

ŽELEZARSKI ZBORNIK

VSEBINA

| | Stran |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Kežar Rajko, Železarna Jesenice PRIPRAVA IN UPORABNOST KORUNDNIH OPEK V METALURGIJI | 241 |
| Zvokelj Janez, Metalurški inštitut PRESOJA KALJIVOSTI JEKEL PRI VARJENJU | 263 |
| Razinger Tone, Železarna Jesenice UVAJANJE POSTOPKA MEHKEGA ŽARJENJA S KONTINUIRNIM OHLAJANJEM V INDUSTRIJ- SKIH ŽARILNIH PECEH | 277 |
| Prešeren A., A. Osojnik, Metalurški inštitut NOVI NACINI JEMANJA VZORCEV ZA DOLOČE- VANJE KISIKA V JEKLU | 293 |
| Perman Janez, Železarna Ravne PREGLED METOD IN PROBLEMOV ZA DOLOČE- VANJE OGLJIKA IN ŽVEPLA | 305 |
| Grešovnik Ferdo, Železarna Ravne MOSSBAUERJEV EFEKT IN MOŽNOST NJEGOVE UPORABE V PREISKAVAH JEKLA | 319 |

1969 · LETO III **4**

mag. Rajko Kežzar, dipl. inž.
Železarna Jesenice

DK: 666.76
ASM/SLA: RMh

Priprava in uporabnost korundnih opek v metalurgiji

Pri poizkusih priprave kompaktnih koruzijsko odpornih korundnih izdelkov, ki so v članku opisani, smo ugotovili, da je za dosego zadovoljive plastičnosti korundne mase potrebno dodati 15 ut. % surove gline Blatuša, za dobro sintranje pri temperaturi 1400°C pa še ustrezne količine fosfatov. Visoko gostoto korundnih izdelkov smo dosegli s tako izbiro granulacijske sestave, pri kateri je bila teoretično izračunana količina manjših zrn ravno tolikšna, da je zapolnila prazne prostore med večjimi zrn.

Taki kompaktni sintrani korundni izdelki z visokim procentom Al_2O_3 (ca. 85 %) so primerni za obzidavo zelo obremenjenih mest, ki so podvržena kombinirani obremenitvi — istočasnim toplotnim, mehanskim in koruzijskim vplivom.

UVOD

Nenehen razvoj novih tehnoloških postopkov izdelave in obdelave jekel, vedno ostrejša zahteva glede njihove kvalitete in težnja po neprestanem povečevanju storilnosti postavljajo pred industrijo ognjeodpornih proizvodov vedno nove in vse ostrejša zahteva. Klasični materiali, kot šamot, silika, magnezit itd., ne ustrezajo več v celoti vse pestrejšim zahtevam metalurgije, težnja po čimvečji storilnosti pa ne dopušča več dolgotrajnih popravil. Da bi zadostila zahtevam metalurgije, je industrija ognjeodpornih proizvodov pričela razvijati visoko kvalitetne taljene in sintrane izdelke na bazi korunda, magnezita, mulita itd., najrazličnejše nabijalne mase, ognjeodporne betone in mase za vroča popravila peči.

Zelo dobra obstojnost korunda pri višjih temperaturah, ob istočasnem koruzijskem delovanju bazične žindre ali pa Fe oksidov (škaja), je bila osnoven razlog za razvijanje novih korundnih pro-

izvodov za potrebe metalurgije, in to zaradi visoke cene korunda, predvsem za toplotno, mehansko in koruzijsko najbolj obremenjene dele metalurških naprav.

Odpornost sintranih korundnih proizvodov proti kemičnim koruzijskim vplivom bazične žindre je predvsem odvisna od procenta Al_2O_3 in poroznosti. S povečano vsebnostjo procenta Al_2O_3 se zmanjšuje količina steklaste faze, ki je od vseh sestavin opeke najmanj odporna proti nagrizanju žindre. Z zmanjšano poroznostjo pa se zmanjša kontaktna površina med žindro in opeko.

Ognjeodpornost korundnih proizvodov je odvisna od procenta Al_2O_3 in dodatka talil za izboljšanje sintranja.

Sintrani korundni proizvodi, odporni pri visokih temperaturah proti mehanskim in koruzijskim vplivom, morajo biti gosti, kompaktni produkti z visoko trdnostjo, majhno poroznostjo, visokim procentom Al_2O_3 in čim manjšo količino steklaste faze.

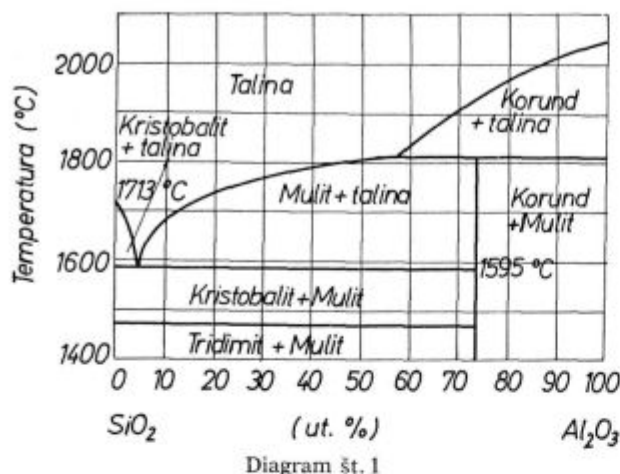
TEORETSKE OSNOVE IZDELAVE KOMPAKTNIH KORUZJSKO ODPORNIH KORUNDNIH PROIZVODOV

1. Sistem $Al_2O_3 - SiO_2$

Izdelava sintranih korundnih izdelkov bazira na vezanju zrn korunda z malimi količinami gline in vezivnih dodatkov v trdno kompaktno celoto. Osnovna sestavna dela korundnih proizvodov sta Al_2O_3 in SiO_2 .

Iz faznega diagrama $Al_2O_3 - SiO_2$ je razviden potek reakcij vezivnega materiala (običajno gline) in reakcij, ki nastopajo med korundom in glino.

Mineraloška sestava korundnih proizvodov je torej: korund, mulit, tridimit in steklasta faza.



Evtektična točka sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ — torej zmesi mulita in SiO_2 — je pri temperaturi 1595°C , vendar nastopijo pri običajnih glinah prvi znaki taljenj že pri ca. 1000°C . Navadne gline vsebujejo namreč poleg SiO_2 in Al_2O_3 še talila, kot n. pr. okside alkalij, CaO in Fe — okside, ki tvorijo evtektike s tališčem pri ca. 1000°C .

2. Veziva

Da pridejo pri korundnih proizvodih ugodne lastnosti korunda kot kemijsko zelo težko reaktivne komponente čimbolj do izraza, mora biti dodatek vezivnih sredstev čim manjši. Ker torej ne smemo dodati takih količin gline kot pri izdelavi šamotnih opek (prevelik dodatek gline bi bistveno poslabšal korozijsko odpornost korundnih izdelkov — odplakovanje korundnih zrn iz korundne mase), moramo poleg malih količin surove gline, ki so nujno potrebne za oblikovanje, dodati korundni masi po potrebi še lepila za utrditev izdelka v surovem stanju in dodatke za izboljšanje sintranja (za povečanje količine steklaste faze pri temperaturah žganja izdelkov).

a) Gline

Za izdelavo korozijsko odpornih korundnih izdelkov dodamo le toliko surove gline, kolikor je nujno potrebno, da lahko izdelke oblikujemo. Po ugotovitvah D. N. Polubojarinova je za pripravo izdelkov enostavnih oblik potrebno le 10 ut. % surove gline, za pripravo izdelkov kompliciranih oblik pa 15 ut. %.

b) Lepila za utrditev izdelkov v surovem stanju

V ta namen se v teĳiniki uporabljata v glavnem le melasa in sulfitna luĳnica.

Te snovi pri ĳarjenju zgore ter tako poveĳujejo poroznost izdelkov. Uporabljati jih moramo le v malih koliĳinah, ĳe pa je mogoĳe, se jim moramo

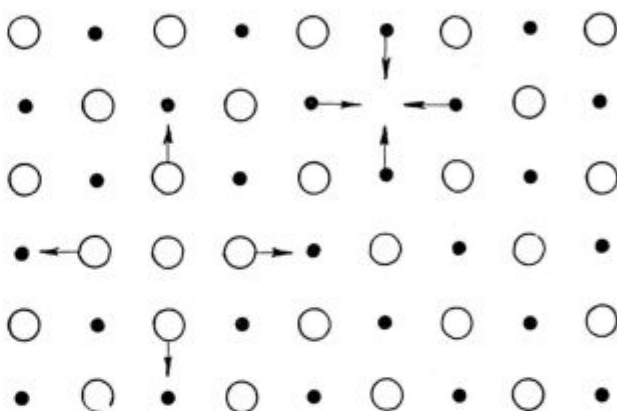
izogniti. Primernejše so za povrĳinske premaze — utrditev robov takoj po oblikovanju.

c) Dodatki za izboljšanje sintranja

Vezanje zrn na osnovi sintranja poteka v bistvu na dva naĳina: z difuzijo in z nastankom steklaste faze.

Z difuzijo atomov med sosednjimi kristali nastopi vraĳanje kristalov v trdem stanju. Hitrost vraĳanja je neposredno odvisna od temperature in nepravilnosti, ki so v kristalnih mreĳah dveh sosednjih kristalov.

Nepravilnosti v kristalni mreĳi



Skica št. 1

Obiĳajne nepravilnosti v kristalni mreĳi so sledeĳe:

- atom ne zasede svojega mesta in ostane prazno mesto v kristalni mreĳi,
- atom se vrine na napaĳno mesto v kristalni mreĳi.

Posledica vrinjenega atoma je razmik atomov, posledica praznega mesta pa zblizanje atomov v kristalni mreĳi. Defekt praznega mesta se ĳiri v okolico in atomi v takem defektnem kristalu laĳje zapuste svoja mesta v kristalni mreĳi. Difuzija snovi v trdnem stanju je pri takih kristalih znatno laĳja. Vraĳanje kristalov nastopi obiĳajno pri $0,8 T$ — taliĳĳa, pri nekaterih kristalih pa celo pri $0,7 T$ — taliĳĳa.

Vezanje zrn materialov z visokim taliĳĳem (korund) je pri sorazmerno nizkih temperaturah (okoli 1400°C in manj), ko je vraĳanje kristalov zaradi difuzije snovi v trdnem stanju še neznaĳno, omogoĳeno z nastankom steklaste faze, ki pri temperaturi ĳganja kot gosta viskozna tekoĳina oblije zrna in jih poveĳe v trdno kompaktno celoto.

Navadna glina vsebuje vedno poleg SiO_2 in Al_2O_3 še veĳje ali manĳše koliĳine primesi talil, kot so alkalijski oksidi, CaO in FeO . Pri ĳganju zaradi taljenja dvo in trokomponentnih evtektikov nastaja steklasta faza.

Za sintranje gline so pomembne sledeĳe evtektične toĳke trokomponentnih sistemov: (glej tabelo št. 1).

Tabela št. 1

| Sistem | Tališče eutektika |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------|
| SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — K ₂ O | 985° C |
| SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — Na ₂ O | 1050° C |
| SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — CaO | 1170° C |
| SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — BaO | 1175° C |
| SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — MgO | 1345° C |
| SiO ₂ — Al ₂ O ₃ — FeO | 1073° C |

Pri izdelavi korundnih proizvodov pa zaradi uporabe malih količin glin ne zadostuje za vezanje zrn pri žganju na 1400° C le steklasta faza, ki nastane zaradi primesi, ki so že v glini, temveč moramo še posebej dodati talila, da tako povečamo količino steklaste faze. Kot taki dodatki služijo alkalijski oksidi, hidroksidi, vodno steklo, okensko steklo itd.

Za znižanje točke sintranja uporabljamo tudi dodatek P₂O₅, ki je zaradi majhnega ionskega radija P — iona (0,35 Å) in visokega naboja (+ 5) boljši steklotvorec kot Si — ion, ki ima ionski radij 0,39 Å in naboj + 4. Temu ustrezno so tudi točke tališč alkalijskih in zemljoalkalijskih fosfatov nižje od točk tališč ustreznih silikatov (glej tabelo št. 2).

Tabela št. 2

| Spojina | Tališče | Spojina | Tališče |
|-----------------------------------------------------|---------|----------------------------------------|---------|
| K ₂ O . P ₂ O ₅ | 798° C | K ₂ O . SiO ₂ | 976° C |
| Na ₂ O . P ₂ O ₅ | 619° C | Na ₂ O — SiO ₂ | 1089° C |
| 2 Na ₂ O . P ₂ O ₅ | 880° C | 2 Na ₂ O . SiO ₂ | 1120° C |
| CaO . P ₂ O ₅ | 975° C | CaO . SiO ₂ | 1540° C |
| 2 CaO . P ₂ O ₅ | 1230° C | 2 CaO . SiO ₂ | 2130° C |

P₂O₅ lahko dodajamo kot fosforno kislino, alkalijske fosfate, kalcijev fosfat in kot aluminijev fosfat.

3. Granulacija

Kemijska korozivna odpornost proizvodov je v veliki meri odvisna od poroznosti, to je od velikosti kontaktne površine proizvoda z žlindro. Pri izdelavi zelo gostih proizvodov z malo odprtih por, torej z majhno kontaktno površino, ki imajo tudi malo steklaste faze, kot je to primer pri korundnih izdelkih, je granulacijska sestava osnovnega pomena.

a) Izbira granulacije na podlagi eksperimentalno določenih krivulj

K. Litzow je na osnovi poizkusov določil najprimernejšo granulacijsko sestavo zrn za izdelavo gostih šamotnih izdelkov. V diagramu št. 2 je to krivulja — 1. Krivulja — 2 pa predstavlja najprimernejšo granulacijsko sestavo za izdelavo betona, ki jo je eksperimentalno določil Fuller.

Krivulje za izbiro granulacijske sestave

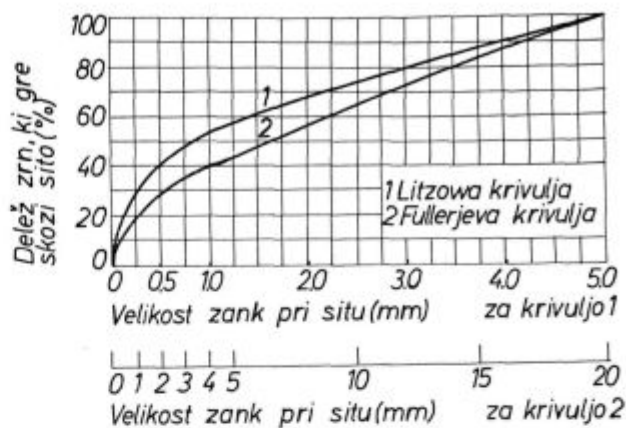


Diagram št. 2

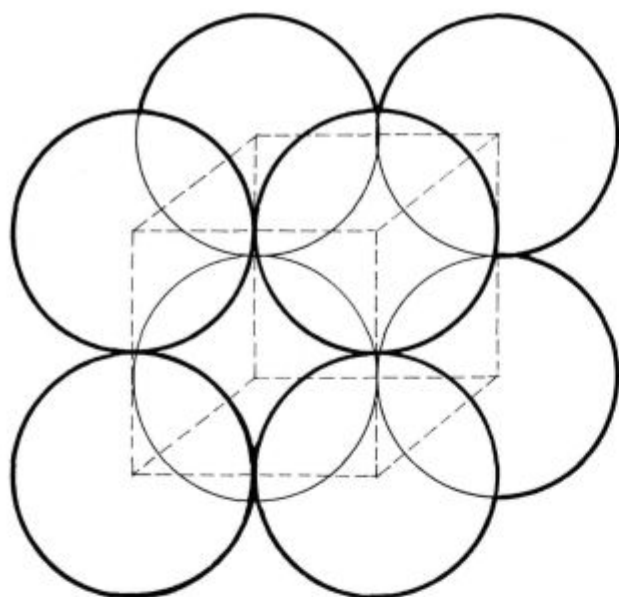
b) Izbira granulacije na podlagi računov zapolnitve praznih prostorov

Zelo goste izdelke dobimo tako, da prazne prostore, ki nastanejo med delci približno enake velikosti, zapolnimo z bistveno manjšimi delci. Le, če je razlika v velikosti med posameznimi delci bistvena, teže manjši delci pod vplivom zunanjih sil k zapolnitvi praznih prostorov med večjimi delci.

S predpostavko, da imajo zrna obliko krogle, ne naredimo pri sestavljanju korundnih zrn bistvene napake. Korundna zrna so po drobljenju nepravilna telesa z mnogo ploskev ter so običajno v geometrijskem pogledu še najbližje kroglji.

S predpostavko, da imajo zrna obliko krogle, smo bistveno poenostavili matematične izpeljave ob računanju diagramov poroznosti sistema s tremi dimenzijsko bistveno različnimi frakcijami pri dveh ekstremnih postavitvah zrn: postavitvi zrn z maksimalno (kocka) in minimalno (tetraeder) poroznostjo. V trofrakcijskem diagramu poroznosti (groba — srednja — fina zrna) dobimo tako prostor, ki ga omejujeta dve ploskvi, ki predstavljata ekstremne poroznosti pri postavitvi zrn v obliki kocke in tetraedra. Pri idealnem pomešanju frakcij mora biti poroznost izdelka vedno med obema ploskvama, in to odgovarjajoče granulacijski sestavi. Nikoli ne dobimo le ene postavitve zrn, temveč vedno kombinacijo več postavitve zrn. Na to, katere postavitve zrn je v nekem izdelku več, vplivajo predvsem zunanje sile. Po Le Chatelierovem principu bo v izdelku pri višjih pritiskih oblikovanja zavzelo več zrn postavitev v obliki tetraedra.

Postavitve zrn v obliki kocke.



Skica št. 2

Izračun poroznosti pri postavitvi zrn enake velikosti v obliki kocke:

V vsako smer je po »z« kroglic
Vseh kroglic je »z³«

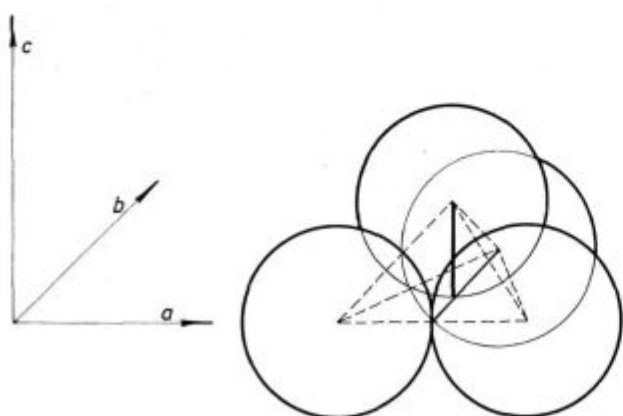
$$\text{Volumen kroglic: } V_k = z^3 \cdot \frac{4\pi r^3}{3} = (zr)^3 \cdot \frac{4\pi}{3}$$

$$\text{Volumen zavzetega prostora: } V_p = (2rz)^3 = (zr)^3 \cdot 8$$

$$\begin{aligned} \% \text{ poroznosti (kocka)} &= \frac{V_p - V_k}{V_p} \cdot 100 = \\ &= \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) \cdot 100 = 47,7 \% \end{aligned}$$

$$\% \text{ poroznosti (kocka)} = 48 \%$$

Postavitev zrn v obliki tetraedra.



Skica št. 3

Izračun poroznosti pri postavitvi zrn enake velikosti v obliki tetraedra:

V vsako smer je po »z« kroglic
Vseh kroglic je »z³«

$$\text{Volumen kroglic: } V_k = (zr)^3 \cdot \frac{4\pi}{3}$$

$$\text{Volumen zavzetega prostora: } V_p = a \cdot b \cdot c$$

»a« — dolžina prostora, ki ga zavzemajo kroglice

$$a = z \cdot 2r$$

»b« — širina prostora, ki ga zavzemajo kroglice
b = z · v; v = višina enakostraničnega trikotnika

$$b = z \cdot r \sqrt{3}$$

»c« — višina prostora, ki ga zavzemajo kroglice
c = z · V; V = višina tetraedra

$$c = z \cdot 2r \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$\text{Volumen zavzetega prostora: } V_p = a \cdot b \cdot c = (zr)^3 \cdot 4\sqrt{2}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ poroznosti (tetraeder)} &= \frac{V_p - V_k}{V_p} \cdot 100 = \\ &= \left(1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}}\right) \cdot 100 = 26 \% \end{aligned}$$

$$\% \text{ poroznosti (tetraeder)} = 26 \%$$

Rezultati izračunov poroznosti za obe ekstremni postavitvi zrn, ki so potrebni za konstrukcijo teoretičnih trofrakcijskih diagramov poroznosti, so podani v tabeli št. 3.

Podana tabela je osnova za konstrukcijo obeh trofrakcijskih diagramov na strani 246, pri katerih konstruirani ploskvi predstavljata ekstremne poroznosti (glej diagram št. 3 in diagram št. 4).

Ta dva teoretično izračunana diagrama poroznosti za sistem s tremi dimenzijsko bistveno različnimi frakcijami sta osnova za izbiro granulacijske sestave za izdelavo kompaktnih gosto pakiranih izdelkov z nizko poroznostjo. Pri idealnem pomešanju frakcij mora biti poroznost vedno med obema ploskvama. Območje, v katerem bo poroznost neke sestave frakcij, določata prebodišči ploskev s premico, ki predstavlja sestavo frakcij. Kje na daljci, ki nastane med prebodiščema, bo ležala točka, ki določa dejansko poroznost izdelka, pa je odvisno od zunanjih sil, to je od količinskega razmerja med postavitvijo zrn v obliki kocke, tetraedra in ostalih vmesnih oblik (Le Chatelier).

Izbira granulacijske sestave za izdelavo kompaktnih gosto pakiranih izdelkov je prikazana v trofrakcijskem diagramu (glej diagram št. 5). Ta je kombinacija obeh ekstremnih oblik postavitve zrn. Na njem so označena področja teoretično najprimernejših granulacijskih sestav za izdelavo kompaktnih gostih izdelkov z nizko poroznostjo.

Dvakrat črtkano polje predstavlja področje granulacijskih sestav sistema s tremi dimenzijsko bistveno različnimi frakcijami, ki dajo pri idealnem pomešanju po oblikovanju izdelke s poroznostjo od 5 % (postavitev zrn v obliki tetraedra) do 15 % (postavitev zrn v obliki kocke).

Tabela št. 3

| % sr. fr. | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 0 % grobe frakcije | | | | | | | | | | | |
| % por. (kocka) | 48 | 45,4 | 42,4 | 39,3 | 35,7 | 31,6 | 26,9 | 25,6 | 35 | 42,1 | 48 |
| % por. (tetr.) | 26 | 23,9 | 21,9 | 19,7 | 17,4 | 14,9 | 12,3 | 9,5 | 7,4 | 18,0 | 26 |
| 10 % grobe frakcije | | | | | | | | | | | |
| % por. (kocka) | 45,4 | 42,4 | 39,3 | 35,7 | 31,6 | 26,9 | 21,7 | 30,8 | 39,0 | 45,4 | |
| % por. (tetr.) | 23,9 | 21,9 | 19,7 | 17,4 | 14,9 | 12,3 | 9,5 | 6,6 | 15,3 | 23,9 | |
| 20 % grobe frakcije | | | | | | | | | | | |
| % por. (kocka) | 42,4 | 39,3 | 35,7 | 31,6 | 26,9 | 21,7 | 26,1 | 35,8 | 42,4 | | |
| % por. (tetr.) | 21,9 | 19,7 | 17,4 | 14,9 | 12,3 | 9,5 | 6,6 | 12,8 | 21,9 | | |
| 30 % grobe frakcije | | | | | | | | | | | |
| % por. (kocka) | 39,3 | 35,7 | 31,6 | 26,9 | 21,7 | 20,6 | 31,1 | 39,3 | | | |
| % por. (tetr.) | 19,7 | 17,4 | 14,9 | 12,3 | 9,5 | 6,6 | 9,9 | 19,7 | | | |
| 40 % grobe frakcije | | | | | | | | | | | |
| % por. (kocka) | 35,7 | 31,6 | 26,9 | 21,7 | 15,6 | 26,5 | 35,7 | | | | |
| % por. (tetr.) | 17,4 | 14,9 | 12,3 | 9,5 | 6,6 | 7,0 | 17,4 | | | | |
| 50 % grobe frakcije | | | | | | | | | | | |
| % por. (kocka) | 31,6 | 26,9 | 21,7 | 15,6 | 21,3 | 31,6 | | | | | |
| % por. (tetr.) | 14,9 | 12,3 | 9,5 | 6,6 | 3,9 | 14,9 | | | | | |
| 60 % grobe frakcije | | | | | | | | | | | |
| % por. (kocka) | 26,9 | 21,7 | 15,6 | 15,0 | 26,9 | | | | | | |
| % por. (tetr.) | 12,3 | 9,5 | 6,6 | 3,4 | 12,3 | | | | | | |
| 70 % grobe frakcije | | | | | | | | | | | |
| % por. (kocka) | 25,6 | 25,6 | 25,6 | 25,6 | | | | | | | |
| % por. (tetr.) | 9,5 | 6,6 | 3,4 | 9,5 | | | | | | | |
| 80 % grobe frakcije | | | | | | | | | | | |
| % por. (kocka) | 35,0 | 35,0 | 35,0 | | | | | | | | |
| % por. (tetr.) | 7,4 | 7,4 | 7,4 | | | | | | | | |
| 90 % grobe frakcije | | | | | | | | | | | |
| % por. (kocka) | 42,1 | 42,1 | | | | | | | | | |
| % por. (tetr.) | 18,0 | 18,0 | | | | | | | | | |

Enkrat črtkano polje predstavlja področje granulacijskih sestav sistema s tremi dimenzijsko bistveno različnimi frakcijami, ki dajo pri idealnem pomešanju po oblikovanju izdelke s poroznostjo od 10 % (postavitev zrn v obliki tetraedra) do 20 % (postavitev zrn v obliki kocke).

Na osnovi trofrakcijskih diagramov poroznosti je razvidno, da je za doseg kompaktih izdelkov teoretično najprimernejša sledeča granulacijska sestava:

| | |
|---------------------------------------|------|
| Groba frakcija (korund 2—3 mm) | 55 % |
| Srednja frakcija (korund 0,25—0,5 mm) | 30 % |
| Fina frakcija (korund ciklon) | 15 % |

Nemogoče pa je doseči idealno pomešanje frakcij, zato je praktično najprimernejša granulacijska

sestava za doseg kompaktih izdelkov premaknjena nekoliko v korist finih frakcij in je sledeča:

| | |
|---------------------------------------|------|
| Groba frakcija (korund 2—3 mm) | 50 % |
| Srednja frakcija (korund 0,25—0,5 mm) | 30 % |
| Fina frakcija (korund ciklon) | 20 % |

Za omenjene velikosti korundnih zrn smo se odločili zato, ker je za izdelavo abraziv najprimernejša velikost zrn 1—2 mm, ki smo jo izpustili ter za izdelavo korundnih opek uporabili le bolj groba in bolj fina korundna zrna, ki jih pri drobljenju vedno dobimo.

Glino, ki je sestavljena iz izredno finih delcev (pod 20μ), lahko štejemo tudi za četrto frakcijo, ki naj zapolni prazen prostor med korundnimi frakcijami. Pri pomešanju surove gline z ovlaže-

Teoretični trofrakcijski diagram poraznosti
-postavitev zrn (kroglic)
v obliki kocke
-mešanje idealno

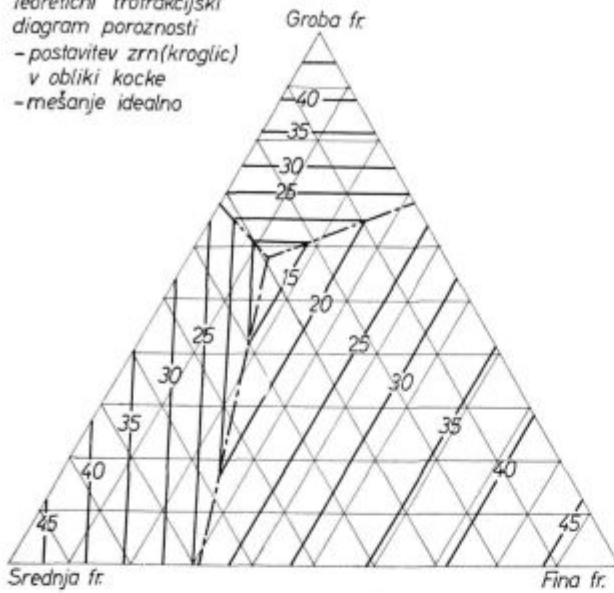


Diagram št. 3

Izbira najprimernejše granulacijske sestave za izdelavo kompaktnih izdelkov

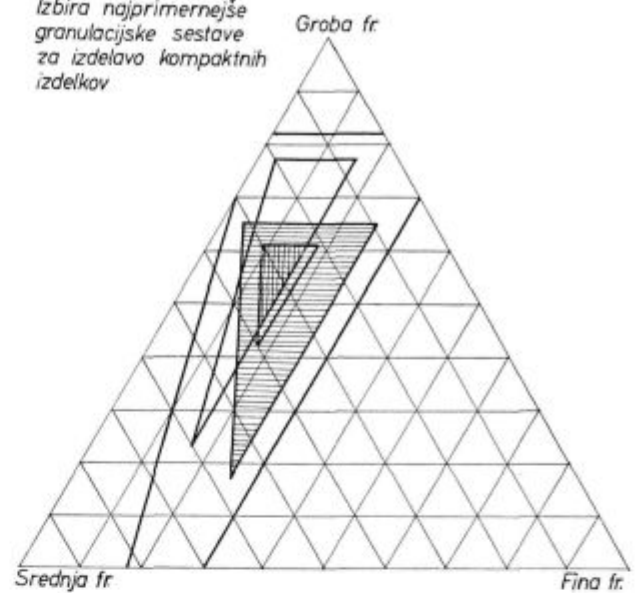


Diagram št. 5

Teoretični trofrakcijski diagram poraznosti
-postavitev zrn (kroglic)
v obliki tetraedra
-mešanje idealno

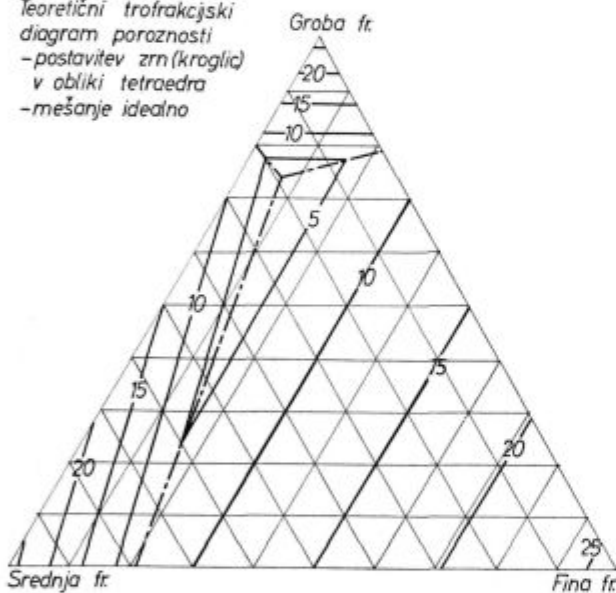


Diagram št. 4

nimi korundnimi zrn surova glina najprej korundna zrna obleče, pri oblikovanju pa se delno (odvisno od pritiska) stisne v prazne prostore med korundna zrna. Pri granulacijski sestavi v področju enkrat črtkanega polja je delež praznih prostorov ca. 10—20 %. Ker se le del gline stisne v prazne prostore med korundna zrna, je potrebno vzeti več surove gline, kot je teoretično potrebno za zapolnitev praznih prostorov.

Pri računanju utežnih razmerij dodatka korundnih frakcij in gline moramo upoštevati razliko v specifični teži med glino in korundom (razmerje specifičnih tež glina : korund = ca. 2 : 3). Običajen dodatek surove gline je ca. 10—15 utežnih procentov.

4. Kemična korozija šamotov (nagrizenje)

a) Vpliv sestave korozijskega medija (žlindre) na kemično korozijo

Kemična sestava žlindre je bistvenega pomena za kemično korozijo ognjeodpornega materiala.

Sledeči formuli jasno kažeta vplive posameznih komponent žlindre na intenziteto nagrizenja šamotov.

Za tehnične bazične plavžarske žlindre velja

sledeča formula: $K_{1500}^{0C} =$

$$= 1,8 \cdot \frac{7 \text{ CaO} + 4 \text{ MgO} + 4 \text{ FeO} + 3 \text{ MnO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ SiO}_2 + 0,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 2,5 \text{ P}_2\text{O}_5} \text{ mm}$$

Oksidi so izraženi v utežnih procentih.

Za bazične Fe oksidne žlindre velja naslednja formula:

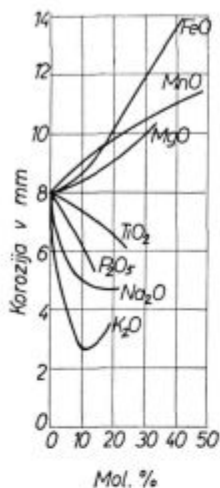
$$K_{1400}^{0C} = \frac{10 (\text{PbO}) + 8 (\text{Cu}_2\text{O}) + 7 (\text{BaO}) + (\text{Ni}_2\text{O}_3) + 1,6 (\text{Al}_2\text{O}_3) + 1,6 (\text{SiO}_2) + 6 (\text{CaO}) + 5 (\text{MgO}) + 4 (\text{SnO}) + 3 (\text{FeO}) + 2,2 (\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 (\text{ZnO}) + 5 (\text{Sb}_2\text{O}_5) + 3 (\text{NiO}) + 2 (\text{MnO})}{+ 14 (\text{SnO}_2) + 18 (\text{Cr}_2\text{O}_3)} \text{ mm}$$

Oksidi so izraženi v molskih procentih.

Vplive kemične sestave žlindre na nagrizenje šamota lepo prikazuje diagram št. 6.

V diagramu korozija bazične CaO žlindre je prikazano, da alkalije učinkujejo na korozijo šamota podobno kot P_2O_5 in TiO_2 . To si razlagamo z visoko tvorbeno toploto alkalijskih silikatov, zaradi katere manj disociirajo kot drugi silikati in zato ne povzročajo korozije.

Korozija bazične
CaO - žlindre



Korozija bazične
Fe - oksidne žlindre

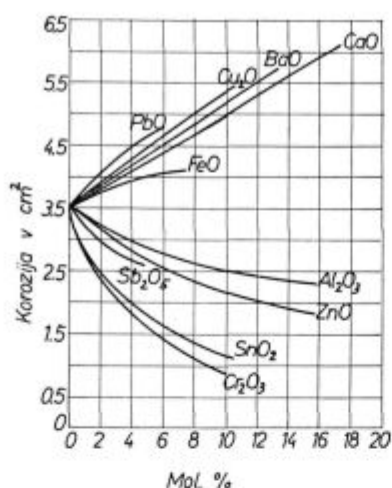


Diagram št. 6

Tvorbene toplote nekaterih silikatov so sledeče:

| | |
|------------------------------------------|-----------|
| $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ | 97,85 kal |
| $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | 19,3 kal |
| $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ | 10,0 kal |
| $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ | 5,4 kal |
| $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ | 2,5 kal |

V primeru, da alkalije niso vezane na silikat, temveč so proste, pa povzročajo močno korozijo.

b) Vpliv kemične sestave in fizikalnih lastnosti šamota na kemično korozijo

Izreden pomen sestave šamota (% Al_2O_3) in njegove kompaktnosti (% poroznosti) kažeta sledeča diagrama: (glej diagram št. 7)

Visok procent Al_2O_3 in nizka poroznost je pri pripravi izdelkov na bazi šamota pogoj za dobro korozijsko obstojnost.

PRAKTICNA PRIPRAVA IN LASTNOSTI KOMPAKTNIH KOROZIJSKO ODPORNIH KORUNDNIH PROIZVODOV

SUROVINE, KI SMO JIH UPORABLJALI PRI PRIPRAVLJANJU KORUNDNIH PROIZVODOV (glej tabele št. 4, 5, 6 in 7)

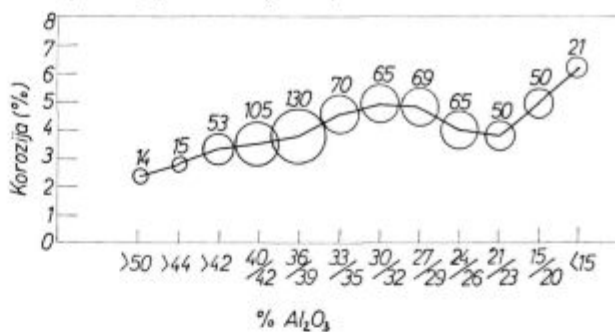
I. PRIPRAVA KORUNDNIH IZDELKOV

1. Izdelava probnih teles

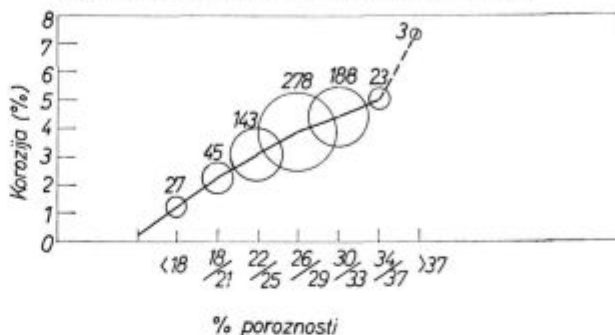
a) Priprava mase

Pri pripravi korundne mase je zelo pomemben vrstni red mehanskih operacij. Goste korozijske odporne izdelke pripravljamo z malo surove gline (ca. 10–15 ut %), zato je bistvenega pomena, da je čim enakomerneje porazdeljena med korundnimi zrnji. Tako enakomerno porazdelitev dosežemo najenostavneje tako, da najprej ovlažimo korundna zrna ter šele za tem pomešamo s fino zmleto sušeno surovo glino. Pri takem poteku dela se korundna zrna enakomerno obdajo s surovo glino.

Vpliv Al_2O_3 na korozijsko odpornost šamotov



Vpliv poroznosti na korozijsko odpornost šamotov

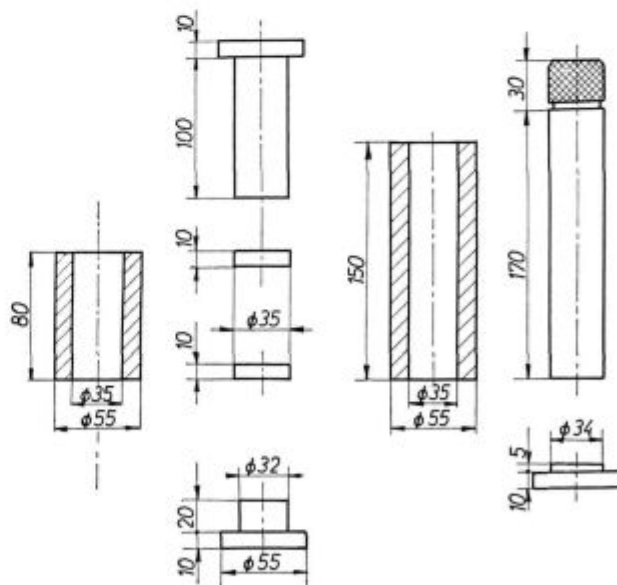


Velikost krogov je proporcionalna številu poskusov, ki predstavljajo določeno točko krivulje

Diagram št. 7

Model za stiskanje
probni teles

Model za ročno nabija-
nje probni teles



Vse mere so v mm

Skica št. 4

Tabela št. 4

Elektro taljeni korund iz tovarne dušika Ruše

| Kemična analiza: | Al ₂ O ₃ % | SiO ₂ % | Fe ₂ O ₃ % | TiO ₂ % | CaO % | MgO % | S % |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------|----------|--------|
| Korund 2—3 mm | 88,78 | 8,00 | 0,60 | 1,26 | 0,06 | 0,50 | 0,056 |
| Korund 0,25—0,5 mm | 91,97 | 4,80 | 0,66 | 1,29 | 0,05 | 0,43 | 0,043 |
| Korund ciklon | 90,30 | 3,70 | 1,64 | 2,80 | 0,10 | 0,86 | 0,072 |

Tabela št. 5

Recikel korund iz tovarne dušika Ruše

| Kemična analiza: | Al ₂ O ₃ % | SiO ₂ % | Fe ₂ O ₃ % | TiO ₂ % | CaO % | MgO % | S % |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------|----------|--------|
| Korund 2—3 mm | 89,45 | 3,10 | 2,08 | 2,43 | 1,12 | 0,16 | 0,049 |
| Korund 0,25—0,5 mm | 87,61 | 3,96 | 2,88 | 2,36 | 1,35 | 0,16 | 0,049 |
| Korund ciklon | 91,69 | 2,10 | 1,28 | 2,64 | 1,12 | 0,16 | 0,057 |

Tabela št. 6

Surove gline

| Kemična analiza: | SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | Fe ₂ O ₃ % | CaO % | MgO % | TiO ₂ % | žaro izg. % | SK |
|------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------|----------|-----------------------|----------------|-------|
| Brežice | 46,20 | 32,84 | 2,89 | 1,34 | 0,88 | 1,13 | 10,2 | 28/29 |
| Blatuša | 57,20 | 29,37 | 1,62 | 0,90 | 0,80 | 1,14 | 6,5 | 28 |
| Rudovci | 47,20 | 32,54 | 2,45 | 1,00 | 0,88 | 0,58 | 13,2 | 33 |
| Vrbica | 54,96 | 29,78 | 1,90 | 0,78 | 0,24 | 1,17 | 10,4 | 32/33 |
| Ceški Brod | 43,28 | 36,82 | 1,38 | 0,90 | 0,72 | 1,66 | 14,4 | 33/34 |

Tabela št. 7

Surovi fosfat iz kemične tovarne v Hrastniku

| Kemična analiza: | | CaO | P ₂ O ₅ | R ₂ O ₃ | SiO ₂ | MgO | F | vlaga | žaro izg. |
|------------------|--|-------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------|------|-------|-----------|
| | | % | % | % | % | % | % | % | % |
| | | 50,88 | 39,53 | 1,93 | 1,43 | 0,81 | 2,25 | 0,06 | 0,15 |

Enakomerno porazdelitev dodatkov za izboljšanje vezanja (talila, lepila) zagotovimo tako, da vodotopne dodatke raztopimo v vodi, ki jo uporabimo za navlaženje korundne mešanice, trdne dodatke pa sušene, fino zmlete temeljito pomešamo s sušeno, fino zmleto glino ter tako pripravljeno mešanico pomešamo z ovlaženimi korundnimi zrni.

b) Oblikovanje

Priprava valjčkov (dimenzije Ø 35 mm, h ca. 35 mm) (glej skico št. 4)

V dobro namazan model smo nasuli 100 g korundne mase in stiskali na stiskalnici za določanje pritiskne trdnosti v hladnem pod pritiskom 200 in 600 kp/cm².

Za oblikovanje probnih teles z ročnim nabijanem smo uporabljali nekoliko daljši model, zgornji del modela je služil kot vodilo batu pri nabijanju.

Korundne valjčke smo po ustrezni toplotni obdelavi uporabljali za določanje sledečih fizikalnih

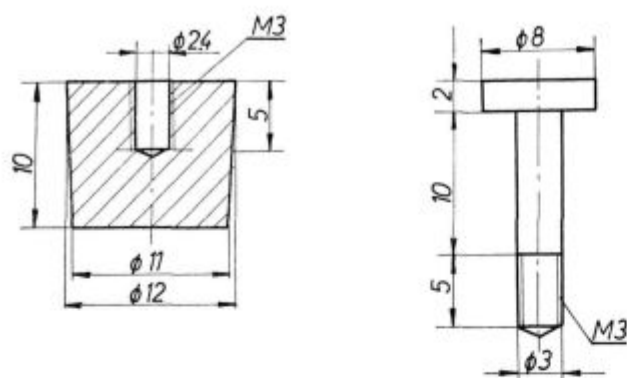
karakteristik: tl. trdnosti, spec. teže, vol. teže, vpj. vode, poroznosti, Ta-točke, temp. sprememb, kvalitete sintranja in korozijske obstojnosti (večkratno žilindranje).

Priprava valjčkov z utorom (dimenzije valjčka Ø 35 mm, h ca. 35 mm, dimenzije utora Ø 12 mm, h 10 mm)

Valjčke z utorom smo izdelovali v istih modelih kot navadne valjčke in na popolnoma enak način. Oblikovanje utora smo dosegli z utisnjenjem konusa v korundno maso. Iz oblikovanega probnega telesa smo vtisnjen konus odstranili s pomočjo klina z navojem (glej skico št. 5).

Ta probna telesa smo po ustrezni toplotni obdelavi uporabljali za določanje najedanja žindre.

Notranjo steno modela, obe ploščici in konus moramo pred nasipanjem korundne mase v model dobro namazati z oljem. Po oblikovanju (stiskanju ali nabijanju) tako znatno laže iztisnemo probno telo iz modela, odstranimo ploščici in konus.



Vse mere so v mm

Skica št. 5

2. Izbira veziva

a) Izbira gline

Povezava korundnih zrn je pri pripravi kompaktnih trdnih korundnih izdelkov bistvenega pomena. Pri enaki pripravi probnih teles in enaki sestavi korundne mešanice je povezava korundnih zrn odvisna le od uporabljene surove glin in dodatkov za izboljšanje vezanja. Kot merilo za primerjanje kvalitete povezave korundnih zrn lahko v tem primeru uporabimo rezultate tlačnih trdnosti.

Na osnovi tlačnih trdnosti probnih teles, ki so bila izdelana z uporabo petih vrst surovih glin, smo izbrali najprimernejšo surovo glino za pripravo kompaktnih trdnih korundnih proizvodov.

Probna telesa (valjčki \varnothing 35 mm, h ca. 35 mm) so bila izdelana iz korundne mase sledeče sestave:

| | | |
|----------------------------------|-------------|------|
| Korund | 2—3 mm | 50 % |
| Korund | 0,25—0,5 mm | 30 % |
| Sušena, fino zmleta surova glina | | 20 % |

Vlažnost mase je bila 7 %, za vezanje v surovem stanju pa je bilo dodano 0,5 % conc. melase.

Probna telesa smo oblikovali s stiskanjem na 600 kp/cm² ter jih po osušenju pri 105° C še 30 minut žgali na temp. 1400° C.

Tako pripravljena probna telesa so imela sledeče tlačne trdnosti: (glej tabelo št. 8)

Tabela št. 8

| Uporabljena surova glina | Tlačna trdnost kp/cm ² |
|--------------------------|-----------------------------------|
| Blatuša | 396 |
| Brežice | 212 |
| Rudovci | 115 |
| Vrbica | 212 |
| Češki Brod | 195 |

Iz rezultatov tlačnih trdnosti je razvidno, da je surova glina Blatuša najprimernejša za izdelavo kompaktnih trdnih korundnih izdelkov.

Pri uporabi malih količin surove glin korundna zrna še niso trdno zasintrana v korundni masi. Dobro povezavo korundnih zrn dobimo šele s pravilno izbiro vezivnih dodatkov.

b) Dodatki za izboljšanje vezanja (sintranje)

Enako kot v prejšnjem poizkusu smo tudi za ta poizkus izdelali probna telesa z uporabo surove glin Blatuša. Kot dodatek za izboljšanje sintranja smo dodali fosforno kislino.

Pripravili smo probna telesa s tremi različnimi dodatki fosforne kisline. V tabeli je podana tlačna trdnost in videz vzorcev, odvisnih od dodatka P₂O₅ (glej tabelo št. 9).

Tabela št. 9

| P ₂ O ₅ | Tlačna trdnost kp/cm ² | Opis prob. telesa | \varnothing mm |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------|
| ca. 0,8 | 573 | lep | 36 |
| ca. 1,6 | — | nabrekli | 42 |
| ca. 3,2 | — | zelo nabrekli | 50 |

Probni telesi s ca. 1,6 in 3,2 % P₂O₅ sta imeli zaradi nabrekanja deformirani osnovni ploskvi ter zato nismo mogli določiti zanju realnih tlačnih trdnosti.

Pri uporabi fosforne kisline (ca. 1 % P₂O₅) kot dodatka za izboljšanje sintranja so korundna zrna trdno zasintrana v korundni masi. Prevelik dodatek fosforne kisline škoduje, ker pri pečenju povzroči nabrekanje. Kot najprimernejši se je pokazal ca. 1 % dodatek P₂O₅, ker pri sintranju izdelkov, ki so pripravljene iz korundne mase z malimi količinami surove glin Blatuša (ca. 10—20 % ut.) še ne nastopi nabrekanje, tvori pa se že zadostna količina steklaste faze, ki poveže korundna zrna v trdno kompaktno celoto.

3. Izbira optimalnih pogojev za pripravo korundnih proizvodov iz elektro taljenega korunda z uporabo surove glin Blatuša in fosforne kisline kot veziva

a) Vpliv sestave na kvaliteto korundnih izdelkov (uporaba korundnega ciklonskega prahu na račun manjšega dodatka surove glin)

Probna telesa smo pripravili iz sledečih sestav: (glej tabelo št. 10)

Tabela št. 10

| | ut. % a. | ut. % b. |
|------------------------------------------|----------|----------|
| Korund 2—3 mm | 50 | 50 |
| Korund 0,25—0,5 mm | 30 | 30 |
| Korund ciklon | — | 10 |
| Sušena, fino zmleta surova glina Blatuša | 20 | 10 |

Vlažnost pripravljenih mas je bila 10 %, za vezanje v surovem stanju je bilo dodano 0,5 % conc. melanse, za izboljšanje sintranja pa 0,8 % P_2O_5 .

Probna telesa smo oblikovali s stiskanjem na 600 kp/cm² ter po osušenju pri 105° C še 30 minut žgali na temperaturi 1400° C.

Tlačne trdnosti izdelanih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 11)

Tabela št. 11

| | Tlačna trdnost kp/cm ² |
|----|--------------------------------------|
| a. | 573 |
| b. | 1045 |

Zelo visoka trdnost izdelkov, izdelanih iz korundne mase, sestave »b«, je posledica zelo kompaktne strukture izdelanega vzorca. Pri tej sestavi se z granulacijsko sestavo korundnih zrn zelo približamo teoretični granulaciji, ki po računih zapolnjenja prostorov pri idealnem pomešanju da najgostejše proizvode (glej tabelo št. 12).

V tem primeru dodana surova glina delno služi kot četrta frakcija za zapolnitev praznih prostorov med korundnimi zrni.

b) Vpliv vlage

Iz korundne mase, sestave »b« (z dodatkom korundnega ciklonskega prahu), ki smo jo navlažili enkrat s 5 % vode, drugič pa z 10 % vode (dodatki za vezanje so enaki kot v prejšnjem primeru — 0,5 % koncentrirane melase in 0,8 % P_2O_5), smo pripravili probna telesa popolnoma enako kot v prejšnjem primeru.

Tlačne trdnosti izdelanih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 13)

Tabela št. 13

| Vlaga % | Tlačna trdnost kp/cm ² |
|------------|--------------------------------------|
| 5 | 1185 |
| 10 | 1045 |

Manjši dodatek vlage ima za posledico trdnejšo in bolj kompaktno strukturo.

Voda, ki jo uporabljamo pri navlaženju korundne mešanice za dosego enakomerne porazde-

Tabela št. 12

| | Sestava kor. mase deli % | Izračunane sestave za dosego gost. izd. | | | |
|--------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|-----------------|----|----|
| | | teor. gr. % | prakt. gr. % | | |
| Korund 2—3 mm | groba frakcija | 50 | 56 | 55 | 50 |
| Korund 0,25—0,5 mm | srednja frakcija | 30 | 33 | 30 | 30 |
| Korund ciklon | fina frakcija | 10 | 11 | 15 | 20 |

litve surove glin v korundni masi ter za izboljšanje plastičnosti surove glin in s tem tudi za izboljšanje oblikovalnosti korundne mase, je v surovem izdelku zelo fino porazdeljena. Pri sušenju in žganju odpari ter zapusti prazna mesta, s tem se poveča poroznost izdelka ter zmanjša njegova trdnost.

c) Izbira potrebne temperature pečenja

Za ta poizkus smo pripravili več probnih teles, valjčkov, dimenzij \varnothing 35 mm, h 35 mm.

Probna telesa smo oblikovali pri pritisku 600 kp/cm² iz korundne mase, sestave »b«.

| | |
|----------------------|----------|
| Korund 2—3 mm | 50 ut. % |
| Korund 0,25—0,5 mm | 30 ut. % |
| Korund ciklon | 10 ut. % |
| Surova glina Blatuša | 10 ut. % |

Vlažnost mase je bila 5 %, za vezanje v surovem stanju in izboljšanje sintranja pa je bilo dodano 0,8 % P_2O_5 v obliki fosforne kisline.

Po oblikovanju probnih teles pri 600 kp/cm² in osušenju pri 105° C smo jih po 30 minut žgali pri različnih temperaturah.

Fizikalno kemijske lastnosti pripravljenih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 14)

Tabela št. 14

| Topl. obdelava | Tlačna trd. kp/cm ² | Spec. teža g/cm ³ | Porozn. % |
|----------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------|
| 105 | 185 | — | — |
| 500 | 341 | 3,72 | 15,5 |
| 800 | 487 | 3,71 | 15,5 |
| 1000 | 487 | 3,71 | 15,5 |
| 1200 | 695 | 3,73 | 17,5 |
| 1300 | 1080 | 3,70 | 16,8 |
| 1400 | 1220 | 3,60 | 14,5 |
| 1500 | 1120 | 3,64 | 15,5 |

Pri uporabi dodatka fosforne kisline (0,8 % P_2O_5) za izboljšanje sintranja je najprimernejša temperatura žganja korundnih izdelkov 1400° C. Pri tej temperaturi dobimo goste kompaktne proizvode s čvrsto povezanimi korundnimi zrni.

4. Izbira optimalnih pogojev za pripravo korundnih proizvodov iz elektro taljenega korunda z uporabo surove gline Blatuša in surovega fosfata [ca. 90 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] kot veziva.

a) Vzroki za nadomestitev fosforne kisline s surovim fosfatom

Pri navlaženju korundnih zrn s kislino raztopino fosforne kisline se razvijejo znatne količine žveplovodika (H_2S), ki je strupen in neprijetno dišeč plin.

Razvijanje H_2S pri učinkovanju kisline (fosforne kisline) na korundna zrna je posledica prisotnosti kovinskih sulfidov, ki reagirajo s H_3PO_4 .

Če se iz celotne količine S razvije H_2S , se bo razvilo ca. 340 ml H_2S /kg kor. mase.

Da se izognemo razvijanju H_2S , uporabljamo za dodajanje P_2O_5 namesto fosforne kisline surove fosfate, ki so razen tega tudi cenejši.

b) Vpliv dodatka surovega fosfata

Probna telesa smo pripravili iz korundnih mas, ki so se od korundne mase sestave »b« razlikovale le v vezivnih dodatkih.

Sestava pripravljene korundne mase je bila sledeča:

| | |
|----------------------|----------|
| Korund 2—3 mm | 50 ut. % |
| Korund 0,25—0,5 mm | 30 ut. % |
| Korund ciklon | 10 ut. % |
| Surova glina Blatuša | 10 ut. % |

Vlažnost mas je bila 5 %, za vezanje v surovem stanju smo dodali 0,5 % conc. melase, za izboljšanje sintranja pa za posamezne korundne mase sledeče količine surovega fosfata: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 %.

Probna telesa smo oblikovali pod pritiskom 600 kp/cm² ter jih po osušenju pri 105° C pol ure žgali pri temperaturi 1400° C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 15)

Tabela št. 15

| Dodatek sur. fosfata % | P_2O_5 % | Tlač. trd. kp/cm ² | Sp. teža g/cm ³ | Porozn. % |
|------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------|
| 2,5 | 1,0 | 910 | 3,44 | 12,0 |
| 2,0 | 0,8 | 1260 | 3,48 | 11,3 |
| 1,5 | 0,6 | 1640 | 3,55 | 10,5 |
| 1,0 | 0,4 | 1500 | 3,55 | 11,8 |
| 0,5 | 0,2 | 1290 | 3,64 | 13,5 |

Najbolj trdne in kompaktno korundne izdelke dobimo pri dodatku ca. 1,5 % surovega fosfata. Pri večjem dodatku se zaradi nabrekanja struktura zrahlja in dobimo poroznejše, manj trdne izdelke, pri manjšem dodatku pa se tvori manj steklaste faze ter so tako korundna zrna šibkeje zasintranjena.

Pri uporabi surovega fosfata [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] za izboljšanje sintranja dobimo trdnejše in bolj goste

korundne izdelke, kot če uporabimo kot dodatek za izboljšanje sintranja fosforne kisline, razen tega pa dobimo optimalne rezultate pri nekoliko nižjih dodatkih P_2O_5 . Vzrok za to je, da pri uporabi surovega fosfata dodamo istočasno s P_2O_5 tudi CaO, ki kot talilo tvori s P_2O_5 Ca fosfatna stekla.

c) Vpliv količine dodatka surove gline

Za ugotavljanje vpliva dodatka surove gline na kvaliteto korundnih proizvodov smo pripravili probna telesa iz sledečih sestav korundne mase:

| | |
|--------------------|---------------|
| Korund 2—3 mm | 50 ut. delov |
| Korund 0,25—0,5 mm | 20 ut. delov |
| Korund ciklon | 10 ut. delov |
| Surovi fosfat | 1 ut. delov |
| Melasa (conc.) | 0,5 ut. delov |

Korundne mase so se razlikovale le v dodatku surove gline Blatuša. Vsebovale so jo 0, 5, 10, 15 in 20 utežnih % in bile navlažene s 5 % vlage.

Probna telesa smo oblikovali pod pritiskom 600 kp/cm² in jih po osušenju pri 105° C pol ure žgali pri 1400° C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 16)

Tabela št. 16

| Dodatek osušene, fino zmlete surove gline Blatuša (ut. %) | Tlač. trd. kp/cm ² | Spec. teža g/cm ³ | Porozn. % |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------|
| 0 | — | — | — |
| 5 | 1470 | 3,66 | 10,0 |
| 10 | 1340 | 3,55 | 10,6 |
| 15 | 1210 | 3,47 | 14,5 |
| 20 | 860 | 3,36 | 14,0 |

Količina surove gline močno vpliva na oblikovalno sposobnost korundnih mas. Brez dodatka surove gline je praktično nemogoče oblikovati korundni izdelek. Za normalno delo je potreben vsaj 10 % dodatek surove gline.

10—15 ut. % surove gline Blatuša je glede na rezultate poizkusa optimalni dodatek, saj so tako pripravljene korundne mase sorazmerno dobro oblikovne, iz njih pripravljene korundni izdelki pa kompaktni in trdni.

d) Vpliv pritiska na kvaliteto kor. izdelkov (oblikovanje)

Probna telesa smo pripravili iz korundne mase sledeče sestave:

| | |
|----------------------|----------|
| Korund 2—3 mm | 50 ut. % |
| Korund 0,25—0,5 mm | 30 ut. % |
| Korund ciklon | 10 ut. % |
| Surova glina Blatuša | 10 ut. % |

Vlažnost mase je bila 5 %, za vezanje v surovem stanju je bilo dodano 0,5 % conc. melase, za izboljšanje sintranja pa 1 % surovega fosfata.

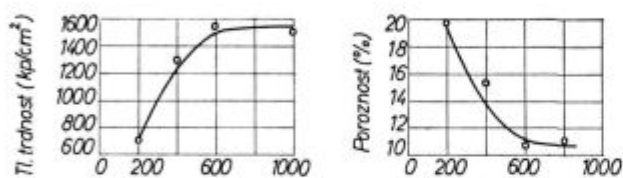
Probna telesa smo oblikovali pod pritiskom 200, 400, 600 in 1000 kp/cm² ter jih po osušenju pri 105° C pol ure žarili pri temperaturi 1400° C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih vzorcev so bile sledeče: (glej tabelo št. 17)

Tabela št. 17

| Oblikovanje | Tlačna trd. | Spec. teža | Poroznost |
|-------------------------|--------------------|-------------------|-----------|
| | kp/cm ² | g/cm ³ | % |
| 200 kp/cm ² | 690 | 3,54 | 19,8 |
| 400 kp/cm ² | 1290 | 3,57 | 15,2 |
| 600 kp/cm ² | 1520 | 3,51 | 10,9 |
| 1000 kp/cm ² | 1490 | 3,52 | 10,7 |

Vpliv oblikovalnih pritiskov na tlačno trdnost in poraznost korundnih izdelkov



Oblikovalni pritiski (kp/cm²)

Diagram št. 8

Pri visokih pritiskih smo dobili zelo goste korundne izdelke. Gostota izdelkov narašča z oblikovalnimi pritiski do 600 kp/cm², naprej pa praktično ni več bistvenih sprememb.

e) Vpliv temperature na sintranje korundnih izdelkov

Iz korundne mase, ki smo jo pripravili na popolnoma enak način kot pri prejšnjem poizkusu, smo pripravili probna telesa, ki smo jih oblikovali pod pritiskom 600 kp/cm². Po osušenju pri 105° C smo jih pri različnih temperaturah žgali po 30 minut.

Tlačne trdnosti pripravljenih probnih teles so bile sledeče: (glej tabelo št. 18)

Tabela št. 18

| Toplotna obdelava °C | Tlačna trdnost kp/cm ² |
|----------------------|-----------------------------------|
| 105 | 83 |
| 500 | 227 |
| 800 | 407 |
| 1000 | 450 |
| 1200 | 533 |
| 1300 | 1260 |
| 1400 | 1360 |
| 1500 | 1300 |

Ovisnost tl. trdnosti kor. izdelkov od toplotne obdelave
1-uporaba fosforne kisline kot vezivnega dodatka
2-uporaba surovega fosfata kot vezivnega dodatka

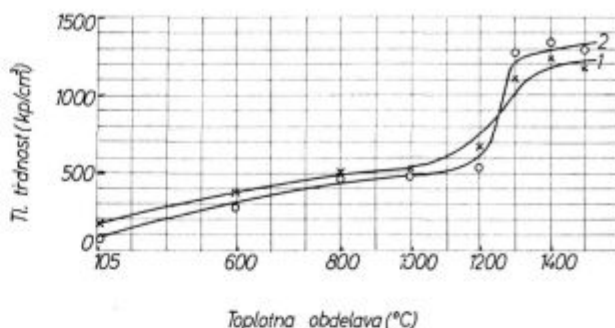


Diagram št. 9

Minimalna temperatura za doseg dobre povezave korundnih zrn je 1300° C.

Višje trdnosti izdelkov, pripravljenih z dodatkom fosforne kisline pri nižjih temperaturah, so posledica tvorbe soli, ki nastajajo pri učinkovanju fosforne kisline na korundno maso.

Zelo dobro sintranje izdelkov, pripravljenih z dodatkom surovega fosfata pri temperaturah okoli 1300° C, je posledica nastanka večje količine steklaste faze — nastajajo Ca — fosfatna stekla.

5. Izbira optimalnih pogojev za pripravo korundnih proizvodov iz recikel korunda z uporabo surove gline Blatuša in Al fosfata kot veziva

a) Priprava Al (H₂PO₄)₃ (Al-fosfat)

Gel — Al (H₂PO₄)₃, ki smo ga uporabili kot vezivni dodatek, je bil pripravljen z učinkovanjem 219 ml conc. H₃PO₄ na 100 g Al (OH)₃ pri segrevanju na temperaturi 80° C ob intenzivnem mešanju.

Prah — Al (H₂PO₄)₃ pripravljamo iz gela — Al (H₂PO₄)₃ s segrevanjem na 300° C.

b) Izbira granulacije

Oblikovnost korundne mase je odvisna predvsem od dodatka surove gline. Pri prejšnjih poizkusih smo ugotovili, da je 10 % dodatek surove gline v laboratorijskem merilu najprimernejši za izdelavo kompaktnih korundnih izdelkov. Pri 15 % dodatku pa smo dobili še vedno dobre rezultate, a oblikovnost se je znatno izboljšala. To pa je pri praktični pripravi korundnih izdelkov velikega pomena.

Na osnovi trofrakcijskih diagramov in po predpostavkah, da surova glina, ki obleče korundna zrna, ne zapolnjuje kot tretja frakcija praznih prostorov med večjimi zrni, temveč se njeni zelo fini delci (pod 20 μ) pri stiskanju vrinejo kot četrta faza v prazne prostore med korundna zrna, so izračunane sledeče korundne granulacijske sestave: (glej tabelo št. 19)

Probna telesa smo pripravili iz korundnih mas treh različnih granulacijskih sestav. Prvi dve granulacijski sestavi sta izbrani na osnovi prejšnjih

Tabela št. 19

| | | Granulacijska sestava 1 | | Granulacijska sestava 2 | |
|--------------------|------------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
| | | Teor. gr. % | ut. % | Prakt. gr. % | ut. % |
| Korund 2—3 mm | groba frakcija | 55 | 47 | 50 | 43 |
| Korund 0,25—0,5 mm | srednja frakcija | 30 | 25 | 30 | 25 |
| Korund ciklon | fina frakcija | 15 | 13 | 20 | 17 |
| Surova glina | | | 15 | | 15 |

teoretičnih izračunov, tretja pa na osnovi Litzowe in Fullerjeve krivulje.

Granulacijske sestave uporabljenih korundnih mas so sledeče: (glej tabelo št. 20)

Tabela št. 20

| | Granulacijska sestava | | |
|----------------------|-----------------------|------------|------------|
| | 1 ut. % | 2 ut. % | 3 ut. % |
| Korund 2—3 mm | 45 | 40 | 16 |
| Korund 1—2 mm | — | — | 23 |
| Korund 0,5—1,0 mm | — | — | 14 |
| Korund 0,25—0,5 mm | 25 | 25 | 12 |
| Korund ciklon | 15 | 20 | 20 |
| Surova glina Blatuša | 15 | 15 | 15 |

Korundna zrna so bila navlažena z raztopino 2 g gela Al (H_2PO_4)₃ v 3 ml 10 % H_3PO_4 (računano na 100 g korundne mase, ki ji je bilo dodano še 0,5 g surovega fosfata).

Vlažnost korundne mase je bila ca. 3 %. Dodatek P_2O_5 pa je bil ca. 1,4 %.

Probna telesa so bila oblikovana pri 600 kp/cm², osušena pri 105° C in pol ure žgana pri temperaturi 1400° C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih probnih teles so bile sledeče: (glej tabelo št. 21)

Tabela št. 21

| Granulacijska sestava | Tlačna trd. kp/cm ² | Spec. teža g/cm ³ | Poroznost % |
|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------|
| 1 | 820 | 3,49 | 16,4 |
| 2 | 860 | 3,44 | 16,9 |
| 3 | 485 | 3,51 | 19,6 |

Najkompaktnejše probno telo smo pripravili iz granulacijske sestave 1, to je iz računsko ugotovljene teoretično najprimernejše granulacije.

Pri uporabi recikel korunda, ki smo ga uporabili v tem poizkusu, ne dobimo tako trdnih in kompaktnih izdelkov kot pri uporabi elektro taljenega korunda. Nekoliko manjša gostota in trdnost teh izdelkov je posledica razlik v kvaliteti korundnih zrn — recikel korund je poroznejša plast fino kristaliziranega korunda okoli goste gmote elektro taljenega korunda. Ker razlike niso velike ter so trdnosti in gostote izdelkov iz recikel korunda še vedno zelo visoke, je tudi recikel korund zelo

dober material za izdelavo kompaktnih trdnih korundnih proizvodov. Ker je za abraziva neuporaben, je bistveno cenejši od elektro taljenega korunda.

c) Razlike v učinku vezivnega dodatka surovega fosfata in vezivnega dodatka Al-fosfata

Probna telesa smo pripravili iz korundnih mas, ki so se razlikovale le v vezivu.

Sestava korundnih mas je bila sledeča:

| | |
|----------------------|----------|
| Korund 2—3 mm | 40 ut. % |
| Korund 0,25—0,5 mm | 25 ut. % |
| Korund ciklon | 20 ut. % |
| Surova glina Blatuša | 15 ut. % |

Na 100 g korundne mase so bili dodani sledeči dodatki za vezanje v surovem in žganem stanju: (glej tabelo št. 22)

Tabela št. 22

| | Sestava vezivnih dodatkov | | |
|--------------------|---------------------------|-----------|------------|
| | 1. | 2. | 3. |
| Melasa | 1 g | — | — |
| Surovi fosfat | 1 g | — | 0,5 g |
| Al — fosfat (gel) | — | 2 g | 2 g |
| Al — fosfat (prah) | — | 1 g | — |
| H_3PO_4 | — | 3 ml (5%) | 3 ml (10%) |

Vlažnost korundnih mas je bila ca. 3 %.

S stiskanjem opisanih korundnih mas pod pritiskom 600 kp/cm² smo pripravili vzorce, osušene pri 105° C ter žarjene na 800° C in 1400° C.

Fizikalne lastnosti pripravljenih vzorcev so, odvisne od uporabljenih vezivnih dodatkov, prikazane v sledeči tabeli: (glej tabelo št. 23)

Tabela št. 23

| Sestava vez. dodatkov | Tlačne trdnosti v kp/cm ² Toplotna obdelava | | | Poroznost % (1400° C) |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------|--------|---------|-----------------------------|
| | 105° C | 800° C | 1400° C | |
| 1 | 90 | 340 | 1090 | 17,5 |
| 2 | 290 | 570 | 570 | 17,9 |
| 3 | 285 | 525 | 860 | 16,9 |

Iz tabele in diagrama je razviden zelo velik pomen izbire vezivnega dodatka, z ozirom na namen uporabe korundne mase.

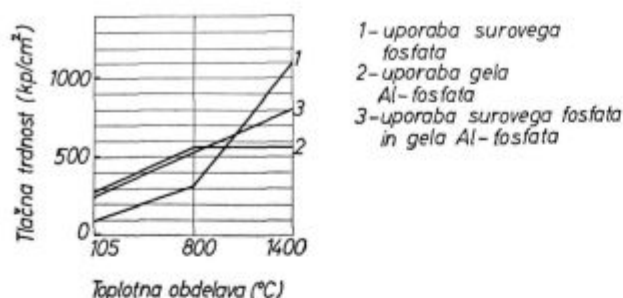


Diagram št. 10

Dodatek gela Al — fosfata (sestava vez. dodatkov 2) povzroči zelo visoke trdnosti izdelkov že v surovem stanju (sušeno pri 105° C) in žarjenem pri 800° C. Pri nadaljnjem povečanju temperature sintranja do 1400° C praktično ni nikakega izboljšanja pritiskne trdnosti, vezanje korundnih zrn (sintranje) se zaradi nastanka steklaste faze izboljša, toda nastale majhne količine steklaste faze, ki nastanejo zaradi alkalijskih in zemljoalkalijskih primesi v glini, so premajhne, da bi bistveno utrdile že pri 800° C zelo trde izdelke. Podobno kot Al-fosfat (gel) učinkuje pri višjih temperaturah tudi Al-fosfat (prah). Točka taljenja Al-fosfatov je namreč nad 1500° C.

Dodatek gela Al-fosfata (sestava vez. dodatkov 1) zaradi nastanka Ca-fosfatnih stekel povzroči pri žganju na višjih temperaturah (okoli

1400° C) zelo dobro zasintranje korundnih zrn in s tem visoke trdnosti izdelkov.

S kombinacijo gela Al-fosfata in surovega fosfata kot dodatkov za izboljšanje sintranja (sestava vez. dodatkov 3) dobimo izdelke, ki imajo visoke trdnosti v surovem stanju in pri pečenju na nižjih temperaturah (okoli 800° C), pri pečenju na visokih temperaturah (okoli 1400° C) pa so zelo trdni in dobro zasintrani. Taka kombinacija gela Al-fosfata in surovega fosfata je idealna za pripravo korundnih nabijalnih mas in za izdelavo korundnih izdelkov (opek), ki jih bodo vgradili v surovem stanju, ali pa pečenem pri nižjih temperaturah (okoli 800° C).

6. Primerjava korozijske obstojnosti šamotnih in korundnih proizvodov — večkratno žilindranje

Iz šamotne in korundne mase smo pripravili po 4 probna telesa — valjčke, dimenzij \varnothing 35 mm, h ca. 35 mm.

Korundna masa je imela sledečo sestavo:

| | |
|----------------------|----------|
| Korund 2—3 mm | 40 ut. % |
| Korund 0,25—0,5 mm | 25 ut. % |
| Korund ciklon | 20 ut. % |
| Surova glina Blatuša | 15 ut. % |

Vlažnost korundne mase je bila ca. 3 %, na 100 g mase je bilo dodano za vezanje 2 g gela Al-fosfata, 3 ml 10 % H_3PO_4 in 0,5 g surovega fosfata.

Tabela št. 24

| Velikost zrn (premer v mm) | Granulacijska sestava | | | | | | | |
|----------------------------|-----------------------|-----|-----|------|-----|-------|----------|----------|
| | nad 5 | 4—5 | 3—4 | 2—3 | 1—2 | 0,5—1 | 0,25—0,5 | pod 0,25 |
| % frakcij | 9,4 | 7,5 | 9,2 | 14,5 | 9,0 | 6,2 | 9,0 | 35,2 |

Sestava šamotne mase je bila sledeča: (glej tabelo št. 24)

Vlažnost šamotne mase je bila ca. 9 %.

Ta sestava šamotne mase se uporablja za izdelavo ponovčnih opek.

Fizikalno kemične lastnosti izdelkov, pripravljenih iz opisanih mas, so sledeče: (glej tabelo št. 25)

Tabela št. 25

| | Al ₂ O ₃ % | SK | Tlačna tr. kp/cm ² | Sp. teža g/cm ³ | Poroz. % | Temp. sp. | Najed. mm |
|-----------|----------------------------------|--------|-------------------------------|----------------------------|----------|-----------|-----------|
| Kor. izd. | 85 | nad 35 | 800 | 3,5 | 18 | nad 8 | 1 |
| Šam. izd. | 36 | 28 | 400 | 2,5 | 18 | nad 8 | 5 |

Korozijska obstojnost (najedanje) je razvidna iz slik najedanja (slika št. 1).

Probna telesa, pripravljena iz opisanih mas, smo oblikovali pod pritiskom 600 kp/cm², osušili pri 105° C in pol ure žgali na temperaturi 1400° C.

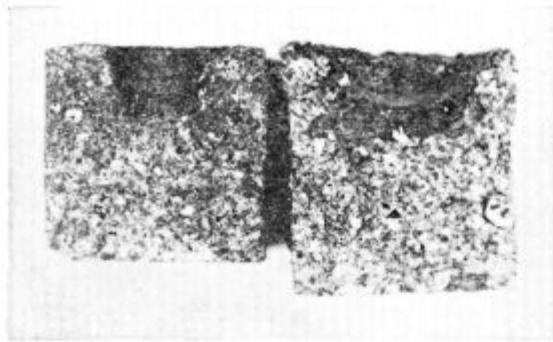
Tabela št. 26

| SiO ₂ % | Al ₂ O ₃ % | Fe ₂ O ₃ % | CaO % | MgO % | Fe % | FeO % | MnO % | P ₂ O ₅ % | CaF ₂ % |
|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|--------------------|
| 7,5 | 4,5 | 10,91 | 37,83 | 7,73 | 22,45 | 19,18 | 5,84 | 0,80 | 5,28 |

Izvedba večkratnega žilindranja

V kriptomni peči smo najprej žilindrili korundne izdelke na sledeč način:

Vse štiri korundne vzorce smo dali v kriptomno peč ter na vsakega položili 2 g briket žilindre (ploščati valj) sledeče sestave: (glej tabelo št. 26)



Korund — šamot
Slika št. 1

Tako opremljene korundne vzorce smo 15 minut segrevali na temperaturi 1550° C. Po ohladitvi na ca. 1000° C smo vzeli iz peči prvi vzorec, na ostale tri pa ponovno položili 2 g briket žindre in opisani način žilindranja ponovili. Pri izvedbi žilindranja je zelo pomemben enakomeren dvig temperature od ca. 1000° C na temperaturo žilindranja 1550° C. Porast temperature v našem primeru je bil ca. 100° C/10 min. Po končanem 15-minutnem žilindranju smo ohlajali vedno v zaprti peči. Tako smo

Tabela št. 27

| Žilindranje | Višina vzorcev »h« v mm | |
|-------------|-------------------------|-------|
| | korund | šamot |
| 0 | 33 | 37 |
| 1 × | 33 | 35 |
| 3 × | 32 | 30 |
| 5 × | 31 | 23 |
| 7 × | 28 | 15 |



1 × 3 × 5 × 7 ×
Večkratno žilindranje korundnih vzorcev
Slika št. 2



1 × 3 × 5 × 7 ×
Večkratno žilindranje šamotnih vzorcev
Slika št. 3

zagotovili pri vseh žilindranjih približno enake pogoje nagrizanja žindre.

Korundne vzorce smo jemali iz peči po enkratnem, trikratnem, petkratnem in sedemkratnem žilindranju.

Na popolnoma enak način smo žilindrali tudi vzorce, pripravljene iz šamotne mase.

Rezultat žilindranja je bil sledeč: (glej tabelo št. 27, sliki št. 2 in 3 in diagram št. 11)

Večkratno žilindranje šamotnih in korundnih izdelkov

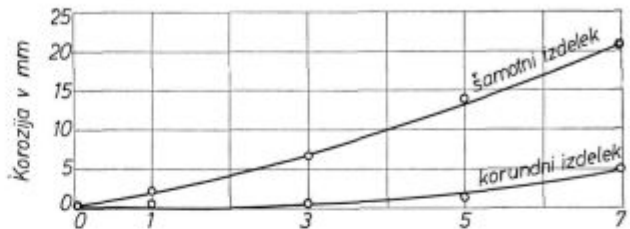


Diagram št. 11

Iz diagramov, slik večkratnega žilindranja in rezultatov merjenja višin probnih teles po žilindranju se jasno vidi, da je korozijska obstojnost korundnih izdelkov bistveno večja od korozijske obstojnosti šamotnih izdelkov (korundni izdelki sl. št. 2, šamotni izdelki sl. št. 3).

7. Vpliv oblikovanja in toplotne obdelave na korundne proizvode izbranih sestav

a) Sestava I. (ca. 1,4 % P_2O_5) — vezivni dodatek: gel Al-fosfat, surovi fosfat in 10 % H_3PO_4

Probna telesa smo pripravili iz korundne mase sledeče sestave:

| | |
|----------------------|----------|
| Korund 2—3 mm | 45 ut. % |
| Korund 0,25—0,5 mm | 25 ut. % |
| Korund ciklon | 15 ut. % |
| Surova glina Blatuša | 15 ut. % |

Vlažnost mase je bila ca. 3 %, na 100 g mase je bilo dodano za izboljšanje vezanja v surovem in žganem stanju 2 g gela Al-fosfata, 3 ml 10 % H_3PO_4 in 0,5 g surovega fosfata.

Probna telesa so bila oblikovana na 3 različne načine: ročno nabijanje, stiskanje pri 200 in 600 kp/cm².

Po sušenju so bila probna telesa toplotno obdelana tudi na tri različne načine: osušena pri 105° C ter žgana pri 800 in 1400° C.

Merjenja probnih teles in fizikalno kemične preiskave so dale sledeče rezultate: (glej tabeli št. 28 in 29)

Potrebno temperaturo sintranja izdelkov iz korundne mase, sestave I smo ugotavljali na probnih telesih, pripravljenih z ročnim nabijanjem, in ugotovili sledeče: (glej tabelo št. 30)

Tabela št. 28 — Kemična analiza:

| Al ₂ O ₃ % | SiO ₂ % | Fe ₂ O ₃ % | CaO % | MgO % | TiO ₂ % | P ₂ O ₅ % | žar. izg. % | alkal. % |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------|----------|-----------------------|------------------------------------|----------------|-------------|
| 82,92 | 7,00 | 4,00 | 0,78 | 0,72 | 2,71 | 1,23 | 0,40 | 0,20 |

Tabela št. 29 — Mere (Ø) in fizikalno kemične lastnosti:

| Oblikovanje | Topl. obd. °C | Ø mm | Tlač. trdn. kp/cm ² | Spec. teža g/cm ³ | Poroz. % | Ta — točka °C | Temp. sp. | Najed. žl. mm |
|------------------------|------------------|---------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------|---------------------|--------------|---------------------|
| 600 kp/cm ² | 105 | 35,9 | 245 | | | | | |
| 600 kp/cm ² | 800 | 35,9 | 520 | | 16,9 | nad 1700 | | 0,8 |
| 600 kp/cm ² | 1400 | 36,4 | 820 | 3,49 | 16,4 | 1640 | 23× | |
| 200 kp/cm ² | 105 | 35,9 | 130 | | | | | |
| 200 kp/cm ² | 800 | 35,9 | 280 | | 21,5 | nad 1700 (1305) | | 0,9 |
| 200 kp/cm ² | 1400 | 36,1 | 750 | 3,51 | 20,5 | | | 0,7 |
| ročno nab. | 105 | 36,0 | 80 | | | | | |
| ročno nab. | 800 | 36,0 | 240 | | 24,3 | 1335 | | 1,3 |
| ročno nab. | 1400 | 36,0 | 430 | 3,49 | 23,6 | 1665 | nad 30× | |

Tabela št. 30

| Temp. sintranja | Ocena kvalitete sintranja — vezave korundnih zrn |
|-----------------|-----------------------------------------------------|
| 1000° C | dobro |
| 1100° C | prav dobro |
| 1200° C | odlično |
| 1300° C | odlično |
| 1400° C | odlično |

Najprimernejši oblikovalni pritiski za izdelavo izdelkov iz korundne mase, sestave I, so med 200 kp/cm² in 600 kp/cm², primerno je tudi nabijanje s pnevmatičnimi kladivi.

Korundne mase te sestave so zelo primerne kot nabijalne mase in mase za izdelavo korundnih izdelkov, ki naj se vgradi v surovem stanju.

b) Sestava II. (ca. 0,9 % P₂O₅) — vezivni do-datek: 20 % H₃PO₄ in surovi fosfat

Probna telesa smo pripravili iz korundne mase sledeče sestave:

| | |
|----------------------|----------|
| Korund 2—3 mm | 45 ut. % |
| Korund 0,25—0,5 mm | 25 ut. % |
| Korund ciklon | 15 ut. % |
| Surova glina Blatuša | 15 ut. % |

Vlažnost mase je bila ca. 3 %, za izboljšanje vezanja v surovem in žganem stanju je bilo za 100 g mase dodano 3 ml 20 % H₃PO₄ in 1 g surovega fosfata.

Probna telesa so bila oblikovana in termično obdelana popolnoma enako kot v prejšnjem primeru pri sestavi I.

Merjenja probnih teles in fizikalno kemične preiskave so dale sledeče rezultate: (glej tabeli št. 31 in 32)

Potreb. temperaturo sintranja izdelkov iz korundne mase, sestave II, smo ugotavljali na probnih telesih, pripravljenih z ročnim nabijanjem, in ugotovili sledeče: (glej tabelo št. 33)

Tabela št. 33

| Temp. sintranja | Ocena kvalitete sintranja — vezave korundnih zrn |
|-----------------|-----------------------------------------------------|
| 1000° C | zadostno |
| 1100° C | prav dobro |
| 1200° C | odlično |
| 1300° C | odlično |
| 1400° C | odlično |

Korundne mase te sestave so na osnovi ugotovljenih rezultatov posebno primerne za izdelavo zelo kompaktnih in trdnih korundnih izdelkov (opek), žganih pri temperaturi 1400° C in oblikovanih pod visokimi pritiski (okoli 600 kp/cm²).

c) Sestava III. (ca. 1,5 % P₂O₅) — vezivni do-datek: 40 % H₃PO₄ in surovi fosfat

Probna telesa smo pripravili iz korundne mase sledeče sestave:

| | |
|----------------------|----------|
| Korund 2—3 mm | 45 ut. % |
| Korund 0,25—0,5 mm | 25 ut. % |
| Korund ciklon | 15 ut. % |
| Surova glina Blatuša | 15 ut. % |

Vlažnost mase je bila ca. 3 %, za izboljšanje vezanja v surovem in žganem stanju je bilo na 100 g mase dodano 3 ml 40 % H₃PO₄ in 1 g surovega fosfata.

Tabela št. 31 — Kemična analiza:

| Al ₂ O ₃ % | SiO ₂ % | Fe ₂ O ₃ % | CaO % | MgO % | TiO ₂ % | P ₂ O ₅ % | žar. izg. % | alkal. % |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------|----------|-----------------------|------------------------------------|----------------|-------------|
| 83,43 | 8,50 | 2,72 | 1,00 | 0,40 | 2,71 | 0,87 | 0,10 | 0,20 |

Tabela št. 32 — Mere (Ø) in fizikalno kemične lastnosti:

| Oblikovanje | Topl. obd. °C | Ø mm | Tlač. trdn. kp/cm ² | Spec. teža g/cm ³ | Poroz. % | Ta — točka °C | Temp. sp. | Najed. žl. mm |
|------------------------|------------------|---------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------|---------------------|--------------|---------------------|
| 600 kp/cm ² | 105 | 35,9 | 135 | | | | | |
| 600 kp/cm ² | 800 | 35,9 | 450 | | 16,8 | nad 1700 | | 0,7 |
| 600 kp/cm ² | 1400 | 36,1 | 965 | 3,40 | 15,4 | 1685 | nad 30× | |
| 200 kp/cm ² | 105 | 35,9 | 60 | | | | | |
| 200 kp/cm ² | 800 | 35,9 | 200 | | 22,6 | nad 1700 | | 0,9 |
| 200 kp/cm ² | 1400 | 36,0 | 835 | 3,51 | 20,2 | | | 0,7 |
| ročno nab. | 105 | 36,0 | 25 | | | | | |
| ročno nab. | 800 | 36,0 | 105 | | 28,8 | 1235 | | 1,3 |
| ročno nab. | 1400 | 36,0 | 410 | 3,42 | 27,6 | 1640 | 30× | |

Tabela št. 34 — Kemična analiza:

| Al ₂ O ₃ % | SiO ₂ % | Fe ₂ O ₃ % | CaO % | MgO % | TiO ₂ % | P ₂ O ₅ % | žar. izg. % | alkal. % |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|----------|----------|-----------------------|------------------------------------|----------------|-------------|
| 84,66 | 7,60 | 1,76 | 0,78 | 0,40 | 2,67 | 1,26 | 0,10 | 0,70 |

Tabela št. 35 — Mere (Ø) in fizikalno kemične lastnosti:

| Oblikovanje | Topl. obd. °C | Ø mm | Tlač. trdn. kp/cm ² | Spec. teža g/cm ³ | Poroz. % | Ta — točka °C | Temp. sp. | Najed. žl. mm |
|------------------------|------------------|---------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------|---------------------|--------------|---------------------|
| 600 kp/cm ² | 105 | 35,9 | 175 | | | | | |
| 600 kp/cm ² | 800 | 35,9 | 470 | | 17,7 | 1660 | | 0,7 |
| 600 kp/cm ² | 1400 | 36,4 | 905 | 3,43 | 16,3 | 1640 | 21× | |
| 200 kp/cm ² | 105 | 35,9 | 85 | | | | | |
| 200 kp/cm ² | 800 | 35,9 | 250 | | 23,6 | nad 1700 (1315) | | 1,1 |
| 200 kp/cm ² | 1400 | 36,3 | 1005 | 3,53 | 20,4 | | | 0,7 |
| ročno nab. | 105 | 36,0 | 50 | | | | | |
| ročno nab. | 800 | 36,0 | 185 | | 27,0 | 1270 | | 1,3 |
| ročno nab. | 1400 | 36,2 | 675 | 3,46 | 28,4 | 1640 | 21× | |

Probna telesa so bila oblikovana in termično obdelana popolnoma enako kot v prejšnjih dveh primerih (pri sestavi I in sestavi II).

Merjenja probnih teles in fizikalno kemične preiskave so dale sledeče rezultate: (glej tabeli št. 34 in 35)

Potrebno temperaturo sintranja izdelkov iz korundne mase, sestave III, smo ugotavljali na probnih telesih, pripravljenih z ročnim nabijanjem, in ugotovili sledeče: glej tabelo št. 36)

Tabela št. 36

| Temp. sintranja | Ocena kvalitete sintranja — vezave korundnih zrn |
|-----------------|-----------------------------------------------------|
| 1000° C | prav dobro |
| 1100° C | odlično |
| 1200° C | odlično |
| 1300° C | odlično |
| 1400° C | odlično |

Korundna masa te sestave je primerna kot nabijalna masa in masa za izdelavo korundnih izdelkov, ki jih oblikujemo pri nižjih pritiskih (okoli 200 kp/cm² in manj) ter žgemo pri nižjih temperaturah (med 1100 in 1400° C). Tako pripravljene izdelke moramo žgati v temperaturnem območju od 800—1400° C neobremenjene.

d) *Primerjava obnašanja opisanih sestav pri pripravi korundnih izdelkov v odvisnosti od oblikovanja in toplotne obdelave*

Odvisnost nabrekanja od načina oblikovanja in toplotne obdelave za posamezne korundne sestave

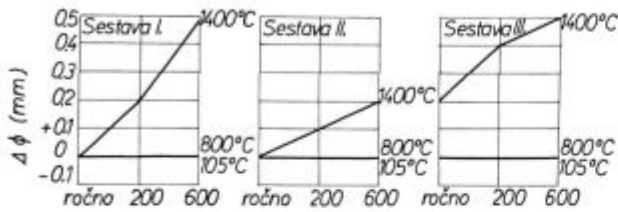


Diagram št. 12

Pri žganju do 800° C ni nabrekanja; to se pojavi šele v temperaturnem območju od 800—1400° C in je močno odvisno od sestave in oblikovalnih pritiskov.

Izdelki, oblikovani pri nižjih pritiskih, znatno manj nabrekajo. Ti izdelki niso tako gosti ter se širjenje, ki je odvisno od količine in vrste vezivnih dodatkov, delno prenese v prazne prostore med korundna zrna.

Najmočneje je nabrekanje izraženo pri sestavi III ter je zato tudi uporabna le za pripravo izdelkov, ki jih oblikujemo pod nižjimi pritiski.

Pri izdelkih, pripravljenih iz sestave II, je opaziti le minimalno nabrekanje, in to le pri izdelkih, oblikovanih pod pritiskom 600 kp/cm² ter je zato ta sestava uporabna za pripravo zelo kompaktnih trdnih korundnih proizvodov, ki jih oblikujemo pri visokih pritiskih (ca. 600 kp/cm²).

Korundni izdelki, oblikovani pri višjih pritiskih, so gostejši ter imajo zato tudi višje tlačne trdnosti.

Odvisnost tlačne trdnosti od toplotne obdelave in uporabljene sestave za različne načine oblikovanja

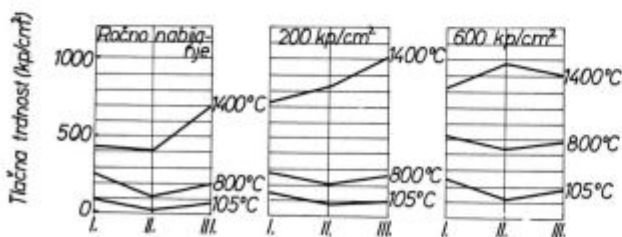


Diagram št. 13

sti. Samo pri sestavi III ima probno telo, oblikovano pri 200 kp/cm², višjo tlačno trdnost kot probno telo, oblikovano pri 600 kp/cm². Vzrok odstopanja je zrahljanje goste strukture zaradi nabrekanja, ki je pri tej sestavi najmočnejše.

Pri nizkih oblikovalnih pritiskih (ročno nabijanje — 200 kp/cm²) dobimo po žganju na 1400° C najvišje trdnosti, če uporabimo za izdelavo korundnih izdelkov sestavo III.

Pri visokih oblikovalnih pritiskih (600 kp/cm²) pa dobimo najvišje tlačne trdnosti po žganju pri 1400° C, če uporabimo za pripravo korundnih izdelkov sestavo II.

Visoke tlačne trdnosti, pri žganju na nižjih temperaturah (800° C) ali pa v osušenem stanju, pa dobimo, če uporabimo za pripravo korundnih proizvodov sestavo I., ki vsebuje gel Al — fosfat.

Za izdelavo žganih korundnih proizvodov sta torej primerni sestava II in sestava III, in to pri uporabi visokih oblikovalnih pritiskov sestava II, pri uporabi nizkih oblikovalnih pritiskov pa sestava III.

Za izdelavo surovih korundnih izdelkov in izdelkov, ki jih pečemo pri nižjih temperaturah (800° C), ter pripravo korundnih nabijalnih mas je najprimernejša sestava I.

Odvisnost poroznosti od načina oblikovanja in toplotne obdelave za posamezne korundne sestave

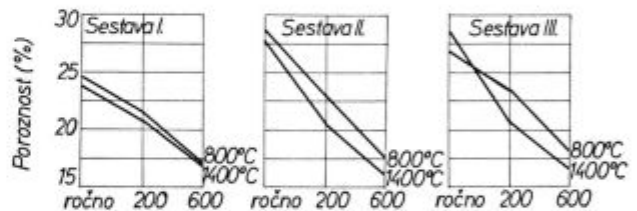


Diagram št. 14

Zelo goste korundne izdelke dobimo pri uporabi visokih oblikovalnih pritiskov.

Z uporabo sestave II dobimo najgostejše korundne proizvode, ki jih pripravimo tako, da korundno maso oblikujemo pod visokimi pritiski (okoli 600 kp/cm²) ter žgemo pri 1400° C.

Odvisnost Ta-točke od načina oblikovanja in toplotne obdelave za posamezne korundne sestave

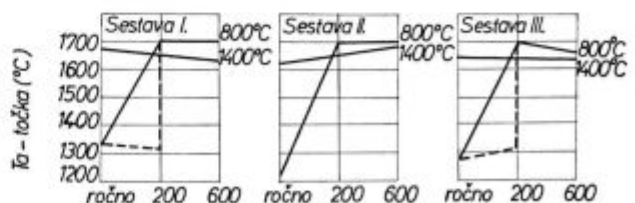


Diagram št. 15

Pri nižjih oblikovalnih pritiskih — (okoli 200 kp/cm²) in ročnem nabijanju dobimo najgostejše korundne izdelke, če uporabimo sestavo I.

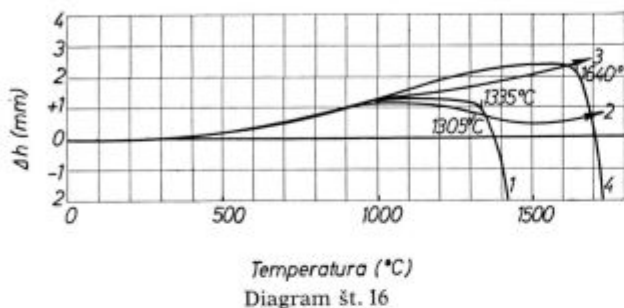
Odvisnost Ta-točke od oblikovalnih pritiskov in toplotne obdelave (glej diagram št. 15).

Temperaturni diagrami določanja Ta-točke za posamezne sestave so sledeči:

Temperaturni diagram določanja Ta-točke
Sestava I.

Velikost prob: $\phi 35$ mm, h 35 mm

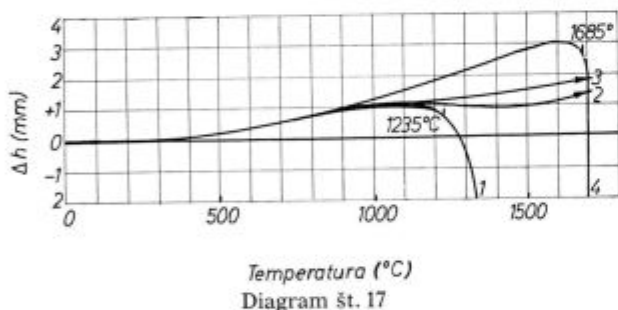
- 1 - 800 °C, ročno nab.
- 2 - 800 °C, 200 kp/cm²
- 3 - 800 °C, 600 kp/cm²
- 4 - 1400 °C, 600 " "



Temperaturni diagram določanja Ta-točke
Sestava II.

Velikost prob: $\phi 35$ mm, h 35 mm

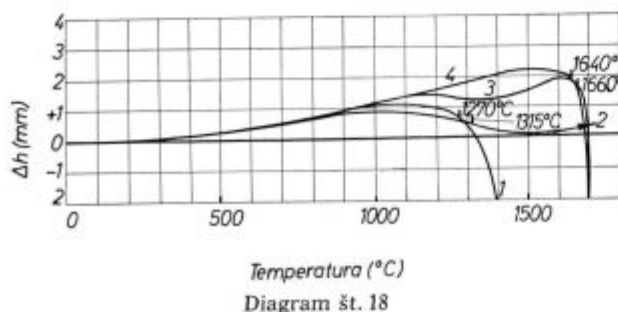
- 1 - 800 °C, ročno nab.
- 2 - 800 °C, 200 kp/cm²
- 3 - 800 °C, 600 " "
- 4 - 1400 °C, 600 " "



Temperaturni diagram določanja Ta-točke
Sestava III.

Velikost prob: $\phi 35$ mm, h 35 mm

- 1 - 800 °C, ročno nab.
- 2 - 800 °C, 200 kp/cm²
- 3 - 800 °C, 600 " "
- 4 - 1400 °C, 600 " "



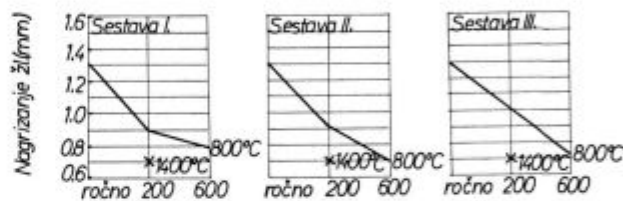
Iz prikazanih temperaturnih diagramov določanja Ta točke je razvidno, da ob nastajanju steklaste faze nastopi okoli temperature 1300° C zaradi obremenitve (2 kp/cm²) delen premik korundnih zrn pri izdelkih, žganih do temperature 800° C.

Velikost premika zrn je odvisna od načina oblikovanja ter pri ročno nabitih vzorcih privede do porušitve, pri vzorcih, oblikovanih pod pritiskom 200 kp/cm² do malega posedanja, pri vzorcih, oblikovanih pod pritiskom 600 kp/cm² pa do ponehanja raztezanja probnega telesa.

Iz poizkusov sledi, da surove izdelke, oblikovane pod nizkimi oblikovalnimi pritiski (pod 200 kp/cm²) ne smemo v temperaturnem območju med 1000 in 1400° C žgati obremenjene.

Ta-točke so pri vseh sestavah zelo podobne, najvišje so pri sestavi II, ker ima ta najmanj vezivnih dodatkov.

Odvisnost nagrizanja žlindre od načina oblikovanja za posamezne korundne sestave



Oblikovanje (kp/cm²)

Diagram št. 19

Med posameznimi sestavami ni bistvenih razlik v najedanju žlindre, zelo pomemben pa je način oblikovanja. Korozijsko najboljše izdelki morajo biti oblikovani pod visokimi oblikovalnimi pritiski (600 kp/cm²), da dobimo kompaktno izdelke s čim nižjo poroznostjo.

ZAKLJUČEK

1. Visoka ognjeodpornost, izredna trdnost ter predvsem dobra korozijska odpornost so lastnosti, ki usmerjajo uporabo kompaktnih, sintranih korundnih proizvodov z visokim % Al₂O₃ (ca. 85 %) v metalurgiji predvsem pa mesta, ki so podvržena kombinirani obremenitvi — istočasnim toplotnim, mehanskim in korozijskim vplivom.

2. Kompaktne, korozijsko odporne sintrane korundne proizvode pripravimo tako, da korundna zrna povežemo z malo količino vezivnih dodatkov.

Za doseg goste strukture ob malem dodatku glin je zelo pomembna izbira granulacijske sestave korundnih zrn, ki mora biti izbrana tako, da je količina manjših zrn ravno tolikšna, da zapolni prazne prostore med večjimi zrni. Pri uporabi 15 ut. % dodatka surove glin se je za pripravo kompaktnih sintranih korundnih proizvodov pokazala kot najprimernejša sledeča granulacijska sestava:

| | |
|----------------------|----------|
| Korund 2—3 mm | 45 ut. % |
| Korund 0,25—0,5 mm | 25 ut. % |
| Korund ciklon | 15 ut. % |
| Surova glina Blatuša | 15 ut. % |

Razlike v velikosti korundnih zrn izbranih frakcij morajo biti znatne, kajti to omogoči, da se manjša zrna pod vplivom zunanjih sil (mešanje, pritisk itd.) res vrinejo v prazne prostore med večja zrna.

Pri pripravi kompaktnih korozivno odpornih korundnih proizvodov dodamo le toliko surove gline, kolikor jo je nujno potrebno za doseg oblikovalne sposobnosti korundne mase — to je 10—15 ut. % surove gline Blatuša.

Ker dodana količina gline še ne omogoči dobrega sintranja pri temperaturi 1400° C, moramo dodati še dodatke za izboljšanje sintranja — za tvorbo steklaste faze.

3. Lastnosti korundnih mas in iz njih pripravljanih proizvodov so v veliki meri odvisne od uporabljenega vezivnega dodatka.

Za pripravo korundnih nabijalnih mas in za pripravo korundnih izdelkov, ki jih bomo vgradili v surovem stanju ali pečene pri nižjih temperaturah (ca. 800° C), moramo uporabljati kot vezivni dodatek gel Al-fosfat, ki utrdi korundni izdelek že v surovem stanju in pri pečenju na nižjih temperaturah ter dodatek surovega fosfata $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ki izboljša sintranje pri višjih temperaturah (ca. 1400° C). Najprimernejši oblikovalni pritiski za korundne mase »sestava I« s ca. 1,4 % P_2O_5 so okoli 200 kp/cm².

Za pripravo kompaktnih sintranih korundnih izdelkov (opek) je najprimernejša »sestava II«, s ca. 0,9 % P_2O_5 . Pri tej sestavi zaradi sorazmerno malih količin dodatkov za izboljšanje sintranja (tehnična H_3PO_4 in surovi fosfat) nastopi pri izdelkih, oblikovanih pod visokimi pritiski (ca. 600 kp/cm²) pri žarenju na 1400° C le mini-

malno nabrekanje, ki nima praktično nikakega škodljivega vpliva na kvaliteto izdelka. Najprimernejši oblikovalni pritiski za to korundno sestavo »sestava II« so okoli 600 kp/cm², najprimernejša temperatura žganja osušenih izdelkov pa 1400° C.

Za pripravo sintranih korundnih izdelkov (opek), ki jih izdelujemo pod nižjimi oblikovalnimi pritiski (ročno nabijanje in stiskanje do 200 kp/cm²), je zelo primerna »sestava III« s ca. 1,5 % P_2O_5 . Dodatek večje količine tehnične fosforne kisline in surovega fosfata omogoči dobro sintranje korundnih izdelkov že pri temperaturi ca. 1100° C.

Korundne izdelke, oblikovane pod nižjimi pritiski (pod 200 kp/cm²) ne smemo žgati v temperaturnem območju med 1000—1400° C obremenjene.

Vse korundne izdelke je priporočljivo takoj po oblikovanju površinsko premazati z vodno raztopino melase. S tem utrdimo izdelkom robove v surovem stanju.

Literatura

1. Harders — Kienow: Feuerfestkunde (1960)
2. H. Salmang: Die Keramik (1958)
3. Beljankin — Lapin — Iwanow: Technische Petrographie (1960)
4. J. Muster: Ugotovitev optimalne kvalitete ponovične opeke (1964)
5. J. Muster — A. Ručigaj: Uvajanje posebnih kvalitet ponovične opeke za jeklarne (1967)
6. J. Muster — A. Ručigaj: Razvoj korundne opeke za ponve
7. Ost — Rasov: Učbenik hemiske tehnologije I. (1952)
8. B. V. Njekrasov: Opšta hemija (1959)
9. Dr. M. Perpar — Dr. M. Tišler: Organska kemija I. (1956)
10. Eucken — Wicke: Grundriss der physikalischen Chemie (1959)
11. Spravočnik himika I. (1962)
12. Spravočnik himika II. (1963)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Entwicklung neuer Verfahren für die Ausmauerung und Reparatur der feuerfesten Bekleidungen an verschiedenen metallurgischen Anlagen so wie die Entwicklung immer neuer feuerfester Produkte ist zum Teil die Folge völlig neuer Verfahren bei der Erzeugung und Bearbeitung von Stahl und des Bestrebens nach dauernd steigender Leistung.

Für die Produktion kompakter korosions- und temperaturbeständiger feuerfester Steine ist im Elektroofen geschmolzener Korund ein sehr geeigneter Rohstoff. Er ist chemisch nicht reaktiv sehr hart und hoch feuerbeständig. Solche kompaktgesinterte Korundprodukte mit hohem Al_2O_3 gehalt (ca 85 %) sind für die Ausmauerung sehr beanspruchter Teile welche zugleich den mechanischen termischen und korrosiven Einflüssen ausgesetzt sind, geeignet.

Eine hohe Dichte der Korundprodukte haben wir durch die richtige Auswahl der Körnung erreicht, wobei die Menge der kleinen Körner so berechnet wurde, dass sie die leeren Räume zwischen den grösseren ausfüllt.

Die Fraktion wurden so gewählt, dass die Grössenunterschiede zwischen den Korundkörnern ziemlich gross waren. Dadurch wurde ermöglicht dass sich die kleinen Körner unter dem Einfluss der äusseren Kräfte (mischen) wirklich zwischen die leeren Räume der grösseren Körner eindringen. Für die Vorbereitung kompakter gesinteter Korundprodukte hat sich als amgeeignetsten die folgende Granulationszusammensetzung erwiesen.

| | | |
|--------------------------------------|-------------|-----------|
| Korund | 2—3 m | 45 gew. % |
| Korund | 0,25—0,5 mm | 25 gew. % |
| Korund cyklon | | 15 gew. % |
| Rohe Tonerde Blatuša (fein gemahlen) | | 15 gew. % |

Der Zusatz an Bindemitteln muss bei der Vorbereitung der Korundsteine so klein wie möglich sein, dass die hervorragenden Eigenschaften von Korund (hohe Härte), hohe Feuerbeständigkeit, ist chemisch schwer angreifbar) zum Ausdruck kommen.

Bei den Vorbereitungsversuchen kompakter korrosionsbeständiger Korundprodukte wurde festgestellt, dass es zur Erzielung genügender Plastizität der Korundmasse

ein Zusatz von 15 Gewichtsprozenten der Rohtonerde Blatuşa, und für ein gutes Sintern bei der Temperatur 1400° C noch 1 g des Rohphosphates (ca 90 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) und 3 ml technischer ca 20 % H_3PO_4 auf 100 g der gesammten Masse, nötig ist.

Zusatz der technischen H_3PO_4 verbessert den Korundprodukten auch die Festigkeit im rohen Zustand. Sehr hohe

Festigkeit im rohen Zustand werden auch mit dem Zusatz der $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ als Bindemittel erreicht. Ein gutes Sintern auch bei der Temperatur unter 1400° C (bei ca 1100° C ermöglicht ein Zusatz von Rohphosphat (1 g/100 g Masse) und grössere Menge technischer H_3PO_4 (3 ml technischer ca 40 % H_3PO_4 auf 100 g Masse).

SUMMARY

Development of new methods for manufacturing and repairing refractory linings in different metallurgical set-ups, and development of new refractory materials was partially caused by the development of new technologies of producing and manufacturing steels, and by the tendency to increase constantly the productivity.

Electrically melted corundum is a very suitable raw material for manufacture of compact refractory bricks, resistant against corrosion and temperature, because it is chemically nearly unreactive, very hard and a highly refractory material. Such compact sintered corundum products with a high alumina content (about 85 %) are suitable for lining of very loaded spots which are subject to combined loads — simultaneous thermal, mechanical, and corrosive influences.

High density of corundum products was obtained by such a grain composition that a theoretically evaluated amount of smaller grains was just sufficient to fill the empty spaces between the bigger grains. The fractions were chosen so that the corundum grain sizes of chosen fractions differ appreciably what enabled that smaller grains really crept into empty spaces between the bigger grains due to outer forces (mixing, pressure, etc.). The following grain composition proved to be the most suitable in manufacture of compact sintered corundum products:

| | | |
|-------------------------------|-----------------|----------|
| Corundum | 2 ... 3 mm | 45 wt. % |
| Corundum | 0.25 ... 0.5 mm | 25 wt. % |
| Corundum — cyclone | | 15 wt. % |
| Raw clay | | |
| Blatusha clay (finely ground) | | 15 wt. % |

Addition of binders must be as small as possible in manufacture of corundum bricks if favourable properties of corundum (high hardness, high refractoriness) are wanted to be stressed. Manufacture experiments showed that satisfactory plasticity of corundum mixture was obtained when 15 wt. % of Blatusha raw clay was added. For successful sintering at 1400° C still 1 gm of raw phosphate was added — about 90 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ per 100 gm of mixture, and 3 ml technical 20 % H_3PO_4 per 100 gm of mixture (addition of the techn. H_3PO_4 improves the strength of green corundum products). A very good strength of green products is obtained when $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ is used as a binder. Good sintering, also at the temperatures below 1400° C (at about 1100° C), is enabled by adding raw phosphate (1 gm per 100 gm mixture) and higher amounts of techn. H_3PO_4 (3 ml techn. 40 % H_3PO_4 per 100 gm mixture).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

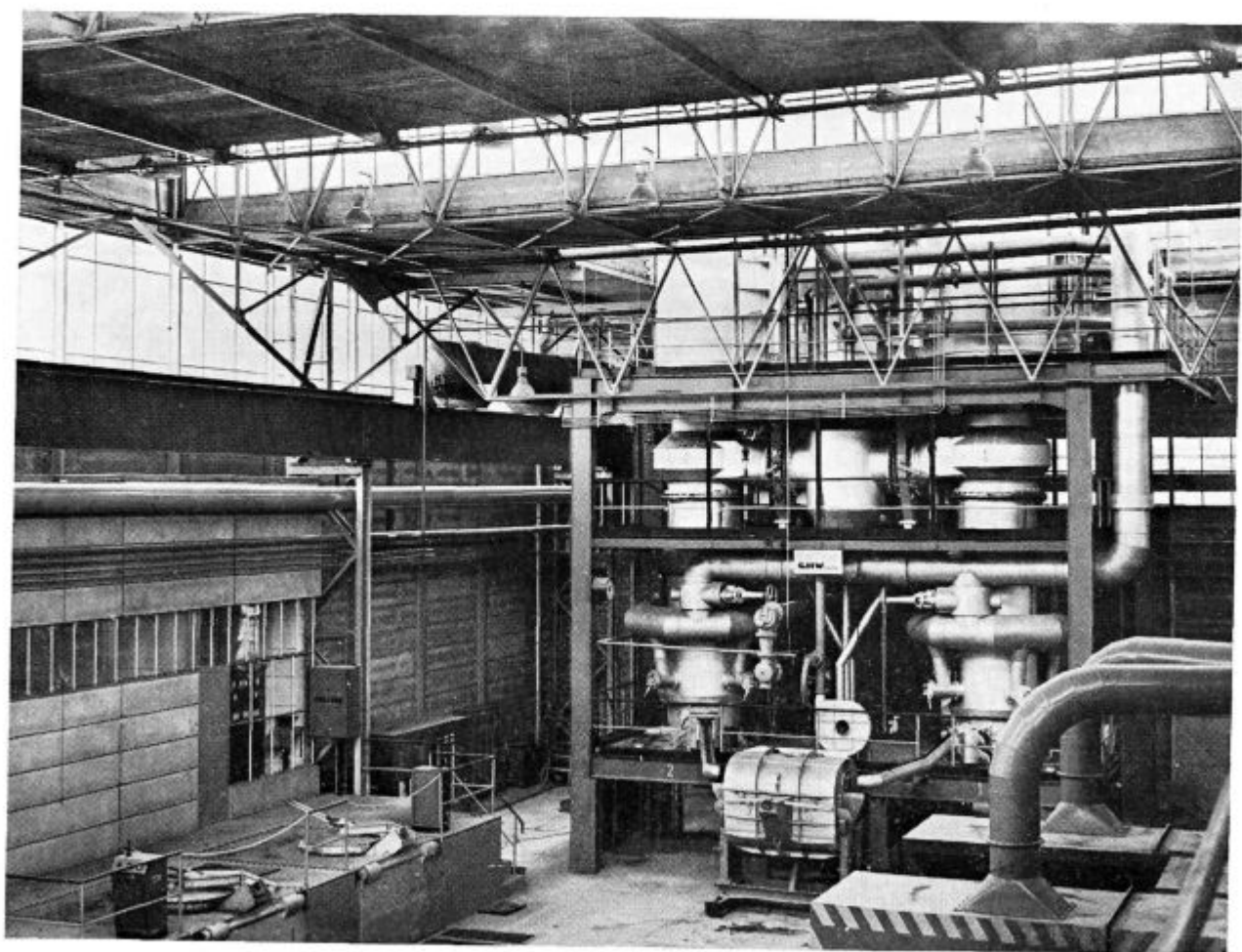
Развитие новых способов выделки и починки огнеупорной футеровки самых разнообразных металлургических сооружений а также развитие новых огнеупорных изделий частью результат развития новых технологических способов производства и обработки стали а также стремлении к постоянному повышению эффективности. Для производства компактных коррозионно-стойких и огнеупорных кирпичей электро-корунд весьма подходящее сырьё; он химически почти неактивный, очень твёрдый и высоко огнеупорный. Также компактные агломераты изделий корунда с высоким содержанием Al_2O_3 (прибл. 85 %) употребляют для футеровки весьма нагруженных мест где футеровка одновременно находится под действием термо-механической и коррозионной нагрузки. Высокая плотность изделий корунда получена выбором гранулометрического состава при чём теоритически вычислено количество мелких зёрен которые заполнили пустые пространства между крупными зёрнами. Отдельные фракции выбраны таким образом, что разница между величины зёрен именно такая которая дала возможность мелким зёрнам под влиянием внешних сил (давление, перемешивание итд.) проникнуть в пустые пространства между крупными зёрнами.

Для приготовления компактных спечённых изделий корунда оказался самый подходящий следующий гранулометрический состав:

| | | |
|-----------------------|--------------|------|
| Корунд | 2—3 мм | 45 % |
| Корунд | 0.25—0.50 мм | 25 % |
| Корунд-циклон | | 15 % |
| Сырая глина, Блатуша, | | |
| мелко измельченная | | 15 % |

Добавка вяжущих веществ должна быть чем меньше; только благодаря этому можно получить изделие высокой твёрдости, огнеупорно и химически стойко. При опытно приготовлении компактных коррозионно-стойких изделий корунда установлено, что, чтобы получить удовлетворяющую пластичность массы корунда, необходимо дать 15 % сырой глины из Блатуши, а для хорошего спекания при темп. 1400° Ц 1 гр. сырого фосфата- 90 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а также 3 мл. технической, прибл. 20 % H_3PO_4 на 100 гр. массы. Добавка технической H_3PO_4 повышает изделиям корунда прочность в сыром состоянии. Массу очень хорошей вязкости можно получить с добавлением $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ как вяжущее вещество.

Хорошее спекание также при темп. под 1400° Ц (прибл. при 1100° Ц) можно достигнуть добавлением 1 гр. сырого фосфата и 3 мл 40 % H_3PO_4 на 100 гр. массы.



Talilni agregati v novi livarni — Štore II.

Presoja kaljivosti jekel pri varjenju

V članku so uvodoma obravnavani preizkusi za določevanje metalurške varivosti jekel na osnovi njihove kaljivosti.

Opisujemo nov poenostavljen preizkus za ugotavljanje kaljivosti jekel pri varjenju, primeren za tekočo kontrolo talin. Podajamo rezultate preizkušanj serije eksperimentalnih talin jekel za nosilne konstrukcije, legiranih z manganom in silicijem, različne kaljivosti.

Preizkusi za določevanje metalurške varivosti jekel se opirajo na ugotavljanju vpliva toplotnega režima pri varjenju na strukturne spremembe materiala in s tem na spremembe njegovih lastnosti v zvarjeni konstrukciji, ki so neposredna posledica tega. Za kontrolne in prevzemne namene so zelo razširjena in uporabljana mehanska in tehnološka preizkušanja, s katerimi primerjamo karakteristike zvarjenih preizkušancev z lastnostmi osnovnega materiala brez vpliva varjenja: strogo vzeto so rezultati takšnih preizkusov veljavni le pod pogoji, pod kakršnimi je bil material varjen. Oceno metalurške varivosti kot specifične lastnosti materiala pa poskušamo dobiti iz preizkusov drugih vrst, katerih rezultati naj bi nam omogočali splošneje ocenjevati primernost tega ali onega materiala za varjenje^{1,2}.

Od strukturnih sprememb, ki jih lahko povzroči toplotni režim v jeklu, so najpomembnejše: staranje, izločevalni in rekristalizacijski efekti ter strukturne spremembe zaradi zakalitve. Pri varjenju se moramo izogibati trdih kalilnih strukturnih komponent v prehodnih conah, ker so krhke in se tam pogosto pojavljajo razpoke — čeprav povzročajo njih nastajanje istočasno sumiranje še drugih faktorjev. Krhke strukturne komponente in razpoke postanejo lahko nevarna žarišča za iniciranje kasnejšega loma konstrukcije.

V našem delu smo analizirali vpliv nekaterih faktorjev na zakalitev jekel pri varjenju. Skušali smo nato prirediti enostaven in zadosti selektiven kriterij za presojo kaljivosti jekel pri varjenju. Preizkus pa naj bi bilo mogoče izvršiti že pri tekoči kontroli izdelane taline. Tako bi se mogla talina klasificirati za najustreznejšo nadaljnjo predelavo že pred vročo predelavo, zlasti kar se tiče največje dopustne debeline izdelka.

NEKATERE METODE OCENJEVANJA METALURŠKE VARIVOSTI NA OSNOVI KALJIVOSTI JEKEL

Ocena varivosti jekel na osnovi kemične sestave

Kalilne karakteristike jekla so nedvomno odvisne od njegove kemične sestave. Poenostavljeno rečeno vpliva količina ogljika v jeklu na doseženo trdoto pri zakalitvi, legirni elementi pa na prekalilnost jekla. V kalilniški praksi delamo po nekih računskih metodah, po katerih iz kemične sestave jekla neposredno izračunamo njegovo prekalilnost. Z dodatnim faktorjem za velikost austenitnega zrna v teh enačbah upoštevamo do neke mere variabilnost pogojev austenitizacije, ki so bistvenega pomena tako za doseženo maksimalno trdoto pri kaljenju kot za prekalilnost jekla.

Pri ocenjevanju varivosti jekel po njihovi kaljivosti nas zanima maksimalna trdota nastale kalilne strukture v prehodni coni zvarov.

V jeklih, namenjenih za splošne varjene konstrukcije omejujemo zato vsebnost ogljika nekako z zgornjo mejo 0,22 %, da bi se pri varjenju zaradi hitrega ohlajanja v prehodni coni izognili kalilnim strukturam (martenzit, bainit). Pri debelih profilih, kjer so hitrosti ohlajanja v materialu po pravilu večje, znižamo to mejo celo na 0,20 % C.

Vendar lahko vplivajo na maksimalne trdote v prehodni coni varov tudi legirni elementi v jeklu. Kadar le-ti zmanjšujejo kritično ohlajevalno hitrost jekla dobimo kalilne strukture že pri manjših hitrostih ohlajanja. Zato je treba upoštevati ta posredni vpliv legirnih elementov na trdoto prehodne cone pri varjenju.

Najprimerneje je izraziti vpliv posameznega legirnega elementa na trdoto tako, da ga preračunamo na vpliv, kakršnega bi imela ekvivalentna količina ogljika. Skupna vsota vseh delnih vplivov, prišteta h količini ogljika v jeklu, nam da tako imenovani skupni »ogljikov ekvivalent«, ki ga označujemo v nadaljnjem z oznako C_{ekv} .

DEARDEN in O'NEILL navajata za izračunavo ogljikovega ekvivalenta tole enačbo:

$$C_{ekv} = C \% + \frac{Mn \%}{6} + \frac{Ni \%}{15} + \frac{Cr \%}{5} + \frac{Mo \%}{4} \quad (1)$$

TREMLET pa tudi IRVINE dodajata praktično isti enačbi še faktorje za vplive nekaterih drugih elementov (V, Co).

Po BWRA (British Welding Research Association) se ogljikov ekvivalent izračuna po enačbi:

$$C_{ekv} = C \% + \frac{Mn \%}{20} + \frac{Ni \%}{15} + \frac{Cr \% + Mo \% + V \%}{10} \quad (2)$$

YUKAVA upošteva v svoji enačbi tudi silicij:

$$C_{ekv} = C \% + \frac{Mn \%}{6} + \frac{Si \%}{24} + \frac{Ni \%}{40} + \frac{Cr \%}{5} + \frac{Mo \%}{4} + \frac{V \%}{14} \quad (3)$$

Najpogostnejši tip jekla za varjene konstrukcije s trdnostjo okrog 52 kp/mm² je nizkoogljikno jeklo, legirano z manganom do 1,5 %. Najpreprostejša oblika enačbe za izračun ogljikovega ekvivalenta upošteva zato le vpliv ogljika in mangana:

$$C_{ekv} = C \% + \frac{Mn \%}{6} \quad (4)$$

To enačbo najdemo po priporočilu IIS/IIW³ tudi v našem dosedanjem standardu za jekla za nosilne konstrukcije JUS C.B0.501.

V navedenih enačbah za izračunavo ogljikovega ekvivalenta se faktorji vplivnosti nekaterih legiranih elementov sicer razlikujejo po raznih avtorjih, vendar dajejo enačbe po Deardenu, Irvinu in Yukavi, kakor tudi poenostavljena enačba, ki upošteva samo vplivnost mangana, za navadna konstrukcijska jekla precej podobne vrednosti ogljikovega ekvivalenta.

Če poznamo vrednost ogljikovega ekvivalenta jekla, izračunamo maksimalne trdote, ki lahko nastanejo v prehodni coni zvarov, po enačbi:

$$HV_{max} = 1200 \cdot C_{ekv} - 200 \quad (5)$$

Po statističnih ugotovitvah so trdote v prehodnih conah nad HV 350 kp/mm² že nevarne in bi se jim bilo treba izogibati. Zato naj bi v jeklih, ki bi jih lahko varili še brez posebnih ukrepov, ogljikov ekvivalent ne presegal 0,46. Pri tej vrednosti ogljikovega ekvivalenta dobimo namreč po gornji enačbi zgornjo dopustno mejo trdote po priporočilu IIS/IIW.

Pri izračunavanju maksimalne trdote pri varjenju na osnovi kemične analize jekla ni nikjer upoštevan vpliv različnih pogojev avstenitizacije in hitrosti ohlajevanja. Zato sta že VOLDRICH in HARDER predlagala, da bi morali pri določevanju mejne vrednosti ogljikovega ekvivalenta v jeklih za varjene konstrukcije upoštevati še hitrosti ohlajevanja, in sicer tako, da bi se pri večanju debeline jekla zmanjševala dopustna vrednost za ogljikov ekvivalent.

Po metodi BWRA, ki je obširneje opisana v Séférianovi knjigi⁴, služi poznavanje ogljikovega ekvivalenta, izračunanega po enačbi 2, za določevanje potrebne temperature predgretja jekla pri varjenju. Če upoštevamo še obliko zvara in debelino materiala, ki nam da tako imenovani TSN (Thermal Severity Number), ter debelino in vrsto elektrod, dobimo v tabelah temperature potrebne predgretja jekla.

Ocena metalurške varivosti samo na osnovi kemične sestave jekla je le okvirna ocena. Iz rezultatov lahko sklepamo, ali se nam je bati nastajanja kalinskih struktur v prehodni coni, tako da se lažje odločimo za število potrebnih drugih preciznejših preizkusov.

Jominyjev preizkus

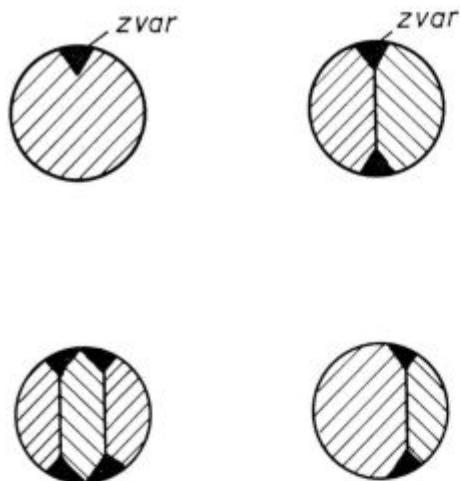
Ceprav je Jominyjev preizkus namenjen določevanju prekalilnosti jekel, ga vendar uporabljajo zlasti v ameriški varilski praksi tudi za ocenjevanje varivosti jekel. Iz rezultatov Jominyjevega preizkusa lahko namreč ugotovimo zvezo med hitrostjo ohlajanja in pri tem dobljeno trdoto oz. strukturo. Če poznamo ali predvidimo kakšne so ohlajevalne razmere pri varjenju, lahko sklepamo iz rezultatov preizkusa o trdoti oz. strukturi v prehodni coni varov.

Jominyjev preizkus služi predvsem za določevanje potrebne temperature predgretja jekla, da ne bi dobili v prehodni coni trdot nad predpisanimi dopustnimi vrednostmi. Pri tem upoštevamo, da vpliva na hitrost ohlajanja poleg debeline jekla tudi še množina toplote, ki jo dovedemo pri varjenju, kar je odvisno od uporabljene vrste in debeline elektrode. Obširne tabele za izračunavanje temperature predgretja dobimo v Norenovi knjigi.⁵

Preizkuse izvršimo v skladu s predpisi za izvedbo normalnega Jominyjevega preizkusa, lahko pa variramo temperaturo avstenitizacije. Kolikor imamo na voljo samo material tanjših profilov, lahko sestavimo normalne preizkušance Jominy z zvarjenjem delov, kakor kaže slika 1.

Pri kritični oceni uporabnosti Jominyjevega preizkusa za ugotavljanje varivosti jekel, kakršno sta napravila GRANJON in VLKOV⁶, se pokaže, da so stvarne maksimalne trdote v prehodnih conah varov vedno višje od tistih, ki jih dobimo pri enakih hitrostih ohlajevanja na preizkušancu Jominy. Vzrok temu je vsekakor, da so pogoji avstenitizacije pri varjenju bistveno drugačni, kot jih lahko ponazorimo pri izvedbi Jominyjevega preizkusa. Pri varjenju predvsem ni časa za homogenizacijo in difuzijo v avstenitizirani coni, ki ju zavira tudi hitra rast kristalnih avstenitnih zrn.

Variiranje oz. močno poviševanje temperature avstenitizacije (na 1100° C ali celo več) ne more odpraviti vseh pomanjkljivosti Jominyjevega preizkusa, pri katerem je res težko zanesljivo ponazarjati toplotni cikel, ki nastane pri varjenju.



Slika 1
Različne oblike Jominy preizkušancev (po preseku)

NOREN⁵, ki se je precej ukvarjal z uporabo Jominyjevega preizkusa za varilne namene, je že pred leti izdelal nekakšno modificirano metodo tega načina preizkuševanja. Palico preseka 5×5 mm, katere del je molen iz hladne vode, je na vrhu z induktorjem ogrel v ca. 5 sek. do temperature tališča in pustil ohlajati. Nato je meril trdote vzdolž preizkušanca in sicer na tistem delu, ki je molen iz vode. Z izpreminjanjem dolžine dela palice, ki je molen iz vode, je variiral hitrost ohlajevanja na posameznih mestih vzdolž palice. Preizkus, čeprav je po svoji zamisli dober, pa ni prodr.

Z Jominyjevim preizkusom lahko le delno ocenjujemo metalurško varivost jekel na osnovi njihove kaljivosti, kajti pogoji avstenitizacije, ki pri varjenju bistveno vplivajo na trdote, se pri izvedbi Jominyjevega preizkusa ne dajo prav ponazoriti.

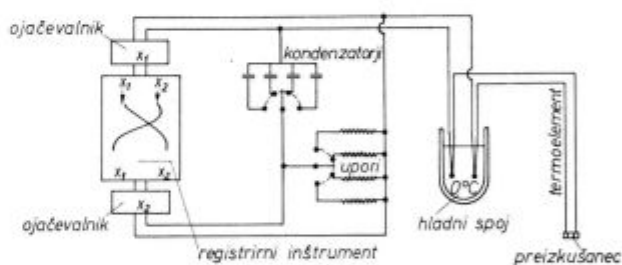
Presojanje varivosti na osnovi premen pri hitrem ohlajanju

Za presojo varivosti jekel se poslužujemo tudi diagramov TTT za kontinuirno ohlajanje. Če namreč poznamo hitrosti ohlajevanja materiala v prehodni coni, lahko določimo iz diagramov TTT tako maksimalno trdoto v prehodni coni, kot tudi množino nastalega martenzita. V nemškem »Atlasu za toplotno obdelavo« so objavljeni diagrami TTT za kontinuirno ohlajanje za vrsto malolegiranih jekel za varjene konstrukcije.

ROSE in sod.⁷ so ocenjevali varivost predvsem po nastajanju podvarkovnih razpok pri varjenju in ugotovili, da se nastajanju razpok ni mogoče izogniti, kadar nastane pri varjenju z elektrodami z nizkim vodikom v kritični coni nad 50 % martenzitne strukture. Pri uporabi slabših elektrod, ki

dajejo višji vodik v zvarih, pa je kritična dopustna količina nastalega martenzita samo še 30 %. Kot merilo hitrosti ohlajevanja uporablja precej avtorjev čas ohladitve v intervalu med 800 do 500° C, ali pa od temperaturne točke A_{c3} do 500° C.

Pri jeklih za varjene konstrukcije, ki naj bi bila dobro variva brez posebnih ukrepov pri varjenju, je omejena vsebnost ogljika, kot že omenjeno, z zgornjo mejo 0,22 %. Potrebne hitrosti ohlajevanja, s katerimi bi pri teh jeklih dobili martenzitno strukturo, so zato izredno velike; premene takšnih jekel so na diagramih TTT za kontinuirno ohlajanje pomaknjene precej v levo. Zelo hitrih ohlajanj pa ne moremo doseči in registrirati na navadnih dilatometrih, pač pa lahko posnamemo takšne krivulje ohlajevanja in določimo temperature transformacij z drugimi metodami. Uveljavili sta se termična in magnetna analiza, katerih prva je bolj razširjena in uporabljana. Po metodi termične analize registriramo pri ohlajevanju v odvisnosti od časa dve krivulji hkrati: potek temperature in istočasne spremembe hitrosti ohlajevanja. Slednjo krivuljo dobimo z enostavnim električnim odvodom temperaturne krivulje. Velike hitrosti ohlajevanja dosežemo predvsem zato, ker imajo preizkušanci za te preizkuse zelo majhne dimenzije. Preizkušance segrevamo v vakuumu, ohlajamo jih pa v pišu ekspandiranega argona, kar daje izreden ohlajevalni učinek. Shema naprave za termično analizo je prikazana na sliki 2, na sliki 3 pa imamo

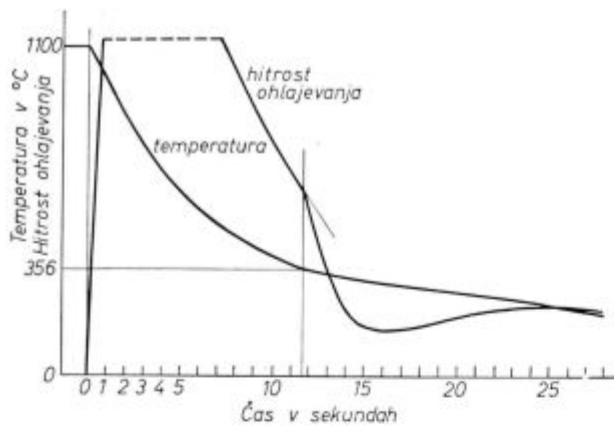


Slika 2
Shema registracije pri termični analizi

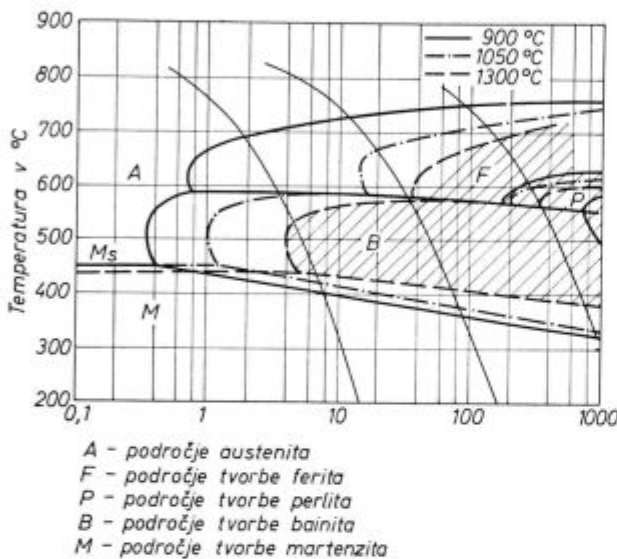
primer dobljenih krivulj. Oblika diagramov TTT za kontinuirno ohlajanje se spreminja pri variiranju pogojev avstenitizacije, ki vplivajo na velikost in rast avstenitnih kristalnih zrn.

ROSE je v svoji študiji⁸ obširno obdelal vpliv velikosti avstenitnih zrn na premenske pojave. Zelo izrazit vpliv temperature avstenitizacije na obliko diagramov TTT prikazuje slika 4.

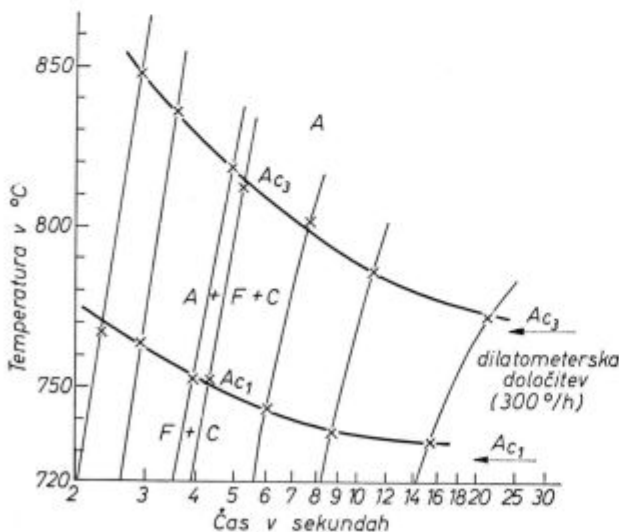
V številnih institucijah raziskujejo varivost na podlagi transformacij jekel pri hitrem ohlajanju. Skupna osnova teh preizkusov je, da se skušajo čim bolj približati s pogoji avstenitizacije resničnemu toplotnemu režimu, ki nastane pri varjenju, razlika je le v načinu ogrevanja in ohlajanja preiz-



Slika 3
Primer krivulj registriranih s termično analizo



Slika 4
Vpliv temperature avstenitizacije na spremene pri kontinuirnem ohlajanju



Slika 5
Vpliv hitrosti ogrevanja na temperaturo premenskih točk Ac_1 in Ac_3

kušancev ter v metodi registriranja transformacij. Se vedno pa približevanje resničnim pogojem avstenitizacije pri varjenju ni popolno. Specifični za avstenitizacijo prehodne cone so kratki časi, pri čemer je treba upoštevati še vpliv hitrosti ogrevanja na premenske točke, kot vidimo iz prispevka MURRYJA in CONSTANTA⁹ (slika 5). Poleg tega imamo v prehodni coni gradient temperatur avstenitizacije od temperature tališča navzdol, zato je težko zajeti tudi medsebojne vplive na izoblikovane strukture.

Navarilni preizkusi

Pri doslej omenjenih vrstah preizkusov: pri Jominyjevem preizkusu in določevanju premenskih točk in struktur pri hitrem ohlajanju, podvržemo preizkušance le podobnim termičnim režimom, kakršnim so izpostavljeni pri varjenju. Preizkušanje pa je popolnejše, če neposredno na materialu izvedemo varilno operacijo, pri tem pa hkrati registriramo tako parametre toplotnega režima kot tudi transformacije v preiskovanem jeklu.

Navadni navarilni preizkus je najpreprostejši preizkus, s katerim določujemo, kakšne maksimalne trdote lahko nastanejo pri varjenju v prehodnih conah zvarov. Preizkus izvedemo tako, da napravimo na materialu, ki ga bomo varili, primerno dolg navar z elektrodo najmanjšega premera, ki jo nameravamo uporabljati pri varjenju. Navarjeni material nato prerežemo prečno prek navara ter izmerimo trdoto v prehodni coni. Po švedskem predlogu izmerimo trdoto v razdaljah po 0,5 mm tangencialno na uvar, možni so pa tudi drugi načini merjenja maksimalnih trdot v prehodni coni. Po priporočilu IIS/IIW je dopustna maksimalna trdota HV 350 kp/mm², sicer je treba material pri varjenju predgrevati.

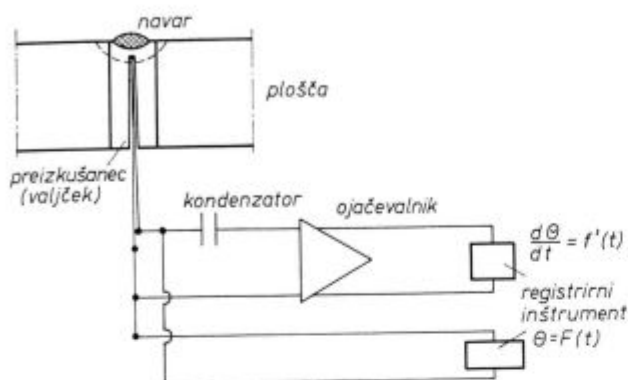
Preizkus v tej preprosti obliki nam da le omejene podatke o varivosti. Pove nam v bistvu le, ali se nam v prehodni coni ni treba bati previsokih in nezaželenih visokih trdot, oziroma, ali bi bilo za tovrstno varjenje potrebno kompliciranerše spoje variti s predgrevanjem.

Ruski navarilni preizkus se razlikuje od običajnega navarilnega preizkusa v tem, da napravimo na materialu navare z različnimi debelinami elektrod in primerjamo nato dobljene trdote.

Zaradi tega, ker moremo izvršiti preizkus šele na materialu, ki ga nameravamo uporabiti v varjeni konstrukciji, velja navarilni preizkus le kot sklepni kontrolni preizkus. Ta način preizkušanja predvideva tudi dosedanji JUS C.B0.501 »Jekla za nosilne konstrukcije«. Vrednost tega preizkusa je v tem, da dobimo v prehodni coni strukture in trdote, ki res nastanejo pri varjenju.

GRANJON in sod.^{10,11} so iz tega razloga izpopolnjevali navarilni preizkus in posrečilo se jim je registrirati pri navarjanju parametre toplotnega režima in strukturne spremembe. V plošče, na katerih so opravljali navarjanja, so z nasprotne

strani zavrtali luknje do globine, do koder so predvideli, da bo pri navarjanju segal uvar. V izvrtine na mestih znotraj materiala so namestili termoelemente, s katerimi so med navarjanjem registrirali toplotni režim v tej coni in z odvajanjem krivulje tudi istočasne strukturne spremene (slika 6).



Slika 6
Shema navarilnega preizkusa po Granjonu

Pri teh preizkusih so morali avtorji rešiti vrsto problemov; predvsem je bilo potrebno izločiti vse parazitne pojave, ki bi lahko popačili ali potvorili rezultate. Da bi se izognili motečim transformacijam materiala v raztaljeni coni, so izbrali za navarjanje avstenitno elektrodo, tako da so registrirali le transformacije v prehodni coni. Pri drugih načinih varjenja, pri katerih uporaba avstenitnega dodatnega materiala ni možna, je treba pri analizi dobljenih krivulj upoštevati superpozicijo učinkov transformacije v prehodni coni in v zvaru samem.

Avtorji so dalje ugotovili, da dobijo identične rezultate, kadar napravijo navar na celem materialu ali pa če so v material izvrtali luknje in vanje tesno vtisnili vložke v obliki valjčkov iz materiala, ki so ga hoteli preiskovati, navar pa je potekal na plošči prek vtisnjenih vložkov. Vložke so po navarjanju iztisnili spet iz materiala, jih metalografsko pregledali ter izvršili meritve trdote v prehodni coni (slika 7).

Prednosti takega dela so očitne. Poleg prihranka na delu in materialu je na ta način možno izvršiti varilne preizkuse tudi na materialu, ki nam je na voljo le v omejeni količini ali pa v obliki, ki sicer ni primerna za izvršitev navarilnega preizkusa. Namestitev termoelementov v vložkih je lažja in preciznejša, plošče pa so po odbrušenju navara s površine spet uporabne za nov preizkus.

S spreminjanjem množine dovedene energije na tekoči cm vara in debeline materiala je možno spreminjati hitrost ohlajevanja, kar je potrebno,

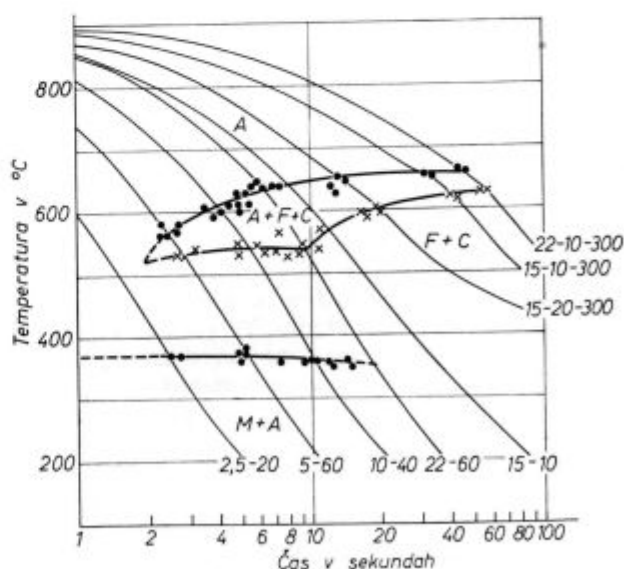


Slika 7
Navarjena plošča in preizkušaneč (vložek)

da se lahko izdelajo diagrami TTT za kontinuirno ohlajanje.

S termično analizo »in situ«, kot imenujejo avtorji svojo metodo, so izdelali že vrsto TTT diagramov za kontinuirno ohlajanje jekel za nosilne konstrukcije. Na teh diagramih (sl. 8) ločimo le predmartenzitne spremene od martenzitnih, ni pa mogoče določiti posameznih vrst premen v perlitni ali vmesni stopnji.

Zaradi specifičnih razmer pri avstenitizaciji se diagrami TTT, izdelani po metodi »in situ«, po videzu nekoliko razlikujejo od klasičnih diagramov TTT za kontinuirno ohlajanje.



Slika 8
Diagram TTT za kontinuirno ohlajanje po navarjanju

Za moderno raziskovanje kaljivosti jekel pri varjenju pa so podatki, ki jih dobimo po obeh poteh, koristni, ker se med seboj dopolnjujejo. Prvi nam kažejo namreč globalno oceno transformacij, ki lahko nastanejo v prehodni coni zvarov, pri klasičnem ugotavljanju premen pri kontinuirnem ohlajanju pa lahko kontrolirano spreminjamo nekatere parametre, kar nam je potrebno za razumevanje njihovega samostojnega vpliva na transformacije.

Po modernih preizkusnih metodah je mogoče dovolj precizno oceniti kaljivost jekel pri varjenju. Vprašanje so le kriteriji za oceno varivosti na osnovi kaljivosti jekel. Do sedaj najbolj uveljavljeni kriterij na osnovi trdote strukture v prehodni coni, da so namreč nevarne strukture s trdoto nad HV 350 kp/mm², je neprecizen in postaja neustrezen. Kihara in sod.⁸ so zato napravili nov predlog na osnovi mikrostrukture: jeklo naj bi bilo varivo, kolikor se pri varjenju poleg kalilnih struktur pojavlja tudi ferit, jeklo pa, v katerem dobimo le bainit in martenzit, bi morali variti že s predgrevanjem. V tem se razlikuje od predloga Roseja in sod., ki omejujejo varivost jekel pri nastajanju 50 % oz. 30 % martenzita v strukturi v prehodni coni pri varjenju. Vendar zaenkrat ostaja vprašanje kriterija za oceno varivosti na osnovi kaljivosti jekla še vedno odprto.

PREDLOG ZA KONTROLNI NAČIN UGOTAVLJANJA KALJIVOSTI JEKEL PRI VARJENJU

Za termično analizo te ali one vrste na Metalurškem inštitutu zaenkrat nismo imeli primerne aparature opreme. Pri študiju raznih metod ugotavljanja varivosti na osnovi kaljivosti jekel pa smo dobili nekaj idej, na podlagi katerih smo pripravili poenostavljen preizkus za ugotavljanje kaljivosti jekel pri varjenju, ki ga je mogoče izvršiti že pri tekoči kontroli taline.

Opis metode

Za preizkus pripravimo jeklene plošče določenih dimenzij. Iz jekla, ki mu hočemo ugotoviti kaljivost pri varjenju, izdelamo preizkušance v obliki valjčkov premera 10 mm. Te valjčke vtisnemo kot vložke tesno v prirejene izvrtine v pripravljenih jeklenih ploščah in izravnamo s površino. Na plošči napravimo primerno dolg navar, ki pa mora potekati prek površine vložkov. Na ta način dobimo navar na materialu, ki ga hočemo preiskovati. Navarjene vložke oz. valjčke iztisnemo iz izvrtin, jih prerežemo prečno na smer varka in obrusimo. Jedkanje nam odkrije uvar in prehodno cono. Kriterij za oceno kaljivosti jekla je maksimalna trdota v prehodni coni, možno pa je oceniti tudi mikrostrukturo.

Preizkus izvršimo v standardnih razmerah. Določene so: dolžina in širina plošče, v kateri vtisnemo valjčke, medsebojna razdalja med izvrtinami, dolžina varka in način varjenja. Spreminjamo pa lahko debelino plošč ter vrsto in premer elektrod za varjenje, s čimer vplivamo na hitrost ohlajanja prehodne cone po varjenju.

Predlagani preizkus je v svoji osnovi izpopolnjen navarilni preizkus, pri katerem pa s spreminjanjem nekaterih parametrov že lahko določujemo zvezo med hitrostjo ohlajevanja in strukturo oziroma njeno trdoto.

Z navarjenjem ponazorimo na materialu resnični toplotni režim, ki mu je material pri varjenju podvržen, medtem ko se pri drugih metodah temu resničnemu toplotnemu režimu le bolj ali manj uspešno približamo. Varjenje izvršimo na avtomatski način, tako da so pogoji dela vedno ponovljivi. Lahko pa variramo nekatere parametre, ki vplivajo na hitrost ohlajanja prehodne cone. V našem primeru v zadostni meri spreminjamo ohlajevalne pogoje tako, da variramo debelino in vrsto elektrode in s tem množino dovedene energije na cm vara ter debelino pločevine, v katera vtisnemo vložke.

Ker pa naj bi bil preizkus le kontrolni, zato ni potrebno, kot pri izdelavi diagramov TTT po metodi in »situ«, da se dajo varirati parametri kontinuirno, temveč se lahko zadovoljimo z izbiro dveh ali treh različnih preizkuševalnih razmer, v katerih izvršimo preizkus.

Od običajnega navarilnega preizkusa se razlikuje tudi v tem, da ga lahko napravimo že ob izdelavi taline, če primerno predelamo preizkusni ingot. Tako vključimo navarilni preizkus med druge preizkuse že pri tekoči kontroli taline, ne pa šele pri kontroli izgotovljenega materiala. Poraba materiala za preizkušanje je minimalna. Vložke izdelamo tudi iz profilov in oblik, ki niso primerni za navadni navarilni preizkus.

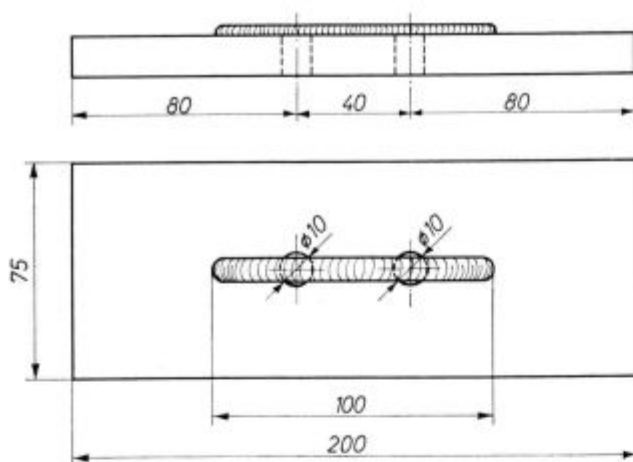
Pri eksperimentalnem delu smo ugotavljali vpliv posameznih faktorjev, ki jih lahko pri preizkusu spreminjamo, in sicer: množine dovedene energije in debeline plošč, na potek trdote pri navarilnem preizkusu. Po teh rezultatih smo potem poskušali določiti razmere, v katerih naj bi izvrševali standardni preizkus, da bi dobili kar najbolj selektivne pogoje za presojo kaljivosti jekel pri varjenju.

Priprave in izvedba preizkusa

Izdelava plošč in preizkušancev

Za naše preizkuse smo uporabili plošče dimenzije 200 × 75 mm treh debelin in sicer: 12,5; 25 in 50 mm. Razmerje debelin je bilo pri tem 1 : 2 : 4.

V vsaki plošči smo vzdolžno po simetrali napravili dve izvrtini premera 10 mm v medsebojni oddaljenosti 40 mm. Položaj izvrtin je prikazan na sliki 9.



Slika 9

Dimenzije plošče za navarilni preizkus z vložki

Iz materiala, ki smo ga preizkušali, smo izdelali valjčke premera 10 mm, dolžina pa je bila prirejena na vsakokratni debelini plošče, v katero smo jih vtisnili. Izvrtine in valjčki so imeli sozložje H 7/ i 6. Valjčke smo vtisnili v plošče pod stiskalnico.

Material za preizkuse

Preizkuse smo izvršili z eksperimentalnimi talinami jekel, s količino ogljika med 0,18 in 0,20 %, količine silicija in mangana pa so variirale, in sicer: 0,3, 0,9 in 1,5 %. Skupno smo imeli tako 9 kombinacij talin z različno količino silicija in mangana.

Eksperimentalne taline so bile izdelane v 25 kg visokofrekvenčni peči na zraku za nalogo MI:

»Vpliv silicija in mangana na nekatere lastnosti nizkoogljčnega konstrukcijskega jekla«¹². Kemične sestave talin z zaporednimi oznakami od 1 do 9 so prikazane na tabeli III.

Tabela I. — Kemične sestave talin

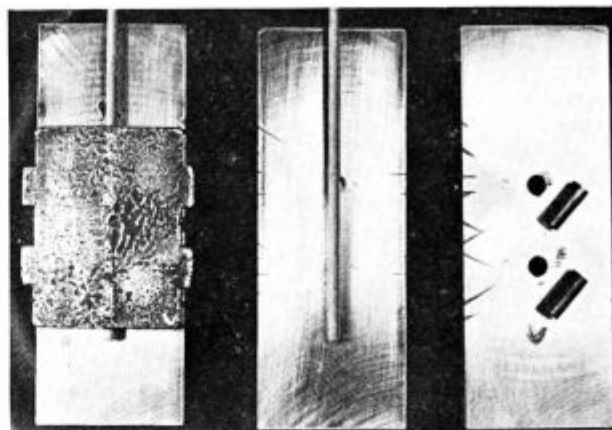
| Oznaka | Vrsta jekla | Kemična sestava v % | | | | |
|--------|---------------|---------------------|------|------|-----------------|-----------------|
| | | C | Si | Mn | Al ₁ | Al ₂ |
| 1 | 0,3 Si—0,3 Mn | 0,20 | 0,22 | 0,23 | 0,002 | 0,005 |
| 2 | 0,9 Si—0,3 Mn | 0,19 | 0,78 | 0,30 | 0,0 | 0,008 |
| 3 | 1,5 Si—0,3 Mn | 0,22 | 1,32 | 0,31 | 0,007 | 0,007 |
| 4 | 0,3 Si—0,9 Mn | 0,18 | 0,31 | 0,72 | 0,005 | 0,001 |
| 5 | 0,9 Si—0,9 Mn | 0,18 | 0,92 | 0,76 | 0,006 | 0,006 |
| 6 | 1,5 Si—0,9 Mn | 0,19 | 1,48 | 0,81 | 0,003 | 0,008 |
| 7 | 0,3 Si—1,5 Mn | 0,18 | 0,32 | 1,48 | 0,0 | 0,0 |
| 8 | 0,9 Si—1,5 Mn | 0,19 | 0,96 | 1,57 | 0,0 | 0,005 |
| 9 | 1,5 Si—1,5 Mn | 0,17 | 1,48 | 1,61 | 0,002 | 0,008 |

Varjenje

Varjenje navara smo izvršili avtomatsko, kakor pri navarjanju preizkušancev za Kinzelov preizkus.

Ta avtomatski način varjenja je znan pod imenom Elin-Hafergutov postopek.

Na ploščo z vtisnjenimi valjčki položimo v vzdolžni smeri po simetrični elektrodo, tako da leži tudi nad vložkoma, in jo prekrijemo z bakreno ploščo (slika 10). Bakrena plošča ima dimenzije



Slika 10

Nekatere pripravljalne faze dela pred navarjanjem

100 × 75 mm in debelino 10—12 mm, na spodnji strani pa ima žleb, s katerim fiksiramo elektrodo. Oblika žleba je polkrožna, mora pa biti prirejena posebej za vsako vrsto in debelino elektrode, ker je odvisna zunanja debelina elektrod od debeline jedra in oplaščenja. Bakrena plošča mora nalegati na spodnjo jekleno ploščo po vsej površini. Postavimo jo pa tako, da valjčka ležita simetrično na sredini 100 mm dolgega navara.

Na varilnem agregatu nastavimo jakost toka in z jekleno palico vžgemo elektrodo, ki avtomatsko odgoreva pod bakreno ploščo. Hitrosti varjenja med varjenjem ne moremo regulirati, odvisna je samo od vrste in debeline elektrode ter jakosti toka, ki jo predhodno nastavimo.

Pri naših preizkusih smo izvršili navarjenje plošč samo z bazično elektrodo EVB 50, proizvodnje Železarnice Jesenice. Uporabljali smo tri različne debeline elektrod in sicer 2, 3,25 in 4 mm premera. Pri varjenju nam je služil varilni generator. Najprej smo ugotovili optimalne pogoje jakosti toka pri varjenju z omenjenimi elektrodami različnih debelin in na tej podlagi fiksirali stalno jakost toka pri izvedbi preizkusov.

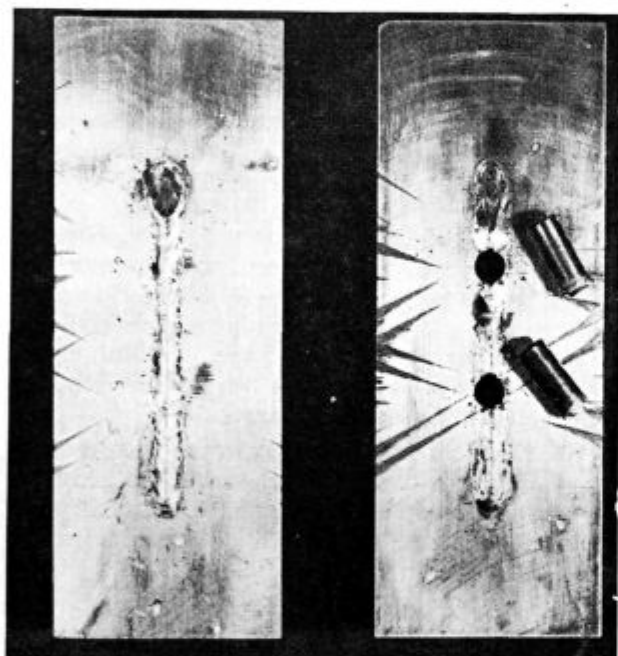
Hitrost varjenja, t. j. odgorevanje elektrode pod bakreno ploščo, smo merili v začetku pri vseh navarjanjih, kasneje pa smo le občasno kontrolirali hitrost. Ugotovili smo namreč, da je hitrost odvisna le od nastavljenosti jakosti toka. V tabeli II navedemo podatke o varjenju. V zadnjem stolpcu so navedene tudi izračunane vrednosti pri varjenju dovedene energije na cm vara. Razmerje med energijami pri varjenju z elektrodami 2, 3,25 in 4 mm je bilo približno 1 : 3 : 5.

Tabela II — Podatki o navarjanju

| Ø elektrode mm | Nastavitev na generatorju (stopnja) | Napetost V | Jakost A | Cas sek. | Energija Ws/cm |
|----------------|-------------------------------------|------------|----------|----------|----------------|
| 2 | 16 | 28 | 85 | 11 | 2600 |
| 3,25 | 24 | 28 | 140 | 21 | 8000 |
| 4 | 29 | 28 | 180 | 25,5 | 12600 |

Rezultati preizkusov

Po navaritvi plošče smo iztisnili valjčke iz izvrtin (slika 11). Pri tem je treba navar nekoliko zarezati ob robovih valjčkov, sicer bi bile za iztisnjenje valjčkov potrebne prevelike moči in bi se valjčki lahko deformirali zaradi tlačenja, kar bi vplivalo na rezultate trdote.

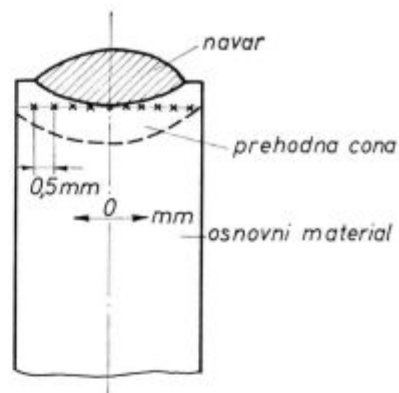


Slika 11
Navarjena plošča in plošča z iztisnjenimi valjčki

Valjčke smo prerezali prečno na smer navara in ta presek zbrusili za merjenje trdote in za metalografski pregled. Vzorce smo zaradi lažje manipulacije vložili v metalografsko maso, ki se strjuje pri navadni temperaturi.

Pri naših preizkusih smo se odločili, da bomo merili trdoto v prehodni coni tangencialno na uvar. Zato smo vse vzorce fino zbrusili in polirali ter nato jedkali.

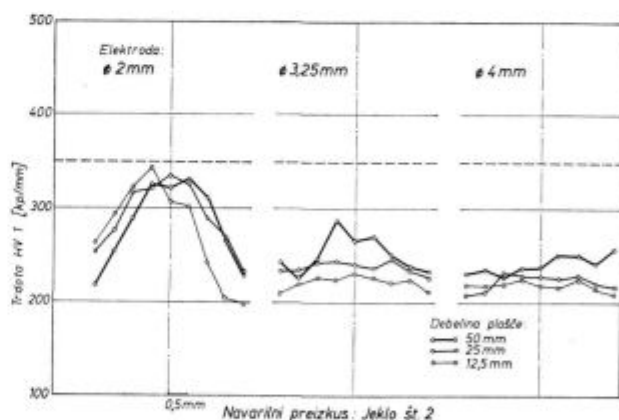
Trdoto smo merili po Vickersu na aparatu Leitz-Durimet z obtežbo 1 kp. Meritve trdote so bile izvršene v medsebojnih razdaljah po 0,5 mm in sicer do 2 mm na vsako stran od približne simetrične navara (slika 12).



Slika 12
Shema merjenja trdote na preseku vložkov

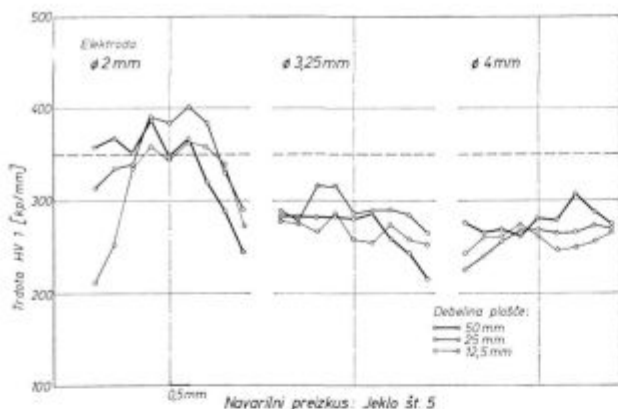
Pri vseh naših preizkusih smo pregledali tudi metalografske strukture v prehodni coni, vendar za tekočo kontrolo metalografski pregled struktur ni potreben.

Na slikah 13, 14, 15 prikazujemo potek trdote v prehodni coni valjčkov po navarjanju na ploščah različnih debelin in z različnimi debelinami elektrode za taline 2, 5 in 8. Te tri eksperimentalne taline, ki jih navajamo kot primer, imajo enako količino silicija (0,9 % Si), količina mangana pa variira v stopnjah 0,3—0,9—1,5 % Mn. Rezultati meritev so razporejeni po debelini elektrod, krivulje pa povezujejo zaporedne meritve trdote na posameznih valjčkih.



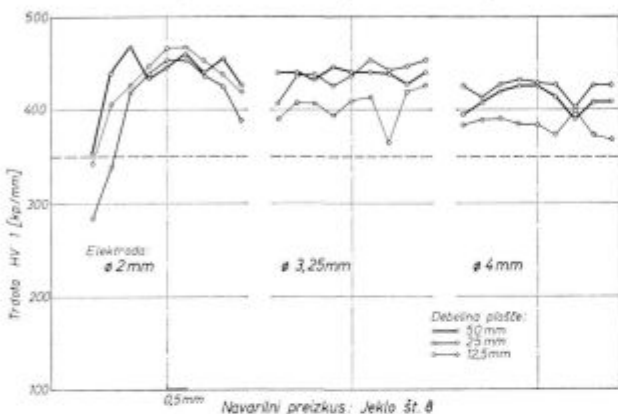
Slika 13
Potek trdote pri navarilnem preizkusu za jeklo št. 2

V jeklu št. 2 (0,9 % Si, 0,3 % Mn) dobimo pri navarjanju z elektrodo premera 2 mm na ploščo debeline 50 mm trdote okrog HV 300 kp/mm². Pri navarjanju z elektrodama premera 3,25 in 4 mm, so maksimalne dosežene trdote nizke.



Slika 14

Potek trdote pri navarilnem preizkusu za jeklo št. 5



Slika 15

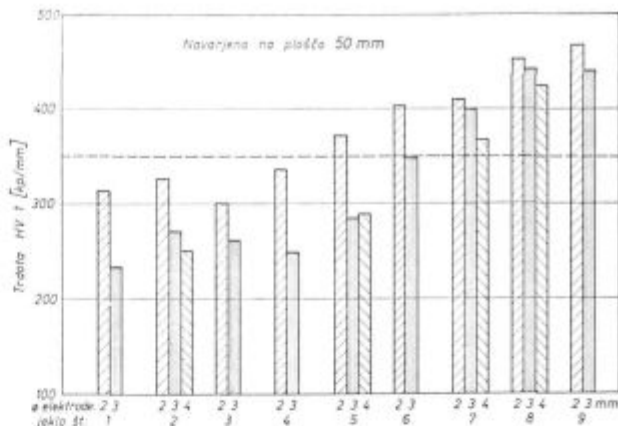
Potek trdote pri navarilnem preizkusu za jeklo št. 8

Pri talini 5 (0,9 % Si, 0,9 % Mn) so trdote pri varjenju z elektrodo premera 2 mm na vse debeline plošč že nad vrednostjo HV 350 kp/mm², pri obeh preostalih elektrodah večjih premerov pa so vedno nižje od te vrednosti.

Pri talini št. 8 so trdote pri navarjenju z vsemi premeri elektrod na vseh debelinah plošč nad kritično vrednostjo HV 350 kp/mm². Delna selektivnost se opazi le pri spreminjanju premera elektrod pri navarjenju na plošče debeline 12,5 mm.

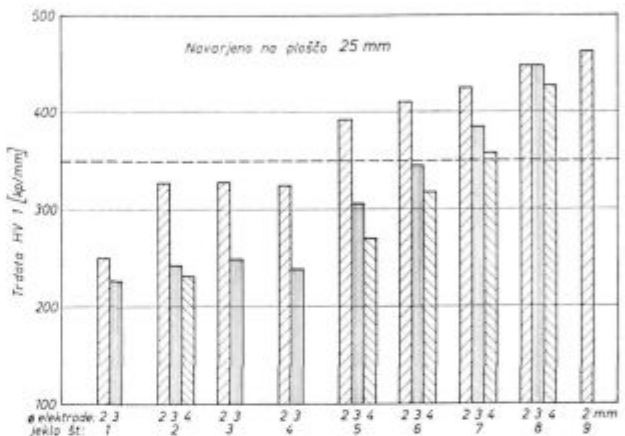
Iz diagramov na slikah 16, 17 in 18, ki prikazujejo maksimalno trdoto v prehodni coni talin 1—9 za vse variacije navarjanja, že lahko ugotovimo vplivnost obeh spremenljivih parametrov pri navarjenju: vpliv debeline elektrode in debeline plošče. Najvišje trdote dobimo razumljivo pri navarjenju z elektrodo 2 mm, trdote pri navarjenju z elektrodama obeh drugih premerov pa so bistveno nižje; pri tem so razlike v trdoti pri navarjenju med elektrodama 3,25 in 4 mm zelo majhne.

Če analiziramo maksimalne trdote v odvisnosti od debeline plošče, na kateri je bil napravljen navar, ugotovimo, da sicer vpliv obstoji, vendar je manj izrazit kot vpliv spremembe premera elektrode.



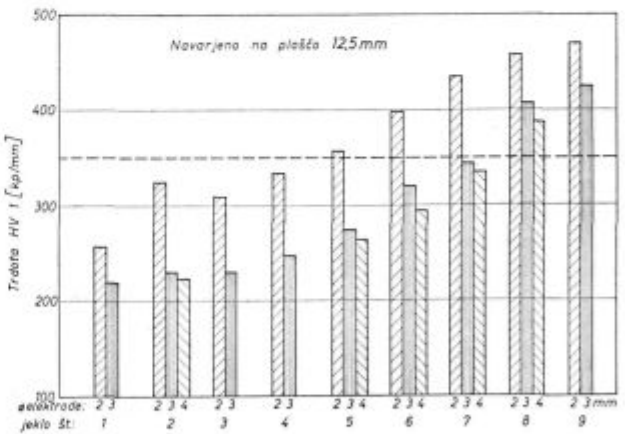
Slika 16

Maksimalne trdote pri navarjenju eksperimentalnih talin na plošče debeline 50 mm



Slika 17

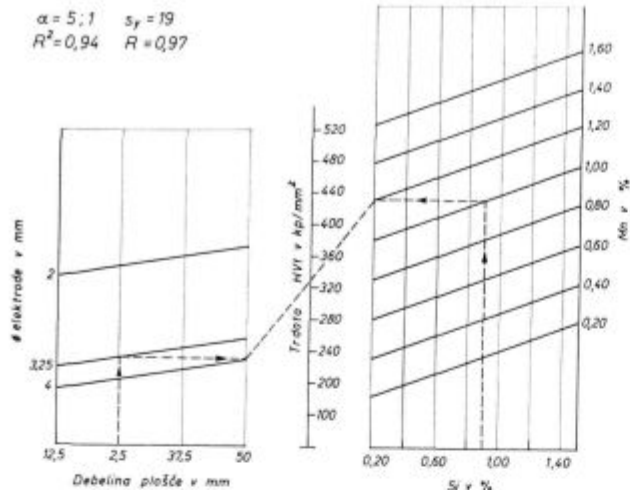
Maksimalne trdote pri navarjenju eksperimentalnih talin na plošče debeline 25 mm



Slika 18

Maksimalne trdote pri navarjenju eksperimentalnih talin na plošče debeline 12,5 mm

Se bolj nam je te ugotovitve potrdila regresijska analiza podatkov naših preizkusov. Na sliki 19 je prikazan ustrezeni nomogram. Koeficient korela-



Slika 19

Vpliv sestave jekla, premera elektrode in debeline plošče na maksimalno trdoto pri navarjanju

cije je zelo visok. Od preizkuševalnih pogojev ima zelo močan vpliv debelina elektrode, medtem ko je vpliv debeline pločevine od vseh faktorjev najšibkejši. Odvisnost od premera elektrode ni linearna, kar je razumljivo, saj je tokovna obremenitev odvisna od preseka elektrode.

Glede na sestavo jekla vplivata na trdoto le mangan in silicij. Količina ogljika v vseh eksperimentalnih talinah je bila namreč praktično enaka, in sicer je znašala okrog 0,20 % C. Vpliv mangana je močnejši od vpliva silicija.

Tudi metalografski pregled struktur pod navarom potrjuje ugotovitve o vplivnosti posameznih faktorjev, predvsem debeline elektrode na trdoto pod navarom.

Za vzorce jekel 2, 5 in 8 so metalografske strukture v prehodni coni navara prikazane na slikah 20, 21, 22. Tako je npr. pri varjenju z elektrodo premera 2 mm struktura vzorca 8 praktično popolnoma martenzitna, pri prehodu na elektrodo



\varnothing elektrode = 2 mm
 d = 50 mm



\varnothing elektrode = 4 mm
 d = 12,5 mm

Slika 20

Metalografske strukture jekla št. 2 v prehodni coni navara (500:1)



\varnothing elektrode = 2 mm
 d = 50 mm



\varnothing elektrode = 4 mm
 d = 12,5 mm

Slika 21

Metalografske strukture jekla št. 5 v prehodni coni navara (500:1)



Ø elektrode = 2 mm
d = 50 mm



Ø elektrode = 4 mm
d = 12,5 mm

Slika 22
Metalografske strukture jekla št. 8 v prehodni coni navara (500:1)

večjega premera se v strukturi pokaže najprej peresasti bainit, obenem pa se povečuje tudi velikost zrna, tako da dobimo pri elektrodi 4 mm že izrazito Widmanstädtensko orientacijo znotraj kristalnih zrn.

Struktura med vzorcema, navarjenima na plošči 50 in 25 mm je praktično enaka, več ferita pa se pokaže v strukturi pri varjenju na ploščo 12,5 mm.

Omeniti je treba, da debelina elektrode vpliva tudi na velikost uvara in na širino prehodne cone. Zanimive so tudi strukture v nadaljnjem delu prehodne cone, pri čemer ugotavljamo, da se pri varjenju z elektrodo premera 2 mm pokaže vedno izrazita meja, do koder je segala delna avstenitizacija. Ta se odraža v tem, da imamo pri temperaturah, ogrelih do točke A_{c1} , perlit, v področju ogretem na to temperaturo, pa martenzit. Pri elektrodah 3,25 in 4 mm opazimo v prehodni coni mešano strukturo in spačen perlit.

Naši preizkusi kažejo, da s spreminjanjem parametrov kot sta debelina elektrode in debelina plošče za navarjanje, spreminjamo v širokem območju pogoje avstenitizacije in hitrosti ohlajanja jekla pri varjenju, iz česar bi lahko sklepali na kaljivost jekla.

Za kontrolni preizkus kaljivosti jekel bi bilo treba izvršiti preizkuse v varilnih razmerah, ki bi nam dale najvišje in najnižje trdote v prehodni coni.

Najvišje trdote dobimo pri navarjanju z elektrodo 2 mm na debelino plošče 50 mm, najnižje pa z navarjenjem z elektrodo premera 4 mm na plošči debeline 12,5 mm. Iz ugotovitev regresijske analize pa povzemamo, da je vpliv debeline plošče sorazmerno majhen proti vplivu debeline elektrode. Zato bi preizkus lahko poenostavili tako, da bi izvedli navarjanja z elektrodo 2 mm na plošči debeline 25 mm namesto na plošči debeline 50 mm.

Preizkus bi torej napravili v tehle razmerah:

1. navarjanje z elektrodo 2 mm na ploščo 25 mm
2. navarjanje z elektrodo 4 mm na ploščo 12,5 mm.

V tabeli IV podajamo vrednosti trdote talin 1—9 v nekaterih pogojih navarjanja. V zadnjih dveh stolpcih pa so podane trdote, izračunane na osnovi vrednosti ogljikovega ekvivalenta, in sicer po enačbi IIS/IIW (4) in kompletnejši enačbi po Yukavi (3) kjer je upoštevan tudi vpliv silicija.

Za presojo, kako je jeklo varivo oz. ali je pri varjenju treba uporabiti primerne ukrepe kot n. pr. predgrevanje, bi uporabljali zaenkrat kriterij maksimalne dopustne trdote $HV 350 \text{ kp/mm}^2$ v prehodni coni. Kolikor bi po obeh navarjanjih dobili trdote nad to kritično vrednostjo, bi imeli jeklo za omejeno varivo in bi bili potrebni posebni ukrepi pri varjenju. V tem smislu bi tudi veljalo, da takšna jekla n. pr. ne bi izvaljali v debelejših profile.

Za preiskano serijo eksperimentalnih talin bi po tej presoji bila dobro variva jekla od 1 do 5, omejeno variva oz. variva s predgretjem pa jekla 7, 8 in 9. Pri jeklu št. 6 pa bi bilo že potrebno paziti pri uporabi tanjših elektrod. Pri tekoči kontroli taline bi lahko na ta način določili n. pr. naj bi taline 7, 8 in 9 ne bile izvaljane v debelejših profile.

Ta klasifikacija varivosti bi se skladala tudi z oceno na osnovi metalografskih struktur v prehodni coni po predlogu KIHARE. Pri jeklih 1—6 najdemo tudi pri najostrejšem pogoju navarjanja v strukturi še sledove ferita, pri jeklih 7—9 pa samo kalilne strukture.

Tabela III — Trdota v prehodni coni navara

| Jeklo št. | Trdota HV 1 (kp/mm ²) | | | | IIS/IIW | | YUKAVA | |
|-----------|-----------------------------------|-----------|-----------|-------------|--------------------|-----|--------------------------------------|-----|
| | pogoji navarjanja | | | | C + $\frac{Mn}{6}$ | HV | C + $\frac{Mn}{6}$ + $\frac{Si}{24}$ | HV |
| | ∅ 2/50 mm | ∅ 2/25 mm | ∅ 3/25 mm | ∅ 4/12,5 mm | | | | |
| 1 | 312 | 250 | 227 | | 0,24 | 88 | 0,25 | 100 |
| 2 | 325 | 328 | 241 | 221 | 0,24 | 88 | 0,27 | 124 |
| 3 | 300 | 327 | 250 | | 0,27 | 124 | 0,32 | 184 |
| 4 | 334 | 322 | 240 | | 0,30 | 160 | 0,31 | 172 |
| 5 | 370 | 390 | 305 | 263 | 0,31 | 172 | 0,34 | 208 |
| 6 | 400 | 410 | 345 | 294 | 0,32 | 184 | 0,38 | 256 |
| 7 | 409 | 423 | 387 | 334 | 0,34 | 316 | 0,44 | 328 |
| 8 | 451 | 448 | 447 | 387 | 0,45 | 340 | 0,49 | 388 |
| 9 | 465 | 460 | | | 0,44 | 328 | 0,50 | 400 |

SKLEPI

Za določevanje kaljivosti jekel pri varjenju predlagamo za tekočo kontrolo talin preizkus, prirejen na osnovi poenostavljenega navarilnega preizkusa po Granjonu.

Iz jekla, ki ga preiskujemo, izdelamo preizkušance v obliki valjčkov premera 10 mm in določene dolžine. Valjčke vtisnemo kot vložke v izvrtine na posebej prirejenih ploščah. Na površini plošče napravimo kratek navar, ki mora potekati prek površine vtisnjenih valjčkov. Navarjene valjčke iztisnemo iz plošče, prerežemo prečno na smer navara, obrusimo presek in izmerimo maksimalno trdoto v prehodni coni tangencialno na uvar.

Maksimalna trdota pod navarom je odvisna od hitrosti ohlajenja v prehodne cone. Na hitrost ohlajenja vplivamo na dva načina:

a) z variiranjem premera elektrode, ker s tem vplivamo na množino dovedene toplote na cm vara

b) z izpreminjanjem debeline plošče, v katero vtiskamo valjčke oz. na katere površini napravimo nato navar.

Ugotovili smo, da z variiranjem premera uporabljene elektrode za navarjanje — preizkuse smo izvršili z elektrodami premera 2, 3,5 in 4 mm — bistveno vplivamo na trdoto v prehodni coni.

Vpliv spreminjanja debeline plošče, na kateri izvršimo navar, je manj pomemben; razlike nastajajo šele pri uporabi elektrod večjih debelin na tanjših ploščah.

Ker je preizkus mišljen kot kontrolni preizkus, smo izbrali dvoje razmer, v katerima naj bi izvršili preizkuse.

Navarjanje izvršimo:

1. z elektrodno 2 mm na 25 mm plošči
2. z elektrodno 4 mm na 12,5 mm.

Metodo smo preizkusili na seriji eksperimentalnih talin nizkoogljčnega konstrukcijskega jekla, legiranega z manganom in silicijem z različno ka-

ljivostjo. Ugotovili smo, da so pri gornjih izbranih razmerah navarjanja hitrosti ohlajenja že toliko različne, da lahko iz njih sodimo o večji ali manjši kaljivosti preiskovanega jekla.

Iskanje pravega razmerja med kaljivostjo in varivostjo jekel pa je presevalo okvir naše raziskave.

Literatura

1. GRANJON H.: »Predlog za razdelitev varilnih preizkusov«, British Welding Journal 1 (1954), št. 2, str. 105—115
2. ZEYEN K. L.: »Neue Erkenntnisse und Entwicklungen beim Schweißen von Eisenwerkstoffen« — Carl Hauser Verlag, München (enako tudi v: Oerlikon Schweissmitteilungen št. 29 in 30 (1958))
3. »Recommendations pour le choix et la classification des aciers pour constructions soudées« — Dokument IIS/IIW S-22-59; Soudage et Techniques connexes 13 (1959), št. 3—4, str. 99—102.
4. SEFERIAN D.: »Métallurgie de la soudure«, Dunod, Paris 1959
5. NOREN T.: »Werkstoffkunde für die Lichtbogenschweißung von Eisen und Stahl« — ESAB, Göteborg 1955
6. VLKOV K., GRANJON H.: »Application de l'analyse thermique à l'évaluation de l'essai Jominy en tant qu'essai de soudabilité«, Materiali predavanj varilskega simpozija, Ljubljana, april 1967
7. NEHL F., ROSE A.: »Anwendung von ZTU-Schaubildern auf besondere Fragen bei der Herstellung hochbeanspruchter geschweisster Bauteile« — Stahl und Eisen 74 (1954), št. 17, str. 1054—1062
8. ROSE A.: »Schweisbarkeit und Umwandlungsverhalten der Stähle« Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen št. 1534 (1965)
9. CONSTANT A., MURRY G.: »Contribution à l'étude des transformations rapides en relation avec les problèmes de soudage des aciers« — Soudage et techniques connexes 17 (1963), št. 11—12, str. 405
10. GRANJON H., GAILLARD R.: »Application de l'analyse thermique à l'étude des transformations de l'acier au cours du soudage«, Bulletin du Cercle d'Etudes des Métaux 10 (1966), št. 4, str. 145—166

11. GRANJON H., GAILLARD R.: »Possibilités offertes par l'analyse thermique «in situ» pour l'étude des transformations de l'acier au cours du soudage», Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie 64 (1967), št. 4, str. 335—344.

12. KVEDER A.: »Vpliv silicija in mangana na nekatere lastnosti nizkoogljicnega konstrukcijskega jekla« — Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, št. 507 (1967).

ZUSAMMENFASSUNG

Eine neue vereinfachte Prüfmethode für die Bestimmung des Härteverlaufes beim Schweißen, welche für die laufende Kontrolle der einzelnen Schmelzen geeignet ist, wird beschrieben. Die Prüfung wird durch die Aufschweißung ausgeführt. Das Material welches untersucht wird, wird in die Stahlplatten bestimmter Abmessungen als Einsatzstück eingepresst. Bei der Aufschweißung ist die maximale Härte in der Übergangszone von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig. Die Abkühlungsgeschwindigkeit kann durch das Ändern der Plattendicke, auf welcher die Scheweisse aufgetragen wird, beeinflusst werden.

Der Einfluss beider Faktoren wurde festgestellt. Auf Grund dieser Feststellungen wurden die Bedingungen bestimmt, unter welchen eine standardisierte Prüfung für die laufende Kontrolle der Schmelzen ausgeführt werden könnte. Die Methode wurde auf einer Reihe der Versuchsschmelzen der niedriggekohlten mit Mangan und Silizium legierten schweißbaren Konstruktionsstähle mit verschiedener Härtebarkeit überprüft. Unter den ausgewählten Prüfungsbedingungen werden in genügendem Masse selektive Ergebnisse für die Beurteilung der Härtung der Stähle beim Schweißen erzielt.

SUMMARY

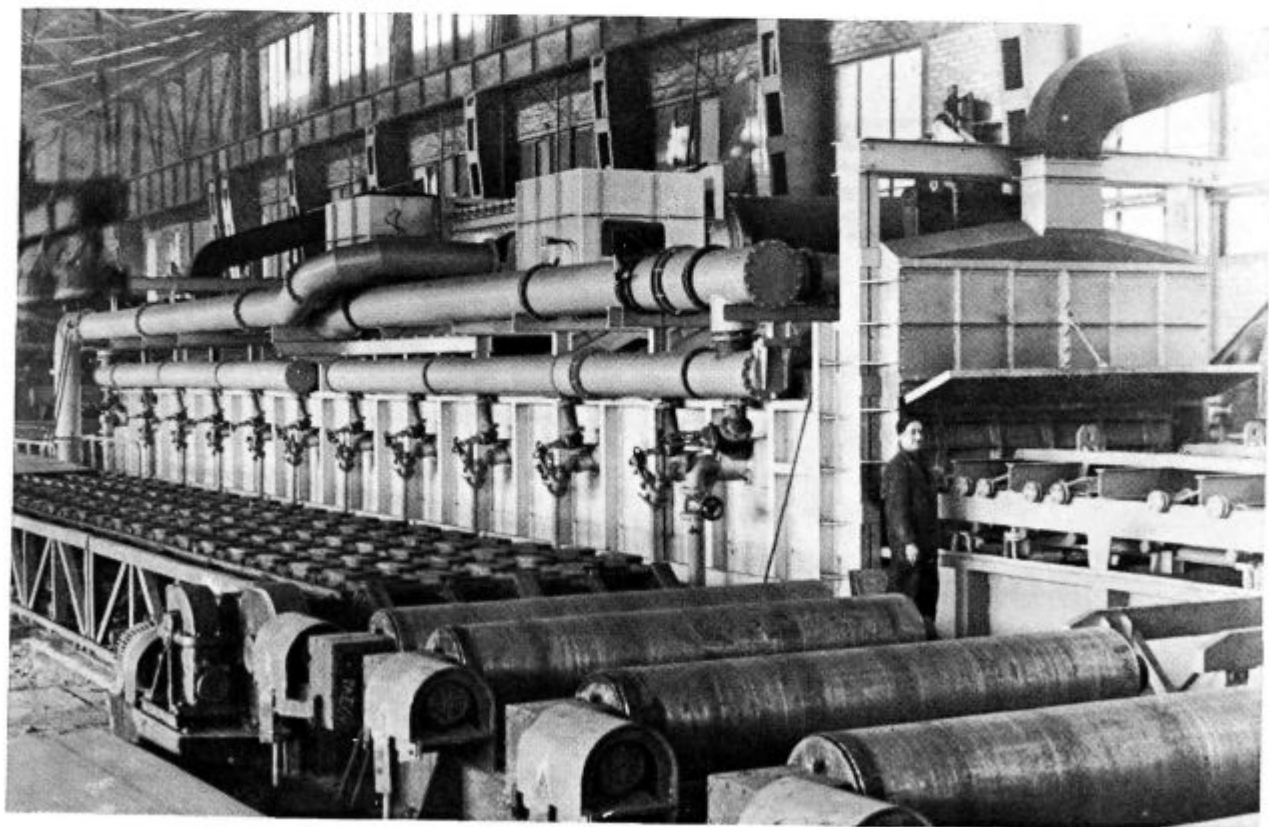
A new simplified test for determination of steel quench hardenability at welding, suitable for current tests of melts, is described. The test is made by welding on. Tested material can be as an insert pressed into steel plates of fixed dimensions. At welding on the maximal hardness in the transition zone is dependant on the cooling rate which can be controlled by the variation of the type and the size of electrodes, and by the variation of plate thickness where the weld was made.

Influence of both parameters was determined and thus conditions were fixed for standard tests in current control of melts. The method was checked by series of experimental melts of low carbon steels for welded structures, alloyed with manganese and silicon, which have different quench hardenabilities. At the chosen conditions of testing enough selective results are obtained to estimate the quench hardenability of steels at welding.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан новый простой способ определения закалки стали при сварки применим для текущего контроля расплавленного металла. Испытание ведется при помощи сварки. Материала для испытания вдавливаем в форме прокладок в стальную плиту определенных размеров. При сварки максимальная твердость в переходной зоне зависит от скорости охлаждения на которую можно влиять тем образом, что меняем сорт и толщину электрод и толщину плиты на которой выполняется сварка. В статье определено влияние

этих факторов на основании которых поставлены условия при которых можно выполнить стандартное испытание контроля стали. Метод проверен на целом ряде низкоуглеродистой конструкционной стали легированной с марганцем и кремнием предназначенной для сварки с плавичной закалываемостью. При определенных условиях получены довольно селективные результаты чтобы оценить закалку стали при сварки.



Normalizirna peč v valjarni 2400 na Javorniku. — Foto Makovec

Uvajanje postopka mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajanjem v industrijskih žarilnih pečeh

Za mehko žarenje nizko legiranih orodnih jekel, jekel zaboljšanje ter jekel za kvalitetne vijake v industrijskih pečeh, kontinuirnih in stacionarnih, smo uvedli postopek žarenja s kontinuirnim ohlajanjem. Prednosti tega postopka pred izotermnim žarenjem so v tem, da dosežemo zahtevano trdoto jekla ter visoko stopnjo koagulacije cementita ob boljšem razmešanju strukturnih komponent, v krajšem času. Poboljša se nam torej kvaliteta jekla ter poviša storilnost žarilnih peči.

1. UVOD

Orodna jekla ter jekla zaboljšanje v vroče valjanem stanju navadno niso takoj primerna za nadaljno predelavo v hladnem, ker so pretrda in nimajo ugodne mikrostrukture. Jekla imajo v vroče valjanem stanju zelo neenakomerno mikrostrukturo po preseku. Odvisna je od vrste jekla, dimenzije valjancev, pogojev vročega valjanja in ohlajevanja po valjanju. Da bi bilo mogoče jeklo hladno predelati, ga je torej potrebno ustrezno toplotno obdelati.

Predelava v hladnem obsega:

obdelavo z odrezovanjem (s tvorbo odrezka)
plastično preoblikovanje (brez tvorbe odrezka).

Obdelava jekla z odrezovanjem zahteva zadovoljivo vzdržnost rezalnega orodja, plastično preoblikovanje pa veliko plastičnost jekla.

V zadnjem desetletju zaznavamo v obdelovalni tehniki tendenco zamenjati preoblikovanje v vročem stanju ter obdelavo z odrezovanjem s plastičnim preoblikovanjem v hladnem stanju z velikimi pritiski in globokim vlečenjem. To ugotovitev potrjuje hitro naraščanje proizvodnje strojev za plastično preoblikovanje v hladnem, hkrati s tem pa tudi velika aktivnost znanstveno raziskovalnega dela na tem področju.

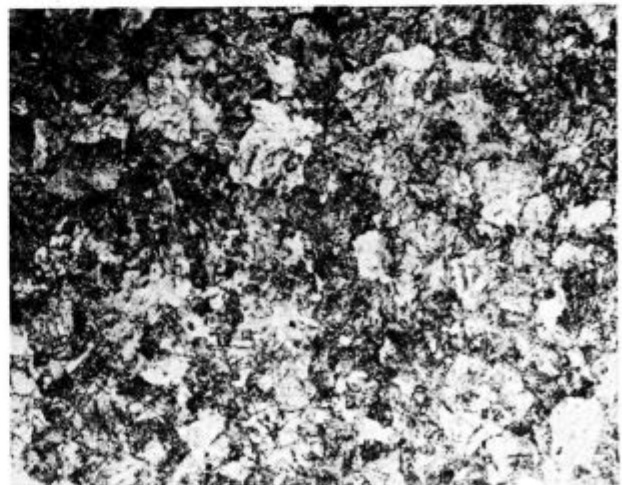
Pri obeh načinih predelave v hladnem se primarno zahteva nizka trdnost jekla. Izkušnje pri predelavi jekel kažejo, da je oblika mikrostrukture za obnašanje jekel pri predelavi v hladnem bolj pomembna kakor nizka trdnost.

Mikrostruktura toplotno obdelanega jekla je sestavljena iz ferita in karbidov. Karbidi so lahko v obliki lamel ali kroglic. V splošnem pa velja: čim

večja je razdalja med karbidi, tem bolj odprta je struktura in jeklo je mehkejše.

Lamelarni perlit je normalni produkt transformacije avstenita nizko in srednje legiranih jekel. Čim višja je temperatura transformacije, tem bolj grobe so lamele perlita in jeklo je mehkejše. Kljub nizki trdoti pa je lamelarna oblika cementita lahko vzrok razpokam, ki se pojavljajo že pri relativno ostrejši hladni deformaciji jekla. Pri obdelavi jekla z odrezovanjem ima lamelarna oblika cementita sicer ugoden vpliv na kvaliteto površine obdelovancev, vendar pa je obraba rezalnega orodja večja kot pri obdelavi z odrezovanjem jekel, ki imajo krogličasto obliko cementita. Iz navedenih vzrokov lahko v splošnem zaključimo, da je lamelarna oblika cementita neprimerna za hladno predelavo orodnih jekel ter jekel zaboljšanje, kjer se zahteva visoka plastičnost ali pa dobra obdelovalnost jekla z odrezovanjem.¹ Pri teh jeklih je torej potrebno s toplotno obdelavo vroče valjanega jekla doseči nizko trdoto s krogličasto obliko cementita. Postopek toplotne obdelave, ki vodi h krogličasti obliki cementita, imenujemo **mehko žarjenje**. Uspeh mehkega žarjenja se ocenjuje z doseženo trdoti ter deležem koaguliranega cementita.

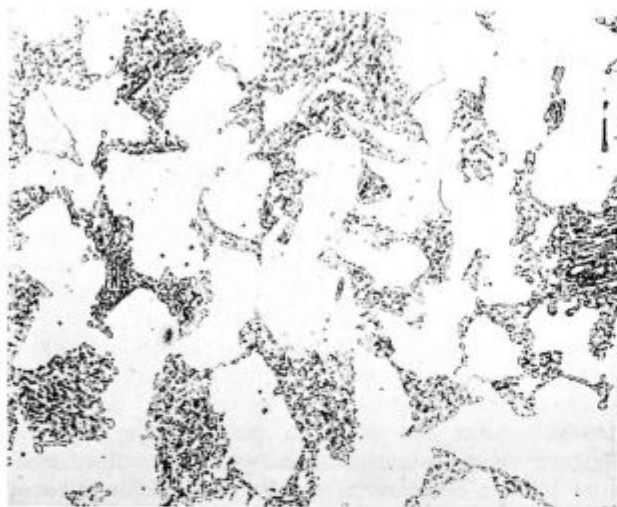
Najstarejši in najenostavnejši postopek mehkega žarjenja je **izotermno žarjenje** jekla, in sicer pri temperaturah pod kritično točko A_{c1} (sl. 3 a). Uspeh tega žarjenja je zelo odvisen od izhodne mikrostrukture jekla. Ta postopek mehkega žar-



Slika 1
Mikrostruktura jekla C 4146 v vroče valjanem stanju

jenja je posebno primeren za žarjenje jekel z martenzitno, bainitno ali sorbitno strukturo ali pa za jekla v hladno predelanem stanju. Orodna jekla ter jekla za poboljšanje pa imajo v vroče valjanem stanju zelo **neenakomerno mikrostrukturo, srednje do grobo lamelarnega perlita**.

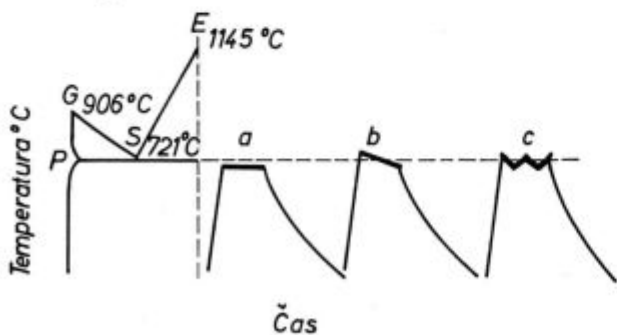
Za koagulacijo tako oblikovanega cementita z izotermnim žarjenjem so potrebni **zelo dolgi časi**. Po mehkem žarjenju ostanejo karbidi neenakomerno porazdeljeni po preseku, saj v tem primeru ne pride do razmešanja strukturnih komponent (sl. 2).



Slika 2
Mikrostruktura jekla C 1430 po izotermnem žarjenju $\times 500$

Iz navedenih razlogov je torej postopek izotermnega žarjenja za mehko žarjenje orodnih jekel ter jekel za poboljšanje neekonomičen in za mnoge svrhe uporabe jekla, kjer se zahteva enakomerna porazdelitev strukturnih komponent, tudi neprimeren.

Že leta 1925 sta Körber in Köster predlagala »hitro metodo« mehkega žarjenja orodnih jekel ter jekel za poboljšanje. Bistvo te metode je v tem, da se jeklo za kratek čas ogreje nad kritično temperaturo A_{c1} ter nato iz te temperature počasi ohlaja. Različne variante te metode mehkega žarjenja lahko združimo v dva postopka, ki sta shematsko prikazana na sl. 3.



Slika 3
Shema postopkov mehkega žarjenja jekla

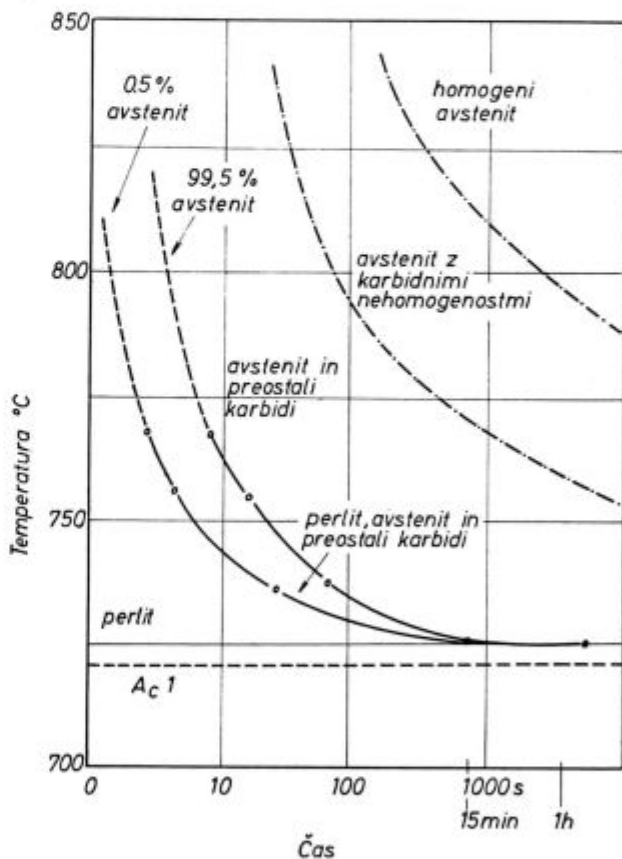
Ker poteka mehko žarjenje po hitri metodi na različnih temperaturnih nivojih, so za mehko žarjenje obravnavanih jekel najbolj primerne večconske kontinuirne žarilne peči.⁶ Vendar pa je mogoče hitre metode uporabiti tudi za mehko žarjenje jekel v stacionarnih žarilnih pečeh.

2. TEORETIČNE OSNOVE

2.1 Perlitska premena na globularni cementit

Iz dosegljivih virov posnemamo naslednjo teoretično razlago perlitne premene na globularni cementit. Med ogrevanjem se v jeklu postopoma vršijo naslednje pretvorbe:

1. začetek premene ferita v avstenit na kritični temperaturi A_{c1} ,
2. začetek topnosti karbidov v avstenitu — heterogeni avstenit
3. konec premene ferita v avstenit na temperaturi A_{c3}
4. konec topnosti karbidov v avstenitu — homogeni avstenit



Slika 4
Pretvorba perlita v avstenit pri eutektoidnem jeklu

Na sliki 4 so razvidne vse faze pretvorbe perlita v avstenit v eutektoidnem jeklu (0,78 % ogljika) v odvisnosti od temperature ogrevanja ter časa držanja na temperaturi.

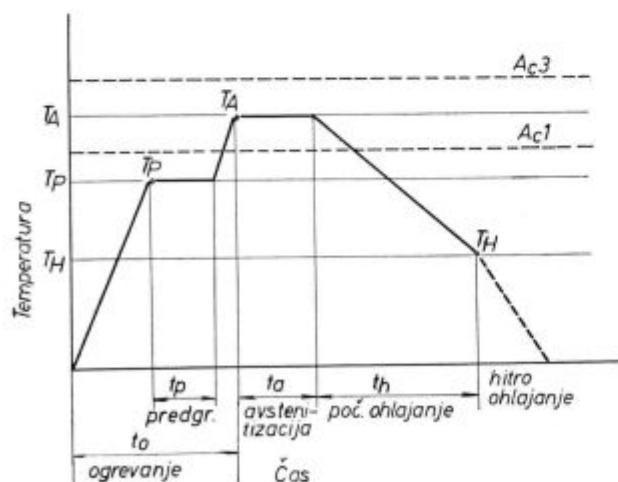
Osnovni pogoj, ki odloča o obliki cementita po končanem žarjenju, je iskati v začetnih pogojih žarjenja, t. j. v **obliki kali** v osnovni strukturi. Dokazano je bilo namreč naslednje²: če so kali orientirane in imajo obliko lamel ali diskov, je tudi cementit po žarjenju v obliki lamel; če pa imajo kali krogličasto ali ovalno obliko, pa ima tudi cementit po žarjenju ovalno obliko. Jasno je, da obstaja tudi stanje, ko sta prisotni obe vrsti kali.

Pogoji za razvoj omenjenih kali so podani s stanjem izhodne strukture, iz katere se jeklo počasi ohlaja. Medtem, ko v homogenem avstenitu nastanejo orientirane kali le na mejah avstenitnih zrn, pa so v heterogenem avstenitu kali že prisotne, tako na mejah avstenitnih zrn kakor tudi znotraj le-teh. V heterogenem avstenitu nastopajo tako kot kali neraztopljeni karbidi kakor tudi lokalne nehomogenosti ogljika na mestih raztopljenih karbidov.

Če izhajamo iz stanja, ki pogojuje tvorbo samo globularnega cementita in ogrevamo jeklo v smeri stanja, ki pogojuje tvorbo samo lamelarnega cementita, bo rezultirajoča struktura samo globularni cementit le do neke **spodnje kritične meje**, pri kateri količina prisotnih kali v heterogenem avstenitu ne pade pod neko **spodnje kritično število**. V kolikor pa je homogenizacija avstenita večja in je količina prisotnih kali v heterogenem avstenitu pod spodnjim kritičnim številom, nastajajo v avstenitu področja, v katerih niso dani pogoji za tvorbo globularnega cementita. Globularni cementit se izloča le do **neke zgornje kritične meje**. Nad zgornjo kritično mejo rezultira po ohlajevanju samo lamelarni cementit.

2.2 Postopek mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajanjem

Celotni postopek mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajanjem je potrebno obravnavati po posameznih fazah, ki ga sestavljajo. Vodenje vsake od teh faz pa je odvisno od **kemične sestave jekla**, ki ga mehko žarimo. Shematično je obravnavani po-



Slika 5

Schema postopka mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajanjem

stopke žarjenja s kontinuirnim ohlajevanjem predstavljen na sliki 5.

Karakteristike posameznih faz žarjenja so naslednje:

2.2.1 Temperatura avstenitizacije (TA)

Stopnja heterogenosti avstenita je odvisna od temperature avstenitizacije jekla. Jeklo je treba ogreti na temperaturo, ki leži pod spodnjo kritično mejo. Pri teh temperaturah ostane namreč velika količina karbidov neraztopljena. Proces, ki se odvija na tej temperaturi, sestoji iz raztapljanja finih karbidov ob istočasni rasti grobih karbidov zaradi izločanja iz nasičenega avstenita.² Rast večjih karbidov se lahko pospeši s prehodnim žarjenjem na temperaturi, ki leži pod kritično temperaturo A_{c1} (T_p). To fazo žarjenja imenujemo **predgrevanje**.¹ Čim nižja bo temperatura avstenitizacije, tem bolj bomo oddaljeni od pogojev, ki so podani s spodnjo kritično mejo. Globule cementita bodo sicer v pribitku, vendar pa bodo v strukturi mehko žarjenega jekla gnezda z nedokončano koaguliranim cementitom. Nobena še tako majhna hitrost ohlajevanja ne zadostuje za nastanek koaguliranega cementita, če ni zadovoljive velikosti in porazdelitve kali v osnovni strukturi jekla pred pričetkom ohlajevanja.

2.2.2 Trajanja avstenitizacije (t_a)

Če žarimo jekla v najugodnejšem temperaturnem območju avstenitizacije, ima trajanje avstenitizacije na homogenizacijo avstenita podoben vpliv kot znižanje ali zvišanje temperature avstenitizacije. Kljub temu pa dolgo zadrževanje na nižjih temperaturah avstenitizacije ne da ugodnih rezultatov, ker v jeklu ni potrebnega števila kali.

2.2.3 Ohlajanje iz temperature avstenitizacije

Pogoje ohlajevanja iz temperature avstenitizacije določa oblika TTT diagramov za določeno vrsto jekla, ki jo žarimo. Pogoji ohlajevanja so podani z:

- optimalno hitrostjo ohlajevanja
- minimalno temperaturo, do katere se jeklo počasi ohlaja (T_H)

Da bi dosegli najmehkejšo strukturo, je potrebno pretvorbo heterogenega avstenita končati pri čim višjih temperaturah. Visoka temperatura transformacije pa je pogojena z nizkimi ohlajevalnimi hitrostmi. Za prakso je primerno, da izberemo takšno temperaturo transformacije, ki jo dosežemo v doglednem času. Najbolj pogosto se izvrši transformacija s **kontinuirnim ohlajanjem**. Mogoče pa je tudi **stopničasto ohlajevanje** z izotermnimi žarjenji na različnih temperaturnih nivojih. Če je temperatura transformacije enaka, sta si oba načina ohlajevanja ekvivalentna. Po pričetku ohlajevanja je ugodno jeklo **podhladiti**.⁴ S tem se poveča število kali, kar med razpadanjem avstenita ugodno vpliva na tvorbo koaguliranega cementita.

3. EKSPERIMENTALNO DELO V LABORATORIJU

Da bi lahko uvedli »hitre metode« za mehko žarjenje orodnih jekel ter jekel za poboljšanje v industrijskih žarilnih pečeh, je bilo potrebno izvršiti številne laboratorijske poizkuse.

Za posamezne kvalitetne grupe jekel so bili na osnovi TTT diagramov⁵ ter dilatometrične preiskave kritičnih premenskih točk izdelani poizkusni programi žarjenja, po katerih smo žarili vzorce jekla v laboratorijski programski peči, ki je prikazana na sliki 6.



Slika 6
Laboratorijska programska žarilna peč

Namen teh preiskav je bil ugotoviti optimalne pogoje v posameznih fazah žarjenja, kar naj bi, upoštevajoč specifične zahteve posameznih kvalitet jekel, vodilo k optimalni storilnosti industrijskih žarilnih pečeh. Posebno pozornost smo posvetili tudi **združevanju** režimov žarjenja za posamezne grupe jekel. Minimalno število ciklov žarjenja je namreč eden izmed osnovnih pogojev za doseg optimalne storilnosti pečeh.

S poizkusnimi programskimi žarjenji v laboratorijski žarilni peči smo študirali optimalne cikle za mehko žarjenje orodnih jekel, jekel za kvalitetne vijake ter nizko legiranih konstrukcijskih jekel za poboljšanje. Problematika osvajanja mehkega žarjenja po postopku s kontinuirnim ohlajevanjem je za posamezne obravnavane kvalitetne grupe jekel naslednja:

3.1 Orodna jekla

Z mehkim žarjenjem orodnih jekel je treba doseči čimbolj popolno sferoidizacijo karbidov, ob predpisani zrnatosti karbidnih zrn. Orodna jekla moramo torej **sferoidizacijsko žariti**.⁴

Pri naših poizkusih smo obravnavali predvsem problematiko sferoidizacijskega žarjenja nizkolegiranih orodnih jekel (legirano s Cr, Cr-V, Cr-W-V) jekel.

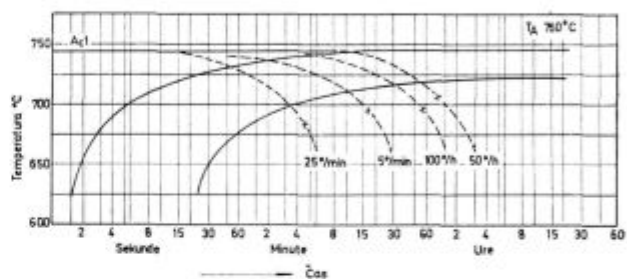
Vsa ta jekla imajo glede premenskih točk veliko skupnega, kar zelo olajša sestavljanje enotnega ciklusa za sferoidizacijsko žarjenje obravnavanih jekel. Te skupne točke so:

a) jekla vsebujejo karbidotvorne elemente Cr, W, V, ki tvorijo v jeklu stabilne karbide, kar zvišuje spodnjo kritično mejo;

b) kritične premenske točke ležijo zelo skupaj; tudi višina temperature kritičnih točk je za vsa obravnavana jekla približno enaka.

c) vsa ta jekla imajo zelo podoben potek TTT krivulj v zgornjem perlitnem območju, ki je pomembno za sferoidizacijsko žarjenje.

Karakteristično obliko TTT diagrama lahko prestavimo z diagramom za orodno jeklo za 1 % C in 1,5 % Cr (slika 7).



Slika 7
TTT krivulja za orodno jeklo 1 % C in 1,5 % Cr

Na sliki 7 so s prekinjenimi črtami vrisane tudi krivulje za kontinuirno ohlajevanje iz temperature A_{c1} . S križki so označene temperature, kjer se pri kontinuirnem ohlajevanju transformacija zaključuje.

Iz vsega povedanega sledi, da je za efekt sferoidizacijskega žarjenja nizko legiranih orodnih jekel, ob upoštevanju osnovnih zahtev, primarna hitrost ohlajevanja iz temperature avstenitizacije, saj le-ta določa temperaturo konca transformacije. Znano pa je da, čim višja je temperatura transformacije, tem mehkejša je jeklo.

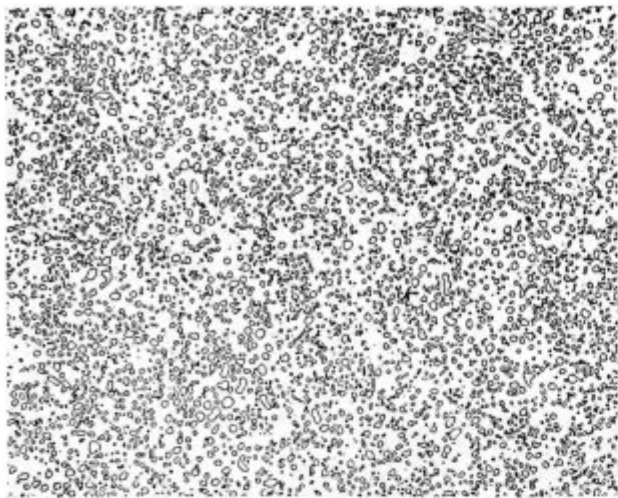
S poizkusi je potrebno določiti hitrost ohlajevanja, oz. temperaturo konca transformacije, pri kateri dobimo zaželeno strukturo jekla v ekonomsko utemeljenem času trajanja ciklusa.

Nizko legirana orodna jekla je torej mogoče sferoidizacijsko žariti po enotnem ciklusu žarjenja, pri katerem, z ozirom na zahtevano trdoto in zrnatost karbidov, spreminjamo hitrost ohlajevanja. Temperaturni pogoji žarjenja so naslednji:

- temperatura avstenitizacije 770—800° C
- temperatura ohlajevanja 600° C.

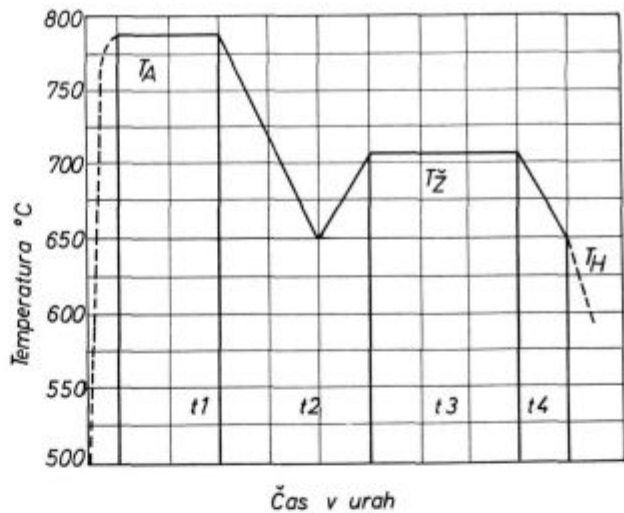
Vpliv hitrosti ohlajevanja na zrnatost karbidov pri sferoidizacijskem žarjenju nizko legiranega orodnega jekla (1 % C, 1,5 % Cr) je prikazana na sliki 8 in sl. 9.

Z namenom, da čimbolj skrajšamo potreben čas za sferoidizacijsko žarjenje nizkolegiranih orodnih jekel, smo opravili tudi preizkuse sferoidizacijskega žarjenja z vmesno fazo **podhlajevanja**.



Slika 8

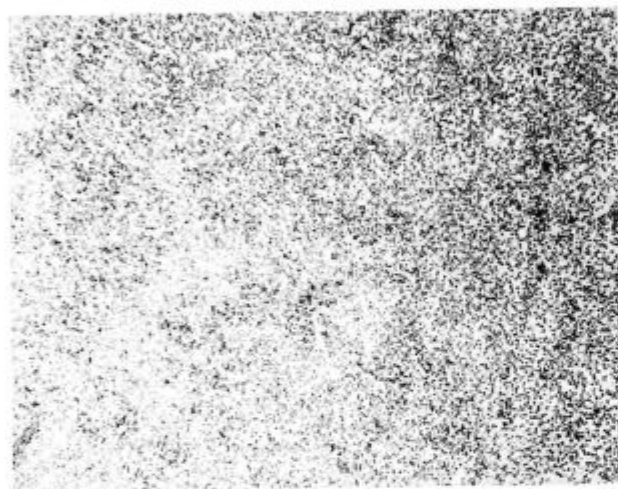
Mikrostruktura nizkolegiranega orodnega jekla po sferoidizacijskem žarjenju (hitrost ohlajevanja — 9° C/h × 500)



Čas v urah

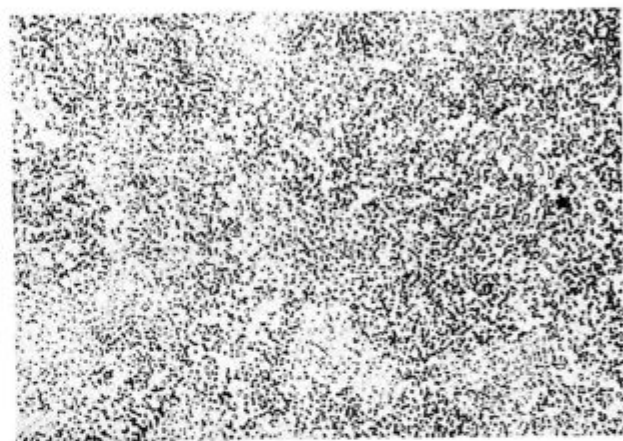
Slika 10

Ciklus sferoidizacijskega žarjenja z vmesno fazo podhlajevanja



Slika 9

Mikrostruktura nizkolegiranega orodnega jekla po sferoidizacijskem žarjenju (hitrost ohlajevanja — 45° C/h × 500)



Slika 11

Mikrostruktura nizkolegiranega orodnega jekla po sferoidizacijskem žarjenju s podhlajevanjem × 500

Potek takega ciklusa je prikazan v diagramu na sliki 10.

Dosežena oblika mikrostrukture orodnega jekla, sferoidizacijsko žarjenega po tem ciklusu, je prikazana na sliki 11.

3.2 Jekla za kvalitetne vijake

Tehnologija izdelave vijakov in matic združuje plastično preoblikovanje in obdelavo z odrezovanjem. Da bi zadovoljili zahtevam po dobri plastičnosti in obdelovalnosti, morajo biti jekla sferoidizacijsko žarjena. Zahtevana stopnja sferoidizacije cementita znaša min. 90 %. Zaželeno je tudi enakomerna porazdelitev zrn cementita v feritni osnovi.

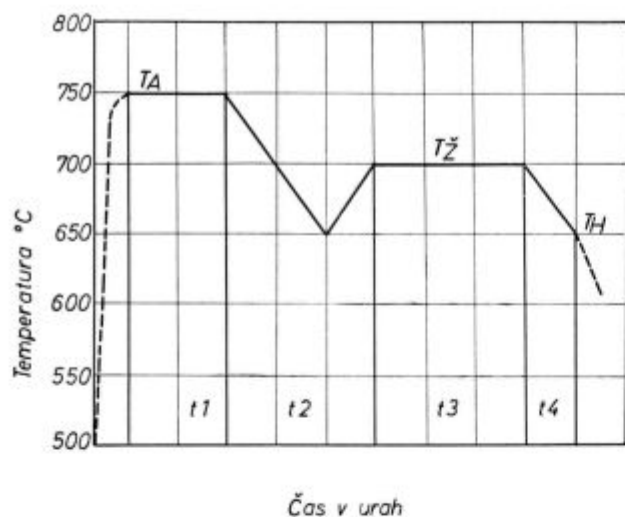
Struktura ogljikovih, pa tudi nizko legiranih jekel za kvalitetne vijake v vroče valjanem stanju je feritno perlitna in navadno zaradi karakteristik perlita (gnezda, široke lamele) za sferoidizacijo zelo neugodna.

V laboratoriju smo pristopili k študiju postopka sferoidizacijskega žarjenja jekel za kvalitetne vijake na naslednji način:

Na osnovi premenskih točk, TTT diagramov in priporočil iz literature smo sestavili dva osnovna ciklusa žarjenja ter preiskali vpliv posameznih parametrov žarjenja na doseženo stopnjo sferoidizacije jekel. Posebno pozornost smo posvetili tudi študiju vpliva oligo elementov Cu in Ni, ki sta v vse večji meri prisotna v naših jeklih, na koagulacijo cementita.³

Pri študiju optimalnega režima sferoidizacijskega žarjenja nizkolegiranih jekel za kvalitetne vijake, smo se držali že opisanega zaporedja faz, ki sestavljajo ciklus mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajevanjem.

Pri študiju optimalnega režima sferoidizacijskega žarjenja ogljikovih jekel za kvalitetne vijake, pa smo se odločili za poseben režim, ki je prikazan na sliki 12.



Čas v urah

Slika 12

Shema režima sferoidizacijskega žarjenja ogljikovih jekel za kvalitetne vijake

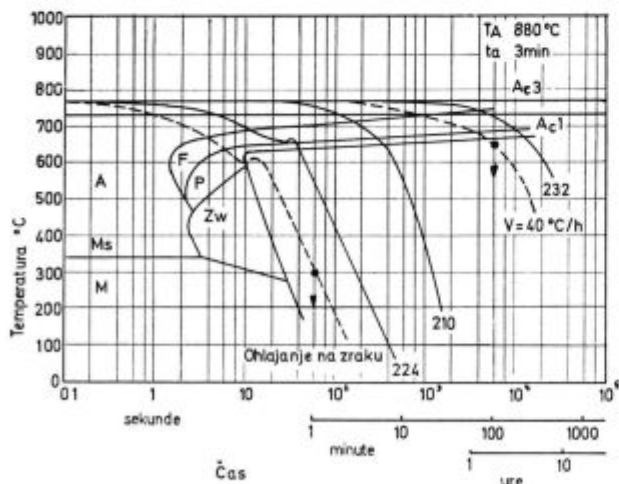
Posebnost tega postopka je podhlajevanje, kateremu sledi izotermno mehko žarjenje pod temperaturo A_{c1} . Pri proučevanju posameznih faz cikla smo ugotovili naslednje:

a) jekla je potrebno avstenitizirati pri temperaturi pod 770°C , s tem da doba trajanja avstenitizacije ni večja od 4 ur. Ta rezultat je v skladu z nizko spodnjo kritično temperaturno mejo, ki je lastna nelegiranim jeklom, pri katerih ni stabilnih karbidov.

b) jeklo se mora pohladiti do temperature 650°C s hitrostjo ohlajevanja, ki ni večja od 50°C/uro .

Poizkusi so pokazali, da so ugodne tudi velike hitrosti ohlajevanja, npr. ohlajevanje na zraku do 300°C . To si lahko razlagamo z ugodnim vplivom fino lamelnarnega perlita, ki se izloča pri hitrem ohlajevanju in ki se v nadaljnji fazi izotermnega žarjenja zelo lahko sferoidizira.

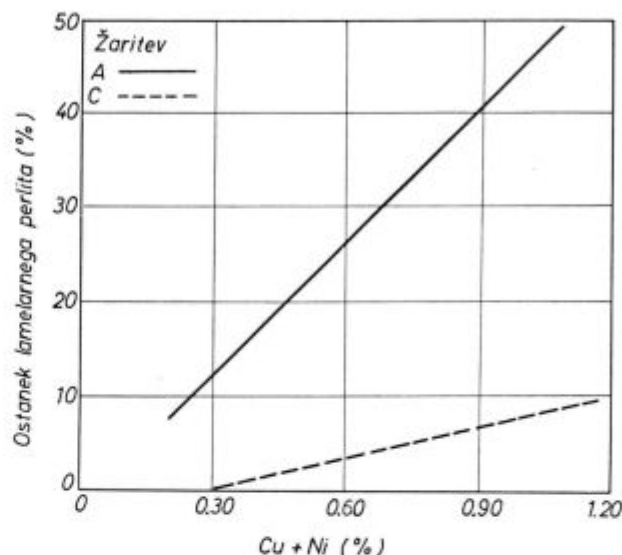
V kontinuirnem diagramu na sl. 13 za jeklo CQ 45 sta vnešeni obe hitrosti ohlajevanja.



Slika 13

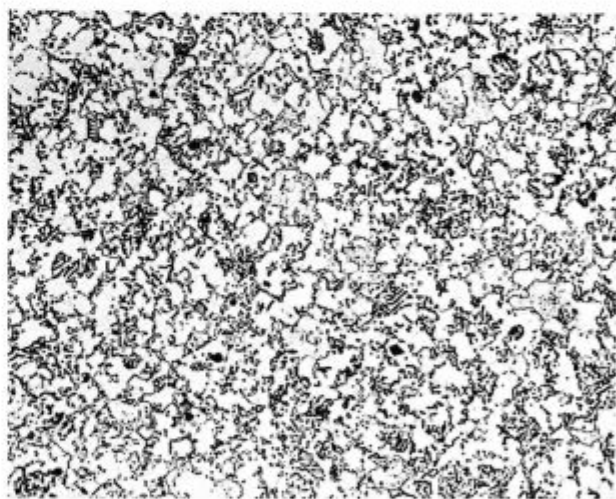
Kontinuirni TTT diagram za jeklo CQ 45

Z naraščanjem vsebnosti oligo elementov — Cu in Ni v jeklu se večja odpor proti sferoidizaciji cementita. Pri žarjenju s hitrim ohlajevanjem (žaritev C) je ta efekt manjši kot pri žarjenju s počasnim ohlajevanjem (žaritev A). Vpliv vsebnosti Cu in Ni na doseženo stopnjo sferoidizacije pri optimalnem ciklusu s počasnim ohlajevanjem ter pri postopku s hitrim ohlajevanjem ilustriramo z diagramom na sliki 14 in metalografskimi posnetki sl. 15, 16 in 17.



Slika 14

Vpliv vsebnosti Cu in Ni na doseženo stopnjo sferoidizacije pri različnih hitrostih ohlajevanja

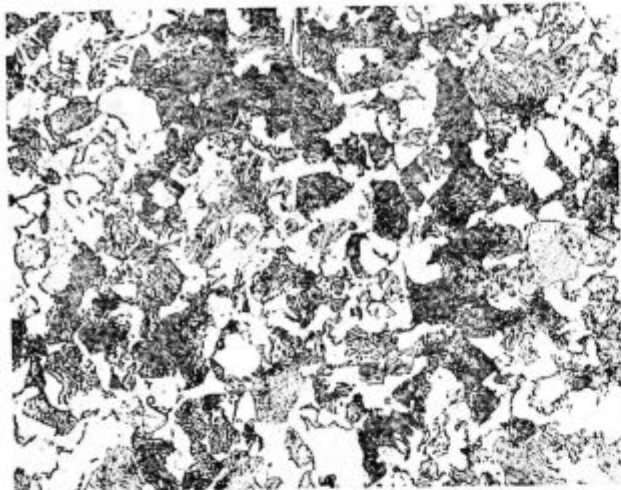


Slika 15

Mikrostruktura jekla CQ 45 po žarjenju s počasnim ohlajevanjem (vsebnost Cu + Ni pod $0,3\%$ $\times 500$)

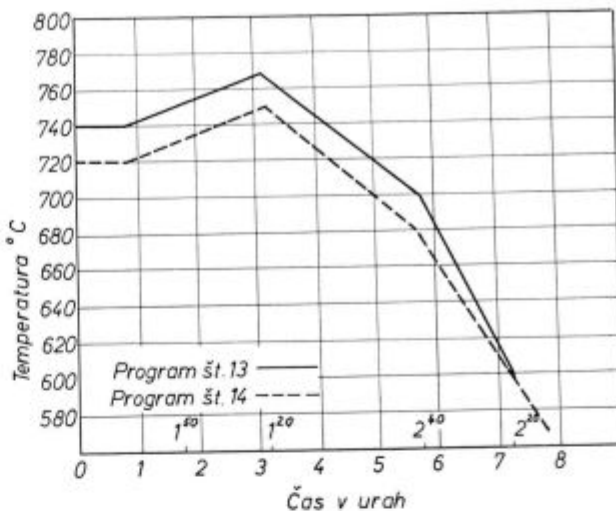
3.3 Nizkolegirana jekla za poboljšanje

Namen laboratorijskih žarenj je bil, poiskati tak režim mehkega žarjenja nizko legiranih jekel za poboljšanje, s katerim bi pri maksimalni storilnosti peči dosegli optimalno (maks. dovoljeno)



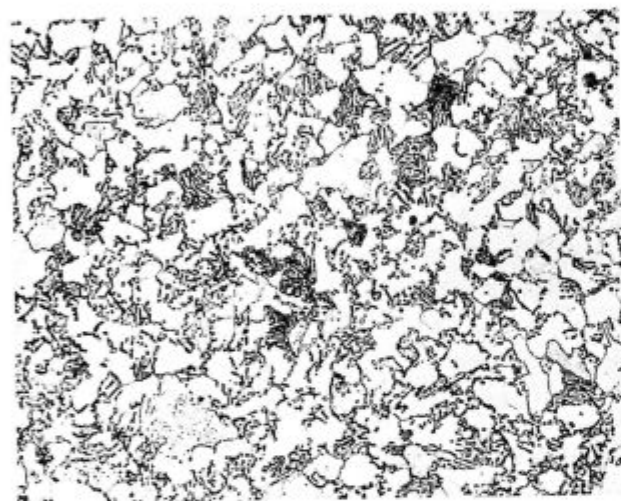
Slika 16

Mikrostruktura jekla CQ 45 po žarjenju s počasnim ohlajevanjem (vsebnost Cu + Ni = 1,2 % × 500)



Slika 18

Eksperimentalni ciklusi mehkega žarjenja nizkolegiranih jekel za poboljšanje



Slika 17

Mikrostruktura jekla CQ 45 po žarjenju s hitrim ohlajevanjem (vsebnost Cu + Ni = 1,2 % × 500)

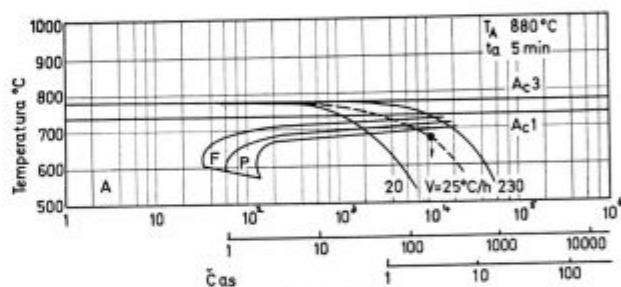
trdoto jekla, s čim višjo stopnjo sferoidiziranega cementita.

S poizkusnimi žarjenji v laboratorijski programski peči smo obdelali vsa nizkolegirana jekla za poboljšanje, legirana s Cr, Cr-V, Cr-Mo, CrNiMo in CrSi, ki jih navaja DIN 17200 (JUS C0.B9.021) ter na podlagi dobljenih rezultatov sestavili **enoten ciklus** za mehko žarjenje nizkolegiranih jekel za poboljšanje v industrijskih žarilnih pečeh.

Vrednosti za kritične točke premene ter TTT diagrame smo vzeli iz tujih katalogov⁵ ter iz rezultatov ustreznih preiskav na Raziskovalnem oddelku Zelezarne Jesenice. Na osnovi teh podatkov smo sestavili dva osnovna ciklusa za programsko žarjenje v laboratorijski peči. Oba ciklusa sta v koordinatah temperatura — čas prikazana na sliki 18.

Hitrost ohlajevanja iz temperature avstenitizacije je enaka pri obeh ciklih in znaša v kritičnem

območju 26° C/uro. Pri takšni hitrosti ohlajevanja bo pri vseh obravnavanih jeklih premena končana v visoko perlitnem območju na položnem delu krivulje na TTT diagramu, kar je tudi razvidno iz primera na sliki 19.



Slika 19

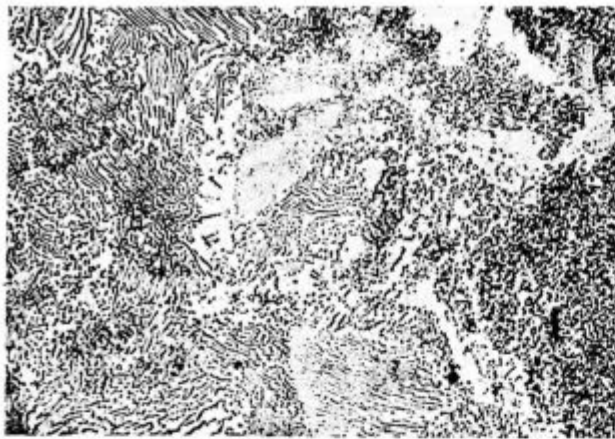
Kontinuirni TTT diagram za Cr-V jeklo za poboljšanje

Iz kontinuirnih TTT diagramov je tudi razvidno, da je temperatura ohlajevanja T_H 650° C, kjer se lahko prične s hitrim ohlajevanjem.

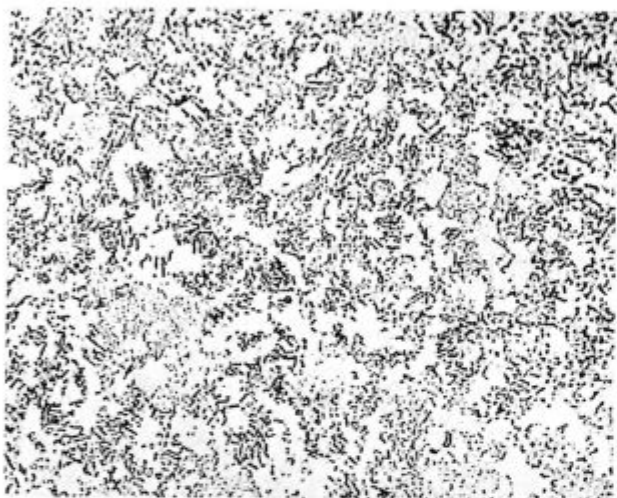
Dosežena trdota (HB kp/mm²) po mehkem žarjenju ter delež koaguliranega cementita v strukturi jekla je prikazan v tabeli 1, mikrostruktura jekel pa na slikah 20 in 21.

Tabela 1 — Rezultati mehkega žarenja nekaterih nizkolegiranih jekel za poboljšanje po eksperimentalnih ciklih

| vrsta jekla | vročje valj. stanje HB | HB HB | % Sf. % Sf. | HB HB | % Sf. % Sf. |
|-------------|------------------------|-------|-------------|-------|-------------|
| Č 4130 | 228 | 158 | 50 % | 156 | 50 % |
| Č 4830 | 316 | 185 | 80 % | 170 | 95 % |
| Č 4730 | 209 | 152 | 100 % | 159 | 100 % |
| Č 4731 | 267 | 180 | 80 % | 168 | 100 % |
| Č 4732 | 281 | 196 | 80 % | 164 | 100 % |
| Č 5430 | 302 | 226 | 50 % | 179 | 100 % |



Slika 20
Mikrostruktura jekla C4731 po mehkem žarenju (eksp. program 13 x 500)



Slika 21
Mikrostruktura jekla C4731 po mehkem žarenju (eksp. program 14 x 500)

4. APLIKATIVNO DELO

Postopek mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajanjem smo uvedli v kontinuirnih pečeh ter v stacionarnih žarilnih pečeh. Pri definiranju posameznih faz žarjenja je bilo potrebno izkoristiti možnosti, ki izhajajo iz same konstrukcije posameznih tipov industrijskih pečeh. Rešitev problema osvajanja postopka mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajanjem je za posamezne vrste industrijskih pečeh naslednja:

4.1 Kontinuirna žarilna peč

Kontinuirna žarilna peč nam služi za žarjenje paličnih jekel in žice v manjših kolobarjih. Zaradi svoje konstrukcije in funkcionalnosti je primerna za najbolj zahtevna žarjenja.

Zunanji videz peči je prikazan na sliki 22. Oblika peči je razvidna iz sheme na sliki 23.

Žarjenje se vrši v zaščitni atmosferi NX in RX plina v temperaturnem območju 680—930° C.

Peč ogrevamo z žarilnimi cevmi z notranjim izgorevanjem. Ti ogrevalni elementi so montirani nad pogonskimi valjčnicami in pod njimi. Število teh ogrevalnih elementov je v posameznih conah različno, ker je odvisno od funkcije posameznih con. Kot gorivo se uporablja kurilno olje ali nafta, kot pilot plin pa služi plin butan — propan. V žarilne cevi II. do VI. cone se za pospešeno ohlajanje lahko dovaja tudi mrzel zrak. Ker so posamezne cone med seboj ločene z obzidanimi pregradami, so lahko med njimi večje temperaturne razlike. Za izenačevanje temperature v posameznih conah služijo ventilatorji. Vstopna in izstopna veža sta opremljeni s premičnimi pokrovi ter z železno zaveso za tesnjenje peči. Na obeh koncih vež je predvidena še zračna zavesa. Višino temperature kontroliramo na vsaki coni posebej. Gorivo se v žarilne peči dozira avtomatično.

Kapaciteta ogrevanja od 0 — 730° C je v I. coni 2200 kg/uro, v I. in II. coni pa 2400 kg/uro.

Kapaciteta ohlajanja od temperature 870° na 760° v II. — VI. coni znaša 2200 kg/uro.

Vložek se pomika skozi peč po transportnih valjčnicah. Prva in druga polovica peči imata poseben pogon, seveda pa ima cela peč lahko enako hitrost, ki znaša od 0,7 — 7,3 m/uro.

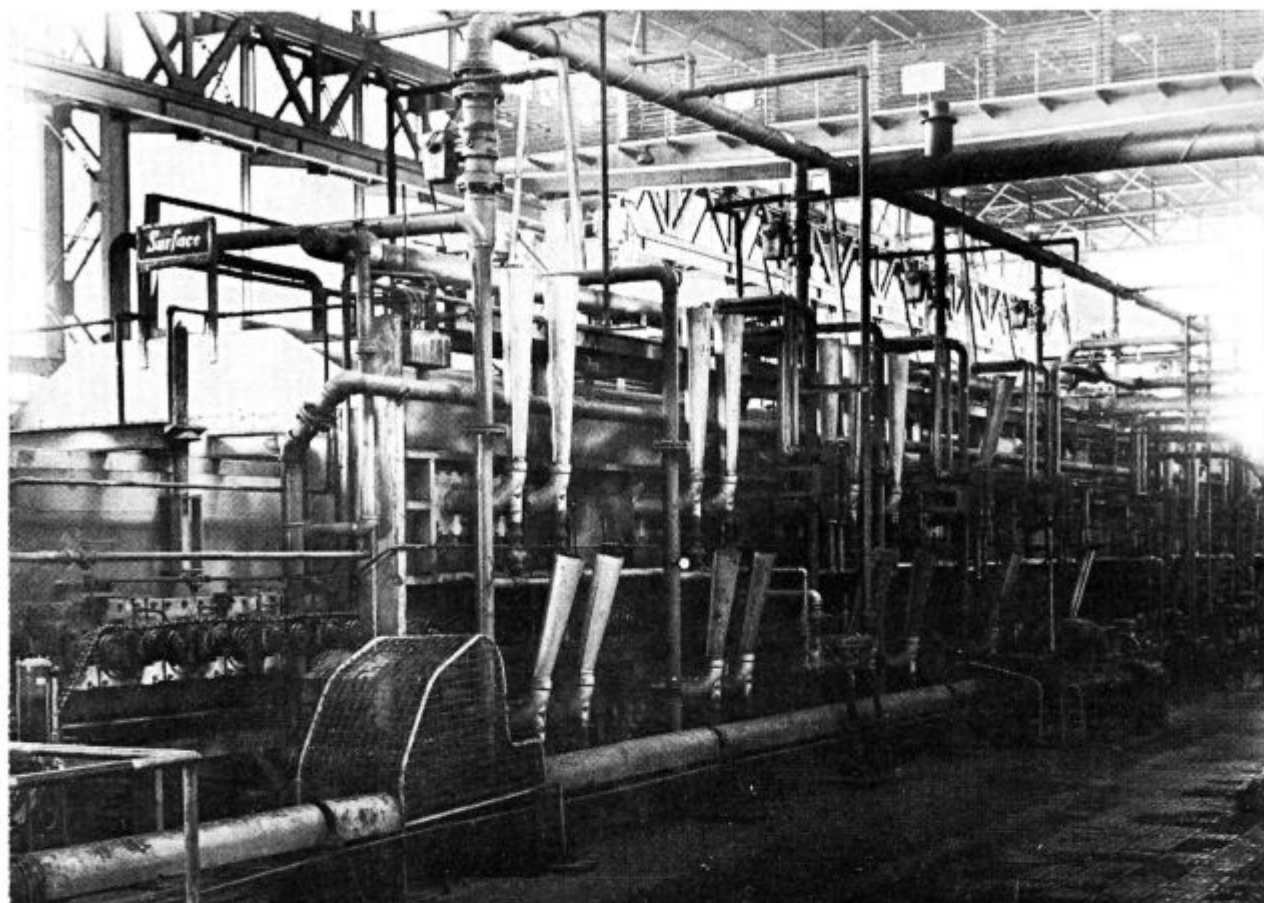
4.1.12 Rezultati žarjenja

Za obravnavani postopek mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajanjem je opisana kontinuirna peč posebno primerna. Programi žarjenja so definirani z višino temperature po posameznih conah ter hitrostjo pomika vložka skozi peč. Pri danih parametrih žarjenja je dosežena storilnost odvisna od naložitve vložka (kg/m), kar je zopet odvisno od oblike (dimenzija, ravnost) vložka.

Pri mehkem žarjenju legiranih jekel za poboljšanje dosežemo maksimalno storilnost peči 2400 kg na uro pri dovoljeni maksimalni obremenitvi valjčnic 1800 kg/m in hitrosti pomika skozi peč 2 m/uro. Temperaturni režim v peči pri mehkem žarjenju nekaterih CrV, CrMo jekel za poboljšanje je prikazan na sliki 24.

Pri sferoidizacijskem žarjenju nizko legiranih orodnih jekel dosežemo nižje storilnosti, okoli 1800 kg/uro, kar je posledica manjših hitrosti pomika jekla skozi peč in nižje dovoljene obremenitve peči. Temperaturni režim v peči za sferoidizacijsko žarjenje orodnih jekel je prikazan na sliki 25.

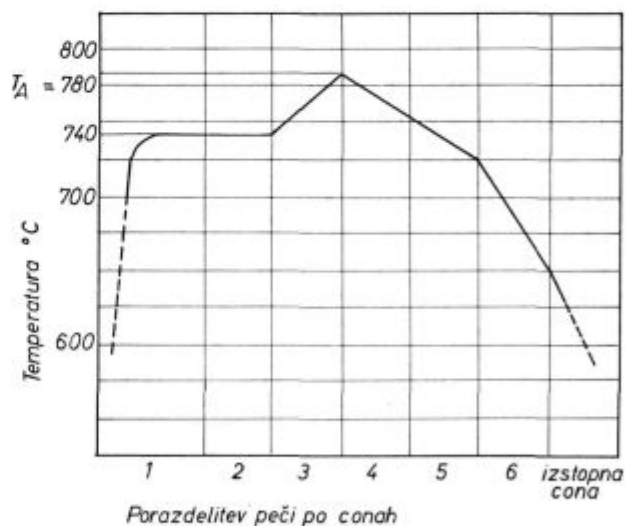
Uspešnost sferoidizacijskega žarjenja orodnih jekel po prikazanem ciklusu ilustrirajo podatki, navedeni v tabeli 2.



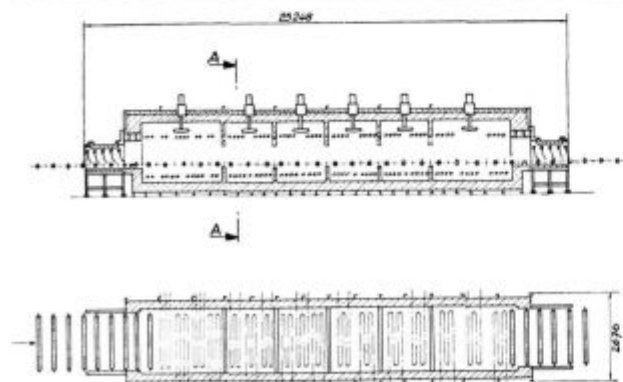
Slika 22
Sestronska kontinuirna žarilna peč

Tabela 2 — Rezultati sferoidizacijskega žarjenja nizkolegiranih orodnih jekel

| vrsta jekla | dim. Ø mm | trdota HB po žarjenju | stopnja % sferoid. | velikost karbidov (skala Düergarten) |
|-------------|-----------|-----------------------|--------------------|--------------------------------------|
| Č 4146 | 55 | 186—189 | 100 | 2.05.1 |
| Č 4146 | 16 | 179—182 | 100 | 2.05.2 |
| Č 6841 | 12 | 182—186 | 100 | 2.05.2 |
| Č 6841 | 15 | 179—182 | 100 | 2.05.2 |

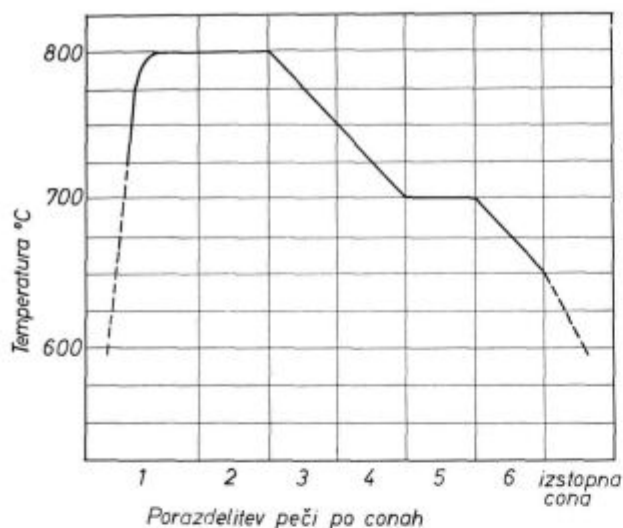


Slika 24
Ciklus žarjenja v kontinuirni žarilni peči



Slika 23
Shema 6-conske kontinuirne žarilne peči

Uspešnost sferoidizacijskega žarjenja po postopku s kontinuirnim ohlajevanjem v kontinuirni žarilni peči najlepše ilustrira primer sferoidizacijskega žarjenja jekla za kvalitetne vijake, vrste 41 Cr 4 (DIN 1654). Pogoji žarjenja so naslednji:



Slika 25

Temperaturni režim za sferoidizacijsko žarjenje orodnih jekel

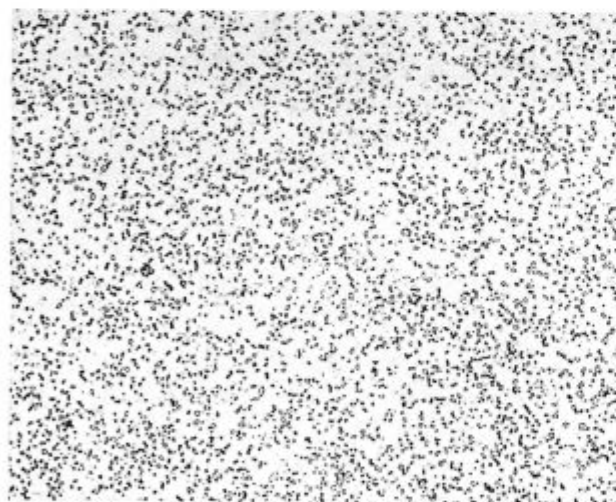
a) temperaturni režim v peči:

| | |
|----------|--------|
| cona I | 740° C |
| cona II | 760° C |
| cona III | 760° C |
| cona IV | 750° C |
| cona V | 720° C |
| cona VI | 650° C |

b) hitrost pomika 1,8 m/uro

c) atmosfera: zaščitni plin NX

Efekt sferoidizacijskega žarjenja je razviden iz posnetka mikrostrukture žarjenega jekla na sliki 26.



Slika 26

Mikrostruktura jekla 41 Cr 4 po sferoidizacijskem žarjenju
× 500

4.2 Stacionarne žarilne peči

Vložek v stacionarnih žarilnih pečeh ima obliko velikega »zaboja«, ki se ogreva v obravnavanih

stacionarnih pečeh z električnim tokom z vseh strani preko uporovnih grelnih elementov. Normalno se registrirajo temperature oboka in dna peči. Zaradi velike višine in širine vložka pa obstaja večja temperaturna razlika med površino in sredino vložka, ki jo je potrebno pri postopku mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajevanjem upoštevati. V vseh stacionarnih žarilnih pečeh, kjer smo uvedli postopek mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajanjem, smo zato vgradili še **dodatne termoelemente**, ki so vloženi v sredino vložka in registrirajo temperaturo na tem mestu. Prav tako smo v fazi eksperimentov merili temperaturo na zgornji površini vložka. Ze iz eksperimentalnega dela je razvidno, da lahko za večino nizkolegiranih jekel za poboljšanje sestavimo enoten režim mehkega žarjenja po postopku s kontinuirnim ohlajanjem. Izjema so le manganova in krom-nikelj-molibdenova jekla. V vseh obravnavanih stacionarnih pečeh je tako mogoče postaviti enoten režim mehkega žarjenja nizkolegiranih jekel za poboljšanje, ki se zaradi razlik v konstrukciji posameznih peči razlikujejo le v načinu ohlajevanja iz temperature avstenitizacije. Tak unificiran režim mehkega žarjenja nam v vsakem slučaju omogoča **polne naložitve peči**, kar je za doseg visoke storilnosti žarilnih agregatov zelo pomembno. **Osnovni parameter žarjenja, ki regulira cikel**, pa je **v vseh primerih temperatura v sredini vložka**. Pogoji mehkega žarjenja nizko legiranih jekel za poboljšanje v stacionarnih pečeh so naslednji:

V periodi ogrevanja se temperatura nastavi na 800° C. Ko peč doseže to temperaturo, se le-ta preklopi na temperaturo 780° C. Pregrevanje na tej temperaturi traja toliko časa, dokler sredina vložka ne doseže 750° C. Po eni uri se peč izklopi. Ohlajanje je končano v momentu, ko sredina vložka doseže temperaturo 650° C.

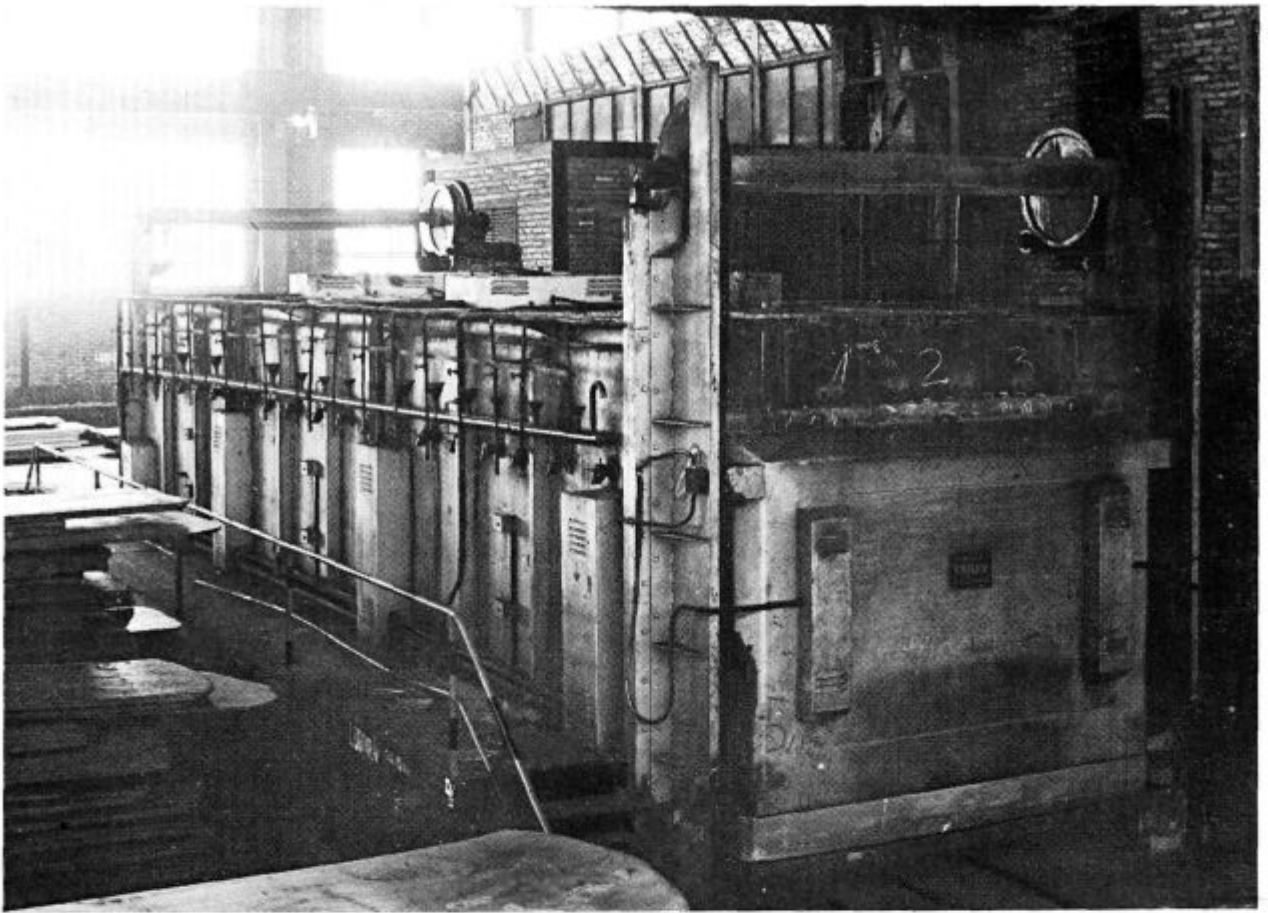
4.2.1 Tunelska žarilna peč

Tunelska žarilna peč služi za mehko žarjenje debele pločevine, gredic, toplo valjanih trakov v svitkih in večjih kolobarjev toplo valjane žice. Zunanji videz te peči je prikazan na sliki 27, presek peči z vsemi glavnimi elementi, ki jo sestavljajo, pa je shematsko prikazan na sliki 28.

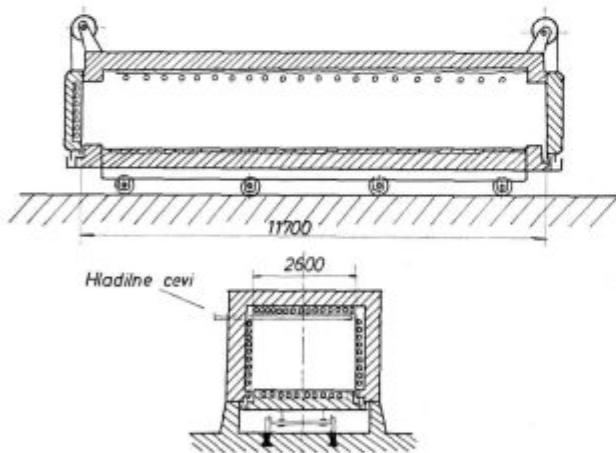
Priključna moč peči znaša 950 kW — vložek pri enkratni naložitvi 40—50 ton. Celoten cikel mehkega žarjenja po postopku s kontinuirnim ohlajanjem je prikazan na diagramu na sliki 29.

Ostali parametri cikla so bili naslednji:

- vrsta jekla Č 4732, Č 4730, Č 3230;
- teža vložka 43320 kg;
- trajanje ciklusa 38 ur;
- dosežena storilnost peči 1140 kg/uro;
- specifična poraba energije 182 kW/tono.



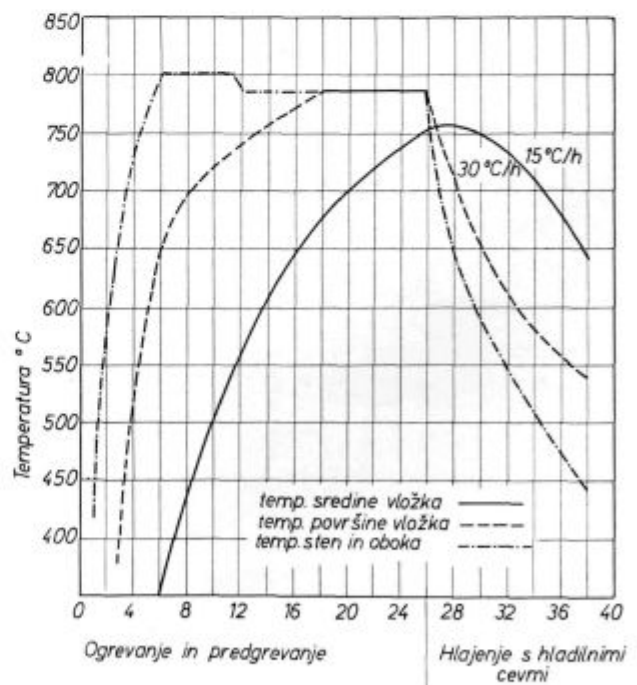
Slika 27
Tunelska žarilna peč



Slika 28
Shema tunelske žarilne peči

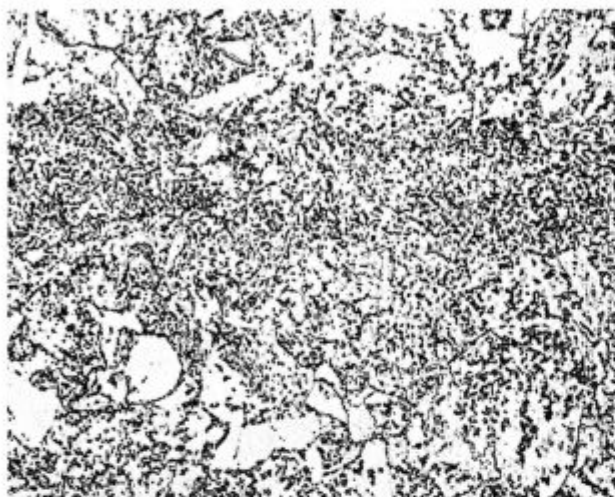
Iz diagrama lahko razberemo še naslednje časovne pokazatelje ciklusa:

| | |
|-------------------------------|---------------|
| Čas ogrevanja in pregrevanja: | 19 ur |
| Čas izenačevanja — površina | 7 ur |
| sredina | 6 ur |
| Čas ohlajanja | 12 ur |
| Hitrost ohlajanja peči | ca. 50° C/uro |
| Sredina vložka | 8—15° C/uro |



Slika 29
Ciklus mehkega žarjenja po postopku s kontinuirnim ohlajanjem v tunelski peči

Dosežena nizka hitrost ohlajevanja zagotavlja visoko končno temperaturo transformacije. Mehanske lastnosti mehko žarjenih jekel za poboljšanje, žarjenih po prikazanem ciklusu, v vseh primerih zadovoljujejo. Dosežena trdota se giblje pod HB 200 kp/mm². Mikrostruktura jekla po žarjenju kaže visoko stopnjo sferoidizacije, kar je razvidno iz slike 30.



Slika 30

Mikrostruktura jekla Č 4730 po mehkem žarjenju v tunelski peči × 500

4.2.2 Zvonaste žarilne peči

V zvonastih žarilnih pečeh se žarijo paketi tanke in srednje pločevine ter palično jeklo, gredice in lamele. Zunanji videz zvonaste žarilne peči je prikazan na sliki 31.

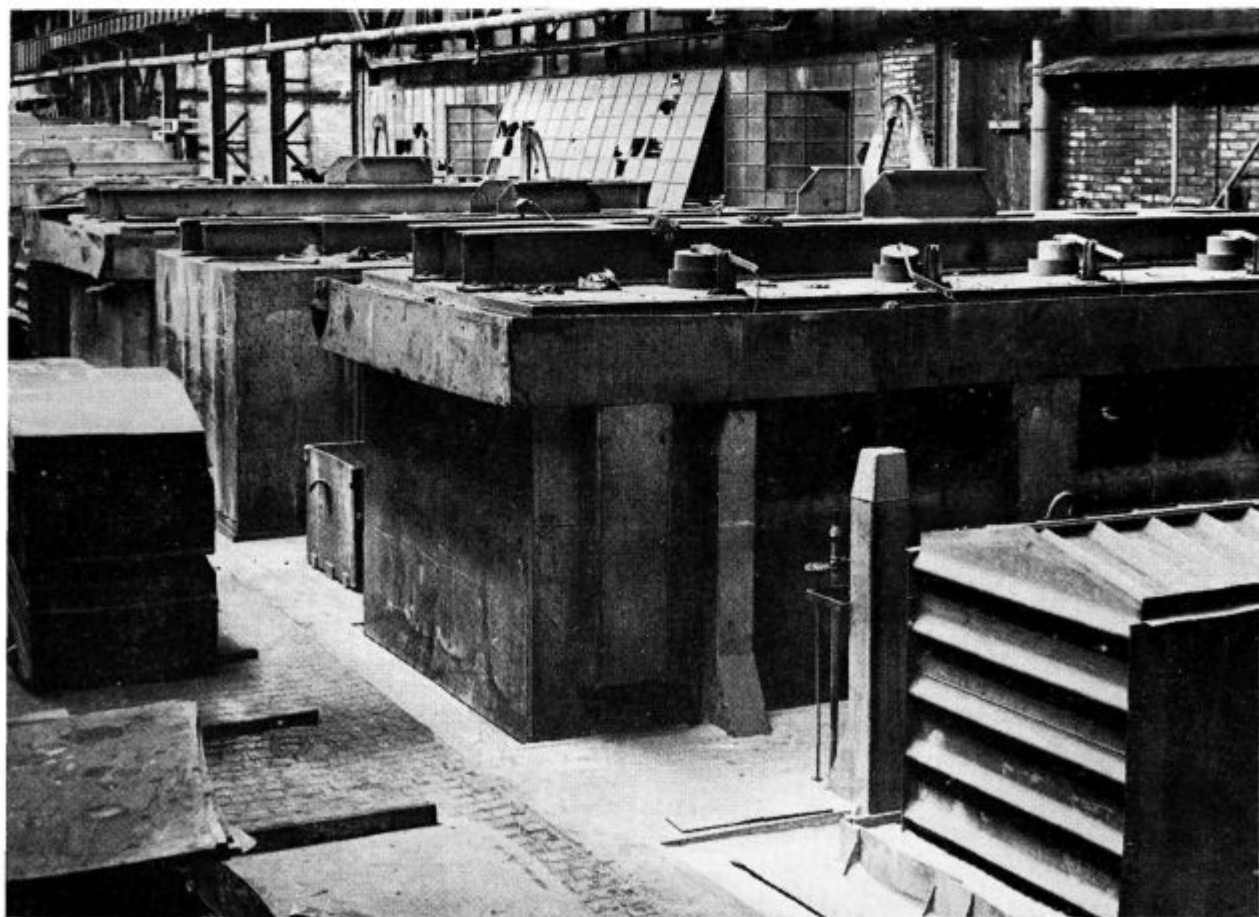
Zvonasto žarilno peč sestavljajo naslednji elementi:

Trije podstavki, na katerih je naložen vložek; žarilni zvon, pod katerim se vložek ogreva; hladilni zvon, pod katerim se vložek ohlaja.

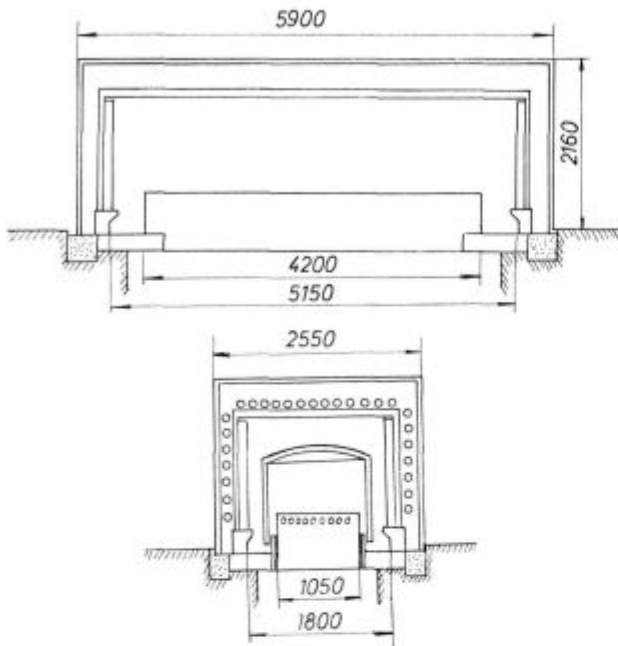
Uporovni in grelni elementi so vgrajeni v podstavke, ter stene in strop žarilnega zvona. Hladilni zvon je obzidan s šamotno opeko, za ohlajevanje pa služi 6 odprtin na stropu, ki se odpirajo in zapirajo s čepi. Priključna moč peči znaša 350 kW, optimalni vložek pri enkratnem zalaganju pa je 15 ton.

Mehko žarjenje po postopku s kontinuirnim ohlajevanjem se v zvonastih pečeh vrši na naslednji način: Vložek se ogreva na zahtevano temperaturo avstenitizacije pod žarilnim zvonom. Ko sredina vložka doseže zahtevano temperaturo, se prične z ohlajanjem na ta način, da se žarilni zvon zamenja s hladilnim zvonom. Zamenjava žarilnega zvona s hladilnimi zvonovi se izvrši s pomočjo

Slika 31 Zvonasta žarilna peč

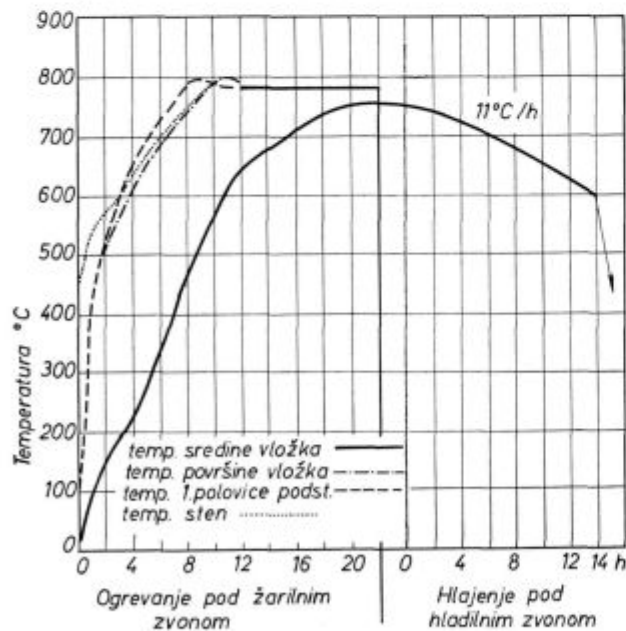


dveh žerjavov in je končana v ca. 3 minutah. Po zamenjavi se žarilni zvon postavi na podstavek z mrazim vložkom, ker se zopet prične z ogrevanjem. Na tretjem prostem podstavku se že žarjeni vložek razklada in pripravlja nov vložek za mehko žarjenje. Shema zvonaste žarilne peči je prikazana na sl. 32.



Slika 32
Shema zvonaste žarilne peči

Mehko žarjenje po postopku s kontinuirnim ohlajanjem poteka v zvonastih pečeh neprekinjeno, brez mrtvih časov, kar omogoča maksimalno izkoriščanje peči. Storilnost peči je torej odvisna le od

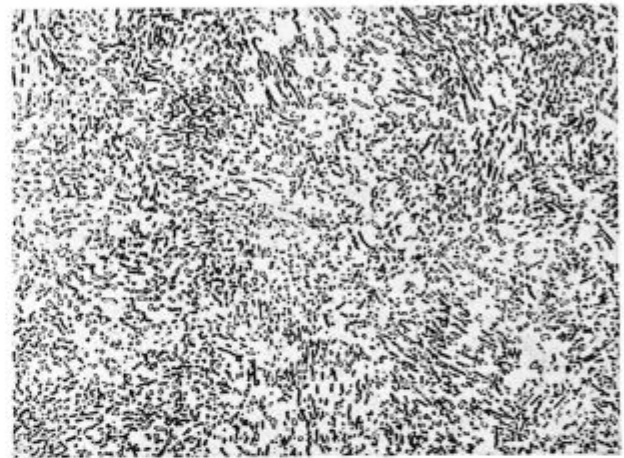


Slika 33
Ciklus mehkega žarjenja po postopku s kontinuirnim ohlajanjem v zvonastih pečeh

časa ogrevanja vložka, saj je ohlajevanje, ki se vrši v drugem podstavku istočasno, končano nekaj ur prej. Celoten cikel mehkega žarjenja v zvonastih pečeh ilustriramo s primerom mehkega žarjenja jekla, vrste Č 4732 in Č 3734 v palicah, v diagramu na sliki 33.

Teža vložka je znašala 13410 kg
doba ogrevanja je bila 22 ur
dosežena storilnost pa 510 kg/uro.
Hitrost ohlajevanja je bila 11° C/uro,
vložek se je ohlajal do temperature 600° C
čas ohlajanja je trajal 14 ur.

Trdota jekla po žarjenju (poprečje 10 meritev) = Č 4732 — HB 162 kp/mm², Č 4734 — HB 176 kp/mm². Visoka stopnja sferoidizacije cementita po mehkem žarjenju je prikazana na sliki 34, kar potrjuje uspešnost uporabljenega postopka.



Slika 34
Mikrostruktura jekla Č 4732 po mehkem žarjenju × 500

5. ZAKLJUČKI

Za hladno predelavo orodnih jekel ter jekel za poboljšanje, kjer se zahteva visoka plastičnost ali dobra obdelovalnost, je s toplotno obdelavo vroče valjanega jekla potrebno doseči nizko trdoto ter mikrostrukturo jekla s krogličasto obliko cementita v feritni osnovi.

Hitre metode mehkega žarjenja jekel, ki vodijo k nizki trdoti in željeni obliki mikrostrukture jekel pri visoki storilnosti industrijskih žarilnih peči, so osnovane na postopku s kontinuirnim ohlajanjem. Pri tem postopku se jeklo za krajši čas ogreje nad kritično temperaturo A_c1 in nato počasi ohlaja.

Pogoji žarjenja po postopku s kontinuirnim ohlajanjem so odvisni od vrste jekla, ki ga žarimo, to je vrednosti kritičnih premenskih točk ter oblike TTT diagrama za določeno jeklo.

Različne kvalitete jekel znotraj obravnavanih kvalitetnih grup imajo toliko skupnega, da je mogoče sestaviti za posamezne kvalitetne grupe jekel enotne cikle žarjenja.

Ker poteka postopek žarjenja s kontinuirnim ohlajanjem na različnih temperaturnih nivojih, so za ta postopek najbolj primerne kontinuirne večconske žarilne peči, v katerih je mogoče sferoidizacijsko žariti jekla po najbolj zahtevnih programih.

V stacionarnih pečeh se lahko kontrolirano vodi le enostaven režim mehkega žarjenja s kontinuirnim ohlajanjem na osnovi temperature, merjene v sredini vložka. Zaželjeno optimalno hitrost ohlajanja dosežemo s pravilnim izkoriščanjem konstrukcijskih elementov, ki sestavljajo stacionarne peči.

Literatura

1. Payson P. *The Metallurgy of Tool Steels* John Wiley Co Sons. in New York 1962

2. Dr. ing. Labonek F. »Podminky pro vznik globulárního perlity při žihání nadeutektoidních ocelí, zvláště oceli pro voliva ložiska« *Hutnické listy* číslo 3 rok 1965 str 190—194
3. Dr. ing. Labonek F. »Zpřesnění způsobu žihání oceli pro volivá ložiska s přihlédnutím k obsahu Ni, Cu a Mn« *Hutnické listy* číslo 7 rok 1961 str 471—475
4. Rao F. S. »The spheroidisation of Steel« *Machinery and Production Engineering* March 2 1966 str 483—486
5. Wever F., Rose A. *Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle* Verlag Stahleisen M. B. H. Düsseldorf 1954/56
6. Light R. J. Significance of Time — Temperature — Atmosphere Relations in Continuous Annealing *Iron and Steel Engineer*, April 1969, str. 62—71
7. Tehnički priručnik *Železarne Jesenice*. Progres — Novi Sad 1961, str. 96—115

ZUSAMMENFASSUNG

Für die niedriglegierten Werkzeug- und Vergütungsstähle und Stähle für die kalt zu formende Schrauben wurde ein Weichglühverfahren in Durchlauf und stationären Industrieglühöfen mit kontinuierlicher Abkühlung entwickelt. Die Vorteile dieses Verfahrens vor dem isothermen Glühen sind in dem, dass man die verlangte Härte des Stahles und einen hohen Grad der Koagulierung des Zementites beim besseren Vermischen der Gefügebestandteile in kürzerer Zeit erreicht. Die Stahlqualität wird dementsprechend verbessert und die Leistung der Industrieglühöfen wird erhöht.

Der optimale Glühungsverlauf für die einzelnen Stahlgruppen wurde durch das Glühen der Proben in einem programmierten Laborofen festgestellt, mit der Voraussetzung, dass die Werkzeugstähle und die Stähle für kalt zu formende Schrauben vollkommen weich gegläht, die Vergütungsstähle aber auf eine maximal erlaubte Härte und mit bis zum höchsten Mass koaguliertem Zementit gegläht sein müssen. Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Vereinigen der Glühverfahren der einzelnen Stahl-

gruppen gewidmet, was eine volle Besetzung der Öfen beim jeden Glühen ermöglichen sollte.

Bei der Einführung des Weichglühverfahrens mit kontinuierlicher Abkühlung in den Industrieöfen ist es nötig in einzelnen Phasen des Zyklus die Möglichkeiten welche die Ofenkonstruktion bietet, auszunutzen.

Das anspruchsvolle Sferoidisationsglühen wurde im kontinuierlichen Glühöfen ausgeführt in welchen das Glühverfahren mit kontinuierlicher Abkühlung keine Probleme verursacht, wenn die Glühparameter Zeit — Temperatur gegeben sind. Die stationären Glühöfen müssen zuerst mit allen nötigen Elementen für die Kühlung komplettiert werden, soeben wurden noch zusätzliche Thermolemente eingebaut, welche die Temperatur im inneren des Einsatzes messen.

Die Grundparameter welche den Glühzyklus führen sind die Temperatur in der Mitte des Einsatzes und die Abkühlungsgeschwindigkeit. Sie liess sich in den letzt genannten Öfen ohne weiteres regeln.

SUMMARY

A method of annealing with continuous cooling was introduced for annealing low-carbon tool steels, steels for quality screws, and low-alloyed steels for tempering in industrial annealing furnaces, continuous and stationery ones. Advantage of this method over the isothermal annealing is in obtaining the demanded hardness of steel and a high degree of cementite coagulation at better separation of structure components in a shorter time. Quality of steel is thus improved and capacity of industrial annealing furnaces is increased.

The optimal conditions for annealing different groups of steels were studied by annealing steel samples in a laboratory programmed furnace. Demands were taken in account that the tool steels and the steels for quality screws must be spheroidisedly annealed, and the steels for tempering annealed to the maximal allowed hardness at simultaneous maximal amount of coagulated cementite. A special attention was given also to combinations of annealing conditions for individual steel groups what

should enable the full exploitation of the furnace at each annealing.

Introducing the method of annealing with continuous cooling into industrial annealing furnaces demands to make use of the possibilities in individual phases of the cycle, due to the design of different discussed types of industrial annealing furnaces. The most exacting spheroidised annealing were directed into the continuous annealing furnace where introduction of the annealing with continuous cooling does not present any problem if parameters of annealing — the temperature — time — are given in different phases. At stationary annealing furnaces, the furnaces had to be completed at first with all the belonging elements for cooling, and additional thermocouples inserted in the center of the charge had to be built in. The basic parameters of annealing which control the cycle are the temperature in the center of the charge and the cooling rate which also did not cause problems in the discussed furnaces.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для мягкого накаливания низкоуглеродистых инструментальных сталей, сталей для качественных винтов а также низколегированных сталей для облагораживания в непрерывных и стационарных промышленных печах для накаливания, введен способ отжига с непрерывным охлаждением. Преимущество этого способа в сравнении с изотермическим отжигом состоит в том, что можно получить требуемую твердость стали и высокую коагуляцию цементита при лучшем размещении структурных компонент в более коротком времени. Улучшается качество стали и эффективность промышленной печи.

Оптимальный режим отжига для отдельных групп сталей был изучен отжигом образцов стали в лабораторной программной печи. Взято во внимание требование, что инструментальные стали и стали для качественных винтов должны быть термически обработаны на зернистый перлит а стали для облагораживания на максимальную твердость с чем высшей степень коагулированного цементита.

Особое внимание посвящено объединению режимов отжига при отдельных группах стали что разрешает заполнить полностью печ. При введении этого способа мягкого отжига необходимо при отдельных фазах цикла использовать возможности которые происходят из конструкции типов печей. Наиболее требовательный отжиг на зернистый перлит был выполнен в непрерывной печи в которой введение отжига с непрерывным охлаждением не дало препятствий, при условии если существуют параметры для отжига — темп. и время для отдельных фаз.

При стационарных печах нужно было сперва оборудовать печи с всеми необходимыми элементами для охлаждения и вставить термоземента которые вставлены в шихтовой материал. Основной параметр отжига суть тем.-а в середины шихтового материала и быстрота охлаждения; в печах которые были употреблены оказалось что не было никаких проблем.

Železarna Jesenice že v vsem povojnem obdobju oskrbuje številne proizvajalce vijачne robe v Jugoslaviji.

Sodobna tehnologija izdelave vijakov in matic s hladnim stiskanjem zahteva tudi odgovarjajoča jekla.

Železarna Jesenice sledi razvoju tehnologije za izdelavo vijakov in matic s hladnim postopkom in je razvila dve novi vrsti jekla:

1. Nizko ogljično nelegirano jeklo za izdelavo matic s hladnim stiskanjem

ROMAT

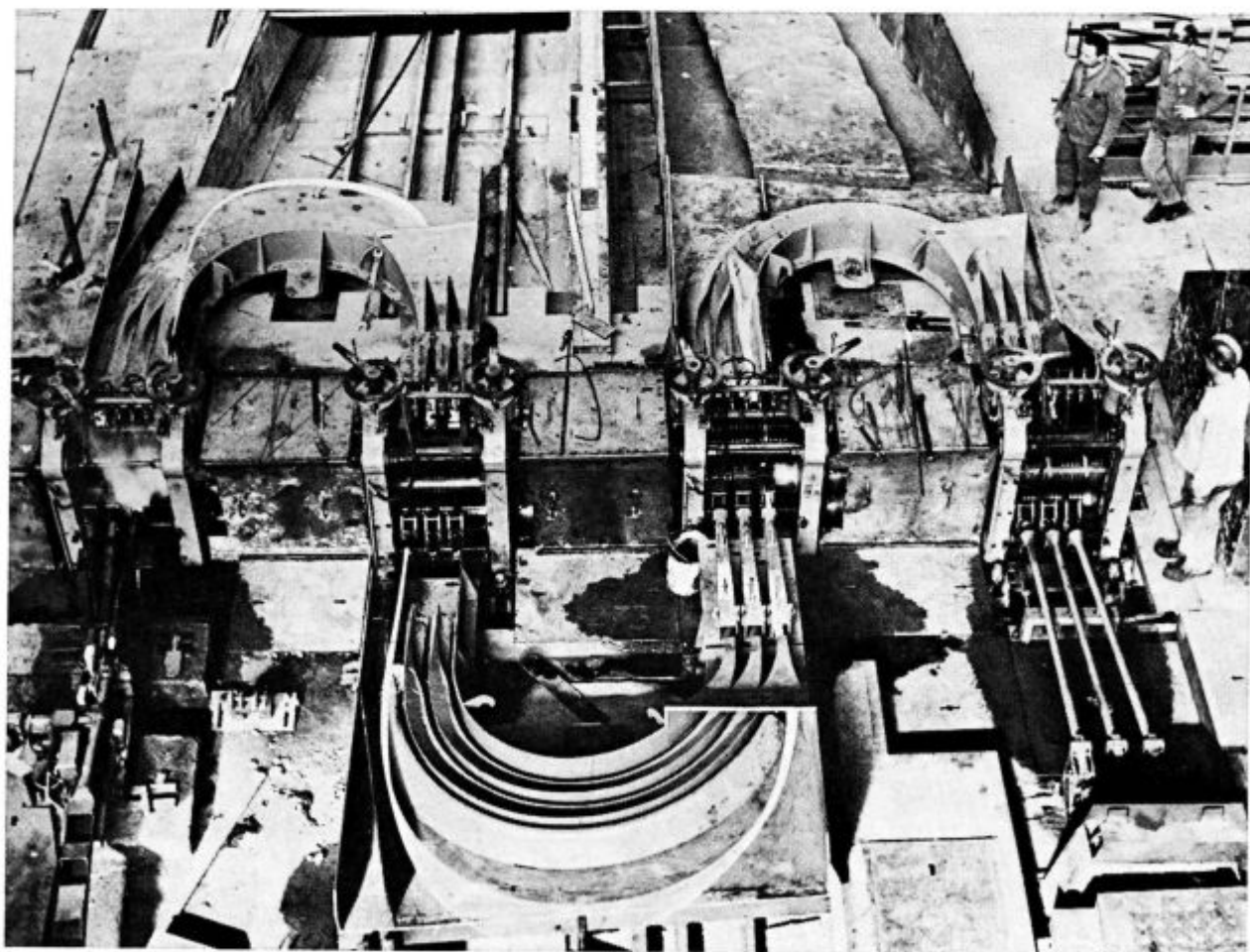
ki zagotavlja:

- visoko plastičnost jekla za oblikovanje šestoglatega preseka matice, posebno v visokoobremenjeni robni coni
- nizkostižno trdnost, da dosežemo gladke in planparalelne strižne ploskve
- dobro obdelovalnost na mestu odrezovanja navojev, kar naj omogoči visoko storilnost pri tej operaciji
- brezhibno kvaliteto površine

2. Nizkoogljično nelegirano jeklo za izdelavo vijakov s hladnim stiskanjem

KV 10

ki zagotavlja dobro plastičnost jekla po celem preseku



Delovni motiv iz valjarne žice na Beli. — Foto Makovec

Novi načini jemanja vzorcev za določevanje kisika v jeklu

Za kvaliteto izdelanega jekla ni merodajen samo kisik kot tak, temveč sestava, oblika in razdelitev kisikovih spojin. Zato izbira jeklar tak način dezoksidacije, ki ne daje le najmanjšo količino vključkov, temveč vključke določene vrste in kemične sestave.

Prvi del članka obravnava na konkretnih primerih 4 različne tehnologije dezoksidacije ter podaja izpeljavo mehanizma ter oceno tega ali onega načina dezoksidacije.

Za uspešno dezoksidacijo je nujno poznavanje vsebnosti kisika v talini. Zato obravnava drugi del članka problem jemanja vzorcev za določevanje kisika v jeklu. Podan je literaturni pregled različnih načinov jemanja vzorcev, opis naprav za vzorčevanje ter prednosti in pomanjkljivosti posameznih načinov vzorčevanja. Podrobno je opisano vzorčevanje s sesanjem taline v evakuirane cevke, podani so dobljeni rezultati, primerjava z drugimi metodami vzorčevanja ter ocena posameznih načinov vzorčevanja z ozirom na homogenost in reprezentativnost vzorca ter hitrost in izvedbo vzorčevanja.

UVOD

Pri vseh postopkih za proizvodnjo tekočega jekla želi jeklar doseči v žilavilni periodi čim večji oksidacijski potencial žilindre oz. taline, v fazi dezoksidacije pa skuša spet z različnimi dezoksidanti in dezoksidacijsko tehnologijo znižati količino kisika do najnižjih vrednosti.

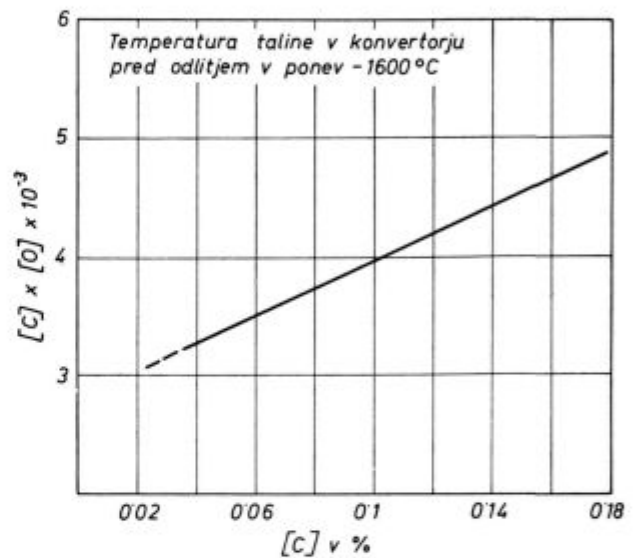
Kakor predstavlja relativno visoka vsebnost kisika v talini v fazi žilavenja pri pravilni žilindri pogoj za uspešno odvijanje žilavilnih reakcij (C, P, N, S), tako zadovoljuje čim nižji kisik ob koncu rafinacijske periode izvedbo zadovoljive dezoksidacije z najmanjšo možno količino dezoksidantov in z najmanjšo količino oksidnih dezoksidacijskih produktov v nekovinskih vključkih.

MEHANIZEM DEZOKSIDACIJSKE TEHNOLOGIJE

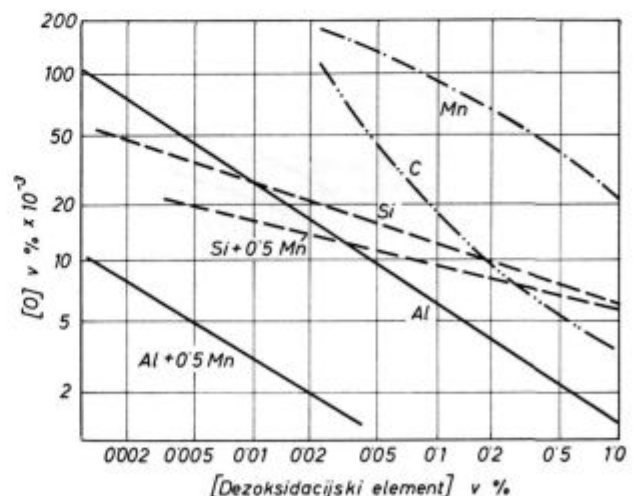
Poglejmo na konkretnem primeru SM jekla z 0,1 % C, 0,25 % Si, 0,5 % Mn rezultate 4 različnih dezoksidacijskih tehnologij:

1. Standardna dezoksidacija taline s FeSi + Al v ponvi,

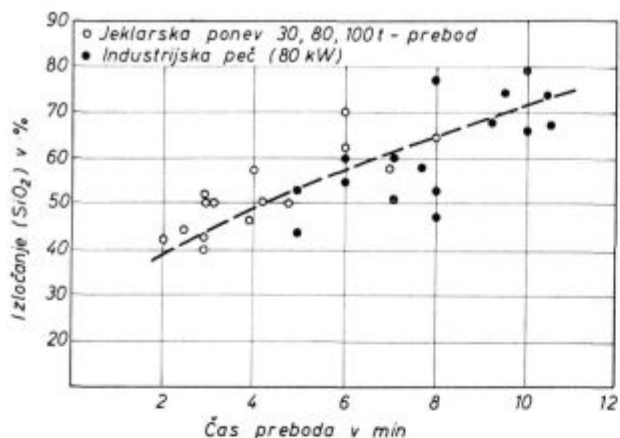
2. Preddezoksidacija taline s SiMn v peči ter korektura s FeSi + Al v ponvi,
3. Preddezoksidacija taline s SiMn v peči ter končna dezoksidacija z Al v ponvi (korektura Si z dodatkom FeSi),
4. Dezoksidacija z Al v ponvi in korektura Si z dodatkom FeSi v ponvi.



Slika 1
Vpliv ogljika na produkt [C] x [O]

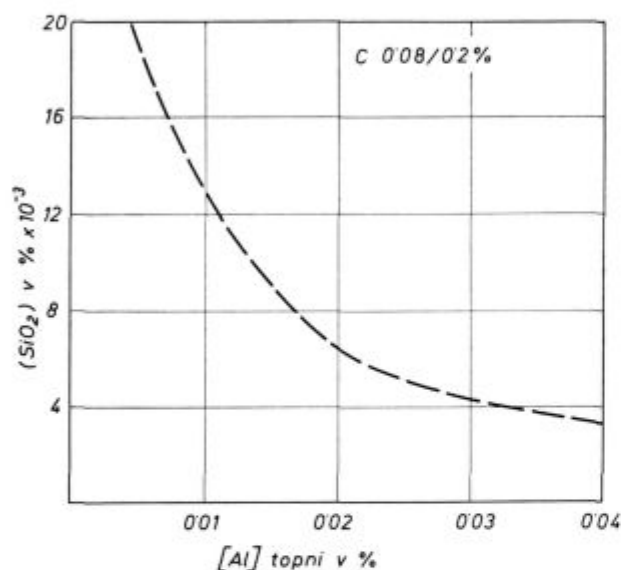


Slika 2
Ravnotežje med kisikom in dezoksidacijskim elementom



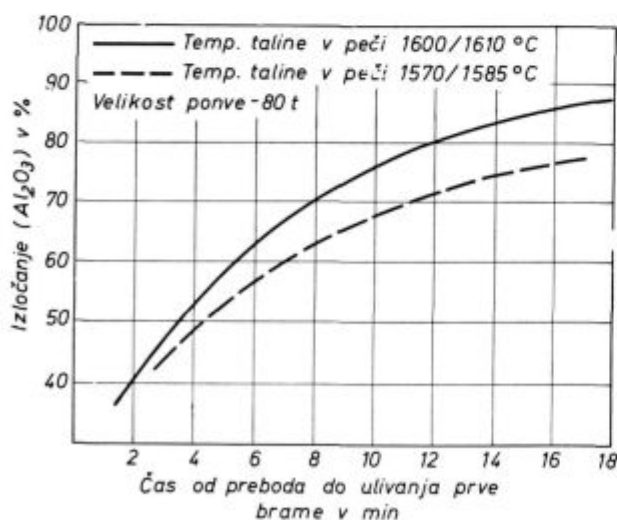
Slika 3

Vpliv časa preboda na obseg izločanja SiO₂ v vključkih



Slika 4

Vpliv vsebnosti topnega Al na zmanjšanje SiO₂ v vključkih



Slika 5

Vpliv časa na izločanje Al₂O₃ v vključkih

Ad. 1. V talini pri 0,1 % C in normalnih žilavilnih pogojih bo ob koncu rafinacije vrednost produkta $[C] \times [O]$ približno 0,0033 in prosti kisik pribl. 0,033 % (slika 1). Če izvedemo standardno dezoksidacijo in smatramo, da se v fazi dezoksidacije v talini v ponvi v glavnem izvajajo reakcije do približnega ravnotežja, bo verjetno potekala najprej dezoksidacija preko FeSi (vpliv znatno večje količine Si — 0,25 % napram Al — 0,01 %).

Ravnotežna količina kisika pri 0,25 % Si je približno 0,01 % (slika 2). Razlika $(0,033 - 0,01) = 0,023$ % kisika reagira s Si, pri čemer se tvori okrog 0,043 % SiO₂. Talina iz peči vsebuje še 0,003 % SiO₂ (nečistoče vložka). V času preboda (okrog 3 minute) pride do izločanja SiO₂ v obsegu približno 45 % (slika 3). Ostanek $55/100 \times 0,046 = 0,025$ % SiO₂ je potrjen le še manjšemu izločanju v odvisnosti od časa. Skupno z 0,008 % SiO₂ iz ognjeodpornega materiala ponve znaša količina SiO₂ približno 0,033 %. Dodatek Al v količini 0,8 kg/t nudi v izdelanem jeklu okrog 0,01 % topnega Al, v talini v ponvi ga je okrog 0,014 %. Ta količina je v ravnotežju s približno 0,003 % kisika. Razlika $(0,01 - 0,003) = 0,007$ % kisika reagira z Al, pri čemer nastane 0,013 % Al₂O₃. Talina iz peči vsebuje še 0,004 % Al₂O₃ (nečistoče vložka). Redukcija SiO₂ pri konkretni vsebnosti Al (slika 4) se izvede do približno 0,008 % SiO₂. Razlika $(0,033 - 0,008) = 0,025$ % SiO₂ se reducira z Al, pri čemer nastane 0,028 % Al₂O₃. Skupno nastane 0,045 % Al₂O₃.

Aluminati imajo močno tendenco izločanja iz taline v žlindro. Verjetni obseg izločanja Al₂O₃ znaša okrog 80 % (slika 5), kar je odvisno od časa izločanja. V talini ostane torej $20/100 \times 0,045 = 0,009$ % Al₂O₃.

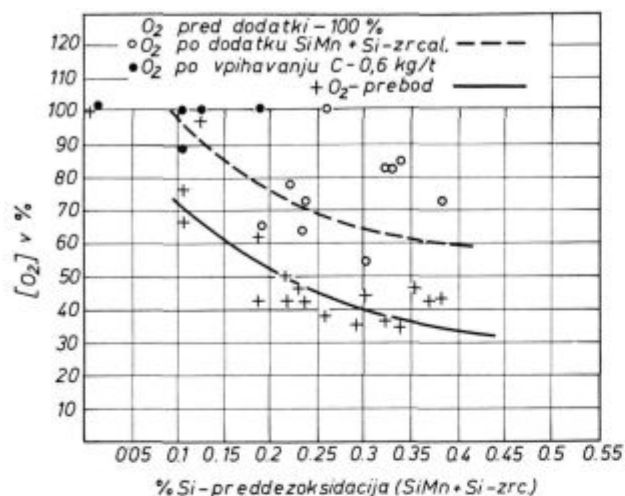
V vključkih bo pribl. 0,008 % SiO₂, 0,009 % Al₂O₃, 0,003 % prostega kisika kot (FeO + MnO), kar nudi približno 0,012 % celokupnega kisika v izdelanem jeklu.

Kvalitetno jeklo z 0,01 % C naj ima celokupni kisik približno 0,008 %. Da to dosežemo je potrebno:

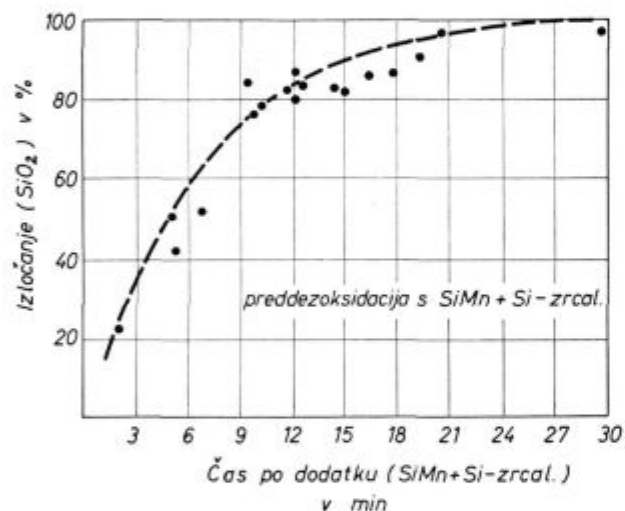
- povečati dodatek Al, da bo v talini vsaj 0,015 % topnega Al, kar dovoljuje redukcijo SiO₂ do pribl. 0,005 %,
- znižati kisik v periodi rafinacije, kar v načelu zahteva manjši dodatek preddezoksidantov in vodi k manjši količini končnih dezoksidacijskih produktov.

Ad. 2. Pri dodatku npr. 0,3 % Si kot SiMn v talino okrog 8 minut pred prebodom (slika 6) bo v talini v trenutku preboda 0,1 do 0,12 % Si, ki je v ravnotežju s približno 0,015 % kisika. Razlika $(0,033 - 0,015) = 0,018$ % O reagira s Si, pri čemer se tvori 0,034 % SiO₂. Ker je pri preddezoksidaciji s SiMn sestavljen preddezoksidacijski produkt iz faze FeO . MnO . SiO₂, znaša obseg izločanja SiO₂

v 8 minutah približno 70 % (slika 7). V talini bo torej ostalo pred prebodom še $30/100 \times 0,034 = 0,01$ % SiO_2 .



Slika 6
Znižanje kisika vsled preddezoksidacije



Slika 7
Vpliv časa po dodatku preddezoksidantov na izločanje SiO_2 v vključkih

V talini v ponvi se izvede dezoksidacija s FeSi. 0,25 % Si je v ravnotežju z 0,01 % O. Razlika $(0,015 - 0,01) = 0,005$ % O reagira s Si, pri čemer nastane 0,009 % SiO_2 . Talina iz peči vsebuje 0,003 % SiO_2 . Skupno bo v talini v ponvi 0,022 % SiO_2 . V času preboda se izloči okrog 45 %, torej ostane v talini približno 0,012 % SiO_2 . Skupno z 0,008 % SiO_2 iz ognjeodporne obloge ponve znaša količina SiO_2 okrog 0,020 %.

Pri dodatku prej omenjene količine Al dobimo v jeklu približno 0,015 % topnega Al, v talini v ponvi 0,019 %, ki je v ravnotežju s približno 0,002 % prostega kisika. Razlika $(0,01 - 0,002) = 0,008$ % O reagira z Al, pri čemer se tvori 0,015 % Al_2O_3 . Vsled višje vsebnosti topnega alu-

minija pride do obsežnejše redukcije SiO_2 — do okrog 0,003 %, pri čemer nastane približno 0,019 % Al_2O_3 . Skupno z 0,004 % Al_2O_3 v talini iz peči nastane 0,039 % Al_2O_3 . Pri 80 % izločanju Al_2O_3 v žlindro ostane v talini do pričetka litja ingotov (okrog 10 minut od časa preboda do pričetka litja) približno 0,008 % Al_2O_3 .

Oksidni vključki bodo sestavljeni iz 0,003 % SiO_2 , 0,008 % Al_2O_3 , 0,002 % prostega kisika, kar odgovarja približno 0,008 % celokupnega kisika v jeklu.

Razmerje oksidov v vključkih — $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 2,6 : 1$, daje v osnovi Al_2O_3 bogate vključke, ki so za predelavo jekla nezaželjeni.

Ad. 3. S povečanjem dodatka aluminija tako, da bo v talini okrog 0,02 % topnega aluminija oz. v talini v ponvi okrog 0,025 %, ki je v ravnotežju s približno 0,0015 % prostega kisika, se po prej prikazanem mehanizmu medsebojnih odnosov tvori približno 0,008 % Al_2O_3 .

Vključki so sestavljeni iz 0,003 % SiO_2 , 0,008 % Al_2O_3 , 0,0015 % prostega kisika, kar odgovarja približno 0,007 celokupnega kisika v izdelanem jeklu. Pri dovolj visokih temperaturah (okrog 1620° C) je intenziteta izločanja Al_2O_3 še ugodnejša oz. bo količina Al_2O_3 v nekovinskih vključkih v jeklu nižja.

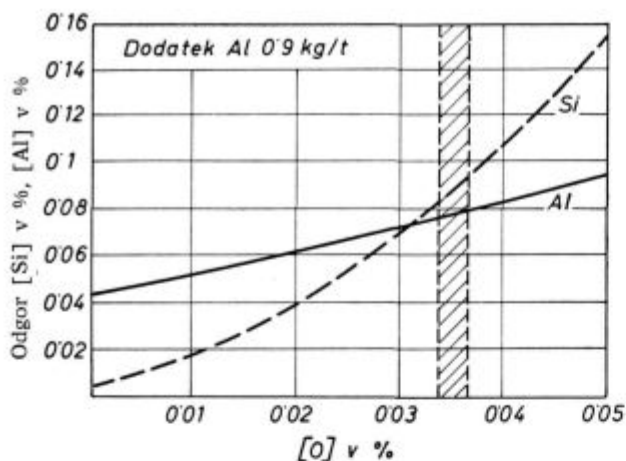
Ad. 4. Če izvedemo dezoksidacijo brez dodatka preddezoksidantov, vendar s povečano količino aluminija, bo mehanizem odnosov sledeč: razlika $(0,033 - 0,01) = 0,023$ % O reagira s Si, pri čemer nastane 0,043 % SiO_2 , talina v peči vsebuje še 0,003 % SiO_2 . Pri 45 % izločanju v žlindro ostane v talini 0,025 % oz. skupno z 0,008 % iz opeke ponve bo v talini 0,033 % SiO_2 .

Pri 0,025 % topnega aluminija v talini v ponvi bo ravnotežna količina kisika približno 0,0015 %. Razlika $(0,01 - 0,0015) = 0,009$ % O reagira z Al, pri čemer se tvori 0,017 % Al_2O_3 . Talina iz peči vsebuje še 0,004 % Al_2O_3 .

Aluminij reducira $(0,033 - 0,003) = 0,030$ % SiO_2 , pri čemer se tvori 0,034 % Al_2O_3 . Skupno nastane 0,055 % Al_2O_3 . Pri 80 % izločanju ostane v talini do pričetka litja ingotov približno 0,011 % Al_2O_3 . Celokupni kisik v jeklu je približno 0,008 %.

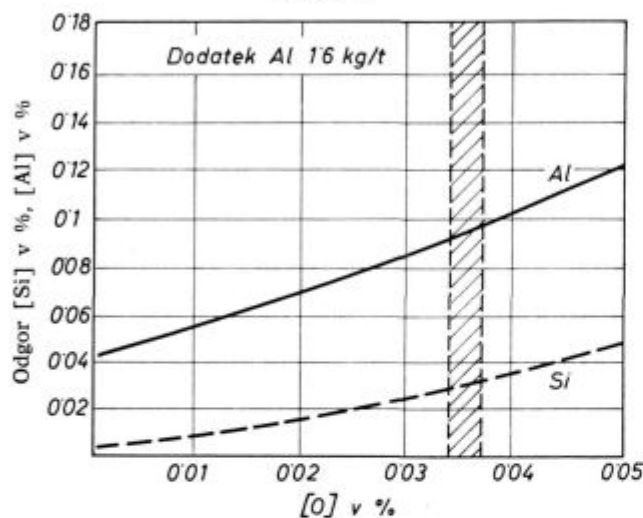
Najuspešnejša dezoksidacijska tehnologija v pogledu kisika in sestave oksidnih komponent v nekovinskih vključkih je v primeru 3, sledi primer 2.

Iz prikazane analize moremo nazorno zaključiti, da je predvsem važno s kakšno količino prostega kisika teče talina iz peči v ponev. Ker kalkulacija prostega kisika z ozirom na pogoje žilavenja t. j. žilavilna hitrost, baziciteta žlindre, temperatura obeh tekočih faz, ne more prinašati niti približno uporabnih vrednosti, ki bi naj služile za orientacijo kalkulacije količine potrebnih dezoksidantov, je osnovna zahteva, da poznamo vsebnost prostega kisika v talini pred prebodom.



Slika 8

Odvisnost odgora Si in Al od vsebnosti kisika pri dodatku 0,9 kg Al/t



Slika 9

Odvisnost odgora Si in Al od vsebnosti kisika pri dodatku 1,6 kg Al/t

Odgor Si oziroma Al je odvisen od vsebnosti ogljika oz. prostega kisika (sliki 8, 9). Ker moremo privedi šaržo do železnega ogljika pri različnih pogojih vodenja rafinacije, moramo pričakovati praktično zelo različne vsebnosti prostega kisika. Običajno sledi dodatek glavnih dezoksidantov statistično ugotovljenim povprečnim pokazateljem teh odnosov.

Rezultat tega so različne vsebnosti silicija, predvsem pa topnega aluminija v jeklu, kar lahko vodi k manjvredni kvaliteti jekla. Dodatki silicija in aluminija v prekomernih količinah pa negativno vplivajo na proizvodne stroške.

Za tehnično jeklo z 0,15 % C, 0,22 % Si in 0,015 % topnega Al bo količina prostega kisika v talini pred prebodom med 0,02 in 0,03 %.

Pri npr. 0,02 % O bo odgor Si 0,018 %, odgor Al 0,08 %. Pri 0,03 % prostega kisika bo odgovor Si 0,026 %, odgor Al 0,11 %. Ker so računani dodatki dezoksidantov običajno na gornjo mejo dovoljene vsebnosti elementa v jeklu, smo v slučaju nižje

vsebnosti kisika dodali v talino 0,008 % Si in 0,03 % Al preveč, kar predstavlja pri trenutnih cenah okrog 215 S din/t več izdatkov.

Pri izvajanju učinkovite preddezoksidacije npr. s SiMn v količini 0,3 % Si se zmanjša v 8 minutah po dodatku količina prostega kisika v talini za cca 0,018 %. Odvisno od vsebnosti kisika pred dodatkom SiMn bo kisik v talini pred prebodom zavzel različne vrednosti, kar zahteva različno velike dodatke končnih dezoksidantov. Brez poznavanja vsebnosti kisika v talini moremo le ugibati o učinku preddezoksidacije. Tudi kalkulacija dodatkov za končno dezoksidacijo je približna.

Iz navedenega sledi, da je analiza vsebnosti kisika v talini za pravilno oz. sigurno dezoksidacijo nujno potrebna. Seveda pa mora biti čas vzorčevanja in analiziranja vzorcev praktično tolikšen, da se lahko jeklar teh analiz poslužuje. Naknadno vrednotenje tehnologije in odnosov med oksidnimi komponentami v vključkih na podlagi vsebnosti kisika more služiti le za statistično orientacijo.

Smatramo, da je praktično še zadovoljivi čas za koriščenje podatkov vsebnosti kisika v talini 8 do 10 minut pred prebodom za SM in E postopek in okrog 6 do 8 minut za LD postopek.

JEMANJE VZORCEV ZA DOLOČEVANJE KISIKA V TALINI

V smislu tehnološke analize, prikazane v prejšnjem poglavju, moremo za določevanje kisika v talini uporabiti le tak način vzorčevanja, ki bo v glavnem izpolnjeval dva pogoja:

- dati mora reprezentativen vzorec za talino,
- vsebnost kisika mora biti podana z zadovoljivo natančnostjo.

Še pred nekaj leti je bil čas, potreben za jemanje in pripravo vzorca v primerjavi s časom analize majhen. Z razvojem novih modernih aparatov za določevanje plinov se je čas analize skrajšal na nekaj minut. Zato se v zadnjih letih različni avtorji veliko ukvarjajo z izbiro primerne načina jemanja vzorcev, da bi tako tudi jemanje in pripravo vzorca skrajšali na minimalni čas, istočasno pa dobili homogen in reprezentativen vzorec, ki čim bolj odgovarja realni vsebnosti kisika v talini.

Jemanje tekočega jekla za določevanje kisika ne kaže teoretično skoraj nobenih težav. Med jemanjem vzorcev moramo v vzorcu obdržati celotno količino kisika, ki jo vsebuje talina enakomerno razdeljeno po vzorcu. Zaradi reakcije $C + FeO \rightarrow CO + Fe$ lahko nastopijo med jemanjem izgube kisika. Vsi načini jemanja vzorcev težijo zato k temu, da se tej reakciji izognemo, bodisi s hitrim hlajenjem ali s pretvorbo raztopljenega kisika v bolj stabilno, v jeklu suspendirano spojino. V ta namen služi najbolj aluminij, ki veže kisik v aluminijev oksid.

V literaturi je navedena vrsta postopkov za jemanje vzorcev, od katerih ima vsak več ali manj nedostatkov, tako da je o splošno uporabnem zanesljivem postopku težko govoriti.

a) Najstarejši način jemanja vzorcev je zajetje taline z žlico, pomirjenje z aluminijem, bodisi v žlici ali v kokili in vlivanje taline iz žlice v kokilo.

Glavni nedostatek tega načina je v uporabi žlice. Medtem, ko se talina nahaja v žlici, pade temperatura taline in iz nje izhaja večja ali manjša količina ogljikovega monoksida. Da to preprečimo, je potrebno talino čim prej vli v kokilo.

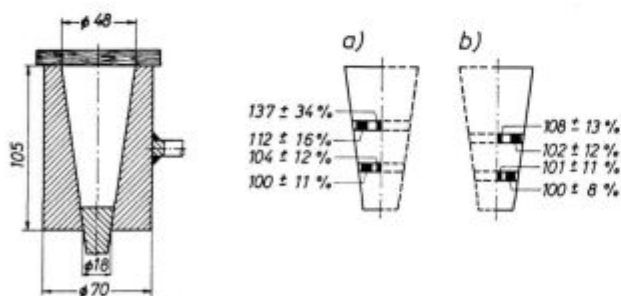
Sprememba v sestavi taline v žlici zaradi povečanja kisika iz žlindre v žlici oziroma iz atmosfere ter izgub kisika zaradi kuhanja ne moremo preprečiti le s pomirjenjem jekla z aluminijem.

Največ napak oz. stresanje rezultatov povzroči nekontrolirana oksidacija med vlivanjem oziroma neenakomerna porazdelitev Al_2O_3 vključkov v vzorcu. Poleg omenjenih nedostatkov je tudi priprava vzorcev za analizo dolgotrajna. Tega načina jemanja vzorcev večina avtorjev ne priporoča.

b) Velikemu delu nedostatkov prej omenjenega načina jemanja vzorcev se lahko izognemo s takoimenovano potopno kokilo. Pri tem postopku potopimo direktno v talino kokilo, v kateri se nahaja aluminijeva žlica. Kokila je pokrita z lesenim (ali drobnim pločevinastim) pokrovom, ki prepreči vstop žlindre v kokilo.

Tekom časa so razvili različne kokile, ki se razlikujejo z ozirom na obliko, velikost in material, pri čemer vpliva oblika kokile precej na porazdelitev vključkov v vzorcu.

Najbolj znana je kokila po Speith-u in vom Ende-ju¹, ki se še danes uspešno uporablja za jemanje vzorcev za določevanje kisika in služi za standardno vzorčevanje (slika 10). Na sliki je shematično prikazana oblika kokile in porazdelitev kisika na različnih mestih vzorca. Za analizo običajno uporabljamo spodnjo tretjino vzorca, ki jo predhodno skuje v palico in iz nje pripravimo vzorec.



Slika 10

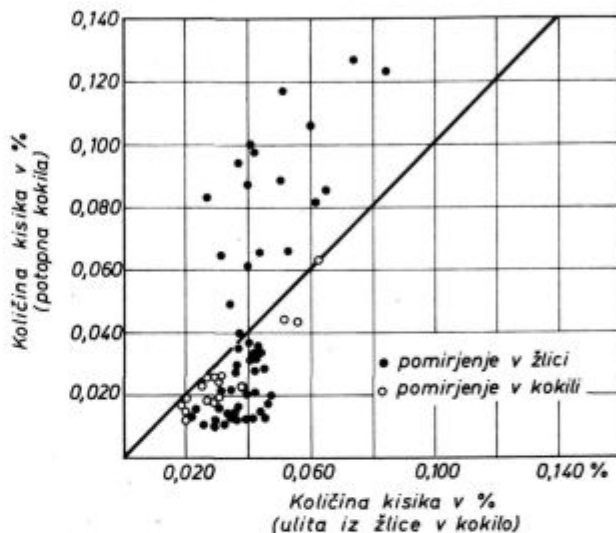
Shema kokile po Speithu in vom Endeju

Ceprav pri tej metodi odpade velik del napak zaradi jemanja z žlico, srečujemo tudi tu nedostatke, ki niso zanemarljivi. Kokila je navadno širokostenska. Zaradi velike termične mase nastane

nejo v talini lokalna ohlajenja, ki vodijo k izhajanju kisika iz taline v bližini stene kokile. Poleg tega se pogoji jemanja vzorcev s potopno kokilo težko kontrolirajo. Vsebnost kisika zavisi od globine, do katere potopimo kokilo v talino, kar pride zlasti do izraza pri nepomirjenih jeklih.

Velik nedostatek tega načina jemanja vzorcev je tudi dolgotrajna priprava vzorca za analizo. Najbolj se je obneslo izrezanje plošče primerne debeline iz spodnje tretjine ingota in nato »štancanje« valjčkov iz plošče. Seveda je za tako pripravo vzorca potrebna posebna naprava.

Na sliki 11 vidimo primerjavo rezultatov kisika v vzorcih vzeti s potopno kokilo oziroma z žlico in vlivanjem v kokilo².



Slika 11

Primerjava količine kisika v vzorcih vzeti s potopno kokilo in vlivanjem taline iz žlice v kokilo

Pri nižjih vsebnostih kisika daje potopna kokila nižje vrednosti, pri višjih vsebnostih kisika pa višje vrednosti kisika v primerjavi z vlivanjem taline iz žlice v kokilo. To si lahko razlagamo tako, da igra pri zajetju taline z žlico in vlivanjem v kokilo pri nižjih vsebnostih kisika oksidacija z atmosferskim kisikom precejšnjo vlogo. Pri višjih vsebnostih kisika pa pride bolj do izraza kuhanje jekla in s tem izgube na kisiku.

c) V zadnjem času se vedno bolj uveljavljajo postopki jemanja vzorcev s sesanjem taline v kremenčeve cevke, bodisi evakuirane ali odprte. Ta postopek ima velike prednosti predvsem zaradi geometrijske oblike vzorca, ki ne zahteva veliko časa in dela za pripravo vzorca za analizo.

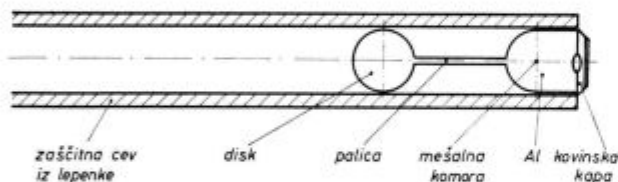
S sesalnim postopkom lahko na splošno vzamemo vzorec direktno iz taline. V ta namen moramo evakuirano cevko, v kateri se nahaja aluminij za pomirjenje taline namestiti v neko zaščitno cev, z aluminijevim pokrovčkom zaščititi kremenčavo cevko pri prehodu cevke skozi žlindro ter celotno napravo potopiti v talino. Zaradi majhne toplotne kapacitete cevi ne pride do lokalnih ohlajen v ta-

lini in s tem do izhajanja kisika iz taline. Na drugi strani pa se vzorci zelo hitro ohladijo, če jih npr. potopimo v vodo in tako ne pride do segregacij oksidov oz. lahko dobimo praktično uporabne homogene vzorce.

Slaba stran tega načina jemanja vzorcev je, da se z običajno obliko sesalnih cevk skoraj nikdar ne dobi dobrih palic oz. so te votle ali luknjičave. Razmeroma dobro pa se obnesejo te cevke enostavne oblike za jemanje vzorcev iz ponve, kjer je vsebnost kisika manjša kot v peči oz. je jeklo že pomirjeno.

Od preskušanih naprav za jemanje vzorcev iz taline s sesanjem je najbolj uspešna naprava firme Electronite Engineering Co., Andrimont, Belgija. Evakuirana kremenčeva cevka s tankim pyrex oknom vsebuje aluminij kot dezoksidant in je nameščena v ognjeodpornem materialu v običajni cevi iz lepenke. Ko pride v dotik s staljenim jeklom, se tankostensko stekleno okno stali, jeklo stopi v cev, kjer se dezoksidira.

Podobno napravo za jemanje vzorcev iz taline je razvila tudi firma Leco (slika 12). Naprava ni evakuirana. Z njo dobimo palico za določevanje kisika in vzorec za kvantometer. Čeprav je jemanje vzorca enostavno, nismo dobili vedno dobrih vzorcev. Ugotovili smo tudi nehomogenost vzorca vzdolž palice z ozirom na kisik oz. razliko v vsebnosti kisika med palico in diskom.



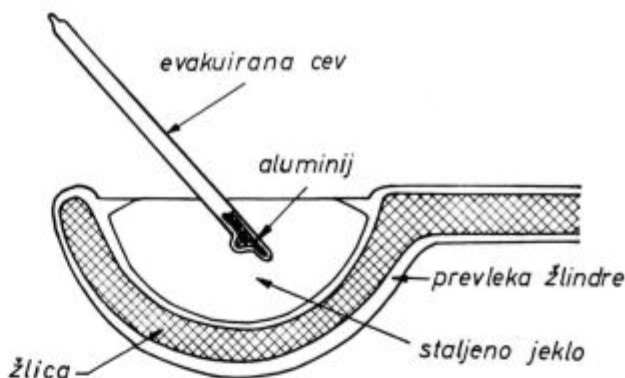
Slika 12

Shema Leco-naprave za vzorčevanje direktno iz taline

Drugi način jemanja vzorcev s sesanjem je sesanje taline iz ožlindrene žlice bodisi v odprte cevke s pomočjo navadnega gumijastega balona oz. specialnih naprav za sesanje ali v evakuirane cevke. Vzročevanje iz žlice z evakuirano cevko je prikazano na sliki 13. Pri tem se lahko talino pomiri z aluminijem v žlici in nato poseša v cevko, lahko pa se dezoksidira talino šele v cevki. Na sliki 14 in 15 prikazujemo nekaj naprav za sesanje taline v odprte kremenčeve cevke⁴. Leco pištola deluje na principu sesanja z batom, ki ga poganja vzmet. Hitrost sesanja in količina jekla, ki ga posešamo, sta odvisna od sestave in viskoznosti taline ter temperature in ju reguliramo s primernim vijakom.

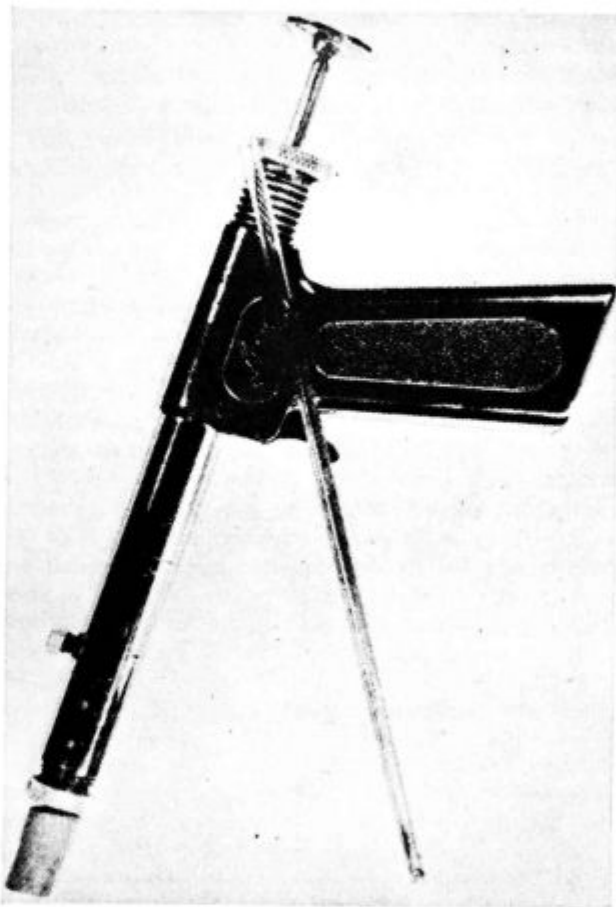
Podobno napravo so razvili na IRSID-u in deluje na principu sesanja z dvojnimi batom, ki ga poganja stisnjen zrak.

Na sliki 16 je prikazana pištola, ki smo jo konstruirali na Metalurškem inštitutu in deluje na istem principu kot Leco pištola.



Slika 13

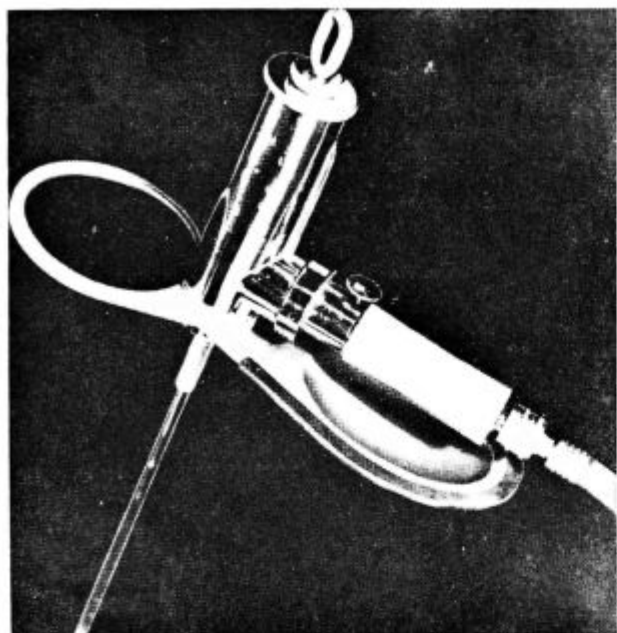
Shema vzročevanja s sesanjem taline iz žlice v evakuirano cevko



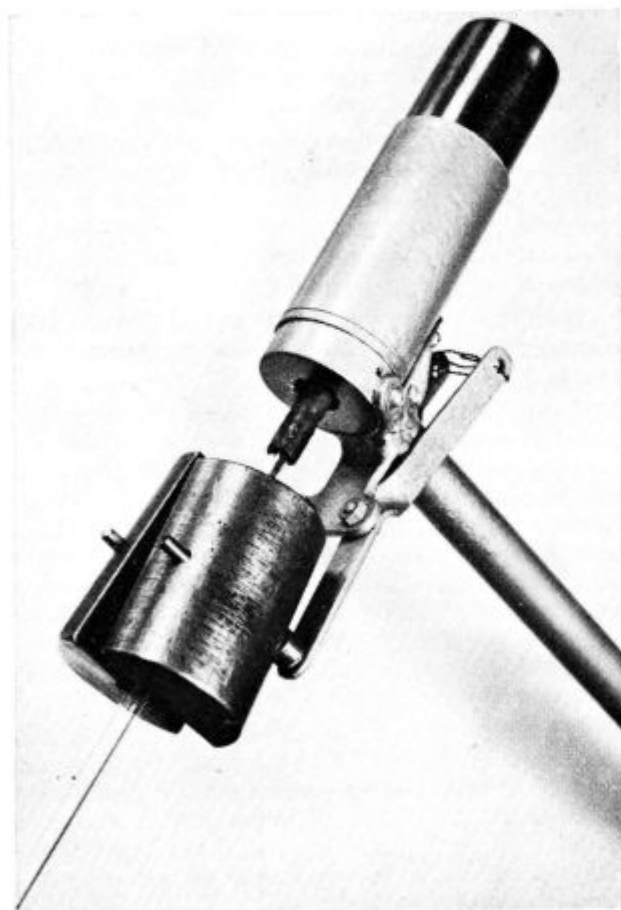
Slika 14

Leco — pištola za vzorčevanje

Vsi ti postopki jemanja vzorcev s sesanjem iz žlice vsebujejo vse slabe strani, ki spremljajo zajemanje taline iz peči z žlico, t. j. spremembe v sestavi taline v žlici zaradi povečanja kisika iz žindre v žlici oz. atmosfere, izgube kisika zaradi kuhanja, segregacije kisika, ko vzorec v žlici dezoksidiramo in porozne palice, če ni bilo zadostne predhodne dezoksidacije. Široke palice povzročajo počasno hlajenje in še večjo segregacijo, če je dez-



Slika 15
IRSID — pištola za vzorčevanje



Slika 16
Met. inštitut — pištola za vzorčevanje

oksidant v evakuirani cevki, kar povzroči zelo nehomogene palice.

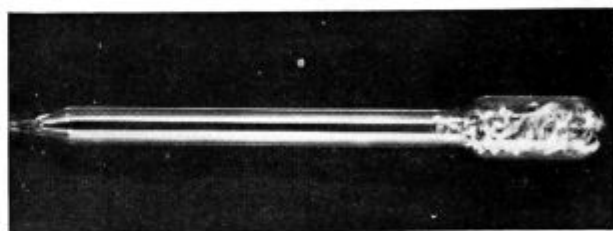
Kljub naštetim nedostatom lahko s primerno pažnjo in posebno tehniko dobimo s takim načinom jemanja vzorcev še dokaj primerne, polne in sorazmerno homogene palice.

Zlica mora biti vroča, da se prepreči lokalno ohlajenje taline in dobro ožlindrena, da preprečimo tvorbo ogljikovega monoksida in s tem iz gube kisika. Dezoksidant v obliki aluminijevih ostružkov je v spodnjem delu evakuirane cevke. Tekoče jeklo se dezoksidira takoj, ko vstopi v cevko. Cevko s talino moramo takoj potopiti v vodo, da se hitro ohladi. Tako dobimo dokaj homogene vzorce.

Z ozirom na čim krajši čas priprave vzorca za analizo, smo se pričeli intenzivno ukvarjati z vzorčevanjem na principu sesanja taline v evakuirane cevke.

V ta namen smo izdelali kremenčeve cevke enostavne oblike, notranjega premera 5...6 mm, dolžine ca 120 mm. Spodnji del cevke je izdelan iz tankostenskega pyrex stekla. Dezoksidant v obliki aluminijevih ostružkov je v spodnjem delu cevke. Cevke smo evakuirali z enostopenjsko rotacijsko črpalko in pod vakuumom zatalili. Za vzorčevanje jekel direktno iz taline smo evakuirano cevko pritrdili z azbestno vrvico v navadno črno železno zaščitno cev premera 1/2", dolžine 2...3 m tako, da je približno 5 mm evakuirane cevke gledalo iz železne cevi. Na cev smo namestili aluminijast pokrovček za zaščito evakuirane cevke pri prehodu skozi žlindro. Tako pripravljeno cev smo za nekaj sekund potisnili v talino in nato vzorec ohladili v vodi.

Kot smo že omenili, nam je ta način jemanja s sesanjem taline direktno iz peči pri nepomirjenih jeklih povzročal velike težave. V veliki večini primerov smo dobili luknjičave in votle palice.



Slika 17
Evakuirana cevčica z Al-vložkom

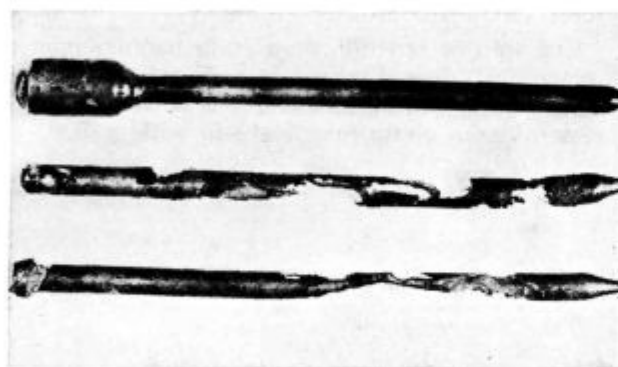
Spreminjali smo obliko cevke, količino in razporeditev aluminija v cevki, vrsto stekla in na podlagi številnih poskusov izbrali evakuirano cevko iz pyrex stekla z razširjenim spodnjim delom, kjer se nahajajo aluminijevi ostružki v količini 0,5 % z ozirom na težo vzorca. Na sliki 17 vidimo evakuirano stekleno cevko v naravni velikosti.

Tabela 1 — Homogenost vzorcev vzdolž dožine palice

| Način vzorčevanja | Iz peči s sesanjem taline v evakuirane cevke | | | | | | Iz žlice s sesanjem taline v evakuirane cevke | | | | | |
|-------------------|----------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Oznaka vzorca | 0,0260 | 0,0117 | 0,0575 | 0,0434 | 0,0257 | 0,0282 | 0,0092 | 0,0338 | 0,0294 | 0,0450 | 0,0700 | 0,0068 |
| | 0,0248 | 0,0132 | 0,0585 | 0,0375 | 0,0236 | 0,0244 | 0,0094 | 0,0380 | 0,0313 | 0,0441 | 0,0686 | 0,0070 |
| | 0,0270 | 0,0122 | 0,0535 | 0,0360 | 0,0221 | 0,0256 | 0,0102 | 0,0368 | 0,0280 | 0,0448 | 0,0714 | 0,0079 |
| | 0,0252 | 0,0122 | 0,0650 | 0,0394 | 0,0221 | 0,0214 | 0,0111 | 0,0328 | 0,0270 | 0,0393 | 0,0654 | 0,0085 |
| % O | 0,0248 | 0,0123 | 0,0446 | | | | 0,0100 | 0,0326 | 0,0254 | 0,0454 | 0,0692 | |
| | 0,0253 | 0,0123 | | | | | 0,0106 | | | 0,0450 | 0,0748 | |
| | | 0,0100 | | | | | | | | | | |
| | | 0,0125 | | | | | | | | | | |
| | | 0,0121 | | | | | | | | | | |
| a | 0,0255 | 0,0120 | 0,0558 | 0,0388 | 0,0234 | 0,0249 | 0,0101 | 0,0348 | 0,0282 | 0,0439 | 0,0699 | 0,0076 |
| s _a | ± 0,0008 | ± 0,0009 | ± 0,0075 | ± 0,0025 | ± 0,0017 | ± 0,0028 | ± 0,0007 | ± 0,0024 | ± 0,0023 | ± 0,0023 | ± 0,0031 | ± 0,0008 |
| C [%] | ± 3,1 | ± 7,5 | ± 13,4 | ± 6,4 | ± 7,3 | ± 11,2 | ± 6,9 | ± 6,9 | ± 8,2 | ± 5,2 | ± 4,4 | ± 10,5 |

Z evakuiranimi cevkami take oblike smo z nekaj vaje in primerno tehniko dobili dokaj uporabne palice. Paziti moramo na dobro azbestno izolacijo med cevko in železno cevjo, sicer jeklo zalije cev, steklo počni ali pa se stali in v tem primeru ne dobimo dobrih vzorcev. Lahko se tudi vzorec pritkali na železno cev in ga ne moremo izvleči iz cevi.

Da se talina ne prime železne cevi, je dobro, da zunanjo steno cevi premažemo s kako zaščitno maso ali z apnenim mlekom. Na sliki 18 vidimo vzorce, ki smo jih dobili s sesanjem taline nepomirjenega jekla direktno iz peči z obema vrstama



Slika 18

Primer vzorcev, vzeti iz enostavno in razširjeno evakuirane cevje

cevk. S cevkami z razširjenim spodnjim delom lahko dobimo znatno boljše vzorce.

Preskušali smo tudi sesanje taline v evakuirane cevke iz žlice, kar predstavlja znatno manjši problem. Talino zajamemo iz peči z vročo, ožlindreno žlico, s površine posnamemo žlindro, pomirimo talino z aluminijevo žico in potisnemo cevko približno 1 cm globoko v talino. Vzorec ohladimo v vodi.

Enako smo jemali vzorce iz žlice tudi s sesanjem v odprte kremenčeve cevke s pomočjo gumi balona oziroma s pištolo.

Za primerjavo rezultatov smo jemali vzorce iz peči tudi s potopno kokilo.

Pri vsakem načinu vzorčevanja smo najprej določili homogenost vzorcev.

V tabeli 1 so navadeni nekateri rezultati analiz kisika vzdolž dolžine palice (oziroma po kokili), izračunane srednje vrednosti in napake.

Iz tabele 1 vidimo, da dobimo pri vzorčevanju s sesanjem taline vzorce z zadovoljivo homogenostjo. Ni bistvenih razlik v homogenosti med vzorci iz peči odnosno iz žlice in med sesanjem v odprte ali evakuirane cevke. Relativni odklon se giblje v poprečju 7,0 ... 8,2 %.

Z vzorčevanjem s potopno kokilo dobimo bolj homogene vzorce. Relativni odklon znaša v poprečju 3,4 %.

Tabela 2 navaja vsebnost kisika v vzorcih istega jekla, ki smo ga vzeli večkrat v čim krajšem časovnem razmaku z enakim načinom vzorčevanja. S temi poskusi smo želeli ugotoviti, koliko se razlikujejo rezultati kisika v vzorcih istega jekla, ki smo jih vzeli na enak način z ozirom na spremembe kisika v talini zaradi časovnega razmaka med dvema zaporednima vzorčevanjema, odn. z ozirom na vpliv subjektivnih faktorjev pri vzorčevanju, t. j. globine taline in mesta, kjer vzamemo vzorec, časa vzorčevanja, hlajenja vzorca itd.

Iz rezultatov vidimo, da dobimo največja odstopanja s sesanjem taline direktno iz peči v evakuirano cevko. Tudi sesanje taline v evakuirane cevke iz iste žlice daje boljše rezultate kot sesanje taline iz zaporedno zajetih žlic. Najmanjša odstopanja opazimo pri zaporedno vzeti vzorcih s potopno kokilo.

Tabela 3 navaja vsebnosti kisika v vzorcih jekel, ki smo jih vzeli v čim krajšem časovnem

| Način vzorčevanja | Iz žlice s sesanjem taline v odprte kremenčeve cevke z gumi balonom | | | | | | Iz peči s potopno kokilo | | | |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 |
| % O | 0,0085 | 0,0080 | 0,0256 | 0,0194 | 0,0080 | 0,0088 | 0,0405 | 0,0090 | 0,0079 | 0,0696 |
| | 0,0071 | 0,0092 | 0,0280 | 0,0197 | 0,0083 | 0,0091 | 0,0426 | 0,0089 | 0,0077 | 0,0690 |
| | 0,0076 | 0,0093 | 0,0217 | 0,0214 | 0,0082 | 0,0091 | 0,0431 | 0,0091 | 0,0075 | 0,0694 |
| | 0,0065 | 0,0073 | 0,0236 | 0,0202 | 0,0073 | 0,0078 | 0,0418 | 0,0090 | 0,0070 | 0,0632 |
| | 0,0080 | 0,0066 | 0,0260 | 0,0200 | | 0,0088 | | | | |
| | 0,0071 | 0,0080 | 0,0270 | 0,0226 | | 0,0086 | | | | |
| | | 0,0253 | 0,0198 | | | | | | | |
| \bar{a} | 0,0075 | 0,0081 | 0,0253 | 0,0204 | 0,0079 | 0,0087 | 0,0420 | 0,0090 | 0,0075 | 0,0678 |
| s_a | $\pm 0,0007$ | $\pm 0,0011$ | $\pm 0,0021$ | $\pm 0,0012$ | $\pm 0,0005$ | $\pm 0,0005$ | $\pm 0,0011$ | $\pm 0,0001$ | $\pm 0,0004$ | $\pm 0,0030$ |
| C [%] | $\xi'8 \mp$ | $9'\epsilon 1 \mp$ | $\xi'6 \mp$ | $\pm 5,9$ | $\pm 6,3$ | $\pm 5,7$ | $\pm 2,6$ | $\pm 1,1$ | $\pm 5,4$ | $\pm 4,4$ |

\bar{a} — srednja vrednost

$$s_a = \text{standardni odklon} = \frac{\sum (x - \bar{a})^2}{(n - 1)}$$

$$C = \text{relativni odklon} = \frac{s_a \cdot 100}{\bar{a}}$$

x = rezultat posamezne meritve

n = število določitev

Tabela 2 — Ponovljivost rezultatov kisika v vzorcih jekel, vzetih zaporedno z enakim načinom vzorčevanja

| Oznaka vzorca | Načini vzorčevanja | % O | | |
|-------------------|----------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| | | I. vzorec | II. vzorec | III. vzorec |
| SM jeklo K 7454 | iz žlice s sesanjem v evakuirano cevko | 0,0368 \pm 0,0027 | 0,0438 \pm 0,0016 | 0,0423 \pm 0,0021 |
| SM jeklo V 7831-2 | iz žlice s sesanjem v evakuirano cevko | 0,0288 \pm 0,0010 | 0,0271 \pm 0,0022 | |
| SM jeklo K 7481 | iz žlice s sesanjem v evakuirano cevko | 0,0403 \pm 0,0027 | 0,0426 \pm 0,0033 | |
| SM jeklo V 7831-2 | iz peči s sesanjem v evakuirano cevko | 0,0244 \pm 0,0004 | 0,0293 \pm 0,0020 | 0,0308 \pm 0,0024 |
| SM jeklo V 7831-3 | iz peči s potopno kokilo | 0,0345 \pm 0,0008 | 0,0333 \pm 0,0012 | |
| E jeklo 4016 | iz žlice s sesanjem v evakuirano cevko | 0,0045 \pm 0,0007 ^x | 0,0046 \pm 0,0004 ^x | 0,0068 \pm 0,0007 |
| E jeklo 903-1 | iz žlice s sesanjem v evakuirano cevko | 0,0140 \pm 0,0003 | 0,0174 \pm 0,0006 | 0,0152 \pm 0,0006 |
| E jeklo 903-2 | iz žlice s sesanjem v evakuirano cevko | 0,0182 \pm 0,0006 | 0,0195 \pm 0,0014 | |
| E jeklo 903-1 | iz peči s sesanjem v evakuirano cevko | 0,0140 \pm 0,0005 | 0,0148 \pm 0,0007 | 0,0288 \pm 0,0010 |
| E jeklo 4002 | iz peči s potopno kokilo | 0,0031 \pm 0,0005 | 0,0034 \pm 0,0004 | 0,0045 \pm 0,0006 |

x — oba vzorca smo vzeli iz iste žlice s sesanjem v evakuirano cevko

Tabela 3 — Primerjava različnih načinov vzorčevanja za določevanje kisika

| Način vzorčevanja Oznaka vzorca | % O | | | |
|------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|
| | Iz peči s potopno kokilo | Iz peči s sesanjem v evakuirano cevko | Iz žlice s sesanjem | Iz žlice s sesanjem v odprto cevko |
| SM jeklo M 8772 | 0,0421 ± 0,0014 | | 0,0456 ± 0,0020 | |
| SM jeklo A 7904 | 0,0434 ± 0,0012 | | 0,0451 ± 0,0034 | |
| SM jeklo L 7642 | 0,0536 ± 0,0016 | | 0,0494 ± 0,0029 | |
| SM jeklo V 7731-1 | | 0,0408 ± 0,0036 | 0,0282 ± 0,0023 | |
| SM jeklo V 7731-2 | 0,0377 ± 0,0026 | | 0,0433 ± 0,0034 | |
| SM jeklo V 7731-3 | 0,0693 ± 0,0005 | 0,0952 ± 0,0060 | 0,0625 ± 0,0015 | |
| SM jeklo V 7734 | 0,0234 ± 0,0010 | 0,0390 ± 0,0034 | 0,0348 ± 0,0024 | |
| SM jeklo N 8695 | 0,0410 ± 0,0010 | | 0,0439 ± 0,0023 | |
| SM jeklo V 7831-1 | 0,0212 ± 0,0008 | | 0,0161 ± 0,0010 | |
| SM jeklo V 7831-2 | 0,0288 ± 0,0016 | 0,0308 ± 0,0024 | 0,0271 ± 0,0022 | |
| SM jeklo V 7831-3 | 0,0339 ± 0,0019 | | 0,0344 ± 0,0013 | |
| SM jeklo M 8769 | 0,0141 ± 0,0010 | | 0,0175 ± 0,0018 | |
| SM jeklo V 7815 | 0,0553 ± 0,0003 | | 0,0660 ± 0,0030 | |
| SM jeklo M 8772 | 0,0326 ± 0,0016 | | 0,0336 ± 0,0027 | |
| E jeklo 3948 | 0,0036 ± 0,0002 | 0,0056 ± 0,0012 | | |
| E jeklo 3934 | 0,0090 ± 0,0005 | 0,0101 ± 0,0007 | 0,0080 ± 0,0003 | 0,0075 ± 0,0007 |
| E jeklo 3880 | 0,0066 ± 0,0004 | 0,0123 ± 0,0015 | 0,0069 ± 0,0008 | 0,0059 ± 0,0008 |
| E jeklo 717 | | 0,0120 ± 0,0009 | 0,0110 ± 0,0008 | 0,0108 ± 0,0009 |
| E jeklo A | | | 0,0079 ± 0,0005 | 0,0075 ± 0,0007 |
| E jeklo B | 0,0075 ± 0,0007 | | 0,0087 ± 0,0008 | 0,0083 ± 0,0007 |
| E jeklo 860-1 | 0,0153 ± 0,0010 | | 0,0173 ± 0,0020 | |
| E jeklo 860-2 | 0,0120 ± 0,0005 | 0,0286 ± 0,0023 | 0,0124 ± 0,0014 | |
| E jeklo 903-1 | | 0,0148 ± 0,0005 | 0,0140 | |

razmaku (2—3 minute) z različnimi načini vzorčevanja.

Če primerjamo različne načine vzorčevanja, vidimo, da ni bistvenih razlik med rezultati vzorcev, vzetih iz žlice s sesanjem v evakuirane ali odprte cevke. Sorazmerno dobro se ujema rezultati kisika v vzorcih, ki smo jih vzeli iz peči s potopno kokilo in iz žlice s sesanjem, kar velja zlasti za elektro jekla, ki so že delno pomirjena v peči in vsebujejo v splošnem nižjo vsebnost kisika. Največja odstopanja opazimo pri vzorčevanju iz peči s sesanjem v evakuirane cevke, kjer dobimo najvišje vrednosti kisika. Zlasti velike razlike opazimo pri SM-jeklih. Smatramo, da povzročata višjo vsebnost kisika dejstvo, da se vzorčevanje izvede tik pod žlindro, kjer je največ kisika z razliko od vzorčevanja s potopno kokilo ali žlico, ki se izvede nekoliko globlje v talini, kjer je vsebnost kisika nižja. Pri prehodu cevi skozi žlindro se steklo namreč stali takoj, ko vstopi v talino in tako dobimo vedno vzorec iz površinskega sloja taline.

Ker dobimo pri vzorčevanju s sesanjem taline direktno iz peči višje rezultate kisika kot z ostalimi načini vzorčevanja, menimo, da tak vzorec ni reprezentativen z ozirom na vsebnost kisika v talini. Poleg tega je vzorčevanje nekoliko bolj komplicirano in ne dobimo vedno dobrih vzorcev. To zavisi od kvalitete jekla, temperature in viskoznosti taline, tehnike vzorčevanja, vsebnosti kisika

v talini, vsebnosti FeO v žlindri, časa vzorčevanja (po pihanju s kisikom, pred prebodom, po dezoksidaciji).

Vzorčevanje s sesanjem taline iz žlice v evakuirano cevko ali v odprto kremenčevo cevko daje praktično enake rezultate in je enostavno. Vendar so pogoji, pod katerimi dobimo uporabne vzorce s sesanjem z odprto cevko zahtevnejši: višja temperatura taline v žlici, nujna odstranitev tanke oksidne skorjice, ki nastopi po dodatku aluminija, vsakokratna regulacija vakuuma z ozirom na viskoznost, temperaturo in kvaliteto jekla.

Rezultati se sorazmerno dobro ujema z rezultati vzorcev vzetih s standardnim vzorčevanjem s potopno kokilo, čeprav so v večini primerov nekoliko višji. Odstopanja so v glavnem le malo večja kot odstopanja med zaporedno vzeti vzorci s sesanjem taline iz žlice. Homogenost vzorcev je zadovoljiva, čeprav nekoliko slabša kot v vzorcih vzetih s potopno kokilo. Pač pa je geometrijska oblika vzorca vsestransko toliko bolj ugodna za pripravo vzorca za analizo, da smatramo ta način vzorčevanja za določevanje kisika najbolj primeren.

Dipl. ing. J. Arhu, RO Zelezarne Jesenice in dipl. ing. V. Racu, Jeklarna Zelezarne Ravne, se najlepše zahvaljujemo za aktivno pomoč pri vzorčevanju.

Literatura

1. SPEITH K. G., H. vom ENDE, Stahl und Eisen, 72 (1952), 1521.
2. DICKENS P., P. KÖNIG, K. H. SCHMITZ, K. ZIMMERMANN, Arch. f. Eisenhüttenwes., 11 (1967), 841.
3. STRATHDEE B. A., Journal of Metals, April (1967), 1.
4. Die analytische Chemie in der erzeugenden und verarbeitenden Hüttenindustrie, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1968.
5. Probenahme und Gasgehaltsbestimmung von Metallen, 1., 2., 3., Balzerskundenkolloquium, 1965, 1966, 1967.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir versuchten an vier verschiedenen Desoxydationstechnologien die geeignetste Technologie festzustellen mit der Forderung, dass der Stahl eine möglichst kleine Menge an oxydischen Einschlüssen bestimmter Zusammensetzung enthält. Wir haben festgestellt, dass es möglich ist, wenn alle technologischen Bedingungen richtig ausgefüllt sind, solche Bedingungen zu schaffen die das Entstehen oxydischer Einschlüsse mit wenig SiO_2 und einer geeignetsten Menge an Al_2O_3 gewährleisten.

Für die praktisch zufriedenstellende Auswertung des Desoxydationsmechanismus haben wir Beziehungen zusammengestellt die uns eine leichtere Verfolgung der entstehenden Komponenten ermöglichen.

Für eine richtige Desoxydation ist die Sauerstoffbestimmung in der Schmelze dringend nötig. Dabei soll aber die Probenahme die Probenvorbereitung und die Analyse nur

so lange dauern, dass sie noch dem Stahlwerker bei der Schmelzenführung nutzend sein kann.

Wir haben verschiedene Arten der Probennahme ausprobiert und dabei das Ansaugen des Stahles aus dem Probenlöffel in das entgaste Glasröhrchen als die geeignetste Methode festgestellt. Die Ergebnisse stimmen verhältnismässig mit den Ergebnissen der Proben, welche Vergleichsweise mit der Tauchkokille aus dem Ofen genommen worden sind überein, obwohl diese regelmässig etwas höher liegen. Die Homogenität der Proben ist zufriedenstellend jedoch auch etwas schlechter als bei den Proben aus der Tauchkokille. Vorteilhaft bei der Probenvorbereitung ist die geometrische Form.

Sie entspricht der Grundbedingung des Stahlwerkers, die Sauerstoffmenge in der Schmelze so schnell zu bekommen, dass er noch in der Desoxydationsperiode die nötigen Massregeln unternehmen kann.

SUMMARY

In a concrete case of analysing four different deoxidation technologies the most suitable technology was sought. The demand was taken in account that the produced steel should have as small amount of oxide inclusions of adequate composition as possible. It was found that conditions for formation of oxide inclusions with minimal SiO_2 and suitable amount of Al_2O_3 could be obtained if all technological conditions are properly fulfilled.

Relationships were made for practically satisfactory valuation of the deoxidation mechanism which enable easier detection of the present components.

Analysis of the oxygen content in the melt is absolutely necessary for proper deoxidation. A demand is given that the time of sampling and analysing the sample must be

such that the steel maker can use these analyses during the making of the heat.

Different methods of sampling were tested. Basing on the obtained results the most suitable method of sampling was found to be sucking of the melt out of the spoon into evacuated tubes. The results are in a relatively good agreement with the results of the samples standardly sampled by an immersed mould, although they were slightly higher in the majority of cases. Homogeneity of samples is satisfactory although slightly worse than that of samples taken by an immersed mould. But geometrical shape of samples is mansidedly more suitable for analysis so that this method of sampling fulfills the main demand of the steel maker, i. e. it gives the oxygen content in the melt in such a short time that the steel maker can take measures still during the phase of deoxidation.

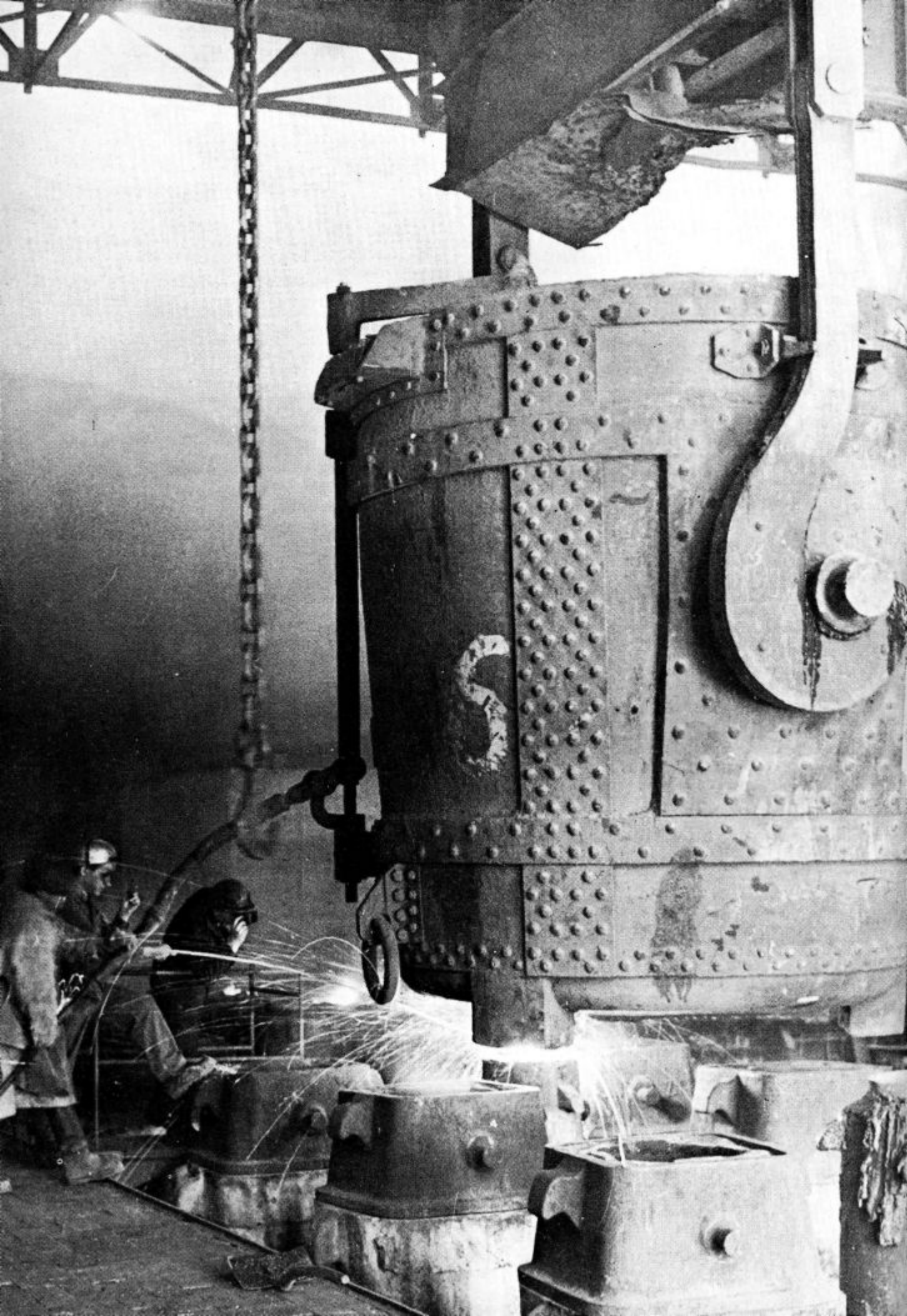
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На конкретном примере анализа четырех разных способов технологии раскисления определена самая целесообразная технология при условии чтобы полученная сталь имела чем меньше включений окисей определённого состава. Опыты показали, что, если исполнить все технологические условия, можно получить сталь с содержанием включений с низким кремнием и соответствующим количеством Al_2O_3 . Чтобы поставить правильную оценку механизма раскисления известны отношения которые позволяют следить за наступающими компонентами.

Чтобы правильно вести раскисление определение содержания кислорода в плавке необходимо. Необходимое условие состоит в том, что время взятия и анализа образца достаточно коротко чтобы плавильщик имел возможность применить результаты ещё

во время изготовления плавки. Опыты показали, что самый подходящий отбор образца для этого определения состоит всасыванием расплавленного металла из ложки в эвакуированную трубку. Результаты анализа довольно хорошо согласуются с результатами образцов взятых стандартным способом т. е. с погружением кокили, хотя эти результаты немного выше.

Гомогенность образцов удовлетворительная, хотя немного хуже от образца из изложницы. Зато геометрическая форма образца во всех отношениях более подходящая для анализа. Взятием образцов таким образом можно удовлетворить основному требованию плавильщика: получить результаты содержания кислорода в расплавленном металле во время чтобы иметь возможность действия во время фазы раскисления плавки.



Pregled metod in problemov za določevanje ogljika in žvepla

V okvirnem pregledu glavnih materialov, v katerih določamo ogljik in žveplo, so podana običajno nastopajoča področja koncentracije. Obravnavane so zahteve glede občutljivosti, natančnosti in hitrosti določevanja. Metode za določevanje ogljika oziroma žvepla so v pregledu razdeljene na kemijske in fizikalne, te pa so dalje razčlenjene po principu določevanja, sežiga in detekcije.

Kratka kritična ocena omenjenih metod daje vpogled v njihove možnosti glede hitrosti, občutljivosti in natančnosti. Glede na to se lahko orientiramo pri izbiri metod in opreme za posamezne probleme.

Ker zaenkrat uporabljajo sežigne metode v več kot 85 % primerih, so nakazani glavni problemi razvoja na tem področju.

Zaključek se nanaša na dane in možne smeri razvoja metod za kontrolo vsebnosti ogljika in žvepla.

Ogljik in žveplo sta stalna spremljevalca metalurgije, predvsem črne, in je zato poznavanje njune koncentracije zelo zanimivo na širšem področju te problematike. Z metalurškega stališča je med tema dvema elementoma velika razlika, ker je ogljik, lahko bi rekli, legirni element, ki ga dodajamo že-

lezu zaradi doseganja določenih lastnosti. Zaradi tega je koncentracija ogljika važna samo v železu, jeklu in v dodatkih, ki neposredno vplivajo na to koncentracijo. Nasprotno je žveplo, razen v nekaterih primerih, nezaželena nečistoča, ki se vleče od rud in drugih surovin, preko vseh mogočih dodatkov in pomožnih sredstev, vključno tudi vse vrste goriva, do finalnih produktov. S kemijskega stališča sta to dve dokaj slični nekovini, z deloma primerljivo analitiko, ki je vzrok njunega, običajno skupnega obravnavanja. Ta metodika je precej stara in relativno dobro rešena, pa se zaradi tega ni intenzivneje razvijala do obdobja razvoja najmodernejših tehnologij. Pod pritiskom visokih analitskih zahtev so razvili celo vrsto aparatov in postopkov ob neenakem razvoju študija osnovnih reakcij.

Predno preidemo na sodobne analitične zahteve, moramo mimogrede pregledati materiale, v katerih pride določevanje v obzir. V tabeli 1 so navedene glavne grupe materialov, v katerih pride v poštev določevanje ogljika in žvepla. V tabeli so navedena glavna področja koncentracij omenjenih elementov v danih materialih. Področje koncentracij ogljika se giblje od približno pet stotisočink procenta do nekaj procentov. Naravno, da sem ne štejemo materialov, kjer je ogljik osnovni element, kot na primer karburit, grafit, koks in slično. Približno isto

Tabela 1 — Pregled materiala in koncentracij C + S

| Materiali | Področja koncentracij | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------|
| | % C | % S |
| surovo železo, staro železo, ostružki, livarski in topilniški odpadki | 0,01—4,5 | 0,01—0,3 |
| jeklo | 0,001—3 | 0,001—0,3 |
| legirne kovine Cr, Ni, Co, Al, W | do 3 | 0,005—0,1 |
| ferolegure | 0,01—10 | 0,01—0,3 |
| grafit, grafitna opeka, koks in polkoks, karburit saje | | 0,01—1 |
| visokopečni prah | | do 1 |
| mazut, nafta, mazalno olje in masti | | 0,01—7 |
| aluminij - silicij, kalcij - silicij, mangan - silicij | 0,2—1,2 | < 0,05 |
| žlindra, železna ruda, aglomerat | | 0,04—0,6 |
| apno, apnenec in dolomit | | 0,01—0,2 |
| baker in legure, svinec in legure, aluminij in legure, cink in legure | 0,00005—0,0028 | 0,00005—0,1 |
| jedavec | 0,02—0,2 | 0,01—0,3 |

je področje koncentracij žvepla. Področja torej pokrivajo 6 velikostnih razredov, kar predstavlja za analitika precej kompleksen problem. Medtem ko je koncentracija žvepla zanimiva v vseh naštetih materialih, je določevanje ogljika omejeno predvsem na kovinske materiale. Posebno vrsto vzorcev predstavljajo plini, v katerih se že nahajajo produkti oksidacije ogljika in žvepla; takšni vzorci so na primer zaščitne atmosfere, atmosfere v pečeh, dimni plini in slično. V koncentracijskih področjih je mišljen celokupni ogljik oziroma žveplo, kjer se eden ali drugi lahko nahajata v materialih — bodisi sama, bodisi v različnih kemijskih spojinah. V metalnih materialih najdemo pretežno proste elemente in karbide oziroma sulfide. V nemetalnih trdnih vzorcih redno nastopajo tudi oksidacijske spojine v obliki raznih karbonatov, sulfatov, včasih tudi sulfidov. V plinih lahko najdemo tudi različne stopnje oksidacije npr. CO, CO₂, SO₂, SO₃, v gorivih pa tudi organsko vezano žveplo, npr.: ogljikov disulfid, merkaptani in slično.

Za dobro poznavanje procesov in proizvodov bi bilo potrebno poznati vrsto in količino posameznih ogljikovih oziroma žveplovih spojin. Na žalost so za sedaj taka določevanja nesigurna in nenančna, ker so osnovana na precej grobih metodah ločenja s pomočjo razlike v raztapljanju ali razgradnji. Tako je npr. določevanje prostega ogljika povsem empirično in izredno zavisi od pogojev dela, ker se tempera ogljik lahko delno raztaplja v obliki koloidne raztopine, medtem ko so nekateri karbidi legirnih elementov zelo težko topni. Ločenje sulfidnega in sulfatnega žvepla s pomočjo razvijanja je prav tako empirično, ker lahko nastopi delna redukcija oziroma oksidacija ali pa raztapljanje. Poleg tega so omenjene metode ločenja prepočasne za moderno tehnologijo. V naslednjem pregledu metod se bomo omejili samo na določevanje celokupnega ogljika oziroma žvepla, ker se tudi zgoraj omenjene metode po ločenju končajo na isti način.

Tehnologija postavlja analitiki v pogledu ogljika in žvepla tri osnovne zahteve: zadostno občutljivost, čim večjo natančnost in čim večjo hitrost določanja. Kar zadeva zahtevo po občutljivosti metod za ogljik, imamo tri najpogostejša področja za nekatere tipične materiale. Baker in druge barvne kovine z izredno nizkimi koncentracijami ogljika obsegajo področje mikrometod med 10⁻⁵ do 10⁻³ %. Tipični predstavniki semimikro področja med 10⁻³ do 10⁻¹ so nekatera specialna jekla, npr. nerjavna, armko železo, neka nizko ogljična jekla, določene ferolegure — npr. ferokrom suraffine, visoko uporovna jekla, nekateri metalurški dodatki in slično. Vse drugo spada v makro področje, kjer se nahaja več od 80 % problematike določevanja ogljika.

Poglejmo sedaj še isto situacijo za žveplo. Tudi pri žveplu spadajo baker in barvne kovine v mikro področje določevanja; sem bi lahko nekako vštel

tudi plin butan-propan in neke zelo čiste ferolegure in dodatke. Jekla in večina ostalih materialov imajo koncentracije žvepla v semimikro področju, ki je pri žveplu tudi dominantno. V makro področje prihaja samo surovo železo, avtomatsko jeklo, ruda, žlindre, pepeli, goriva in slično. Neki osnovni vpogled o zahtevah natančnosti nam lahko da tabela 2, ki prikazuje za ogljik in žveplo izsek iz mednarodnih tabel dovoljenih odstopanj za najčestejša področja koncentracij v jeklu. Dovoljena odstopanja so relativno večja pri žveplu; prvič, ker so določevanja v semimikro področju, drugič zaradi tega, ker je pri žveplu samo ena maksimalno dovoljena meja. Natančnost pod in nad to mejo ni tako usodna. Pri ogljiku je slučaj težji, ker so za ogljik predpisane meje v večini slučajev zelo ozke. Te natančnosti so tudi tukaj zadostne, če se nahajamo v centralnem delu predpisanega področja koncentracij ali zadosti daleč izven njega. Če so koncentracije na meji ali v njeni bližini, je za sigurno karakteristikno kvalitete potrebna približno 10-krat večja natančnost. Isti slučaj je tudi pri določitvah v semimikro področ-

Tabela 2 — Dovoljena odstopanja C in S²

| % C | Δ max. | % S | Δ max. |
|------|--------|-------|---------|
| 0,02 | 0,0104 | 0,002 | 0,00306 |
| 0,04 | 0,0108 | 0,004 | 0,00312 |
| 0,06 | 0,0112 | 0,006 | 0,00318 |
| 0,08 | 0,0116 | 0,008 | 0,00324 |
| 0,10 | 0,0120 | 0,010 | 0,00330 |
| 0,20 | 0,0140 | 0,012 | 0,00336 |
| 0,30 | 0,0160 | 0,014 | 0,00342 |
| 0,40 | 0,0180 | 0,016 | 0,00348 |
| 0,50 | 0,0200 | 0,018 | 0,00354 |
| 0,60 | 0,0220 | 0,020 | 0,00360 |
| 0,70 | 0,0240 | 0,022 | 0,00366 |
| 0,80 | 0,0260 | 0,024 | 0,00372 |
| 0,90 | 0,0280 | 0,026 | 0,00378 |
| 1,00 | 0,0300 | 0,028 | 0,00384 |
| 1,10 | 0,0320 | 0,030 | 0,00390 |
| 1,20 | 0,0340 | 0,032 | 0,00396 |
| 1,30 | 0,0360 | 0,034 | 0,00402 |
| 1,40 | 0,0380 | 0,036 | 0,00408 |
| 1,50 | 0,0400 | 0,038 | 0,00414 |
| 1,60 | 0,0420 | 0,040 | 0,00420 |
| 1,70 | 0,0440 | 0,042 | 0,00426 |
| 1,80 | 0,0460 | 0,044 | 0,00432 |
| 1,90 | 0,0480 | 0,046 | 0,00438 |
| 2,00 | 0,0500 | 0,048 | 0,00444 |
| 2,10 | 0,0520 | 0,050 | 0,00450 |
| 2,20 | 0,0540 | 0,052 | 0,00456 |
| 2,30 | 0,0560 | 0,054 | 0,00462 |
| 2,40 | 0,0580 | 0,056 | 0,00468 |
| 2,50 | 0,0600 | 0,058 | 0,00474 |
| 2,60 | 0,0620 | 0,060 | 0,00480 |
| 2,70 | 0,0640 | 0,062 | 0,00486 |
| 2,80 | 0,0660 | 0,064 | 0,00492 |
| 2,90 | 0,0680 | 0,066 | 0,00498 |
| 3,00 | 0,0700 | 0,068 | 0,00504 |

ju. Jasno je, da so to že vrhunske zahteve, pri katerih je nujno zelo precizno delo — upoštevajoč vse možne faktorje, ki bi vplivali na točnost rezultatov. Dostikrat je pri tem potrebno večje število rezultatov in njih statistična obdelava. Pri gorivih z 10 do 100-krat večjimi količinami žvepla je slika sorazmerno ista; količine žvepla in odstopanja so večja, delati pa moramo z manjšimi zatehtami, vendar doseči isto natančnost, da ne bi odstopanja, pomnožena z določenim faktorjem, prekoračila predpisanih mej.

Nizka področja koncentracij tudi prikazuje mednarodna tabela 2, ki je v primerjavi z razvojem moderne analitike in tehnologije, kakor tudi njihovih zahtev, malo zastarela. K temu naj še dodam, da pride zaradi neznanja teorije napak mnogokrat do napačnega tolmačenja dovoljenih odstopanj; misli se namreč, da se v tem okviru lahko popravljajo rezultati. To je popolni nonsens, ker dovoljena odstopanja dajo samo področje vrednosti, v katerem lahko določimo pravo vrednost z zadostno stopnjo verjetnosti. Prikazane natančnosti se nanašajo na analizo enega in istega reprezentativnega vzorca. Med tem vzorcem in gotovim produktom so iz več razumljivih razlogov možna večja odstopanja. Ta so regulirana s posebnimi predpisi. Primer za jekla prikazuje tabela 3.

Tabela 3 — Dovoljena odstopanja pri analizi komadov din 17200

| Element | Dovoljena vsebnost % | Dovoljeno odstopanje komada od mejne vrednosti taline % |
|---------|----------------------|---------------------------------------------------------|
| C | 0,55 | ± 0,02 |
| C | 0,65 | ± 0,03 |
| S | 0,020 | ± 0,005 |
| S | 0,035 | ± 0,005 |
| S | 0,045 | ± 0,005 |

Opomba: 1. Pri nelegiranih jeklih velja za presek 10 000 mm², pri legiranih jeklih za presek 62 500 mm².
2. Pri eni talini je rezultat lahko samo manjši ali večji od mejnih vrednosti nikakor oboje.

Ogljik je glede na hitrost določanja, če že ne najslabši, vsaj eden od najslabših elementov. V končni fazi procesa v S. M. pečeh, pri preprihavanju s kisikom v konverterjih, pri neprekinjenem litju, pri reguliranju dezoksidacije in zmanjševanju vključkov, zahtevajo jeklarji določevanje ogljika v dveh do treh minutah. Pri ostalem klasičnem spremljanju procesa je zadostna hitrost 5 do 15 minut. Približno takšno hitrost zahtevajo tudi pri določevanju žvepla, ki je vsekakor manj pereče. Produkti se kontrolirajo v ca. 1 uri, surovine pa do 24 ur.

Kontrole surovin moremo premakniti za 1 razred hitrosti, če to zahtevajo problemi transporta

in skladiščenja. Pri atmosferah bi bila zaželena kontinuirna kontrola, ali vsaj večkratno punktiranje procesa. S časom določevanja je mišljen čas od jemanja vzorcev do javljanja odgovarjajočih rezultatov. Jasno je, da take hitrosti zahtevajo poleg hitre analitike tudi brezhibno urejen transport vzorcev in rezultatov.

Maso metod za določevanje ogljika in žvepla lahko razdelimo v dve veliki skupini: kemične metode in fizikalne metode. Iz tabele 4 je razvidno, da lahko kemične metode za določevanje ogljika razdelimo v metode določevanja z razvijanjem, z razklopom in sežigom. Prve so na osnovi razvijanja ogljikovega dioksida s pomočjo kislin z naknadno gravimetrično ali volumetrično določitvijo karbonata. Jasno je, da lahko na ta način določimo samo karbonatni ogljik, npr. v žlindri, rudah, dodatkih in slično. Podobno je določevanje ogljika vezanega kot kalcijev karbid v žlindrah s pomočjo določevanja acetilena, ki ga razvijemo z vodo. Za določevanje celokupnega ogljika in za materiale, ki so v kislinah netopni, uporabljamo metode alkalnega razklopa. Ogljik pretvorimo v topne karbonate, katere nato določimo gravimetrično ali volumetrično.

V pretežni večini materialov lahko celokupni ogljik določimo z metodo zgorevanja v toku kisika. Sežgemo lahko na uporovni ali visokofrekvenčni način. V prvem slučaju rabimo Marsove peči s porcelansko ali korundno cevjo. Če grejemo cev z navadnimi siliti, dosežemo temperature med 1100° in 1350° C, s specialnimi siliti — npr. »mosilit« — pa lahko dosežemo temperature do 1600° C. Pri tem načinu sežiga uporabljamo sežigne ladjice, v katere zatehtamo vzorec in dodatke za sežig. Pri visokofrekvenčnih pečeh zatehtamo vzorec in dodatke v keramičen lonček in induktivno sežgemo v »tuljavi« visokofrekvenčne peči; tukaj dosežemo temperaturo do 1850° C. Sežig je večinoma omejen na magnetne materiale ali na dodatek takih materialov nemagnetnim vzorcem; kakor pri ostalih sežigih tudi tu dodajamo razne sežigne dodatke. O razliki med enim in drugim sežigom bomo govorili kasneje.

S sežigom dobimo ogljikov dioksid, ki ga moramo nato očistiti žveplovih oksidov in določiti na eden od sledečih načinov: gravimetrične lastnosti bazirajo ali na absorpciji v absorbentu in tehtanju, ali pa na uvajanju v raztopino barija in gravimetrični določitvi dobljenega barijevega karbonata. Razliko v koncentraciji hidroksilnih ali barijevih ionov lahko določimo ali volumetrično ali potenciometrično — in tako indirektno določimo količino ogljika. Podoben je tudi kulometrični način, kjer porabljeni hidroksilni ion nadoknadimo z elektrolitsko dobljenim na delovni elektrodi, in namesto količine raztopine, merimo porabo toka za elektrolizo po Faradayevem zakonu. Največkrat uporabljen način določevanja ogljikovega dioksida je plinsko volumetričen; metoda je zelo enostavna in zadosti natančna, zlasti če delamo s termostatisiranim izmenjalcem in merilno

Tabela 4 — Pregled metod za določevanje ogljika

| Kemične metode | | | |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| Metoda | Način | Princip | |
| Razvijanje | plinsko-volumetričen | $\text{CO}_3'' \rightarrow \boxed{\text{CO}_2 \mid \Delta V}$ | |
| | gravimetričen | $\text{CO}_3'' \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \boxed{\text{BaCO}_3 \mid \text{g}}$ | |
| | volumetričen | $\text{CO}_3'' \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \mid \boxed{\text{Ba}''}$ $\boxed{\text{OH}' \mid \Delta c}$ | |
| Razklop | gravimetričen | $\text{C} \rightarrow \text{CO}_3'' \rightarrow \boxed{\text{BaCO}_3 \mid \text{g}}$ | |
| Sežig | gravimetričen | $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ | |
| Uporni sežig | absorpcija | $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \boxed{\text{abs. Na}_2\text{CO}_3 \mid \Delta \text{g}}$ | |
| | uvajanje | $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \boxed{\text{BaCO}_3 \mid \text{g}}$ | |
| Marsova peč do 1400° C | volumetričen | $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \mid \boxed{\text{Ba}''}$ $\boxed{\text{OH}' \mid \Delta c}$ | |
| Indukcijski sežig Vf. do 1850° C | potenciometričen | $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \mid \boxed{\text{Ba}''}$ $\boxed{\text{OH}' \mid \Delta c}$ | |
| | plinsko volumetričen | $\text{C} \rightarrow \boxed{\text{CO}_2 \mid \Delta V}$ | |
| | plinsko volumetričen $t^0 = K$ | $\text{C} \rightarrow \boxed{\text{CO}_2 \mid \Delta V}$ | |
| | konduktometričen | $\text{C} \rightarrow \text{CO}_3'' \mid \boxed{\text{OH}' / \text{CO}_3'' \mid \Delta \lambda}$ | |
| | kulometričen | $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \boxed{\text{H}' \mid \text{F}}$ | |
| | katarometričen | termoprevodnost $\text{O}_2 + \boxed{\text{CO}_2}$ | |
| | IR absorpcija | IR abs. $\text{O}_2 + \boxed{\text{CO}_2}$ | |
| | plinska kromatografija | CO_2 — kum. desorb. detek. $\boxed{\text{CO}_2}$ | |
| | Fizikalne metode | | |
| | Metoda | Princip | |
| Magnetska metoda | odvisnost magnet. lastnosti od C | | |
| Vakuumska spektroskopija | emisija C I 1930,9 Å DR | | |
| Plinska kromatografija | CO_2 — kum. desorb. detek. $\boxed{\text{CO}_2}$ | | |
| Legenda | | | |
| \square v okviru so merjene količine | Δg razlika v teži | | |
| ΔV razlika volumna | $\Delta \lambda$ razlika v prevodnosti | | |
| ΔC razlika v koncentraciji | F potrebni Coulombi po Faradayevem zakonu | | |
| g teža | DR direktno odčitavanje | | |

bireto. Kakor pri vsaki plinsko volumetrični metodi, je tudi tu potrebna korektura na temperaturo in zračni tlak.

Nadaljnji način določevanja je konduktometričen; ogljikov dioksid absorbiramo v zelo razred-

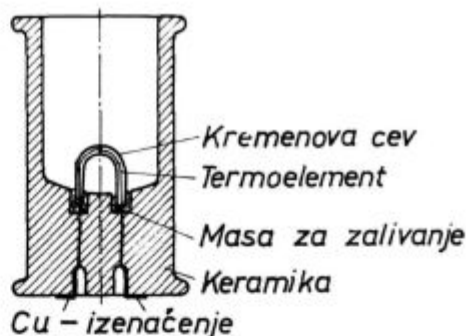
čenem natrijevem lugu in merimo zmanjšanje prevodnosti te raztopine v primerjavi s čisto raztopino. Zmanjšanje prevodnosti je rezultat manjše gibljivosti nastalega karbonatnega iona v primerjavi s hidroksilnim ionom.

Čisto drugi princip ima katarometrični način, kateri ne rabi raztopin. Princip bazira v merjenju toplotne prevodnosti mešanice kisika in ogljikovega dioksida v primerjavi s toplotno prevodnostjo čistega kisika. Pline moramo pred tem temeljito očistiti žveplovih oksidov in vlage.

Metoda določevanja ogljikovega dioksida s pomočjo infra rdeče absorpcije ravno tako ne dela z raztopinami; tu niti ni potrebno čiščenje nastalih plinov od žvepljenih oksidov. Ogljikov dioksid določimo s selektivnim nedisperznim infra rdečim analizatorjem.

Fizikalne metode za določevanje ogljika lahko delimo v: magnetno metodo, metodo termične analize, metodo vakuumske spektroskopije in metodo plinske kromatografije. Po magnetni metodi delajo tako imenovani karbometri ali karboanalizerji, ki merijo magnetne lastnosti vlite in pod konstantnimi pogoji hlajene jeklene palice. Skalo moramo umeriti s standardnimi vzorci za vsako vrsto jekla posebej. Za razširitev skale in odgovarjajoče povečanje natančnosti naprave običajno razdelijo območje koncentracij ogljika na 2 ali več področij. Z napravo delamo direktno pri peči.

Hitro določevanje ogljika direktno pri peči je mogoče tudi s pomočjo termične analize. V času hlajenja tekočega jekla prikazuje potek temperaturne krivulje po času pri začetku strjevanja, tako imenovane likvidus temperature, določeno spremembo. V odvisnosti od hlajenja in počasnosti

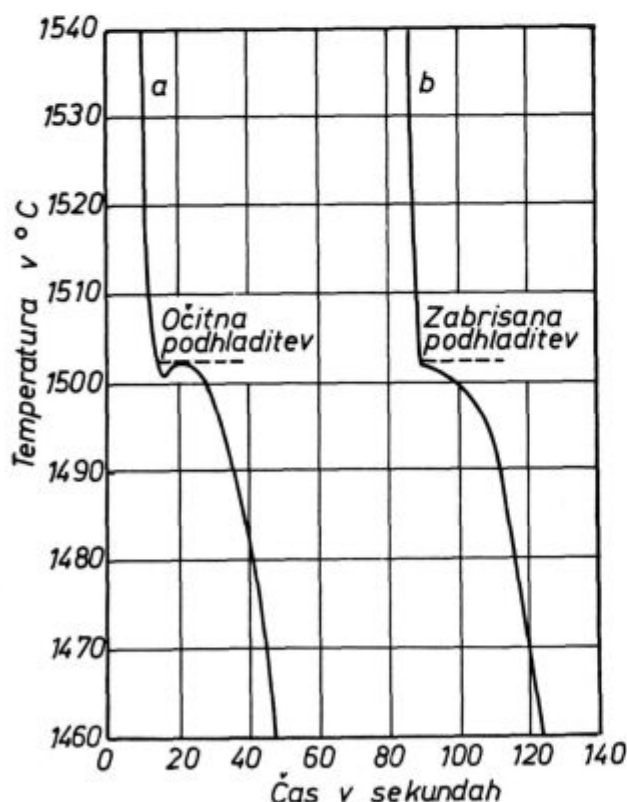


Slika 2
Shema lončka za termično analizo

mernega sistema se ta sprememba lahko različno pokaže, kakor vidimo na krivuljah a in b na sliki 1. Iz te likvidus temperature lahko določimo procent ogljika. Talino jekla vzamemo z žlico, pomirimo z aluminijem in jo zlijemo v keramični lonček z vgrajenim termoelementom Pt — Pt Rh, ki je zvezan z rekorderjem odgovarjajoče občutljivosti za dano temperaturno območje. Shema lončka prikazuje slika 2. Če tekoče jeklo nima previsoke temperature, se talina lahko vzame direktno z lončkom. Pri strjevanju rekorder beleži krivuljo hlajenja. Določevanje traja okoli ene minute, toda likvidus temperatura je na žalost odvisna od vsebnosti spremljajočih elementov. Lahko jo popravimo s pomočjo empirično določenih korekturnih tabel — ali za hitro delo — z že vgrajenimi določenimi korekcijskimi potenciometri. Na žalost nam pri predprobah običajno ni dovolj natančno poznana vsebnost elementov. Metodo lahko uporabljamo samo pri navadnih jeklih, in je raziskana samo do enega procenta ogljika.

Ogljik ima spektralne črte v navadnem spektrografskem področju, to je nad 2000 Å, ampak te črte niso uporabne zaradi relativno majhne občutljivosti, slabe reproduktivnosti in motenj nekaterih spremljajočih elementov, zlasti niklja. Spektrometrično analizo ogljika so omogočili šele vakuumski spektrometri in analizatorji, in to najpogosteje na ogljikovi črti C I 1930, 9 Å. Vzbujujemo v atmosferi argona s pomočjo srebrne ali železne proti-elektrode. Čistoča argona je kritična. Detekcija je fotoelektrična. Normalno določevanje ogljika je v območju koncentracij 0,01—1,5 %. Priprava vzorca je zlasti pri surovem železu in sivih litini kritična zaradi prostega ogljika, a včasih tudi zaradi oksidnih vključkov; na pr. aluminijevega oksida. Razširitev področja proti manjšim koncentracijam je povezana s problemi občutljivosti, a razširitev proti večjim koncentracijam s problemi metalurške in mehanične priprave vzorca. Prednost vakuumske spektroskopije je v tem, da istočasno določamo tudi žveplo in druge legirne elemente.

Plinska kromatografija se lahko direktno uporabi le za analizo ogljikovih spojin v plinski fazi, to je izhodnih plinov in atmosfere v metalurških agregatih kakor tudi plinskih goriv. Služi lahko



Slika 1
Krivulji ohlajanja jekla

Tabela 5 — Pregled metod za določevanje žvepla

| Kemične metode | | |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Metoda | Način | Princip |
| Razvijanje | gravimetričen | $S \rightarrow H_2S \rightarrow \boxed{CdS} \mid g$ |
| | jodometričen | $S \rightarrow S'' \rightarrow S + \boxed{2J'} \mid \Delta c$ |
| | kompleksometričen | $S \rightarrow CdS \mid \boxed{Cd} \mid \Delta c$ |
| Razklop | gravimetričen | $S \rightarrow SO_4'' \rightarrow \boxed{BaSO_4} \mid g$ |
| Sežig | gravimetričen | $S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_4'' \mid \boxed{BaSO_4} \mid g$ |
| | volumetričen | |
| Uporni sežig | jodometričen | $S \rightarrow SO_3'' + \boxed{J_2} \mid \Delta c$ |
| Marsova peč do 1400° C | acidimetričen | $S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_4'' + \boxed{2 H'} \mid \Delta c$ |
| Indukcijski sežig Vf. do 1850° C | kompleksometričen | $S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_4'' \rightarrow BaSO_4$ $\mid \boxed{Ba''} \mid \Delta c$ |
| | potenciometričen | $S \rightarrow SO_3'' + \boxed{J_2} \mid \Delta c$ |
| | kulometričen | $S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_4'' + \boxed{2 H'} \mid F$ |
| | konduktometričen | $S \rightarrow SO_4'' + \boxed{2 H'} \mid \Delta \lambda$ |
| | plinsko-kromatografski | $SO_2 \rightarrow kum - desorb \rightarrow detek.$ $\mid \boxed{SO_2}$ |
| | | |
| | | |
| Fizikalne metode | | |
| Metoda | Princip | |
| Vakuumska spektroskopija | Emisija SI 1807,3 A DR | |
| Röntgenska fluorescenca | sek. em. 5,373 A (SK α) | |
| Plinska kromatografija | $SO_2 \rightarrow kum - desorb. \rightarrow detek. \mid \boxed{SO_2}$ | |
| Legenda | | |
| \square v okvirju so merjene količine | $\Delta \lambda$ razlika v prevodnosti | |
| g teža | F potrebni coulombi po Faradayevem zakonu | |
| Δc razlika v koncentraciji | DR direktno odčitavanje | |

seveda tudi kot detektor pri sežignih metodah. Je zelo občutljiva, ker je kumulativna, je pa relativno počasna.

Možnosti za določanje žvepla so v primerjavi z ogljikom manjše. Pregled metod prikazuje tabela 5. Kemične metode se delijo na metode razvijanja, razklopa in sežigne metode. Z razvijanjem določujemo sulfidno žveplo, in sicer potom razvijanja žveplovodika, katerega lahko natančno določimo ali gravimetrično preko substitucije z bakrovim sulfatom kot bakrov oksid, ali pa na enega izmed volumetričnih načinov, to je jodome-

trično določevanje sulfidov ali kompleksometrično določevanje kadmija v oborjenem kadmijevem sulfidu. Posebna vrsta razvijanja je destilacijska metoda določevanja žvepla v bakrenih legurah; vzorec topimo v raztopini bromovodika in stanklorida v toku čistega dušika z dodatkom antimonovih soli, ki pospešujejo destilacijo in raztapljanje. Za drugi način destilacije segrevamo precej velik vzorec v toku čistega vodika okoli 90 minut in lovimo nastali žveplovodik. Žveplovodik določimo na enega od zgoraj omenjenih načinov ali pa ga pretvorimo z naknadno acidimetrično titracijo v žvepleno kislino.

Z oksidativnim razklopom pretvorimo vse žveplo v sulfat, ki ga nato določimo na eden od poznanih gravimetričnih načinov. Najbolj znana tovrstna metoda je klasični postopek po Eschki. To metodo rabimo pri trdnih nekovinah in pri vseh vrstah trdnih in tekočih goriv.

Razdelitev sežignih metod je nekako identična z razdelitvijo pri ogljiku. Tudi tukaj lahko sežgemo v Marsovi ali visokofrekvenčni peči. Medtem ko pri ogljiku ni bistvene razlike med obema načinoma sežiga, je pri žveplu razlika očitna, ker se pri nižji temperaturi v Marsovi peči dobijo samo empirične vrednosti, pri visokih temperaturah v visokofrekvenčni peči je pa dana možnost dobiti stehiometrijske vrednosti. Celokupno žveplo zgori v žveplov dioksid, ki ga uvajamo v raztopino in določimo jodometrično. Če je raztopina oksidativna, prevedemo žveplasto kislino v žvepleno in jo določimo ali gravimetrično preko barijevega sulfata, ali pa acidimetrično. Oba volumetrična načina lahko izvedemo tudi potenciometrično, a pri izredno nizkih količinah celo fotometrično, kar lahko pride v poštev tudi pri zgoraj omenjenih metodah razvijanja. Acidimetrični način se uporablja tudi pri kulometrični določitvi, kjer izhaja spremljajoča ogljikova kislina iz zadosti kisle uvajalne raztopine, nastali prebitok vodikovega iona se pa kompenzira s hidroksilnim ionom, regeneriranim na znani delovni elektrodi. In tu iz porabe toka za analizo po Faradayevem zakonu izračunamo količino žvepla.

Pri konduktometrični metodi dobljeni žveplov dioksid uvajamo v zelo razredčeno žvepleno kislino, ki vsebuje vodikov peroksid. Nastala žveplena kislina poveča električno prevodnost, ki se primerja s fiksnim uporom. Razlika v uporju je merilo za količino žvepla.

Od fizikalnih metod imamo za žveplo samo tri, in to: vakuumska spektroskopija, rentgenska fluorescenca in plinska kromatografija. Prvo uporabljamo skoraj izključno za kovine, drugo pa za nekovine, predvsem za tiste z lahko osnovo, ker je občutljivost žvepla z nizkim atomskim številom relativno majhna. Kakor ogljik, tako ima tudi žveplo uporabne analitične črte samo v vakuumskem področju spektra. Vzbujanje je enako kot pri ogljiku, ker se običajno določujeta skupaj. Žveplo se v večini slučajev določa na spektralni črti 1820,4 Å, medtem ko se črta S 1807,3 Å uporablja samo za visoke koncentracije v surovem železu. Pri določanju naletimo na iste težave kakor pri ogljiku, samo da imamo tu opravka z vplivom vsebnosti ogljika in vsebnosti mangana. Določevanje pod 5 »pik« ni zadosti natančno. Nehomogenost in problematika priprave vzorca je enaka kot pri ogljiku.

Rentgenska fluorescenca je z ozirom na žveplo relativno malo občutljiva in zato iz tega razloga odpade možnost določevanja žvepla v jeklu. Razen tega ne pride v poštev niti pri težkih osnovah surovega železa in ferolegur. Njene velike pred-

nosti so na področju vseh vrst goriv, kjer se lahko hitro in točno določi količina žvepla brez ločenja ogljikove oziroma organske faze. Znane so celo avtomatike za kontinuirano spremljanje žvepla v gorivu. Razen tega lahko odlično uporabimo rentgensko fluorescenco za kontrolo žvepla v žlindri skupno z analizo žlindre in za kontrolo nezaželenega žvepla v raznih dodatkih — kot apno, apnenec, dolomit, jedavec, boksit in podobno.

Težko je kritično pregledati to maso zelo kompliciranih kemičnih postopkov, zlasti še, ker se številni podatki v literaturi in izkušnje različnih laboratorijev zelo razlikujejo. Vseeno smo poskusili te podatke pregledno razvrstiti z ozirom na osnovne karakteristike metode, a to so: trajanje analize, spodnja meja racionalne določitve, povprečno območje natančnosti in univerzalnost. Tabela 6 prikazuje te podatke za metode določevanja ogljika. S časom je označen celokupen čas, ne pa samo čas dela določenega aparata, s katerim se često poskuša dati reklamno nerealno sliko.

S stališča časa odpadejo za rutinsko delo vse mokre in sežigne metode s klasično detekcijo. Vsekakor pridejo za spremljanje proizvodnje v obzir samo metode pod 10 minut. Tej zahtevi odgovarjajo praktično vse fizikalne metode in metode suhega sežiga s fizikalnim zaključkom. Večini zahtev moderne tehnologije odgovarjajo samo metode z analitskim časom pod 5 minut; v tem pogledu je najhitrejša termična analiza, sledijo ji pa vakuumska spektroskopija in katarometrija s »pin« tehniko. Malo daljša je navadna kulometrična, konduktometrična in infrardeča detekcija s suhim sežigom. Deloma bi lahko sem prišteli tudi magnetno metodo. Hitrosti končavanja S. M. procesa, pnevmatskih procesov in konverterjev odgovarja popolnoma samo termična analiza.

V pogledu občutljivosti do zelo nizkih koncentracij v barvastih kovinah odgovarja samo metoda sežiga z naknadno plinsko kromatografsko kumulacijo in detekcijo. Sem lahko prodremo tudi z nekimi specialnimi metodami razvijanja z zelo veliko zatehto. Plinska kromatografija, kot fizikalna metoda za pline, dopušča razumljivo tako občutljivost tudi pri analizi plinov. Najslabšo spodnjo mejo ima zaradi vpliva temperaturnih sprememb navadna metoda suhega sežiga s plinsko volumetričnim zaključkom; lahko pa s termostatiranjem absorberja in birete znižamo to mejo za približno 20-krat. Fizikalne metode po pravilu lahko določijo do 0,01 % ogljika, kar je za povprečno klasično metalurško tehnologijo čisto zadosti. Za zahtevo analiziranja na tretji decimalni moramo vzeti eno od sežignih metod s fizikalnim zaključkom, ali pa nekatere čisto klasične metode.

Natančnost fizikalnih metod je zlasti za bolj komplicirane materiale in točne zahteve premalo; izvzeta je vakuumska spektroskopija, ki je dosti natančnejša od ostalih fizikalnih metod. Zelo

Tabela 6 — Primerjava metod za ogljik

| Metoda | trajanje min. | spodnja meja % C | povprečna relativna točnost ± % C | opombe |
|---------------------------------------|---------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Metoda razvijanja z zaključkom | | | | |
| gravimetričnim | 120 | 0,001 | 1,5—3 | samo karbonatni C |
| plinsko-volumetričnim | 30 | 0,02 | 4—10 | |
| Razklop in mokro zgorevanje | 60—90 | 0,01 | 1,5—4 | pretežno nekovine |
| Metoda zgorevanja z zaključkom | | | | |
| gravimetričnim | 60—90 | 0,001 | 1,5—4 | vse vrste vzorcev, pri Vf. sežigu motijo večje količine Cr, Ni, Mn, Si, halogenov, N in organskih spojin |
| volumetričnim | 35—45 | 0,005 | 2—10 | |
| potenciometričnim | 20 | 0,001 | 1—6 | |
| plinsko-volumetričnim | 5—7 | 0,1 | 2,5—10 | |
| plinsko-volumetričnim $t^{\circ} = K$ | 5—7 | 0,005 | 2—6 | |
| kulometričnim | 3—5 | 0,001 | 1—2 | |
| konduktometričnim | 3—5 | 0,001 | 2—5 | |
| katarometričnim | 3—5 | 0,001 | 2—6 | |
| katarometričnim + »pin« teh. | 3—4 | 0,001 | 2—6 | |
| IR absorbcija | 3—5 | 0,005 | 2—6 | |
| plinsko-kromatografskim | 10—30 | 0,00003 | 2—10 | |
| Termijska analiza | 1—2 | 0,01 | 5—20 | nelegirani do 1 % |
| Vakuumska spektroskopija | 3—4 | 0,01 | 2—6 | vsa jekla |
| Magnetska metoda | 4—7 | 0,01 | 10—25 | nelegirana jekla |
| Plinska kromatografija | 5—10 | 0,00003 | 2—10 | samo za pline |

točne so počasne klasične metode. Na srečo so dosti hitrejše sežigne metode s fizikalnim zaključkom še točnejše; najbolj točna je kulometrična, ker je kulometrija absolutna metoda, in ni potrebno predhodno umerjanje z odgovarjajočimi standardi. Kar se tiče procesa in proizvodov, je natančnost teh metod odlična in popolnoma zadovoljuje večino zahtev v pogledu natančnosti.

Fizikalne metode so s stališča univerzalnosti zelo omejene, ker so uporabne običajno samo za neko ozko vrsto materiala; tako se plinsko kromatografska metoda omejuje samo na pline, a magnetna metoda in termična analiza samo na nelegirana jekla in nizke koncentracije. Izjema je zopet vakuumska spektroskopija, ki je na področju kovin univerzalna kljub raznim težavam. Najbolj univerzalne so gotovo metode suhega sežiga; te lahko uporabimo skoraj za vse vrste materiala pri brezhibno izdelanih pogojih dela. Težavam pri večjih količinah nekaterih legirnih elementov, kot so krom, nikelj, mangan, volfram, molibden, silicij in podobno se lahko izognemo z visokimi temperaturami, običajno z visokofre-

kvenčnim sežigom in z racionalno izbiro akceleratorjev.

Ce vzamemo v obzir vse štiri parametre, pridemo do sledečih zaključkov: magnetne metode so samo groba orientacija, a v pogledu hitrosti nimajo nobene posebne prednosti. Če damo prednost hitrosti in ako se zadovoljimo z natančnostjo ± 5 »pik«, bomo izbrali termično analizo direktno pri peči. Ker smo vezani samo na nelegirana jekla in na področje do 1 % ogljika, pridejo v poštev samo S. M. jekla in posebno zaključek procesa v pečeh. Minuto ali dve več trajajo določitve z vakuumsko spektroskopijo in visokofrekvenčnim sežigom s »pin« tehniko s katarometrično detekcijo in časovno integracijo. Natančnost teh metod je približno ista, medtem ko je spodnja meja določevanja pri sežigu za en velikostni razred nižja. Hitrost teh dveh metod so poskušali zvečati s tem, da so aparate namestili direktno pri peči. To pa vseeno ni dalo zaželenih rezultatov, ker so ljudje pri peči izgubili več časa za pripravo vzorca kot izkušeni ljudje v laboratoriju, a aparature so v nespretnih rokah in v brutalnih pogojih delale manj natančno in so se hitro kvarile. Ni treba, da

Tabela 7 — Primerjava metod za žveplo

| Metoda | trajanje min. | spodnja meja % S | povprečna relativna točnost ± % S | opombe |
|---------------------------------------|---------------|------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Metoda razvijanja z zaključkom | | | | |
| gravimetričnim | 240 | 0,001 | 4—10 | litina nelegirano jeklo, železo |
| jodometričnim | 25—40 | 0,001 | 3,5—20 | |
| kompleksometričnim | 25 | 0,001 | 6—10 | |
| Razklop z gravimetričnim zaključkom | 240 | 0,001 | 4—10 | pretežno nekovine |
| Metode zgorevanja z zaključkom | | | | |
| gravimetričnim | 120—150 | 0,001 | 4—8 | vse vrste vzorcev; za abs. vrednosti obvezen Vf. sežig posebno za nekovine; motijo halogeni N, Se, B |
| volumetričnim | 8—10 | 0,005 | 4—10 | |
| acidimetričnim | 5—10 | 0,005 | 2,5—15 | |
| jodometričnim | 5 | 0,005 | 3,5—10 | |
| potenciometričnim | 5—6 | 0,005 | 3—6 | |
| kulometričnim | 5 | 0,001 | 2—6 | |
| konduktometričnim | 3—5 | 0,001 | 2—10 | |
| plinsko-kromatografskim | 10—30 | 0,00005 | 2—10 | |
| spektrofotometričnim | 40 | 0,0001 | 4—10 | |
| Vakuumska spektroskopija | 3—4 | 0,005 | 4—10 | vse vrste jekla |
| Rentgenska fluorescenca | 5—20 | 0,005 | 2—8 | lahke in srednje osnove |
| Plinska-kromatografija | 5—10 | 0,00005 | 2—10 | samo za pline |

razlagam, kako bi to izgledalo pri nas. Drugi razred hitrosti, to je 3 do 15 minut, zadovoljujejo vse ostale sežigne metode z izredno natančnostjo, zlasti še pri visokofrekvenčnem sežigu in fizikalni detekciji. Tu je treba poudariti, da so absolutne samo kulometrične metode, medtem ko so vse ostale metode relativne in jih je treba umerjati s standardi. Pri pogojih kontrole proizvodnje je to neprijetno in časovno otežkočeno. Za določevanje zelo malih količin ogljika v barvastih kovinah in slično bomo seveda izbrali sežigno metodo s plinsko kromatografsko detekcijo, katera s svojo kumulativnostjo zagotavlja odlično občutljivost. Na vsak način bomo tudi za katerokoli problematiko plinske analize izbrali plinsko kromatografske metode.

Tabela 7 prikazuje enak pregled za metode določevanja žvepla. Tu vprašanje hitrosti ni tako akutno, zato zadostuje drugi razred hitrosti. V ta razred lahko razporedimo skoraj vse pokazane metode, razen klasičnih, gravimetričnih in volumetričnih postopkov, bodisi direktno ali pa preko sežiganja.

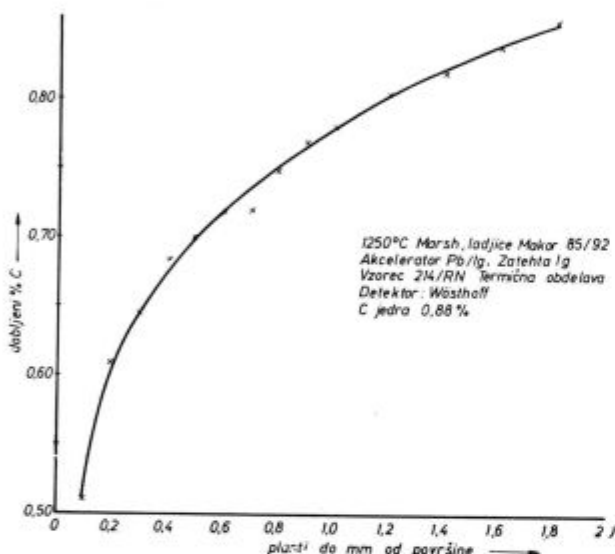
Občutljivost vseh omenjenih metod je več ali manj na tretji decimalki; izjema sta spektrofotometrično določevanje, ki sega do 4 decimalke, in plinska kromatografija, ki zajame še malo nižja področja. Za barvaste kovine in material z zelo nizkim žveplom bomo razumljivo izbrali te nazadnje omenjene metode.

Povprečna natančnost metod za določevanje žvepla je malo manjša od odgovarjajočih metod za ogljik. Ni še točno znano ali je vzrok samo v kemiizmu in metodiki ali v manjšem pritisku metalurške tehnologije na problem natančnosti določevanja. Tudi tu je ena od najnatančnejših, poleg tega pa absolutna, sežigna metoda s kulometrično detekcijo. Sežigne metode s fizikalno detekcijo so malo natančnejše od istih metod s kemično detekcijo, kar je povsem razumljivo.

Kakor pri ogljiku so tudi tu sežigne metode univerzalne in se lahko uporabijo za praktično vse materiale. Da dobimo stehiometrične vrednosti, so potrebne visoke temperature, ki jih obvezno dosežemo z visokofrekvenčnim sežigom in pravilno izbranimi akceleratorji. Ni potrebno posebej naglasiti, da tudi tu motijo halogeni, dušikove spojine, selen in bor, poleg legirnih kovin z visoko afiniteto do kisika, ki smo jih omenili že pri ogljiku. Isto univerzalnost ima samo vakuumška spek-

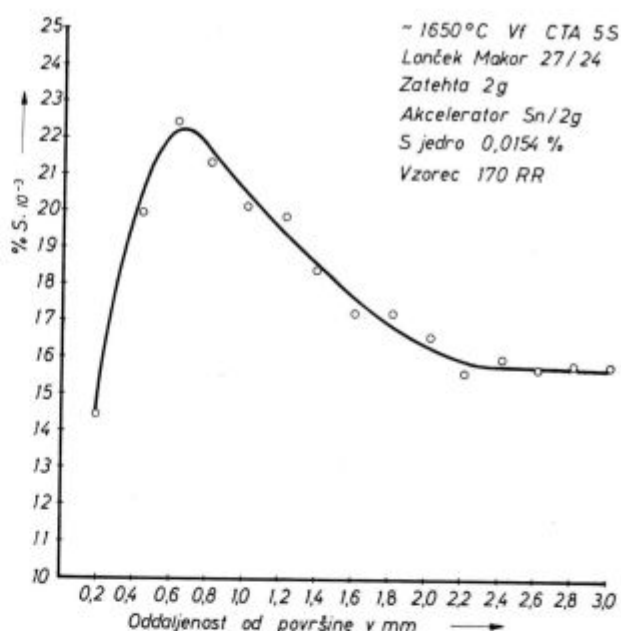
troskopija, ki jo lahko uporabimo pri vseh vrstah jekla — in do neke mere tudi za nekovine. Fluorescenca X žarkov je omejena samo na lahke in srednje osnove, to je goriva, lahke kovine, metalurške dodatke s srednjo in težko osnovo itd. Razklope uporabljamo pretežno pri nekovinah. Metode razvijanja so možne samo pri enostavnih vzorcih, kot so nelegirana jekla, litina in železo. Plinska kromatografija je seveda samo za pline ali detekcijo po sežigu.

Primerjanje vseh 4 parametrov je pri žveplu mnogo lažje, ker se podatki mnogo bolj ujemajo. Tukaj ne moremo z izbiro ene ali druge metode dosti zgrešiti, in često se odločimo na bazi izbire pri ogljiku. To je potrebno zaradi enostavnosti metode in zmanjšanja stroškov za opremo. Naravno je, da se to ne nanaša na specialne zahteve, pri katerih je en parameter podčrtan, na primer natančnost ali občutljivost.



Slika 3
Razogljičenje jekla

Ker pokrivajo sežigne metode do danes še vedno 85 % vseh določevanj ogljika in žvepla, dovolite, da se dotaknemo nekoliko problemov na poti najnovejšega razvoja teh metod v smeri povečanja občutljivosti in natančnosti. Vse kemične metode praktično izhajajo iz ostružkov, kot neposrednega vzorca. Ta ostružek je lahko tudi nehomogen iz sledečih možnih vzrokov: nehomogen je lahko že sam vzorec zaradi odgorevanja in migriranja med hlajenjem ali termično obdelavo, kar se lepo vidi na diagramu (sl. 3) odvisnosti koncentracije ogljika v termično obdelani gredici v odvisnosti od mesta jemanja vzorcev. Nekaj podobnega se lahko zgodi tudi pri kontaminaciji termično obdelanega komada v atmosferi žvepljenih oksidov, ki nastajajo iz slabega goriva. Iz diagrama (sl. 4) se jasno vidi, kako je žveplo penetriralo v zunanje sloje gredice. Nadaljnji vzrok nehomogenosti so lahko vključki, neenakomerno izločeni ogljik, izceje in slično. Razen tega lahko pride do izgube



Slika 4
Penetriranje žvepla

ogljika na površini ostružka pri vrtanju ali struženju trdih kvalitet; znano je, da lahko pri koncentracijah nad 0,4 % ogljika ob tej priložnosti oksidira del ogljika. Napako odpravimo s hlajenjem s čistim zrakom ali inertnim plinom. Pri pripravi in delu z ostružkom lahko pride do njegove separacije po velikosti in teži delca. V poedinih frakcijah so lahko koncentracije ogljika občutno različne in pri slabi homogenizaciji privedejo do napačnih rezultatov. Primer tako slabo pripravljenega ostružka je vzorec št. D 8, vzet iz izmenjave analiz v železarnah. Obdelavo kaže tabela 8. Najprej je ostružek verjetno dobljen iz cevi z debelimi stenami, ki imajo različne koncentracije ogljika in žvepla na eni in drugi strani; nadalje ostružek ni homogeniziran, kar je privedlo do velikih razlik rezultatov pri poedinih eksperimentatorjih. Analiza ogljika poedinih frakcij ostružka jasno razlaga situacijo.

Druga smer povečanja natančnosti je nižanje kontaminacije, kar je izredno važno še posebej pri določevanju nizkih koncentracij, pri sporih in v bližini predpisanih mej. Pri vrtanju ali struženju pridejo male količine svedra oziroma strugarskega noža v vzorec in lahko tako povišajo koncentracijo ogljika. Zelo nevarno je to pri pripravi ostružkov trdih zakaljenih predprob, katere običajno obdelujemo z »vidia« orodjem. Ker je vidia karbid z visokim procentom ogljika, lahko pride do občutne kontaminacije, pri drobljenju noža oziroma svedra pa celo do katastrofalno visokih rezultatov. Če pri tem hladimo s komprimiranim zrakom, lahko zvišamo rezultate tudi zaradi oljne megle, ki je običajno v komprimiranem zraku, če ga predhodno ne čistimo. V tej smeri se raziskuje obdelovanje z zelo trdimi keramičnimi noži iz sintranega aluminijevega oksida, kot je na primer poznani »degusit«. Tu je kontaminacija neopazna, ker nož

Tabela 8 — Raziskovanje na vzorcu št. D 8

Pregled rezultatov kontrole

| % C dobljen v laborato- rijah | Jesenice | del vzorca poslan laboratoriju | | | | % C |
|-------------------------------------|----------|--------------------------------|-------|-------|--------|-------|
| | | Ravne | Store | Sisak | Zenica | |
| 0,297 | | 0,300 | 0,295 | 0,300 | 0,310 | 0,300 |
| 0,242 | | 0,240 | 0,234 | 0,245 | 0,237 | 0,240 |
| 0,273 | | — | 0,28 | — | | 0,276 |
| — | | 0,285 | — | 0,28 | 0,272 | 0,279 |
| 0,261 | | 0,247 | — | 0,24 | 0,25 | 0,249 |

| Vsebnost ogljika v frakcijah vzorca | | | | | |
|-------------------------------------|------|--------|---------|---------|-------|
| frakcija v μ | < 50 | 50—100 | 100—200 | 200—500 | > 500 |
| % C v frakcijah | 0,37 | 0,33 | 0,28 | 0,22 | 0,20 |

Pregled izmenjave rezultatov

| Oddan | Jesenice | Ravne | Store | Kemijski laboratorij železarne | | | | | |
|-------|----------|-------|-------|--------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | | | | Sisak | Zenica | Ilijaš | Vareš | Nikšič | Skopje |
| % C | 0,297 | 0,24 | 0,28 | 0,28 | 0,25 | 0,25 | 0,32 | 0,32 | 0,28 |
| | | | | | 0,25 | | 0,32 | | |

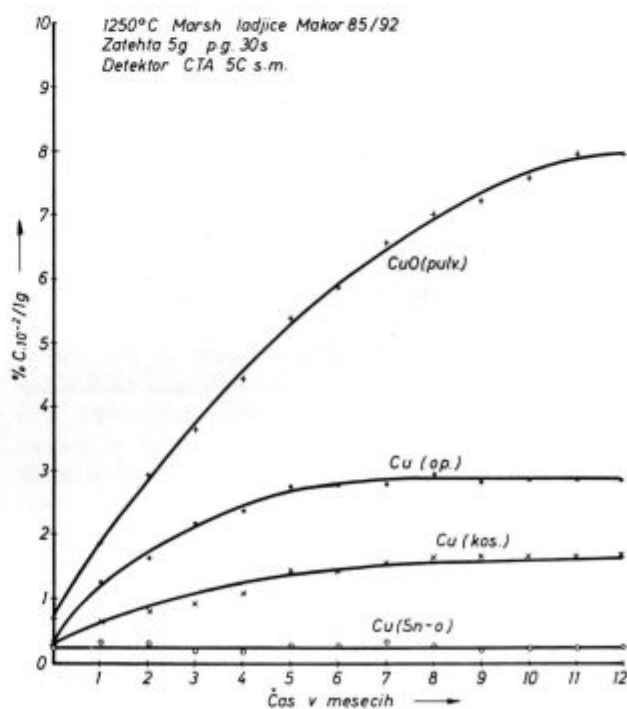
nima ogljika; slučajno oddrobljene delce lahko opazimo zaradi svetle barve.

Nadaljnji vzrok kontaminacije so lahko keramične sežigne ladjice in lončki. Ti lahko vsebujejo občutne količine ogljikovih ali žveplovih spojin v obliki primarne ali sekundarne kontaminacije. Primarna kontaminacija izvira iz samega materiala keramike, sekundarna se pa nanese med delom na površine in v pore keramike iz okolice. Sekundarno kontaminacijo lahko odstranimo s predhodnim žarjenjem na visokih temperaturah v toku kisika, pri tem pa izgubimo energijo, čas — in kar je najbolj važno, občutno menjamo termične lastnosti keramike. Vpliv primarne kontaminacije je težko točno določiti in korigirati, ker je vpliv odvisen od sežiga, taline in vsakega poedinega komada keramike. Najboljša rešitev v tem smislu je garantirano čista keramika, ki je zaradi izredno nizkih in konstantnih vrednosti kontaminacije ni treba predhodno žariti.

Še en izvor za kontaminacijo so lahko dodatki pri sežigu — tako imenovani akceleratorji. Ti lahko že vsebujejo relativno večje ali manjše količine ogljikovih ali žveplovih spojin. Če so te količine male in akcelerator tehtamo, lahko dobro korigiramo dobljene rezultate. Teže je, če se akceleratorji kontaminirajo na površini pri pripravi in delu. Te vrednosti so nekonstantne in se težko korigirajo. Do kontaminacije lahko pride tudi potom absorpcije ali kemične reakcije s površino

akceleratorja, kar je odvisno od aktivne površine, vrste akceleratorja in pogojev.

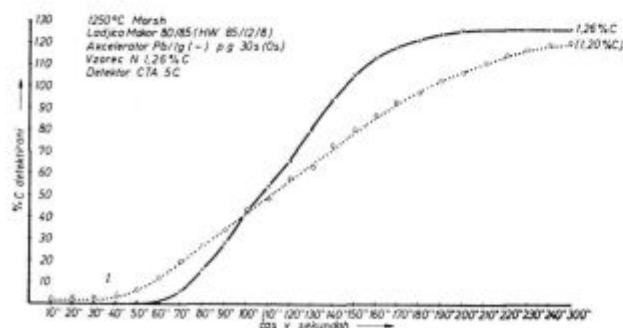
Diagram (sl. 5) prikazuje rezultate enoletnega spremljanja take kontaminacije bakrovega akcele-



Slika 5
Potek kontaminacije Cu in CuO

ratorja: zgornja krivulja se nanaša na pulveriziran bakrov oksid, druga na drobne bakrove ostružke, tretja na baker v komadih, četrta pa na isti baker s pokositreno in oksidirano površino. Vrednosti se nanašajo na količino ogljika v enem gramu akceleratorja. Vidimo, da je porast kontaminacije občuten, v kolikor površina ni dobro zaščitena. Priporoča se torej uporaba kovinskih akceleratorjev s čim manjšo površino, in še to zaščiteno proti reakcijam z atmosfero okolice. Isto ali manj vpadljivo sliko dobimo tudi za žveplo, ker je v atmosferi vedno nekaj žveplovih oksidov, ki jih je sicer manj, so pa bolj reaktivni.

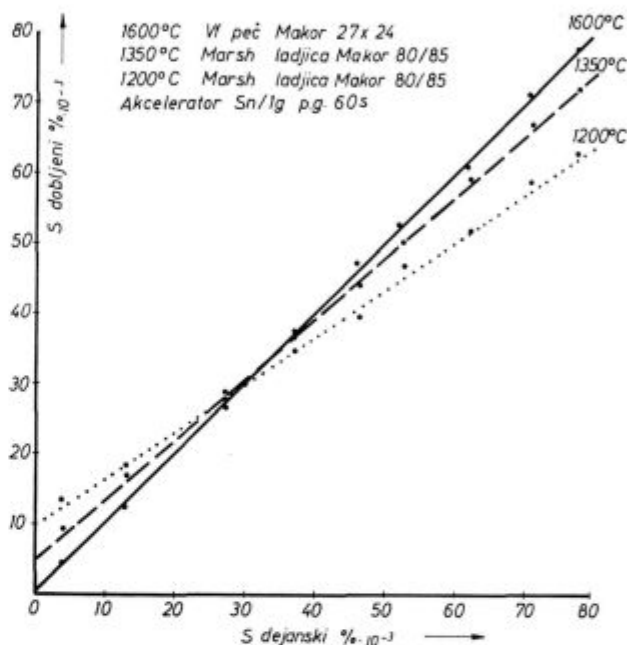
V primerjavi s fazo detekcije ogljikovih oziroma žveplovih oksidov je faza zgorevanja mnogo manj raziskana in izpiljena, čeprav so ti procesi važni za hitrost, občutljivost in natančnost metode. Če spremljamo potek zgorevanja ogljika v Marsovi peči, vidimo, da zgoreva relativno počasi, potem pa se asimptotsko približuje pravi vrednosti. Pri klasičnih arbitražnih določevanjih je čas zgorevanja daljši, celo do 20 minut. Vzrok temu je slaba prevodnost toplote ladjice in neprekinjen tok kisika. Zgorevanje se prične zgoraj z močno oksidacijo, kar ustvarja gosto, kompaktno talino, ki zmanjšuje dostop kisika in zavira reakcijo zgorevanja. Bolje je, če vzorec predhodno sintramo brez dostopa kisika in tako ustvarimo večjo reakcijsko površino. Vendar pa je sintranje pri ladjicah z manjšo toplotno prevodnostjo počasno in nepopolno. Za pravilen potek tega procesa so potrebne ladjice z veliko toplotno prevodnostjo, pri katerih je zelo priporočljivo predhodno sintranje brez dostopa kisika — tako imenovano predzgorevanje. V nasprotnem slučaju lahko pride do premočnega taljenja zaradi resonance dovedene in reakcijske toplote. Zaradi večjega efekta sintranja uporabljajo moderne metode talila, ne glede na vrsto vzorca in temperaturo. Ti postopki omogočajo pri ogljiku hitro in stehiometrično zgorevanje v treh do štirih minutah. Primer časovnega posnetka vidimo na diagramu (sl. 6). Pogoji dela so razvidni iz diagrama. Iz poteka krivulje istočasno tudi vidimo, da do zgorevanja v času prve minute praktično ne pride, iz česar izhaja, da je oblika in način dodajanja akceleratorja nepomembna, ker



Slika 6
Časovni posnetek zgorevanja

se že pred pričetkom prave reakcije nahaja v raztaljenem stanju. Točkasta krivulja na istem diagramu prikazuje primerjalno potek take krivulje po klasičnem postopku.

Zgoraj omenjeno je še akutneje pri žveplu, ker žveplo v Marsovih pečeh z običajnimi temperaturami ne zgoreva stehiometrično in kaže le neke določene empirične vrednosti, ki so močno odvisne od pogojev dela. Žveplo zgoreva kvantitativno samo pri temperaturi nad 1420°C z obveznim predzgorevanjem in akceleratorjem. Pri nižjih temperaturah dobimo empirične vrednosti, ki so pri uporabi sintranja in talil vsaj konstantne, da se lahko izvrši več ali manj točna korektura. Na diagramu (sl. 7) je prikazana takšna korekturna



Slika 7
Odvisnost rezultatov za žveplo od temperature

krivulja: na abscisi so dejanske vrednosti, na ordinati pa dobljene vrednosti za žveplo. Pri stehiometričnem delu dobljena krivulja mora biti premica pod kotom 45°, kot izvlečena črta na prikazanem diagramu. Črtasta oziroma pikčasta črta je dobljena na isti način pri 1350°C oziroma 1200°C. Korekturne krivulje sekajo stehiometrično pri cca 0,030—0,035 % žvepla; gornjim manjšim vrednostim je vzrok nepopolno zgorevanje, kakor tudi absorpcija žveplovih oksidov v politenski cevi. Spodnji povišani del krivulje še ni popolnoma pojasnjen, vendar je v zvezi z desorpcijo žveplovih oksidov v politenski cevi. Kolikor manjša je temperaturna razlika, toliko manjši je kot sekanka krivulj in odgovarjajoča korektura. Pri izgubi žveplovih oksidov je treba omeniti tudi to, da železo in drugi oksidi na hladnih mestih peči reagirajo z žveplovim oksidom in ga zadržujejo. Da bi to preprečili, delamo na filtriranju zgorelih plinov v vroči coni.

Pri visokofrekvenčnem zgorevanju se procesi predzgorovanja in sintranja avtomatsko vzpostavljajo. Prvič — z vseh strani prodre kisik, in to z določeno zamudo, drugič — reakcija se širi od jedra k zunanosti in ne obratno kot pri uporovnem zgorevanju. Visoke temperature zgorevanja premikajo dinamična ravnotežja $\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2$ in $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ v smer nižjih oksidov. Pri žveplu je to ugodno, ker rabimo za detekcijo žveplov oksid, medtem ko dobimo pri ogljiku nizke rezultate, ker ogljikov monoksid ne moremo zaznati. To hibo odstranimo z naknadnim zgorevanjem monoksida na platinskem katalizatorju.

Zgoraj smo omenili, da je uporaba akceleratorjev važna zaradi enakomernega zgorevanja in boljšega sintranja, ki je povezano z vprašanjem hitrosti in kvantitativnosti zgorevanja. Pomembnejši je vpliv regulacije akceleratorjev v procesu oksidacije, to je zgorevanje osnovne mase vzorca, vključno z oksidacijo ogljika in žvepla v ogljikov dioksid oz. žveplov dioksid. Poznamo dve vrsti regulacijskih vplivov: prenos kisika in postopna oksidacija. S prvim faktorjem imamo opraviti pri oksidnih dodatkih z večjo količino kisika, z drugim pa pretežno pri kovinskih dodatkih. Prenos kisika je v nekem smislu kataliza, ki poteka dovolj hitro, saj se kisik nahaja v talini v neposrednem stiku z vzorcem. Zaradi osiromašenja kontaktnih slojev je reakcija proti koncu občutno počasnejša. Kovinski akceleratorji imajo običajno manjšo afiniteto do kisika kot osnovna masa vzorca. Zato se mora kvantitativno oksidirati, to je zgoreti, celotni vzorec pred občutno oksidacijo akceleratorjev. Med to reakcijo nastajajo kljub temu male, vendar zadostne količine kovinskih oksidov akceleratorjev, ki delujejo na principu prenosa kisika. Naslednja faza močne oksidacije akceleratorja potegne za seboj tudi najmanjše sledove vzorca in garantira hitro in kvantitativno oksidacijo.

Posebno področje razvoja predstavlja prodor metod suhega sežiga na področje določevanja žvepla v ogljikovodikih, to je pretežno v gorivih in mazivih. Zgoraj smo videli, da se to lahko mnogo lepše in hitreje izvede z metodami fluorescence X žarkov, vendar je oprema zato nepriemerno dražja in bolj komplicirana. Zaradi razširjenosti in relativne enostavnosti sežignih metod se stremi za tem, da se izdelava odgovarjajoča tehnika tudi za te materiale. Princip je isti, imamo pa težave zaradi velike hlapljivosti, nepopolnega zgorevanja in velikih količin vode in ogljikovega dioksida. Zaradi relativno nizkega vrelišča prihaja do razprševanja, material zelo izpareva in nastajajo izgube. Velika količina pare ne zgori kvantitativno, ker se prehitro oddalji iz vroče cone. Velike količine sežignih produktov osnovnega materiala, to je vode in zlasti ogljikovega dioksida, otežujejo detekcijo. Vsem težavam so se poskušali ogniti z zmanjšanjem zatehte in inertnimi dodatki. V kulometričnem področju je izdelana sežigna celica z majhnim trakom filter papirja, na katerega nanesemo kapljico, to je cca 5 mg goriva, ki ga nato

sežgemo z infra rdečim snopom, nastale pline pa vodimo v kulometrično celico. Mnogo elegantnejša je ameriška rešitev z visokofrekvenčnim sežigom cca 50 mg ogljikovodikov v specialnem lončku; nezgorele pare se kvantitativno sežgejo naknadno z visokofrekvenčno gretim vložkom na izhodu sežigne celice. Zaradi zmanjšanih zateht je zmanjšana občutljivost, ki je za navadne tehnološke potrebe popolnoma zadostna. Velika prednost pa je v tem, ker se lahko z malimi adaptacijami uporabljajo standardni aparati.

V isti smeri, to je v smeri občutljivosti, natančnosti in specifičnosti, se morajo razvijati tudi ostale omenjene metode za določevanje žvepla in ogljika. Pri vakuumski spektroskopiji je potrebno povečati občutljivost — tako za ogljik kakor tudi za žveplo, zmanjšati vpliv mikronehomogenosti pri visokih ogljikih, izdelati tehniko priprave reprezentativnega vzorca. Fluorescenca X žarkov mora na področju določevanja žvepla najti možnosti za povečanje občutljivosti zlasti v ferolegurah in metalurških dodatkih s težjo osnovo. Določevanje žvepla v lahkih osnovah bo možno tudi z aktivacijsko analizo, ampak so za sedaj še velike težave, ker je žveplo samo β -emiter in ker naletimo na močne motnje spremljajočih elementov. Aktivacijska določevanja ogljika so nemogoča.

Vse omenjene metode so danes v stanju limitiranja, to pomeni, da je pri velikem razvoju merske tehnike, obsežnem raziskovanju in velikih vlaganjih možno samo sorazmerno malo približevanje k optimalni rešitvi, ki jo zahteva razvoj moderne tehnologije. Vzrok leži v tem, da te metode pripadajo tako imenovani ločeni kontroli, ki izgublja dosti časa za jemanje, pripravo in transport reprezentativnega vzorca, analitično kontrolo in transport podatkov. Veletehniško rešitev bo morala analitika v bodoče poiskati v vključeni kontroli, katera bo v proizvodni verigi neprekinjeno ali s punktiranjem s kompjutersko obdelavo dala podatke o količini in gibanju ogljika in žvepla. Take rešitve že srečamo na pr. v neprekinjeni kontroli žvepla v gorivu s fluorescenco X žarkov, v kontroli ogljikovih in žvepljenih spojin v plinski fazi metalurških agregatov s plinsko kromatografijo ali potencialno sondo in v bilanci ogljika konverterskih in pnevmatskih procesov. Dovolite, da zaključim z opozorilom, da nikoli ne smemo pozabiti, kako taka specialna avtomatika kmalu degenerira in ne pomeni nič, če za njo ne stoji dober analitik s potrebno klasično opremo in velikim poznavanjem problematike.

Literatura

1. HANDBUCH FÜR DAS EISENHÜTTENLABORATORIUM
Band 2, 1966, Verlag Stahleisen, Düsseldorf
2. HANDBUCH FÜR DAS EISENHÜTTENLABORATORIUM
Band 1. 1960, Verlag Stahleisen, Düsseldorf

3. HANDBUCH FÜR DAS EISENHÜTTENLABORATORIUM
Band 4. 1955, Verlag Stahleisen, Düsseldorf
4. dr. S. Spauszus: METHODEN DER CHEMISCHEN STAHL- UND EISENANALYSE
1967, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
5. ANALYSE DER METALLE
Band 2, 1961, Springer Verlag, Berlin (Göttingen) Heidelberg
6. 1967 BOOK OF ASTM STANDARDS
Part 32, Chemical Analysis of Metals; Sampling and Analysis of Metal Bearing Ores, American Society for Testing and Materials
7. 1967 BOOK OF ASTM STANDARDS
Part 9, Cement, Lime, Gypsum, American Society for Testing and Materials
8. dr. Carl Zerbe: MINERALÖLE UND VERWANDTE PRODUKTE
1952, Springer Verlag, Berlin (Göttingen) Heidelberg
9. Charles M. Dozin: MODERN METHODS OF ANALYSIS OF COPPER AND ITS ALLOYS
1963, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York
10. Z. S. Muhina: METODI ANALIZA METALLOV I SPLAVOV
1959, Gosudarstvennoe izdatelstvo oboronnoj promišlenosti, Moskva
11. A. N. Zajdel E. Šrejder: SPEKTROKOPIJA VAKUUMNOGO ULTRAFIOLETA
1967, Izdatelstvo »Nauka« Moskva
12. V. I. Teplouhov: EKSPRESS ANALIZ STALI
1961, Gosudarstvennoe naučno—tehničeskoe izdatelstvo literaturi po černoj i cvetnoj metallurgii, Moskva
13. STALEPLAVILNOE PROIZVODSTVO II
1964, Izdatelstvo Metallurgija, Moskva
14. CONSTITUENT ELEMENTS IN STEEL AND CAST IRON
London and Scandinavian Metallurgical Co Limited
15. N. Howell Furman: STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS
Sixth Edition, D. Van Nostrand Company INC. New York
16. THE DETERMINATION OF GASES IN METALS
1960, The Iron and Steel Institute
17. G. Grane R. Marotz und S. Eckhard: ENTWICKLUNG UND STAND DER VAKUUMSPEKTROMETRIE
Z. f. anal. Chemie, 1963 Band 192, str. 137
18. C. A. E. Shagahan, B. Sc. F. R. I. C., F. I. M: RECENT AND FUTURE DEVELOPMENTS IN THE CHEMICAL CONTROL OF STEEL COMPOSITION AND MANUFACTURE
Steel Times, 1966, october, str. 223
19. STAHL UND EISEN
1968, 9, str. 444
20. E. Köhlhaas, F. Scheiding: DER NACHWEIS VON KOHLENSTOFF MIT DER ELEKTRONENMIKROSONDE
Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1969, Nr. 1, str. 47
21. Stahleisenkalender 1956

ZUSAMMENFASSUNG

In der umfassenden Übersicht sind die wichtigsten Materialien in denen Kohlenstoff und Schwefel bestimmt werden, so wie die Konzentrationsbereiche dieser Elemente angegeben. Die Ansprüche über die Empfindlichkeit, Genauigkeit und die Geschwindigkeit der Bestimmungen werden behandelt. Die einzelnen Verfahren der Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel sind in der Übersicht auf die chemischen und physikalischen zerteilt, diese sind dann noch weiter nach dem Bestimmungsprinzip der Verbrennung und der Detektion unterteilt.

Eine kurze kritische Bewertung der erwähnten Verfahren gibt uns den Einblick über die mögliche Geschwindigkeit, Empfindlichkeit und Genauigkeit der Bestimmungen. Unter Beachtung dieser Angaben können wir uns bei der Auswahl der Verfahren und der Geräte für die einzelnen Verfahren orientieren. Da zur Zeit in 85 % aller Fälle die Verbrennungsmethoden Gebrauch finden, werden die Hauptprobleme aus diesem Bereich angedeutet.

Zum Schluss sind dann noch die möglichen Richtungen der weiteren Entwicklung bei der Kohlenstoff und Schwefelbestimmung angegeben.

SUMMARY

In the general survey of the main materials where carbon and sulphur are determined usually concentration ranges are given. Demands for sensitivity, accuracy, and determination rate are discussed. The methods for determination of carbon and sulphur respectively are divided into chemical and physical ones, and each group is further divided due to the principles of determination, combustion, and detection.

A short critical estimation of the mentioned methods gives an insight into their possibilities according to the

speed, sensitivity, and accuracy. Thus the right method and equipment can be chosen for individual problems.

Because combustion methods are used in more than 85 % of all the cases the main problems of development in this field are given.

In the conclusion existing and possible directions of the development of the methods for control of carbon and sulphur content are presented.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В общем осмотре главных материалов в которых определяем углерод и серу обыкновенно поданы пределы концентрации. Рассмотрены требования что касаются чувствительности, точности и быстроты определения. В осмотре методы для определения углерода и серы разделены на химические и физические; раздел также по принципу определения-згоранием и поглощением. Короткая критическая оценка упомянутых методов определения нас

знакомит с скоростью, чувствительностью и точностью анализа. На основании этого можно ориентироваться при выборе метода и технического оборудования для отдельных методов химического анализа . . .

Так как при 85 % случаях применяется метод згорания, то главным образом приведены проблемы развития в этой области. В заключении рассмотрены дальнейшая развития методов определения этих элементов.

Mössbauerjev efekt in možnost njegove uporabe v preiskavah jekla

Teorija Mössbauerjevega efekta; možnosti uporabe; opis aparature in priprava vzorcev; nekateri primeri raziskav strukture jekel in železovih spojin.

UVOD

Pred dobrim desetletjem je Rudolf Mössbauer odkril pojav, ki ga sedaj po njem imenujemo Mössbauerjev efekt: jedra atomov, ki so vgrajeni v kristalno mrežo, lahko emitirajo in absorbirajo nizko energijske žarke gama, katerih energijska porazdelitev ima le naravno širino in imajo vso energijo prehoda med dvema jedrskima nivojema. Nič odzivne energije se ne prenese na mrežna nihanja. Vse kaže, da pojav ne bo dal največ podatkov za jedrsko fiziko, kot bi morda kdo pričakoval, ampak za fiziko trdnih snovi. Med najugodnejše izotope za brezodzivno resonančno absorpcijo spada železo 57, zato ni čudno, da Mössbauerjev efekt že uporabljajo v nekaterih laboratorijih tudi za raziskave faz in faznih premen v jeklih. Metoda je v nekem smislu podobna rentgenski strukturalni analizi in jo prav tako lahko prištevamo med neporušne. Namen tega članka je seznaniti bralce s pojavom in na osnovi podatkov iz literature ter lastnih izkušenj pri delu na Nuklearnem inštitutu »Jožef Stefan« prikazati možnost uporabe v raziskavah strukture jekel in železovih spojin.

TEORIJA

Obravnavajmo najprej primer prostega jedra z maso M , ki ima nivoja A in B ločena za energijo E_r ! Če preide iz vzbujenega stanja B v osnovno stanje A z emisijo fotona z energijo E_γ , zahteva zakon o ohranitvi gibalne količine, da je gibalna količina \bar{p} fotona enaka po absolutni vrednosti, po smislu pa nasprotna gibalni količini \bar{P} odrinjenega jedra. Sevajoče jedro sprejme energijo R :

$$R = \frac{p^2}{2M} = \frac{p^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}; \quad (1)$$

za fotone velja $p = \frac{E}{c}$.

c ... svetlobna hitrost

Odrinjeno jedro lahko obravnavamo nerelativistično, ker je $E_\gamma \ll Mc^2$. Zakon o ohranitvi energije nam še da enačbo

$$E_r = E_\gamma + R \quad (2)$$

in lahko zapišemo

$$R \simeq \frac{E_r^2}{2Mc^2}, \quad (3)$$

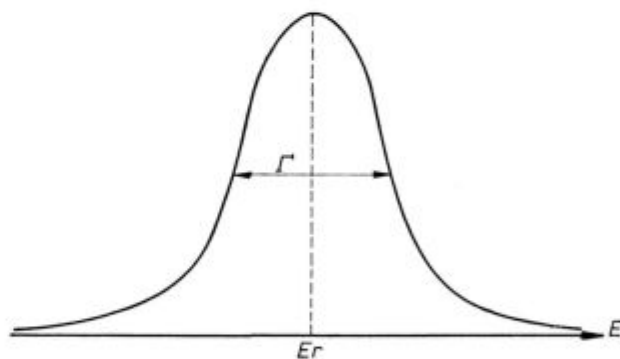
ker je $E_\gamma \gg R$.

Upoštevati je treba še širino vzbujenega stanja B . Naj bo povprečna življenjska doba energijskega nivoja B τ . Po Heisenbergovem nedoločnostnem principu kvantne mehanike je

$$\tau \Gamma = n = \frac{h}{2\pi} \quad (4)$$

h ... Planckova konstanta ($6,625 \cdot 10^{-34}$ Js)

Energija vzbujenega stanja E je porazdeljena okrog centralne energije E_r tako, kot kaže slika 1. Energija osnovnega stanja je ostra. Fotoni, ki jih dobimo pri emisiji $B \rightarrow A$, imajo torej porazdeljeno



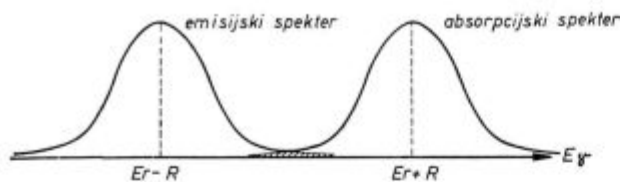
Slika 1

Porazdelitev energije vzbujenega stanja okrog centralne energije

energijo okoli $E_r - R$ in razvijajo naravno širino črte Γ . Za $\tau = 10^{-8}$ s je $\Gamma \simeq 10^{-7}$ eV.

Če foton z energijo E_γ in gibalno količino \bar{p} zadene jedro z maso M v osnovnem stanju, ki pred trkom miruje, se celotna gibalna količina p prenese na zadeto jedro. Le-to odskoči in odzivna energija je spet podana s formulo (3). To energijo je prinesel žarek gama in se mu zato energija, ki je na razpolago za vzbuditev, še zmanjša. Da vzbudimo jedro na energijski nivo E_r , mora imeti vpadaajoči kvant energijo $E_r + R$. To nazorno kaže

slika 2. Za t. im. resonančno fluorescenco je odgovoren samo tisti del spektra, ki se prekriva. Pogoji za prekrivanje je približno



Slika 2
Mesti emisijskega in absorpcijskega spektra žarkov gama, če prizadeta jedra sprva mirujejo

$$2R \gtrsim \Gamma \quad (5)$$

Ta pogoj je izpolnjen le za optične prehode, ne pa za jedrske (za 10 keV žarke gama je $R = 10^{-4}$ eV)

Do tu smo predpostavili, da absorbirajoče in sevajoče jedro mirujeta. V resnici so atomi v termičnem gibanju in to povzroči dodatno razširitev emisijskih in absorpcijskih črt, kar imenujemo Dopplerjeva razširitev.

Vzemimo, da ima vzbujeno jedro gibalno količino \vec{P}_i , sevani foton pa \vec{p} . Za približno oceno prizamemo, da sta \vec{P}_i in \vec{p} kolinearna; v tem primeru je absolutna vrednost gibalne količine izvora po emisiji enaka $\vec{P}_i - \vec{p}$. Kinetična energija, ki jo odda izvor in se sprosti s kvantom gama, je v dobri aproksimaciji (natančno vzeto se namreč masa

izvora po sevanju zmanjša za $\Delta M = \frac{E\gamma}{c^2}$):

$$R' = \frac{(P_i - p)^2}{2M} - \frac{P_i^2}{2M} = \frac{p^2}{2M} - \frac{p P_i}{M} \quad (6)$$

Prvi člen je odzivna energija R , drugi pa Dopplerjeva razširitev. Dopplerjeva energija je

$$D = \frac{p P_i}{M} = 2(\epsilon R)^{1/2} \quad (7)$$

ϵ ... kinetična energija izhodnega jedra

Če upoštevamo tudi kot $\varphi = \angle(\vec{p}, \vec{P}_i)$, je energija fotona

$$E_\gamma = E_r - R'' = E_r - R + D \cos \varphi \quad (8)$$

Kot φ je v intervalu $(0, 2\pi)$ in bo Dopplerjev člen povzročil razširitev črte E_γ za red velikosti D . Pri izvorih, ki so glede na smeri hitrosti izotropni, glede na absolutne vrednosti hitrosti pa imajo Maxwellovo porazdelitev, je dodatna razširitev reda $\bar{D} = 2(\bar{\epsilon} R)^{1/2}$, pri čemer je $\bar{\epsilon}$ povprečna kinetična energija jedra zaradi termičnega gibanja

$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$; k ... Boltzmannova konstanta $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/st. C, T ... temperatura).

Za optično sevanje je $R \ll D$ ter se emisijski in absorpcijski spekter dobro prekrivata, za sevanje žarkov gama pa to ni vedno izpolnjeno. Resonančno-fluorescenčne poskuse delamo navadno tako, da merimo oslabitev toka fotonov, ki jih

sevajo jedra v vzbujenem stanju, za tarčo, ki jo sestavljajo enaka jedra v osnovnem stanju. Pri tem je najvažnejši parameter presek za resonančno absorpcijo $\sigma_{\text{abs.}}$, ki je definiran s formulo $dj = -j N \sigma_{\text{abs.}} dx$

j ... gostota toka fotonov ($\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

N ... gostota absorbirajočih jeder v tarči (m^{-3})

dj ... oslabitev gostote toka fotonov za plastjo tarče z debelino dx

$$\sigma_{\text{abs.}}(E) = \sigma_0 \frac{\Gamma \Gamma_\gamma}{4(E - E_r)^2 + \Gamma^2} \quad (9)$$

Pri tem je Γ širina absorpcijske črte, Γ_γ širina črte žarkov gama in σ_0 maksimalni resonančni presek.

$$\sigma_0 = \frac{2 I_B + 1}{2 I_A + 1} \frac{\lambda^2}{2\pi} \quad (10)$$

I_A in I_B sta vrtilni količini stanja A oziroma B, λ pa valovna dolžina žarkov gama.

Formula (9) je osnova za Mössbauerjev efekt. Iz nje je razvidno, da ima spekter resonančno absorbiranih kvantov gama značilno Lorentzovo porazdelitev

$$I(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_r)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2} \quad (11)$$

ki je normalizirana: $\int_0^\infty I(E) dE = 1$

Formula (9) je izpeljana s predpostavkami:

a) obstaja le eno vzbujeno stanje

b) širina vzbujenega energijskega nivoja je podana z razpadnim procesom. V jedru imamo dva možna procesa: sevanje kvantov gama in interno konverzijo, ki ji sledi sevanje beta minus. Totalna širina vzbujenega stanja in širina porazdelitve energij žarkov gama sta povezani s formulo

$$\Gamma_\gamma = \frac{1}{1 + \alpha} \Gamma; \quad (12)$$

pri tem je α koeficient interne konverzije, to je razmerje med povprečnim številom sevanih delcev β in γ .

Če imajo vpadajoči fotoni energijsko porazdelitev $J(E)$, je efektivni presek

$$\sigma_{\text{ef.}} = \frac{\int_0^\infty \sigma(E) J(E) dE}{\int_0^\infty J(E) dE} \quad (13)$$

Iz (9) sledi, da je zaradi Dopplerjeve razširitve za žarke gama, ki imajo energijo centrirano okrog E_r , približno

$$\sigma_{\text{abs}}^D \sim \sigma_0 \frac{\Gamma \gamma \Gamma}{\Gamma D} = \sigma_0 \frac{\Gamma \gamma}{D} \quad (14)$$

$\Gamma \gamma / D$ je za jedrske prehode sorazmerno majhen faktor. Zaradi termičnega gibanja se nam absorpcijski presek močno zmanjša in bi bila resonančna fluorescenca v splošnem močno oslABLJENA.

Mössbauer je raziskoval jedrsko resonančno sipanje žarkov gama z energijo 129 keV, ki jih oddajajo jedra ^{191}Ir pri prehodu iz vzbujenega v osnovno stanje. Ta eksperiment poteka tako, da merimo intenziteto žarkov gama, ki jih sevajo jedra po resonančni absorpciji in sicer na ta način, da postavimo števec v smeri, ki se ne ujema s smerjo primarnih žarkov gama. Za omenjeni prehod je odzivna energija R približno dvakrat manjša od Dopplerjeve širine pri sobni temperaturi in se zato emisijski in absorpcijski spekter precej prekrivata in naj bi torej bilo možno opaziti resonančno sipanje. Mössbauer je ohladil tako izvor kot absorber in pričakoval, da se bo efekt zmanjšal, ker se zmanjša Dopplerjeva širina emisijske in absorpcijske črte in se spektra ne prekrivata več. Poskus pa je pokazal ravno nasprotno. Svoje odkritje je Mössbauer razložil na osnovi Lambove teorije o vplivu mrežnega vezanja na presek za zajetje počasnih nevtronov. Del 129 keV žarkov gama, ki jih seva ohlajen izvor v kristalni obliki, ne kaže merljive izgube energije zaradi odzivne energije in ti tudi ne razvijejo Dopplerjeve širine, ampak ustreza njihova širina energijskega spektra naravni širini črte. **Gibalno količino je prevzel kristal kot celota.** Pojav imenujemo Mössbauerjev efekt.

Najvažnejši podatek pri Mössbauerjevem efektu je faktor f — nekateri ga imenujejo Lamb-Mössbauerjev, drugi pa kar Debye-Wallerjev, ker ustreza temperaturnemu (Debye-Wallerjevemu) faktorju pri rentgenski difrakciji — ki pove, kolikšen del vseh sevanih fotonov je brezodrivnih. Na osnovi Lambove teorije ga je kljub nekaterim poenostavitvam težko izpeljati. Tu bomo naredili le bolj kvalitativni račun², ki bo pa zato nazornejši. Ne bomo se opirali na poseben model kristala. Upoštevali bomo le spremembo v stanju mreže ob absorpciji ali emisiji kvanta gama. Za ta račun ne bo važna oblika spektra fotonov.

V kristalu so medatomske sile slabe v primeri z jedrskimi in lahko domnevamo, da vezalne sile delujejo le na gibanje težišča posameznih atomov. Tako lahko zapišemo izraz za matrični element, ki opisuje prehod, v katerem emitira jedro s koordinato težišča X_L kvant gama z gibalno količino nK ($K \dots$ valovni vektor kvanta gama, $K = \frac{2\pi}{\lambda}$) medtem ko prehaja mreža iz stanja $|n_i\rangle$ v stanje $|n_f\rangle$ in se notranje stanje sevajočega jedra spremeni iz $|i\rangle$ v $|f\rangle$:

$$M_L = \langle n_f | \exp(i \bar{K} \bar{X}_L) | n_i \rangle \langle f | a(q) | i \rangle \quad (15)$$

Matrični element smo separirali na produkt dveh faktorjev, izmed katerih je prvi odvisen le od stanja mreže, drugi pa le od stanja jedra.

Verjetnost $P(n_f, n_i)$, da bo mreža po prehodu iz stanja $|n_i\rangle$ v končnem stanju $|n_f\rangle$, je po osnovnem principu kvantne mehanike kvadrat zapisanega matričnega elementa, vzetega absolutno in pomnoženega s takim faktorjem, da bo

$$\sum_{n_f} P(n_f, n_i) = 1. \quad (16)$$

Pri tem se matrični element jedrske strukture $\langle f | a(q) | i \rangle$ pojavi kot skupni faktor in ga lahko izstavimo. Tako se nam izraz za verjetnost poenostavi

$$P(n_f, n_i) \propto | \langle n_f | \exp(i \bar{K} \bar{X}_L) | n_i \rangle |^2 \quad (17)$$

Ker so stanja mreže ortonormirana, je sorazmernostna konstanta 1.

Izračunajmo sedaj eksplicitno, kolikšna je verjetnost $P(n_i, n_i)$, da ostane mreža po emisiji kvanta gama v prvotnem stanju! Vzemimo, da so medatomske sile take, kot pri harmonskem oscilatorju. Potem lahko opišemo načine nihanja z normalnimi koordinatami ξ_s . Stanje mreže specificiramo s serijo kvantnih števil $\{n_s\}$, ki opisujejo stanje vzbujenja vsakega načina nihanja. Koordinato X_L razvijemo v vrsto po normalnih koordinatah (kar mora biti možno po teoriji Fourierovih vrst):

$$\bar{\epsilon}_K \bar{X}_L = \sum_s a_{sK} \xi_s \quad (18)$$

Pri tem je ϵ_K enotni vektor v smeri vektorja \bar{K} . Koeficienti a_{sK} so normalizirani

$$\sum_s (a_{sK})^2 = 1. \quad (19)$$

Imamo

$$P(\{n_s\}, \{n_s\}) = | \langle \{n_s\} | \exp(i K \sum_s a_{sK} \xi_s) | \{n_s\} \rangle |^2 = \prod_s | \langle n_s | \exp(i K a_{sK} \xi_s) | n_s \rangle |^2 \quad (20)$$

Ta izraz bomo izračunali aproksimativno. Če razvijemo eksponentno funkcijo v vrsto, nam ostanejo le tisti matrični elementi, ki vsebujejo sode potence ξ_s , ker imajo lihe potence koordinate ξ_s na definicijskem področju ravno tolikokrat pozitivno kot negativno vrednost in se to v povprečju uniči.

$$P(\{n_s\}, \{n_s\}) = \prod_s (1 - h_s)^2 \quad (21)$$

$n_s = \frac{1}{2} / \langle n_s | (K a_{sK} \xi_s)^2 | n_s \rangle / +$ členi višjega reda

$$\prod_s (1 - h_s) = 1 - \sum_s h_s + \sum_{s \neq t} \frac{1}{2} h_s h_t + \dots \quad (22)$$

Razvoj (22) je isti kot za $\exp(-\sum_s h_s)$, razen

členov, ki imajo ponovljene indekse; za te pa predpostavimo, da so majhni.

$$\prod_s (1 - h_s) \simeq \exp(-\sum_s h_s)$$

$$P(\{n_s\}, \{n_s\}) = \exp \sum_s \{-K^2 a_{1s} \langle n_s | \xi_s^2 | n_s \rangle\} \quad (23)$$

Pričakovana vrednost ξ_s^2 v stanju n_s dobimo z upoštevanjem, da je povprečna potencialna energija harmoničnega oscilatorja $\frac{1}{2} M \omega_s^2 \langle \xi_s^2 \rangle$ ($\omega_s \dots$... krožna frekvenca s-tega vzbujenega stanja) enaka polovici totalne energije oscilatorja, ki jo da kvanta mehanika $(n_s + \frac{1}{2}) n \omega_s$. Iz (21) dobimo:

$$P(\{n_s\}, \{n_s\}) \approx \exp \sum_s \left\{ - (2n_s + 1) \frac{(nK)^2}{2Mn\omega_s} a_{1s}^2 \right\} \quad (24)$$

Faktor $(nK)^2 / 2Mn\omega_s$ je razmerje med odzivno energijo in energijo s-tega načina nihanja. Pri temperaturi 0°K je vsak n_s nič in je eksponent v (24) ravno razmerje med odzivno energijo in povprečno energijo nihanja mreže $n\omega$, ki je definirana

$$\overline{(n\omega)^{-1}} = \sum_s a_{1s}^2 / n\omega_s \quad (25)$$

Faktor f je ravno verjetnost $P(n_s, n_s)$. Če prizamemo Debyeov model kristala (gostota načinov nihanja je enaka $\frac{3\omega_s^2}{\omega_s^3 \max}$ za akustično vejo fononskega spektra), dobimo:

$$\begin{aligned} \overline{(n\omega)^{-1}}_{\text{Debye}} &= \frac{1}{n} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{3\omega^2}{\omega^3 \max} d\omega = \\ &= \left[\frac{2}{3} (n\omega_{\max}) \right]^{-1} = \left[\frac{2}{3} k\Theta \right]^{-1} \end{aligned} \quad (26)$$

$\Theta \dots$ Debyeova temperatura

$$P(\{n_s\}, \{n_s\})_{\text{Debye}} = \exp \left\{ -\frac{3}{2} (nK)^2 / 2Mk\Theta \right\} \quad (27)$$

$$= \exp \left\{ -\frac{3}{2} R/k\Theta \right\} \quad (27')$$

(27') sledi iz (27) zaradi de Broglieove relacije $nK = p$

Pri višjih temperaturah je $n_s \neq 0$ in je račun težji. Splošni rezultat je³

$$f = e^{-2w} \quad (28)$$

Pri tem je w :

a) za akustično vejo mrežnih nihanj

$$6 \frac{R}{k\Theta} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \int_0^{\Theta/2T} \coth x dx \quad (29)$$

V limitnih primerih lahko zapišemo ta izraz

$$\frac{R}{2k\Theta} \left[\frac{3}{2} + \left(\frac{\pi T}{\Theta} \right)^2 \right] \quad T \ll \Theta \quad (30)$$

$$\frac{R}{2k\Theta} \left(3 + 6 \frac{T}{\Theta} \right) \quad T \gg \Theta \quad (31)$$

b) za optično vejo mrežnih nihanj, ki jo predstavlja nihanje z eno samo frekvenco ω_0 , pa

$$\frac{R}{2k\Theta} \coth \frac{\Theta}{2T} \quad (32)$$

MOŽNOST UPORABE

Energija vzbujenega stanja jeder v izvoru se lahko razlikuje od ustrezne energije jeder v absorberju zaradi različnih vzrokov kot notranjega magnetnega polja na mestu jedra, gradienta električne poljske jakosti na mestu jedra, različne kemične sestave okolice jeder itd. Podobno velja za energijo osnovnega stanja. To pomeni, da ne moremo dobiti resonančne absorpcije, če izvor in absorber mirujeta, pač pa šele takrat, ko z ustrezno hitrostjo med izvorom in absorberjem dosežemo primeren Dopplerjev premik

$$\Delta E = E_r \frac{v}{c} \quad (33)$$

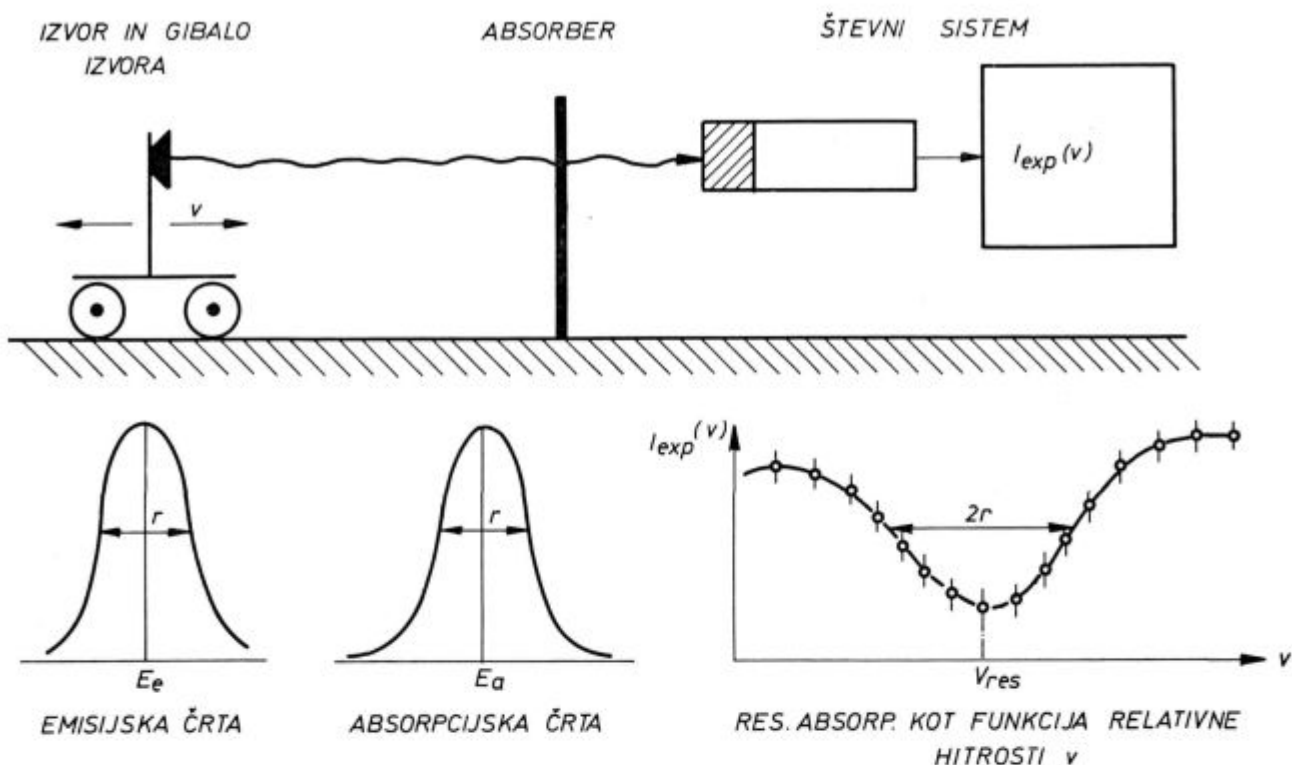
v... relativna hitrost med izvorom in absorberjem.

S preminjanjem hitrosti med izvorom in absorberjem lahko merimo premik resonančne absorpcije. Imamo torej možnost primerjati razliko energij med vzbujenim in osnovnim stanjem jeder v izvoru in absorberju.

Iz gornjega sledi, da mora biti sistem za merjenje Mössbauerjevega efekta sestavljen iz:

- izvora brezodzivno emitiranih žarkov gama
- absorberja žarkov gama, ki vsebuje ista jedra kot izvor, le da so v osnovnem stanju
- priprave za dosego različnih hitrosti med izvorom in absorberjem
- sistema za merjenje jakosti prepuščenih žarkov gama v odvisnosti od hitrosti med izvorom in absorberjem (slika 3).

Za merjenje Mössbauerjevih spektrov se največ uporablja ^{57}Fe , za določevanje strukture in faznih premen v jeklih z brezodzivno resonančno absorpcijo je pa to seveda tudi edini izotop, ki pride v poštev. Izvor vsebuje ^{57}Fe v prvem vzbujenem stanju z energijo 14,4 keV, ki ga dobimo po raz-



Slika 3
Principielna shema aparature za merjenje Mössbauerjevega efekta

padu ^{57}Co , kot kaže slika 4¹. ^{57}Co pridobivajo v ciklotronu z reakcijo



^{57}Fe je ugodno za merjenje brezdrivne resonančne absorpcije zaradi dolgega razpolovnega časa izhodnega izotopa ^{57}Co in zaradi nizke energije žarkov gama, ki jih seva pri prehodu iz prvega

vzbujenega stanja v osnovno stanje; tako je Debye-Wallerjev faktor v α železu pri sobni temperaturi okrog 75 %. Naravna širina 14,4 keV črte je $\Gamma = 4,6 \cdot 10^{-9}$ eV.¹ Tolikšen Dopplerjev premik dobimo pri hitrosti 0,0958 mm/s med izvorom in absorberjem. Zaznamo lahko pojave, ki povzročajo enake ali večje energijske premike, kot je Γ . Velik je totalni resonančni presek

$$\sigma'_0 = \sigma_0 \frac{1}{1 + \alpha} = 22,6 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2.$$

Na sliki 5 so shematsko prikazani energijski nivoji osnovnega in vzbujenega stanja ^{57}Fe v treh tipičnih snoveh: železu α (feritu), Fe_2O_3 in avstenitnem korozijsko odpornem jeklu (»nerjavečem jeklu«)⁵. Energijski premiki so tile:

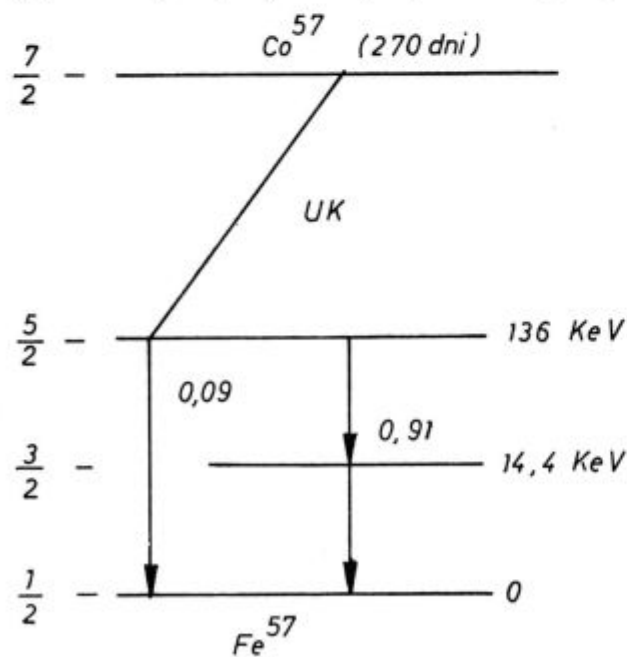
1. g_0 in g_1 sta Zeemanovi razcepitvi osnovnega stanja ($I_0 = 1/2, m = \pm 1/2$) in prvega vzbujenega stanja ($I_1 = 3/2, m = \pm 3/2, \pm 1/2$) zaradi efektivnega magnetnega polja z gostoto B na mestu jedra. Podani sta s formulama

$$g_0 = \frac{\mu_0 B}{I_0} \text{ in } g_1 = \frac{\mu_1 B}{I_1} \quad (34)$$

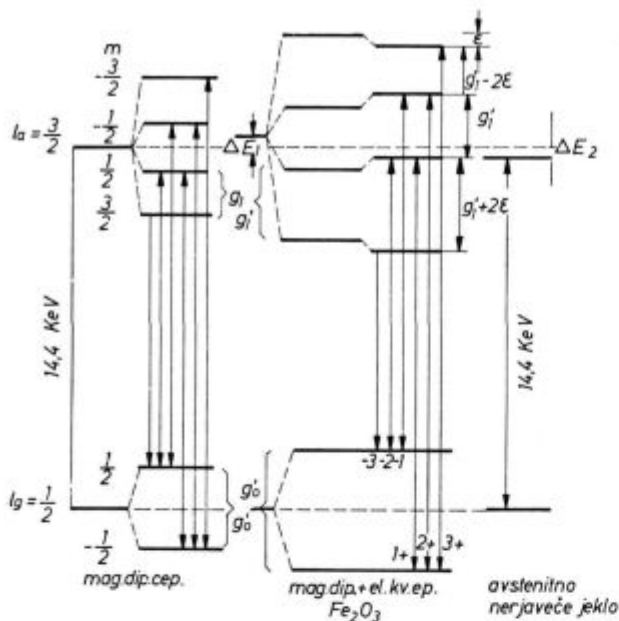
μ_0 ... magnetni moment jedra v osnovnem stanju

I_0 ... vrtilna količina jedra v osnovnem stanju

μ_1 in I_1 ... ustrezni količini v prvem vzbujenem stanju



Slika 4
Razpadna shema ^{57}Co



Slika 5

Shema energijskih nivojev jeder ^{57}Fe v železu α , železovem trioksidu in avstenitnem nerjavečem jeklu

Efektivno magnetno polje na mestu železovega jedra lahko določimo iz znanega magnetnega momenta v osnovnem stanju⁶

$\mu_0 = + (0,0903 \pm 0,0007)$ jedrskih magnetov ($= 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ eV/T}$) in izmerjene razcepitve jedrskega osnovnega stanja

$$g_0 = \nu \begin{matrix} -\nu \\ 1/2^- \rightarrow 1/2^+ \end{matrix} \begin{matrix} -\nu \\ \rightarrow 1/2^+ 1/2^+ \end{matrix}$$

Prvi indeks pri hitrosti pomeni magnetno kvantno število m za osnovno stanje, drugi indeks pa ustrezno število za vzbujeno stanje, v katerega preide jedro po absorpciji kvanta gama z Dopplerjevimi premikom $E_0 \frac{v}{c}$. S pomočjo sheme na sliki 5 določimo še g_1 in sicer po formuli

$$g_1 = \frac{1}{2} \left[\begin{matrix} \nu & -\nu & -\nu & + \\ 1/2^- \rightarrow 3/2^- & 1/2^+ \rightarrow 3/2^+ & 1/2^- \rightarrow 1/2^- & \\ & + \nu & & \\ & 1/2^+ \rightarrow 1/2^+ & & \end{matrix} \right]$$

Seveda lahko na tako enostaven način določamo g_1 in g_2 iz hitrosti izvora, pri kateri dobimo maksimalno resonančno absorpcijo, le takrat, če je osnovno in prvo vzbujeno stanje ^{57}Fe v izvoru nerazcepljeno; v nasprotnem primeru so Mössbauerjevi spektri zelo komplicirani. Take izvore je res možno narediti. Iz sheme na sliki 5 je razvidno, da v avstenitnem nerjavečem jeklu nimamo efektivnega magnetnega polja na mestu jedra ^{57}Fe . Podobno bi ugotovili tudi za feromagnetni ferit in

antiferomagnetni Fe_2O_3 , če bi ju segreli nad premsko temperaturo. Curiejeva temperatura, ki jo določimo na ta način, se ujema z ono, ki jo določimo makroskopsko z merjenjem susceptibilnosti. V tem je tudi glavna možnost uporabe Mössbauerjevega efekta za spremljanje premenskih procesov. Pri identifikaciji posameznih faz v absorberju nam pomagata še dva energijska premika.

2. ϵ je energijski premik vsakega podstanja prvega vzbujenega stanja in je dan s formulo

$$\epsilon = \frac{1}{4} \left[\begin{matrix} \nu & -\nu & +\nu & - \\ 1/2^- \rightarrow 3/2^- & 1/2^+ \rightarrow 3/2^+ & 1/2^+ \rightarrow 1/2^+ & \\ & -\nu & & \\ & 1/2^- \rightarrow 3/2^- & & \end{matrix} \right]$$

Povzročča ga interakcija kvadrupolnega momenta jedra Q z gradientom električne poljske jakosti na mestu železovega jedra. Če je kvadrupolna interakcija kombinirana z Zeemanovo cepitvijo, ne moremo dobiti splošnega izraza za ϵ . Energijski premiki posameznih podstanj so namreč odvisni od orientacije magnetnih osi glede na simetrijsko os gradienta električne poljske jakosti in so v splošnem za vsako podstanje drugačni. V nekaterih primerih (na primer za ^{57}Fe v Fe_2O_3) je električna kvadrupolna interakcija majhna v primeri z magnetno hiperfino razcepitvijo, zato lahko uporabljamo približek, da je absolutna vrednost za vsa štiri podstanja ista⁵. V primeru aksialne simetrije gradienta električne poljske jakosti dobimo⁷

$$\epsilon = -\frac{1}{8} e^2 q Q \quad \text{pri } T = 25^\circ\text{C} \quad (35)$$

$$q = \frac{1}{e} \frac{\delta^2 V}{\delta z^2}$$

$e \dots$ osnovni naboj ($= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$)

$V \dots$ električni potencial

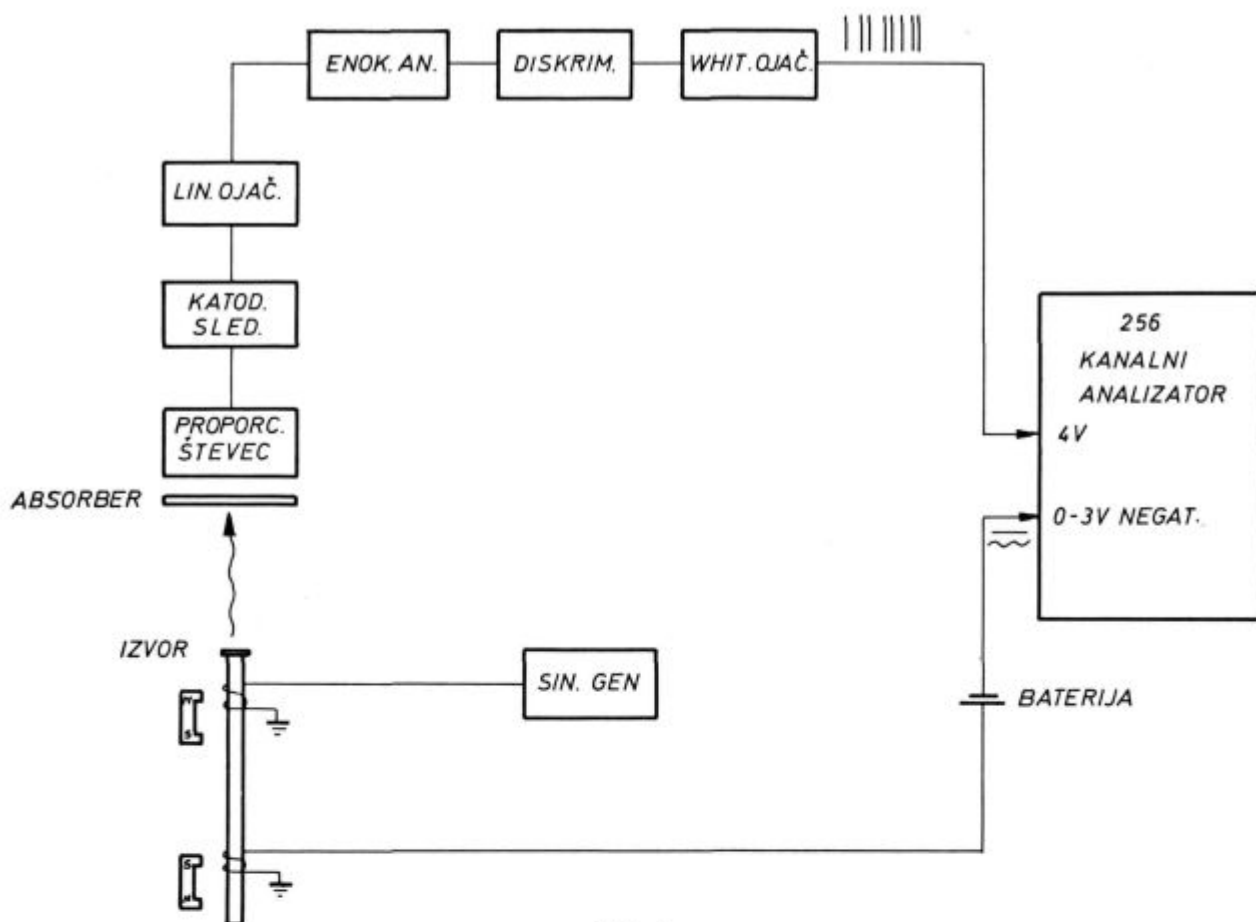
$z \dots$ simetrijska os gradienta električne poljske jakosti

3. ΔE je energijski premik med težiščem absorpcijskega spektra in emisijsko črto ^{57}Fe v izvoru. Imenujemo ga kemični premik. Ustvarjata ga lahko dva vzroka⁶:

- Dopplerjev premik drugega reda, ki ga povzročata mrežno nihanje; je funkcija temperature izvora in absorberja ter njenih Debyejevih temperatur
- jedrski volumski efekt, ki predstavlja spremembo v prehodni energiji med jedrskima stanjima v izvoru in absorberju in ga povzročajo elektroni na mestu končnega jedra.

ΔE določimo iz brezvodnih absorpcijskih spektrov, ki so podobni onim z absorberjem iz železa α ali Fe_2O_3 , po formuli

$$\Delta E = \frac{1}{4} \left[\begin{matrix} \nu & +\nu & +\nu & + \\ 1/2^+ \rightarrow 3/2^+ & 1/2^+ \rightarrow 1/2^+ & 1/2^- \rightarrow 3/2^- & \\ & +\nu & & \\ & 1/2^- \rightarrow 1/2^- & & \end{matrix} \right]$$



Slika 6
Shema aparature za merjenje Mössbauerjevega efekta

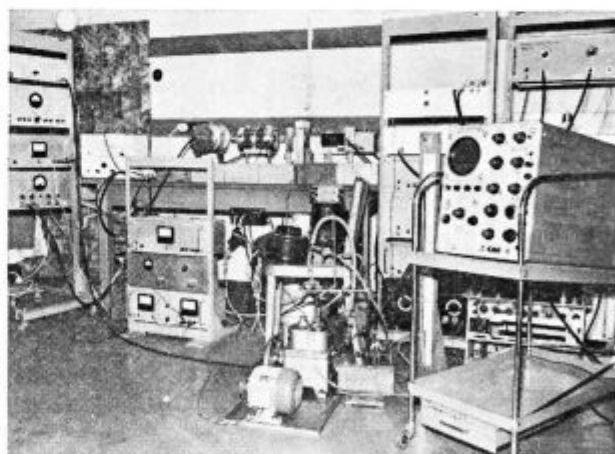
Vsi prehodi, ki nastopajo v formulah za posamezne energijske premike, se pokoravajo znanemu izbirnemu pravilu $\Delta m = \pm 1$ ali 0.

Omenjeno je že bilo, da je faktor f pri sobni temperaturi v železu α okrog 75 %, zato bi pričakovali izrazit spekter brezodzivne resonančne absorpcije. Zal pa je v naravnem železu le okrog 2 % ^{57}Fe , zato imamo v spojinah z naravnim železom preslab efekt⁸. V takih primerih mora biti železo obogateno z izotopom ^{57}Fe . Na srečo to pri jeklenih absorberjih ni potrebno, ker predstavlja ^{57}Fe v tem materialu precej visok odstotek vseh atomov.

APARATURA IN VZORCI

V različnih laboratorijih uporabljajo najrazličnejše merilne sisteme za snemanje Mössbauerjevih spektrov. Shema aparature, ki jo uporabljajo v Nuklearnem inštitutu »Jožef Štefan« v Ljubljani, je na sliki 6, fotografija aparature brez več kanalnega analizatorja pa na sliki 7.

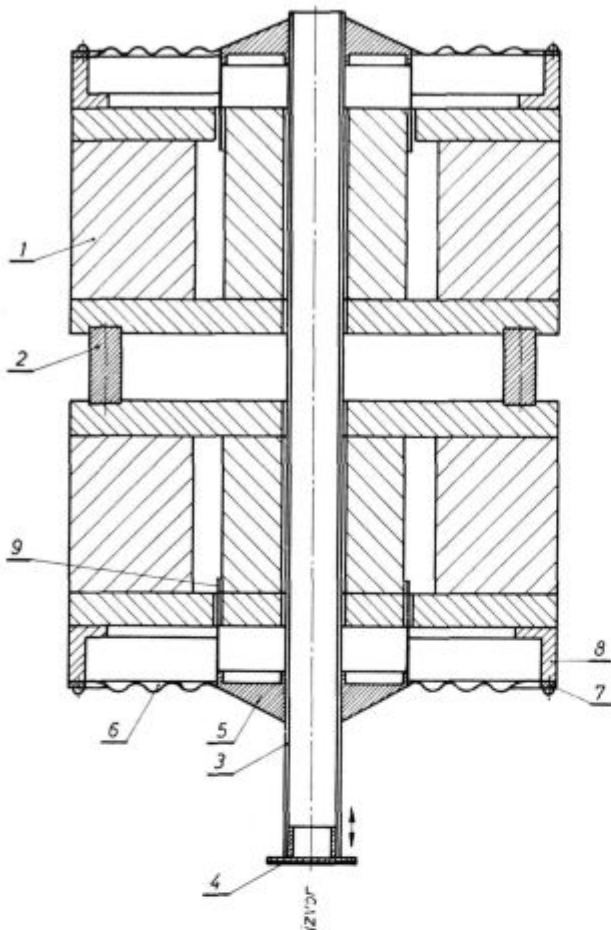
Različne hitrosti izvora dobimo z elektromehanskim sistemom (slika 8), ki je priključen na generator sinusne napetosti.⁹



Slika 7
Slika aparature za merjenje Mössbauerjevega efekta brez več kanalnega analizatorja

Z njimi dosežemo v polovici nihajnega časa vse hitrosti med $+v_0$ in $-v_0$, če je v_0 največja hitrost, in lahko tako posnamemo cel hitrostni spekter.

Elektromehanski sistem ima dva permanentna magneta (1) z magnetno poljsko gostoto okrog 0,2 T (na mestu tuljavic), ki sta medsebojno ločena s palicami iz nerjavečega jekla (2). Skozi središči



Slika 8

Prerez elektromehanskega sistema za doseg različnih hitrosti med izvorom in absorberjem

obeh magnetov gre tanka aluminijasta cevka (3), ki prenaša gibanje s pogonske na odvzemno tuljavico. Njena osnovna lastna frekvenca je nad 2 kHz. Na cevki je na enem koncu pritrjen izvor (4) na posebnem nosilcu, ki ga je mogoče skupaj z izvorom zamenjati. Cevka je centrirana s pomočjo vodil (5) in membran (6), vpetih v obroček iz pertinaksa (7), ki je pritrjen na valjih iz mehkega železa (8). V reži vsakega magneta je po ena tuljavica (9), ki je centrično nameščena na vodilo. Napetost, ki se inducira v odvzemni tuljavici, je sorazmerna hitrosti izvora. Lastna frekvenca tega sistema je 25 Hz, napajajo pa ga s tokom s frekvenco 38,3 Hz.

Za detekcijo žarkov gama uporabljajo proporcionalni števec iz zlitine magnezija in aluminija. Premer okence iz pleksi stekla je 2,5 cm, debelina pa 2 mm. Tako okence, ki dopušča tlačne razlike do 4 atm, služi tudi kot absorber za rentgenske fluorescenčne žarke z energijo 6 keV, ki nastanejo kot posledica fotoefekta žarkov gama. Števec je polnjen z mešanico argona in metana v razmerju 9:1 pod pritiskom 2 atm in ima za žarke gama z

energijo 14,4 keV ločljivost 22 %. Proporcionalni števec ima pred scintilacijskim kot prednost ugodnejše razmerje med sunki v črti in sunki ozadja v istem energijskem intervalu, kar je pri Mössbauerjevem eksperimentu zelo važno, ker motijo žarki gama z energijo 122 keV, ki jih izvor seva hkrati s 14,4 keV žarki gama, s katerimi merimo brezodrivno resonančno absorpcijo.

S števca vodijo sunke preko katodnega sledilnika in ojačevalnika v enokanalni analizador. Sunke, ki pripadajo žarkom gama z energijo 14,4 keV, uniformirajo tako, da imajo približno pravokotno obliko, ostale pa izločijo. Po ponovni ojačitvi jih vodijo v več kanalni analizador, kjer jih naložijo na sinusni signal z odvzemne tuljavice elektromehanskega sistema.

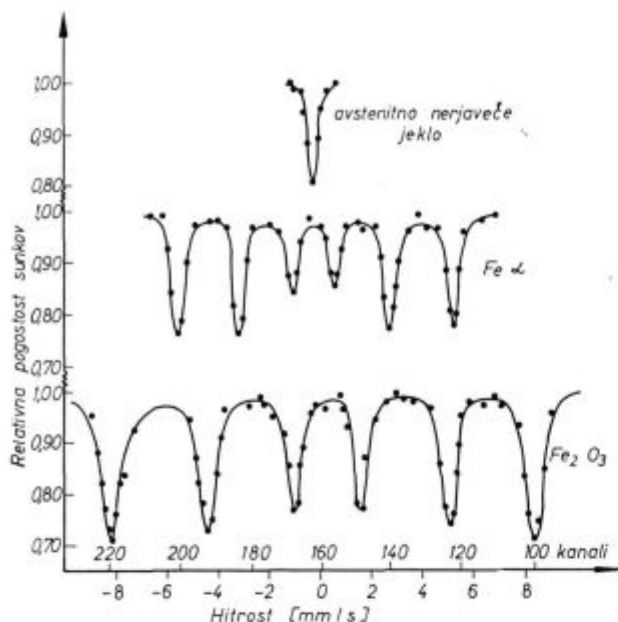
Uporabljajo 256 kanalni analizador z vgrajenim modulatorjem. Z baterijo z napetostjo 3 V, priključeno na konec kabla za sinusno modulacijsko napetost in vhod v večkanalni analizador, dobijo negativne modulacijske napetosti, ki jih dopušča analizador. Amplituda sinusnih signalov je okrog 2,8 V. S tem, da modulirajo prvotno enako visoke sunke s sinusno napetostjo, ki je sorazmerna hitrosti izvora, dosežejo, da razvrsti večkanalni analizador sunke v različne kanale, ki predstavljajo različna hitrostna območja.

Pri poskusih z zgoraj opisano aparaturo je časovna odvisnost hitrosti izvora $v(t) = v_0 \sin \omega t$, pri čemer je v_0 maksimalna hitrost, ω pa krožna frekvenca nihanja izvora. Odvod te funkcije je

$$\frac{dv}{dt} = v_0 \omega \cos \omega t = \sqrt{v_0^2 - v^2}. \text{ To pomeni, da »pre-$$

živi« izvor v enakih hitrostnih intervalih več časa pri večjih kot pri manjših hitrostih. V kanalih analizatorja, ki nam predstavljajo večje hitrosti izvora po absolutni vrednosti, dobimo v enakem času več sunkov in ima spekter obliko črke U. Izmerjene spektre je treba popraviti. Posneti je treba spekter brez absorberja in sicer pri toliko spremenjeni geometriji med izvorom in števcem, da je pogostost sunkov približno enaka kot pri merjenju brezodrivne resonančne absorpcije. S tem je mrtev čas večkanalnega analizatorja v obeh primerih isti. Z deljenjem števila sunkov iz ustreznih kanalov pri merjenju brezodrivnega resonančnega spektra in pri merjenju spektra brez absorberja dobimo normalizacijo. Dobljene spektre je ugodno prirediti tako, da je relativna pogostost sunkov pri hitrostih, kjer ni resonančne absorpcije, enaka 1.

Hitrostno skalo smo pri naših poskusih⁹ umerili z Mössbauerjevim spektrom ^{57}Fe v foliji iz železa α , ki je vsebovalo 92 % ^{57}Fe , in s pomočjo že objavljenih rezultatov¹⁰. Kanale, v katerih je bilo najmanj sunkov, smo označili s hitrostmi, pri katerih dobimo maksimalno brezodrivno reso-



Slika 9
Spektri za umeritev hitrostne skale

nančno absorpcijo. Za razširitev hitrostne skale smo posneli še spekter ^{57}Fe v železovem trioksidu, za kontrolo ničle pa še spekter ^{57}Fe v nerjavečem jeklu, ki ima eno samo črto. Umeritev kaže slika 9.

Kot je bilo že omenjeno, mora jedro ^{57}Fe v izvoru pri prehodu iz prvega vzbujenega stanja v osnovno stanje sevati monokromatsko črto, da je spektre enostavno razlagati. Temu pogoju ustreza med drugimi izvor iz paladija, ki ima v kristalno mrežo vgrajene atome ^{57}Co . Za naše poskuse⁸ smo na tanko folijo iz paladija, ki smo jo zvaljali na debelino 0,05 mm, nanašali po kapljicah raztopino $^{57}\text{CoCl}_2$ v solni kislini in sproti posušili z lučjo. Zadoščalo je že deset kapljic s skupno aktivnostjo okrog 0,5 milicuriejev. Aktivno folijo smo dali v stekleno posodo, ki smo jo evakuirali in nato napolnili z vodikom. V pečici smo jo dve uri držali na temperaturi 900° C. V vodikom se je $^{57}\text{CoCl}_2$ reducirjal v elementarni ^{57}Co , ki pri tako visoki temperaturi dokaj dobro difundira v paladij. Po ohlaiditvi smo folijo umili z vodo in alkoholom, da smo odstranili s površine nedifundirani ^{57}Co .

Aktivni ^{57}Co je možno iz $^{57}\text{CoCl}_2$ nanašati na kovinsko folijo tudi elektrolitsko; pri tem postopku pa ga difundiramo pri visoki temperaturi v vakuumu.

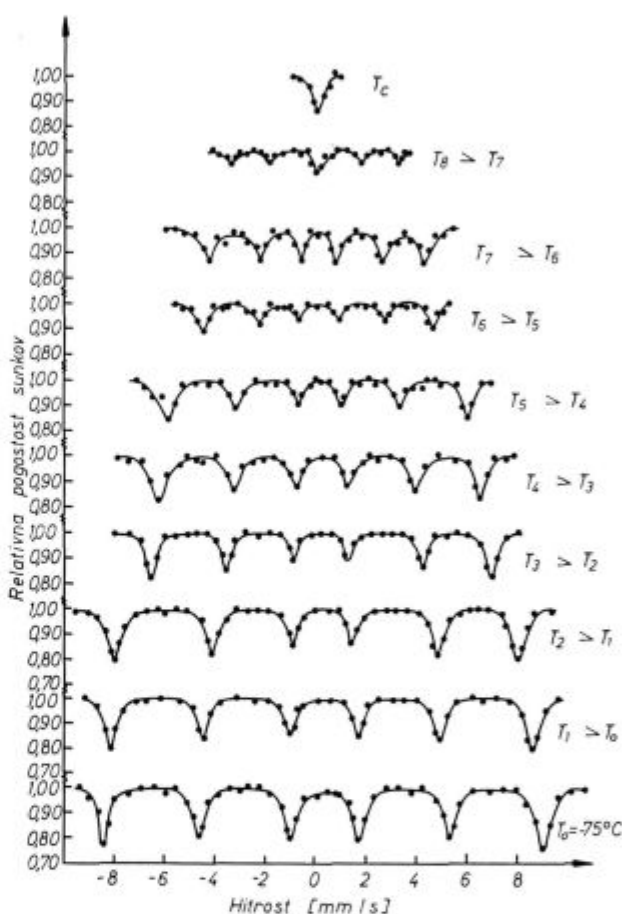
Ko se odločimo za določen izvor, je s tem tudi določeno, da bomo vse energijske premike merili glede na črto, ki jo daje ^{57}Fe pri prehodu iz prvega vzbujenega stanja v osnovno stanje v tem izvoru.

Če je absorber v obliki prahu iz drobnih kristalov, ga stisnemo med dva sljudna lističa. Pri tem mora biti prah enakomerno razporejen, plast pa ne sme biti veliko debelejša kot 50 mg/cm², da ni pre-

močne absorpcije. Kovinske absorberje zvaljamo na podobno debelino, kar je pri jeklu okrog 0,04 mm.

PRIMERI UPORABE MÖSSBAUERJEVEGA EFEKTA ZA RAZISKAVE ŽELEZOVIH SPOJIN IN STRUKTURE JEKEL

1. Slika 10 kaže spektre brezdrivne resonančne absorpcije z železom 57 v kristalih lantanovega ferita pri nekaj temperaturah med -75° C in Cu-



Slika 10
Spektri brezdrivne resonančne absorpcije z ^{57}Fe v kristalih LaFeO_3 pri nekaj temperaturah med -75° C in Curiejevo temperaturo

riejevo temperaturo (465° C)⁹. Absorber v obliki prahu iz kristalčkov lantanovega ferita smo segreli v pečici, ki je imela sljudni okenci za prehod žarkov gama, na posamezne temperature, pri katerih smo merili Mössbauerjeve spektre. Za merjenje brezdrivne resonančne absorpcije pri temperaturi -75° C smo absorber ohladili s tekočim dušikom.

Mössbauerjevi spektri ^{57}Fe v LaFeO_3 so podobni onim pri ^{57}Fe v Fe_2O_3 , in jih lahko tudi razlagamo s pomočjo sheme energijskih nivojev na sliki 5.

Absorpcijski maksimum, ki ga vidimo na skrajni levi (izvor se oddaljuje od absorberja), ustreza

prehodu $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$, nato pa si sledijo proti desni

prehodi: $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$

$-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ in $-\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2}$. Pri temperaturi

21° C so posamezni energijski premiki (v hitrostnih

enotah $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$): $g_0 = 6,15$; $g_1 = 3,67$; $\epsilon = 0,01$; $\Delta E =$

$= 0,25$. V energijskih enotah jih dobimo z množenjem s faktorjem

$\frac{E_0}{c} = 4,8 \cdot 10^{-8} \text{ eV} / \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Ko

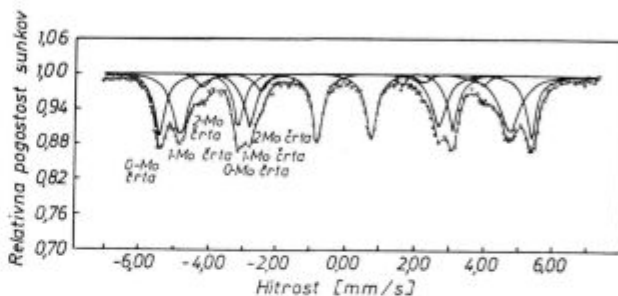
dvigamo temperaturo, očitno pada efektivno magnetno polje na mestu jedra, pri Curiejevi temperaturi pa ga sploh ni več, zato tudi nimamo več magnetne hiperfine razcepitve jedrskih nivojev.

2. S pomočjo Mössbauerjevega efekta so H. L. Marcus, M. E. Fine in L. H. Schwartz¹⁰ študirali trdno raztopino in intermetalne spojine železa z molibdenom. Ker so jedrski energijski nivoji ⁵⁷Fe občutljivi za okolico ⁵⁷Fe atomov, je Mössbauerjev efekt zelo uspešna metoda za študij spremembe strukture zlitine med termično obdelavo. Iz brezodrivnih resonančnih spektrov dobimo informacije na dva različna načina: prvič je v feromagnetnih železovih zlitinah notranje magnetno polje, ki da spektru značilno obliko s šestimi absorpcijskimi maksimi, funkcija bližnje okolice ⁵⁷Fe, drugič pa lahko imajo različni ⁵⁷Fe atomi različne okolice in se v tem primeru vsaka absorpcijska črta lahko še nadalje razcepi (fina struktura); dobimo karakteristično notranje magnetno polje in razcepitev za vsako različno okolico. Analiza te fine strukture nam pove relativno število železovih atomov z različnimi okolici, v konkretnem primeru različno število Mo sosedov. Sprememba fine strukture pri staranju dá spremembo porazdelitve Mo atomov okrog Fe atomov v trdni raztopini. Drugič pa nam integracija totalne intenzitete resonančno absorbiranih žarkov gama v različnih fazah dá odstotek Fe, ki je vezano v tej fazi.

Za študij spremembe strukture pri staranju Fe-Mo zlitine in določitev hiperfinega magnetnega polja ter izomernega premika v ⁵⁷Fe, ki je vgrajeno v telesno centrirano kubično trdno raztopino Mo v Fe (α), Fe₂Mo (λ) in Fe₃Mo₂ (μ) so pripravili zlitine železa s sledečimi atomskimi odstotki Mo: 2,5; 6,0; 19,6; 29,7; 36 in 38,8. 2,5-Mo in 6-Mo vzorce so Mössbauerjev eksperiment so izdelali s hladnim valjanjem in pogostno normalizacijo na temperaturi 1025° C v vakuumu, ostale vzorce pa so po zaželeni termični obdelavi zmleli med kolesi iz

WC. 2,5-Mo in 6-Mo vzorce so po enournem držanju na temperaturi 1050° C ohladili s čistim helijem pri 77° K, 20-Mo vzorec pa so po enournem držanju v vakuumu pri temperaturi 1420° C gasili. Vsi vzorci so bili po končani pripravi brez oksidne plasti. Vzorce so starali v temperaturnem območju 550° C do 970° C v vakuumu. Vse Mössbauerjeve spektre so posneli pri sobni temperaturi.

Eksperimentalne spektre so razstavili na posamezne pod spektre in sicer tako, da so za vse črte teh pod spektrov privzeli Lorentzovo obliko, lokacijo in amplitudo teh črt pa so poiskali tako, da se je vsota pod spektrov najbolj prilegala eksperimentalnemu spektru. Če privzamemo, da je Debye-Wallerjev faktor enak za vsak različen tip okolice Fe atomov, dá razmerje med integralnimi intenzitetami za vsako različno Fe okolico odstotek Fe atomov v vsaki okolici.



Slika 11

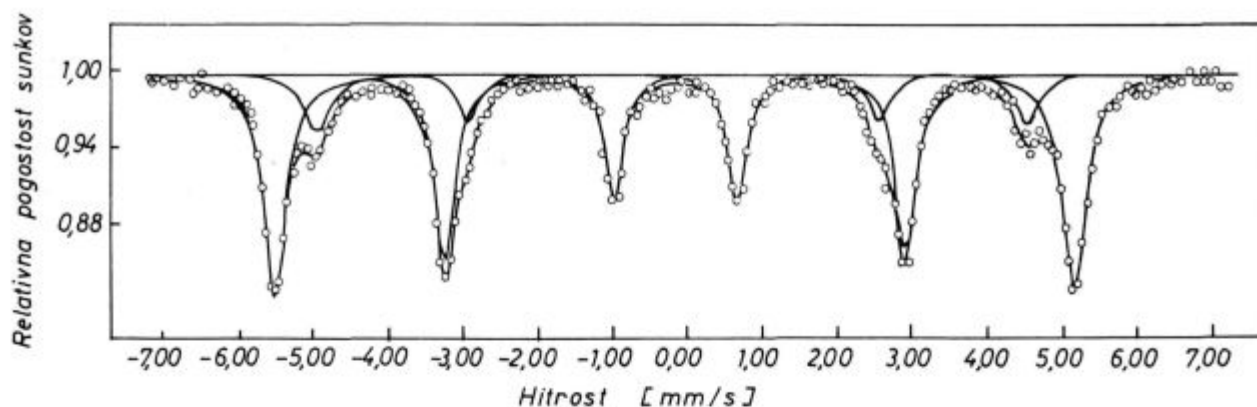
Mössbauerjev spekter Fe-6 at. % Mo zlitine po ohladitvi s hladnim plinastim helijem s temperature 1050° C, pri kateri so vzorec držali 0,5 ure

Slika 11 kaže izmerjeni in razstavljeni spekter 6-Mo preizkušanca po ohladitvi v mrzlem heliju s temperature 1050° C. Razlika med tem spektrom in spektrom čistega Fe- α je očitna. V telesno centrirani kubični strukturi imata prvi dve koordinacijski lupini (površini krogel, ki gresta skozi izhodišču najbližje atome) skoraj enaka polmera, zato upravičeno sklepamo, da imajo atomi v vsaki izmed teh dveh lupin skoraj enak vpliv na elektronsko strukturo Fe atoma v izhodišču. Glede na to si razlagamo tri pod spektre na sliki 2 tako, da pripadajo Fe atomom z 0,1 in 2 Mo med štirinajstimi najbližjimi sosedi (14-*nn* model). Srednji dve črti pri eksperimentalnem spektru ni bilo mogoče razstaviti na podčrte.

V ohlajenem Fe-6 Mo vzorcu so za vse tri vrste pod spektrov izomerni premiki majhni, kvadrupolne razcepitve sploh niso ugotovili, efektivna notranja magnetna polja za 0-Mo, 1-Mo in 2-Mo pod spektre pa so zapovrstjo po absolutni vrednosti: 33,5 T;

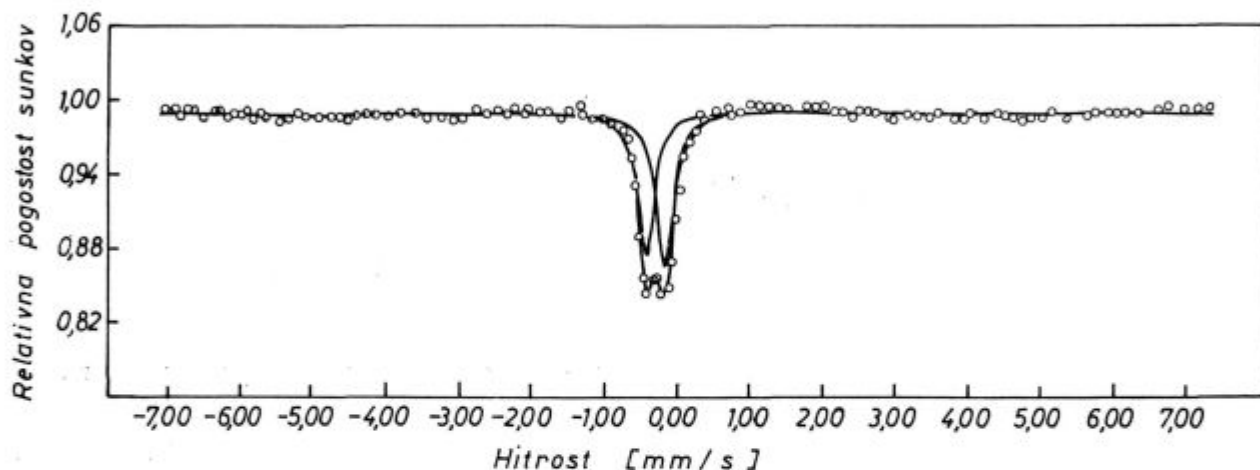
29,6 T in 25,5 T ($T = \text{Tesla} = 1 \frac{\text{Vs}}{\text{m}^2}$); za čisto žem-

lezo α je to magnetno polje 33,0 T. Mo ima na notranje magnetno polje vpliv z dolgim dosegom in ga povečuje tudi pri Fe atomih, ki nimajo med 14 najbližjimi sosedi nobenega Mo atoma.



Slika 12

Mössbauerjev spekter Fe — 2,5 at. % Mo zlitine po ohladitvi v hladnem plinastem heliju s temperature 950° C, pri kateri so vzorce držali 12 ur



Slika 13

Mössbauerjev spekter Fe_3Mo_2 , ki so ga pripravili s staranjem vzorca Fe — 38,7 at. % Mo na temperaturi 950° C

Na spektru Fe-6 Mo preizkušanca, ki je bil termično obdelan na zgoraj opisani način, nimamo centralne črte, ki bi ustrezala paramagnetni fazi (glej spekter avstenitnega nerjavečega jekla!).

Na sliki 12 je spekter vzorca iz Fe-2,5 Mo zlitine, ki je bila ohlajena s temperature 950° C. Razstavimo ga lahko samo na dva pod spektra in sicer 0-Mo in 1-Mo. Notranje magnetno polje za 0-Mo pod spekter je 33,1 T (malo več kot pri čistem Fe- α), za 1-Mo pod spekter pa 29,4 T.

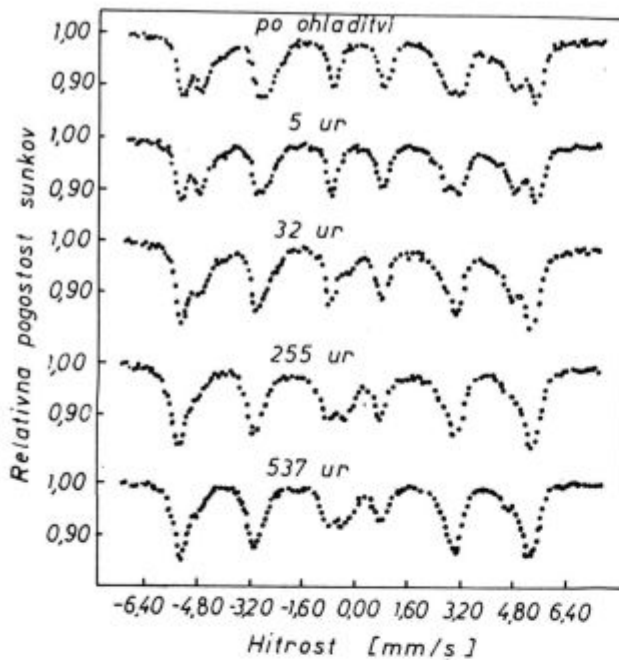
Spekter Fe-20 Mo vzorca je bil tako kompliciran, da ga še niso uspeli razstaviti.

Z namenom, da bi dobili Fe_2Mo (λ fazo), so vzorec Fe-30 Mo starali pri 810° C. Rentgenska analiza je pokazala, da so dobili Fe_3Mo_2 (μ fazo). Mössbauerjev spekter Fe_3Mo_2 je na sliki 13. Takoj opazimo kvadrupolno razcepljeno črto, ki ustreza paramagnetnemu železu. Izomerni premik za Fe_3Mo_2 je $-0,267$ mm/s, kvadrupolna razcepitev pa 0,270 mm/s. Zaradi romboedrično-heksagonalne

strukture Fe_3Mo_2 imamo namreč na mestu jedra ^{57}Fe gradient električne poljske jakosti.

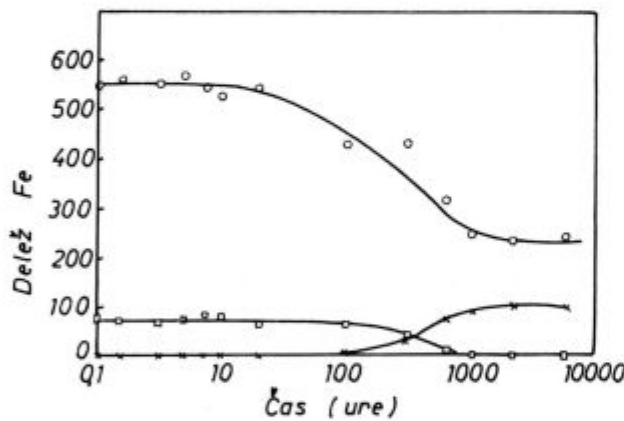
Če zlitino Fe-20 Mo po ohladitvi staramo 45 ur pri temperaturi 715° C, nam rentgenska analiza pokaže prisotnost Fe_2Mo in Fe- α . Če posnamemo Mössbauerjev spekter takega vzorca, dobimo na sredi kvadrupolno razcepljeno črto, ki pripada heksagonalnemu Fe_2Mo . Izomerni premik za to črto je 0,260 mm/s, kvadrupolna razcepitev pa 0,225 mm/s; samo po kvadrupolni razcepitvi se ločita spektra brezodrivne resonančne absorpcije v Fe_2Mo in Fe_3Mo_2 .

Slika 14 kaže spektre Fe-6 Mo zlitine pri staranju na temperaturi 650° C. Spekter preizkušanca po petih urah staranja na omenjeni temperaturi se ne loči od spektra vzorca pred staranjem. Po 32 urah očitno izgine 2-Mo pod spekter, 1-Mo črte so oslABLJENE, zato pa dobimo na sredi spektra kvadrupolno razcepljeno črto, ki pripada Fe_2Mo . Po nadaljnjem staranju se srednja črta okrepi,



Slika 14

Mössbauerjev spekter ohlajenega Fe-6 at. % Mo vzorca, ki so ga na temperaturi 650° C starali 0-537 ur



Slika 15

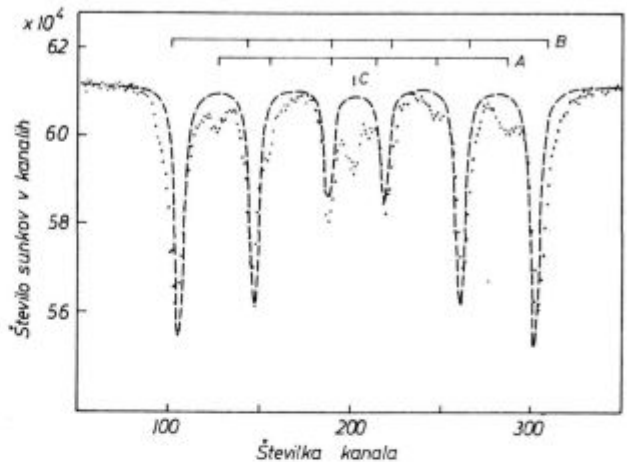
Delež železa v področju

- kjer imajo Fe atomi med najbližjimi sosedi 1 Mo atom (o)
 - kjer imajo Fe atomi med najbližjimi sosedi 2 Mo atoma (□)
 - FeMo (x)
- v odvisnosti od logaritma časa staranja na temperaturi 650° C

1-Mo pa se zreducira. Če staramo vzorec še več kot 225 ur, se spekter ne spreminja več.

Slika 15 kaže spreminjanje integralne intenzitete črt, ki pripadajo ^{57}Fe z enim (o) ali dvema (□) Mo atomoma med 14 najbližjimi sosedi, oziroma ^{57}Fe , vgrajenem v $\text{Fe}_2\text{Mo}(x)$, v odvisnosti od časa v logaritmski skali. Kot je bilo že omenjeno, kažejo ti diagrami hkrati tudi spreminjanje deleža Fe v posameznih okolih.

3. Avtorji H. Ino, T. Moriya, F. E. Fujita, Y. Maeda, Y. Ono in Y. Inokuti¹¹ so s pomočjo Mössbauerjevega efekta spremljali spreminjanje strukture ogljikovega jekla med popuščanjem. Prednost študija snovi z brezodrivno resonančno absorpcijo pred drugimi metodami je v tem, da dobimo podatke tudi o elektronskem stanju atomov v materialu in da lahko raziskujemo tudi



Slika 16

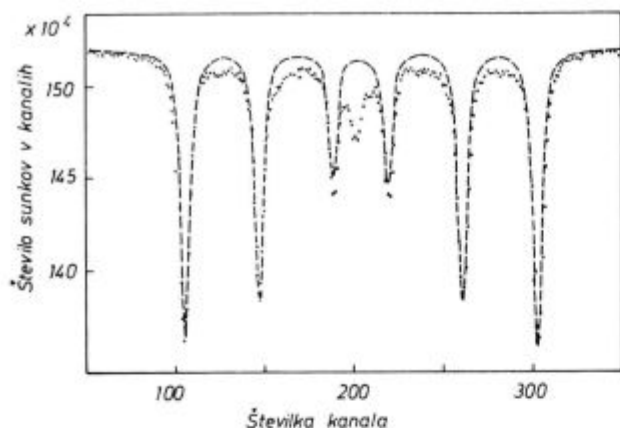
Mössbauerjev absorpcijski spekter preizkušanca iz ogljikovega jekla s 5,1 at. % C. Crtkana črta je spekter čistega Fe α za umeritev

majhne fazne dele s premerom reda velikosti 10 Å, če le zavzemajo precejšen del celotnega volumna preizkušanca; tega z rentgenskimi žarki ne moremo.

Fazne spremembe med popuščanjem železo-ogljikovega martenzita so že prej spremljali s pomočjo rentgenske difrakcije, merjenja nasičene magnetizacije in električne upornosti. Ugotovili so, da martenzitna struktura visokoogljčnih jekel razpada v cementit (Fe_3C) in α -trdno raztopino preko serije prehodnih metastabilnih karbidov. Med temi karbidi je bil zlasti dvomljiv χ -karbid, ki ima, če ga kemično sintetiziramo, monoklinsko strukturo s sestavo Fe_3C_2 . Rentgenski uklonski sliki χ -karbida, in ortorombičnega cementita sta si namreč zelo podobni. Tu si lahko z Mössbauerjevim spektrom precej pomagamo. Z njim so odkrili med popuščanjem martenzita tudi prisotnost metastabilnega ϵ -karbida.

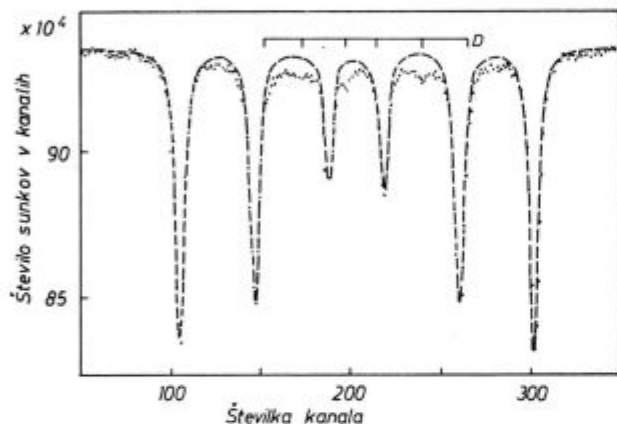
Vzorci za Mössbauerjev eksperiment so pripravili iz elektrolitsko čistih železnih palic tako, da so jih najprej zvaljali v folije z debelino 0,03 mm in jih nato naogljčili v mešanici plinov CH_4 in H_2 pri 850° C, nato pa so jih ohladili v ledeno mrzli vodi.

Slika 16 kaže Mössbauerjev absorpcijski spekter preizkušanca s 5,1 atomskimi odstotki ogljika, ki so ga po ohladitvi v ledeno mrzli vodi ohladili še na temperaturo tekočega dušika. Eksperimentalni spekter je sestavljen iz različnih absorpcijskih pod spektrov, pripadajočim železovim atomom, ki so najbližje ogljikovemu atomu (1 nn), malo bolj



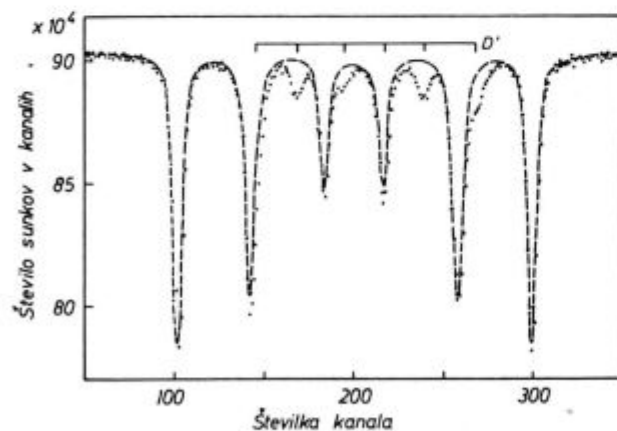
Slika 17

Mössbauerjev absorpcijski spekter za enak preizkušaneec kot na sliki 16 po enournem popuščanju na temperaturi 140° C



Slika 18

Mössbauerjev absorpcijski spekter za enak preizkušaneec kot na sliki 16 po enournem popuščanju na temperaturi 220° C

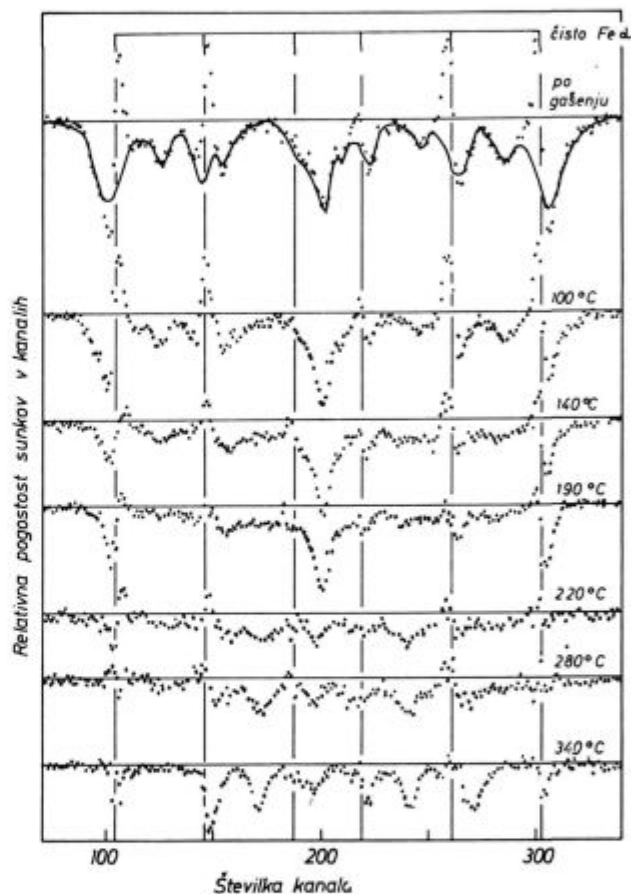


Slika 19

Mössbauerjev absorpcijski spekter za enak preizkušaneec kot na sliki 16 po enournem popuščanju na temperaturi 340° C

oddaljenim železovim atomom (2 nn) itd. (3 nn, 4 nn...). Spektra, ki ustezata 1 nn in 2 nn železovim atomom, sta na sliki označena z A in B. Srednja črta ustreza paramagnetnemu avstenitu in je označena s C. Za lažjo orientacijo je na sliki črtkano vrisan še Mössbauerjev spekter čistega železa α .

Po enournem držanju na temperaturi 140° C rentgenski difrakcijski spekter pokaže, da se je tetragonalna martenzitivna struktura spremenila v kubično, obe intenziteti prvotnih 1 nn in 2 nn železovih črt v Mössbauerjevem spektru se zmanjšata, črte, ki pripadajo 1 nn železovim atomom, pa postanejo širše (slika 17). Na prvi pogled bi iz tega spektra sklepali, da so 1 nn črte popolnoma izgini-



Slika 20

Mössbauerjevi absorpcijski spektri za različne stopnje popuščanja prvotnega martenzitivnega prizkušaneec po odštetju spektrov, ki pripadajo čistemu Fe α

le, vendar se po odštetju kalibracijskega spektra čistega železa pokaže, da so še prisotne.

Po enournem popuščanju na temperaturi 220° C (slika 18) centralna črta C, ki ustreza zaostalemu avstenitu, popolnoma izgine, pa tudi črte 1 nn in 2 nn Fe spektra skoraj popolnoma izginejo. Namesto tega dobimo spekter D, ki je očitno posledica manjšega notranjega polja.

Po enournem popuščanju na temperaturi 340° C (slika 19) se absorpcijske črte D, ki so vidne pri

220 °C, malo spremenene in so označene z D'. Z držanjem na še višjih temperaturah se te črte še bolj razmikajo, kar je posledica višjega notranjega polja; pri 520 °C dobimo črte, ki ustrezajo notranjemu magnetnemu polju 20,8 T, kar je učinkovito magnetno polje na mestu jedra ^{57}Fe , vgrajenem v cementit pri tej temperaturi.

Z namenom, da bi dobili tudi kvantitativno oceno o zgoraj omenjenih različnih spremembah Mössbauerjevih spektrov po popuščenju so avtorji¹¹ od vsakega spektra odšteli delež, ki pripada čistemu železu α . Rezultati tega so za vzorec s 5,1 % C prikazani na sliki 20. Za delež odštete spektra železa α so vzeli 84,7 % celotne intenzitete absorpcijskega spektra, ker so 15,3 % intenzitete pripisali železovim atomom, ki se vežejo z ogljikom v razmerju 3 : 1.

Iz spektrov na sliki 20 razberemo:

a) prvotne 1 nn Fe črte A se razširijo pri 140 °C in izginejo pri 280 °C.

b) intenziteta prvotnih 2 nn Fe črt B postopoma pada in pri 220 °C te črte izginejo

c) centralna črta C izgine pri 220 °C.

d) spekter z manjšim notranjim magnetnim poljem D se pojavi pri 220 °C in postopoma menja mesta svojih črt po držanju na višjih temperaturah.

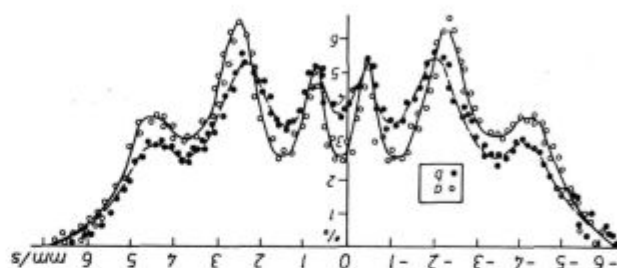
S primerjavo spreminjanja električne upornosti v odvisnosti od temperature držanja in Mössbauerjevih spektrov so ugotovili, da spekter s širokimi črtami pri 140 °C pripada karbidom ϵ , paramagnetna črta pripada avstenitu in faza, ki dá precej ožji spekter zaradi nizkega notranjega magnetnega polja, je karbid χ , ki počasi prehaja v cementit. Karbid se torej loči od cementita. Mössbauerjev spekter sintetično izdelanega karbida χ se da razdeliti na tri podspektre, katerim ustrezajo različna notranja magnetna polja; notranje magnetno polje je namreč odvisno tudi od mesta železovega atoma v osnovni celici. Povprečno notranje magnetno polje se ujema z onim, ki ga dobimo pri popuščenem ogljikovem jeklu pri temperaturi 220 °C.

Iz Mössbauerjevih spektrov se da sklepati, da imata karbid χ in cementit podobna elektronska stanja železovih atomov ali pa podoben vezalni karakter, pač pa je elektronsko stanje železovih atomov v karbidu ϵ močno različno od onega v cementitu in karbidu χ . Verjetno nastane tvorba karbida χ in cementita zaradi pridobitve elektro-kemijske vezalne energije, medtem ko nastane karbid ϵ v glavnem zaradi notranjih napetosti v martenzitu; to sklepamo iz tega, ker imata karbid ϵ in martenzit podobno notranje magnetno polje.

Ko so za posamezne omenjene strukturne faze določili notranje magnetno polje, so dobili zanimivo zakonitost, da pada učinkovito magnetno polje na mestu jedra ^{57}Fe proporcionalno s številom ogljikovih atomov med najbližjimi sosedi in sicer se za vsak nadaljnji ogljikov atom med najbližjimi

atomi zmanjša za približno 6,0 T. Npr. v cementitu ima vsak Fe atom dva C atoma med najbližjimi sosedi, B_{ef} za cementit je 21,0 T, za čisto železo α pa 33,0 T, razlika je 12,0 T, to je $2 \times 6,0$ T.

4. Podobno kot vpliva plastična deformacija na rentgenski difrakcijski spekter, vpliva ta vrsta predelave snovi tudi na Mössbauerjev spekter, saj se pri tem procesu deformira kristalna mreža in se spremeni medsebojna lega atomov. Vpliv plastične deformacije na Mössbauerjev efekt v zlitini železa z nikljem so proučevali avtorji I. Ja. Dehtjar, B. G. Jegiazarov, L. M. Isakov, V. S. Mihaljenkov in V. P. Romaško¹².



Slika 21

Spektra normaliziranega (a) in deformiranega (b) prelkušanca iz Fe-Ni zlitin s 36 % Ni (na abscisni osi: hitrost gibanja izvora, na ordinatni osi: resonančna absorpcija žarkov gama)

7 % vsega železa v vzorcu je bilo ^{57}Fe . 36 % Ni in 64 % Fe so stalili v peči z argonovo atmosfero. Za merjenje Mössbauerjevega efekta so iz te zlitine zvaljali foliji z debelino 12 μ . Eno so takoj uporabili za absorber, eno pa so 3 1/2 ure žarili na temperaturi 800 °C, da je po prekrizalizaciji izginila plastična deformacija.

Izmerjena spektra sta na sliki 21. (a) je spekter nedeformiranega vzorca po žarjenju, (b) pa deformiranega. Vidimo, da se s plastično deformacijo spremeni intenziteta resonančnih črt. Najbolj opazna je sprememba intenzitete skrajnih črt spektra, ki ustreza prehodu $-1/2 \rightarrow -3/2$ in $1/2 \rightarrow 3/2$. Relativna sprememba intenzitete teh črt je $\Delta I_D/I_1 \approx -20$ %.

I_1 ... maksimalna intenziteta omenjenih črt pri plastično nedeformiranem vzorcu

ΔI_D ... sprememba intenzitete po plastični deformaciji.

ZAKLJUČEK

Mössbauerjev efekt služi v metalografiji jekel za identifikacijo strukturnih faz in faznih premen. Podobno kot za rentgensko strukturno analizo si je treba tudi pri tej metodi najprej narediti zbirko Mössbauerjevih spektrov za posamezne strukturne faze, ki se v jeklu lahko pojavijo. Pri tem si moramo pomagati z že znanimi metodami. To pa nikakor ne pomeni, da z brezodrivno resonančno

absorpcijo ne bi mogli rešiti nekaterih problemov strukturne analize, ki jim z že uveljavljenimi metodami metalografije nismo kos. Jedrski energijski nivoji ^{57}Fe so namreč odvisni od lokalne okolice atomov ^{57}Fe , z drugimi besedami: Mössbauerjev efekt nam nudi informacije o elektronskem stanju železovih atomov. Na hitrostne spektre brezdrivne resonančne absorpcije vplivajo tudi zelo majhna zrna strukturnih faz v jeklu, če je le njihov skupni volumen znaten v primeri s celotnim volumnom vzorca. V tem je prednost Mössbauerjevega efekta pred rentgensko strukturno analizo. Nekaj težav pa je pri pripravi vzorcev, ker morajo biti v obliki tankih folij in jih je navadno treba posebej pripraviti, da imajo enake lastnosti kot večji jekleni kosi. Pogosto pa so rezultati, ki jih dobimo, dragoceno plačilo za trud.

Danes je za druge metode metalurgije jekla na razpologo več podatkov, zato imajo v industrijskih laboratorijih prednost. Čez nekaj let bo morda postal Mössbauerjev efekt enakovredna metoda. O tem nas prepričuje vedno več člankov s tega področja. Vsekakor pa nam bo skupaj z ostalimi metodami razkril še marsikatero lastnost jekla.

Literatura

1. Frauenfelder H.: *The Mössbauer Effect*, New York, W. A. Benjamin, 1962.
2. Lipkin H. J.: »Some Simple Features of the Mössbauer Effect« (*Frauenfelder: The Mössbauer Effect*)
3. Herber R. H., Wertheim G. K.: »Mössbauer Effect in Ferrocene and Related Compounds« (*Compton, Shoen: The Mössbauer Effect*, New York, London, J. Wiley, 1962)

4. Bara J., Hryniewicz A. Z., Stronski J.: »Herstellung von trägerfreien ^{57}Co — Quellen zur Untersuchung des Mössbauer—Effekter«, *Kernenergie*, Heft 5, 1964
5. Kistner O. C., Sunyar A. W.: »Evidence for Quadrupole Interaction of Fe^{57m} , and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy« (*Frauenfelder: The Mössbauer Effect*)
6. Bauminger R., Cohen S. G., Marinov A., Ofer S.: »Study of the internal Fields Acting on Iron Nuclei in Iron Garnets, Using the Recoil-Free Absorption in Fe^{57} of the 14,4-keV Gamma Radiation from Fe^{57} « (*Frauenfelder: The Mössbauer Effect*)
7. Gastebois J.: »Quadrupole moment of Fe^{57m} « (*Compton, Shoen: The Mössbauer Effect*)
8. Grešovnik F. *Diplomsko delo*, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo., 1968
9. Hanžel D., Moljk A., Pahor J.: Merilni sistem za Mössbauerjev eksperiment, NIJS Poročilo P-200, februar 1967
10. Marcus H. L., Fine M. E., Schwartz L. H.: »Mössbauer-Effect Study of Solid-Solution and Precipitated Fe-Rich Fe-Mo Alloys«, *Journal of Applied Physics*, Volume 36, Number 12 (Nov. 1967), str. 4750—4758.
11. Ino H., Moriya T., Fujita E. F., Maeda Y., Ono Y., Inokuti Y.: »A Study of the Mössbauer Effect during the Tempering of Iron-Carbon Martensite«, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 25, No. 1 (July 1968), str. 88—99
12. Dehtjar Ja. I., Jegiazarov B. G., Isakov L. M., Mihaljenkov V. S., Romaško V. P.: »Vlijanje plastičeskoj deformacii na efekt Mjossbauera v splavah Fe-Ni invarnogo sostava«, *Doklady Akademii nauk SSSR*, Tom 175, No 3 (1967), str. 556—559.

ZUSAMMENFASSUNG

Es sind die theoretischen Grundbegriffe des Mössbauer-effektes gegeben. Für den besonderen Fall $T = 0^\circ \text{K}$ ist der Debye Waller Faktor ausgerechnet, für die übrigen Temperaturen sind nur die Endergebnisse wieder gegeben. Die Möglichkeit der Anwendung der Abstosslosen Resonanzabsorption ist angegeben, besonders für die Messungen mit der Isotopen ^{57}Fe , welche auch bei der Metallographie der Stähle angewendet werden kann. Im weiteren ist die Versuchsapparatur deren Wirkung und die Probenvorbereitung beschrieben.

Es sind die theoretischen Grundbegriffe des Mössbauer-Mössbauereffektes beider Untersuchungen von Eisenverbindungen und Eisenlegierungen angegeben zum Beispiel die Bestimmung der Curie-temperatur, die Verteilung der Atome des legierenden Elementes in den Grundzellen der Gitterstruktur, die Prozesse beim Nachlassen des Kohlenstoffmartensitstahles und der Einfluss der plastischen Verformung auf die Form des Mössbauer Spektres.

SUMMARY

Basic theory of Mössbauer effect is explained. Debye-Waller factor is evaluated for a special case when $T = 0^\circ \text{K}$, at the other temperatures only final results are given. Possibilities for use of resonance absorption is discussed, especially for measurement with the isotope ^{57}Fe which can also be used in metallographical tests for steels. Experimental apparatus, its operating, and preparation of samples are described.

Some practical examples of use of Mössbauer effect in investigations of iron compounds and alloys are given: determination of the Curie temperature, distribution of atoms of an alloying element in elementary lattice cells, processes in tempering of carbon martensitic steel, and influence of plastic deformation on the shape of Mössbauer spectrum.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены теоритические основы эффекта по Мессбауер-у (Mössbauer). Для примера $T = 0^\circ \text{K}$ высчитан Дебью-Валер-ов фактор f (Debye—Waller); за остальные температуры даны только конечные результаты. Рассмотрены возможности употребления резонансной абсорбции без оттолкения, специально для измерения с изотопом ^{57}Fe , это измерение можно также употребить при металлографии стали. Описаны опытные приборы, ихнее действие

и приготовление образцов. Приведены некоторые примеры из практики применения этого эффекта при испытании соединений и сплавов железа и то: определение температуры по Кюри (Curie), расположение атомов легирующего элемента в основных цепнах кристаллической сетки, при процессе отпуска углеродистой мартенситной стали и, наконец, о влиянии пластической деформации на форму спектра этого эффекта.



Vsebina III. letnika

| | Stran | | Stran |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Kosec, Vodopivec, Metalurški inštitut | | Jelerčič, Dobovišek, Železarna Ravne | |
| Uporaba metode mikrofraktografije | 1 | Uprava argona za prepihovanje jeklene taline . . . | 161 |
| Vodopivec F., Z. Sinkovič, T. Lavrič, A. Urbanc | | Bratina Janez, Železarna Ravne | |
| O sestavi karbidov v nekaterih legiranih jeklih . . . | 15 | Elektroenergetski ter obratovalni odnosi obločne peči za proizvodnjo jekla | 173 |
| Cerne Franc, Železarna Ravne | | Dobovišek, Smajič, Rosina, Metalurški inštitut | |
| Zarjenje jekla Č 4320 na feritno perlitno strukturo za boljšo obdelavo | 33 | Vpliv nekaterih faktorjev lastnosti snovi na termogramme, dobljene pri diferenčni termični analizi . . . | 199 |
| Pavič Milan, Železarna Ravne | | Vodopivec Franc, Metalurški inštitut | |
| Vpliv mikrostrukture na sposobnost jekla za hladno preoblikovanje | 45 | Termomehanična predelava jekla | 207 |
| Šipek Mitja, Železarna Ravne | | Rode Boštjan, Železarna Ravne | |
| K problemu ločenja feromagnetnih materialov po sestavi in trdoti s pomočjo neporušenih metod ter magnetne strukturne analize | 53 | Statistična analiza regresije z uporabo elektronskih računalnikov | 221 |
| Burnik Dušan, Železarna Štore | | Hodnik Janez, Metalurški inštitut | |
| Direktno vlivanje kokil iz belega grodlja | 65 | Določevanje silicijeve kisline z želatino v protli ognju odporni keramiki in glinah | 237 |
| Jezeršek Aleksander, Železarna Jesenice | | Kejžar Rajko, Železarna Jesenice | |
| Predelava avstenitnih krom nikieljevih jekel | 73 | Priprava in uporabnost korundnih opek v metalurgiji | 241 |
| Mesec Ivan, Železarna Jesenice | | Zvokelj Janez, Metalurški inštitut | |
| Varjenje pod praškom 18/8 Cr Ni jekel | 87 | Presoja kaljivosti jekel pri varjenju | 263 |
| Kosec, Vodopivec, Metalurški inštitut | | Razinger Tone, Železarna Jesenice | |
| Primer iz dela metalografskega laboratorija | 95 | Uvajanje postopka mehkega žarenja s kontinuirnim ohlajanjem v industrisjkih žarilnih pečeh | 277 |
| Perman Janez, Železarna Ravne | | Prešeren, Osojnik, Metalurški inštitut | |
| Kemijski problemi v osnovni črni metalurgiji | 105 | Novi načini jemanja vzorcev za določevanje kisika v jeklu | 293 |
| Rode Boštjan, Železarna Ravne | | Perman Janez, Železarna Ravne | |
| Latinski kvadrat | 141 | Pregled metod in problemov za določevanje ogljika in žvepla | 305 |
| Terseglav Monika, Železarna Ravne | | Grešovnik Ferdo, Železarna Ravne | |
| Luženje | 147 | Mössbauerjev efekt in možnost njegove uporabe v preiskavah jekla | 319 |

Odgovorni urednik: Jože Arh, dipl. inž. — Člani: Jože Rodič, dipl. inž., Janez Barborič, dipl. inž., Aleksander Kveder, dipl. inž., Edo Žagar, tehnični urednik.

Tisk: ČP »Gorenjski tisk«, Kranj