvoma dokazuje, da ta način preiskave ni dovolj občutljiv za raziskave vplivov oligoelementov v jeklu.

Rezultati mikrotorzijskih preizkusov

Kakor smo že omenili, smo za mikrotorzijske preizkuse uporabili iste šarže, kakor za statične trgalne preizkuse. Delo bi bilo preobširno, če bi na tem mestu navajali vse dobljene rezultate fizikalnih lastnosti, to je dekrementa notranjega trenja, strižne napetosti in Coulombovih modulov.

Prav tako ne bi navajali vseh ostalih podatkov, število doseženih torzij v odvisnosti od sestave jekla, kakor tudi rezultatov preizkusov dobljenih pri preiskavah vpliva Sb in C na fizikalne lastnosti, v odvisnosti od števila nihajev vendar pri konstantnem deformacijskem kotu.

Omejili se bomo le na obdelavo rezultatov vpliva Sb in C na dekrement notranjega trenja in strižno napetost v odvisnosti od različnega deformacijskega kota ter aplikacijo teh parametrov na prisotnost antimona v jeklu.



Slika 6

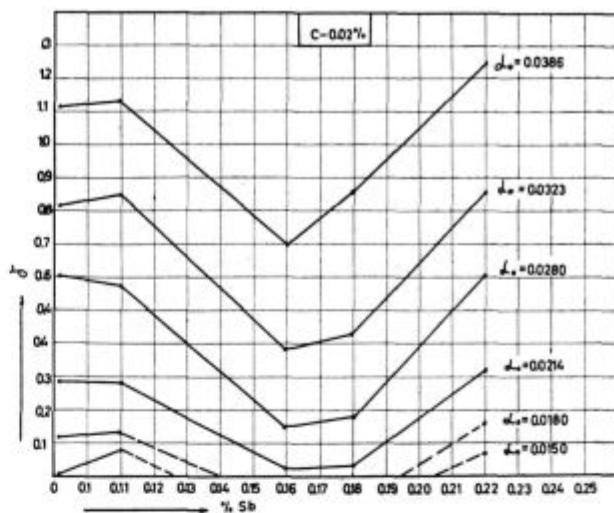
Odvisnost strižne napetosti od vsebnosti Sb pri 0,02 % C

Diagram na sliki 6 nam prikazuje potek strižne napetosti v odvisnosti od različne koncentracije antimona pri različnih deformacijskih kotih in konstantnem ogljiku 0,02 %. Pri tem sta karakteristični dve točki in sicer: 0,11 % Sb, ki predstavlja padec strižne napetosti pri maksimalnem deformacijskem kotu. Pri 0,18 % Sb pa doseže strižna napetost maksimalno vrednost 17,8 kN/mm². Ta prelomnica v strižni napetosti se opazi že pri minimalnem deformacijskem kotu 0,0150 radiana.

Podoben potek kažejo tudi krivulje notranjega trenja, kakor to kaže diagram na sliki 7. V odvisnosti od deformacijskega kota doseže pri 0,11 % Sb dekrement notranjega trenja maksimum, nato pada in doseže pri 0,18 % Sb minimum. Pri višjih koncentracijah Sb dekrement notranjega trenja ponovno narašča.

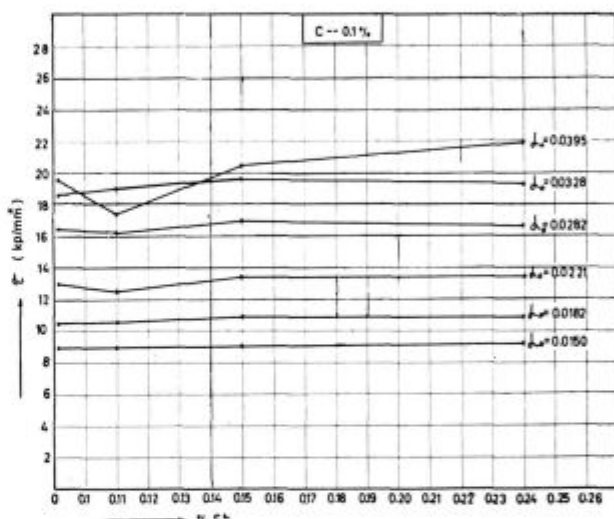
Pri koncentraciji ogljika 0,1 % se anomalije v poteku krivulje strižne napetosti zabrišejo. Strižna napetost je neodvisna od koncentracije Sb ampak narašča samo z deformacijskim kotom. Le pri maksimalnem deformacijskem kotu zaznamo pri 0,11 % Sb padec strižne napetosti, podobno, kot smo to ugotovili tudi pri jeklu z 0,02 % C.

Podobno kakor pri strižni napetosti, lahko ugotovimo tudi pri dekrementu notranjega trenja, da doseže le-ta pri 0,11 % Sb maksimalno vrednost, ki nato z naraščajočim antimonom konstantno pada (slika 9).



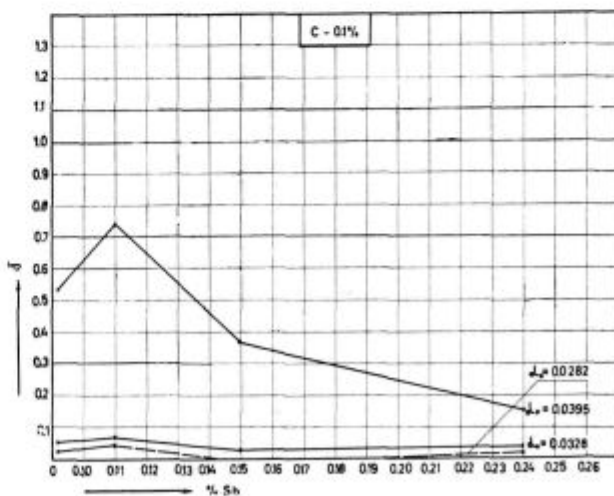
Slika 7

Odvisnost notranjega trenja od vsebnosti Sb pri 0,02 % C



Slika 8

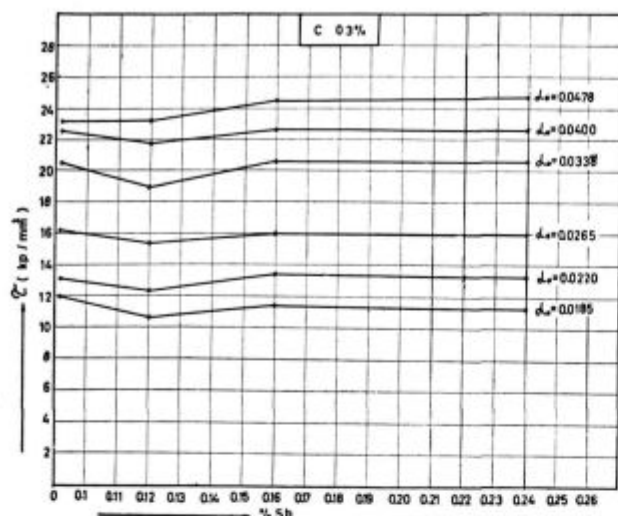
Odvisnost strižne napetosti od vsebnosti Sb pri 0,1 % C



Slika 9

Odvisnost notranjega trenja od vsebnosti Sb pri 0,1 % C

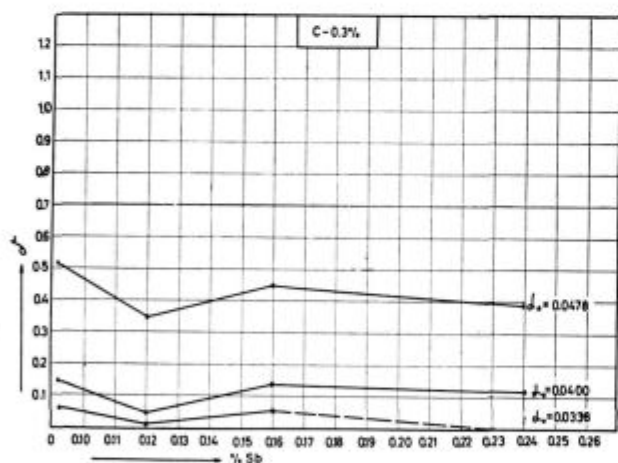
Diagram na sliki 10 kaže vrednosti strižne napetosti pri koncentraciji ogljika 0,3 %.



Slika 10

Odvisnost strižne napetosti od vsebnosti Sb pri 0,3 % C

Iz diagrama na sliki 11 pa vidimo potek dekrementa notranjega trenja v odvisnosti od koncentracije antimona in pri konstantnem ogljiku 0,3 %. Opazimo lahko, da predstavljata vrednosti 0,12 % Sb in 0,16 % Sb karakteristični točki v poteku teh lastnosti v odvisnosti od deformacijskega kota.

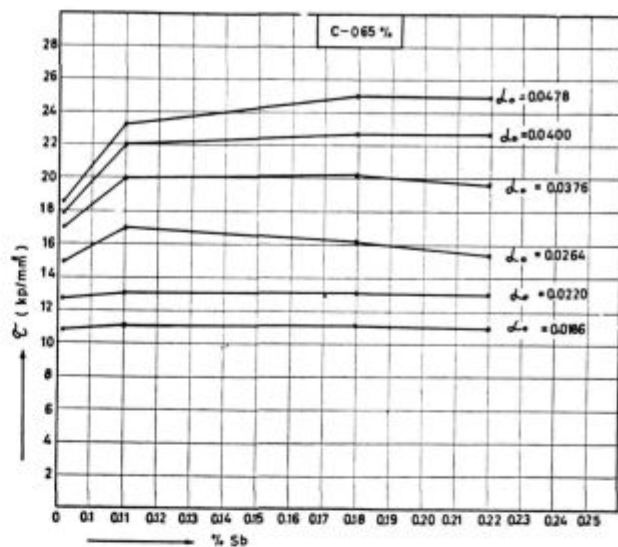


Slika 11

Odvisnost notranjega trenja od vsebnosti Sb pri 0,3 % C

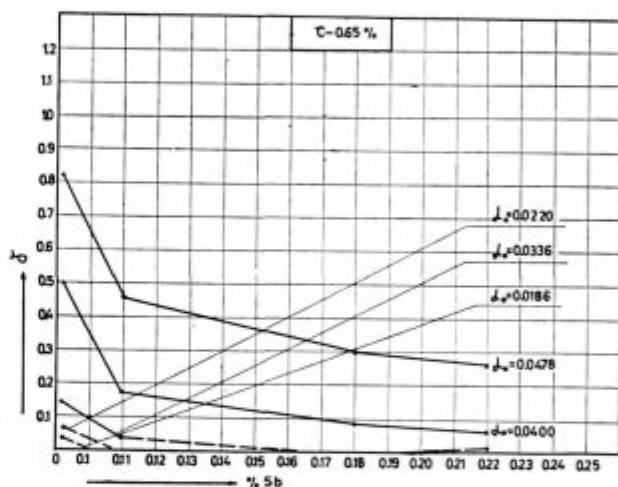
Prelomnico v poteku strižne napetosti pri 0,11 % Sb lahko ugotovimo tudi pri višji koncentraciji ogljika 0,65 % (slika 12).

Diagram na sliki 13 pa prikazuje gibanje dekrementa notranjega trenja v odvisnosti od Sb in koncentraciji C 0,65 %. Ponovno je karakteristična prelomnica 0,11 % Sb v poteku posameznih krivulj v odvisnosti od deformacijskega kota.



Slika 12

Odvisnost strižne napetosti od vsebnosti Sb pri 0,65 % C



Slika 13

Odvisnost notranjega trenja od vsebnosti Sb pri 0,65 % C

Če rezimiramo medsebojni vpliv antimona in ogljika na strižno napetost in dekrement notranjega trenja lahko ugotovimo naslednje:

— pri majhnih deformacijskih kotih je strižna napetost neodvisna od spreminjajoče se koncentracije ogljika in antimona, ampak samo od velikosti deformacijskega kota;

— z naraščajočim ogljikom pada dekrement notranjega trenja. Sprememba dekrementa notranjega trenja je tesno povezana s spremembo koncentracije antimona v jeklu.

Zasledovanje dekrementa notranjega trenja in strižne napetosti, v odvisnosti od deformacijskega kota in sestave pri mikrotorzijskih preiskavah je dokazalo, da je ta metoda preiskave vplivov Sb v jeklu zelo občutljiva in daje večji vpogled na spremembe fizikalnih lastnosti jekla, kot normalni statični trgalni preizkus.

Rezultati mikrotorzijskih preizkusov so pokazali, da se posamezne fizikalne lastnosti jekla bistveno spremenijo pri koncentracijah antimona 0,11 % in 0,16–0,18 %, posebno pri nizkih koncentracijah ogljika, kar pri statičnih preizkusih ni prišlo do izraza. Zato smo v nadaljnjih raziskavah medsebojnega vpliva antimona in ogljika v jeklu poizkušali ugotoviti morebitno povezavo dekrementa notranjega trenja in torzijske napetosti z žilavostjo jekla.

Vpliv C in Sb na žilavost jekla

Preizkuse žilavosti smo opravili na normalnih DVM probah, pri različnih stanjih toplotne obdelave, kakor tudi staranem stanju. Uporabili smo šarže naslednje sestave:

Šarža	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Sb %
VF 1433	0,02	0,05	0,05	0,011	0,036	0,05
VF 1425	0,03	0,01	0,06	0,012	0,032	0,12
VF 1406	0,03	0,02	0,09	0,007	0,030	0,16
VF 1414	0,03	0,01	0,06	0,008	0,032	0,20
VF 1407	0,03	0,02	0,09	0,007	0,030	0,25
VF 1426	0,12	0,05	0,10	0,015	0,030	0,034
VF 1427	0,12	0,05	0,12	0,014	0,032	0,12
VF 1428	0,12	0,05	0,16	0,015	0,032	0,16
VF 1415	0,11	0,01	0,12	0,009	0,029	0,20
VF 1411	0,09	0,06	0,13	0,009	0,031	0,19
VF 1416	0,10	0,01	0,13	0,009	0,029	0,25
VF 1434	0,20	0,06	0,14	0,011	0,034	0,052
VF 1429	0,28	0,08	0,16	0,012	0,028	0,12
VF 1419	0,30	0,11	0,20	0,013	0,026	0,15
VF 1431	0,29	0,12	0,20	0,013	0,030	0,20
VF 1432	0,27	0,08	0,20	0,013	0,030	0,027

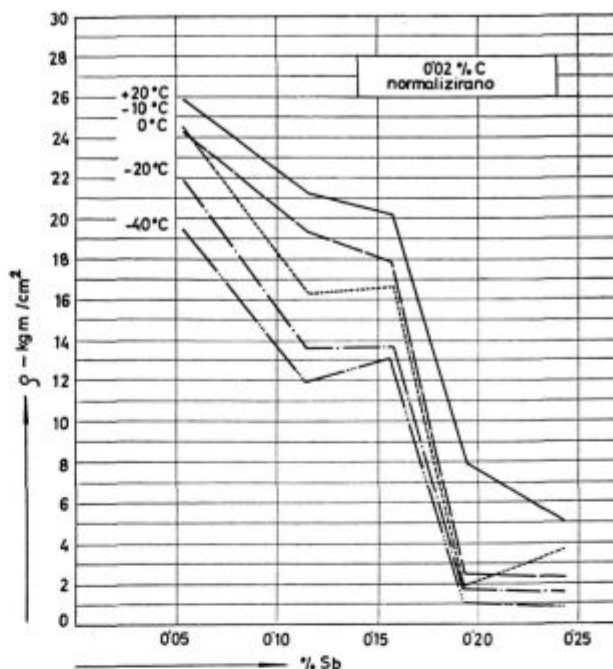
Vse šarže so bile pomirjene z dodatkom aluminija. Žilavost smo določili na epruvetah DVM, pri temperaturah +20, 0, -10, -20 in -40 °C, na jeklu v normaliziranem stanju.

Vpliv antimona na žilavost jekla v normaliziranem stanju

Diagram na sliki 14 prikazuje potek krivulj žilavosti pri koncentraciji ogljika 0,02, v odvisnosti od temperature in naraščajoče koncentracije antimona.

Z naraščajočo koncentracijo antimona žilavost pada. V poteku krivulje žilavosti zasledimo pri 0,16 % Sb prelomnico z majhnim narastkom žilavosti, ki pri višjih koncentracijah Sb hitro pada k minimalnim vrednostim.

Pri višji koncentraciji ogljika 0,1 % je vpliv Sb na žilavost v normaliziranem stanju občutno manjši (slika 15).

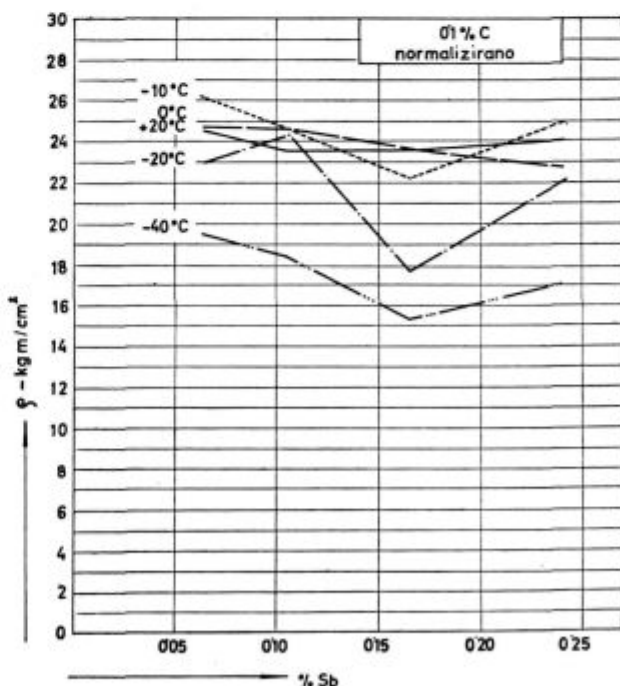


Slika 14

Vpliv vsebnosti Sb na žilavost pri 0,02 % C — normalizirano

Krivulje žilavosti kažejo tudi pri tej koncentraciji ogljika, pri 0,16 % Sb prelomnico v poteku žilavosti, ki nad 0,16 % Sb ponovno nekoliko naraste. V tem je tudi bistvena razlika v primerjavi z jeklom z 0,02 % C, kjer žilavost pri višjih koncentracijah Sb hitro pada.

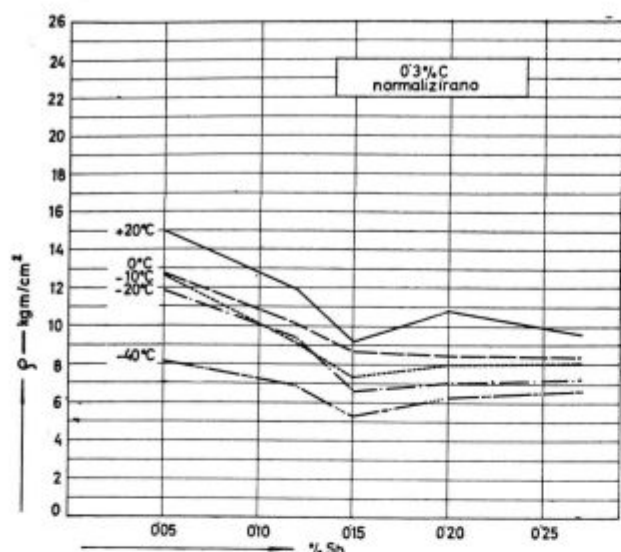
Podobno kakor jeklo z 0,1 % C kaže tudi jeklo z 0,3 % C isti potek krivulj žilavosti. Z naraščajočo



Slika 15

Vpliv vsebnosti Sb na žilavost pri 0,02 % C — normalizirano

koncentracijo antimona pada žilavost do 0,16 ‰ Sb, potem pa ponovno kaže tendenco naraščanja (slika 16).



Slika 16

Vpliv vsebnosti Sb na žilavost pri 0,1 % C — normalizirano

Razumljivo je, da je absolutna vrednost žilavosti z ozirom na višjo koncentracijo ogljika nižja.

Če primerjamo krivulje žilavosti v odvisnosti od ogljika in antimona lahko torej ugotovimo bistveni vpliv Sb na žilavost pri jeklu z nizko koncentracijo ogljika 0,02 ‰.

Rezultati preiskave žilavosti v toplotno obdelanem in staranem stanju

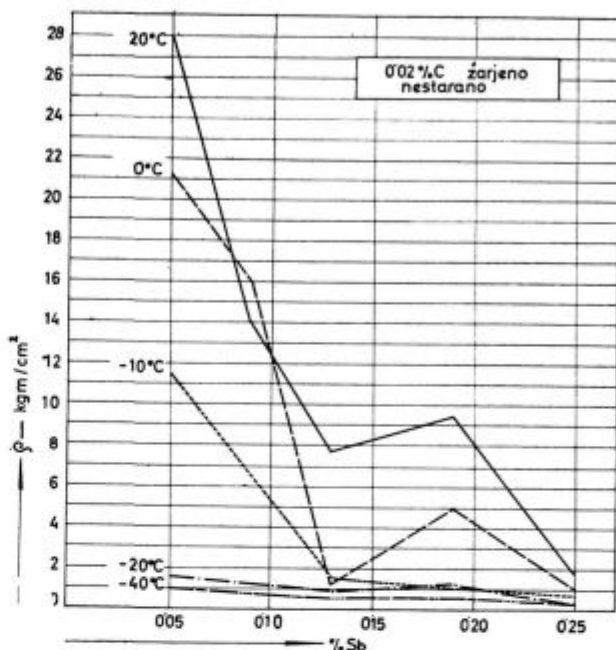
Podobno kakor pri raziskavah vpliva kositra na žilavost jekla se je tudi pri antimonu predpostavljalo, da ima toplotna obdelava in s tem sprememba strukture bistveni vpliv na potek žilavosti pri različnih temperaturah. V ta namen so bile izvršene preiskave spodaj navedenih šarž z naslednjo toplotno obdelavo:

- normalizacija pri 900° C
- žarjenje pri 650° C 3 ure, ohlajevanje v peči

Kemična sestava preizkusnih šarž

Šarža	C ‰	Si ‰	Mn ‰	P ‰	S ‰	Sb ‰
VF 1373	0,02	0,01	0,13	0,010	0,030	0,05
VF 1374	0,02	0,01	0,08	0,010	0,032	0,09
VF 1356	0,03	0,02	0,10	0,015	0,031	0,13
VF 1357	0,03	0,01	0,14	0,013	0,033	0,19
VF 1358	0,03	0,02	0,14	0,014	0,031	0,25
VF 1375	0,12	0,02	0,14	0,010	0,029	0,05
VF 1376	0,11	0,01	0,13	0,011	0,031	0,10
VF 1361	0,09	0,01	0,15	0,013	0,036	0,13
VF 1362	0,12	0,01	0,19	0,014	0,032	0,18
VF 1377	0,12	0,01	0,14	0,011	0,032	0,24

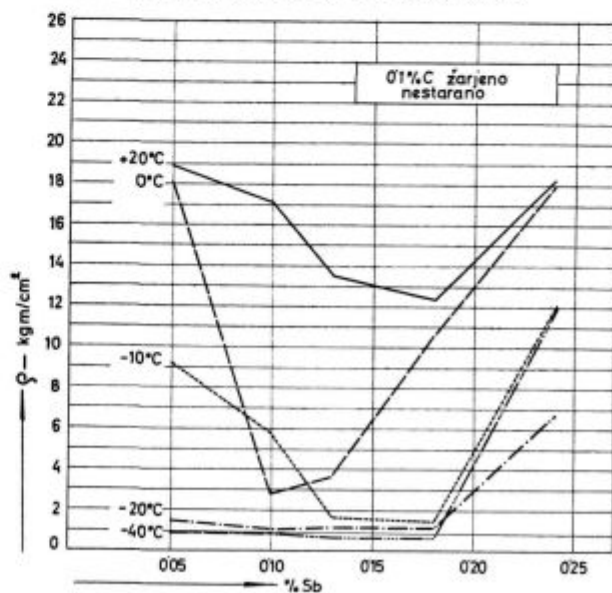
Šarža	C ‰	Si ‰	Mn ‰	P ‰	S ‰	Sb ‰
VF 1378	0,29	0,07	0,23	0,010	0,028	0,05
VF 1379	0,30	0,07	0,18	0,010	0,028	0,09
VF 1366	0,29	0,07	0,13	0,014	0,028	0,13
VF 1367	0,28	0,07	0,15	0,015	0,027	0,19
VF 1368	0,32	0,07	0,20	0,018	0,030	0,26



Slika 17

Vpliv vsebnosti Sb na žilavost pri 0,02 % C — žarjeno

Kakor je iz diagrama na sliki 17 razvidno, žilavost z naraščajočim antimonom, pri ogljiku 0,02 ‰, konstantno pada do 0,15 ‰ Sb, se ponovno dvigne in doseže drugi maksimum pri 0,18 ‰ Sb.

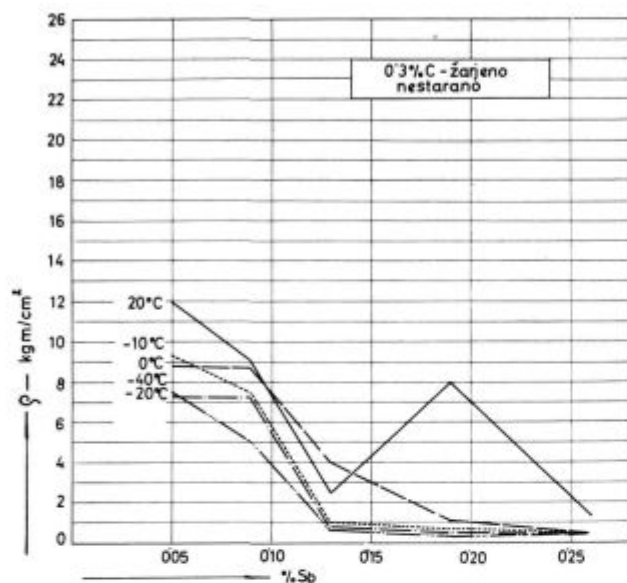


Slika 18

Vpliv vsebnosti Sb na žilavost pri 0,1 % C — žarjeno

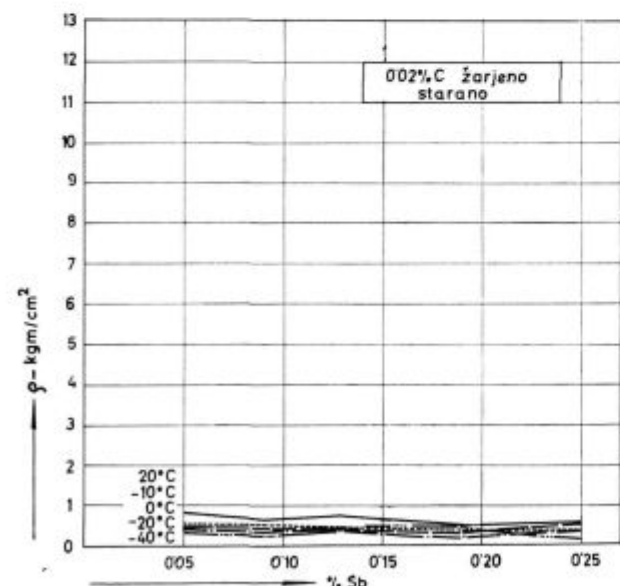
Pri višji koncentraciji ogljika 0,1% je padec žilavosti pri +20°C, zaradi prisotnega antimona manjši (slika 18). Karakteristično je, da se tudi pri tej koncentraciji ogljika pojavi pri 0,18% Sb ponovno naraščanje žilavosti.

Pri koncentraciji ogljika 0,30% žilavost enakomerno pada do 0,13% Sb. Pri temperaturi +20°C se prav tako pojavi, pri 0,18% Sb, ponovno naraščanje vrednosti žilavosti (slika 19).



Slika 19

Če primerjamo krivulje žilavosti v normaliziranim in toplotno obdelanem stanju lahko ugotovimo, da je vpliv Sb na žilavost jekla predvsem pri nizkih temperaturah zelo poudarjen. Zaradi strukturnih sprememb pri počasnem ohlajanju, je jeklo



Slika 20

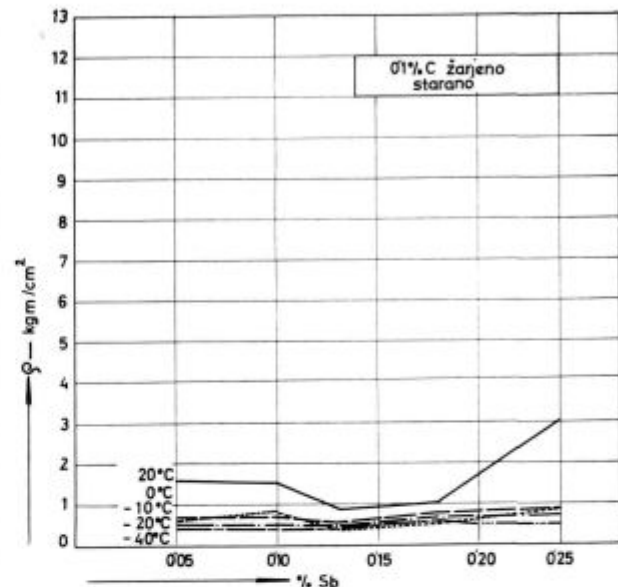
Vpliv vsebnosti Sb na žilavost pri 0,02% C — žarjeno

že pri nizkih koncentracijah Sb in ogljika, pri temperaturi -20°C že popolnoma krhko.

Zgoraj navedene šarže so bile po opisani toplotni obdelavi preizkušene tudi na žilavost v staranem stanju, v odvisnosti od temperature.

Pri jeklu z nizkim ogljikom 0,02% lahko ugotovimo popolno krhkost materiala (slika 20).

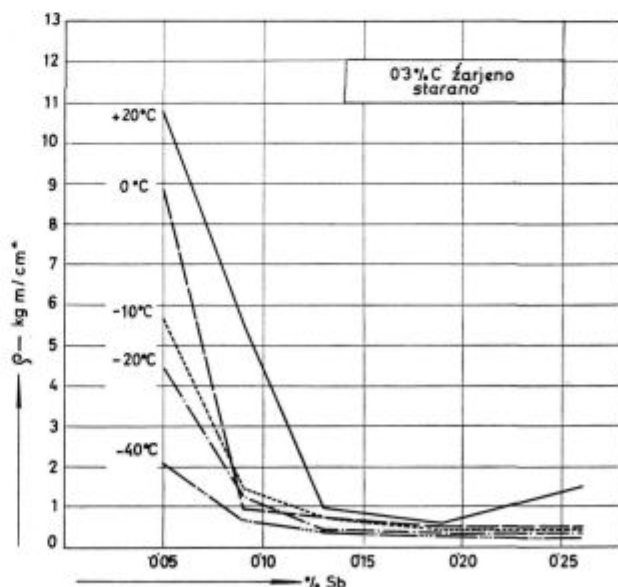
Žilavost jekla pri 0,1% nekoliko naraste predvsem pri visokih koncentracijah Sb (slika 21).



Slika 21

Vpliv vsebnosti Sb na žilavost pri 0,1% C — starano

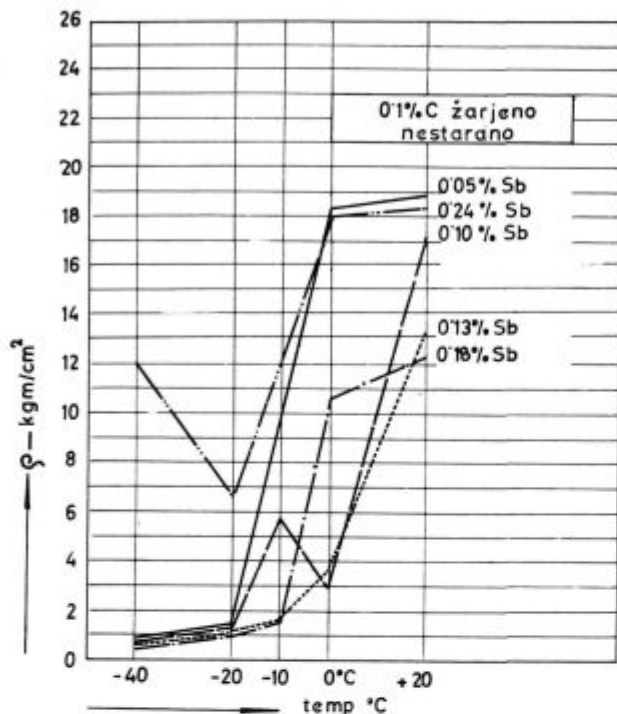
Pri visokem ogljiku 0,3% pa zasledimo tudi v staranem stanju, pri navadni temperaturi in nizki koncentraciji Sb zadovoljivo žilavost, ki pa z naraščajočim antimonom konstantno pada k minimalnim vrednostim (slika 22).



Slika 22

Vpliv vsebnosti Sb na žilavost pri 0,3% C — starano

Preizkusi žilavosti pri različnih temperaturah so potrdili že navedene ugotovitve raziskovalcev Austina, Entswisla in Smitha, da prisotnost Sb pomakne krivulje premene žilavosti k višjih temperaturah. Tako prikazuje slika 23 krivulje premene žilavosti v odvisnosti od temperature za jeklo z 0,1 % C.



Slika 23

Temperatura prehoda žilavosti v odvisnosti od vsebnosti Sb

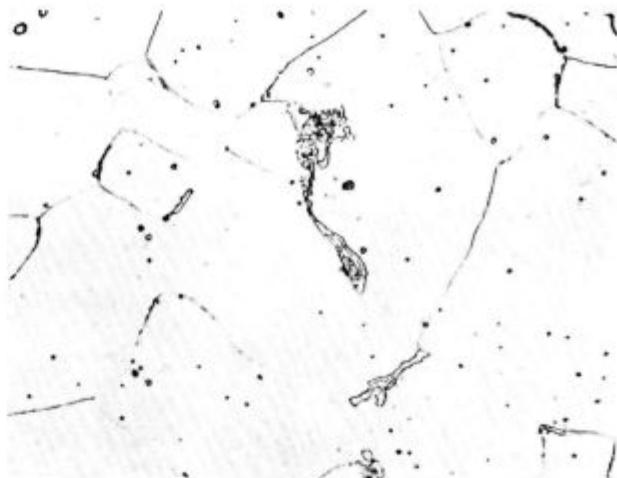
Zanimivo je, da je žilavost jekla z 0,05 % Sb enaka žilavosti jekla z 0,25 % Sb pri temperaturi + 20° C.

Krivulje žilavosti jekla z različnimi koncentracijami antimona brez dvoma kažejo določene karakteristične oblike in sicer, da predstavljajo koncentracije okoli 0,12 % Sb in okoli 0,18 % Sb prelomnice v poteku krivulj žilavosti. Pri teh koncentracijah opazimo tudi spremembe gibanja dekrementa notranjega trenja. To se pravi, da te koncentracije antimona, v odvisnosti od ogljika v jeklu, bistveno vplivajo na fizikalne lastnosti jekla.

Metalografske in fraktografske preiskave

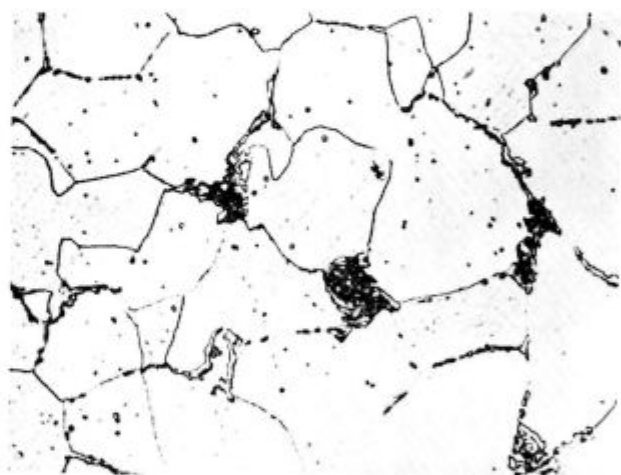
Metalografska preiskava jekla z različno koncentracijo antimona kaže vpliv antimona na abnormno kristalizacijo perlita. Ta vpliv je posebno izrazit pri nizkih koncentracijah ogljika.

Metalografska slika 24 (1000 x) kaže strukturo jekla z 0,03 % C in 0,12 % Sb, v normaliziranem stanju. Dočim ima jeklo pri 0,05 % Sb normalno lamelarno strukturo perlita, lahko ugotovimo pri 0,12 % Sb po kristalnih mejah terciarni cementit.



Slika 24 x 1000
0,03 % C, 0,12 % Sb

Podobno lahko ugotovimo tudi pri jeklu z 0,16 % Sb. Terciarni cementit obliva kristalne meje. Prav tako kaže tudi ponekod izločeni lamelarni perlit znake razkroja v terciarni cementit (slika 25 x 1000).



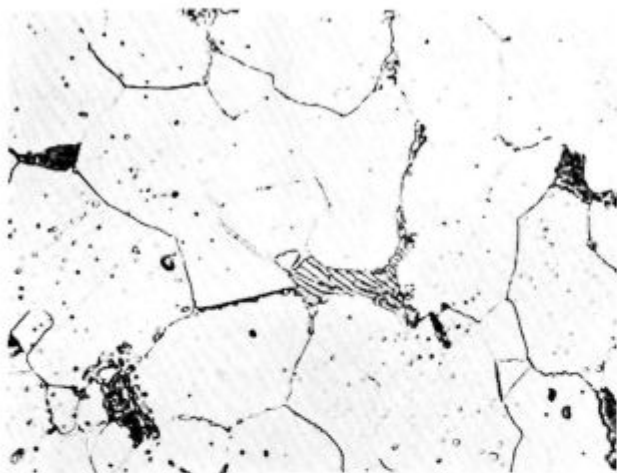
Slika 25 x 1000
0,03 % C, 0,16 % Sb

Pri višji koncentraciji ogljika 0,1 % se pojavlja v strukturi že pri 0,063 % Sb terciarni cementit (slika 26 x 1000).

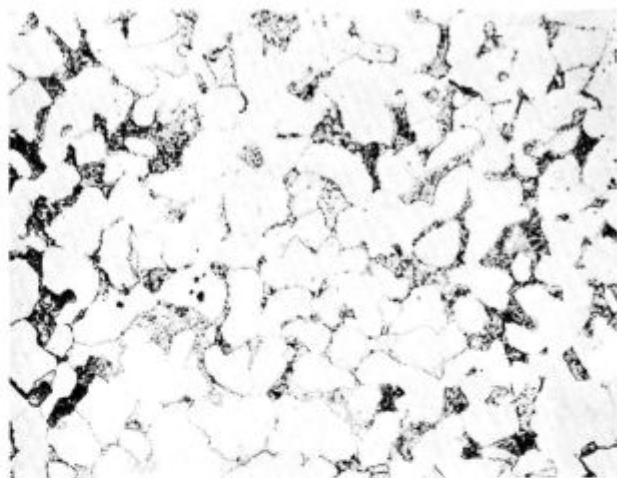
Z naraščajočo koncentracijo Sb delež terciarnega cementita v strukturi narašča, vendar počasneje kot je pri jeklu z 0,02 % C (slika 27).

Pri koncentraciji 0,25 % Sb ima jeklo zopet normalno strukturo z lamelnim perlitom (slika 28 x 1000).

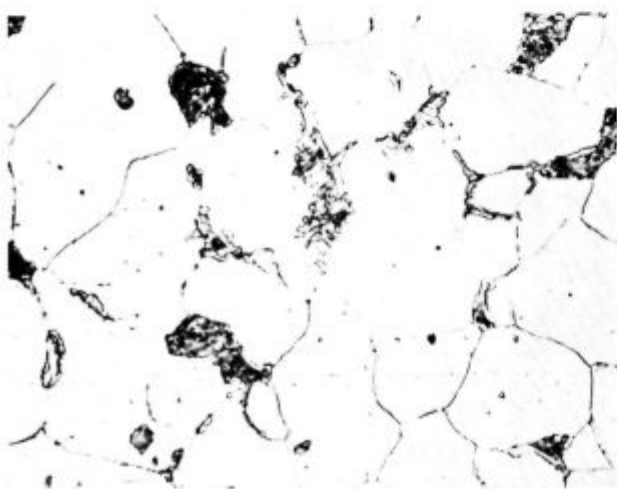
Jeklo s koncentracijo ogljika 0,3 % kaže pri 0,15 % Sb v strukturi manjše izločke terciarnega cementita (slika 29 x 500).



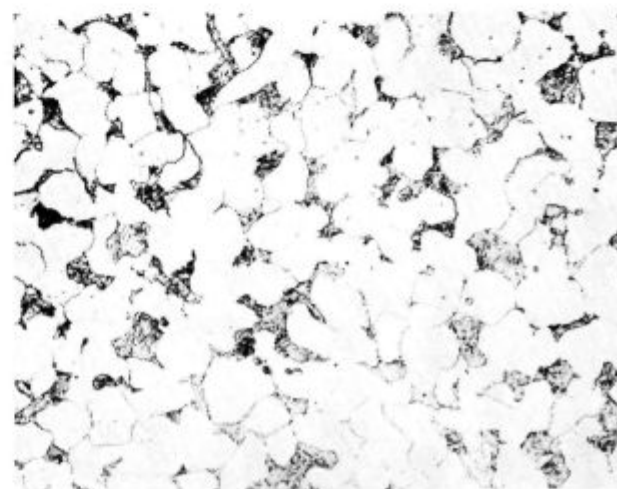
Slika 26 x 1000
0,10 % C, 0,063 % Sb



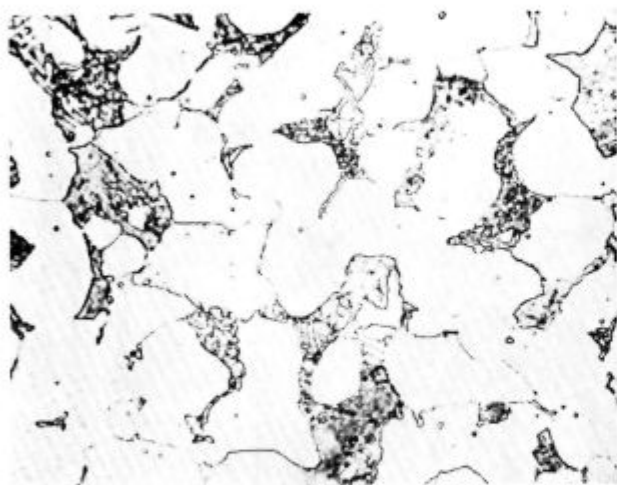
Slika 29 x 500
0,3 % C, 0,15 % Sb



Slika 27 x 1000
0,12 % C, 0,16 % Sb



Slika 30 x 500
0,3 % C, 0,27 % Sb



Slika 28 x 1000
0,02 % C, 0,25 % Sb

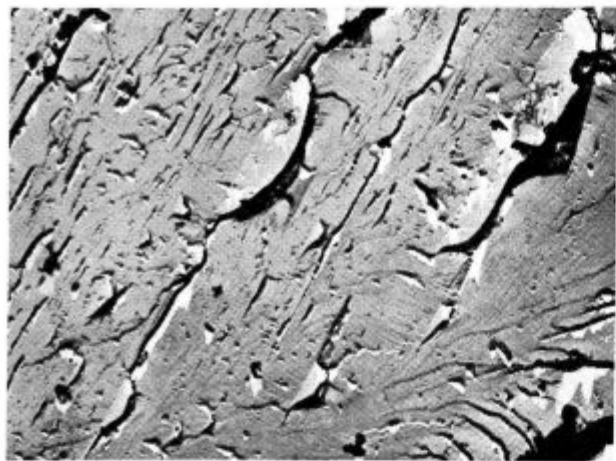
Pri 5,27 ‰ antimona ima jeklo zopet normalno perlitno strukturo (slika 30 x 500).

Fraktografske preiskave so bile narejene na jeklih v toplotno obdelanem stanju, to je po normalizaciji in mehkem žarjenju jekla. Frakture so izdelane na prelomnih ploskvah.

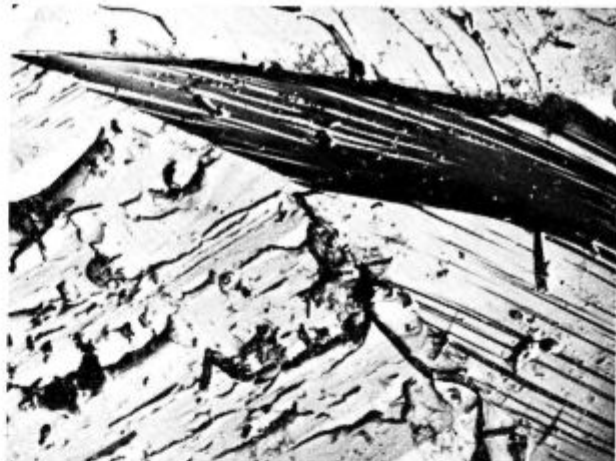
V ta namen so bili vzorci lomljeni pri temperaturi -196°C . Replike so izdelane z neparjenjem ogljika.

Jeklo z nizko koncentracijo ogljika 0,02 ‰ in Sb 0,05 ‰ kaže intrakristalni lom (slika 31 x 8000).

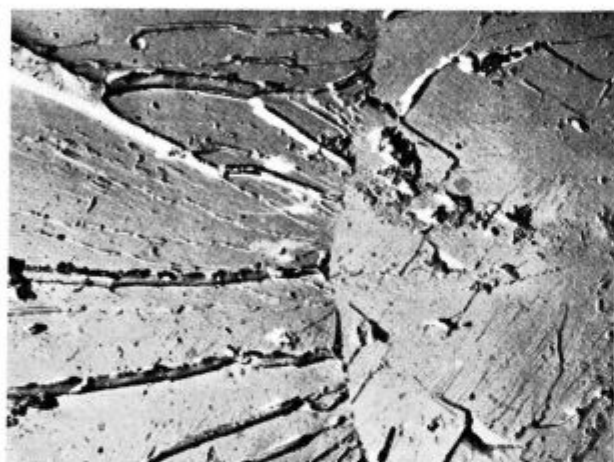
Pri višji koncentraciji Sb prehaja fraktura v mešani intra in interkristalni lom, kar kažeta sliki 32 in 33 pri 10.000 oziroma 12.000-kratni povečavi. (0,03 ‰ C, 0,13 ‰ Sb).



Slika 31 x 8000
0,02 % C, 0,05 % Sb



Slika 34 x 8000
0,03 % C, 0,19 % Sb



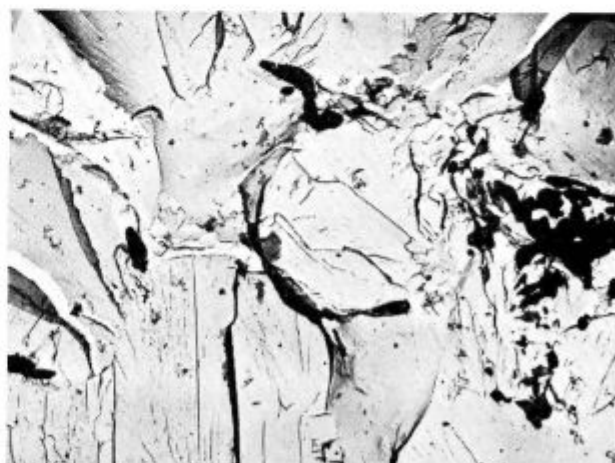
Slika 32 x 10.000
0,03 % C, 0,13 % Sb



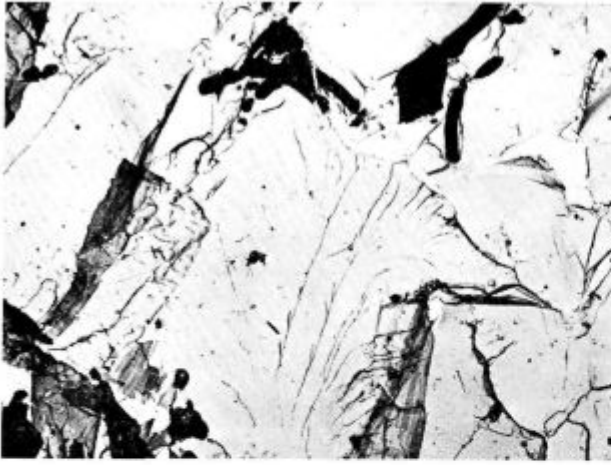
Slika 35 x 3000
0,12 % C, 0,05 % Sb



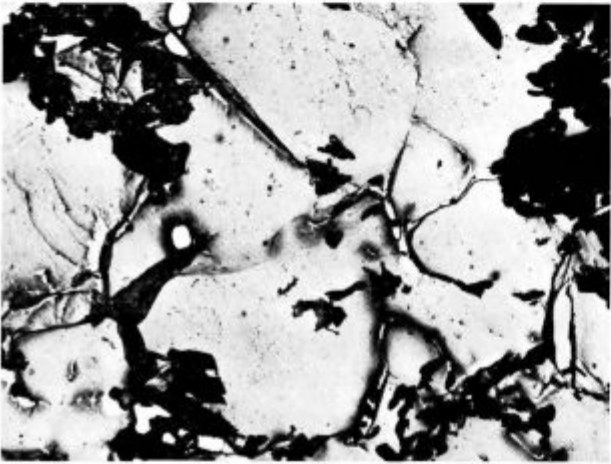
Slika 33 x 12.000
0,03 % C, 0,13 % Sb



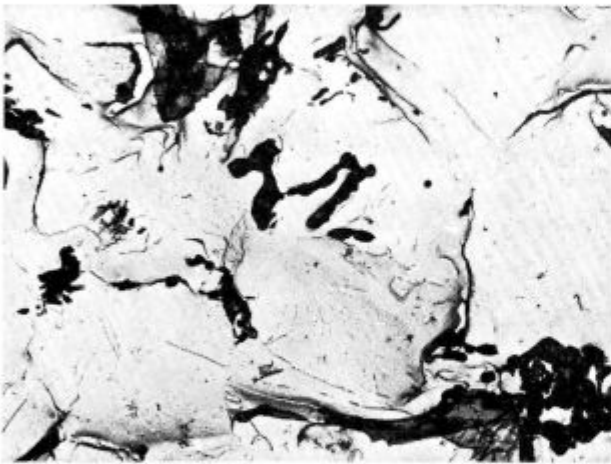
Slika 36 x 3000
0,12 % C, 0,13 % Sb



Slika 37 x 3000
0,12 % C, 0,18 % Sb



Slika 38 x 3000
0,3 % C, 0,05 % Sb



Slika 39 x 3000
0,3 % C, 0,19 % Sb

Poleg izločkov cementitne narave opazimo na površini kristalov tudi absorpcijske figure. Delež teh z naraščajočo koncentracijo Sb narašča. Slika 34 kaže, da je fraktura pri jeklu z 0,19 % Sb skoraj povsem interkristalna. Površine kristalov kažejo močan pojav absorpcijskih figur.

Pri jeklu z 0,12 % C in 0,05 % Sb lahko zasledimo mešane intra in interkristalne frakture. Delež interkristalnega loma narašča do koncentracije Sb 0,18 %.

Slika 35 kaže frakturo jekla z 0,12 % C in 0,05 % Sb.

Lom je pretežno intrakristalen, ponekod še opazimo znake duktilnega preloma.

Pri koncentraciji antimona 0,13 % pa zasledimo v frakturi intra in interkristalni prelom (slika 36). Na površinah interkristalnega preloma opazimo fine izločke, ki imajo vpliv na heterogenost frakture.

Pri 0,12 % C in 0,18 % Sb opazimo prav tako mešani inter in intrakristalni lom. Slika 37 x 3000.

Kakor pri koncentraciji Sb 0,05 lahko tudi pri koncentraciji 0,18 % Sb zasledimo v frakturi pojav duktilnega preloma.

Pri višjem ogljičnem jeklu z 0,3 % C pa zasledimo tako pri nizki koncentraciji Sb 0,05 kakor tudi pri 0,19 % Sb interkristalne frakture z gosto posejanimi cementnimi izločki (slika 38 x 3000, slika 39 x 3000).

Interpretacija rezultatov

Rezultati mehanskih preiskav jekla predvsem pa žilavosti so dokazali medsebojni vpliv ogljika in antimona v jeklu. Vpliv antimona je najbolj izrazit pri nizkih koncentracijah ogljika ter je močno odvisen od stanja materiala oziroma toplotne obdelave. Maksimalni vpliv antimona je ugotovljen na žilavost v staranem stanju oziroma pri nizkih temperaturah.

Mikrotorzijski preizkusi so pokazali velik vpliv antimona na strižno napetost in notranje trenje. Strižna napetost je odvisna od kota zasuka oziroma deformacije jekla. Medtem ko pri koncentraciji ogljika 0,02 % ugotavljamo bistveni vpliv pri 0,18 % Sb na povišanje strižne napetosti, se pri koncentraciji ogljika 0,1 % in več pomakne ta karakteristična meja proti nizkim koncentracijam antimona, to je okrog 0,11 %. Tak potek krivulj strižne napetosti, v odvisnosti od deformacije, še bolj precizira medsebojni vpliv ogljika in antimona v jeklu.

Spremembe strižne napetosti v odvisnosti od ogljika in antimona so povezane tudi s spremembami dekrementa notranjega trenja. Maksimalni strižni napetosti pri jeklu z 0,02 % C in 0,18 % Sb odgovarja tudi minimalna vrednost dekrementa

notranjega trenja. Ta meja minimalne vrednosti dekrementa notranjega trenja se z naraščajočim ogljikom pomika k nižjim koncentracijam antimona ter doseže pri 0,65 % C in 0,1 % Sb ostro prelomnico v vrednosti dekrementa. Tudi vpliv ogljika in antimona na dekrement notranjega trenja je odvisen od kota zasuka oziroma deformacije jekla. Povezava med strižno napetostjo in dekrementom notranjega trenja je torej dokazana za različne koncentracije antimona in to pri koncentracijah ogljika 0,02 %, 0,4 % in 0,65 %. Odstopanja so le pri ogljiku 0,1 %. Dosedanji preizkusi niso dali pojasnila za abnormalno ponašanje jekla z 0,1 % C.

Podobno kakor kažejo krivulje dekrementa notranjega trenja določene minime v odvisnosti od ogljika in antimona, zasledimo tudi pri krivuljah žilavosti nihanja vrednosti v tem smislu, da z naraščajočim antimonom žilavost ne pada enakomerno, ampak doseže tudi pri višjih koncentracijah ponovno zadovoljive vrednosti. Ta nihanja, ki so posebno izrazita pri jeklih v žarjenem stanju, so nekako analogna s potekom dekrementa notranjega trenja. Minimalni vrednosti notranjega trenja odgovarja tudi minimum žilavosti pri + 20° C.

Kakor smo že omenili, so bili mikrotorzijski preizkusi in preizkusi žilavosti izdelani na različ-

nih šaržah, zato je različna tudi koncentracija antimona in deloma ogljika. Z ozirom na to minimumi žilavosti in dekrementi notranjega trenja ne nastopajo vedno pri istih koncentracijah Sb. Vsekakor pa lahko ugotovimo povezanost obeh fizikalnih lastnosti. Iz tega sledi, da lahko na osnovi fizikalnih lastnosti, dobljenih pri mikrotorzijskem preizkusu, sklepamo tudi na krhkost jekla pri navadni temperaturi.

Odstopanja v navedenih zaključkih so zopet pri jeklu z 0,1 % C, za kar do danes nismo mogli dobiti pojasnila.

Mehanizem delovanja antimona v jeklu ni pojasnjen. Z ozirom na to, da opažamo največji vpliv Sb na žilavost po žarjenju oziroma staranju, kakor tudi na osnovi metalografskih ter fraktografskih preiskav sklepamo, da antimon zmanjšuje topnost ogljika v feritu. Izločeni ogljik se razporedi v obliki terciarnega cementita po kristalnih mejah in znižuje kohezijo kristalnih mej. Maksimalni vpliv antimona na abnormalno kristalizacijo cementita zasledimo pri koncentracijah 0,12 do 0,18 %, v odvisnosti od prisotnega ogljika. Ta vpliv dokazujejo metalografske preiskave kakor tudi fraktografije prelomov, ki so pri teh koncentracijah antimona heterogene, inter in intrakristalne po razkolnih ploskvah kristalov.

ZUSAMMENFASSUNG

Einfluss von Antimon und Kohlenstoff auf die physikalischen Eigenschaften des Stahls bei statischen und dynamischen Versuchen.

Mit Rücksicht auf die dauernde Zunahme der Oligoelemente Zinn, Arsen und Antimon in den Konstruktionsstählen, führten wir Versuche über die Einwirkung von Antimon auf die physikalischen Eigenschaften des Stahls durch.

Die Versuche führten wir auf Stählen mit Kohlenstoffkonzentrationen von 0,02 %, 0,10 %, 0,30 % und 0,65 % und bei Antimonkonzentrationen von 0,05 bis 0,27 % durch. Wir untersuchten die Einwirkung der erwähnten Elemente auf die physikalischen Eigenschaften des Stahls bei dynamischen und statischen Versuchen: Festigkeitseigenschaften, Zähigkeit, Scherspannung und Dekrement der inneren Reibung. Eine besondere Beachtung war auf Versuche auf der Mikrotorsionsmaschine gelegt mit der Ab-

sicht der Feststellung, inwiefern eine Verbindung zwischen der inneren Reibung und der Zähigkeit des Stahles besteht.

Die ausgeführten Versuche bewiesen die gegenseitigen Einwirkungen des Kohlenstoffs und des Antimons auf die physikalischen Eigenschaften des Stahls. Den grössten Einfluss hat Antimon bei niedriggekohlten Stählen. Auf Stahl im normalisierten Zustand hat Antimon nur minimalen Einfluss. In weichgeglühtem oder gealtertem Zustand wirken aber schon geringere Konzentrationen von Antimon wesentlich auf die Zähigkeit des Stahls, besonders bei niedrigeren Temperaturen.

Auf Grund der metalgraphischen und fraktographischen Versuche schliessen wir, dass Antimon die Löslichkeit des Kohlenstoffs im Ferrit verringert und die Kristallisation der Tertiärzementits nach den Kristallgrenzen fördert. Dieses verringert wesentlich die Kohäsion der kristallinen Grenzen und damit auch die physikalischen Eigenschaften des Stahles.

SUMMARY

Regarding continuous increase of tramp elements content (A, Sb) in structural steels the influence of Sb on mechanical properties of steel was examined.

Steels with carbon content 0.02 %, 0.10 %, 0.30 %, 0.65 % and with antimony content from 0.05 % to 0.27 % were examined. The influence of above mentioned elements on physical properties of steel at static and dynamic tests were examined: strength, impact strength, shear stress and decrement of internal friction. Special attention was paid to microtorsional machine tests to find out if any connection between internal friction and impact strength exists.

Influence of carbon and antimony on physical properties of steel were proven by carried out investigations. The highest influence of antimony was observed at low carbon steels. The lowest influence of antimony was noted in normalized form of steel. When steel is fully annealed or aged even small concentration of antimony strongly influence impact strength especially at lower temperatures.

Judging upon microstructure and fracture investigations, antimony is decreasing carbon solubility in ferrite and increasing crystallisation of cementite along grain boundaries. It decreases coherence of grain boundaries strongly and physical properties of steel with it.

Določevanje vode, katrana in prahu v generatorskem plinu

Na podlagi izkušenj z laboratorijskimi aparaturami je bila konstruirana priložna prenosna aparatura za določevanje vode, katrana in prahu v generatorskem plinu v celotnem potrebnem območju. Aparatura dela po metodi globokega zmrzovanja in naknadni postopni ločitvi. Vodo ločimo s sušenjem 1 uro pri 60°C, katan z organskimi topili in prah s filtracijo raztopine katrana. Glede na potrebno količino plina in pretok 1–2 l/min traja odzemanje plina in zmrzovanje 30–60 minut, celokupna določitev posameznega vzorca pa 4–5 ur. Odstopanje se giblje v območju med ± 10–± 20 %, srednje odstopanje srednje vrednosti pa med 0,06–0,65.

Voda, katan in prah so v generatorskem plinu nezaželeni predvsem zato, ker mašijo plinovode, ventile in gorilce. Voda pa poleg tega zmanjšuje praktično kalorično vrednost plina. Prav zaradi tega čistijo surovi generatorski plin v posebnih čistilcih. Kontrola teh treh komponent v generatorskem plinu nam da dvojne podatke, in sicer:

1. podatke o poteku generatorskega procesa,
2. podatke o pravilnem in zadostnem delovanju čistilnih naprav.

Voda pride v generatorski plin na tri načine:

S podpihom, predvsem pri parnem podpihu, majhen del lahko tudi kot vlaga v ostalih sredstvih za podpih,

kot higroskopska vlaga z gorivom,

kot pirogenska voda, ki nastaja v generatorskem procesu, predvsem v reakcijski coni.

Če se omejimo na parozračni plin, količina vode naprej dviga kalorično vrednost zaradi reakcije z žarečim ogljikom, prebitna voda pa naglo zmanjšuje kalorično vrednost, ker se večja količina balastnega CO_2 in vodne pare. Istočasno prebitna vodna para znižuje temperaturo v oksidacijski coni in občutno vpliva na celotni generatorski proces. Prebitek vode zaznamo po povečani količini vodika in zmanjšani količini CO v plinu pa tudi po preveliki količini vodne pare v surovem plinu. Tako stanje je vedno dokaz, da je bodisi premokro gorivo, bodisi premočan parni podpih. Preveč vlažno gorivo imamo najpogosteje tam, kjer je izpostavljeno padavinam, to je pri nepokritih depojih in bunkerjih. Premočan parni podpih pa nastane zaradi slabe kontrole količine pare ali pa ga

delavci uporabljajo namenoma za udobno rahljanje in izravnanje sloja, ki bi ga drugače morali vršiti ročno. V surovem parozračnem plinu naj bi ne bilo povprečno več kot 35 gr. vode/ N m^3 plina. V čistilcih pa se mora ta količina zmanjšati vsaj petkrat. Če ne dosežemo tega efekta, je bodisi slab ali prezasičen čistilec, bodisi previsoka temperatura v kondenzatorju ali prehitro tok plina.

Katan, kot je znano, pride v generatorski plin v coni suhe destilacije. V surovem parozračnem plinu ga je od 15 do 50 gr/ N m^3 v odvisnosti od starosti uporabljenega goriva in režima v generatorju. Mlajši premogi dajo navadno več katrana. Pri danem gorivu je premajhna količina katrana v surovem plinu lahko posledica previsoke temperature v coni destilacije, prevelika pa posledica neprimerne hitrosti toka skozi generator in ciklon. Količina katrana lahko pade tudi pri primerni temperaturi, če se produkti destilacije predolgo zadržujejo v generatorju, torej pri prepočasnem toku plinov skozi generator. V plinskih čistilcih mora pasti količina katrana pod 0,5 gr/ N m^3 plina. V nasprotnem primeru so bodisi slabi bodisi prezasičeni čistilci ali pa struji plin prehitro skozi čistilec.

Prah je sestavljen iz gorljivih in negorljivih drobnih delcev, ki pridejo v generatorski plin z gorivom, ki ima preveč prahu ali sipke jalovine. Preveč prahu ima tudi gorivo, ki je ležalo dolgo časa izpostavljen atmosferskim vplivom in je na površini deloma razpadlo. Razpadla plast se pri vsipanju obrusi, posebno če je gorivo preveč suho. En del prahu pride tudi od dima, zlasti pri nepravilnem potekanju generatorskega procesa. Količine prahu v surovem plinu se gibljejo med 0,5 in 2 gr/ N m^3 plina. Čiščen plin praktično ne sme imeti prahu. V ostalem velja za prah isto kot za katan.

Metode za določevanje vode, katrana in prahu v plinu

Določevanje vsake posamezne komponente v plinu ne bi predstavljalo kake večje težave, če ne bi vse tri komponente nastopale skupno. Oglejmo si na kratko do sedaj uporabljene metode za določevanje posameznih komponent v generatorskem plinu.

Vodo oziroma vlago v generatorskem, pa tudi v drugih plinih, določimo na dva načina:

- z absorpcijsko metodo,
- s psihometrijsko metodo.

Pri absorpcijski metodi spuščamo ali črpamo plin skozi stekleno cevko z magnezijevim perkloratom in merimo količino plina, ki je tekel skozi cevko. Cevko ponovno tehtamo in iz razlike določimo vlago. Jasno je, da moramo predhodno odstraniti iz plina katran in prah s posebnimi filtri. Slaba stran metode je v tem, da sledovi katrana in ogljikovodikov, ki pridejo v absorpcijsko cevko kljub filtrom, občutno vplivajo na absorpcijsko sposobnost absorbensa in se tudi sami deloma absorbirajo.

Psihometrijska metoda dela po znanem principu z mokrim in suhim termometrom. Tudi tu imamo težave s katranom, ki onečisti termometre, in z ogljikovodiki, ki lahko vplivajo na temperaturno diferenco med mokrim in suhim termometrom. Seveda moramo tudi tu prej odstraniti katran in prah. Higrometrijski način s higrometrom na las je praktično neuporaben, ker ogljikovodiki in sledovi katrana hitro onesposobijo preparirani las. Katran običajno določujemo tako, da ga izločimo iz plina s posebnim stehtanim filtrom iz razmaščene vate, drobnega peska (0,2—0,4 mm) ali steklene frite. Količino plina merimo s plinsko uro in po določeni količini tehtamo filter. Ti filtri delujejo kot udarni ločilci zaradi velike površine. Sama steklena volna je manj uporabna. Pri majhnih količinah — nekako 10 gr/100 m³ — lahko uporabimo dvojno frito, ki jo priključimo za filter iz vate, ki zadrži večje delce katrana. Pri velikih količinah katrana je treba pred filter iz vate ali peska priključiti ločilec, hlajen z ledeno vodo. V predložkah in filtrih zbrani katran, ki je večinoma onečiščen s poletino in vodo, speremo z enim običajnih topil. Pri katranu iz črnega premoga uporabljamo bencol, ksilol ali težki bencol, pri lesnemu katran, npr. mešanico dveh delov alkohola in enega dela bencola ali tudi druge mešanice. V filtrih namreč ujamemo skupno katran in prah in ju tudi skupaj tehtamo. Katran ločimo nato z omenjenimi topili in ponovno tehtamo sam prah. Katran določimo iz razlike.

Če pogledamo količine katrana in vode v generatorskem plinu, vidimo, da je količinsko območje zelo široko. Zelo velika je zlasti razlika med čiščenim in surovim plinom. Zgoraj opisane običajne metode določevanja so, kot smo videli, uporabne le za manjše količine vode in katrana v plinu. Pri večjih količinah vode in zlasti katrana, moramo imeti še dodatni hlajen ločilec, ki pobere večino katrana in precej vode. Aparatura in postopek sta v tem primeru precej zamotana in neuporabna za direktno kontrolo v obratu. Zaradi teh težav smo prišli na zamisel, da bi določili vodo, katran in prah v eni sami operaciji, in sicer z metodo zmrzovanja pri zelo nizki temperaturi.

Aparatura

V principu naj bi odvzeli surovi ali čiščeni plin iz plinovoda po običajnih metodah ter ga vodili skozi primerno oblikovano past, hlajeno s tekočim

dušikom. Vodna para bi pri tem kondenzirala in zmrznila ter tako ostala v stehtani hlajeni pasti. Zaradi nizke temperature bi se strdile tudi katranske kapljice ter se s prahom vred prilepile na stene pasti. Past bi potem temperirali do sobne temperature ter jo tehtali. Razlika bi dala vsoto vode, katrana in prahu. Količino plina, ki je tekla skozi past, bi merili s plinsko uro ali kako drugo primerno napravo. Past bi nato sušili v sušilniku, da bi izhlapela voda in bi ostala le katran in prah. Ponovno tehtanje bi nam dalo razliko in s tem količino vode. Pri tem je možna določena napaka, ker skupno z vodo kondenzirajo in izhlape tudi nekateri lažji ogljikovodiki. Katran in prah bi ločili z že znanim postopkom z organskimi topili. Poizkusili bi napraviti prenosno aparaturo, ki bi omogočila udobnejše določevanje na različnih mestih v obratu. Metoda naj bi bila uporabna v celotnem potrebnem območju količin vode, katrana in prahu v generatorskem plinu. Preden pa smo se lotili konstrukcije take aparature, smo morali napraviti vrsto laboratorijskih aparaturo, s katerimi smo poskusili rešiti posamezna aparaturna in metodična vprašanja. Prvo vprašanje se je nanašalo na velikost in obliko zmrzovalne posodice. Taka posodica ne sme biti prevelika in pretežka, mora pa omogočiti dobro hlajenje in kvantitativno zadrževanje vode, katrana in prahu. Zaradi prozornosti, odpornosti proti ohlajevanju in lahkega čiščenja smo se odločili za stekleno valjasto past, premera 55 mm in višine okrog 200 mm; shema posodice je razvidna iz sheme prenosne aparature. Zgoraj je posodica zaprta z brušenim zamaškom, skozi katerega je speljan dovod in odvod plina ter kapilarni nastavek s petelinčkom za izravnavanje pritiska. Dovod plina je v posodici močno razširjen, kar deloma izboljša hlajenje in zmanjša pretok skozi presek. Kvantitativnost izločevanja, kot bomo videli, močno zavisi tudi od pretoka, ki mora dopuščati zadostno hlajenje in ne sme odnašati s seboj drobnih delcev vode, katrana in prahu. Zaželen bi bil torej čim manjši pretok, kar pa močno zmanjša količino izločenih snovi in s tem natančnost določevanju ali pa zahteva nesprijemljive čase meritve. Poleg tega mora biti hitrost pretoka v cevovodih zadostna, da ne dobimo prevelikega odsedanja že pred vstopom v hlajeni del posodice. Posodico hladimo s tekočim dušikom v Devarjevi posodi s širokim grlom. Ker je v železarnah običajno na razpolago le tekoči kisik, lahko uporabljamo za hlajenje tudi tekoči kisik, seveda ob upoštevanju vseh varnostnih ukrepov. Poizkusi so pokazali, da moramo hladiti le spodnjo tretjino posodice, ker drugače nastopi zmrzovanje že v dovodni cevi in s tem zamašitev cevi.

Pred zmrzovalno posodico smo morali vključiti dodatno varnostno posodico, tako imenovani izločevalec kapljic. To je pravzaprav navadna izpiralka, katere vhodna cev pa ne sega do dna izpiralke. Ta izločevalec služi samo zato, da zadrži večje ali manjše količine vode in katrana, ki se s časom nabere ali kondenzira v odvzemni cevi. Ko

odpremo ventil na odvzemni cevi, potisne namreč pritisk generatorskega plina ta kondenzat v zmrzovalno posodico in dobimo izredno visoke napačne vrednosti. Jasno je namreč, da takega kondenzata ne moremo šteti k vodi, katranu in prahu, ki naj ga določimo v generatorskem plinu; to je samo onečiščenje v cevovodu, ki se počasi nabere in zapre odvzemno cev. Posebno dosti je takega kondenzata v primeru, ko je ukrivljeni del odvzemne cevi v plinovodu obrnjen proti toku generatorskega plina. Izločevalc praktično ne zmanjšuje vlage, katrana in prahu v generatorskem plinu, ki mora iti skozi zmrzovalno posodico. Odvečni kondenzat spuščamo iz izločevalca skozi spodnji odtok s petelinčkom. Vsi nadaljnji aparativni deli spadajo pravzaprav že k merilcu pretoka oziroma volumna odvzetega plina. Vsaka taka merilna naprava mora biti zaščitena pred onečiščenjem z vodo, katranom in prahom, ki bi ga eventualno ne zadržala zmrzovalna posodica. To funkcijo opravlja kontrolni in zaščitni filter. Filter je stehtan in z njegovo težo kontroliramo kvantitativno zadrževanje primesi v zmrzovalni posodici. Filter je napravljen iz steklene cevke premera približno 25 mm in dolžine 150 mm, ki je napolnjena z razmaščeno vato in vstavljena v prekinjeni cevovod.

Volumen odvzetega plina merimo s plinsko uro, z rotametrom in uro ali drugim pretočnim merilcem. Pri tem pa ne smemo pozabiti, da prihaja plin iz zmrzovalne posodice močno ohlajen in da je treba njegovo temperaturo izenačiti s temperaturo okolice. Temu namenu služi temperirana spirala, ki smo jo pri nas zaradi kompaktnosti navili kar na zaščitni filter. Temperatura spirala je iz steklene cevi premera 8/1 mm in dolžine 1 m. S poizkusi je bilo ugotovljeno, da pri močnem hlajenju in hitrosti plina 2 l/min, zadostuje že dolžina spirale 60 cm, vendar smo zaradi sigurnosti podaljšali spiralo na 1 m. Zamenjali smo tudi vrstni red in vključili v vod najprej spiralo, nato pa šele filter, kar nam omogoča vizualno opazovati kvantitativnost izločanja v zmrzovalni posodici.

S temi elementi smo se lahko lotili konstrukcije in izdelave prenosne aparature. Zaradi cene in enostavnosti smo se odločili za pretočni merilec. Prenosna aparatura je lesen kovček 25×35×30 cm. Vzdolž daljše stranice je razdeljen v tri dele širine 4,12 in 9 cm. Ti trije deli so med seboj povezani s tečaji na desni strani kovčka in jih lahko odpremo, prvega za 180°, tretjega pa za 90°. Ti trije deli so pravzaprav leseni okviri, v katerih je pritrjena celotna aparatura in pribor. Odprti prvi in drugi del prikazuje shematsko sliko 1. V drugem delu na levi strani so pritrjeni trije glavni deli aparature:

lovilec kapljic 1, Devarjeva posoda 2 z zmrzovalno posodico 3, temperirana spirala 4 in filter 5, ki sta zaradi manjših dimenzij kar v enem kosu. V prvem delu na desni je pritrjena naprava za merjenje pretoka po Bernoullijevem principu, sestojeca iz igelnega ventila 6 za regulacijo pretoka, vodnega manometra 7, kapilare 8, odvodne cevi 9,

ter pripadajočega termometra 10 in tabel 11. V tretjem delu so spravljene štiri zmrzovalne posodice ter dva metra dovodne in odvodne gumijaste cevi. Tu je tudi ploščata baterija za napajanje lastne osvetlitve. Z napravo napravimo lahko štiri meritve, ne da bi se nam bilo treba vrniti v laboratorij. Tretji del, odprt za 90°, služi obenem za stabilnost aparature pri delu. Dovodno cev natakemo na kovinsko olivo, ki je pritrjena na ohišje; ta oliva je z gumijasto cevko vezana z dovodno cevjo lovilca kapljic. Lovilec kapljic ima spodaj petelina, skozi katerega lahko spustimo odvečni kondenzat, če se ga preveč nabere v lovilcu. Lovilec je z gumijasto cevko vezan z zmrzovalno posodico, ta pa ima naprej vez s temperirano spiralo oziroma filtrom. Vhodna in izhodna cevka zmrzovalne posodice imata moški obrus, ki ga pri temperiranju posodice zapremo z majhnim zabrušenim zamaškom; pritisk se pri tem izravna skozi kapilaro s petelinčkom 15. Temperirana spirala je navita kar na zaščitnem filtru ter dovaja plin v filter od spodaj. Izstop iz filtra je zgoraj ter je z gumijasto cevko vezan z igelnim ventilom.

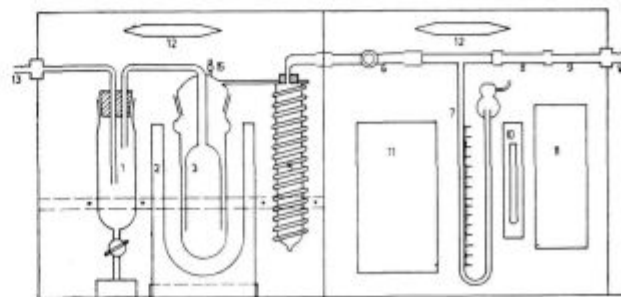
Ker sta rotameter in plinska ura predraga in imata, posebno plinska ura, prevelike dimenzije, smo za meritev pretoka napravili majhno, enostavno pripravo. Ta priprava meri pretok plina po že znanem enostavnem principu: v cev, po kateri vodimo plin, vstavimo šobo in vzdržujemo pred šobo konstanten pritisk. Ta metoda je zelo praktična in enostavna, ima pa sledeče hibe:

vsako aparaturo je treba posebej umeriti,

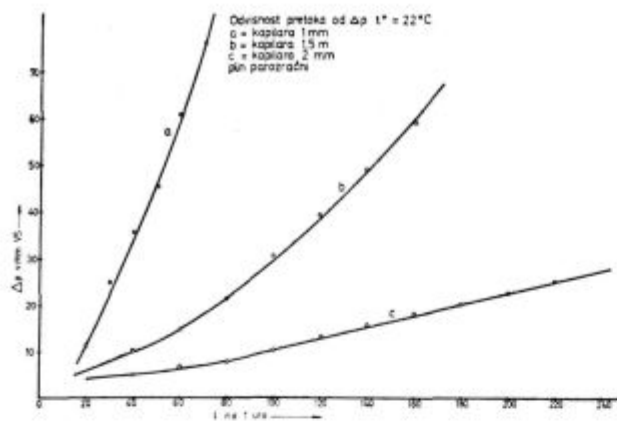
šoba in igelni ventil za uravnavanje pritiska pred šobo lahko sčasoma menjata svoje dimenzije, bodisi da jih zamašijo nečistoče ali pa se obrabita,

da so rezultati odvisni od uporabljenega plina, njegovega pritiska, temperature itd.

Kljub temu smo smatrali, da je za naše potrebe taka meritev pretoka dovolj natančna, kar so potrdili tudi preizkusi. V našem primeru predstavlja šoba 30 mm dolga steklena kapilara 8, (slika 1), ki je vpeta z gumijastimi cevkami med vodni manometer in odvodno cev. Preizkusili smo tri kapilare z notranjim premerom 1, 1,5 in 2 mm. Odvisnost pretoka v litrih na uro od nastavljenega pritiska prikazujejo sledeči diagrami (slika 2). Pretok smo merili s plinsko uro. Če upoštevamo, da lahko odčitamo Δp do 80 mm ter da je optimalna



Slika 1



Slika 2

hitrost za surovi plin 1 l/min., za očiščen plin pa dva litra na minuto, vidimo, da bomo morali za zadostno točnost in hitrost uporabljati dve kapilari. Za dovolj točno meritev mora biti Δ večji od 30 mm VS. Če hočemo, da ne traja meritev več kot 30 minut, moramo za surovi plin uporabljati kapilaro z notranjim premerom 1 mm, za očiščen plin pa kapilaro z notranjim premerom 1,5 mm.

Kot je bilo že omenjeno, pa je ta način merjenja pretoka odvisen od pritiska plina, vrste plina in temperature. Napaka, ki nastane zaradi različnih lastnosti plina, je neprimerno manjša kakor napaka same meritve in jo pri zaželeni točnosti meritev lahko zanemarimo. Tudi od pritiska plina praktično nismo odvisni, ker razliko v pritisku Δp nastavimo z igelnim ventilom in poleg tega še v zelo majhnem območju. Pritisk generatorskega plina se pri nas giblje v območju 80 do 160 mm VS. Teoretično bi morala biti točnost meritve odvisna od razmerja $p/\Delta p$, kar pa pri konstantnem p ni igralo nobene zaznavne vloge. Precej pa se je to občutilo pri nestabilnem p , torej pri nihanju pritiska generatorskega plina.

Od sprememb zračnega tlaka smo popolnoma neodvisni, ker dobljeni volumen zreduciramo na normalne pogoje in ga torej izražamo v Nm^3 . Največji vpliv na meritev ima temperatura. S temperaturo se namreč menjajo fizikalne lastnosti plina, kot gostota in viskoznost ter aparativni pogoji, kot dimenzije kapilare in dovoda plina ter gostota vode v vodnem manometru. Vsi ti vplivi pa nimajo istega predznaka in se med seboj deloma uničujejo. Ker pa se v obratu, kjer se vršijo meritve, močno spreminja temperatura, smo morali upoštevati zelo široko temperaturno območje. Za skrajne točke smo postavili $+10^{\circ}\text{C}$ in $+30^{\circ}\text{C}$. Razlike med volumni pri skrajnih temperaturah se gibljejo med 5 in 6 %, kar je znatno manj, kot bi bilo pričakovati. Če pa pri teh temperaturah izmerjene volumne zreduciramo na normalne pogoje, se ta razlika zmanjša na slabo polovico in padejo tako dobljena odstopanja skoraj že v red velikosti napake pri sami meritvi.

Za redukcijo na normalne pogoje služijo že omenjene tabele II v shemi aparature. Celokupna natančnost določevanja pretoka oziroma volumna plina je boljša od $\pm 3\%$, kar je povsem dovolj za naše namene.

Postopek določevanja

Pri nalogi, ki jo rešujemo, torej pri določevanju vode, katrana in prahu v generatorskem plinu, je težko ločiti vprašanje same aparature in postopka. Obe problematiki sta tu tesno povezani in medsebojno odvisni. Vsa aparativna vprašanja smo skušali prikazati že v prejšnjih odstavkih in se bomo tu omejili predvsem na vprašanja postopka, torej ravnanja z dano aparaturo. Vprašanja razdelimo v štiri dele:

- kvantitativna ločitev vode, katrana in prahu od generatorskega plina,
- ločitev vode,
- ločitev katrana in
- ločitev prahu.

Kot smo že povedali, sloni princip naše metode na tem, da z globoko hladitvijo zadržimo vodo, katran in prah v zmrzovalni posodici. Zmrzovalno posodico prej stehtamo, nato lovimo vanjo omenjene nečistoče, ter jo po temperiranju na sobno temperaturo ponovno tehtamo. Razlika nam da vsoto vode, katrana in prahu. Prvi pogoj za dobro določitev je, da posodica med postopkom ne spremeni svoje teže. Zmrzovalna posodica se namreč močno ohladi in na njej kondenzirajo ali celo zmrznejo vodne pare iz okoliške atmosfere. Ta kondenzat na zunanjih stenah posodice je treba takoj obrisati, da se celica med temperiranjem lahko posuši. Kot prikazuje spodnja razpredelnica, je ta postopek popolnoma zadovoljiv.

St.	teža celice v gr pred zmrzovanjem	po temperiranju	razlika v gramih
1	95.43	95.47	0.04
2	95.45	95.48	0.03
3	95.43	95.45	0.02
4	95.46	95.46	0.00
5	95.45	95.47	0.02

Razlike pri tehtanju so v redu velikosti same napake pri tehtanju in jih lahko zanemarimo. Ker je zmrzovalna posodica precej velika in težka in ker ne rabimo izredno natančnega tehtanja, nismo uporabljali za tehtanje analitske tehtnice, ampak avtomatsko tehtnico do 800 gr Mettler K 7 z natančnostjo ± 30 mg, kar za naše namene popolnoma zadostuje. Če spustimo skozi napravo samo 50 l dobro očiščenega plina, se giblje maksimalna napaka zaradi tehtanja okrog $\pm 3\%$.

Zaradi hitrosti meritve je zaželeno, da bi bil pretok skozi aparaturo čim večji. Tej zahtevi pa nasprotuje kvantitativnost ločitve vode, katrana in prahu, ki je možna le pri relativno nizkih preto-

kih. Pri večjih pretokih, torej pri večjih hitrostih, je kritično ohlajevanje, še bolj pa zadrževanje drobnih kristalčkov ledu, zmrznjenega katrana in prahu v zmrzovalni posodici. Tok plina odnaša te delce v temperirno spiralo in jo lahko celo zamaši. Pri prevelikih pretokih in premočnem hlajenju lahko nastopi zmrzovanje že v vhodni cevi in se ta, zlasti pri surovem plinu, zelo rada zamaši.

pretok l/mm	surovi plin		očiščen plin	
	zmrzoval. posod.	temperirna spirala	zmrzoval. posod.	temperirna spirala
0.5	2.12	0.06	0.79	0.04
1.0	2.18	0.02	0.77	0.01
1.5	2.20	0.01	0.80	0.04
2.0	2.19	0.07	0.77	0.00
2.5	2.04	0.10	0.72	0.06
3.0	1.93	0.29	0.63	0.14
3.5	1.67	0.43	0.51	0.27
4	1.38	0.73	0.50	0.27
4.5	zamašitev	—	0.53	0.28
5	zamašitev	—	0.47	0.31

Iz tabele je razvidno, da je možno delati pri surovem plinu do pretoka 2 l na minuto, pri očiščenem pa do 2,5 l na minuto. Pri nadaljnjem delu pa smo zaradi sigurnosti uporabljali le pretoke 1,5 oziroma 2,0 l na minuto. Pri večjih pretokih odnaša plin en del nečistoč v temperirno spiralo, ki bi jo morali v tem primeru tudi tehtati. To pa je precej zamudno in povzroča tudi težave pri temperiranju in sušenju. Poleg tega pa je tudi pri surovem plinu vsota obeh razlik v teži še vedno pre nizka.

Pri odprtem tipu posodice je prišlo pri temperiranju na sobno temperaturo do izgub v teži zaradi izhlapevanja. Zapreti pa posodico ne smemo, ker bi prišlo do porasta pritiska. Zato smo za izenačevanje pritiska napravili poseben kapilarni nastavek s petelinčkom. V tem primeru nismo ugotovili pri temperiranju praktično zaznavnih izgub. Dovodna in odvodna cev je zamašena z zabrušeno kapico.

Naslednja faza postopka je ločitev vode iz celotne mešanice v zmrzovalni posodici. Spredaj opisane metode s filtri uporabljajo za sušenje pri temperaturi 60 do 105°C. Pri sušenju pa ne izpari samo voda, ampak pride tudi do izgub lahko-hlapnega dela katrana kot kislina, alkohola in drugih lahkih ogljikovodikov. Pri našem načinu dela, torej pri sušenju mešanice nečistoč, izhlapijo tudi zgoraj omenjene snovi in so rezultati za vodo previsoki. Da bi ocenili količino teh primesi v katranu in s tem tudi napako, ki jo zaradi tega napravimo pri določevanju vode, smo v seriji različnih katrov določili procent vode po destilacijski metodi z bencinom. Pri tem moramo pripomniti, da smo vzeli katrane iz zbiralcev, kjer doteka katran, izločen iz generatorskega plina, da bi bil njegov sestav enak sestavu katrana, ki ga izločimo v zmrzovalni posodici. Določeno količino tega katrana smo raz-

pršili v zmrzovalno posodico in jo sušili pri 60 in 105°C. Sušenje oziroma izgubo na teži smo kontrolirali in sušili do konstantne teže. Naslednja tabela prikazuje dobljene rezultate:

Sušenje pri 60° C			Sušenje pri 105° C		
% H ₂ O	gr v %	izguba v rel. %	% H ₂ O	gr v %	izguba v rel. %
0.5	0.519	+ 3.8	0.5	0.542	+ 8.4
0.8	0.834	+ 4.2	0.8	0.862	+ 7.8
1.6	1.66	+ 3.9	1.6	1.73	+ 8.3
2.0	2.09	+ 4.7	2.0	2.18	+ 8.9
2.6	2.71	+ 4.3	2.6	2.83	+ 8.8
3.3	3.46	+ 4.7	3.3	3.62	+ 9.7
3.9	4.09	+ 4.8	3.9	4.34	+ 11.3
4.5	4.72	+ 4.9	4.5	5.09	+ 13.0

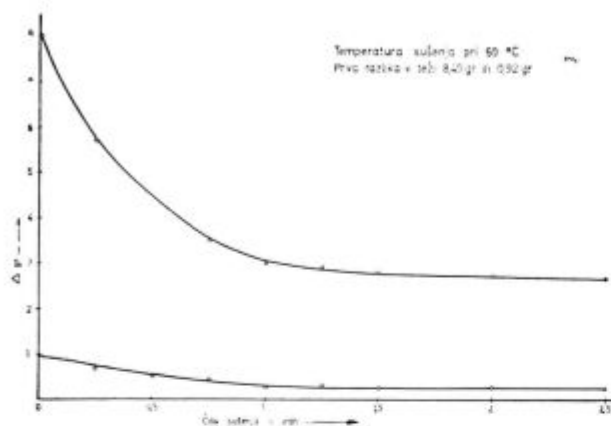
Iz tabele je razvidno, da so iz razlike določene količine vode vedno previsoke zaradi prevelikih razlik v teži. Pri sušenju pride torej tudi do izgub lahkih frakcij katrana. Točnost vrednosti v tabeli ni zelo velika, vendar pa lahko zasledimo naraščanje pozitivne napake v smeri večjega procenta vode v katranu. Morda se lahke frakcije celo destilirajo z nastalo vodno paro. Pri 105°C so izgube skoraj trikrat tako velike kot pri 60°C. Za sušenje je torej bolj priporočljiva temperatura 60°C, čeprav je pozitivna napaka pri 105°C še vedno v mejah praktičnih toleranc. Izgube pri 60°C pa so že v območju napake pri sami meritvi.

V zvezi z določevanjem vode je treba rešiti še eno vprašanje, in sicer vprašanje časa sušenja. Pri vsakem določevanju namreč ne moremo napraviti krivulje, ker bi bilo to prezamudno. Čas za sušenje mora biti dovolj dolg, da sigurno dosežemo konstantno težo, ne sme pa biti predolg, ker pri nadaljnjem dolgotrajnem sušenju katran polagoma razpada in registriramo izgube na teži. Krajši čas sušenja zmanjšuje tudi čas celokupne določitve. Da bi določili čas sušenja, smo vzeli dva primera surovega plina z vrednostmi, ki so blizu maksimalnim oziroma minimalnim vrednostim; za oba primera smo napravili krivuljo sušenja, ki jo prikazuje diagram na sliki št. 3. Iz diagrama vidimo, da v obeh precej skrajnih primerih dosežemo konstantnost teže vsaj približno že po 60 min. sušenja. Preostali del krivulje jasno izraža počasno izgubljanje teže, ki gre po vsej verjetnosti na račun razpadanja katrana. Na podlagi teh poizkusov smo določili pogoje sušenja, in sicer 60 minut pri 60°C.

Zmrzovalna posodica mora biti odprta in postavljena tako, da se para ne more nikjer zadrževati in po ohlajenju ponovno kondenzirati.

Ločitev katrana je sorazmerno enostavna. Uporabljamo že znano metodo z organskimi topili. V našem primeru se je zelo dobro obnesel kar aceton. Ostanek v zmrzovalni posodici stresemo trikrat s po 50 ml acetona pri sobni temperaturi. Katran se raztopi v acetonu, prah pa ostane ne-

raztopljen in ga z acetonom speremo na stehtan filter (beli trak \varnothing 12,5) in ga temeljito speremo z acetonom. Filter sušimo v sušilniku 1 uro pri 60° C ter ga po ohladitvi stehtamo. Razlika nam da količino prahu. Če težo tega prahu odštejemo od preostanka v zmrzovalni posodici po sušenju, dobimo težo katrana. Prah lahko tudi sežgemo pri 800° C ter določimo gorljivi in negorljivi del.



Slika 3

Natančnost določevanja

Da bi določili reproducibilnost celokupne metode, smo napravili po pet paralelnih istočasnih meritev s petimi napravami, priključenimi na isti izvor generatorskega plina. Meritve smo napravili za surovi in za očiščeni plin. Naslednja tabela prikazuje dobljene rezultate:

Surovi plin

St.	gr vode/Nm ³	gr katrana/Nm ³	gr prahu/Nm ³
1	36,3	13,6	1,7
2	38,5	14,4	1,8
3	39,2	12,9	1,6
4	35,8	13,7	1,9
5	38,0	14,3	1,7
pov.	37,6	13,8	1,7
$\sigma_{\bar{x}}$	0,65	0,27	0,06

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Erfahrungen mit Laboratoriumsapparaturen wurde eine handliche tragbare Apparatur zur Bestimmung von Wasser, Teer und Staub im Generatorgas im gesamten notwendigen Bereich konstruiert. Die Apparatur arbeitet nach der Methode von Tiefkühlung und der nachträglichen progressiven Trennung. Das Wasser trennen wir mittels Trocknung 1 Stunde bei 60° C, Teer mittels organischer Lösungsmittel und Staub durch Filtrierung der Teerlösung. Mit Rücksicht auf die notwendige Gasmenge und Durchfluss von 1–2 l/Min. dauert die Gasentnahme und Einfrierung 30 bis 60 Minuten, die Gesamtbestimmung der einzelnen Probe aber 4–5 Stunden.

Die Abweichung bewegt sich im Bereich von ± 10 bis $\pm 20\%$, die mittlere Abweichung des Mittelwertes aber zwischen 0,06 bis 0,65.

Očiščeni plin

St.	gr vode/Nm ³	gr katrana/Nm ³	gr prahu/Nm ³
1	15,0	0,42	—
2	15,7	0,50	—
3	16,5	0,44	—
4	17,1	0,49	—
5	16,0	0,52	—
pov.	16,1	0,47	—
$\sigma_{\bar{x}}$	0,35	0,19	—

Iz tabele je razvidno, da je povprečno procentno odstopanje metode nekako okrog $\pm 10\%$, kar je za potrebno kontrolo generatorskega plina več kot dovolj. Odstopanje narašča od vode preko katrana do prahu, kar je povsem razumljivo iz dveh razlogov: v isti smeri se namreč zmanjšuje zatehta in s tem natančnost, obenem pa se napake pri predhodni določitvi prenesejo oziroma seštevajo pri naslednji določitvi. Se bolje se vidi to ugotovitve pri srednjem odstopanju srednje vrednosti, ki znaša povprečno $\sigma_x = 0,30$. Za popolno razumevanje tabele moramo pojasniti, da so bile navedene vrednosti določene v 100 l generatorskega plina, kar pa traja pri tako nizkih pretokih zelo dolgo. V praksi se bomo morali omejiti vsaj na polovico manjši čas, kar bo seveda znižalo zatehto in nekoliko povečalo napako določevanja, ne bo pa bistveno vplivalo na uporabnost metode. V principu je aparatura uporabna tudi za določevanje vlage ter primesi olja in trdnih delcev v ostalih tehničnih plinih.

Literatura

1. E. G. Graf: TECHNOLOGIE DER BRENNSTOFFE, Verlag Franz Deuticke — Wien 1955
2. C. Zerbe: MINERALÖLE UND VERWANDTE PRODUKTE, Springer Verlag — Berlin 1952
3. M. P. Malkov, K. F. Pavlov: SPRAVOCNIK PO GLUBOKOMU OHLAZDENIJU, OKIZ-Gostehizdat Moskva, Leningrad 1947
4. Z. D. Protič: HEMISKA TEHNOLOGIJA GORIVA, Industrijska knjiga, Beograd 1949
5. M. B. Kontorov: GAZOGENERATORI I GAZOGENERATORNI STANCIJE U METALURGIJSKOJ PROMISLJENOSTI Sverdlovsk 1958

SUMMARY

On the basis of experiences with laboratory equipment handy portable apparatus was designed for water, tar and powder determination in producer gas. Apparatus is functioning upon principle of deep freeze and later fractional separation. Water is separated by 1 hour drying at 60° C, tar by organic solvents and powder by filtration of tar solution.

Depending on needed gas, flow rates are between 1–2 l/min and freezing time between 30–60 minute, time for complete determination of one sample 4–5 hour. Deviations are in the range of $\pm 10\%$ — $\pm 20\%$ and average deviation of mean value from 0,06 to 0,65.

Metode matematične statistike

Praktične izkušnje železarne Ravne pri uporabi metod matematične statistike v kontroli kvalitete in pri raziskovalnem delu

UVOD

Končni cilj vsakega industrijskega razvojnega raziskovanja je splošno izboljšanje kvalitete in povečanje ekonomičnosti proizvodnje. Uspeh pri delu s takimi cilji zahteva precejšnjo mero strokovnosti, še bolj pa sistematičnost teamskega dela ter dosledno dokumentiranje poteka raziskav. V prvi fazi se je treba največkrat, kljub navidezno izčrpnim informacijam, šele lotiti sistematičnega ugotavljanja problemov in njihove podrobnejše identifikacije. Ko probleme dovolj spoznamo, jih moramo sortirati po važnosti in po tehnološkem vrstnem redu. Zelo natančno moramo ločiti vzroke od posledic in upoštevati ali pa načrtno iskati medsebojne odvisnosti. Šele po vsem tem pride na vrsto reševanje ali izboljševanje kvalitete.

Izboljšanje kvalitete je zelo širok pojem. Če ga ne razjasnimo, lahko napravimo usodno napako in raziskavo že pri načrtovanju obsodimo na neuspeh. Natančno moramo razjasniti, ali gre za neenakomernost kvalitete ali za nezadovoljiv povprečni nivo kvalitete ali za obe težavi istočasno. Neenakomerno ali slabo kvaliteto »izboljšati v naskoku«
z uvedbo radikalnih sprememb v tehnološkem postopku je skoraj nemogoče in kdor svoje razvojno raziskovanje tako pogumno planira, si nabira bridke izkušnje.

Ce je kvaliteta proizvodov neenakomerna, tudi dobra povprečna kvaliteta nima nikakršnega pomena. Če pa v tehnološkem procesu dosežemo enakomernost, se nekoliko nižjemu povprečnemu nivoju lahko prilagodimo, nihanja lahko garantiramo in z njimi računamo. Celotni uspeh je v tem primeru večja zanesljivost in mnogo večji delovni učinek. Pri izboljševanju kvalitete se moramo vsaj v začetku največkrat zadovoljiti s povprečnim kvalitetenim nivojem, dokler ne dosežemo na tem nivoju zadovoljive enakomernosti. Skoraj vedno nam že problem enakomernosti povzroča precej težav. Izkušnje kažejo, da se smernice ukrepov za dviganje kvalitetenega nivoja pokažejo že med reševanjem problema enakomernosti. Če ne spoznavamo karakteristik procesa, ne moremo izboljšati enakomernosti. To pomeni, da takrat, ko dosežemo enakomernost, tudi že temeljito poznamo najvažnejše lastnosti tehnološkega postopka in menjanje kvalitetenega nivoja ni več poseben problem.

Pri vseh teh problemih nam nudi uporaba metod matematične statistike osnovo za objektivno analizo stanja in za izbiro najučinkovitejših ukrepov. Oglejmo si prav na kratko nekaj primerov praktične uporabe različnih metod matematične statistike, kot so:

- analiza razporeditve,
- kontrolne karte,
- analize trendov, regresij, korelacij in asociacij,
- analiza variance,
- planiranje raziskav po statističnih metodah,
- statistične metode vzorčenja.

ANALIZA RAZPOREDITEV ALI DISTRIBUCIJ

To je elementarna metoda matematične statistike, ki predstavlja osnovo večine drugih metod. Z njo ugotavljamo v pretekli dobi doseženo povprečje, razsipanje, ugotavljamo prirodne tolerance in presojamo realne možnosti analiziranega procesa v danih pogojih. Prav ta metoda nam omogoča, da si probleme objektivno ogledamo, analiziramo z razumevanjem ter jih dokaj natančno identificiramo. Poleg aritmetične srednje vrednosti, ki nam karakterizira nivo obravnavanega procesa, ugotavljamo širino razsipanja posameznih vrednosti, kar nam omogoča postavitev nekih izkustvenih mej — prirodnih toleranc, ki jih lahko vsaj začasno uporabljamo v kontroli enakomernosti procesa. S pomočjo teh analiz lahko presojamo in ločimo normalno od nenormalnega. Nenormalna odstopanja moramo posebej analizirati in ugotavljati vzroke. Tako analizo razporeditev, ki nam daje osnovne informacije, povežemo z drugimi metodami matematične statistike, ki so posebej namenjene ugotavljanju vplivnih faktorjev. Pri potrebah kontrole kvalitete na tak način ugotavljamo realne možnosti v dani situaciji ne glede na obstoječi predpis. Šele nato lahko proces glede na ugotovljene možnosti primerjamo z želenimi ali predpisanimi normami. Če to storimo, se nam odpro samo tri nadaljnje možnosti:

— Če so dejansko ugotovljene možnosti za izpolnjevanje predpisanih mej, moramo pri njih brezpogojno vztrajati. Analiza razporeditve tudi v primeru, da predpisanih mej proces ni izpolnjeval, jasno pokaže, kakšne so njegove možnosti, če preprečimo nenormalna odstopanja.

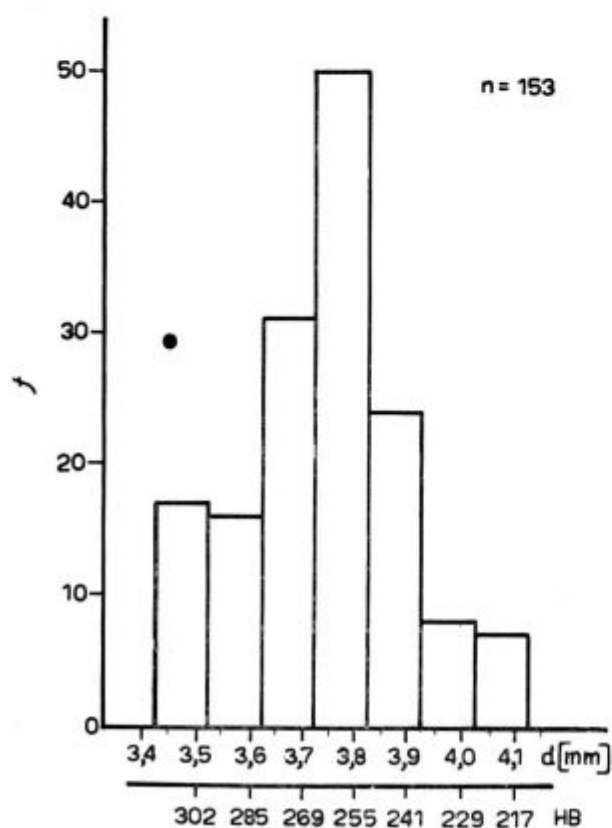
— Če izpolnjevanje predpisa v danih pogojih objektivno ni mogoče, moramo spremeniti predpis vsaj začasno, da nam bo lahko služil kot ocenjevalni kriterij.

— Če sprememba predpisa ni mogoča, ali je celo sploh neizvedljiva, moramo spremeniti postopek, ali pa ga ob določeni meji izmečka zaradi neekonomičnosti opustiti.

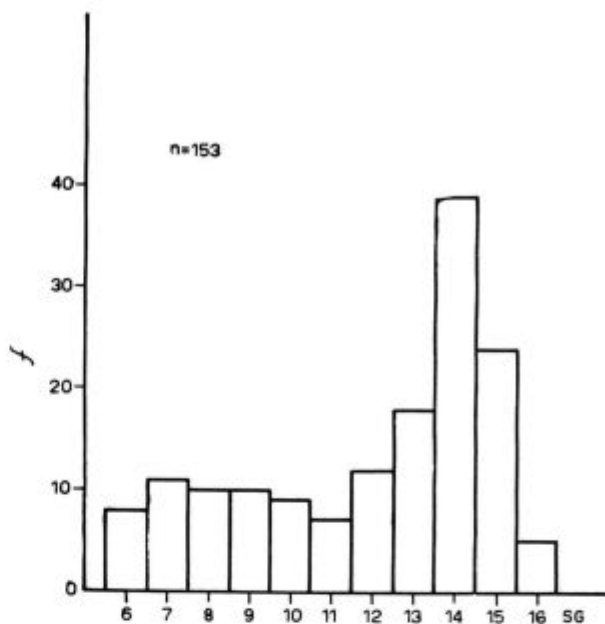
Z dosedanjimi statističnimi analizami smo ugotovili, da se da v mnogih primerih doseči pri urejenem delu tudi pri obstoječih pogojih mnogo boljše rezultate in večjo enakomernost. Nasprotno so rezultati pri nekaterih procesih pokazali, da so predpisi v danih objektivnih pogojih zahtevali nemogoče. Seveda v borbi za doseganje nemogočega uhaja še tisto, kar je mogoče doseči.

Poglejmo nekaj praktičnih primerov

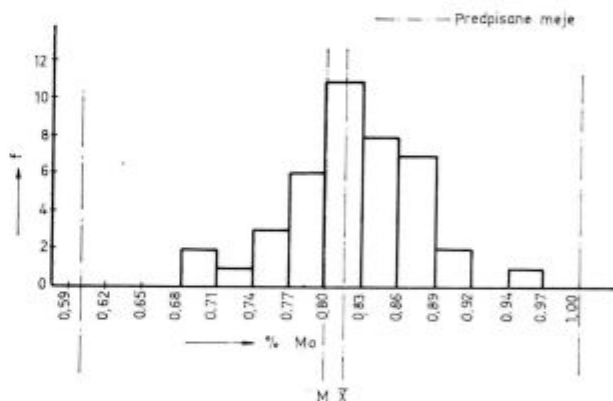
Na slikah 1 do 4 so prikazane razporeditve v obliki histogramov. To je najpreprostejša in najbolj poznana oblika prikazovanja. Daje nam dober vtis o razporeditvi vrednosti in takoj lahko ugotovimo, da se razporeditev na sliki 1 dokaj približuje normalni razporeditvi, medtem ko je razporeditev na sliki 2 nenormalna — mešana. Na slikah 3 in 4 so vrtane še predpisane meje, tako da lahko razporeditev primerjamo s predpisi in ugotovljamo, kakšne so možnosti za njihovo izpolnjevanje.



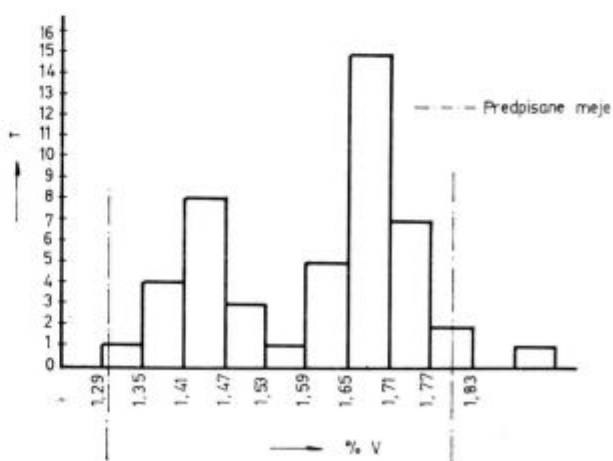
Slika 1
Distribucija trdot v žarjenem stanju



Slika 2
Distribucija indeksov velikosti avstenitnega zrna po Snyder-Graffu v kaljenem stanju



Slika 3
Vsebnost molibdena v jeklu BRW-2



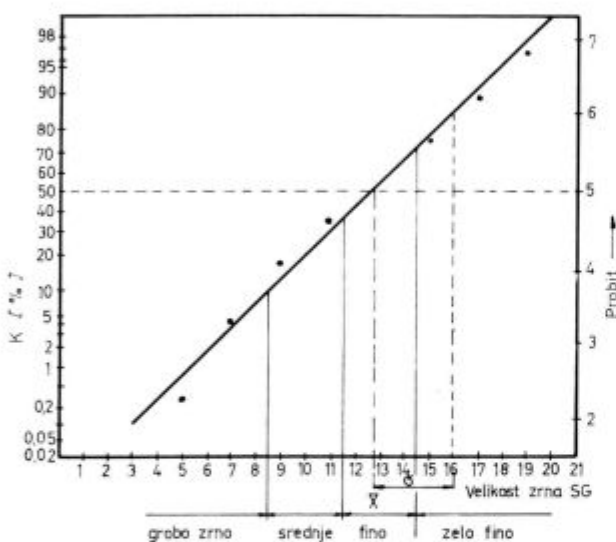
Slika 4
Vsebnost vanadija v jeklu BRC

Zelo praktičen je prikaz analize razporeditev s premico v verjetnostni mreži. V tej obliki se na abscisi nanašajo vrednosti obravnavane karakteristike, na ordinati pa kumulativne frekvence. Razdelitev ordinate je taka, da kumulativne frekvence pri normalni Gaussovi razporeditvi leže na premici. Tako lahko po odstopanju točk od premice ugotovljamo normalnost razporeditve, obenem pa dobimo o razporeditvi vse podatke, ki nas v zvezi s procesom zanimajo. Z zadovoljivo natančnostjo lahko odčitamo aritmetično srednjo vrednost \bar{x} in mero trosenja ali standardno deviacijo (slika 5). Tudi za vsako drugo abscisno vrednost lahko

$\bar{x} = 12,8 \text{ SG}$ $\sigma = 3,2 \text{ SG}$

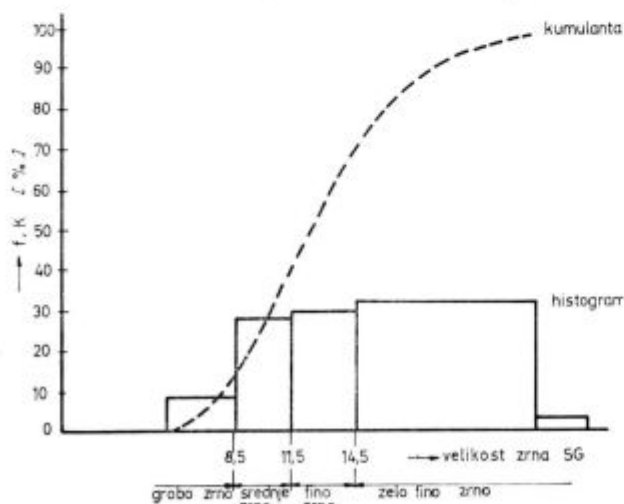
Klasifikacija:

grobno zrno	-----	9,5 %
srednje zrno	---K = 35 - 9,5	= 25,5 %
fino zrno	---K = 70 - 35	= 35,0 %
zelo fino zrno	K = 100 - 70	= 30,0 %
skupaj		100,0 %



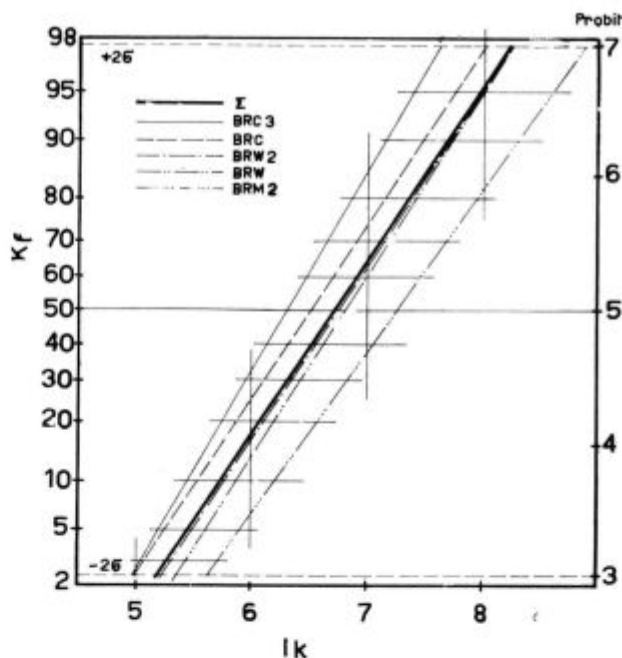
Slika 5

Velikost avstenitnega zrna v brzoreznem jeklu



Slika 6

Velikost avstenitnega zrna v brzoreznem jeklu



Ik index velikosti karbidov

Slika 7

Primerjave distribucij indeksov velikosti karbidov Ik za različne vrste najvažnejših brzoreznih jekel s kumulantami v verjetnostni mreži

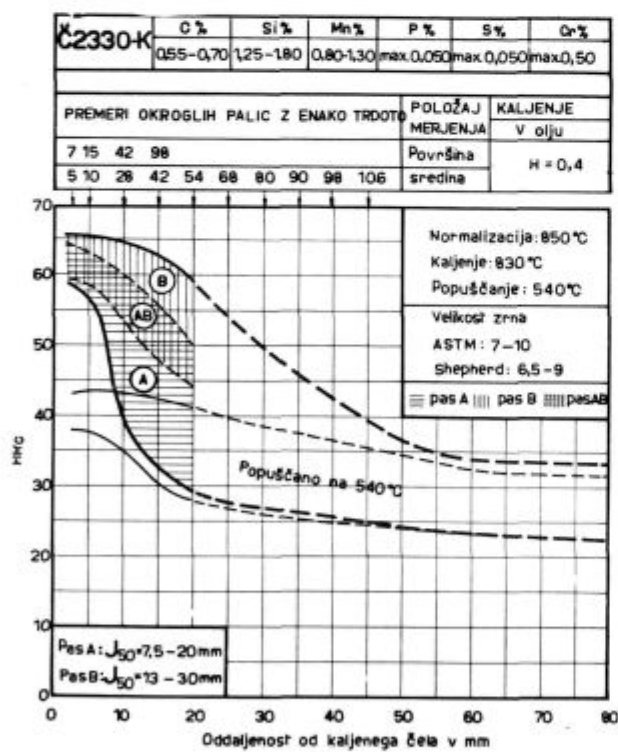
odčitamo pripadajočo frekvenco, ki jo pri ugotovljeni razporeditvi z določeno statistično gotovostjo pričakujemo. Tako si na primer lahko sestavimo tudi za razrede neenakih širin klasifikacijo in ugotovljamo procentualne deleže vrednosti posameznih razredov. Tudi to podaja slika 5.

Za isti primer kaže slika 6 histogramski prikaz in pa kumulativno krivuljo razporeditve pri linearni skali na ordinati. Vidimo, da iz teh dveh načinov ne dobimo prej omenjenih informacij.

Tabela 1 in slika 7 prikazujeta primer precej obsežne statistične analize razporeditev. Rezultati v taki obliki celo pri zelo skromnem poznanju metod matematične statistike, dajejo ogromno informacij in ne potrebujejo nobenega dodatnega komentarja. V tabeli 1 je za vsako posamezno skupino, za več skupin ene klasifikacije in za vse podatke skupno podana srednja vrednost \bar{x} , število prob n in standardna deviacija s' . Tako urejeni in podani rezultati analize razporeditev omogočajo v naslednjih fazah še analizo drugih vrst, na primer analizo variance za ugotavljanje statistične pomembnosti medsebojnih razlik aritmetičnih sredin ali standardnih deviacij. Zelo izčrpno podoba teh razporeditev nam prikazuje slika 7, iz katere lahko takoj vidimo, da se širina trosenja pri posameznih vrstah jekel ne razlikuje pomembno (to kažejo nagibi premic), pač pa se razlikujejo posamezne skupine po srednjih vrednostih (to kažejo premaknitve v smeri abscisne osi). Z analizo variance, ki jo bomo obravnavali kasneje, samo preverimo pomembnost teh razlik.

Tabela 1

Jeklo Dimenzije	18-0-1 BRW	12-1-2 BRW2	18-1-2-5 BRC	18-1-2-10 BRC 3	6-5-2 BRM 2	Vse vrste
$d \geq 20\text{mm}$	$\bar{x} = 6,87$ $n=135$ $s=0,59$	$\bar{x} = 7,00$ $n=79$ $s=0,66$	$\bar{x} = 6,45$ $n=434$ $s=0,82$	$\bar{x} = 6,40$ $n=81$ $s=0,66$	$\bar{x} = 7,65$ $n=91$ $s=0,56$	$\bar{x}=6,70$ $n=820$ $s=0,72$
$d=21-50\text{mm}$	$\bar{x} = 6,87$ $n=148$ $s=0,76$	$\bar{x} = 6,80$ $n=103$ $s=0,80$	$\bar{x} = 6,60$ $n=402$ $s=0,71$	$\bar{x} = 6,30$ $n=56$ $s=0,56$	$\bar{x} = 7,25$ $n=329$ $s=0,79$	$\bar{x} = 6,85$ $n=1038$ $s=0,74$
$d > 50\text{mm}$	$\bar{x} = 6,60$ $n=82$ $s=0,85$	$\bar{x} = 6,70$ $n=40$ $s=0,52$	$\bar{x} = 5,95$ $n=107$ $s=0,79$	$\bar{x} = 5,75$ $n=9$ $s=0,62$	$\bar{x} = 6,95$ $n=188$ $s=0,81$	$\bar{x} = 6,58$ $n=426$ $s=0,78$
∇	$\bar{x} = 6,70$ $n=62$ $s=0,50$	$\bar{x} = 6,67$ $n=151$ $s=0,82$	$\bar{x} = 6,60$ $n=242$ $s=0,73$	$\bar{x} = 5,95$ $n=32$ $s=0,80$	$\bar{x} = 7,20$ $n=25$ $s=0,57$	$\bar{x} = 6,62$ $n=512$ $s=0,75$
Vse dimenzije	$\bar{x} = 6,80$ $n=434$ $s=0,72$	$\bar{x} = 6,75$ $n=373$ $s=0,77$	$\bar{x} = 6,50$ $n=1185$ $s=0,76$	$\bar{x} = 6,30$ $n=178$ $s=0,66$	$\bar{x} = 7,25$ $n=553$ $s=0,825$	$\bar{X} = 6,72$ $n=2723$ $s=0,76$



Slika 8

Pas garantirane kaljivosti jekla Č2330-K (KHS-olje) na osnovi 270 preizkušenih šarž. Celoten pas je razdeljen pod vplivom kombinacij C — Mn — Cr v dva dela A in B

Zelo zanimiv primer praktične vrednosti in uporabnosti teh elementarnih metod matematične

statistike je izdelava pasov garantirane kaljivosti jekel. Pri različnih ohlajevalnih pogojih merimo dosežene trdote jekel. Z analizo razporeditev določimo na osnovi 95 % statistične gotovosti meje razspanja in srednjo vrednost teh trdot. Tako dobljene točke povežemo in dobimo zgornjo in spodnjo mejo pasu kaljivosti na osnovi enotnega kriterija statistične gotovosti (slika 8). Pri taki analizi razporeditev trdot se često odkrije marsikaj, kar bi sicer ostalo neznan. Prav na primeru slike 8 smo pri posameznih ohlajevalnih pogojih ugotovili mešane distribucije, kakršne kaže slika 9. Z razstavljanjem teh mešanih distribucij na dve komponenti smo lahko začetno območje pasu razdelili v območji A in B, ki se v sredini prekrivata AB. S tem je dana možnost klasifikacije šarž po kaljivosti v tri grupe, kar daje velike prednosti v tehnologiji toplotne obdelave.

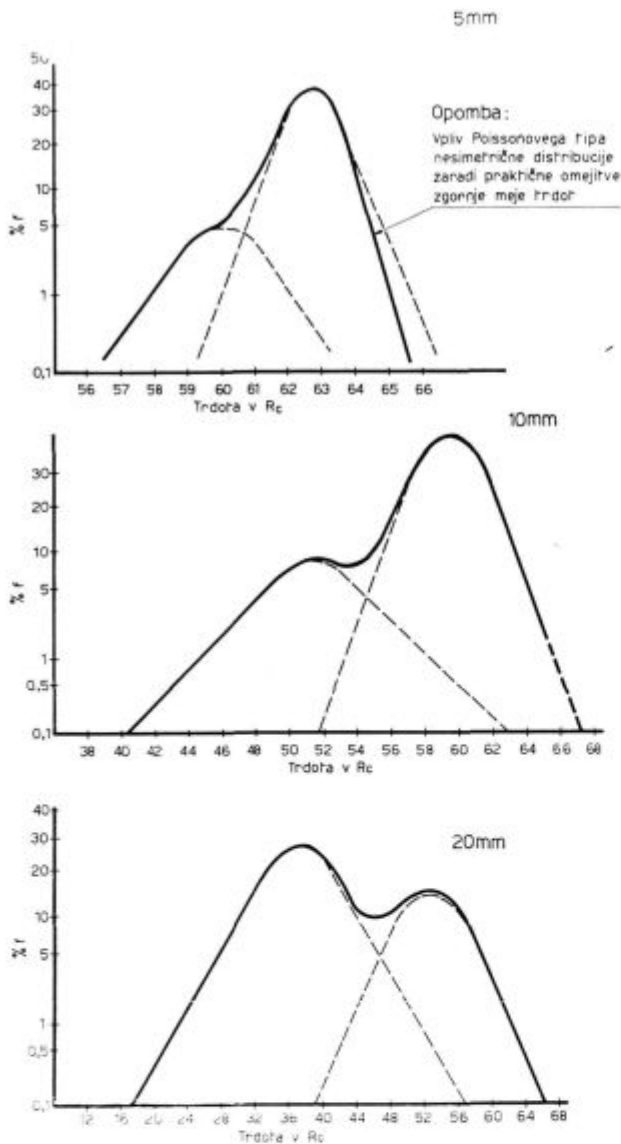
Tudi pri razstavljanju mešanih distribucij je elegantnejši in lažji način z uporabo kumulativnih frekvenc v verjetnosti mreži (slika 10).

Analiza razporeditve na osnovi razpoložljivih podatkov iz tekoče proizvodnje ali kontrole nam zelo dobro služi za ugotavljanje naravnih toleranc procesa ali za oceno realnih možnosti izpolnjevanja norm ali kakršnihkoli tehnoloških predpisov v redni normalni proizvodnji.

STATISTIČNE KONTROLNE KARTE

Kontrolne karte \bar{x} -R in \bar{x} - σ

Analiza razporeditve nam daje zelo pregledne podatke o povprečju in točnosti kvalitete opazovanega procesa. Ne daje pa nam dovolj podatkov

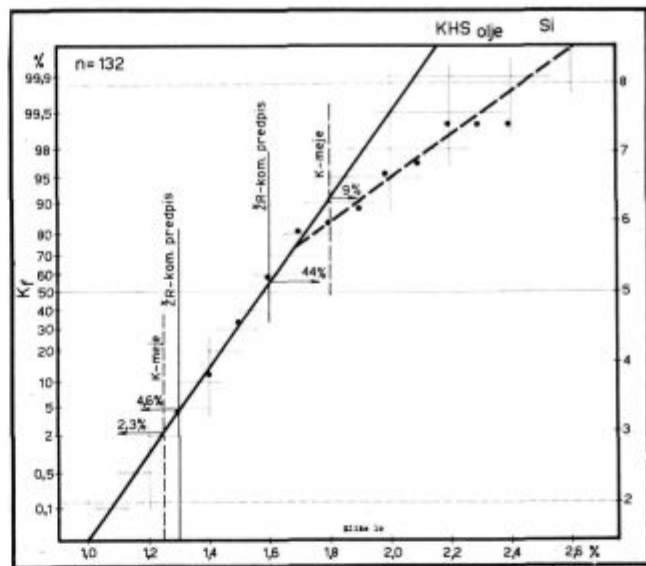


Slika 9

Distribucija trdot pri oddaljenosti 5,10 in 20 mm od kaljenega čela

o enakomernosti kvalitete v toku časa, saj nam ne kaže niti sprememb posameznih vrednosti oziroma povprečij kvalitete vzorcev niti sprememb točnosti posameznih kvalitetnih karakteristik v določenem časovnem obdobju.

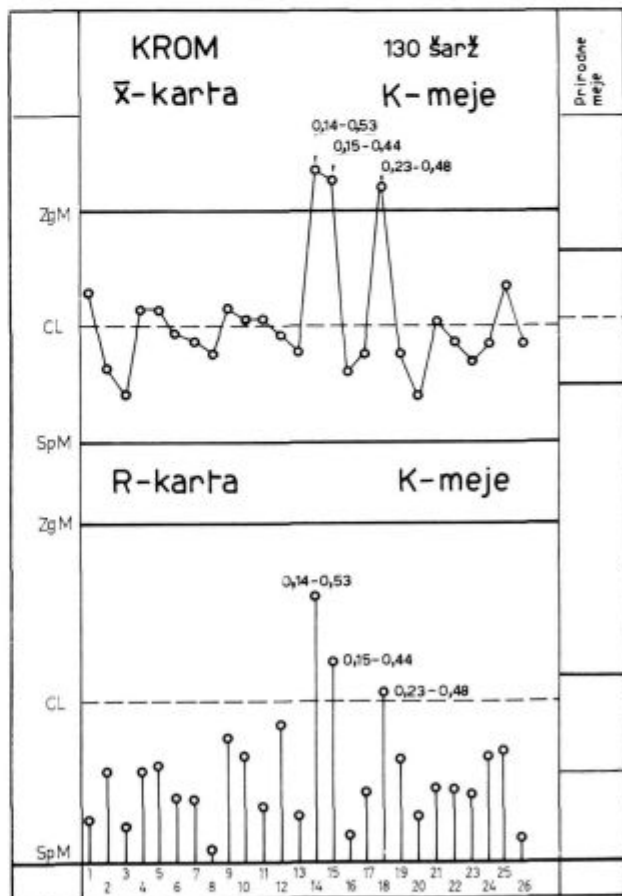
Za tekoče spremljanje proizvodnje in kvalitete produktov nam odlično služijo statistične kontrolne karte različnih vrst, ki nas v primerni obliki pravočasno opozarjajo na nenormalne spremembe in dajejo možnost pravočasnega ukrepanja za izboljšanje stanja oziroma za ohranitev enakomernosti v proizvodnji. S kontrolnimi mejami, ki jih izračunamo na osnovi določene statistične verjetnosti, ločimo normalna, slučajna ali dovoljena nihanja od nenormalnih, neslučajnih ali nedovoljenih nihanj. Tako ugotovljene prirodne meje nam služijo za oceno procesa samega oziroma njegove enakomernosti v danih pogojih. Lahko pa nihanje kvalitete primerjamo s kakršnimi koli predpisanimi mejami, ki jih določajo norme, prevzemni



Slika 10

Distribucija silicija v verjetnostni mreži

pogoji ali kaki drugi kriteriji. Za katero koli časovno obdobje si lahko izračunamo centralno linijo kontrolne karte, ki predstavlja povprečje opazovane karakteristike v tem časovnem obdobju in s tem povprečni kvalitetni nivo. Za isto časovno



Slika 11

KHS olje — kontrolna karta \bar{x} — R

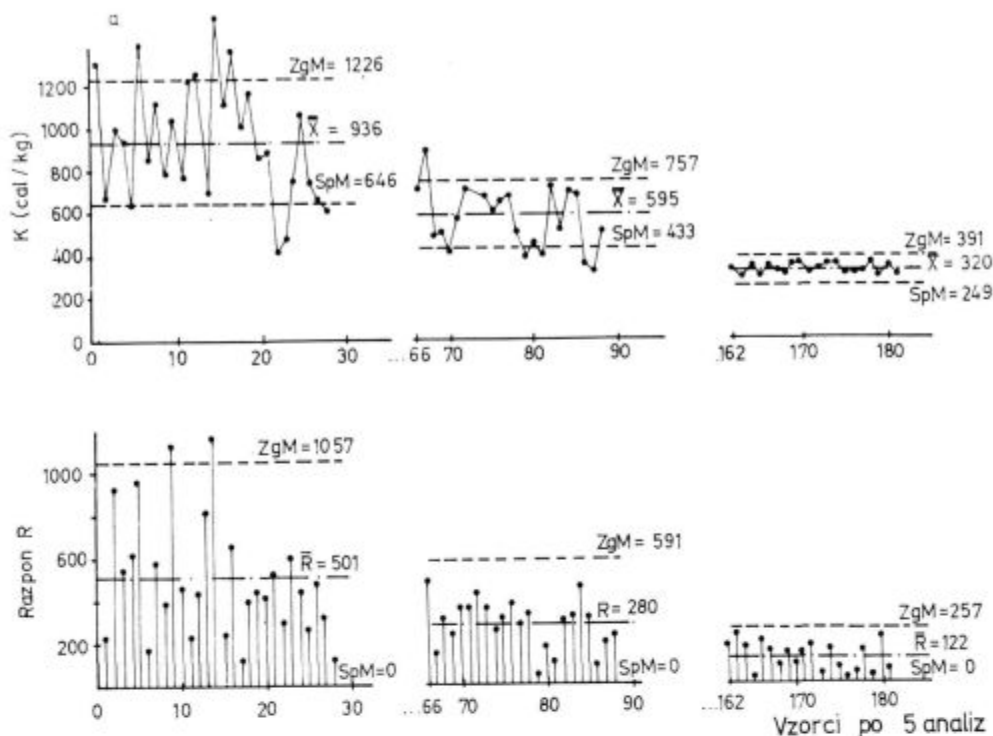
obdobje si izračunamo tudi kontrolne meje, ki predstavljajo torej prirodne tolerance v danih pogojih. Te prirodne tolerance lahko primerjamo s predpisanimi tolerancami in s tem ocenjujemo, koliko kvalitetni nivo in točnost procesa ustrežata zahtevam. V taki grafični obliki nam kontrolne karte dajejo zelo nazorno sliko gibanja kvalitete v toku časa in nas opozarjajo na pravočasne ukrepe, ko se že pojavijo nenormalna nihanja, ali pa ko se pojavi šele tendenca takih nenormalnih nihanj izven kontrolnih mej. Vodenje statističnih kontrolnih kart in izračunavanje kontrolnih mej je s pomočjo primernih tabel tako poenostavljeno, da je popolnoma prilagojeno nivoju izobrazbe obratnega kontrolorja. Kontrolnih kart je več vrst: največ se uporabljajo kontrolne karte \bar{x} -R. Te se uporabljajo za kakršne koli merljive vrednosti, kot so dimenzije, teže, kemijske sestave ali druge fizikalne merjene karakteristike.

V določenih časovnih obdobjih jemljemo vzorce in za vsak tak vzorec določamo srednjo vrednost merjene karakteristike in širino razsipanja. Prva vrednost, ki jo označimo z \bar{x} , nam predstavlja povprečni kvalitetni nivo vzorca, druga vrednost,

ki pa predstavlja razliko med največjo in najmanjšo merjeno vrednostjo v vzorcu, pa predstavlja razpon ali širino razsipanja merjenih vrednosti v vzorcu, kar označujemo z R. Slika 11 kaže primer kontrolne karte \bar{x} -R za vsebnost kroma v jeklu, izraženo v procentih za 130 šarž, pri katerih po 5 zaporedno izdelanih šarž predstavlja vzorec. V kontrolno karto so vrisane kontrolne meje, ki ustrezajo zahtevam kvalitetnih predpisov. Ob desnem robu so označene prirodne meje, izračunane iz karakteristik kontroliranega procesa. Iz kontrolne karte vidimo, da »procesa ni v statistični kontroli«, ker posamezne točke odstopajo od prirodnih mej, obenem pa tudi opazamo posebno pri 14., 15. in 18. vzorcu groba odstopanja od razmeroma širokih predpisanih mej. To pomeni, da nihanje kvalitete, ki jih registrira kontrolna karta, niso samo posledica slučajnih vplivov oziroma dovoljenih vplivnih faktorjev, ampak posamezna odstopanja vzorcev od normalnega nivoja povzročajo nedovoljeni — neslučajni vplivi. Statistična kontrola karta nas le opozori na take nenormalnosti, delo strokovnjaka pa je podrobna identifikacija vzrokov, ki jih moramo odpraviti in preprečiti.

Tabela 2

Vzorec št.	\bar{x}	R	Vzorec št.	\bar{x}	R	Vzorec št.	\bar{x}	R
1	1271	230	66	699	490	162	319	180
2	662	940	67	897	120	163	288	230
3	1003	550	68	501	320	164	341	170
4	945	620	69	515	230	165	298	10
5	621	980	70	411	270	166	355	200
6	1396	170	71	561	370	167	322	170
7	838	590	72	704	430	168	311	90
8	1118	380	73	1223	360	169	349	130
9	795	1150	74	677	260	170	344	90
10	1045	460	75	607	310	171	315	130
11	774	210	76	659	380	172	327	190
12	1209	440	77	674	280	173	330	40
13	1234	840	78	508	320	174	337	160
14	698	1170	79	391	30	175	310	80
15	1517	230	80	439	180	176	310	30
16	1105	660	81	395	90	177	307	40
17	1366	110	82	733	310	178	336	160
18	1016	400	83	516	330	179	200	30
19	1170	440	84	700	470	180	325	230
20	853	430	85	692	310	181	301	70
21	861	520	86	350	70			
22	420	290	87	331	190			
23	484	610	88	513	230			
24	745	440						
25	1055	260						
26	749	490						
27	644	320						
28	610	110						
Σ	26204	14040		13696	6450		6395	2430
$\frac{\Sigma}{N}$	$\bar{X} = 936$	$\bar{R} = 501$		$\bar{X} = 595$	$\bar{R} = 280$		$\bar{X} = 320$	$\bar{R} = 122$
PODATKI ZA KONTROLNO KARTO					X — R			



Slika 12
Kontrolne karte \bar{x} , R za kalorično vrednost pepela pri plinskih generatorjih

Učinkovitost statistične kontrolne karte \bar{x} -R ob pravilni uporabi in pravočasnih učinkovitih ukrepov za izboljšanje kvalitete kaže primer kontrole kalorične vrednosti pepela pri plinskih generatorjih. Pri kontroli hoda plinskih generatorjev se dnevno jemlje vzorec pepela in določa njegova kalorična vrednost. Izvlečke iz kontrolnih kart za tri časovna obdobja prikazuje tabela 2 in slika 12. Za prvih 28 vzorcev kažejo kontrolne meje, da je proces popolnoma izven kontrole v kartah \bar{x} in R ter na zelo slabem nivoju, saj znaša srednja kalorična vrednost pepela 936 kalorij na kilogram. Tako stanje povzroča prav gotovo zelo neenakomeren hod generatorja in neenakomerno kvaliteto plina z vsemi posledicami. Z natančno evidenco in analizo nenormalno dobrih in nenormalno slabih vzorcev, ki ležijo izven kontrolnih mej, pride strokovnjak prav lahko do podatkov, ki mu omogočajo učinkovite ukrepe. Dobre ali slabe posledice teh ukrepov in njihovo učinkovitost lahko prav nazorno kontroliramo s kontrolno karto v naslednjih obdobjih. Tako kaže drugi izrez kontrolne karte od 66. do 90. vzorca že pomemben napredek tako v nivoju kvalitete kakor tudi glede enakomernosti. Uvedba sistematične kontrole in vodenje kontrolne karte v prvem obdobju navadno že na osnovi psiholoških vplivov povzroči precejšnje izboljšanje. Nadaljevanje začete akcije je v tretjem obdobju od 162. do 181. vzorca že privedlo celoten proces v meje statistične kontrole in na popolnoma zadovoljiv ter enakomeren kvaliteten nivo. Bistveni pomen pri tem imata sistematično delo in potrpežljivost.

Če je število meritev v vzorcu večje, kar je primer predvsem pri veliko serijski in ostreje kontrolirani proizvodnji, moramo namesto razponov računati s standardnimi deviacijami sigma. Sicer je postopek popolnoma enak.

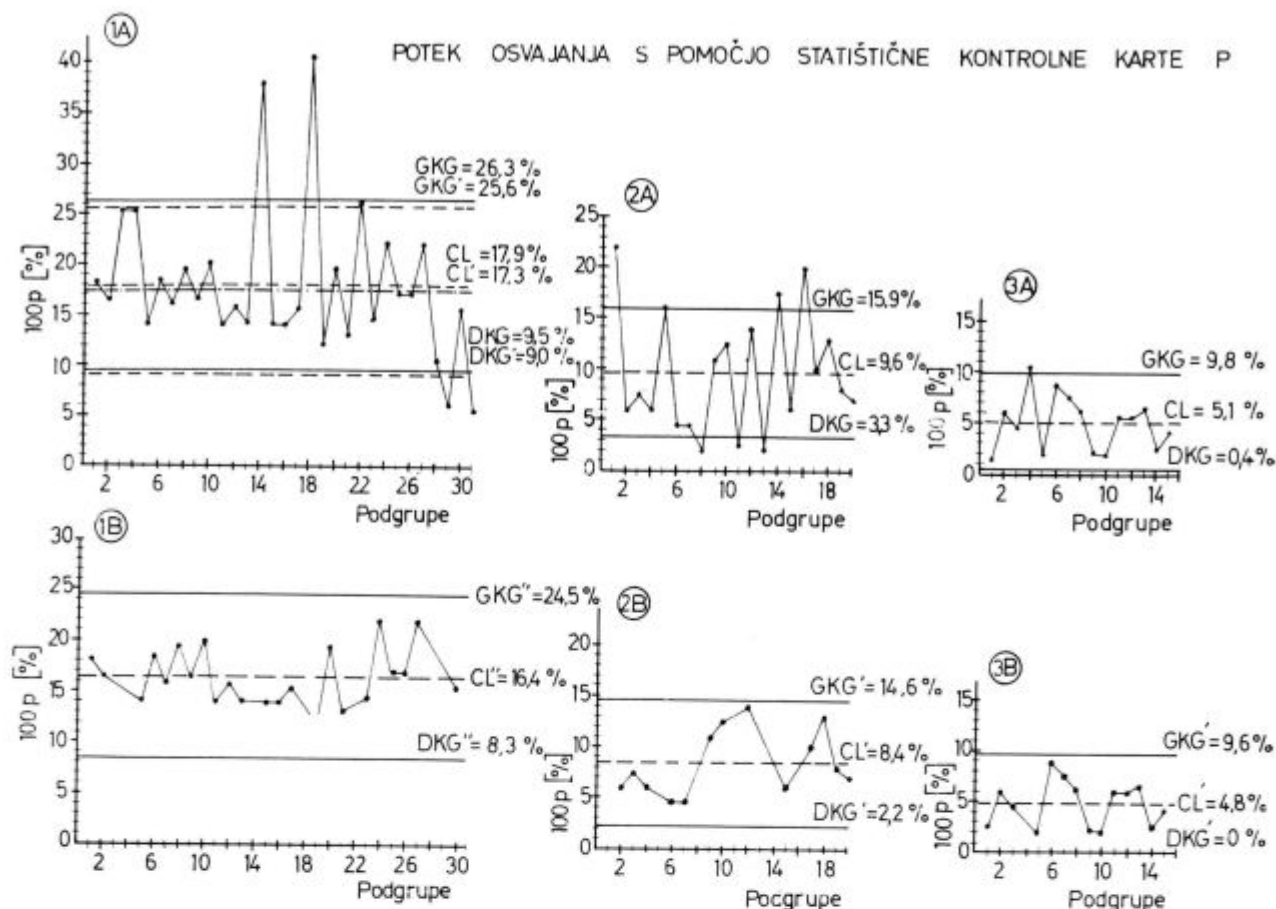
V splošnem pa velja pravilo, da je kontrola učinkovitejša, če pogosteje jemljemo vzorce manjšega obsega, kakor pa v večjih časovnih obdobjih posamezne večje vzorce.

Modificirane kontrolne karte \bar{x} -R_p

Pri procesih, ki so zelo počasni, bi z večjimi vzorci le počasi prišli do kontrolne karte in kontrola ne bi bila več učinkovita. Zato v takem primeru namesto \bar{x} -karte vnašamo posamezne vrednosti, namesto R-karte pa vnašamo kot razpone razlike dveh sosednjih vrednosti.

Kontrolne karte p

Ta vrsta kontrolne karte služi predvsem v kontroli atributivnega značaja. Najbolj značilno področje uporabe te karte je zasledovanje deleža neustreznih proizvodov v neki seriji, ki je lahko enakega ali pa različnega obsega. Primer na sliki 13⁴ kaže uporabo kontrolne karte p pri uvajanju nekega novega proizvoda v serijski proizvodnji. Po natančno izdelanem tehnološkem postopku, ki vključuje tudi vse kontrolne točke in točno evidenco kvalitetnih kazavcev, steče enomesečna proizvodnja pod nespremenjenimi pogoji, četudi je izmeček v posameznih serijah izredno visok. Bistvenega pomena pri takem načinu uvajanja nove proizvodnje je prav to, da brezpogojno vztrajamo določen čas pri nespremenjenih pogojih dela. Če



Slika 13

bi ob prvem pojavu izredno visokega izmečka spremenili tehnologijo, bi se s tem popolnoma razorožili in onemogočili kakršno koli tehnično osnovano ukrepanje. V prvem obdobju dobimo kontrolno karto, ki jo kaže slika 13 — 1a. Vzemimo, da smo iz podatkov tehnološke evidence pojasnili vzroke izredno visokih izmečkov v 14. in 18. seriji ter vzroke nenormalno majhnemu deležu defektnih kosov v 29. in 31. vzorcu. Kakor hitro so ta abnormalna odstopanja pojasnjena, jih ne moremo več smatrati za slučajna, zato tudi kontrolne meje, ki smo jih, upoštevajoč te vzorce, izračunali, ne veljajo več. Te serije je treba iz celote izločiti in izračunati nove kontrolne meje. Te nam izvršijo nadaljnjo selekcijo. S takim postopnim izločanjem pridemo do kontrolne karte 1 b, pri kateri posameznih nihanj ni več mogoče razložiti in jih smatramo kot posledice slučajnih vplivnih faktorjev v tehnološkem postopku. S primerjavo tehnološke evidence dobrih in slabih serij pridemo do važnih podatkov o tistih faktorjih, ki na kvaliteto najmočneje vplivajo. Te v drugi fazi tehnološkega postopka upoštevamo in s spremembami tehnologije izboljšamo kvalitetni nivo — zmanjšamo izmeček. Tu postopamo na enak način

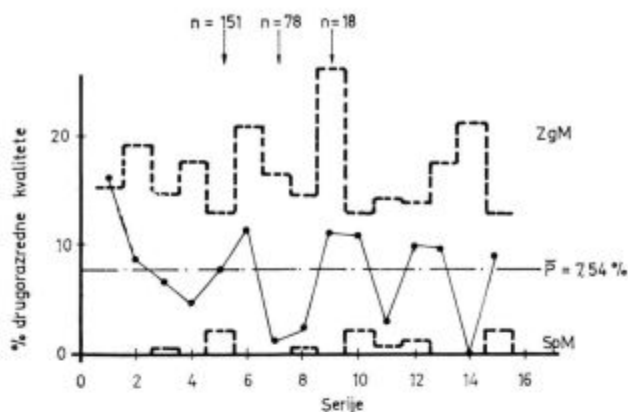
in to po fazah ponavljamo, dokler ne pridemo do neke meje, ko je kvalitetni nivo zadovoljiv in nadaljnje izboljševanje ne bi bilo več ekonomično.

Kontrolne karte p s spremenljivimi mejami

Ce so serije, ki jih kontroliramo, po obsegu zelo različne, moramo za vsako serijo ali za skupine serij podobnega obsega določati kontrolne meje posamič (slika 14). Popolnoma jasno je namreč, da deležev 5., 7. in 9. serije ne moremo ocenjevati z enakimi statističnimi kontrolnimi mejami, saj so njihovi obsegi 151, 78 oziroma 18 palic zelo različni. Različne kontrolne meje, ki so usklajene z obsegom serije, omogočajo nespremenjen kriterij kontrole z enako statistično gotovostjo.

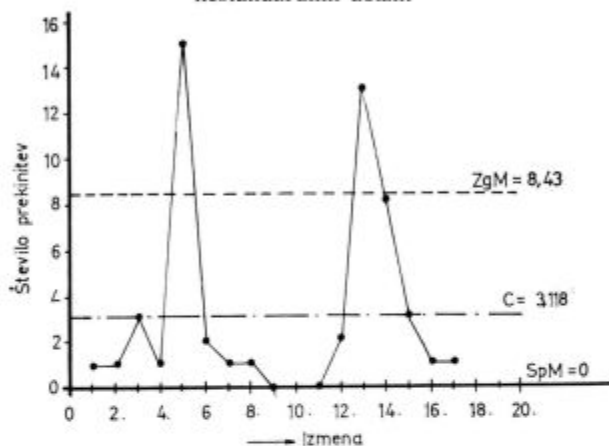
Kontrolne karte c

Ta vrsta statistične kontrolne karte se uporablja predvsem za analize pojavljanja defektov, prekinitev, zastojev, neupravičenih izostankov itd. Kot defektno enoto smatramo kakršno koli enoto, ki zaradi česar koli ne ustreza določenim zahtevam. Seveda ima taka defektna enota lahko tudi več defektov, kar moramo za podrobnejše analize pose-



Slika 14

Kontrolna karta P za deleže drugorazrednih valjanih palic nestandardnih dolžin



Slika 15

Kontrolna karta C za število prekinitev pri vlečenju žice

bej evidentirati. Ta vrsta kontrolne karte temelji na zakonitosti Poissonove distribucije. Izračun centralne linije oziroma povprečne pričakovane vrednosti in kontrolnih mej je izredno preprost. Oglejmo si primer na sliki 15.

Pri vlečenju jeklene žice kaže evidenca, da se je v zaporednih izmenah žice strgala tolikokrat, kolikor kažejo sledeče zaporedne številke: 1, 1, 3, 1, 15, 2, 1, 1, 0, 0, 0, 2, 13, 8, 3, 1, 1. To število prekinitev na izmeno je vrisano v kontrolni karti c. Srednja vrednost znaša $\bar{c} = 3,118$ na izmeno. Kontrolne meje izračunamo po preprosti formuli $c \pm 3\sqrt{c}$. Tako dobimo zgornjo kontrolno mejo 8,43 prekinitev za izmeno in spodnjo kontrolno mejo enako nič, ker je izračunana vrednost negativna. V 5. in 13. izmeni so se pojavile izredne težave izven kontrolnih mej, kar dokazuje, da je to posledica močnih anomalij. Nihanja znotraj kontrolnih mej so v danih pogojih normalna in nas ne smejo posebno vznemirjati. Seveda postopoma želimo meje zožiti na enak način s pomočjo tehnološke evidence, kakor smo omenili v prejšnjih primerih.

ANALIZA TREANDA

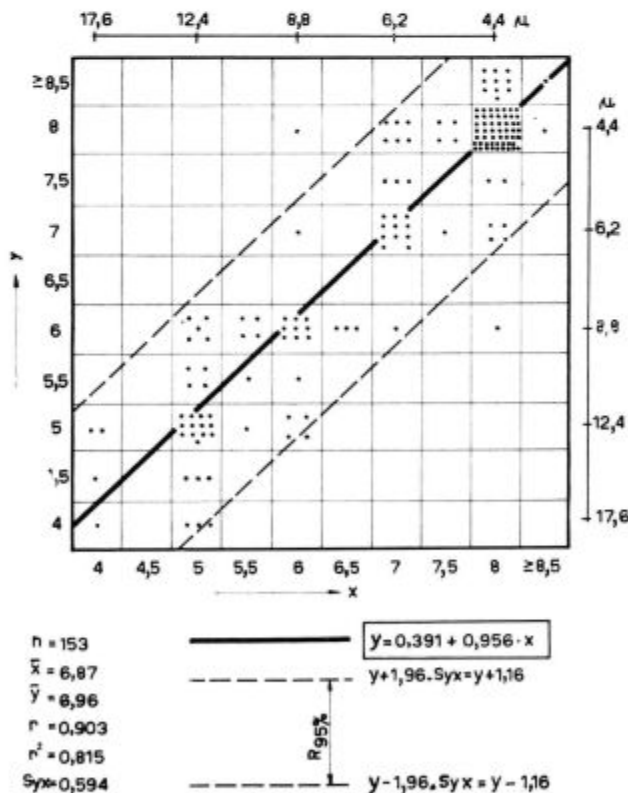
Z analizo trenda spremljamo spremembe nekoga pojava v odvisnosti od časa in tako predstavlja v bistvu trend nekako dinamično srednjo

vrednost. V tem se grafično prikazovanje trendov razlikuje od kontrolnih kart. V odvisnosti od časa kaže nagnjenost k naraščanju ali padanju, pri čemer sledi linearni ali pa nelinearni zakonitosti. Posamezne vrednosti odstopajo bolj ali manj od linije trenda, ki ponazarja povprečno tendenco pojava. Analiza trenda predstavlja prazaprav izračun interpolacijske premice ali krivulje za dano skupino točk v časovnem obdobju.

ANALIZA REGRESIJE IN KORELACIJE

Te matematično statistične metode predstavljajo že višjo stopnjo statističnih analiz, saj z njimi ugotavljamo vzroke sprememb nivojev, širine trosenja in kvaliteten nihanj, ki smo jih ugotavljali z analizo razporeditev in s kontrolnimi kartami. Ugotavljanje vplivov na posamezne lastnosti in kvalitetne karakteristike nam omogoča izboljšanje enakomernosti in točnosti tehnoloških postopkov, kvalitetnih karakteristik ter pravilno usmerjene ukrepe za izboljšanje kvalitetnega nivoja. Če dve spremenljivki, katerih medsebojni vpliv analiziramo, lahko smatramo za par neodvisne in odvisne spremenljivke in jima pripišemo vlogo vzroka in posledice, imamo opravka s tipično analizo regresije. Na slikah 16 in 17 sta grafično

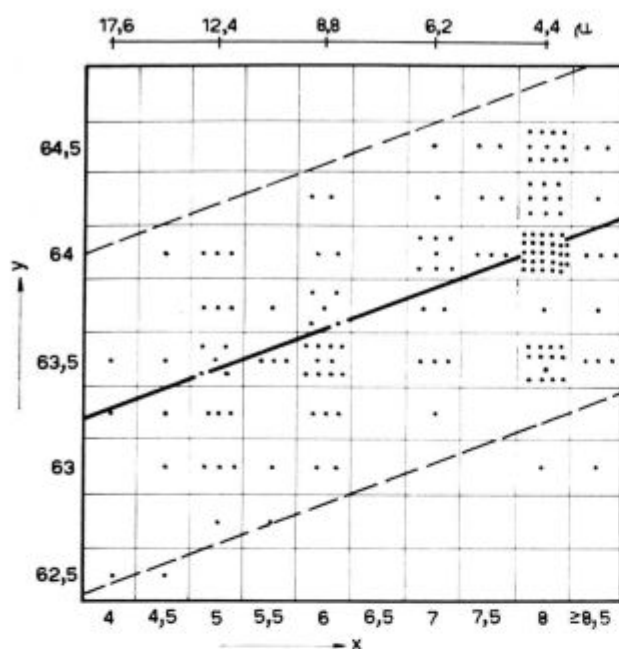
- X — index velikosti karbidov v žarjenem stanju
- Y — index velikosti karbidov v kaljenem stanju
- (μ) — Odgovarjajoči premer karbidov



Slika 16

Regresija velikosti karbidov v žarjenem in kaljenem stanju

X — index velikosti karbidov v kaljenem stanju
 Y — trdota Rc v kaljenem stanju
 (L) — odgovarjajoči premer karbidov



n = 152
 $\bar{x} = 7,0$
 $\bar{y} = 63,8 R_c$
 $r = 0,524$
 $r^2 = 0,275$
 $S_{yx} = 0,398$

— $y = 62,530 + 0,160 \cdot x$
 - - - $y + 1,96 \cdot S_{yx} = y + 0,78$
 - - - $y - 1,96 \cdot S_{yx} = y - 0,78$

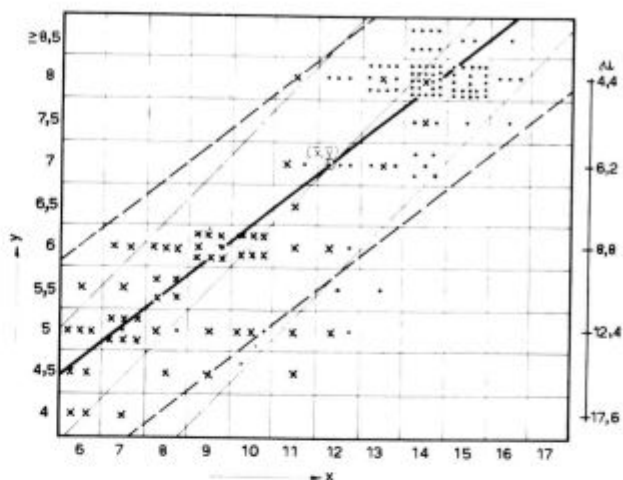
R_{95%}

Slika 17

Regresija velikosti karbidov in trdote v kaljenem stanju

prikazana dva primera statistično pomembne regresijske odvisnosti, pri čemer je x obakrat neodvisna, y pa odvisna spremenljivka, torej x vzrok, y pa posledica. Koeficient korelacije ali regresije r je merilo za statistično pomembnost medsebojne odvisnosti. Koeficient determinacije $r^2 = 0,815$ na sliki 16 pomeni, da 81,5 % ugotovljenih variacij spremenljivke y pripisujemo vplivu spremenljivke x. Le preostalih 18,5 % variacij spremenljivke y je ostalo nepojasnjenih in jih pripisujemo drugim vplivnim faktorjem. Že iz grafičnega prikaza na sliki 17 vidimo, da je medsebojni vpliv v tem primeru precej šibkejši, kar potrjuje tudi primerjava koeficientov r oziroma r^2 . Ker gre v tem primeru za analizo linearne regresije, je podana enačba vrisane regresijske premice, obenem pa je nakazano območje, v katerem s 95 % statistično gotovostjo pričakujemo posamezne točke s koordinatama x, y. Izračun linearne regresije je z uporabo nekaterih statističnih poenostavitev dokaj preprost, vendar se že na tem področju priporoča uporaba elektronskih računalnikov. Za tovrstne analize li-

X — velikost zrna SG po Snyder-Graff-u
 Y — index velikosti karbidov v kaljenem stanju
 • — enakomerno zrno
 x — neenakomerno zrno
 (L) — odgovarjajoči premer karbidov



n = 153
 $\bar{x} = 11,9$
 $\bar{y} = 7,0$
 $r = 0,869$
 $r^2 = 0,755$
 $S_{yx} = 0,885$

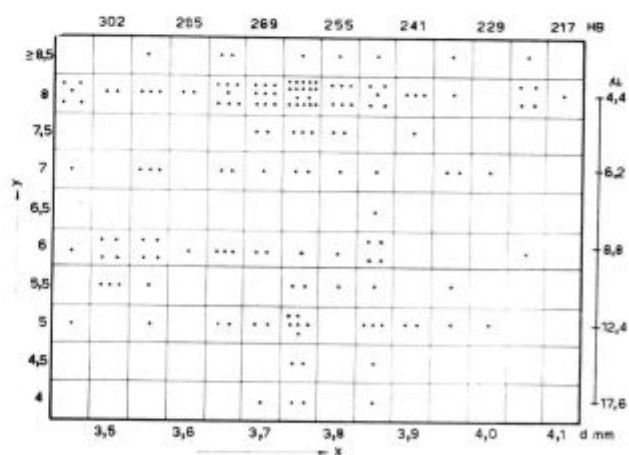
— $y = 2,116 + 0,408 \cdot x$
 - - - $y + 1,96 \cdot S_{yx} = y + 1,34$
 - - - $y - 1,96 \cdot S_{yx} = y - 1,34$

R_{95%}

Slika 18

Korelacija velikosti zrna in velikosti karbidov v kaljenem stanju

X — premer Brinell-ovega vtiska v žarjenem stanju
 Y — index velikosti karbidov v kaljenem stanju
 (L) — odgovarjajoči premer karbidov



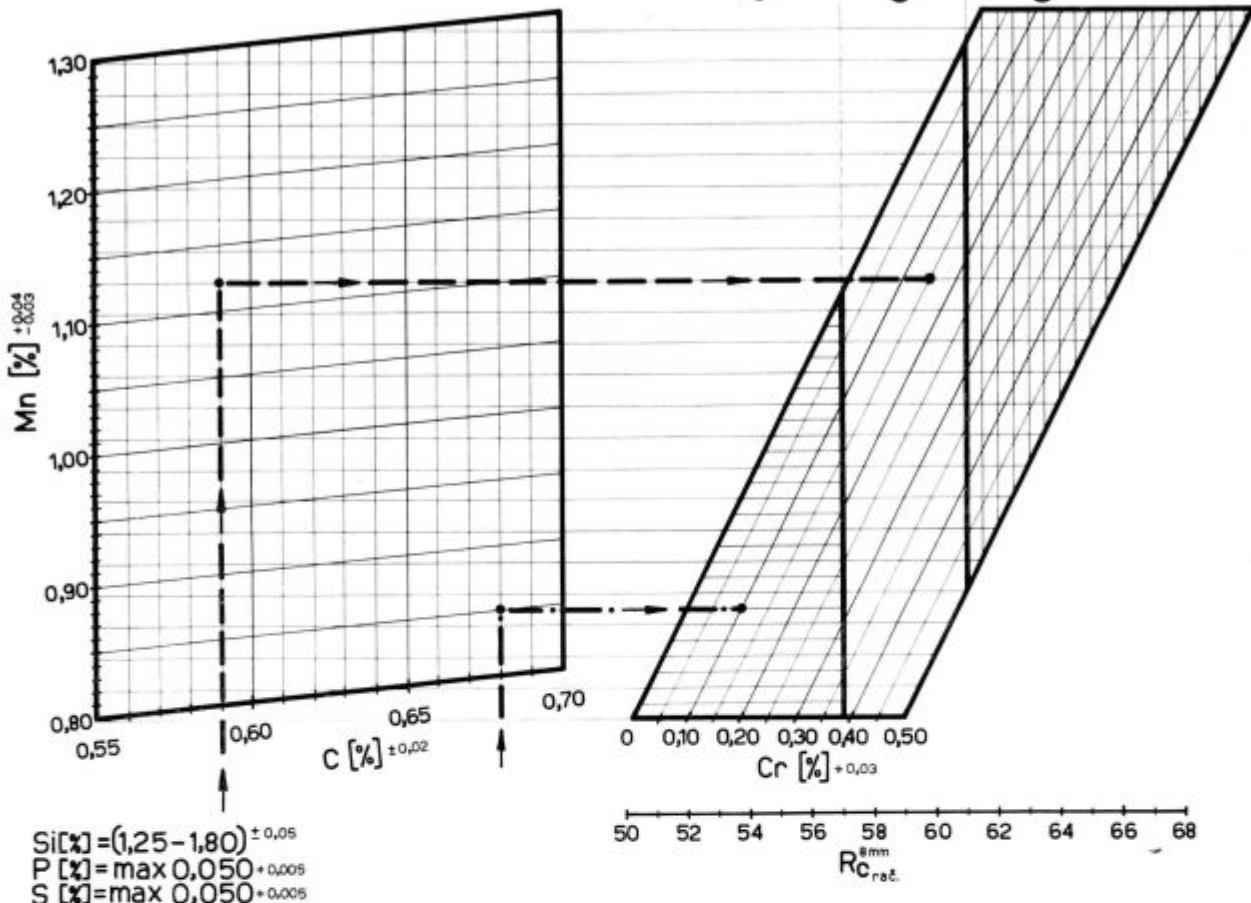
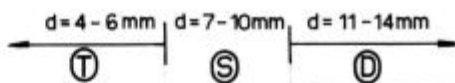
n = 153
 $r = 0,034$
 $r^2 = 0,001$
 $\bar{x} = 3,74 \text{ mm}$
 $\bar{y} = 6,94$

Slika 19

Korelacija trdote v žarjenem stanju in velikosti karbidov v kaljenem stanju

DISPOZICIJA:

$$R_{c_{red}}^{8mm} = 30,7 + 5 \cdot C \% + 21 \cdot Mn \% + 17,5 \cdot Cr \%$$



Si [%] = (1,25 - 1,80) ± 0,05
 P [%] = max 0,050 ± 0,005
 S [%] = max 0,050 ± 0,005

Slika 20

Nomogram za določanje dimenzijske dispozicije pred valjanjem po sestavi »K« mej

nearnih regresij ima železarna Ravne pri Računskem centru v Ljubljani izdelan program za računalnik ZUSE 23, s katerim je bilo izračunanih že veliko število takih regresij.

O analizi korelacije govorimo, kadar spremenljivk x in y ne moremo deliti po vlogi vzroka in posledice. Obe sta lahko neodvisni spremenljivki. V tem primeru se v bistvu pri izračunu vlogi zamenjata in vzamemo najprej eno, nato pa v ponovnem izračunu še drugo kot neodvisno spremenljivko. Kolikor je močnejša medsebojna odvisnost, tolko manj se posamič ugotovljeni regresijski premici razlikujeta. Slika 18 prikazuje razmeroma zelo ozko medsebojno povezanost spremenljivk, ki jo karakterizira visok koeficient korelacije $r = 0,869$. Korelacijska odvisnost je statistično zelo pomembna.

Nasprotno iz slike 19 vidimo na prvi pogled, da med spremenljivkama x in y ni pomembne zveze, kar potrjuje tudi koeficient korelacije $r = 0,034$.

Slika 21

Nomogram za predvidevanje trdnosti tankih vzmeti v poboljšanem stanju

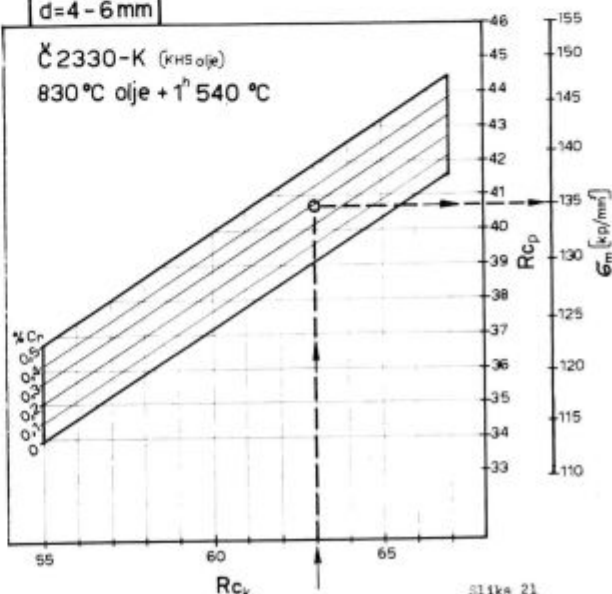
Nomogram je izdelan na osnovi Jominy preizkusov za 103 šarže

$$\Delta R_c = R_{c_k}^{3mm} - R_{c_p}^{3mm} = 1,31 + 0,359 \cdot R_{c_k}^{3mm} - 5,57 \cdot Cr$$

$$R_{c_p}^{3mm} = 0,641 \cdot R_{c_k}^{3mm} + 5,57 \cdot Cr - 1,31$$

d = 4 - 6 mm

Č 2330-K (KHS olje)
 830 °C olje + 1ⁿ 540 °C



R_{c_k} - trdnost v kaljenem stanju
 R_{c_p} - trdnost v poboljšanem stanju

Slika 21

Nomogram je izdelan na osnovi Jominy preizkusov za 103 šarže:

$$\Delta R_c^{tem} = R_{c_s}^{tem} - R_{c_o}^{tem} = 0,376 \cdot R_{c_s}^{tem} + 23,70 \cdot C + 5,69 \cdot Mn - 22,663 \dots [\pm 2 R_c]$$

$$R_{c_o}^{tem} = 0,624 \cdot R_{c_s}^{tem} - [23,70 \cdot C + 5,69 \cdot Mn] + 22,663$$

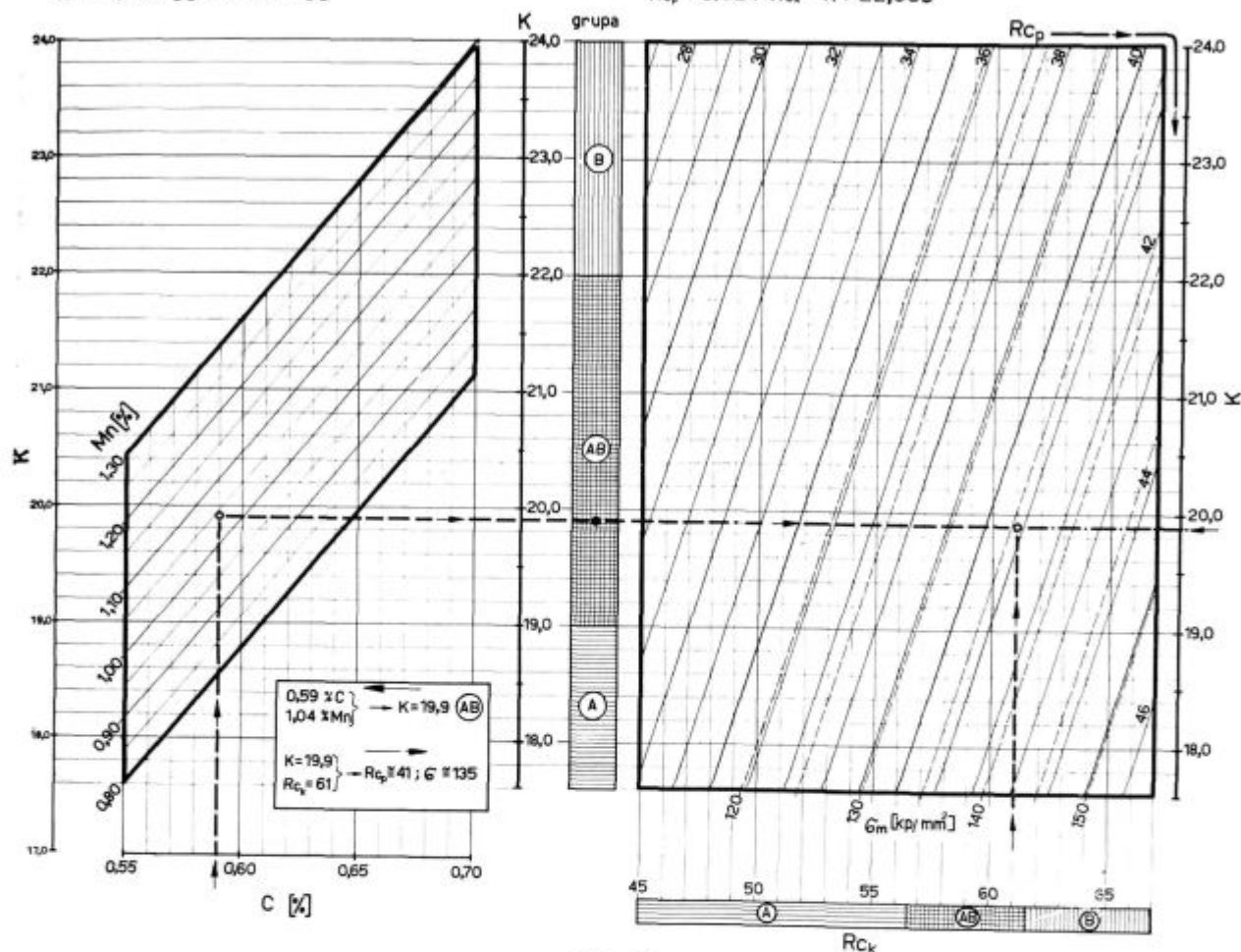
$$K = 23,70 \cdot C [\%] + 5,69 \cdot Mn [\%]$$

$$R_{c_p} = 0,624 \cdot R_{c_s} - K + 22,663$$

$d = 11-14 \text{ mm}$

R_{c_s} trdnost v kaljenem stanju
 R_{c_o} trdnost v poboljšanem stanju

Č2330-K (KHS olje)
830°C olje + 1^h 540°C



Slika 22

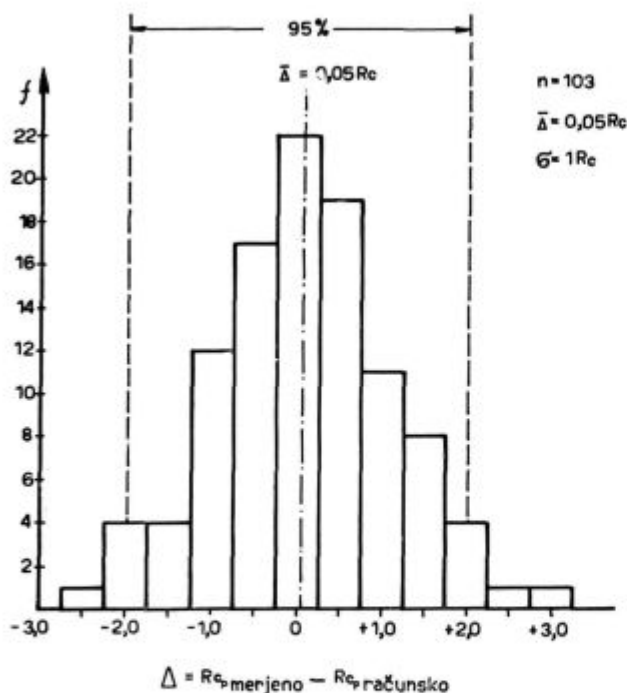
Nomogram za splošno določanje kalilne grupe (levo), Nomogram za predvidevanje trdnosti debelih vzmeti v poboljšanem stanju (desno)

Več linearnih regresij lahko s primernimi metodami povežemo v enačbo množične linearne regresije. Taka enačba definira medsebojne odvisnosti in zajame istočasno več vplivov na določeno odvisno spremenljivko. Za praktično uporabo rezultatov je tako pri posamičnih kakor pri množičnih regresijah mnogo bolj uporaben grafični prikaz, ker enačbe ne moremo neposredno uporabljati. Za prikazovanje rezultatov množičnih regresij uporabljamo primerno konstruirane nomograme. Oglejmo si nekaj praktičnih primerov iz železarne Ravne.

S pomočjo nomograma na sliki 20 posamezne šarže jekla v proizvodnji vzmeti na osnovi kemijske sestave (C , Mn , Cr %) že vnaprej namenimo za izdelavo tankih, srednjih ali debelih vzmeti, pri čemer upoštevamo rezultate sistematičnih preiz-

kusov kaljivosti. Nomogram predstavlja obenem kontrolni predpis, ki je podan z območjem posameznih kemijskih elementov. Če je vsebnost nekega elementa izven območja, prikazanega na nomogramu, potem šarža ne ustreza predpisom kemijske sestave.

Sliki 21 in 22 prikazujeta dva primera nomogramov, s katerima lahko na osnovi statistično pomembnih vplivov naprej predvidevamo trdoto ali trdnost vzmeti pri določenih pogojih toplotne obdelave. Natančnost ali napako takega predvidevanja prav lahko ugotovimo s pomočjo analize razporeditve, kakor kaže slika 23 s histogramom frekvenc ali pa z ustreznim prikazom v verjetnostni mreži. Za vsak primer posebej določimo razliko med merjeno in izračunano, na osnovi nomograma določeno vrednostjo. Analiza razporeditve teh raz-

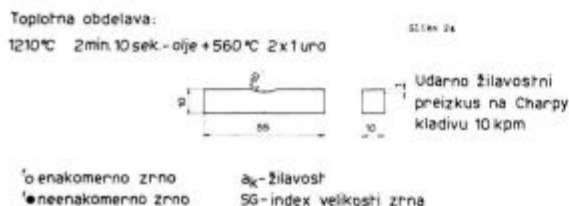


Slika 23

Natančnost računskega določanja ali uporabe nomograma za določanje trdote v poboljšanim stanju

lik kaže, da s 95-odstotno statistično gotovostjo lahko zaupamo nomogramskemu predvidevanju trdot v mejah natančnosti $\pm 2 R_c$.

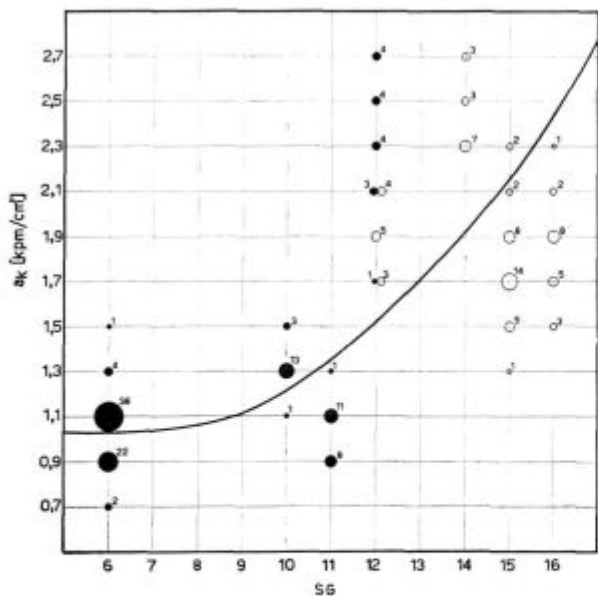
Precej bolj zapletene za izračun so analize nelinearnih in predvsem množičnih regresij, pri čemer so izračuni brez uporabe elektronskih računalnikov praktično neizvedljivi. Raziskovalni oddelk železarne Ravne je v zadnjih letih izvršil veliko število takih nelinearnih množičnih regresij, z velikim številom neodvisnih spremenljivk in regresijskih odvisnosti druge, tretje in celo četrte stopnje. Te analize smo izvrševali v sodelovanju z Računskim centrom Metalurškega inštituta v Zenici, ki ima za računalnik elliot 803 izdelan odličen program za analizo tako imenovane selektivne množične regresije. Na osnovi rezultatov tega izračuna tvorimo enačbo regresije, nato pa v sodelovanju z Računskim centrom v Ljubljani na računalniku ZUSE 23 izvršimo potrebno tabeliranje za izdelavo nomogramov. Oglejmo si nekaj primerov takih nelinearnih regresij. Slika 24 kaže tak primer regresijske odvisnosti žilavosti od velikosti zrna v brzoreznem jeklu. Ploščine posameznih krogov so sorazmerne s frekvencami. Razmeroma veliko razširjanje je razumljivo, saj je žilavost odvisna v veliki meri tudi od trdote jekla in od velikosti karbidov. Primere množičnih nelinearnih regresij kažejo nomogrami na slikah 25, 26 in 27.



ASOCIACIJSKA ZVEZA DVEH SPREMENLJIVK

Večkrat nas pri raznih tehnoloških analizah zanima le pomembnost medsebojnih vplivov, pri čemer posamezne karakteristike ali lastnosti razdelimo v dobre in defektne, visoke ali nizke, prvo-razredne ali drugorazredne lastnosti in podobno. V takih primerih gre za ugotavljanje tako imenovane asociacijske zveze, ki jo preizkušamo in vrednotimo s pomočjo Pearsonovega kriterija χ^2 . S pomočjo primerjave izračunane vrednosti tega kriterija in tabelaričnih vrednosti ugotavljamo statistično pomembnost medsebojne zveze. Poglejmo praktičen primer.

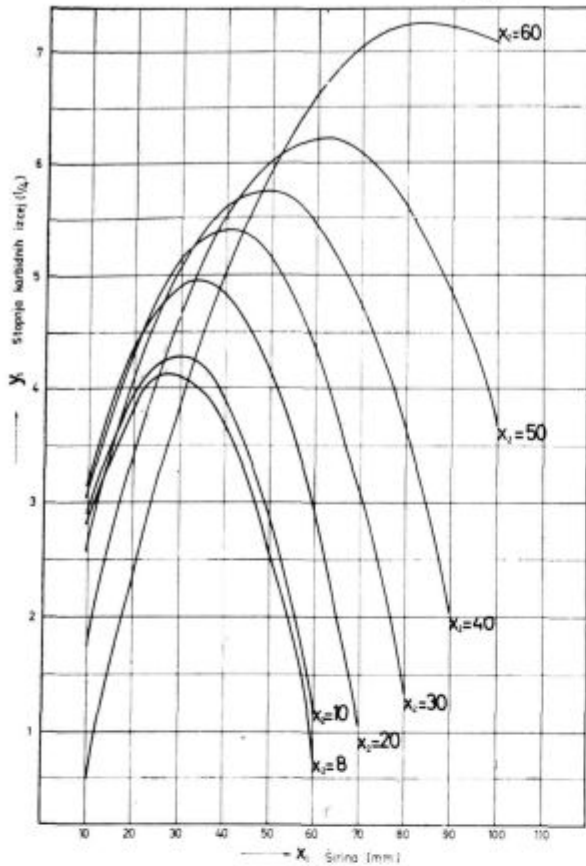
Na sliki 18 je prikazana medsebojna odvisnost velikosti zrna z indeksom SG kot spremenljivke x in indeksa velikosti karbidov kot spremenljivke y. V diagramu so spikami in križci označene razlike med enakomernim in neenakomernim zrnom v metalografski preiskavi. Že na prvi pogled vidimo v tem primeru zelo jasno, da se pike zbirajo pri višjih vrednostih x in višjih vrednostih y, križci pa pri nižjih vrednostih x in y. Sigurnost ali statistično pomembnost te ugotovitve moramo preveriti (posebno v primerih, ki so manj izraziti) s pomočjo asociacijske analize. Prav v tem primeru je bila izračunana vrednost Pearsonovega kriterija $\chi^2 = 95$. Tabelarična vrednost za 99 % statistično sigurnost pa znaša $\chi^2 = 6,63$.



•proksimacija interpolirane krivulje s parabolo $a_k = 1,66 - 0,198(SG) + 0,015(SG)^2$

Slika 24

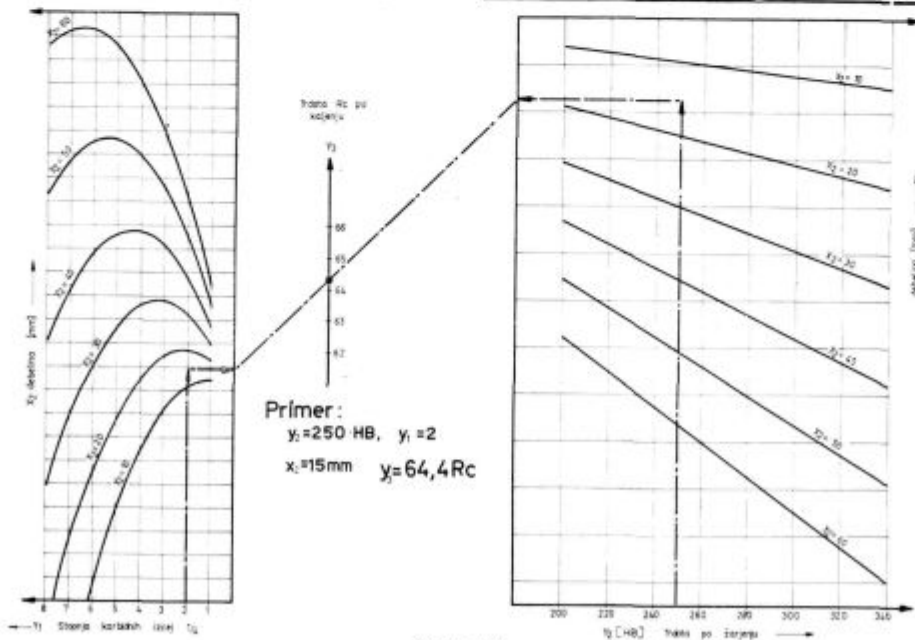
Žilavost v odvisnosti od velikosti avstenitnega zrna in njegove enakomernosti



Slika 25

Ovisnost stopnje neenakomernosti karbidnih izcej od dimenzij H-H , H profilov za jeklo BRC

Ker je izračunana vrednost mnogo večja od tabelarične, nam dovoljuje to zaključek, da je medsebojna zveza med velikostjo karbidov, veli-



Slika 26

Ovisnost trdote po kaljenju (Rc) od: debeline H-H ali H profila; stopnje neenakomernosti karbidnih izcej trdote (HB) po žarjenju; velikosti avstenitnega zrna (SG) za jeklo BRC. —

kostjo zrna in enakomernostjo avstenitnega zrna v jeklu zelo pomembna. Brez posebnih pojasnil smo v tem primeru prišli do zelo važnega zaključka, da grobi karbidi povzročajo grobo in zelo neenakomerno avstenitno zrno v jeklu.

Podobne analize se poslužimo poleg ugotavljanja regresijske odvisnosti tudi v primeru, prikazanem na sliki 24.

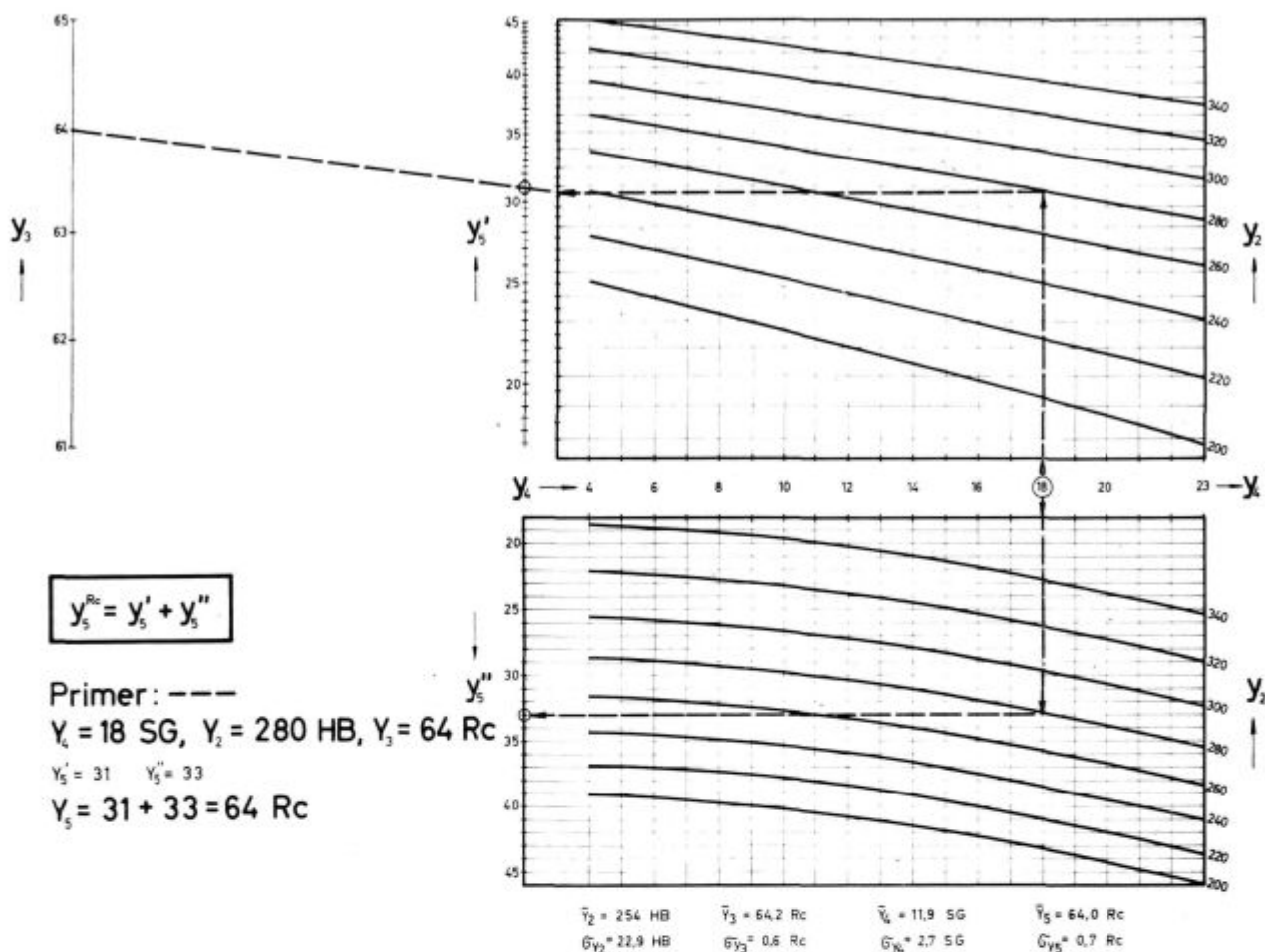
Poglejmo si primer uporabe asociacijske analize v jeklarskem problemu. Vzemimo, da so nam rezultati tekoče kontrole ingotov vzbudili sum, da se kvaliteta ingotov, litih na prvo livno ploščo, razlikuje od ingotov, litih na drugo livno ploščo. Na neki način definiramo, katere ingote smatramo za defektne in katere za dobre, nato pa rezultate s hitro statistično metodo asociacijske analize preverimo in ugotovimo pravilnost naših sumničenj. V tabeli 3 je prikazana analiza 440 ingotov, ki so v obliki frekvenc razdeljeni na štiri kategorije. V oklepaju so navedene frekvence ki bi jih pričakovali, če med spremenljivkami ne bi bilo prav nobene zveze.

Tabela 3 — asociacijska zveza dveh spremenljivk

		Litje ingotov		Vsota
		1. plošča	2. plošča	
Kvaliteta ingotov	defektni	5 (14)	23 (14)	28
	dobri	215 (206)	197 (206)	412
Vsota		220	220	440

Y_2 - Trdota po žarjenju [HB] Y_4 - Velikost avstenitnega zrna [SG]
 Y_3 - Trdota po kaljenju [Rc] Y_5 - Trdota po popuščanju [Rc]

Slika 27



Slika 27

Odvisnost trdote po popuščanju v Rc od: trdote po žarjenju HB; trdote pa kaljenju Rc in — velikost avstenitnega zrna SG za jeklo BRW

Po postopku Pearsonovega kriterija² je izračunana vrednost $\chi^2 = 12,365$ večja od tabelarične vrednosti $\chi^2_{tab} = 6,63$, kar nam dopušča trditev z 99 % statistično gotovostjo, da je v obravnavanem sistemu razdelitve frekvenc pomembna asociacijska odvisnost.

Statistično pomembna je tendenca, da so ingoti, liti na 1. plošči, kvalitetno boljši. To velja za obravnavan primer in za izbrane ocenjevalne kriterije.

KORELACIJA RANGOV

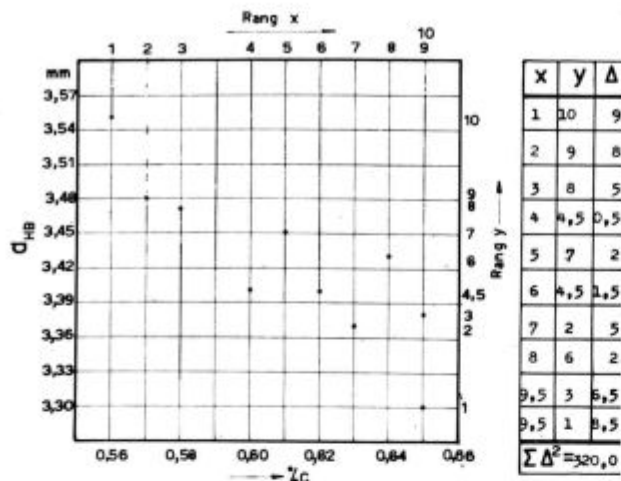
Večkrat se pri tehnoloških poizkusih, pri katerih bi želeli čimprej in že pri majhnem številu podatkov vsaj približno orientacijo, poslužujemo tkm. hitrih statističnih metod z uporabo posebej prirejenih tabel. Te metode so res hitre, zelo preproste, seveda pa manj natančne od normalnih in lahko služijo le za osnovno orientacijo. Ena takih hitrih metod je korelacija rangov.

Bistvo metode je v tem, da ne računamo s praviimi vrednostmi, ampak z vrstnimi redi velikosti

— z rangi. Uporaba rangov je posebno priporočljiva v primerih, ko so vrednosti spremenljivk diskontinuirne, ali pa nam zaradi kakršnega koli vzroka ne opravičujejo uporabe metod, ki temelje na zakonitostih normalne razporeditve.

Pri tej metodi pare vrednosti (točke v diagramu sl. 28 in 29) razvrstimo najprej po velikosti x , nato pa po velikosti y in jim dodelimo pripadajoče zaporedne številke — range. V tabeli nato vpišemo ustrezne pare rangov. Točka, ki je dobila po x rang 1, je dobila po y rang 10. Točka, ki je dobila x rang 4, je dobila po y rang 4,5, ker smo ugotovili dve enaki vrednosti za y , ki si torej delita mesto 4—5 in jima zato dodelimo srednjo vrednost ranga 4,5. Za vsak par določimo absolutno razliko rangov ($x - y$) in seštejemo kvadrate vseh teh razlik. Tako dobljeno vsoto primerjamo z ustreznimi tabelaričnimi vrednostmi² z upoštevanjem števila podatkov, kar nam omogoča zaključek o značaju in pomembnosti medsebojne odvisnosti na izbranem nivoju statistične gotovosti.

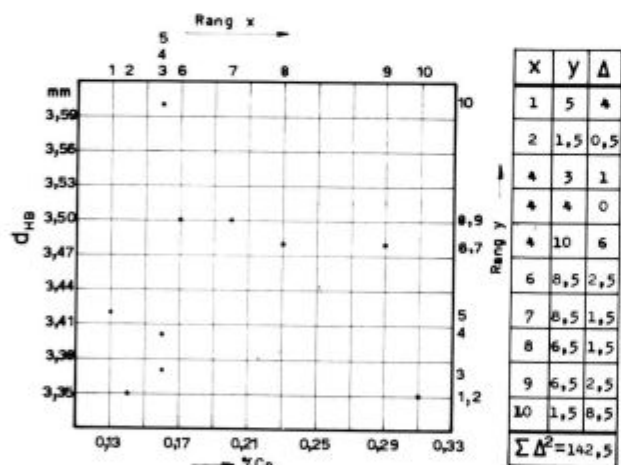
Korelacija na sl. 28 je statistično pomembna, na sl. 29 pa statistično nepomembna, vendar le v danem primeru in območju preizkušanja.



Slika 28

Korelacija rangov št. 6 STATISTIČNO POMEMBNA po kriteriju navodila št. 26 G

Vpliv ogljika na trdoto po ohladitvi s 1000° C na zraku



Slika 29

Korelacija rangov št. 22 STATISTIČNO NEPOMEMBNA po kriteriju navodila št. 26 G

Vpliv kroma na trdoto po ohladitvi s 1000° C na zraku

ANALIZA VARIANCE

Pri metalurških raziskavah vsakodnevno srečujemo probleme ugotavljanja in ocenjevanja vplivnih faktorjev na določene lastnosti in značilnosti, iskanja medsebojnih odvisnosti, primerjav tehnoloških postopkov in mnogo drugih primerov, pri katerih do sedaj opisane metode niso uporabne zaradi nekontinuirnega značaja spremenljivk. Mnoge od teh problemov zelo uspešno rešujemo z analizo variance.

Že v tabeli 1 in na sliki 7 so bili prikazani rezultati precej obsežne statistične analize, ki kažejo, da se srednje vrednosti obravnavane karakteristike (v tem primeru gre za indekse velikosti karbidov v brzoreznem jeklu) razlikujejo po vrstah jekel in po dimenzijskih skupinah. Ali so te razlike velike, majhne, pomembne ali nepomembne? Ali jih moramo upoštevati ali jih lahko zemarimo? Katere so pomembne in katere nepomembne? Pred takimi vprašanji ostanemo brez statističnih metod nemočni. Odgovora ni, ali pa je pod vplivom entuziazma s slabimi posledicami. Brez objektivnega kriterija lahko »ugotovimo« take razlike, kakršne smo po naši tehnični presoji vnaprej pripisovali in smo jih želeli le potrditi. Taka napaka in neobjektivna ocena imata lahko hude in daljnosežne posledice. Analiza variance nam nudi v takih primerih popolnoma zanesljive in objektivne kriterije za odločitev na izbranem nivoju statistične gotovosti in ob upoštevanju števila podatkov. Mimogrede naj omenimo, da smo s pomočjo analize variance v omenjenem primeru prišli med drugim do zaključka, da razlike srednjih vrednosti za velikost karbidov pri vrstah volframovih jekel niso pomembne in se pojavljajo le slučajno. Molibdenova jekla pa imajo finejše karbide in razlika srednjih vrednosti je pomembna. To je s stališča spoznavanja karakteristik posameznih vrst jekel zelo važen zaključek, omogoča pa nam tudi poenostavitev nadaljnjih raziskav, ker lahko z grupiranjem tistih jekel, ki kažejo nepomembne medsebojne razlike, precej zožimo obseg eksperimentiranja.

V preprostejših primerih je analizo variance računsko razmeroma lahko izvršiti, pri bolj zapletenih analizah pa je tudi na tem področju nujno potrebna uporaba elektronskega računalnika. Tudi na tem področju raziskovalni oddelek železarne Ravne v sodelovanju z računskima centroma Metalurškega inštituta v Zenici in univerze v Ljubljani razvija metodo analize variance na tak način, da bi bila uporabna v rutinski obliki z jasnimi napotki za pripravo podatkov in tolmačenje rezultatov.

Oglejmo si kratek izveček praktičnega primera analize variance.

Pri raziskavah lastnosti brzoreznih jekel smo ugotavljali vpliv velikosti karbidov in vpliv kalilne temperature na žilavost jekla.

Tabela 4 podaja izveček že delno obdelanih eksperimentalnih podatkov. Iz tabele je razvidno, da so rezultati preizkusov zbrani v 6 skupin na osnovi klasifikacije velikosti karbidov in kalilne temperature. Za vsako skupino je podana aritmetična srednja vrednost \bar{x}_i , pripadajoče število prob n_i in varianca s_i^2 .

Tabela 4 — žilavost brzoreznih jekel v odvisnosti od velikosti karbidov in kalilne temperature

Velikost karbidov Kalilna temperatura	Fini karbidi	Srednji karbidi	Grobi karbidi
Nižja kalilna temperatura	$x_1 = 1,12 \text{ kpm/cm}^2$ $n_1 = 24$ $s_1^2 = 0,0143$	$x_3 = 2,06 \text{ kpm/cm}^2$ $n_3 = 31$ $s_3^2 = 0,4458$	$x_5 = 2,44 \text{ kpm/cm}^2$ $n_5 = 23$ $s_5^2 = 0,2086$
Višja kalilna temperatura	$x_2 = 1,06 \text{ kp/cm}^2$ $n_2 = 87$ $s_2^2 = 0,7224$	$x_4 = 1,85 \text{ kpm/cm}^2$ $n_4 = 33$ $s_4^2 = 0,3263$	$x_6 = 1,95 \text{ kpm/cm}^2$ $n_6 = 76$ $s_6^2 = 1,2254$

Po rezultatih analize variance so:

— statistično pomembne razlike

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_3 \quad \bar{x}_2 - \bar{x}_6 \quad \bar{x}_3 - \bar{x}_6$$

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_3 \quad \bar{x}_2 - \bar{x}_4$$

— statistično nesigurne razlike

$$\bar{x}_3 - \bar{x}_5$$

— statistično nepomembne razlike

$$\bar{x}_4 - \bar{x}_6 \quad \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \quad x_3 - \bar{x}_4$$

Te primerjave nas privedejo do zaključkov, da grobi karbidi pri obeh načinih toplotne obdelave pomembno poslabšajo žilavost. Razlike žilavosti, ki pripadajo srednjim in finim karbidom, so nesigurne ali pa nepomembne.

Vpliv kalilne temperature na žilavost (v območju preizkušanja!) pride pomembno do izraza le pri finih karbidih, medtem ko pri grobih karbidih in delno pri srednjih karbidih vpliv velikosti karbidov prevlada nad vplivom kalilne temperature, saj med nižjo in višjo kalilno temperaturo niso bile ugotovljene pomembne razlike žilavosti.

Pri analizi variance je na razpolago več različnih metod, pri katerih rezultate, razvrščene v sistemu enojne ali dvojne klasifikacije, primerjamo po srednjih vrednostih ali pa po standardnih deviacijah.

Poenostavljeno varianto analize variance predstavljajo najrazličnejše primerjave dveh serij vezanih ali nevezanih podatkov, kakršne se srečuje vsakodnevno pri raziskovalnem delu.

ZAKLJUČEK

Pregled praktične uporabnosti elementarnih metod matematične statistike kaže, da so vse te številne metode namenjene predvsem objektivnemu vrednotenju rezultatov kontrole ali raziskav. Objektivnost je ena od najbolj potrebnih lastnosti raziskovalca in kontrolorja, zato bo tudi vsak dober raziskovalec v svoji želji po objektivnosti in zanesljivosti hitro uvidel pomen statističnih metod in se jih posluževal pri rednem delu. Najnevarnejši so preuranjeni in nesigurni zaključki! Zato se mora praktično vsaka moderna raziskava

zaključiti s primerno statistično oceno rezultatov, ki so lahko pomembni, nepomembni ali pa nesigurni. Če pridemo do zaključka, da so rezultati nesigurni, je treba raziskavo po istem sistemu nadaljevati, dokler ne pridemo do jasne alternativne odločitve pri izbranem ali zahtevanem nivoju statistične gotovosti.

Posebno in razmeroma zelo obsežno je področje metodike planiranja raziskav in industrijskega eksperimentiranja z uporabo statističnih analiz. Te metode zahtevajo planiranje raziskav v taki obliki, da je vnaprej predviden način takega vrednotenja rezultatov, ki zagotavlja največji učinek raziskave. Te moderne metode se v svojem bistvu razlikujejo od klasičnih metod raziskovalnega dela. V primerjavi s starimi metodami raziskovalnega dela omogočajo moderne metode z uporabo statističnega vrednotenja za isti obseg informacij in zanesljivost zaključkov precejšnje zmanjšanje obsega in stroškov raziskav. Če si lahko privoščimo isti obseg in enake stroške, pa s pomočjo statistično planiranih raziskav dobimo neprimerno več informacij in posebno večjo zanesljivost. Vse te metode v primerni obliki povezujejo in kombinirajo opisane elementarne metode ali pa so na njih vsaj osnovane. Na izbiro imamo te metode v eksaktni obliki ali pa tudi v obliki hitrih metod za ugotavljanje orientacijskih informacij.

Elementarne metode matematične statistike so tudi osnova sistema statističnega vzorčenja v kontroli kvalitete in obenem kot uvodne analize pogoj za uvajanje statističnega vzorčenja.

Iz vsega opisanega je jasno, da uporaba matematičnih metod ni in ne sme biti omejena v okviru statističnega biroja v podjetju. Metode, njihove možnosti in uporabnost na posameznih področjih morajo poznati bolj ali manj vsi strokovnjaki v proizvodnji, kontroli in raziskavah. Osnovne metode so na takem nivoju, da jih popolnoma samostojno lahko uporablja vsak kvalificiran kontrolor, zahtevnejše metode pa so take, da brezpogojno zahtevajo dobro organizirano teamsko delo.

Literatura

1. Jože Rodič, Matematična statistika
— Metode
Izdaja Metalbiro Zagreb.
2. Jože Rodič, Matematična statistika

— Upute

Izdaja Metalbiro Zagreb.

3. Jože Rodič, Zbirka primerov matematično statističnih analiz (neobjavljeno)
4. Jože Rodič, Statistična kontrolna karta p — pomoč pri osvajanju in dviganju kvalitete
Koroški fužinar št. 1/1966

ZUSAMMENFASSUNG

Dieser Artikel behandelt die Verwendung und die Wirksamkeit von Methoden mathematischer Statistik in der Qualitätskontrolle. Ein besonderer Nachdruck ist der Verwendbarkeit dieser Methoden bei industrieller Entwicklungs- und Laboratoriumsforschungsarbeit gewidmet. Es ist eine kurze Übersicht der Methoden angeführt, wobei die Erklärungen der einzelnen Analysen an praktische Beispiele aus dem Stahlwerk Ravne gebunden sind.

Im ersten Teil sind auf diese Art die statistischen Grundmethoden mit allen Parametern und Schätzungskriterien gegeben. Die Elementarmethoden dienen der objektiven Schätzung für die vergangene Zeit oder aber

für die laufende Qualitätsbegleitung des durchschnittlichen Niveaus und des Gleichmässigkeitsgrades. Neben der Analyse der Aufteilung sind die verschiedenen Sorten der statistischen Kontrollkarten aufgezeigt.

Im zweiten Teil sind die Methoden der statistischen Analysen zur Feststellung der gegenseitigen Abhängigkeit und den Einwirkungen verschiedener Faktoren auf bestimmte Charakteristiken behandelt. Es sind dies die Analysen der Regression und Korrelation, verschiedene Abhängigkeitsteste, Analyse der Variance und die Vergleiche der Serien.

SUMMARY

Article is dealing with role and efficiency of statistics in quality control. Usage of these methods in industrial and laboratory research is emphasized.

Short revue of methods is given where explanation of particular analysis is connected with practical examples from Ravne Steel Mill.

The basic statistical methods are given in part I with all parameters and scoring criterions. These elementary

methods are used for objective scoring of past period or current quality control: average level or degree of uniformity. Besides analitical distribution there are many different kinds of statistical control cards shown.

Methods of statistical analysis for interdependability and influence of different factors upon certain characteristics are dealt with in part II. These are analysis of: regression, correlation, different dependability tests, variance analysis and series analysis.

Čiščenje živega srebra po elektrolizi

Preskusili smo nov način čiščenja živega srebra. S pomočjo votlega mešala, ki ga na poseben način priredimo, dispergiramo onečiščeno živo srebro v žveplovo (VI) kislino. Deponirani kationi se zelo hitro tope. Zgube živega srebra so zanemarljive.

Učinkovitost elektrolize z živo srebrovo katodo je odvisna od gostote toka, časa trajanja elektrolize in čistoče živega srebra.

Ugotovili smo, da je učinkovitost depozicije kationov v živo srebro odvisna od čistoče živega srebra, če sta čas in gostota toka konstantna. Če uporabljamo isto živo srebro večkrat zapored, se kationi deponirajo počasneje. V razpredelnici 1 so navedeni rezultati, kako narašča količina nedeponiranega železovega iona v lužnici, če uporabljamo isto živo srebro večkrat zapored.

Razpredelnica 1

Količina nedepaniranega železa v elektrolitu v odvisnosti od onečiščenega živega srebra

Vzorec	Ostanek Fe v mg	Fe v elektrolitu %	Opomba
1	1,6	0,80	1× uporabljeno živo srebro
2	3,7	1,85	2× uporabljeno živo srebro
3	7,4	3,70	3× uporabljeno živo srebro
4	1,6	0,80	1× uporabljeno živo srebro
5	3,7	1,85	1× uporabljeno živo srebro
6	5,8	2,90	2× uporabljeno živo srebro
7	2,1	1,05	3× uporabljeno živo srebro

Kadar čistimo elektrolit, kot ga moramo pri fotometričnem določevanju aluminija v jeklu, odstranimo ostanke kationov še z natrijevim hidrosidom. Železovi oksidhidrati utegnejo delno koprecipitirati tudi aluminijev ion, česar si prav gotovo ne želimo. Stopnja koprecipitacije je odvisna od količine navzočih oksidhidratov in količine aluminija.

Če se hočemo izogniti morebitnim metodičnim napakam, je priporočljivo, da ostane v elektrolitu vselej neka približna konstantna količina motilnih elementov, ker je s tem napaka v umeritveni krivulji dosledno upoštevana.

Werz in Neuberger¹ sicer priporočata, naj ne jemljemo čistega živega srebra za elektrolizo. Avtorja namerno onečistita živo srebro vsaj z dvema predhodnima elektrolizama, preden ga uporaba za svoj namen. Trdita tudi, da je namerno

onečiščeno živo srebro uporabno za deset ali še več elektroliz. Ne moremo se strinjati s priporočilom avtorjev, vsaj kar zadeva konstanten čas, ker govori proti naše izkustvo in v razpredelnici navedeni rezultati. Menimo, da je za fotometrično določevanje aluminija zelo pomembno, da dobimo čimbolj očiščen elektrolit po elektrolizi.

Osnova pospešenega čiščenja živega srebra

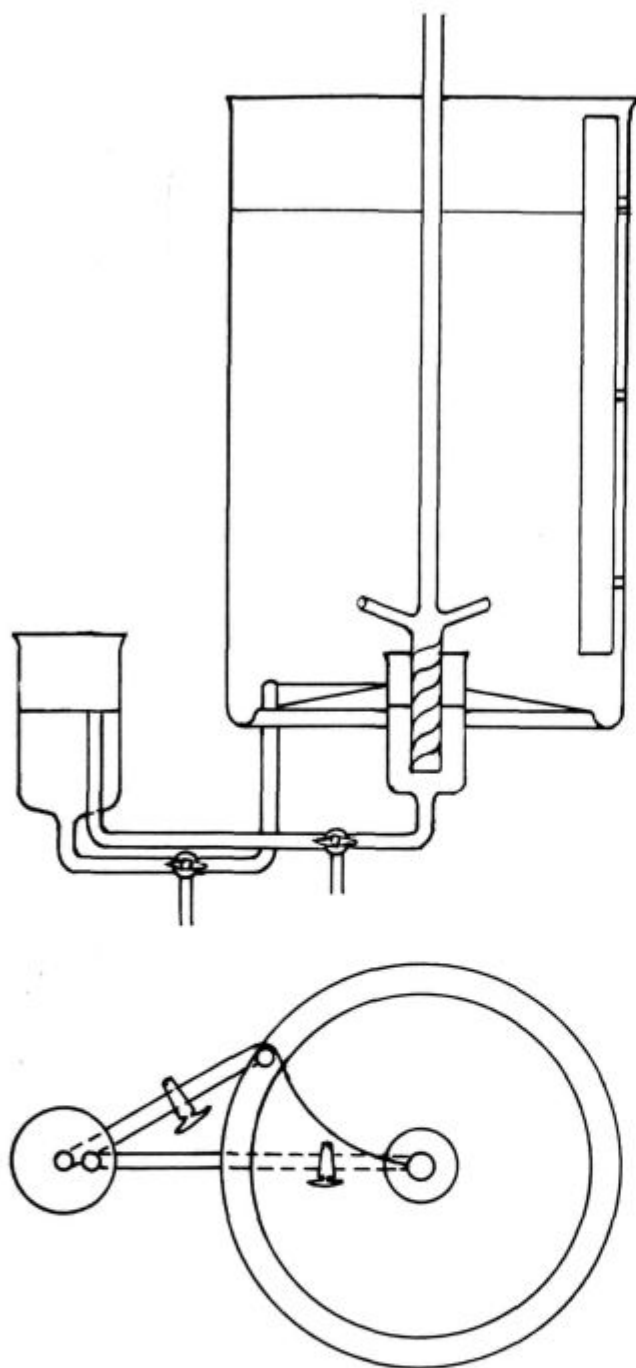
Do sedaj smo živo srebro filtrirali, da smo ločili specifično lažje spojine in amalgame od in iz živega srebra. Čiščenje je bolj učinkovito, če spuščamo umazano živo srebro po kapljicah kaskadno skoz dolgo kolono, v kateri imamo 20 odstotno dušikovo kislino. Postopek je dolgotrajen in zgube živega srebra so precejšnje.

Poskusili smo čistiti živo srebro z votlim steklenim mešalom, ki smo ga funkcionalno priredili. Prirezana kraka votlega mešala povzročita med vrtenjem za seboj vakuum. Glej sliko 1. Zaradi nastalega vakuuma priteka skoz gornjo cev zrak, skoz spodnjo pa pulpa, če ni prevelikih razlik v gostoti tekočine in pulpe. Zaradi naraščajoče centrifugalne sile v krakih in nenadnega odstriženja na krakovih robovih se zrak in pulpa razpršita zelo drobno v tekočino. Razpršeni zrak ima neko določeno oksidacijsko moč, razpršena pulpa pa dobi zelo veliko relativno površino za interakcijo s tekočinskim sredstvom.

Med živim srebrom in tekočino je prevelika razlika v gostoti, da bi nastali vakuum zmožal dvigniti živo srebro v kraka. Iz priložene slike se vidi, kako smo si pomagali. V spodnjo širšo cev smo vgradili spiralo, ki deluje kakor sveder. Zaradi navoja in še relativno male centrifugalne sile se začne vzpenjati živo srebro po spirali. Brž ko doseže živo srebro višino krakov, pride pod vpliv večje centrifugalne sile zaradi obodne hitrosti, ki se vse bolj veča, čim dlje je v kraku. Na kavitacijskem robu se živo srebro neprestano razpršuje v zelo drobne kapljice. Tekočina postane jekleno sice barve, tako drobno je živo srebro razpršeno. Površina živega srebra je s tem močno povečana in zato je tudi reakcija s kislino intenzivnejša.

Kraka mešala sta nekoliko privdignjena in je kot med osjo in mešalom med 70 do 75°. Takšen naklonski kot smo namenoma izbrali zato, da mešalo meče živo srebro višje v tekočino in se zato dalj časa zadržuje v reakciji s kislino.

Namesto dušikove kisline smo vzeli žveplovo (VI) kislino. Živo srebro bi preburno reagiralo z dušikovo kislino in bi reakcija postala preveč ekso-



Slika 1

Shema aparature za kontinuirno čiščenje živega srebra.

termna. Zgube živega srebra bi bile prevelike. Neprimerno blažje sredstvo je žveplova (VI) kislina. Tudi razlika v topnosti nitratov in sulfatov živega srebra je v prid žveplovi (VI) kislini. Čeprav žveplova (VI) kislina reagira tudi z deponiranimi spojinami v živem srebru bolj leno od dušikove kisline, ima žveplova (VI) kislina le določene prednosti tudi v tem oziru. Spojine z živim srebrom so specifično lažje od živega srebra in se zato zadržujejo na površini živega srebra. Nastala kožica na površini živega srebra reagira s kislino. Reakcijo

pospešuje še drobno dispergirani zrak, ki pride v tekočino istočasno z živim srebrom. Iz tega sledi, da je živo srebro nekako zaščiteno pred neposrednim kontaktom s kislino. Znano je tudi, da žveplova (VI) kislina ne reagira z živim srebrom, če živega srebra prej ne oksidiramo.

Poskusi so potrdili, da ni nobenih težav z raztapljanjem elektronegativnejših elementov, ki so deponirani v živem srebru. Težji primer je navzočnost bakra. S poskusi smo dokazali, da žveplova (VI) kislina raztaplja tudi baker, če dodajamo primeren oksidant. Pri naših poskusih smo dodajali po pol mililitra 30 odstotnega vodikovega peroksida vsakih 5 minut, da smo uspešno izlužili baker iz živega srebra.

Opis aparature in postopka

Na sliki 1 shematično prikazujemo aparaturu, ki bi služila za kontinuirno čiščenje živega srebra. Za obdobje čiščenja se da delo opraviti tudi v primerno veliki laboratorijski čaši.

V reakcijski posodi, stekleni ali iz primerne umetne snovi, je v dno vdelan recipient za umazano živo srebro. Recipient je komunikacijsko povezan z napajalno posodo. V recipientu je centrično nameščeno kavitacijsko spiralno mešalo. Kraka mešala sta privzdignjena za 15 do 20°, da se usmeri razpršeno živo srebro čim više v tekočino. Dno reakcijske posode je konično dvignjeno proti recipientu, da se kroglice živega srebra hitreje stekajo v žleb, ki je na notranjem obodu reakcijske posode. Za iztočno luknjo v žlebu je pregrada na dnu posode in sega od oboda do recipienta. Ta pregrada usmerja živo srebro, da se hitreje steka v komunikacijsko cev.

Mešalo je vpeto v čeljust votlega rotorja, skoz katerega črpa mešalo zrak. Vpenjanje mešala v čeljust oblažimo z gumijasto cevjo, ki jo nataknejo na stekleno cev votlega mešala.

Ob steni reakcijske posode je nameščena zavrtna pregrada, ki preprečuje lijakasto vrtenje lužnice okrog mešala.

Lužnica je 10 do 15 vol. odstotna žveplova (VI) kislina. Pripravimo jo neposredno v reakcijski posodi tako, da v odmerjeno količino vode previdno vlijamo med mešanjem odmerjeno količino koncentrirane žveplove (VI) kisline. Lužnica se ravno prav segreje. Pri tem opravilu naj bosta oba ventila v komunikacijskem sistemu zaprta. Sele ko je lužnica pripravljena, odpremo dovodni, nato pa odvodni ventil za živo srebro, nakar dolijemo v napajalno posodo še toliko onečiščenega živega srebra, da dovodna cev stalno napaja recipient. Mešalo dobro dela, če se vrti z 800 do 1200 obrati na minuto, kar je odvisno od dolžine krakov.

Regeneracijski proces je kontinuirno istosmeren. Priteka onečiščeno živo srebro, odtega pa čiščeno. Čiščeno živo srebro priteka na dno napajalne posode in spodriva onečiščeno v cev za recipient. Ob koncu procesa, po potrebi pa tudi med procesom, zapremo odvod živega srebra, da kavitacijsko mešalo posrka ostanke živega srebra iz napajalne cevi in ga razprši.

Po končani regeneraciji odpremo tripotni ventil napajalne cevi tako, da najprej spraznimo napajalno posodo, nato pa še preostanek živega srebra iz drugega dela kraka, seveda brez lužnice.

Očiščeno živo srebro spustimo v napajalno posodo enake baterije, kjer peremo živo srebro na enak način še z vodo in po potrebi še z drugimi primernimi topili. Za naše potrebe zadostuje pranje z vodo. Pred uporabo ga še filtriramo skozi lonček s poroznim dnom.

Preden zavržemo izrabljeno lužnico, oborimo še živosrebrov ion. Lahko ga oborimo kot sulfid z amonijevim tiosulfatom v vrelem, ali pa ga cementacijsko obarjamo z manj žlahtno kovino, kot

npr. s cinkovim prahom. Izloženo živo srebro združimo z onečiščenim živim srebrom, medtem ko sulfid zahteva drug način čiščenja.

Omenjeni način čiščenja je primerna predstopnja čiščenja živega srebra z destilacijo, ki pa za naše namene ni potrebna.

Votlo mešalo je za industrijske in tehnološke namene zaščiteno s patentom.

Literatura

1. Werz. W. in A. Neuberger. »Die Bestimmung kleiner Aluminiummengen im Stahl« — ARCH. EISENHÜTTENW. 4: 205, 1955.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Versuche stellten wir fest, dass die Wirksamkeit der Kationendeposition in das Quecksilber von der Reinheit des Quecksilbers abhängig ist, wenn die Zeit und die Stromdichte konstant sind (Tabelle 1).

Damit wir nach der durchgeführten Elektrolyse wenigstens annähernd konstante Kationenkonzentrationen im Elektrolyt erreichen, nehmen wir jedesmal frisches Quecksilber.

Verunreinigtes Quecksilber reinigen wir mit 10 bis 15 Vol. prozentiger Schwefel-(VI)-säure auf die Art, dass wir es in Schwefel-(VI)-säure dispergieren (Bild 1). Zu diesem

Zwecke haben wir einen Hohlrührer so hergerichtet, dass wir in das untere Rohr eine Spirale eingebaut haben, die während des Mischen das Quecksilber hebt. Durch das Vakuum auf den Kavitationsrändern des Rührers und wegen der Zentrifugalkraft wird das Gemisch aus Luft und Quecksilber sehr fein in der Schwefel-(VI)-säure zerstäubt. Die Reinigung ist sehr wirkungsvoll und von kurzer Dauer, während man den Verlust an Quecksilber vernachlässigen kann.

Der Hohlrührer ist mit Patent für Industrie- und technologischen Gebrauch geschützt.

SUMMARY

It was found out experimentally that efficiency of cation deposition into mercury depends on mercury purity if time and current density remain constant.

To get at least approximately constant cation concentration in electrolyte after electrolysis is finished, each time fresh mercury is taken.

Poluted mercury is cleaned with 10 to 15% sulfurous acid solution. Cleaning is carried out so that mercury is

dispersed in sulfurous acid. (Fig. 1) For the purpose hollow stirrer was rearranged. Into lower tube the spiral was built in which is lifting mercury while stirring. Because of vacuum created at stirrer cavitation edges and because of centrifugal force the mixture of air and mercury gets very fine dispersed in sulfurous acid solution. Cleaning is very efficient and does not last long, at very small losses of mercury. Hollow stirrer is protected by patent for industrial and technological use.

Motiv iz jeseniške martinarne



Tehnična navodila avtorjem

1. Rokopis mora biti dostavljen v originalu in ne kopija. Pisan mora biti z dvojnimi presledkom tako, da se na levi strani.

med vrstami lahko napiše nova vrsta in 4 cm robom

2. Clanki naj bodo pisani kratko in jedrnato. Clanek mora imeti na začetku kratek rezume.

Clanku je treba priložiti izvleček, ki naj obsega približno pol tipkane strani in mora biti napisan v 3 izvodih. Ta izvleček bo natisnjen v nemškem in angleškem jeziku.

Na koncu članka je treba priložiti tudi podpise k slikam na posebnem papirju. Slike in fotografije je treba zaporedno oštevilčiti s svinčnikom v skladu z besedilom. Stevilke slik in fotografij je treba izpisati v rokopisu tudi na levem robu zunaj teksta in sicer navedena.

3. Citirano literaturo je treba v tekstu označiti z zapo- v višini vrste, v kateri je slika ali fotografija v tekstu rednimi števkami in jo je na koncu članka tudi treba v celoti navesti z vsemi bibliografskimi podatki, npr. avtor, naslov knjige (za knjigo), naslov članka, naslov revije, letnik, leto izdaje (za knjige), stran.

4. Besede, ki naj se tiskajo razprto, naj se tipkajo prav tako razprto. Podčrtati pa je treba tiste besede, ki naj se tiskajo v kurzivi.

5. Obrazce in simbole v besedilu je treba vpisati jasno in čitljivo s črnilom.

6. Uporabljajo naj se uveljavljeni simboli za posamezne veličine po JUS AA 1020 in jih je treba v tekstu sproti tolmačiti.

7. Uporabljajo naj se emote in njih kratice po JUS A. A. 1040.

8. Fotografije morajo biti izdelane na trdem belem papirju z visokim leskom in morajo biti kotnratne in jasne.

9. Risbe rišemo v taki velikosti, da po predvideni po- manjšavi njihove dimenzije ustrezajo širini tiskarskih stolpcev. Te širine so:

a) za en stolpec 8 cm

b) za dva stolpca z vmesnim presledkom 16,5 cm

Višina risbe odnosno diagrama je avtomatično dolo- čena s širino. Največ pa je lahko 23 cm, kolikor pač znaša višina tiskarskega stolpca.

10. Velikost fotografij (metalografskih in ostalih).

V članku je treba po možnosti uporabljati en sam oziroma čim manj različnih formatov fotografij. Upo- rabljamo naslednji format fotografij:

57 mm × 81 mm (slikovno polje brez roba)

Druge formate uporabljamo le izjemoma.

11. Velikost povečave

Ce je le mogoče, povečujemo vse risbe s faktorjem 2, s tem da upoštevamo velikost definitivnih risb (na kli-

šejih). Širina enostolpčne risbe v tisku (8 cm) bo torej pri risanju $8\text{ cm} \times 2 = 16\text{ cm}$, kar pomeni, da bomo risali na A4 format. Opozorjamo na to, da s širino ne mislimo le širino okvirja diagrama, temveč celotno širino risbe skupno z napisom na ordinatni osi.

12. Oblika in velikost črk in številke za povečane risbe Uporabljamo izključno poševne črke in številke, ki jih predpisuje JUS (črke in številke po JUS so iste kot po DIN).

Na celi risbi uporabljamo v glavnem eno velikost črk. Le za indekse in za eventuelne glavne naslove upo- rabljamo druge velikosti. Naslovi, oziroma opisi se predvidijo po možnosti v tisku, pod sliko za njeno vrstno številko. V odvisnosti od povečave uporabljamo naslednje velikosti črk:

Pove- čava	Velikost črk (mm)		Indeksi (mm)		Event. naslovi (mm)	
	risbi na	tisku v	risbi na	tisku v	risbi na	tisku v
2 ×	4	(2)	3	(1,5)	7	(3,5)
2,5 ×	5	(2)	3,5	(1,4)	8	(3,2)
3,5 ×	7	(2)	5	(1,4)	12	(3,4)

Uporabljamo predvsem 2-kratno povečavo in pripada- joče velikosti črk.

13. Debelina črt:

V odvisnosti od povečave uporabljamo naslednje debe- line črt:

Pove- čava	koordinatne osi ali okvirji diagramov	Debelina črt v mm za					šrafure
		mreža diagramov	krivulje 1/	osnovne črte v risbah	pre- rezi (obri- si)		
2 ×	0,4	0,2	0,6	0,2	0,4	0,2	
2,5 ×	0,5	0,3	0,8 (0,5)	0,3	0,5	0,3	
3,5 ×	0,8	0,4	1,0 (0,8)	0,4	0,8	0,4	

Vrednosti v oklepaju uporabljamo, kadar je v istem koordinatnem sistemu več krivulj, ki se morajo med seboj razlikovati.

Uporabljamo predvsem rdeče okvirjeno povečavo 2-krat in pripadajoče debeline črt.

Odgovorni urednik: Joža Arh, dipl. inž. — Clani: Jože Rodič, dipl. inž., Janez Barborič, dipl. inž., Aleksander Kveder, dipl. inž., Edo Žagar, tehnični urednik.
Tisk: ČP »Gorenjski tisk«, Kranj