

# ŽELEZARSKI ZBORNIK

## VSEBINA

	Stran
Todorovič G., J. Lamut, B. Dobovišek — Metalurški inštitut Ljubljana L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorič — Železarna Jesenice ŠTUDIJ UPORABE LJUBIJSKEGA SDERITA ZA IZDELAVO SINTRA	69
Smajič Nijaz — Metalurški inštitut Ljubljana POMEN IN VLOGA SILICIJA PRI IZDELAVI NERJAVNEGA JEKLA I. DEL: TERMODINAMIČNO RAVNOTEŽJE SI — C V EO PEČI	75
Pelhan C., J. Lamut, R. Kotlica — Metalurški inštitut Ljubljana OKSIDACIJA LITIN LEGIRANIH Z BAKROM, NIKLJEM IN KROMOM	81
Kveder A., J. Žvokelj — Metalurški inštitut Ljubljana F. Legat — Veriga Lesce VISOKOTRDNNE KALIBRIRANE VERIGE ZA DVIGALA IN ELEVATORJE	89
Tehnične novice Prešern V., M. Debelak TRETJE POSVETOVANJE O KONTINUIRNEM VLIVANJU JEKEL Z NASLOVOM: »CONTINUOUS CASTING CONFERENCE 1984 LINZ« 9. DO 12. APRIL	101

LETO 18 ŠT. 3 — 1984

ŽEZB BQ 18 (3) 69-104 (1984)





# ŽELEZARSKI ZBORNIK

IZDAJAJO ŽELEZARNE JESENICE, RAVNE, ŠTORE IN METALURŠKI INŠTITUT

LETO 18

LJUBLJANA

SEPTEMBER 1984

Vsebina	Inhalt	Contents	Содержание
stran	Seite	Page	страница
G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorič Študij uporabe ljubijskega siderita za izdelavo sintra 69 UDK: 669.046.446 ASM/SLA: B16a	G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorič Studie über die Anwendung von Siderit Ljubija für die Erzeugung von Sinter 69 UDK: 669.046.446 ASM/SLA: B16a	G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorič Studies on Application of Ljubija Siderite for Sinter 69 UDK: 669.046.446 ASM/SLA: B16a	G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorič Исследование применения сидерита из металлического рудника Любия для изготовления агломерата. 69 UDK: 669.046.446 ASM/SLA: B16a
N. Smajić Pomen in vloga silicija pri izdelavi nerjavnega jekla I. del: Termodinamično ravnotežje Si-C v EO peči 75 UDK: 669.15-194.56.669.187.2 ASM/SLA: SS, R1h, W18s	N. Smajić Bedeutung und Rolle von Silizium bei der Erzeugung von nichtrostenden Stählen I. Teil: Thermodynamisches Gleichgewicht Si-C im Lichtbogenofen 75 UDK: 669.15-194.56.669.187.2 ASM/SLA: SS R1h, W18s	N. Smajić Importance and Role of Silicon in Manufacturing Stainless Steel. Part I: Thermodynamic Equilibrium Si-C in Electric Arc Furnace 75 UDK: 669.15-194.56.669.187.2 ASM/SLA: SS R1h, W18s	N. Smajić Значение и роль кремния при изготовлении нержавеющей стали. I. часть: Термодинамическое равновесие кремний-углерод в ДЭП. 75 UDK: 669.15-194.56.669.187.2 ASM/SLA: SS R1h, W18s
C. Pelhan, J. Lamut, R. Kotlica Oksidacija litin legiranih z bakrom, nikljem in kromom 81 UDK: 669.15-196 ASM/SLA: Ci-n, R14	C. Pelhan, J. Lamut, R. Kotlica Oxydation des mit Kupfer, Nickel und Chrom legierten Gusseisnes 81 UDK: 669.15-196 ASM/SLA: Ci-n, R1h	C. Pelhan, J. Lamut, R. Kotlica Oxidation of Cast Irons Alloyed with Copper, Nickel, and Chromium 81 UDK: 669.15-196 ASM/SLA: Ci-n, R1h	C. Pelhan, J. Lamut, R. Kotlica Окисление отливок легированных с медью, никелем и хромом. 81 UDK: 669.15-196 ASM/SLA: Ci-n, R1h
A. Kveder, J. Žvokelj, F. Legat Visokotrdne kalibrirane verige za dvigala in elevatorje 89 UDK: 669.141.247:669.15-194.2:-621.785.4 ASM/SLA: AY-b, T7e, J	A. Kveder, J. Žvokelj, F. Legat Hochfeste kalibrierte Ketten für Aufzüge und Elevatoren 89 UDK: 669.141.247:669.15-194.2:-621.785.4 ASM/SLA: AY-b, T7e, J	A. Kveder, J. Žvokelj, F. Legat High-Strength Calibrated Chains for Hoists and Elevators 89 UDK: 669.141.247:669.15-194.2:-621.785.4 ASM/SLA: AY-b, T7e, J	A. Kveder, J. Žvokelj, F. Legat Высокопрочные калибровочные цепи для подъемников и элеваторов. 89 UDK: 669.141.247:669.15-194.2:-621.785.4 ASM/SLA: AY-b, T7e, J
Tehnične novice 101	Technische Nachrichten 101	Technical News 101	Технические новости 101



# ŽELEZARSKI ZBORNIK

IZDAJAJO ŽELEZARNE JESENICE, RAVNE, ŠTORE IN METALURŠKI INŠTITUT

LETO 18

LJUBLJANA

SEPTEMBER 1984

## ***Nova pridobitev v proizvodnji jekla v SOZD Slovenske železarne***

Za proizvodnjo jekla v jeseniški železarni je pomembnih nekaj mejnikov. Leta 1890 so takratni lastniki zgradili prvo Siemens — Martinovo peč z zmogljivostjo 11 ton. To se je zgodilo 30 let po rojstvu Siemens — Martinovega postopka. S prvo SM pečjo se na Jesenicah pričnjenja proizvodnja taljenega jekla. Drugi pomemben mejnik je leto 1940, ko so postavili 8-tonsko električno obločno peč, ki je že dala osnovo za proizvodnjo in predelavo kvalitetnih jekel. Tretji pomemben mejnik pa sta leti 1965/68, ko smo postavili prvi veliki električni obločni peči z zmogljivostjo 60 ton izključno za proizvodnjo kvalitetnih jekel. S postavitvijo prve elektro jeklarne se je jeseniška železarna začela preusmerjati v izdelovalca kvalitetnih jekel.

Nova elektro jeklarna, ki smo jo začeli graditi v oktobru tega leta, pomeni samo nadaljevanje naših dolgotrajnih prizadevanj, da se preusmerimo v proizvodnjo kvalitetnih jekel, ki nam in prihodnim rodovom edino lahko zagotovijo nadaljnji obstoj.

Železarna Jesenice je že nekaj let načrtovala zamenjavo zastarelega in neekonomičnega SM postopka z elektro postopkom. V sedanjí skupni proizvodnji jekla 480.000 ton

znaša delež SM jekla 65 %. Jeklo za ploščate izdelke vlivamo v kokile, za gredice pa že imamo napravo za kontinuirno vlivanje.

Zamenjavo SM postopka bomo izvedli v dveh fazah. V prvi fazi bomo zgradili eno elektro obločno 85-tonsko peč s transformatorjem 60 MVA. Peč bo prirejena za delo z ločevanjem žilindre (peč z ekscentričnim prebodom). Kot posebnost bo izolacija peči z zvočno izolirno komoro.

Za obdelavo jekel iz našega programa bomo zgradili napravo za vakuumiranje, sistema VOD in napravo za obdelavo s CaSi, sistema TN. Jeklo bomo vlili na napravi za kontinuirno vlivanje slabov debelin 160 do 250 mm. Po vlivanju bomo slabe površinsko obdelali.

Pretežni del programa bo iz vrst dinamo, nerjavnih mikrolegiranih in finoizmatih jekel, ostale vrste pa bodo ogljikova jekla.

Z gradnjo, ki smo jo začeli 1. avgusta 1984, bomo v SŽ nadomestili še zadnje SM peči z elektro postopkom ter dodali postopke ponvične metalurgije in kontinuirno vlivanje.





# Študij uporabe ljubijskega siderita za izdelavo sintra

UDK: 669.046.446  
ASM/SLA: B16a

G. Todorović, J. T. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorić

Raziskovali smo termični razkroj ljubijskega siderita, različnih granulacij v različnih atmosferah (v oksidacijski, redukcijski in nevtralni), in njegovo sintranje. Pri sintranju smo uporabljali surovine, ki jih uporabljajo za proizvodnjo grodlja v jeseniških plavžih. V mešanici za sintranje se je spreminjala količina siderita, in sicer od 13 do 30 %. Izdelane sintre smo potem testirali po ISO standardu.

## 1.0 UVOD

Z razširitvijo proizvodnih kapacitet za proizvodnjo grodlja se je povečala tudi poraba rudnih surovin. V Jugoslaviji nimamo dovolj rudnih surovin, in jih moramo uvažati. Zato se pogosto spreminjajo sestave mešanic za sintranje, pa tudi pogoji proizvodnje sintra in grodlja. V zadnjih letih uporabljajo v glavnem za proizvodnjo grodlja v jeseniških plavžih limonit in siderit iz Ljubije ter perujski magnetit. Da bi dobili optimalne fizikalno-kemične ter metalurške lastnosti sintrov, proizvedenih iz mešanic teh surovin, je treba poznati metalurške lastnosti posameznih surovin. Te lastnosti limonita in hematita so že znane. Metalurške lastnosti ljubijskega siderita, ki je deloma limonitiziran, pa smo šele določili. Za preiskavo smo uporabili diferenčno-termično analizo in termotehniko. Upoštevati je treba tudi granulometrijsko sestavo siderita, ker prihaja med procesom sintranja do razkroja in oksidacije. Laboratorijske poskuse sintranja smo opravljali s tremi različnimi mešanicami, ki vsebujejo 13 %, 22 % in 30 % siderita. Mešanice za sintranje so bile pripravljene na jeseniški aglomeraciji in smo jih vzeli iz redne proizvodnje. Sintre smo izdelali na laboratorijski poskusni napravi in jih testirali na modificirani Linderjevi napravi, da bi ugotovili reduktivno trdnost.

## 2.0 TERMIČNI RAZKROJ SIDERITA

Za termični razkroj karbonatov velja splošna enačba



M — kovinski ion

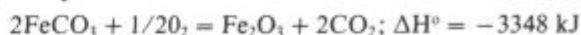
Enačba kaže, da sodelujeta v reakciji dve trdni in ena sama plinska faza. V primerih, ko ostaneta trdni fazi čisti (se ne rastaplja med seboj), lahko pišemo, da je prosta entalpija enaka

$$\Delta G^\circ = -RT \ln p_{CO_2}$$

kar pomeni, da je disociacijski pritisk  $p_{CO_2}$  odvisen od temperature.

Ta izvajanja pa veljajo le za karbonate, katerih sta razkrojna produkta plin  $CO_2$  in najvišji možni oksid elementa, ki ga pri razkroju nastopajoči  $CO_2$  ne more oksidirati. Tako velja izraz  $\Delta G^\circ = -RT \ln p_{CO_2}$  za karbonate  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  itd. Pri  $FeCO_3$  in  $MnCO_3$  pa spremlja razkroj karbonatov oksidacijski proces, tako v oksida-

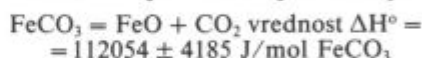
tivni kot v nevtralni atmosferi. Običajno navajamo za praženje siderita kar sumarno enačbo:



V oksidativni atmosferi poteka razkroj siderita ob istočasnem praženju do  $Fe_2O_3$ . Proces je rahlo eksotermen in potrebuje v praksi gorivo predvsem zato, da se doseže razkrojna temperatura in segreje jalovino, ki običajno spremlja siderit.

Podatki o razkroju siderita so razmeroma stari, toda novejših nismo zasledili v strokovnih publikacijah. Ker obstajajo različni podatki okrog razkroja siderita, bomo navedli nekaj primerov.

C. Schwarz<sup>1</sup> navaja za razkrojno reakcijo



Po W. Rothu in W. Bertranu<sup>2</sup> je  $\Delta H^\circ = 58604 \text{ J}$ . Ta vrednost je verjetno prenizka zaradi delne oksidacije FeO v  $Fe_3O_4$ .

H. Schenck<sup>3</sup> navaja poleg fizikalnih konstant za  $FeCO_3$ , da se prične razkroj karbonata že pod  $300^\circ C$ , ko je tlak  $p_{CO_2} = 1 \text{ bar}$ . Pri teh temperaturah FeO ni obstojen, razpada pa v  $Fe_3O_4$  in Fe po enačbi:

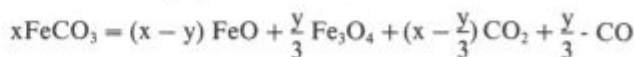


Kovinsko železo nato  $CO_2$ , ki nastaja pri razkroju siderita, oksidira v  $Fe_2O_3$  oziroma  $Fe_3O_4$ .

H. Gumz<sup>4</sup> navaja za enako reakcijsko enačbo, kot jo navajajo prejšnji avtorji, reakcijsko toploto  $\Delta H^\circ = 506 \text{ kJ/kg } FeCO_3$ . Po tem avtorju poteka razkroj karbonata med  $200$  in  $400^\circ C$  in je pri  $400^\circ C$  že zaključen. Po njegovem mnenju nastali  $CO_2$  ne pride v reakcijsko cono redukcije s trdnim ogljikom. Ta ugotovitev velja za ravnotežne pogoje. Avtor prav gotovo ni pri tem upošteval kinetike razkroja siderita, ki je lahko vzrok, da pride nerazkrojen siderit globoko v plavžev jašek.

K. Friedrich in F. Schmith<sup>5</sup> ugotavljata optimalno temperaturo za razkroj med  $400$  in  $500^\circ C$ . Pri okrog  $360^\circ C$  začne razkroj po podatkih K. Gruenberga<sup>6</sup>.

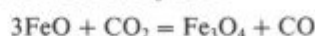
Leta 1924 je postavil Duftschnid<sup>7</sup> enačbo:



Enačbo lahko pišemo bolj preprosto v dveh stopnjah takole:



Razkroju sledi oksidacija FeO



po kateri se nastali FeO oksidira s  $CO_2$  v  $Fe_3O_4$ .

Celotni razkroj je neobratiiv.

Za Duftschnidom so raziskovali razpad siderita še nekateri drugi avtorji.

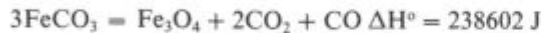
H. Fleissner<sup>8</sup> n. pr. navaja razkrojno enačbo:



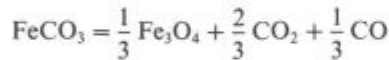


Nasprotno od H. Gumza trdi M. Pavlov, da se FeCO<sub>3</sub> razkroji razmeroma lahko, da pa se v plavžu izloča CO<sub>2</sub> relativno počasi, tako da pridejo nerazkrojeni delci karbonata v spodnji del jaška. Ta ugotovitev je pomembna za sintranje, ki je precej hitrejši proces, kot razkroj v plavžu, in lahko ostane del siderita v sintru nerazkrojen.

Po M. Pavlovu<sup>9</sup> poteka razkroj siderita po enačbi:



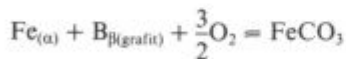
Podobno razkrojno enačbo navaja tudi F. Richardson<sup>10</sup>:



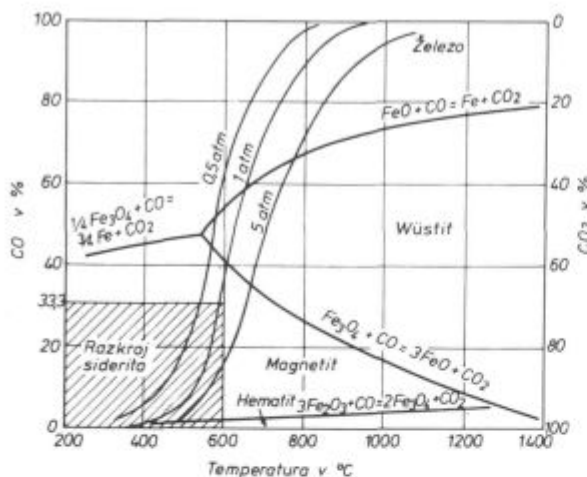
ki navaja, da razkroj siderita poteka v temperaturnem področju med 210 in 450°C in navaja takole odvisnost standardne proste entalpije od temperature:

$$\Delta G^\circ = 73673 - 56,6 \cdot T \text{ v J} \quad (25 - 427^\circ\text{C})$$

To vrednost priporoča tudi K. Kelley na osnovi reakcije



Richardsonova enačba za prosto entalpijo daje sumarni tlak  $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$  pri temperaturi 273°C. Enačbo potrjuje slika 1, ki je izdelana na osnovi Bauer-Glaessnerjevega diagrama za sistem Fe-O-C. Torej, pri razkroju siderita nastane toliko CO<sub>2</sub>, da tvorba FeO ni mogoča tudi pri temperaturah nad 575°C. FeO bi bil obstojen nad to temperaturo, če bi imela plinska zmes, ki nastaja pri razkroju siderita, sestavo od 45 do 55 % CO.



Sl. 1  
Bauer Glaessnerjev diagram  
Fig. 1  
Bauer-Glaessner diagram

### 3.0 FIZIKALNO-KEMIČNE LASTNOSTI SIDERITA

Ljubijski siderit je deloma limonitiziran in je sestavljen iz dveh železovih hidroksidov, tj. gethita in lepidochromita. Vsebuje okrog 37 % železa, ki je vezano v obliko FeO in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ima izredno nizko poroznost, ki znaša 3 % in je 7 do 8 krat manjša od poroznosti sintrov. Poroznost siderita lahko povečamo s praženjem na račun izhajajočega CO<sub>2</sub>. Tako je poroznost siderita,

ki je žarjen na 950°C v zračni atmosferi, kar 45 %. Specifična teža pa znaša 3,46 g/cm<sup>3</sup>. Na talilnem mikroskopu so določeni v zračni atmosferi: točka sintranja pri 1060°C in mehčanja pri 1260°C ter tališče pri 1485°C.

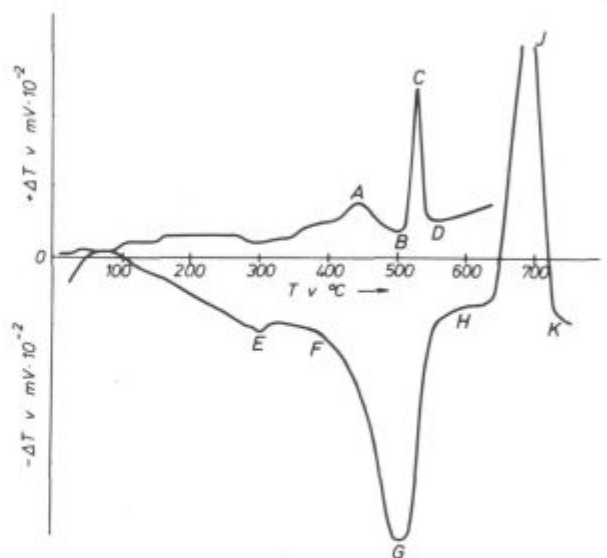
### 4.0 FIZIKALNO-KEMIČNE LASTNOSTI SIDERITA

Na sliki 2 sta dva termograma ljubijskega siderita, in sicer v nevtralni in zračni atmosferi. Krivuljo DTA v argonu, s katerim smo preprečili dostop kisika iz zraka in s tem oksidacijo razkrojnega produkta, kaže pri točki E (okrog 300°C), da je siderit deloma limonitiziran. Vidimo dva rahla odklona, kar je tipično za ljubijski siderit. V točki F (okrog 380°C) se začne razkrajati siderit. Razkroj doseže maksimum pri točki G. Pri točki H (približno 600°C) smo ustavili dovajanje argona in spustili v reakcijski prostor zrak. Temu je sledila močna eksotermna reakcija oksidacije FeO in (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) v Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V točki K je oksidacija končana, tj. siderit je popolnoma spražen in ima značilno rdečo barvo hematita.

DTA siderita v zraku daje krivuljo, ki se razlikuje od prejšnje. Pri temperaturi približno 300°C kaže krivulja dva rahla minimuma, ki sta nastala zaradi razkroja limonita. Pri okrog 380°C se začne razkrajati siderit, ki pa se istočasno oksidira v Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Do točke A prevladuje oksidacija (približno 440°C). Po tej temperaturi postane razkroj karbonata zelo intenziven in prevladuje endotermen razkroj vse do točke B, ko je v glavnem ves siderit razkrojen in prevlada spet oksidacija v Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ki je eksotermna (max. v točki C). V točki D je oksidacija zaključena. Točki G v nevtralni in B v zračni atmosferi se dobro ujemata. Obe pomenita največjo hitrost razkroja.

### 5.0 ZASLEDOVANJE PRAŽENJA LJUBIJSKEGA SIDERITA S TERMOTEHTNICO

Za proces sintranja je zelo pomembna granulacija siderita, ker se lahko zgodi, da nesintrani delci pridejo



Sl. 2  
DTA Ljubijskega siderita v zračni in nevtralni atmosferi  
Fig. 2  
DTA of Ljubija siderite in air and neutral atmosphere



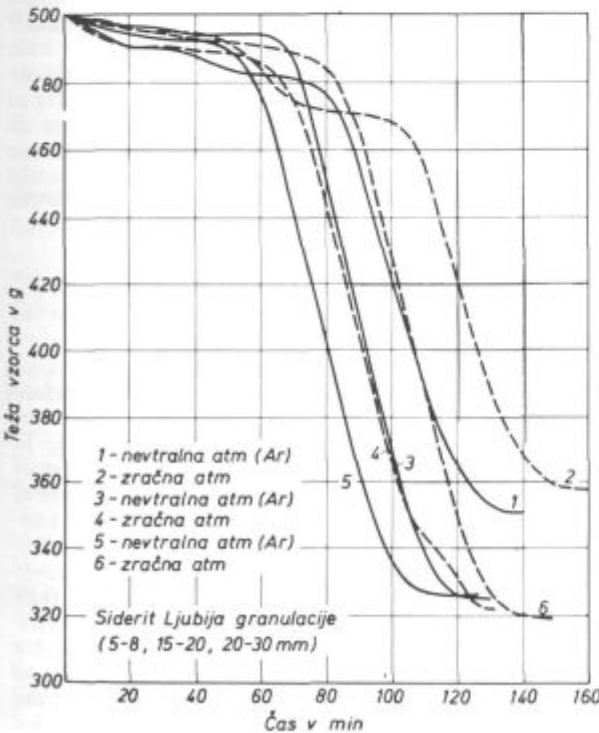
v spodnji del jaška plavža. Zato smo delali poskuse prženja siderita na termotehnični (do 950°C), ki je za to najbolj primerna. Izvršili smo jih z različnimi granulacijami siderita, in sicer 5–8 mm, 15–20 mm, 20–30 mm v zračni nevtralni in »plavžni« atmosferi. Zasedovali smo spremembo teže vzorca v odvisnosti od časa in temperature. Poskusi so trajali tako dolgo, da je teža vzorca ostala konstantna, oziroma da je siderit popolnoma razpadel. Začetna teža vzorca je bila 500 gramov.

**5.1 Razkroj siderita v zračni atmosferi**

Pri segrevanju siderita, granulacije 5–8 mm v zračni atmosferi, do temperature 420°C, je teža vzorca počasi padala, saj je v 105 minutah padla le za 35 gramov. Ta padec je posledica razkroja limonita in izparevanja vlage. Največji padec teže je nastopil v temperaturnem intervalu med 420°C in 450°C, tj. v intervalu maksimalne hitrosti razkroja. Pri povišanju temperature do 550°C se nadaljuje razkroj siderita, vendar počasneje. Razpad se konča pri tej temperaturi.

Pri segrevanju granulacije 15–20 mm do temperature 475°C je teža vzorca počasi padala. Toda pri nadaljnjem segrevanju se je začel siderit razkrajati hitreje. Tako beležimo maksimalni razkroj v temperaturnem območju med 495°C in 525°C. Proces razkroja siderita se je končal pri 570°C.

S povečanjem granulacije se poviša tudi temperatura začetka intenzivnega razkroja siderita. Tako beležimo maksimalni razkroj siderita granulacije 20–30 mm v temperaturnem intervalu med 560°C in 690°C. Proces razkroja pa se konča pri temperaturi 710°C.



Sl. 3

Razpad ljubijskega siderita različnih granulacij v zračni in nevtralni atmosferi

Fig. 3

Decomposition of Ljubija siderite of various grain sizes in air and neutral atmosphere

Za razkroj siderita v zračni atmosferi (sl. 3) je značilno, da se začne razkroj za različne granulacije pri različnih temperaturah. Temperatura razkroja se z večanjem granulacije dviga. Tudi območje razkroja je pri večji granulaciji širše. Pri granulaciji 5–8 mm je temperaturno območje razkroja med 420°C in 470°C, pri granulaciji 15–20 mm je temperaturni interval razkroja med 475°C in 570°C, pri granulaciji 20–30 mm je interval še večji in se giblje med 515°C in 665°C. Iz tega lahko sklepamo, da je pri večjih granulacijah potreben daljši čas, da vzorce segrejemo do temperature razkroja. Prav tako pa tudi razkroj poteka dalj časa. Pri razkroju siderita v zračni atmosferi preide ves siderit v Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pri tem pa je odstotek FeO minimalen (pod 0,5 %).

**5.2 Razkroj siderita v nevtralni atmosferi**

V retorto, kjer se je nahajal vzorec siderita, smo vpihovali argon (100 l/h). Vpihovali smo v času segrevanja in ohlajevanja vzorca. Podobno kot pri segrevanju siderita v zračni atmosferi, tudi v nevtralni poteka izparevanje vlage in razkroj limonita pri okrog 400°C. Razkroj siderita granulacije 5–8 mm poteka v temperaturnem območju med 450°C in 510°C, toda maksimalni razkroj beležimo med 440°C in 530°C. Pri ohlajanju vzorca se oksidirajo produkti razkroja siderita, tako da naraste teža za 6 gramov.

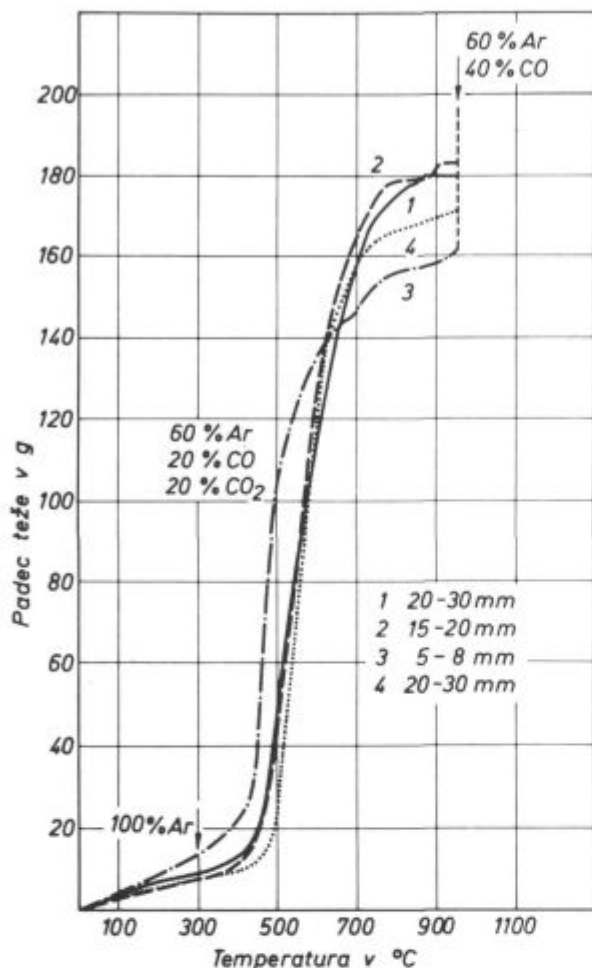
Pri segrevanju siderita, granulacije 15–20 mm, do 465°C počasi pada teža vzorca. Potem začne padati hitreje, tako da dobimo maksimalni razkroj v temperaturnem intervalu med 440°C in 525°C. Začetek in konec razkroja siderita sta v temperaturnem območju med 465°C in 550°C.

Pri segrevanju siderita, granulacije 20–30 mm do 475°C, teža vzorca le počasi pada. Toda maksimalni razkroj beležimo v temperaturnem območju med 535°C in 615°C. Začetek in konec razkroja siderita sta v temperaturnem intervalu med 475°C in 710°C.

Ugotovili smo, podobno kot pri razkroju v zračni atmosferi, da se začne razkroj ljubijskega siderita pri drobnejših granulacijah hitreje, kot pri debelejših (slika 3). Območje razkroja je prav tako pri drobnejših granulacijah ožje, kot pri debelejših. Ljubijski siderit je vseboval pred razkrojem 41,16 % FeO, 9,22 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 38,46 % celotnega železa. Po razkroju v toku argona je v glavnem vseboval Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40–63 %) in FeO (24–34 %), kar skoraj ustreza magnetitu.

**6.0 RAZKROJ IN REDUKCIJA SIDERITA V »PLAVŽNI ATMOSFERI«**

Vzorce smo ogrevali v atmosferi argona (250 l/h) do temperature 300°C. Do te temperature je padla teža vzorcev od 1,4 do 2,6 % zaradi izparevanja vlage. Segrevanje vzorcev smo nadaljevali v atmosferi 150 l/h Ar, 50 l/h CO in 50 l/h CO<sub>2</sub> do 950°C. Pri tem se je teža vzorcev zmanjšala za 28,4 do 35,2 %, ker je med razkrojem prišlo do razkroja in redukcije ljubijskega siderita. Ko je bila dosežena temperatura 950°C, smo spremenili atmosfero v termotehnični na 150 l/h Ar in 100 l/h CO in nadaljevali segrevanje vzorcev do konstantne teže. Taka atmosfera je v spodnjem delu jaška plavža. Teža vzorcev je padla od 3,0 do 3,8 %, kar pomeni, da se je proces indirektno redukcije še nadaljeval zaradi višjega odstotka CO v plinu. Rezultati redukcije siderita so prikazani v tabeli 1 in grafično predstavljeni na sliki 4 in 5.



Sl. 4 Razkroj in redukcija siderita v »plavžni« atmosferi v odvisnosti od temperature

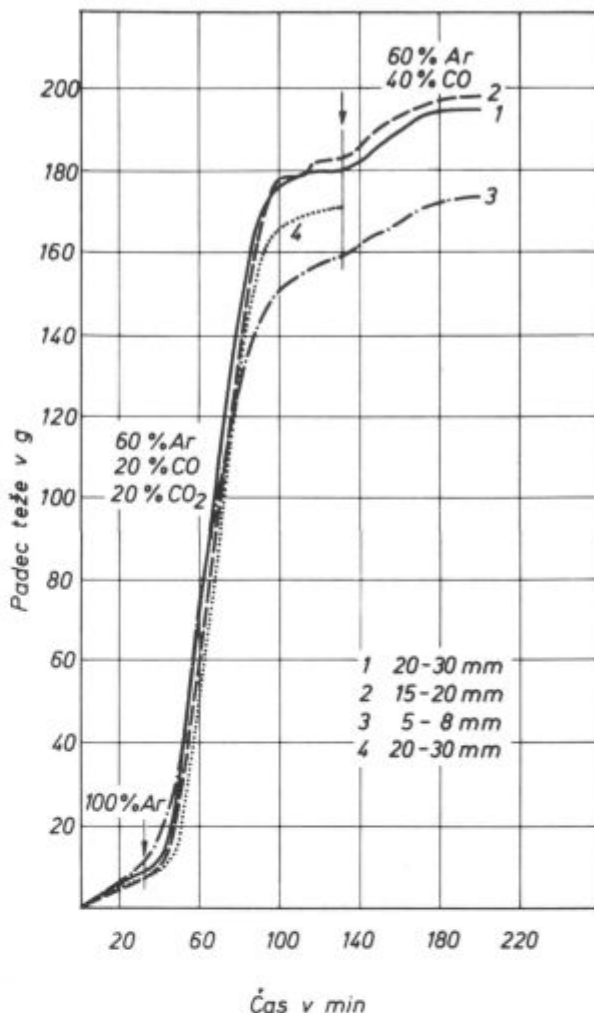
Fig. 4 Decomposition and reduction of siderite in a "blast-furnace" atmosphere, depending on temperature

Tabela: Razkroj in redukcija siderita v »plavžni« atmosferi. Segrevanje v argonu do 300°C (30 min), razkroj in redukcija v atmosferi 60 % Ar, 20 % CO in 20 % CO od 300°C do 950°C (130 min.) ter redukcija v atmosferi 60 % Ar in 40 % CO pri 950°C (70 min.) do konstantne teže

	Granulacija ljubijskega siderita v mm		
	5-8	15-20	20-30
Fe <sub>cel.</sub>	56,16	58,50	59,72
FeO	54,05	64,64	68,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76	2,52	4,26
Fe <sub>kov.</sub>	13,73	6,63	3,48

### 7.0 IZDELAVA SINTROV Z RAZLIČNO VSEBNOSTJO LJUBIJSKEGA SIDERITA V MEŠANICI ZA SINTRANJE

Sintre snmo naredili s tremi mešanici, ki vsebujejo 13 %, 22 % in 30 % siderita. Kemična analiza posameznih komponent mešanice je prikazana v tabeli 2.



Sl. 5 Razkroj in redukcija siderita v »plavžni« atmosferi v odvisnosti od časa

Fig. 5 Decomposition and reduction of siderite in a "blast-furnace" atmosphere, depending on time

S povečanjem odstotka siderita v mešanici se povečuje tudi odstotek drobnega koka zaradi endotermnega razkroja siderita. Sestava mešanice za sintranje je prikazana v tabeli 3. Da bi proces sintranja potekal normalno, mora biti mešanica čimbolj drobna, kar posebej velja za siderit. Če ima siderit večje zrno, kot je to normalno za sintranje, se zrna povežejo v sintru samo na površini zrn razkrojenega siderita. Značilno za ta sinter je, da se kristali magnetita izločajo v žilnini fazi. Fazna meja med sintrom, ki je nastal iz mešanice in razkrojenim sideritom, ni ostro ločena. Magnetit iz sintra in magnetit, ki je nastal pri razkroju znotraj siderita, se med seboj povežeta. Notranjost sideritnega zrna je zelo porozna in razpokana. Sestavljena je iz magnetita, deloma iz hematita, vsebuje pa tudi ostanke jalovine.

Velika zrna siderita so zelo krhka in razpadajo, zato se sinter drobi. Pri sintranju je sicer dovolj časa za razkroj večjih zrn, vendar zgorevna cona relativno hitro potuje mimo zrn, ki so zato le kratak čas izpostavljene visoki temperaturi od 1100 do 1300°C, tako da lahko

pridejo celo nesintrana zrna v plavžni vsip, kjer povzročajo, da sinter razpade. Temperature, ki smo jih dosegli pri sintranju, so od 1200°C do 1380°C. Kemična analiza izdelanih sintrov je pa prikazana v tabeli 4. Vsebnost granulacije pod 8 mm je 20,7, 28,3 in 34,0, kar je ozko povezano z vsebnostjo siderita v mešanici za sintranje. Čim večja je vsebnost siderita, tem večja je tudi vsebnost granulacije pod 8 mm. Trdnostni preizkus smo opravili v modificirani Linderjevi napravi v atmosferi 60 % Ar, 20 % CO in 20 % CO<sub>2</sub>. Rezultati kažejo, da je najmanj razpadel sinter, ki je vseboval najmanj siderita. Mešanica za sintranje, ki je vsebovala 13 % siderita, je imela 79,9 % granulacije nad 5 mm, mešanica z 22 % siderita 65,5 %, mešanica s 30 % siderita pa samo 60,7 %.

## 8.0 ZAKLJUČKI

Študije o razkroju in uporabi siderita so razmeroma stare. Ljubijski siderit se je začel uporabljati za proizvodnjo grodlja v zadnjih desetih letih, vendar je bilo objavljenih le malo študij o njegovi uporabnosti za proizvodnjo sintra in grodlja.

Ljubijski siderit je deloma limonitiziran in je sestavljen iz dveh železovih hidroksidov, tj. gethita in lepidocromik.

Številni avtorji, ki so raziskovali razkroj sideritov, imajo različna mišljenja glede temperatur začetka in konca razkroja ter njegovega produkta. Naše raziskave so pokazale, da izpareva kemično vezana vlaga pri temperaturi 300°C in da siderit popolnoma razkroje na FeO in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v nevtralni atmosferi v temperaturnem intervalu med 380°C in 600°C. V oksidativni atmosferi se razkroj začne pri približno 300°C z razkrojem limonita. Razkroj siderita se začne pri 380°C in se istočasno oksidira v Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tako da do temperature 400°C prevladuje oksidacija. Po tej temperaturi postane razkroj karbonata zelo intenziven in prevladuje endotermen razkroj vse do temperature 500°C, ko je ves siderit razkrojen. Proces oksidacije se nadaljuje do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in se konča pri približno 550°C. V redukativni atmosferi, ki je podobna, kot v jašku plavža, poteka razkroj kot v nevtralni atmosferi. Pri razkroju siderita nastanejo tudi strukturne spre-

membe, saj razkrojeni siderit prehaja v kubični magnetit ali heksagonalni hematit.

Pri uporabi siderita v mešanici za sintranje je bistvenega pomena njegova granulacija, ker se s povečanjem vsebnosti siderita poveča tudi odstotek granulacije pod 5 mm v sintru, ki v glavnem nastaja zato, ker so sideritna zrna povezana s sintrom predvsem z zunanjo plastjo.

Sideritna zrna z večjo granulacijo nimajo v notranjosti žilindrine faze, ki je značilna za sinter. Zato je zelo pomembno, da ima mešanica za sintranje, v kateri se nahaja tudi ljubijski siderit, optimalno granulometrijsko sestavo.

Tabela 3: Sestava za sintranje

a) Sestava mešanice s 13 % siderita	
Limonit Ljubija BS	32,1 %
Magnetit Peru	45,8 %
Siderit Ljubija	13,7 %
Škaja	1,9 %
Apnenec	6,5 %
Koks	6,0 %
Povratek	40,1 %
b) Sestava mešanice z 22 % siderita	
Limonit Ljubija BS	23,7 %
Magnetit Peru	39,1 %
Siderit Ljubija	22,3 %
Škaja	1,8 %
Apnenec	6,8 %
Koks	6,3 %
Povratek	38,9 %
c) Sestava mešanice s 30 % siderita	
Limonit Ljubija BS	20,2 %
Magnetit Peru	33,6 %
Siderit Ljubija	29,6 %
Škaja	1,9 %
Apnenec	7,1 %
Koks	7,6 %
Povratek	39,2 %

Tabela 2: Kemična analiza komponent mešanice za sintranje

Sestavine komponent	Komponente v mešanici							
	Limonit Ljubija BS	Magnetit Peru	Siderit Ljubija	Škaja	Apnenec	Povratek	Drobni koks	Pepel koks
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64,54	72,87	6,59	34,44	—	67,55	—	24,46
FeO	—	22,28	24,11	57,38	—	12,18	—	—
CaO	0,36	1,10	1,59	1,04	54,39	8,12	—	4,26
MgO	0,48	0,91	2,09	0,54	0,71	1,29	—	1,08
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,99	0,21	2,41	0,99	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	12,92	3,74	9,65	3,25	—	7,19	—	42,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,96	0,69	1,97	1,25	—	2,19	—	23,73
žaro izgube	12,31	1,50	31,52	0,84	43,90	—	—	—
Fe	45,10	64,81	37,22	68,63	—	56,58	—	27,11
Mn	2,80	0,15	1,68	0,70	—	0,69	—	—
S	0,046	0,719	0,239	0,043	—	0,013	0,91	0,93
P	0,038	0,038	0,015	0,022	—	0,033	—	0,44
C	—	—	—	—	—	—	83,72	—
pepel hlapno	—	—	—	—	—	—	12,31	—
SiO <sub>2</sub> + R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,80	—	1,33	—
H <sub>2</sub> O	14,30	5,46	5,70	6,25	0,84	—	18,0	—

Tabela 4: Kemična analiza sintrov z različno vsebnostjo siderita

Komponente v %	13 % siderita	22 % siderita	30 % siderita
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,87	62,96	62,41
FeO	18,04	16,75	17,04
CaO	7,39	7,60	7,45
MgO	1,23	1,53	1,39
MnO	0,99	0,79	0,76
SiO <sub>2</sub>	7,49	7,52	7,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,59	2,02	3,42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,082	0,091	0,073
TiO <sub>2</sub>	0,111	0,12	0,12
Fe	57,89	57,02	56,85
S	0,028	0,022	0,023
CaO			
SiO <sub>2</sub>	0,99	1,01	0,97

## Literatura

1. C. Schwarz: Archiv für das Eisenhüttenwesen sep./okt., 1953, str. 285
2. W. Roth, W. Bertran: Zfschr. Elektrochem. 35, 1929, str. 279—308
3. H. Schenck: Die Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse, 1932, str. 152
4. H. Gumz: Gas Producers and Blast Furnaces, 1950
5. K. Friedrich, F. Schmith: Centr. bl. f. Miner., 1912, str. 616, 651, 684
6. K. Gruenberg: Zfschr. anorg. Chemie No. 80, 1913, str. 373
7. F. Duftschmid: Berg und Hüttenm. Jahrbuch d. Mont. Hochschule No. 72, 1924, str. 35—43
8. H. Fleissner: Stahl und Eisen, No. 47, 1911, str. 1909
9. M. A. Pavlov: Metalurgija čuguna II., 1945
10. F. Richardson: Journal of Iron and Steel Institute, 1944, str. 394
11. G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar: Uporaba ljubijskega siderita za izdelavo sintra. Poročila Metalurškega inštituta v Ljubljani, 1982

## ZUSAMMENFASSUNG

Siderit Ljubija ist teilweise limonitisiert und ist aus Gethit und Lepidochromit zusammengestellt, es enthält ungefähr 37 % Fe. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Siderit in der Luft und in der neutralen Atmosphäre sind mittels der DTA bestimmt worden. In der neutralen Atmosphäre verdunstet die chemisch gebundene Feuchtigkeit bei der Temperatur von 300°C. Der Zerfall von Siderit verläuft im Temperaturintervall zwischen 380°C und 600°C. Neben dem Zerfall verläuft auch die Oxydation der Zerfallsprodukte in der Oxydationsatmosphäre. Bei ungefähr 300°C kommt zum Zerfall von Limonit, der Zerfall von Siderit fängt an bei 380°C und oxydiert zugleich zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bis zu der Temperatur von 440°C ist die Oxydation vorherrschend, es folgt dann der endotherme Zerfall bis zu der Temperatur von 500°C, weiter verläuft die Oxydation bis zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Temperaturintervall zwischen 500 und 550°C. Der Zerfall von Siderit verschiedener Kornzusam-

mensetzung ist auf der Thermowaage in der Luft, in der neutralen und in der Hochofenatmosphäre durchgeführt worden. Der Zerfall von Siderit, die Oxydation und die Reduktion der Zerfallsprodukte verläuft intensiver bei kleinerem Korn. Beim Zerfall entstehen in den Sideritkörnern wegen der Gitterumwandlung von hexagonalem zum kubischen Gitter Risse. Das Sintern ist an einer Laboranlage mit drei verschiedenen Sideritanteilen in der Mischung und zwar 13 %, 22 % und 30 % durchgeführt worden. Um eine gute Sinterqualität zu erreichen ist nötig das Siderit auf eine optimale Kornzusammensetzung zu zerbrechen, da bei grösseren Körnern die Verbindung mit der Schlackenphase nur über die äussere Schicht verläuft. Im Korninnern ist keine für den Sinter eigenartige Schlackenphase zu finden. Bei einer gut vorbereiteten Sintermischung liegt der optimale Gehalt von Ljubija Siderit bei ungefähr 20 %.

## SUMMARY

Ljubija siderite is partially limonitized and is composed of goethite and lepidochromite, and contains approximately 37 % Fe. Physico-chemical properties of siderite in air and neutral atmosphere were determined by DTA. In neutral atmosphere the chemically bonded moisture evaporates at 300°C, and the decomposition of siderite takes place between 380 and 600°C. Beside the decomposition also oxidation of the decomposition products occurs in an oxidative. At about 300°C decomposes limonite, but decomposition of siderite commences at 380°C with simultaneous oxidation to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Till 440°C oxidation prevails, followed by endothermal decomposition up to 500°C with the secondary oxidation to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> between 500 and 550°C. Decomposition of siderite of various grain sizes was per-

formed on the thermal balance in air, neutral, and "blast-furnace" atmosphere. Decomposition of siderite, and oxidation and reduction of the decomposition products are more intensive with finer grain sizes. In desintegration, cracks appear in the siderite grains, due to structure changes, i. e. from hexagonal into cubic lattice. Sintering was made in a laboratory equipment with three various percentages of siderite in the mixture, i. e. with 13, 22, and 30 %. To improve the quality of sinter, siderite must be reduced to the optimal grain size since bigger grains are combined with the slag phase only on outer layer. Slag phase characteristic for sinter is not found in the interior of grains. In a well prepared mixture for sintering the optimal content of Ljubija siderite is approximately 20 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Железная руда сидерит из рудника Любия с содержанием прибл. 37 % Fe содержит частично лимонит состоит из минералов гетита и лепидохромита. Авторы этого труда определили физико-химические свойства сидерита в атмосфере воздуха и в нейтральной атмосфере при помощи прибора ДТА. Испарение химически связанной влаги происходит при t-ре 300°C, а распад сидерита в t-ом интервале между 380°C и 600°C. Кроме этого в окислительной атмосфере происходит окисление продуктов распада. Прибл. при 300°C наступает распад лимонита. Распад сидерита начинается при t-ре 380°C при чём одновременно происходит его окисление до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. До тры 440°C преобладает окисление, а после этого до 500°C эндотермическое распадение, которое в t-ом интервале между 500°C и 550°C заканчивается с окислением до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Распад сидерита различных грануляций выполнялось

на термовесах в воздушной и нейтральной атмосферах, а также в „атмосфере доменной печи“. Распадение сидерита, окисление и восстановление продуктов распада происходит более интенсивно при более мелких грануляций. При распадении образуются в зёрнах сидерита трещины и, вследствие структурных изменений, переходит шестигранная решетка в кубическую форму. Спекание выполнялось лабораторным способом в смесях с содержанием 13 %, 22 % и 30 % сидерита. Чтобы получить синтер чем лучшего качества надо сидерит измельчить на оптимальную грануляцию, так как при более крупных зёрнах связь с шлаковой фазой происходит только по поверхностном слое. Шлаковые фазы, которые имеют существенное значение для синтера внутри зёрна не встречаются. В хорошо приготовленной смеси для спекания оптимальное содержание сидерита из Любии прибл. 20 %.



# Pomen in vloga silicija pri izdelavi nerjavnega jekla

UDK: 669.15-194.56:669.187.2

ASM/SLA: SS, R1h, W18s

N. Smajčič

## I. del: Termodinamično ravnotežje silicij-ogljik v električni obločni peči

Več kot 90 % svetovne proizvodnje nerjavnega jekla se danes izdeluje po sodobnih tim. dupleks postopkih EOP-AOD, EOP-VOD ali EOP-RHO. Električno obločno peč (EOP) pri tem uporabljamo za taljenje vložka in delno oksidacijo primesi, predvsem silicija in ogljika. Ta primarna oksidacija ima nalogo pripraviti talino za sekundarno oksidacijo in nadaljnjo metalurško obdelavo, ki poteka v enem izmed omenjenih agregatov ponovčne metalurgije. Prekomerna vsebnost silicija povzroča velike težave med sekundarno oksidacijo (velika količina žindre, velika poraba ognjeobstoje obloge, zmanjšana produktivnost itd.). Predpis, po katerem talina npr. za VOD, ne sme vsebovati več kot 0,20 % Si in več kot 1,3 % C, je sicer koristen, vendar ne zadošča za optimalno vodenje procesa, ki zahteva poznavanje termodinamičnih ravnotežnih stanj silicij-ogljik, silicij-krom ter silicij-ogljik-krom. V pričujočem prvem delu obravnavamo termodinamično ravnotežno stanje med silicijem in ogljikom v talini, ki že vsebuje ves potreben krom. Poznavanje tega ravnotežnega stanja v EOP je bistvenega pomena za učinkovito vakuumsko oksidacijo v VOD napravi.

### 1. UVOD

Oksidacijska faza izdelave jekla, pri kateri ogljik in ostale primesi v talini oksidiramo s pihanjem kisika od zgoraj, tj. na površino taline, ima nekatere svojske značilnosti. Predvsem je treba poudariti, da pri tem načinu oksidacije oksidacijske reakcije potekajo pretežno na medfazni površini talina/plinska atmosfera in manj na medfaznih površinah sistema talina/žindra/plinska atmosfera. Reakcijska površina je torej močno omejena. Z istočasnim vpihovanjem argona od spodaj dovajamo svežo talino v reakcijsko cono, ki je dejansko omejena na tisti del površine taline, ki je neposredno izpostavljen curku kisika in zaradi tega, kakor tudi zaradi stalnega dotoka argona od spodaj, ni pokrit z žindro. Ta del odkrite površine taline je odvisen od količine žindre. V primeru, da ima talina razmeroma veliko vsebnost silicija, dobimo seveda veliko količino žindre, zaradi bazične obloge peči oz. ponovce potrebujemo ustrezno večji dodatek apna, kar lahko bistveno zmanjša intenzivnost oksidacije. Če oksidacijo izvajamo ob istočasnem vakuumiranju, kot npr. v RHO in VOD postopku, vakuumiranje sicer nekoliko omili težave, ki jih povzroča žindra na površini taline. Za isti učinek mešanja potrebujemo namreč manj argona pri intenzivnem vakuumiranju, vendar se odkrita površina taline, tako imenovano »oko«, v katerem talina »kuha«, pri tem bistveno ne poveča.

Problem so najprej spoznali na Japonskem, kjer so ugotovili, da velika količina žindre zaradi velike vsebnosti silicija močno skrajša življenjsko dobo ognjevarne obloge v RHO oz. VOD napravah in obenem povzroča

občutno znižanje produktivnosti. Zaradi tega v zadnjem času posvečajo veliko pozornost problemu vsebnosti silicija in uvajajo t. im. predoksidacijo, v kateri najprej oksidirajo Si. Žindro nato temeljito odstranijo in šele potem talino vakuumsko oksidirajo v RHO oz. VOD napravi.

V Evropi in drugod se držijo predpisa oz. priporočila, da naj talina, namenjena vakuumski oksidaciji v VOD napravi, vsebuje maksimalno 1,3–1,4 % C in maksimalno 0,20 % Si. Pri izdelavi nerjavnih jekel oz. jekel z visoko vsebnostjo kroma in nizkem ogljiku to pomeni, da pri uporabi visokoogljicnega FeCr v vložku, ki je najcenejši vir kroma, moramo vložek po raztalitvi v EOP oksidirati vsaj toliko, da dosežemo prej omenjene oz. nižje vsebnosti C in Si.

Predpis o maksimalno dovoljeni vsebnosti C in Si v talinah za VOD so izdelali v Wittnu na osnovi lastnih, zdaj že več kot desetletnih izkušenj pri delu z VOD postopkom. Tam so namreč ugotovili, da pri razmeroma veliki vsebnosti Si prvih 5–10 minut oksidira le silicij in da praktično ne poteka oksidacija ogljika kljub intenzivnemu vakuumiranju. To seveda zmanjšuje produktivnost VOD naprave in povzroča veliko porabo ognjevarne obloge. Pri tem je pomembno, da do tega pojava pride že pri skromni prekoračitvi maksimalno dovoljene 0,20 % vsebnosti Si. Dejstvo, da imamo tako posplošen predpis, je najboljši dokaz, da še ne poznamo ravnotežja ogljik – silicij, in še manj vplive posameznih faktorjev na to ravnotežje. Zato smo v tem delu raziskovali termodinamično ravnotežje med ogljikom in silicijem ter ravnotežje med silicijem in kromom, in sicer v odvisnosti od vseh vplivnih parametrov. Rezultate teh raziskav dajemo v taki obliki, ki omogoča jeklarjem, da se izognejo omenjenim težavam in čim lažje ter čim bolj uspešno osvojijo VOD tehnologijo izdelave visoko kvalitetnih jekel.

### 2. TERMODINAMIČNO RAVNOTEŽJE SILICIJ – OGLJIK V EOP

Optimizacijo tehno-ekonomskih parametrov izdelave visokokvalitetnih jekel nasploh, in posebno jekel z veliko vsebnostjo kroma ob nizkem ogljiku, ne moremo uresničiti brez poznavanja termodinamičnega ravnotežja Si/C. Predvsem potrebujemo odgovor na naslednja vprašanja:

- kolikšna je vsebnost silicija v talini, ki ima ob koncu oksidacije v EOP npr. 18 % Cr in 0,4 % C,
- kaj vse vpliva na vsebnost silicija ob koncu oksidacije,
- v kakšnih pogojih primarne oksidacije (tj. oksidacije v EOP) dosežemo minimalno vsebnost Si ob koncu oksidacije,
- ali je silicij v danem primeru na začetku oksidacije oz. ob raztalitvi možno dovolj oksidirati brez oksidacije kroma,

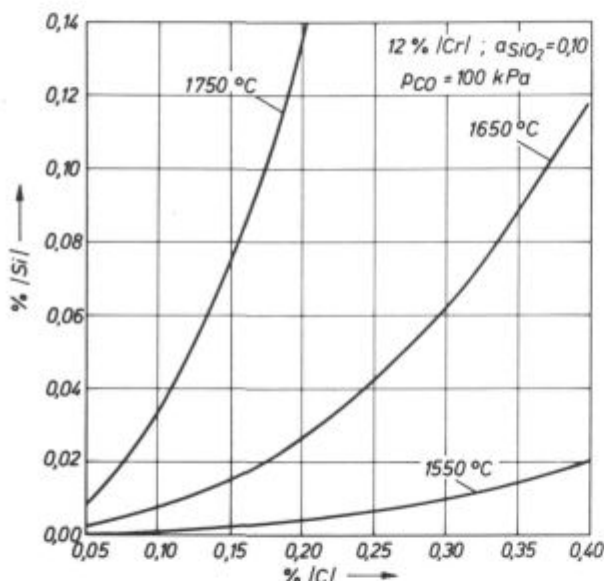
— kdaj se vzpostavi dvojno ravnotežje silicij — ogljik, ko začne istočasna oksidacija obeh elementov,  
 — kdaj se začne oksidacija kroma, tj. kdaj nastopi trojno ravnotežje silicij — ogljik — krom,  
 — kdaj moramo prenehati s primarno oksidacijo, da bi se izognili oksidaciji kroma in potrebi po redukciji žilindre v EOP.

To je le majhen del vprašanj, ki zanimajo jeklarja in na katere ne najde odgovora v obstoječi strokovni literaturi, čeprav sta od odgovorov na ta vprašanja veliko odvisna produktivnost in proizvodna cena izdelanega jekla.

### 2.1 Vpliv temperature

**Slika 1** kaže izoterme ravnotežja med silicijem in ogljikom za temperature 1550, 1650 in 1750 °C v talinah z 12 % Cr v pogojih klasičnega postopka izdelave nerjavnega jekla v EOP.

S slike jasno vidimo, kako velik je vpliv temperature taline na ravnotežje med silicijem in ogljikom. Tako ima npr. talina z 12 % Cr in 0,20 % C pri 1550 °C manj kot 0,01 % Si, pri 1650 °C približno 0,026 % Si in pri 1750 °C že 0,14 % Si!



Sl. 1

Vpliv temperature na termodinamično ravnotežje med silicijem in ogljikom v talini. Klasičen postopek izdelave nerjavnega jekla v EOP.

Fig. 1

Influence of temperature on the thermodynamic equilibrium between silicon and carbon in melt. Standard process of manufacturing stainless steel in an arc furnace.

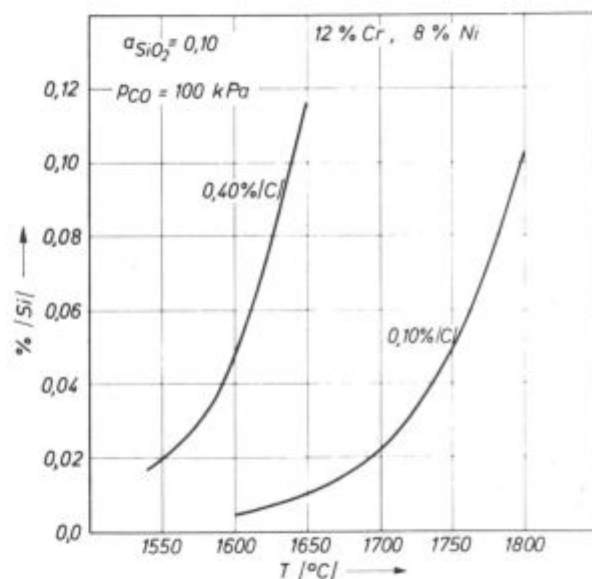
Običajno imamo po raztalitvi 0,2—0,4 % Si in 0,3 do 0,5 % C ob 10—12 % Cr. Vsebnost silicija je torej bistveno večja od ravnotežne in se zato ob začetku pihanja kisika v tem in vseh podobnih primerih najprej začne oksidacija silicija. Pri tem seveda narašča temperatura taline. Selektivna oksidacija silicija poteka, dokler se ne vzpostavi termodinamično ravnotežje Si/C za dano temperaturo taline. Če se npr. temperatura taline dvigne zaradi oksidacije silicija s 1550 °C na 1650 °C, potem pri talini z 12 % Cr in 0,4 % C selektivna oksidacija silicija poteka do 0,12 % Si. Od tega momenta imamo

ravnotežje Si/C (izoterma pri 1650 °C na sliki 1) in se začne istočasna oksidacija silicija in ogljika. Zaradi istočasnega naraščanja temperature taline vsebnost Si in C ne pada po omenjeni krivulji, temveč je hitrost oksidacije silicija z rastočo temperaturo vse manjša glede na hitrost oksidacije ogljika. Vsebnosti ogljika in silicija se dejansko nahajata nekje nad izotermo za 1650 in pod izotermo za 1750 °C. Tako npr., če ima talina pri 1750 °C 0,11 % C, je vsebnost silicija 0,04 %.

### 2.2 Vpliv temperature in ogljika

Vsebnost Si v talini z 12 % Cr in 8 % Ni v odvisnosti od temperature in vsebnosti ogljika kaže **slika 2**.

S slike vidimo, da ravnotežna vsebnost Si hitro narašča z rastočo temperaturo. Pri tem je zanimivo, da je vpliv temperature dosti večji pri višjih vsebnostih ogljika. Krivulje ravnotežja Si/C v odvisnosti od temperature za druge vsebnosti ogljika imajo podoben potek. Tako se vse ravnotežne krivulje za vsebnosti ogljika med 0,10 in 0,40 % C nahajajo vmes med narisanima krivuljama na sliki 2.



Sl. 2

Vpliv temperature in ogljika na ravnotežno vsebnost silicija v talinah z 12 % Cr in 8 % Ni v EOP.

Fig. 2

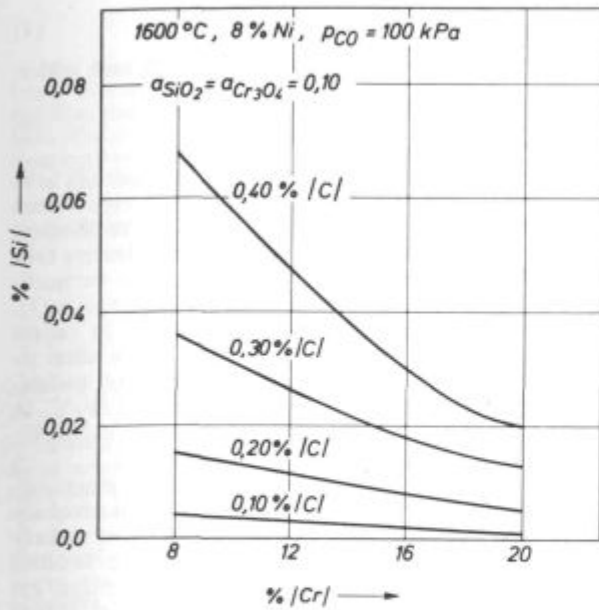
Influence of temperature and carbon on the equilibrium content of silicon in melts with 12 % Cr and 8 % Ni in an arc furnace

V dosednji analizi nismo upoštevali dejstva, da se med oksidacijo zaradi prehoda Si v žilindro spreminja vsebnost in s tem tudi aktivnost SiO<sub>2</sub> v žilindri. Ta zopet vpliva na ravnotežje Si/C. Obenem je treba upoštevati, da se končno vzpostavi trojno ravnotežje silicij — ogljik — krom in se začne oksidacija kroma, kar seveda zopet spreminja ravnotežno vsebnost Si v talini.

### 2.3 Vpliv kroma

Vpliv kroma na ravnotežje Si/C za pogoje v EOP lahko vidimo na **sliki 3**. Slika kaže stanje na začetku oksidacije v EOP, in sicer velja za taline, ki vsebujejo 8 % Ni pri 1600 °C in 0,10—0,40 % C.

Kot vidimo s slike, narašča vpliv kroma z rastočim ogljikom. Tako pri 0,10 % C krom v mejah 8—20 % Cr



Sl. 3

Vpliv kroma na vsebnost silicija, ki je v ravnotežju z 0,10–0,40 % C in 8 % Ni pri 1600 °C v EOP.

Fig. 3

Influence of chromium on the silicon content being in equilibrium with 0.10–0.40 % C and 8 % Ni at 1600 °C in an arc furnace

skoraj nima vpliva na ravnotežno vsebnost silicija, medtem ko pri 0,40 % C ravnotežna vsebnost silicija pade z 0,07 % na 0,02 % Si.

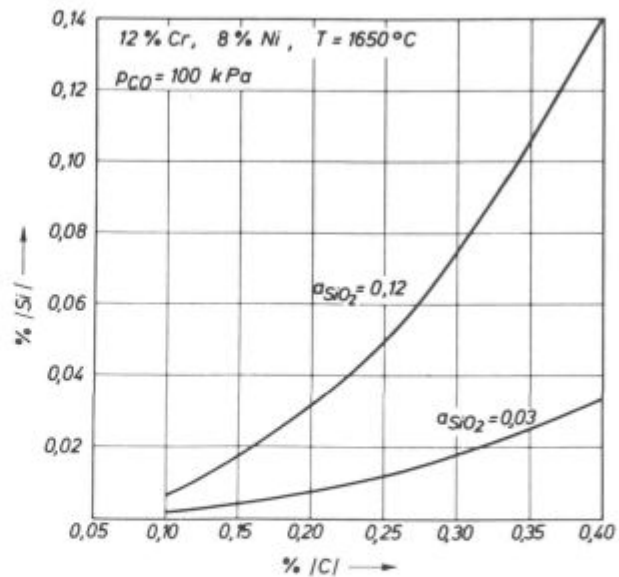
#### 2.4 Vpliv aktivnosti $\text{SiO}_2$

Med oksidacijo zaradi odgora silicija v žlindro narašča vsebnost  $\text{SiO}_2$  v žlindri in s tem tudi aktivnost, tj.  $a_{\text{SiO}_2}$ . Naraščajoča aktivnost  $\text{SiO}_2$  v žlindri zavira oksidacijo silicija, tj. njegov prehod iz taline v žlindro, kar je znano iz osnov termodinamike. Kvalitativno nam je torej vpliv aktivnosti  $\text{SiO}_2$  na ravnotežje med silicijem in ogljikom v talini znan. Brez vsakega proračuna lahko zatrdimo, da pri vseh ostalih enakih pogojih večja aktivnost  $\text{SiO}_2$  v žlindri pomeni večjo vsebnost Si, ki je v ravnotežju z dano vsebnostjo ogljika. Vendar nam takšna posplošena ugotovitev ne zadošča. Potrebujemo kvantitativne podatke o vplivu aktivnosti  $\text{SiO}_2$  na ravnotežje Si/C vsaj v tistem območju aktivnosti  $\text{SiO}_2$ , ki je praktičnega pomena. V primeru izdelave nerjavnih jekel se aktivnost  $\text{SiO}_2$  spreminja v območju med 0,03 in 0,12. Natančna vrednost je odvisna od začetne vsebnosti Si v talini, od količine in bazičnosti žlindre oz. od sestave žlindre in taline ter seveda od temperature.

Slika 4 kaže vpliv aktivnosti  $\text{SiO}_2$  na ravnotežje Si/C v talinah z 12 % Cr in 8 % Ni pri temperaturi taline od 1650 °C za pogoje dela v elektroobložni peči.

Diagram na sliki 4 nam poleg kvantitativnih informacij o ravnotežni vsebnosti Si in ogljika v omenjenih pogojih omogoča še eno zanimivo ugotovitev. Iz slike je namreč jasno, da imamo skoraj linearno odvisnost med silicijem in ogljikom pri zelo bazični žlindri, tj. ko je  $a_{\text{SiO}_2} = 0,03$ . Pri večji aktivnosti  $\text{SiO}_2$  pa je ta odvisnost parabolična.

Drugače povedano, vse tovrstne taline pri omenjenih pogojih z vsebnostjo ogljika do 0,32 % imajo manj kot 0,02 % Si in se vsebnost Si praktično linearno



Sl. 4

Ravnotežje silicij — ogljik v odvisnosti od aktivnosti  $\text{SiO}_2$  v žlindri. Talina v EOP vsebuje 12 % Cr in 8 % Ni, temperatura taline: 1650 °C.

Fig. 4

Equilibrium silicon — carbon depending on the  $\text{SiO}_2$  activity in slag. Melt in arc furnace contains 12 % Cr and 8 % Ni, melt temperature: 1650 °C.

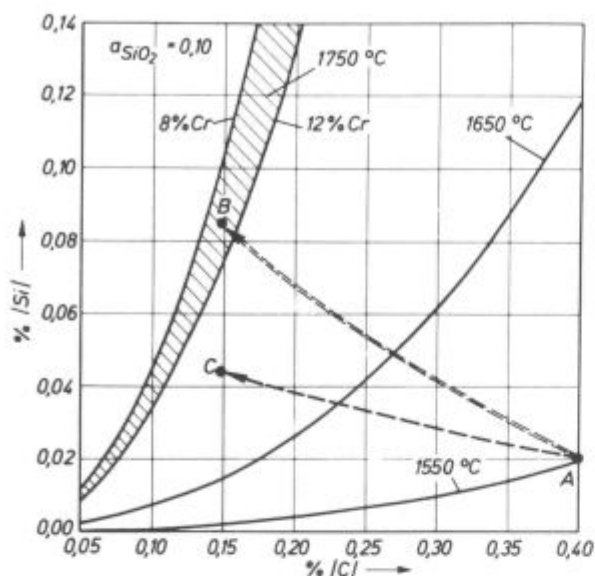
zmanjšuje z znižanjem vsebnosti ogljika. Za praktika je klarja to pomeni, da lahko v tem primeru zanemarimo vsebnost Si v talini in da lahko predpostavimo, da skoraj ves Si iz taline oksidira v žlindro. Pri manjši bazičnosti žlindre, tj. ko je  $a_{\text{SiO}_2}$  večji — npr. 0,12, odvisnost med silicijem in ogljikom ni več linearna, temveč je parabolična, in sicer vidimo, da v začetku žilavenja vsebnost silicija pada hitreje kot proti koncu oksidacije. Ugotovitev velja v absolutnem in v relativnem smislu, tj. glede na ogljik.

Tako npr. znižanje vsebnosti ogljika za 0,05 % z 0,40 na 0,35 % C pomeni, da se bo obenem vsebnost Si znižala za približno 0,034 % (od 0,14 % na 0,106 % Si), medtem ko isti padec ogljika v območju od 0,15 do 0,10 % C pomeni dosti manjše znižanje silicija, in sicer le za 0,010 % (od 0,018 na 0,008). To seveda lahko zanemarimo.

#### 2.5 Oksidacija in redukcija Si v EOP

V zadnji fazi oksidacije v EOP lahko nastopi tudi redukcija Si iz žlindre. Med oksidacijo namreč narašča temperatura taline, pada vsebnost kroma v talini (zaradi oksidacije kroma v žlindro) in raste aktivnost  $\text{SiO}_2$  v žlindri. Vsi omenjeni pojavi povzročajo povečanje vsebnosti Si, ki je v ravnotežju z ogljikom v talini. To lahko vidimo iz že obravnavanih diagramov o vplivu temperature (sliki 1 in 2), kroma (slika 3) in aktivnosti  $\text{SiO}_2$  v žlindri (slika 4). To pomeni, da oksidaciji silicija sledi njegova redukcija. Vzemimo za primer talino z majhno vsebnostjo silicija neposredno po raztalitvi, ki ima še 12 % Cr in 0,40 % C. Nadkritična vsebnost Si se hitro zmanjša že v začetku oksidacije, ko poteka selektivna oksidacija Si. Pri tem se temperatura taline bistveno ne poveča zaradi majhne količine Si. Če je pri tem temperatura taline npr. 1500 °C, sestavo taline lahko prikažemo kot točko A v diagramu na sliki 5.





Sl. 5  
Sprememba vsebnosti Si v talini med oksidacijo v EOP.

Fig. 5  
Change in silicon content in melt during oxidation in an arc furnace.

Nadkritična vsebnost Si (nad točko A) se zaradi majhne vsebnosti in selektivne oksidacije hitro zmanjša, dokler se v točki A ne doseže kritična vsebnost Si, tj. ravnotežje med silicijem in ogljikom. Sedaj šele začne žilavenje, tj. oksidacija ogljika ob istočasni oksidaciji kroma. Ker pri tem začne naraščati temperatura taline, kljub znižanju vsebnosti ogljika raste ravnotežna vsebnost Si. Če predpostavimo, da ima talina pri 1750°C še 0,15 % C, kar pomeni, da bo vsebnost kroma približno 10 %, mora talina vsebovati nekaj nad 0,08 % Si, kot kaže točka B na sliki 5. Teoretično bi se torej koncentracija Si v talini morala med oksidacijo spreminjati vzdolž krivulje AB na sliki 5. To seveda velja le v hipotetičnem primeru, da se termodinamično ravnotežje trenutno vzpostavlja kljub stalni spremembi vseh vplivnih faktorjev (vsebnost ogljika, temperatura, aktivnost SiO<sub>2</sub> in vsebnost kroma v talini). V praksi ni tako. Povečanje silicija v talini je možno le z njegovo redukcijo iz žlindre po reakciji:



Če sedaj upoštevamo, da ogljik reagira tudi s kisikom po reakciji:



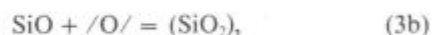
je povsem jasno, da so pogoji za potek reakcije (2) veliko bolj ugodni, kot za reakcijo (1). Reakcija (1) namreč lahko poteka le na reakcijski površini talina/žlindra, medtem ko reakcija (2) poteka v celotnem volumnu taline. Zaradi tega reakcija (1) poteka bolj počasi, termodinamično ravnotežje Si/C, ki ga opredeljuje reakcija (1), se vzpostavlja z zamudo in je zato vsebnost Si vedno manjša od ravnotežne. Koncentracija silicija v talini sicer raste, vendar ne po krivulji AB, temveč bolj počasi, kar lahko ponazorimo s krivuljo AC. Pri 1750°C in 0,15 % C torej nimamo približno 0,08 % Si (točka B), temveč le okrog 0,04 % Si (točka C na sliki 5).

Redukcija Si torej poteka, vendar le v omejenem obsegu, ker je njena kinetika omejena z velikostjo reakcijske površine in potrebno difuzijo reaktantov in reakcijskih produktov od reakcijske površine talina/žlindra, oz. k njej. Po koncu oksidacije pa se talina ohlaja, kar znova povzroči premik ravnotežja Si/C proti nižjim vrednostim Si in se tako reducirani Si znova oksidira, saj je zopet porušeno ravnotežje Si/C. Ravnotežje se ponovno vzpostavi kot rezultat reakcije:



Pri tem tudi reakcija (1) obrne smer in namesto redukcije poteka sedaj oksidacija Si v talini.

Reakcija (3) verjetno poteka v dveh stopnjah:



in sicer znotraj celotnega volumna taline. To pomeni, da se hitro ponovno vzpostavi termodinamično ravnotežje med silicijem in ogljikom v talini. Vsebnost Si v talini bo torej na koncu oksidacije znova na izotermi ravnotežja Si/C za dano temperaturo. Na sliki vidimo, da bo pri npr. 0,05 % C in temperaturi 1750°C talina vsebovala cca 0,01 % Si in pri 1650°C, tj. pri nadaljnjem ohlajanju praktično nimamo več silicija v talini.

Praksa kaže, da pri klasični izdelavi nerjavnega jekla v EOP ob koncu oksidacije talina praktično ne vsebuje Si, kar se povsem ujema z našimi proračuni termodinamičnih ravnotežnih stanj in prejšnjo analizo.

## ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil wird das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Silizium und Kohlenstoff in einer Eisenhaltigen Schmelze die für die Herstellung von nichtrostendem Stahl nach dem klassischen Verfahren im Lichtbogenofen bestimmt ist behandelt. Die Rechenerauswertung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen Silizium und Kohlenstoff in der Schmelze ermöglicht die Bestimmung und die Analyse des Einflusses der Temperatur, der Zusammensetzung der Schmelze (dass heisst der Gehalte der Einflusselemente) und der

Schlachenzusammensetzung bzw. der SiO<sub>2</sub> Aktivität in der Schlacke auf den Gleichgewichtsgehalt von Si, welcher in der Frischperiode aufgestellt wird. Diagramme sind ausgearbeitet worden, welche die Isothermen des Gleichgewichtes Si - C bei 1550, 1650 und 1750°C für die Schmelzen mit einem Cr Gehalt von 12 % und SiO<sub>2</sub> Aktivität = 0,10 darstellen, weiter den Einfluss der Temperatur zwischen 1550 und 1800°C, den Einfluss von Cr zwischen 8 und 20 % und den Einfluss der SiO<sub>2</sub> Aktivität zwischen 0,03 und 0,12.

## SUMMARY

The first part treats the thermodynamic equilibrium between silicon and carbon in the iron melt for manufacturing stainless steel by a standard process, i. e. in an electric arc furnace. The computer evaluation of the thermodynamic equilibrium between silicon and carbon in the melt enables the definition and the analysis of the influence of temperature, melt composition (i. e. content of influential constituents), and slag composition or  $\text{SiO}_2$  activity in the slag on the equilibrium con-

tent of silicon which is established during the oxidation phase in manufacturing stainless steel. Diagrams are constructed which present the isotherms of the Si-C equilibrium at 1550, 1650, and 1750°C for melts containing 12% Cr at the  $\text{SiO}_2$  activity  $a = 0.10$ , influence of the temperature between 1550 and 1800°C, influence of chromium between 8 and 20% Cr, and influence of the  $\text{SiO}_2$  activity between 0.03 and 0.12.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой статье рассмотрено термодинамическое равновесие между кремнием и углеродом в расплаве, назначенного для изготовления нержавеющей стали классическим способом в дуговой электропечи (ДЭП). Расчёт термодинамического равновесия между кремнием и углеродом в расплаве выполнен с применением счётчика, что даёт возможность проанализировать влияние температуры, состава расплава (т. е. содержание элементов имеющее влияние),

состава шлага отн. активности  $\text{SiO}_2$  в шлаке на состояние равновесия с, которое восстанавливается в фазе окисления при изготовлении нержавеющей стали. Приведены диаграммы, которые наглядно объясняют изотермы равновесия Si-C при  $t$ -ах 1550°C, 1650°C и 1750°C для расплавов с содержанием 12% Cr при активности  $\text{SiO}_2$   $a = 0,10$ , влияние  $t$ -ур между 1550 и 1800°C, влияние хрома между 8 и 20% Cr, а также влияние активности  $\text{SiO}_2$  между 0,03% и 0,12%.



# Oksidacija litin, legiranih z bakrom, nikljem in kromom

UDK: 669.15-196  
ASM/SLA: Ci-n, R1h

C. Pelhan, J. Lamut, R. Kotlica

## 1. UVOD

Pri zvišanih temperaturah v oksidacijski atmosferi pride v sivi litini do površinske in notranje oksidacije. Posledica tega je naraščanje litine ter v skrajnem primeru porušitev ulitka.

Do temperatur okoli 450 °C lahko uporabljamo nelegirano in malolegirano sivo litino. Pri temperaturah, ki so višje od 550 °C, je že potrebna uporaba močno legiranih sivih litin. Pri temperaturah med 550 do 750 °C že nastopa močna oksidacija. Nelegirane in malolegirane litine niso v teh temperaturnih območjih obstojne. Za te temperaturne obremenitve uporabljamo litine, legirane s silicijem ali z aluminijem.

V temperaturnem območju 750 do 900 °C uporabljamo največ avstenitne litine, vrste Ni-Resist, in s kromom legirane litine 10...30% Cr. Avstenitne litine imajo prednost, da imajo zvišano žilavost ter dobro obdelavnost.

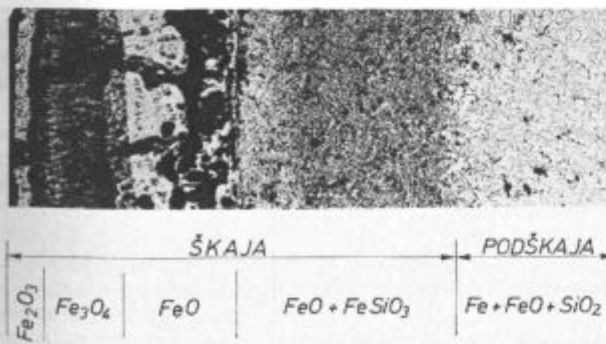
Pri še višji temperaturi pridejo v poštev le še litine, legirane s kromom (30% Cr), ki pa so slabo obdelovalne in krhke.

Na površini preizkušancev iz jekla nastane škaja, ki je sestavljena iz  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  in  $FeO$  (površinska oksidacija). Do nastanka oksidne plasti pride zaradi difuzije železovih ionov navzven po modelu, ki ga je opisal Hauffe (1). Sestava škaje je odvisna od temperature oksidacije.

Pri oksidaciji nelegirane sive litine pride do dodatne difuzije silicijevih in drugih ionov, tako da se plastem  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  in  $FeO$  priključi še plast, obogatena s  $SiO_2$  ( $FeO - Fe_2SiO_4$ ) (sl. 1).

Nastala oksidna plast nastane v ulitku in zavira nadaljnjo oksidacijo (2).

A. Rahmel (3) je opisal oksidacijo železovih zlitin z dodatkom legirnih elementov (V, Si, Cr, Si, Mo) pri 1000 °C, ki so bili manj plemeniti kot železo. Oksidna škaja je imela v vseh primerih enako obliko in je bila se-

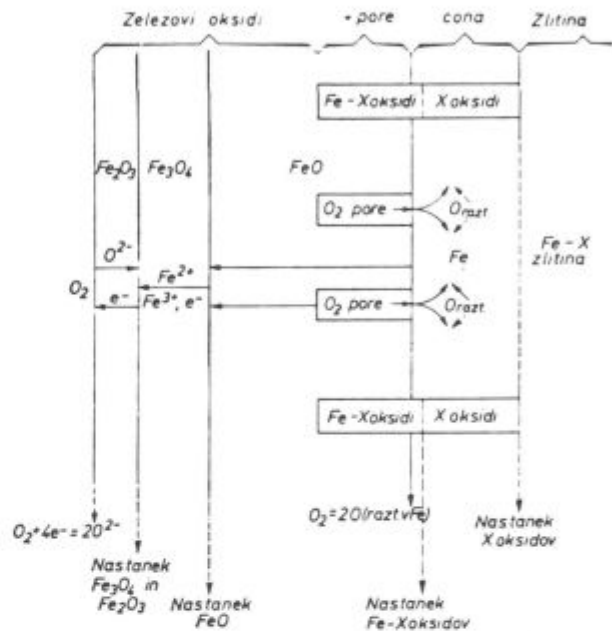


Slika 1

Podškaja in škaja na ulitku iz sive litine

Fig. 1

Subscale and scale on a casting of grey cast iron



Slika 2

Shematični prikaz oksidacije malo legiranega jekla po Rahmelu (2)

Fig. 2

Schematical presentation of oxidation of low-alloyed steel by Rahmel (2)

stavljena iz plasti  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ . Pojavila se je še dodatna plast med  $FeO$  in zlitino, ki je bila sestavljena iz  $FeO - Fe_2X_2O_4$  ( $FeV_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $Fe_2SiO_4$ ,  $Fe_2MO_4$ ) (sl. 2).

Reakcijski mehanizem lahko povzamemo takole: železo se najprej oksidira, pri čemer nastanejo železovi oksidi, podobno kot pri čistem železu. Kisik je raztopljen v zlitinski fazi ter povzroči notranjo oksidacijo. Ker se primarno oksidira železo, so zlitinski elementi obogateni v medplastju kovina/oksid. Ko nastane oksid legirnega elementa, reagira s  $FeO$  ter tvori  $Fe_2X_2O_4$ , pri čemer nastane dvofazna notranja plast.

## 2. OKSIDACIJA LITIN S KROMOM, NIKLJEM IN BAKROM

Literatura navaja vrsto litin (tabela 1), ki so obstojne pri zvišanih temperaturah (4,5). Med temi prevladujejo litine, legirane s kromom (15...35% Cr), ter litine, legirane z nikljem, vrste Ni-Resist (14...30% Ni, 1,8...5,5% Cr ter 0 do 7% Cu)

Že v predhodnih preiskavah smo zasledovali potek oksidacije in mehanizem oksidacije malo in močno legiranih litin (6,7). V litinah, legiranih s silicijem, aluminijem

Tabela 1. Sestava in lastnosti litin, odpornih proti zvišanim temperaturam (4)

	Litine s silicijem (Silal) %	Litine s kromom %	Litine z nikljem (Ni-Resist) %	Litine z nikelj-krom-silicijem %	Litine z aluminijem %
Ogljik	1,6 do 2,5	1,8 do 3,0	1,8 do 3,0	1,8 do 2,6	1,3 do 1,7
Silicij	4,0 do 6,0	0,5 do 2,5	1,0 do 2,8	5,0 do 6,0	1,3 do 6,0
Mangan	0,4 do 0,8	0,3 do 1,5	0,4 do 1,5	0,4 do 1,0	0,4 do 1,0
Nikelj	—	do 5	14 do 30	13 do 32	—
Krom	—	15 do 35	1,8 do 5,5	1,8 do 5,5	—
Baker	—	—	0 do 7	0 do 10	—
Molibden	—	—	0 do 1	—	—
Aluminij	—	—	—	—	18 do 25

Tabela 2. Sestava avstenitnega litega železa, vrste Ni-Resist (DIN 1694) (5)

Ime	Oznaka	C max.	Sestava (%)				
			Si	Mn	Ni	Cr	Cu
Ni-Resist 1	GGL-NiCuCr 15 6 2	3,0	1,0—2,8	1,0—1,5	13,5—17,5	1,0—2,5	5,5—7,5
Ni-Resist 1b	GGL-NiCuCr 15 6 3	3,0	1,0—2,8	1,0—1,5	13,5—17,5	2,5—3,5	5,5—7,5
Ni-Resist 2	GGL-NiCr 20 2	3,0	1,0—2,8	1,0—1,5	18—22	1,0—2,5	—
Ni-Resist 2b	GGL-NiCr 20 3	3,0	1,0—2,8	1,0—1,5	18—22	2,5—3,5	—
Nicrosilal	GGL-NiSiCr 20 4 3	2,5	3,5—5,5	1,0—1,5	18—22	1,5—4,5	—
Ni-Resist 3	GGL-NiCr 30 3	2,6	1,0—2,0	0,4—0,8	28—32	2,5—3,5	—
Ni-Resist 4	GGL-NiSiCr 30 5 5	2,6	5,0—6,0	0,4—0,8	29—32	4,5—5,5	—
Ni-Resist 5	GGL-Ni 35	2,4	1,0—2,0	0,4—0,8	34—36	—	—
	GGL-NiMn 13 7	3,0	1,5—3,0	6,0—7,0	12—14	—	—

jem in kromom, smo opazovali nastanek zaščitne plasti, ki je zlasti pri dodatku silicija ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) in kroma ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) ščitila litino pred nadaljnjo oksidacijo.

V našem raziskovalnem delu smo za osnovno litino vzeli Ni-Resist 1, ki se sicer ne odlikuje po dobri obstojnosti pri visokih temperaturah, kot na primer Ni-Resist 2b in 3 (tabela 2). Za ta tip litine smo se odločili, ker smo hoteli raziskovati procese med oksidacijo, in to na površini in v notranjosti preizkušanca. Pri Ni-Resist litinah, ki so močno obstojne pri visokih temperaturah, kot sta npr. Ni-Resist 2b in 3, ti procesi ne pridejo tako do izraza, kot pridejo npr. pri litini Ni-Resist 1.

V predloženem delu smo hoteli opazovati porazdelitev kroma, niklja in bakra med osnovo in škajo. A. Rahmel in ostali (3) so v podobnih primerih predvidevali nastanek kompleksnih oksidov  $\text{Fe}_x\text{X}_y\text{O}$ . Ker pa sta baker in nikelj bolj plemenita od železa, krom pa manj, nas je zanimalo, kako bo potekala oksidacija v litinah, ki so bile legirane s temi elementi.

Najprej smo opazovali potek oksidacije v litinah, ki so bile legirane s kromom, nikljem ali bakrom, šele v drugem delu smo opazovali procese v večkomponentni zlitini Ni-Cu-Cr (Ni-Resist) (Tab. 3).

Pri tem nismo hoteli doseči obstojnosti proti oksidaciji, temveč smo predvsem zasledovali procese na površini in v notranjosti preizkušanca. Hoteli smo ugotoviti,

kako poteka notranja in zunanja oksidacija ter kakšna je porazdelitev legiranih elementov.

### 3. LITINE Z DODATKOM KROMA

Oksidacijska obstojnost sive litine se poveča že pri majhnih dodatkih kroma. Tako se že poveča pri dodatku 1 % Cr ter omogoča delo do 750 °C. Če pa so ulitki izpostavljeni pri višjih temperaturah, uporabljajo litine z nad 15 % Cr (5). Z naraščajočo količino kroma se manjša hitrost oksidacije teh litin. Ker so litine s kromom strjene belo in brez grafita, je pri teh litinah notranja oksidacija močno zmanjšana.

Preiskovana litina je bila legirana z 8,8 % Cr (tabela 3). Ko so bili preizkušanci žarjeni 72 ur pri 900 °C, je prišlo do površinske oksidacije. Metalografski pregled je pokazal, da je na površini preizkušanca nastala dvoplastna škaja ter da je prišlo v conah pod škajo do značilnih strukturnih sprememb (sl. 3).

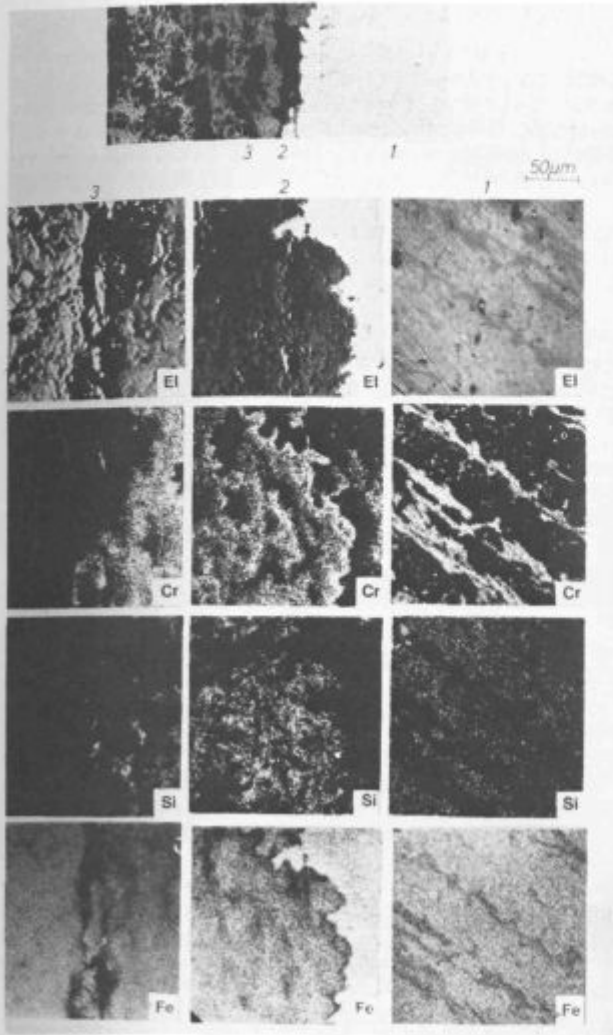
V sredini preizkušanca, kjer oksidacija še ni potekala, so bili v osnovni strukturi izločeni kromovi karbidi s 16...20 % Cr, izjemno do 30 % Cr, medtem ko je v osnovni strukturi 5...8 % Cr. V osnovi med kromovimi karbidi je do 2,2 % Si (sl. 3-1).

Pod škajo so kromovi karbidi razpadli, krom se je enakomerneje porazdelil po osnovni strukturi litine. Količina kroma v tej plasti je 6...8 % Cr, tik ob škaji 6 % Cr. Tudi silicij je enakomerneje porazdeljen (2,1 % Si, tik ob škaji 1,8 %) ter ni prišlo do tako izrazitih con, ki so bogatejše oziroma revnejše s silicijem in kromom, kakor so v sredini preizkušanca (sl. 3-2).

Škaja na preizkušancu je imela dve plasti, zunanjo, ki je sestavljena iz železovih oksidov, in notranjo iz kromovih, silicijevih in železovih oksidov ( $\text{FeO} + \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) (sl. 3-3). Pri prehodu iz podškaje v škajo je količina kroma znašala od 10 do 25 % Cr. Na mestih, obogatenih s kromovimi oksidi, je bil silicij le v sledovih. Vendar smo tudi v škaji lahko opazili mesta z

Tabela 3. Sestava preiskovanih litin

Oznaka	Sestava (%)					
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
L 17	3,62	1,90	0,20	8,80	—	—
L 14	3,50	2,60	0,30	—	13,00	—
L 3	3,27	1,72	0,43	—	—	6,00
L 5	2,84	1,50	0,37	—	12,10	6,30
L 8	2,65	1,40	0,35	1,40	15,00	7,20



Slika 3

Mikroposnetek (pov. 50 $\times$ ) ter elektronski in specifični X posnetki (pov. 300 $\times$ ) posameznih elementov v oksidiranem preizkušancu sive litine z 8,80 % Cr

Fig. 3

Microphotograph (magn. 50 $\times$ ), electron and specific X-ray picture (magn. 300 $\times$ ) of single elements in oxidized sample of grey cast iron with 8,80 % Cr

več SiO<sub>2</sub> (do 7 % Si) na mestih, ki so bila revnejša s kromom. V zunanji plasti škaje, ki je sestavljena iz železovih oksidov, ni bilo silicija in kroma, količina železa pa je bila okrog 60 %.

Pri litinah z 8,8 % Cr je količina kroma že zadostovala, da je zavrla oksidacijo litine. Zaščitna plast kromovih oksidov na površini preizkušanca je kontinuirna ter pomešana z oksidi silicija.

#### 4. LITINE, LEGIRANE Z NIKLJEM

Nikelj ima le omejen vpliv na lastnosti litega železa pri zvišanih temperaturah. V majhnih dodatkih vpliva na toplotno trdnost, šele če je njegov dodatek tako velik, da dosežemo avstenitno strukturo, se izboljša tudi obstojnost v ognju. Ker avstenitno lito železo nima premen, je njegova obstojnost večja, kot pri običajnih litinah. Zaradi izločenega grafita je pa slabša, kot je npr. pri kromovi litini (5).

Podobno kot v prejšnjem primeru, tudi v litinah z dodatkom niklja nismo hoteli izdelati v ognju odporne litine, temveč nas je predvsem zanimala porazdelitev niklja med ulitkom in škajo ter kako in koliko vpliva na potek oksidacije, glede na to, da je plemenitejši od železa.

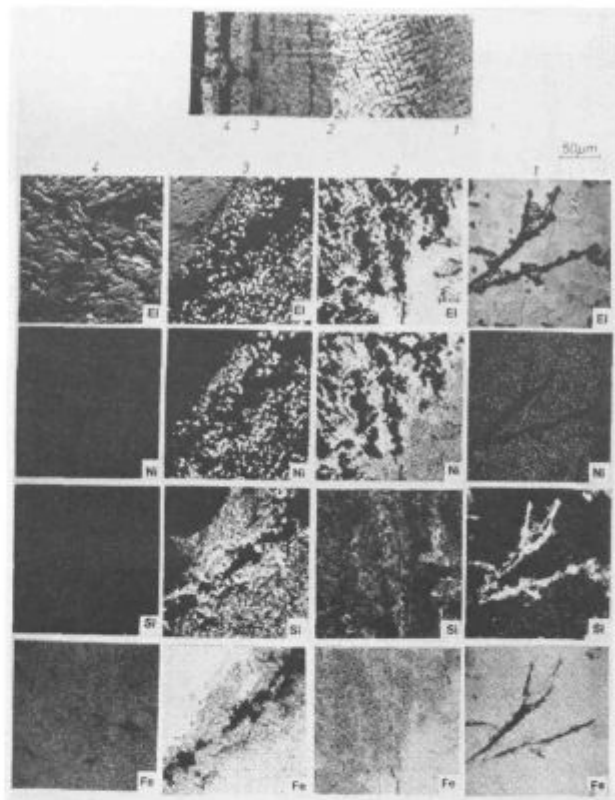
Preiskovane litine, ki so bile legirane s 13 % Ni, smo žarili podobno, kakor ostale preiskovane litine pri 900 °C.

Pri žarjenju litin s 13 % Ni pri 900 °C je prišlo do nastanka dvoslojne škaje ter izrazite podškaje, ki se je od spodnjega dela škaje širila v ulitek (sl. 4).

V sredini preizkušanca, kjer oksidacija ni potekala, so legirni elementi enakomerno porazdeljeni po osnovi.

V preizkušancu, kjer je prišlo do notranje oksidacije (podškaje), je potekala oksidacija predvsem vzdolž grafitnih lamel. V votlinah in ob oksidiranih grafitnih lamelah so se kopičili silicijevi in železovi oksidi, kjer se je količina silicija povečala od 2,6 % v osnovni strukturi do 7,0 % Si v lamelah (sl. 4—1). V nekaterih izjemnih primerih bliže škaji je bila količina silicija preko 10 %. V oksidiranih grafitnih lamelah v podškaji niklja skoraj ni, temveč je ves nikelj ostal enakomerno porazdeljen po osnovni strukturi.

Do kopičenja niklja v obliki zrn je prišlo šele v notranji plasti škaje. Ob prehodu iz podškaje v škajo smo lahko opazovali posamezne pasove s povečano koncentracijo niklja v zrnih (20... 36 % Ni, 1,2... 1,8 % Si). V



Slika 4

Mikroposnetek (pov. 50 $\times$ ) ter elektronski in specifični X posnetki (pov. 300 $\times$ ) posameznih elementov v oksidiranem preizkušancu sive litine z 13,0 % Ni

Fig. 4

Microphotograph (magn. 50 $\times$ ), and electron and specific X-ray picture (magn. 300 $\times$ ) of single elements in oxidized sample of grey cast iron with 13,0 % Ni



škaji med zrna niklja se je povečala koncentracija  $\text{SiO}_2$  (do 7 % Si) (sl. 4-2).

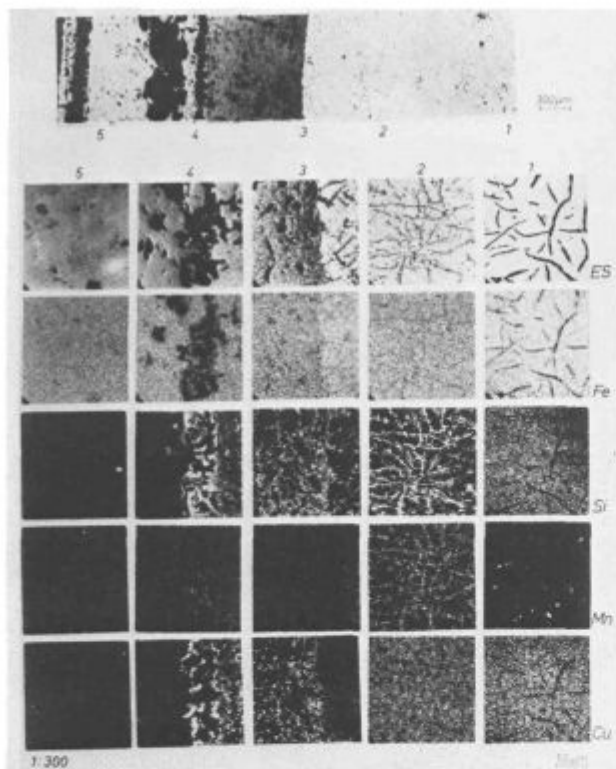
V smeri proti zunanjim plastem škaje se je količina niklja v zrnih večala (40...50 % Ni, 40...50 % Fe). Silicij oziroma  $\text{SiO}_2$  je v škaji enakomerneje porazdeljen ter tvori z železom fajalitno-wüstitno škajo z 2...7 % Si, v kateri so porazdeljena zrna niklja z železom (sl. 4-3). Zdi se, kot da bi fajalitno-wüstitna škaja odri-vala pred seboj zlitino nikelj — železo (9,10).

Notranja plast škaje pri litinah z nikljem ni sestavljena iz oksidov legiranega elementa in železa, kot smo to opazovali v drugih litinah. Notranjo plast škaje sestavljajo oksidi silicija in železa ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) ter zrna, bogata z NiFe.

Zunanja plast škaje pa je sestavljena predvsem iz oksidov železa (sl. 4-4).

Vidimo, da se potek oksidacije litin z nikljem razlikuje od poteka oksidacije pri litinah, ki so bile legirane s kromom. Zaradi različne oksidacijske tendence niklja in železa se oksidira predvsem osnovna kovina. V wüstitno-fajalitni škaji so razvrščeni globuli niklja oziroma FeNi.

V litinah, ki so bile legirane z nikljem, nismo opazili v podškaji difuzije niklja v smeri škaje oziroma v smeri oksidiranih grafitnih lamel. V neoksidirani osnovni strukturi ostane nikelj enakomerno porazdeljen. Šele v škaji pride do kopičenja niklja. V litinah z nikljem ni prišlo do nastanka zaščitne oksidne plasti ( $\text{Fe}_x\text{X}_2\text{O}$ ), ki bi zavirala oksidacijo.



Slika 5  
Mikroposnetek (pov. 50 $\times$ ) ter elektronski in specifični X posnetki (pov. 300 $\times$ ) posameznih elementov v oksidiranem preizkušancu sive litine z 6,00 % Cu

Fig. 5  
Microphotograph (magn. 50 $\times$ ), and electron and specific X-ray picture (magn. 300 $\times$ ) of single elements in oxidized sample of grey cast iron with 6.00 % Cu

## 5. LITINE, LEGIRANE Z BAKROM

Baker bistveno ne vpliva na mehanske lastnosti sive litine pri zvišanih temperaturah. Tudi na zmanjšanje oksidacijske sposobnosti in na naraščanje njegov vpliv ni izrazil. Z dodatkom niklja in bakra dosegamo v sivi litini avstenitno strukturo. Dodatek bakra znaša pri vrstah Ni-Resist 1 in 1b od 5,5 do 7,5 % Cu.

Baker je v železu le omejeno topen. Iz diagrama Fe-Cu je razvidno, da znaša maksimalna topnost bakra v  $\gamma$  železu 8,5 % pri 1094 °C. Pri eutektoidni premeni pri 835 °C pa le še 3 % Cu.

Pri sivi litini, ki je vlita v pečeno formo, pa znaša topnost 3,5 % Cu in več, če je prisoten nikelj (11). Baker zmanjša topnost ogljika v litini ter premakne eutektično točko proti levi. Njegov učinek je 0,3 krat tolikšen kot je učinek silicija.

Podobno kot v prejšnjih primerih smo izdelali litino, ki smo jo legirali s 6 % Cu, da bi opazovali njegov vpliv na oksidacijo in na porazdelitev bakra v škaji. Litino smo žarili pri 900 °C.

Litina s 6 % Cu je bila žarjena 72 ur pri 900 °C. Pri žarjenju je nastala dvoplastna škaja, ki je prehajala preko cone notranje oksidacije v preizkušane (sl. 5).

Zunanja plast škaje je sestavljena izključno iz železovih oksidov. V tej plasti škaje so  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in wüstit.

Linjska analiza skozi preizkušane je pokazala, da sta silicij in baker različno porazdeljena. V sredini preizkušanca, kjer oksidacija še ni potekala, sta oba elementa enakomerno porazdeljena po osnovni strukturi (sl. 5-1).

V coni notranje oksidacije (podškaji) poteka oksidacija pretežno vzdolž grafitnih lamel ter v najbližji okolici. Votline, ki so nastale zaradi zgorevanja grafitna, omogočajo oksidacijo železa in silicija v podškaji. Nastali oksidi  $\text{FeO}$  in  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (do 9 % Si) napolnijo votline, ki so ostale po grafitnih lamelah. Nasprotno pa ostane baker še raztopljen v osnovni strukturi (sl. 5-2).

V wüstitno-fajalitni plasti škaje, ki nastane v ulitku, pride do spremembe porazdelitve obeh elementov. Silicij je kot  $\text{SiO}_2$  oziroma  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  neenakomerno porazdeljen po osnovni masi škaje (sl. 5-3). Njegova koncentracija se je spreminjala od 4,5 % Si v notranjem delu do 12 % Si v zunanjem delu fajalitne plasti škaje. Baker smo opazovali v obliki posameznih zrn, ki so bila bolj ali manj enakomerno porazdeljena po oksidni osnovi (sl. 5-4). Zrna so bila v notranji plasti fajalitne škaje drobnejša ter so imela okrog 12 % Cu, v zunanjem delu pa so bila bolj groba ter so vsebovala do 43 % Cu. V zunanji plasti škaje ni bilo ne bakra ne silicija (sl. 5-5).

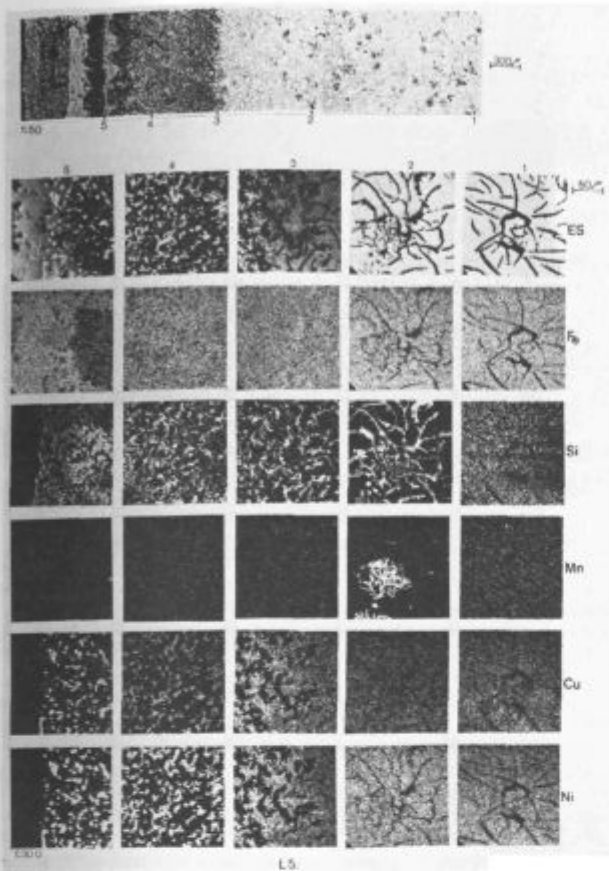
Podobno, kot v litinah z nikljem, nismo opazili v preizkušancu difuzije bakra v smeri oksidiranih grafitnih lamel oziroma v smeri škaje. V litinah z bakrom ni prišlo do nastanka zaščitne oksidne plasti, ki bi zavirala oksidacijo.

## 6. OKSIDACIJA LITIN S 6 % Cu IN 12 % Ni

Preden smo pričeli opazovati oksidacijo ognjeodpornih litin, tipa Ni-Resist, smo preiskovali litino, ki je bila legirana samo z bakrom in nikljem. Ta tip litin nas je zanimal zaradi tega, ker imata oba elementa podobne lastnosti. Nikelj in baker sta plemenitejša od železa, zato ni pričakovati večje oksidacije. Sta pa oba grafitizatorja in topna v železu.

Mikro posnetki kažejo (sl. 6), da je na površini preizkušanca nastala dvoplastna škaja, in sicer na zunanji strani plast železovih oksidov, na notranji strani pa wü-





Slika 6

Mikrosnetek (pov. 50 ×) ter elektronski in specifični X posnetki (pov. 300 ×) posameznih elementov v oksidiranem preizkušancu sive litine z 12,10 % Ni in 6,30 % Cu

Fig. 6

Microphotograph (magn. 50 ×), and electron and specific X-ray picture (magn. 300 ×) of single elements in oxidized sample of grey cast iron with 12.10 % Ni and 6.30 % Cu

stično-fajalitna škaja. Oksidacija se je, podobno kot v prejšnjih primerih, nadaljevala v ulitku vzdolž grafitnih lamel, kjer je nastala zona notranje oksidacije (podškaja). V sredini preizkušanca še nismo opazili vidne oksidacije.

Rentgenski posnetki ter linijska analiza kažejo, da v sredini preizkušanca, kjer oksidacija še ni potekala, grafit ni oksidiran, silicij, baker in nikelj pa so enakomerno porazdeljeni po osnovni strukturi (sl. 6-1).

V coni notranje oksidacije (podškaja) se grafit v lamelah oksidira, nastale votline napolnijo oksidi silicija (do 8 % Si) in železa ( $Fe_3SiO_4$ ), baker in nikelj pa ostane enakomerno porazdeljena po osnovni strukturi (sl. 6-2).

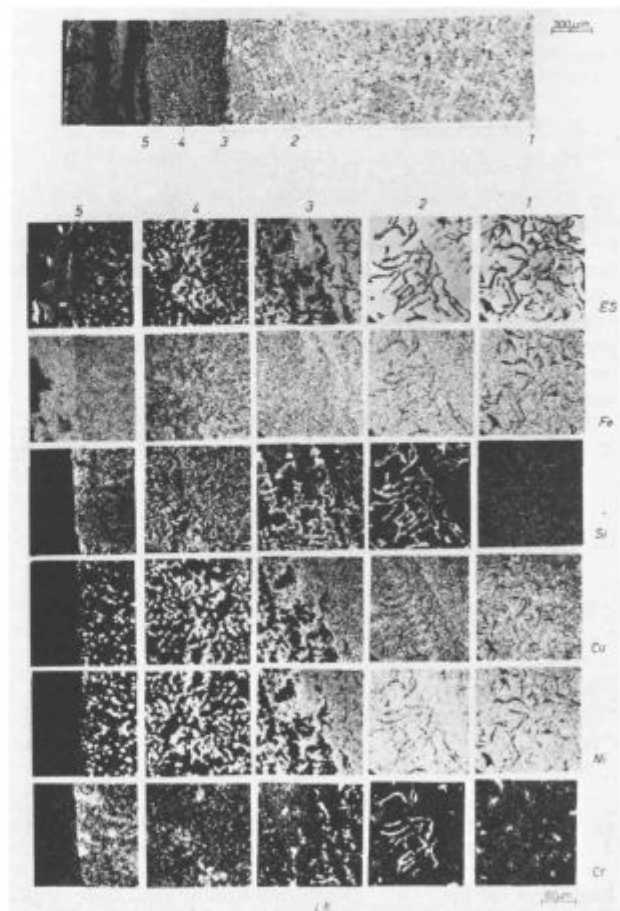
V wüstitno-fajalitni plasti škaje, ki je nastala v preizkušancu, je ves silicij kot  $Fe_3SiO_4$  porazdeljen po osnovni wüstitno-fajalitni plasti. Delež silicija je od 5 do 10 % Si. Baker in nikelj sta v tej plasti porazdeljena v obliki zrn, ki so vedno bolj groba v smeri proti zunanji plasti škaje (sl. 6-4). Koncentracija obeh elementov narašča proti zunanjemu robu ter doseže vrednost do 35 % Cu in 40 % Ni. Iz rentgenskih posnetkov ter linijske analize vidimo, da se povečana koncentracija niklja in bakra ujema, da v škaji nastanejo zrna Cu-Ni, oziroma zrna Cu-Ni-Fe, ki niso oksidirana.

Zunanja plast škaje je sestavljena iz hematita, magnetita in wüstita.

### 7. OKSIDACIJA LITIN, LEGIRANIH S 15 % Ni, 1,4 % Cr in 7,2 % Cu (Ni Resist)

Opazovali smo potek oksidacije z nikljem, kromom in bakrom legirane litine, tipa Ni-Resist 1, po DIN 1694, s 15 % Ni, 1,4 % Cr, 7,2 % Cu, 0,35 % Mn in 2,65 % C. Ta tip zlitin je predviden predvsem za ulitke, ki so izpostavljeni koroziji in lažjim toplotnim obremenitvam. Litina sicer ni predvidena za močnejše toplotne obremenitve, vendar smo jo izbrali, da bi lahko zasledovali porazdelitev bakra, kroma, niklja in silicija v škaji. Tako kot v vseh dosedaj opazovanih vzorcih, smo tudi pri oksidaciji te litine lahko opazili, da se površina pokrije z dvoplastno škajo, in sicer na zunanji strani s plastjo železovih oksidov, na notranji strani pa z wüstitno-fajalitno škajo, ki je nastala v ulitku. Oksidacija se je nadaljevala v notranjost preizkušanca vzdolž grafitnih lamel, pri čemer je nastala cona notranje oksidacije (podškaja) (sl. 7).

Rentgenski posnetki in linijska analiza kažejo, da v sredini preizkušanca ter pod cono notranje oksidacije



Slika 7

Mikrosnetek (pov. 50 ×) ter elektronski in specifični X posnetki (pov. 300 ×) posameznih elementov v oksidiranem preizkušancu sive litine z 1,40 % Cr, 15,00 % Ni ter 7,20 % Cu

Fig. 7

Microphotograph (magn. 50 ×), and electron and specific X-ray picture (magn. 300 ×) of single elements in oxidized sample of grey cast iron with 1.40 % Cr, 15.00 % Ni, and 7.20 % Cu

ne poteka oksidacija. Silicij, baker in nikelj so enakomerno porazdeljeni po osnovni strukturi, krom pa delno tvori kromove karbide z do 6 % Cr (sl. 7-1).

V coni notranje oksidacije (podškaje) razpadejo kromovi karbidi in se oksidira grafit, nastale votline napolnijo oksidi železa in silicija ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  do 7,5 % Si) ter železa in kroma ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  z do 13 % Cr), baker in nikelj ostaneta enakomerno porazdeljena v osnovni strukturi (sl. 7-2, 7-3).

V wüstitno-fajalitni-kromitni plasti škaje, ki je nastala v preizkušancu, vidimo, da sta silicij in krom porazdeljena v obliki pasov, kjer je neizmenoma do 10 % Si in 10 % Cr. Baker in nikelj sta zbrana v groba zrna, ki imajo do 37 % Cu in 42 % Ni (sl. 7-4). Iz rentgenskih posnetkov in linijske analize vidimo, da se baker in nikelj zbirata na istih mestih, da tvorita zlitine Cu-Ni oziroma Cu-Ni-Fe, medtem ko so FeO,  $\text{SiO}_2$  in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  razporejeni med temi zrni po osnovni wüstitno-fajalitni-kromitni škaji.

Iz rentgenskih posnetkov in linijske analize vidimo, da so kromovi karbidi razpadli, krom se je oksidiral. Nastali  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  tvori enakomerno zaščitno plast z do 18 % Cr, ki le delno ščiti ulitek pred nadaljnjo oksidacijo. Količina dodanega kroma pa je premajhna, da bi kromitna plast ščitila ulitek pred nadaljnjo oksidacijo (sl. 7-5).

Zunanja oksidna plast je sestavljena iz magnetita, hematita in wüstita.

## 8. ZAKLJUČKI

Potek oksidacije in zaščita legirane litine je odvisna od narave in količine legirnega elementa. Če hočemo, da bo dodani element tvoril zaščitno oksidno plast, ki bo zavirala nadaljnjo oksidacijo, mora biti dodani element manj plemenit, kot je osnovna kovina. Količina dodanega elementa mora biti tolikšna, da bo nastala kompaktna in neprekinjena oksidna plast, ki bo ščitila preizkušane pred nadaljnjo oksidacijo. Zaščitna oksidna plast se mora tesno oprijemati preizkušanca ter imeti enake termične lastnosti kot zlitine.

Me oksidacijo sivih litin nastane dvoplastna škaja, in sicer zunanja oksidna plast, ki nastane na površini

preizkušanca, je sestavljena iz hematita, magnetita in wüstita, ter notranja wüstitno-fajalitna plast, ki nastane v preizkušancu. Sestava notranje wüstitno-fajalitne plasti je odvisna od narave legiranih elementov.

Če legirni elementi niso plemenitejši od železa, kot npr. silicij, krom, difundirajo navzven v smeri škaže, kjer se oksidirajo ter tvorijo zaščitno oksidacijsko plast, ki je sestavljena iz  $\text{SiO}_2$  oz.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ter  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oziroma  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Ta zaščitna plast nastane le, če je legirni element v zadostni količini, da tvori nepropustno plast.

Če so legirni elementi plemenitejši od železa, kot npr. nikelj in baker, se ne oksidirajo ter tvorijo zrna Fe-Ni, Fe-Cu oziroma Fe-Ni-Cu, ki so razporejeni po osnovni wüstitno-fajalitni škaji ( $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Taka škaja ne ščiti ulitka pred nadaljnjo oksidacijo.

Pri izdelavi litin ni bil naš namen izdelati v ognju obstojno litino, temveč predvsem zasledovati procese na površini preizkušanca.

## Literatura

1. Hauffe, K.: *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Springer-Verlag, Berlin 1966
2. Rahmel, A.: *Nickel — Berichte* 25 (1967), št. 1 ... 2, str. 1 ... 6
3. Rahmel, A.: *Elektrochemie* 66 (1962), št. 4, str. 363
4. Walton, C. F.: *The Gray Iron Castings Handbook*, oz. *Gusseisen-Handbuch*, Giesserei-Verlag, Düsseldorf 1963
5. Röhrig, K.: *Legiertes Gusseisen*, Giesserei-Verlag, Düsseldorf 1970
6. Pelhan, C.: *Giesserei-Forschung* 27 (1975), št. 2, str. 61 ... 67
7. Pelhan, C.: *Giesserei-Forschung* 25 (1973), št. 2, str. 73 ... 80
8. Birks, N. in Rickert, H.: *Journal of the Institute of Metals* 91 (1962—63) Vol. 91, str. 308 ... 310
9. Schürmann, E. in Brand, W. D.: *Arch. Eisenhüttenwes.* 44 (1973), št. 12, str. 927 ... 934
10. Benard, J. in Michel, A.: *Metallurgie General*, Masson et Cie, Paris 1969
11. *Nickel-Informationsbüro Düsseldorf: Die Ni-Resist-Gusseisen-Werkstoffe*

## ZUSAMMENFASSUNG

Verlauf der Oxydation und der Korrosionsschutz des legierten Gusseisens sind von der Natur und von der Menge des zulegierten Elementes abhängig. Wenn erwünscht ist, dass der zulegierte Element eine Korrosionsschutzschicht bildet die hemmend auf die weitere Oxydation wirken wird, muss der zulegierte Element weniger Edler sein als das Grundmetall. Die Menge des zulegierten Elementes muss so gemessen sein, dass eine kompakte ununterbrochene Oxydschicht entsteht, die die Probe vor weiterer Oxydation schützen wird. Die schützende Oxydschicht soll an der Probe fest haften und die gleichen thermischen Eigenschaften wie die Legierung selbst haben.

Bei der Oxydation des Graugusses bildet sich ein zweischichtiger Zunder und zwar die äussere Oxydschicht die an der Oberfläche der Probe entsteht, und aus Hematit, Magnetit und Wüstit zusammengesetzt ist und eine innere wüstisch-fajalitische Schicht die sich in der Probe bildet. Die Zusammensetzung der inneren wüstisch-fajalitischen Schicht ist von der Natur der Legierungselemente abhängig.

Wenn die Legierungselemente nicht edler sind als Eisen wie Silizium, Chrom, difundieren sie nach aussen ins Zunder, wo sie oxydieren und eine schützende Oxydationschicht bilden, die aus  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  zusammengesetzt ist. Diese schützende Schicht entsteht nur wenn der Legierungselement in genügender Menge vorhanden ist so dass eine undurchlässige Schicht gebildet wird.

Wenn die Legierungselemente edler sind als Eisen wie Nickel und Kupfer oxydieren die nicht und bilden Körner Fe-Ni, Fe-Cu bzw. Fe-Ni-Cu die im wüstisch-fajalitischen Grundzunder ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) verteilt sind. Ein solcher Zunder schützt nicht das Gussstück vor weiterer Oxydation.

## SUMMARY

Course of oxidation and the protection of cast iron depend on the nature and amount of alloying element. If the added element should form a protective oxide layer which will hinder further oxidation it must be less noble than the matrix. The amount of the added element should be such that a compact and uninterrupted oxide layer is formed which will protect the sample against further oxidation. The protective oxide layer must closely adhere to the sample and it must have the same thermal properties as the alloy.

During the oxidation of grey cast iron a two-layer scale is being composed of an external oxide layer formed on the surface of the sample containing magnetite, hematite and wustite oxide, and an internal wustite-fayalite layer being formed in

the sample. The composition of the internal wustite-fayalite layer depend on the nature of alloying elements.

If the alloying elements are not more noble than iron, e. g. silicon, chromium, they diffuse outwards in the direction of scale where they are oxidized and they form a protective oxide layer composed of  $\text{SiO}_2$  or  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  or  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . This protective layer is formed only if the alloying element is present in sufficient amount to form an impermeable layer.

If the alloying elements are more noble than iron, e. g. nickel and copper, they are not oxidized and they form e. g. Fe-Ni, Fe-Cu or Fe-Ni-Cu grains which are distributed in the basic wustite-fayalite scale ( $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Such a scale does not protect the casting against further oxidation.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Протекание окисления и защита легированного литья зависит от природы и количества легированного элемента. Если мы хотим, чтобы доданный элемент образовал защитный оксидный слой, который бы задерживал дальнейшее окисление, то доданный элемент должен быть менее благородным от основного металла. Количество доданного элемента должно быть таково, чтобы образовался компактный и непрерывный оксидный слой, который бы защищал образец от последующего окисления. Защитный оксидный слой должен тесно охватывать отн. покрывать основную массу металла и иметь вполне сходные термические свойства как расплав. В течении окисления модифицированного чугуна образуется двухслойная окалина, а именно: внешний слой, который образуется на поверхности основной массы металла, в котором магнетит, гематит и вюстит внутренний вюститно-фаялитный слой, который образуется в основном расплаве под внеш-

ним слоем. Состав этого вюститно-фаялитного слоя зависит от природы легирующих элементов.

Если легирующие элементы менее благородны от железа как напр. кремний и хром, то они диффундируют наружу в направлении окалины. Здесь происходит их окисление причем образуется защитный оксидный слой, который состоит из  $\text{SiO}_2$  отн.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , а также  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  отн.  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Этот защитный слой получается только тогда, если легирующий элемент додан в достаточном количестве, чтобы образовалась его непроницаемость.

Если же легирующие элементы более благородны от железа как напр. никель и медь, то их окисление не происходит, они выделяются в форме зёрен Fe-Ni, Fe-Cu отн. Fe-Ni-Cu, которые размещены по основной вюститно-фаялитной окалины ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Эта окалина не защищает расплав от дальнейшего окисления.



# Visokotrdne kalibrirane verige za dvigala in elevatorje

UDK: 669.141.247:669.15-194.2:621.785.4  
 ASM/SLA: AY-b, T7e, IJ

A. Kveder, F. Legat, J. Žvokelj

Preizkušeni je bilo več žic različnih premerov in vrst jekel in ugotovljena njihova primernost za izdelavo visokotrdnih verig. Pri verigah iz teh žic so bili narejeni preizkusi toplotnih obdelav, mehanskih lastnosti in določene oblikovne spremembe pri natezanju.

## A. UVOD

Visokotrdne verige razredov 6 in 8 spadajo v vrh izdelkov na področju verig. Tovarna verig Lesce stremi k proizvodnji kvalitetnejšega asortimana z več vložnega dela in znanja, in zato tudi višjo vrednostjo. Morda je najpomembnejše to, da so te verige cenjen izvozni artikel, vendar po kvaliteti tako zahteven, da inozemski kupci zahtevajo pred uvozom posebno homologacijo. Tovarna verig je že veliko napredovala v razvoju proizvodnje teh verig, vendar so še problemi, ki zahtevajo sistematično delo in zanesljivost pri proizvodnji. Gre za pravilno izbiro jekla, primerno kvaliteto žice, varilno-tehnične razmere, toplotno obdelavo in drugo.

Kako kvaliteten proizvod so te verige, naj pokažeta primera, veljavna za verigo iz žice, premera 7 mm, razreda 8:

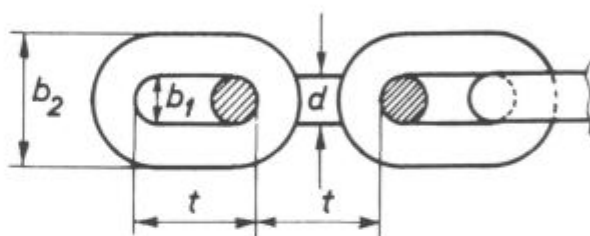
— Veriga mora zdržati najmanj 60 kN, kar pomeni, da je njena trdnost, upoštevajoč 2 preseka, okoli 850 N/mm<sup>2</sup>. Ker je napetost pri natezanju verige večosna, v veliki meri strižna, je dejansko treba verigo poboljšati na okoli 1250 do 1300 N/mm<sup>2</sup>, kolikor bi moral zdržati material verige pri enosnem nateznem preizkusu. Pri tem mora biti jeklo žilavo in seveda varivo.

— Kalibrirano verigo te vrste uporabljajo za dvigala in elevatorje, torej teče preko ozobljenih koles. Dobra prilagojenost verige in kolesa je življenjskega pomena za naprave in tiste, ki z njimi upravljajo (nemški DIN standard je bil izdelan v sodelovanju s poklicnimi združenji in centralo za preprečevanje nesreč in medicino dela). Zaradi tega so tolerance teh verig izredno stroge — za enajstčlenski del te verige je pri dolžini 231 mm (delitev 11. t) toleranca +0,72 in -0,36 mm. Dolžino v tej toleranci je treba doseči s takim predhodnim natezanjem, da se veriga do tako imenovane preizkusne sile, ki je za to verigo 40 kN, obnaša po Hookovem zakonu — sila in raztezek (elastični) sta proporcionalni. Pri verigi brez tega predhodnega natezanja ni te proporcionalnosti zaradi vtiskovanja na stičnih točkah členov in spreminjanja širine členov.

Navedena primera kažeta, da ta proizvod zahteva pravilno izbrano in zelo kvalitetno jeklo ter zelo natančno in zanesljivo tehnologijo izdelave, varjenja, toplotne obdelave in preizkušanja. Od vsega tega razvojnega programa tovarne verig Lesce smo se v okviru te raziskave osredotočili na izbiro pravilnega jekla, toplotno obdelavo, preizkušanje in oblikovne spremembe pri natezanju.

V nadaljevanju dajemo krajši izvleček iz nemškega standarda za te verige, z natančnejšimi podatki za verige 7×21, 5×15 in 13×36, katere smo rabili v preiskavah.

**DIN 5684 List 3: Verige iz okroglega jekla za dvigalne naprave — kalibrirane in preizkušene. Kvalitetni razred 8. (slika 1)**



Slika 1

Oznake mer. d = nazivna debelina, t = delitev

Fig. 1

Indication of dimensions. d = nominal thickness, t = division

Oznaka verige: d × t, npr. 7×21 DIN 5684-8

**Jeklo:** Varivo in sposobno za poboljšanje, pomirjeno in drobnozrnato (okoli 0,025 % Al). Vsebovati mora vsaj dva legirna elementa, od teh vsaj enega od naslednjih:

Ni min. 0,4 %  
 Cr min. 0,4 %  
 Mo min. 0,15 %

Kot drugi element je dovoljen B, ne štejeta pa Si in Mn.

**Preizkušanje mer in lastnosti:** Iz ene partije (200 m verige) se vzamejo na poljubnih mestih 3 vzorci po 5 ali 3 členov (za debeline do 11 ali nad 11 mm). Določimo dejansko raztržno silo in raztezek po raztrgu. Natezni

Tabela 1: Primeri za mere in teže za d = 5, 7 in 13 mm

Nazivna debelina d mm	Notranja širina b <sub>1</sub> min.	Zunanja širina b <sub>2</sub> maks.	Dolžina 11 × t mm
5	15 (+0,20 - 0,10)	6	165 (+0,5 - 0,25)
7	21 (+0,27 - 0,13)	8,4	231 (+0,73 - 0,36)
13	36 (+0,46 - 0,23)	15,6	396 (+1,25 - 0,63)



preizkus mora registrirati  $F-\Delta L$  krivuljo. Hitrost  $10 \text{ N/mm}^2/\text{s}$ . Raztezek po raztrgu je iz diagrama odčitana skupna sprememba dolžine do raztrga, deljena s prvotno notranjo dolžino vzorca po preizkusnem obremenjevanju, to je petkratna ali trikratna delilna dolžina ( $A = (\Delta L_t/L_0) \cdot 100\%$ ). Trdota na kateremkoli mestu člena ne sme biti manjša od 360 HV (za debeline do 11 mm), oziroma 330 HV (za debeline nad 11 mm). Primeri lastnosti za verige  $5 \times 15$ ,  $7 \times 21$  in  $13 \times 36$  so navedeni v tabeli 2.

Tabela 2: Mehanske lastnosti

Nazivna debelina d mm	Nosilnost (kg) za		Preizkusna sila kN	Raztržna sila kN
	ročna dvigala	motorna dvigala		
5	750	630	20	31,5
7	1500	1250	40	60
13	5300	4250	132	212

Vrednosti v tabeli 2 približno ustrezajo naslednjim mehanskim lastnostim:

- Nosilnostna napetost  $200 \text{ N/mm}^2$  (za motorna dvigala  $160 \text{ N/mm}^2$ )
- Preizkusna napetost  $500 \text{ N/mm}^2$
- Raztržna napetost  $800 \text{ N/mm}^2$
- Raztržni raztezek min. 10 %
- Razmerje nosilnost : preizkusna sila : raztržna sila 1:2,5:5:4 (pri motornih dvigalih 1:3,1:5).

**Prevzem:** Kot dokaz, da je bila veriga na koncu izdelave obremenjena s preizkusno silo, ki je najmanj 60 % najmanjše raztržne sile, se veriga pri nateznem preizkusu najprej obremeni le s 50 % najmanjše raztržne sile. Le tako se lahko po obremenitvi do raztrga dokaže iz diagrama  $F - \Delta L$ , da je bila veriga obremenjena s preizkusno silo.

**Pri razredu 6 (DIN 5684, List 2)** je osnovna razlika v tem, da ima predpisane manjše sile — pri verigi  $7 \times 21$  sta preizkusna in raztržna sila 31,5 in 50 kN, pri verigi  $13 \times 36$  pa 106 in 170 kN.

### B. PREISKAVE ŽIC ZA VERIGE

Za izdelavo verig uporabljajo vlečene žice v mehko žarjenem stanju. V tovarni verig so pri dosedanjih poskusih proizvodnje teh verig uporabljali žice iz jekel 16 MnNiCrMo in 16 MnCrNi, torej jekli s povprečno 0,16 % C. Ugotavljali pa so, da so rezultati glede trdnosti verig nezanesljivi, iz česar so sklepali, da imata ti jekli premalo ogljika za doseganje zelo visokih raztržnih sil, posebno pri kvalitetnem razredu 8. V uvodu smo že poudarili, da je za ta razred potrebno poboljšanje na trdnost 1250 do  $1300 \text{ N/mm}^2$  pri enoosnem preizkušanju. Preudarek, da je treba poskusiti z jeklom 20 NiCrMo 2 (s povprečno 0,20 % C), je bil zato popolnoma utemeljen. Preizkusili smo štiri vrste žic z oznakami:

- Ø 13A                      Ø 7ŽJ
- Ø 7A                        Ø 5,2ŽJ

Tabela 3: Kemične sestave žic za verige

Oznaka	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo
Ø 13 A	0,18	0,13	0,89	0,012	0,008	0,038	0,56	0,56	0,17
Ø 7 A	0,22	0,19	0,76	0,011	0,008	0,047	0,48	0,46	0,20
Ø 7 ŽJ	0,16	0,16	1,01	0,022	0,021	—	0,35	0,55	—
Ø 5,2 ŽJ					16 MnNiCrMo				

Oznake pomenijo debelino žice in dobavitelja (A je avstrijska žica, ŽJ je žica iz železarne Jesenice).

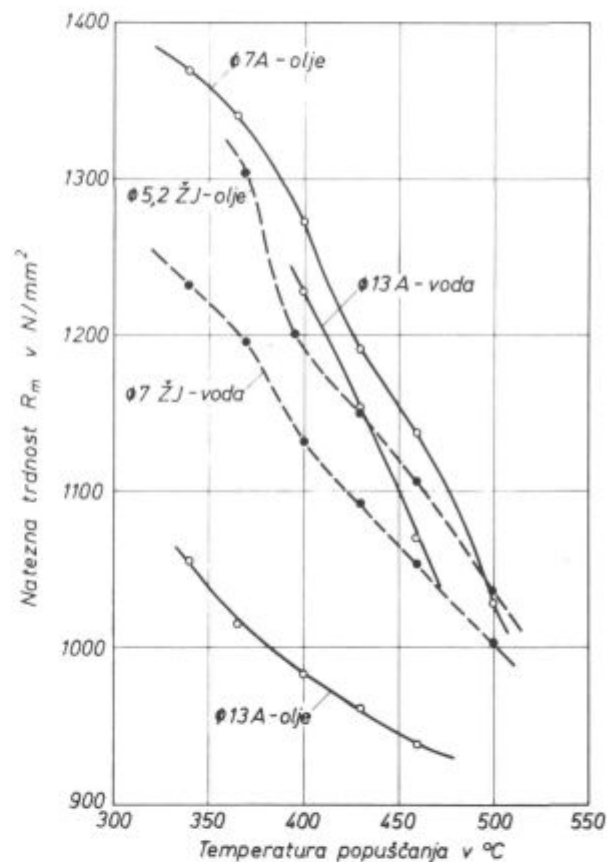
#### 1. Kemične sestave (tabela 3)

#### 2. Toplotne obdelave

Preizkuse kalilnosti oziroma sposobnosti žic za poboljšanje smo izvedli s kaljenjem v vodi in olju s temperature  $870^\circ\text{C}$  in popuščanjem pri temperaturah 500, 460, 430, 400, 370 in  $340^\circ\text{C}$ . Vzorci so bili poravnani kosi žic, primerni za kasnejše natezne preizkuse.

#### 3. Natezni preizkusi in trdote

Številčnih rezultatov ne navajamo, ker so iz popustnega diagrama dovolj dobro razvidne mehanske lastnosti. Ta je prikazan na sliki 2.



Slika 2  
Vpliv temperature popuščenja na natezno trdnost žic za izdelavo verig.

Fig. 2  
Influence of the tempering temperature on tensile strength of wires for chains

Najvišje trdnosti daje žica  $\varnothing 7$  A, katere jeklo ima tudi največ ogljika. Ta žica kali v olju, nasprotno pa je žica  $\varnothing 13$  A predebela za kaljenje v olju in da zadovoljive rezultate šele po kaljenju v vodi. Ker pa ima jeklo te žice precej manj ogljika kot jeklo žice  $\varnothing 7$  A, so trdnosti nekoliko nižje, vendar še sprejemljive. Krivulje za žico  $\varnothing 7$  ŽJ, kaljeno v olju, ni v diagramu, ker so bili rezultati zelo neenakomerni — žica se v olju ni dobro kalila. Ista žica, kaljena v vodi, da ustrezno popustno krivuljo, vendar sorazmerno nizke trdnosti, kar je posledica nizke količine ogljika v jeklu. Očitno je, da jeklo te sestave ni uporabno za verige najvišjega kvalitete razreda 8.

Glede kalilnega sredstva (olje, voda) naj pripomnimo, da v tovarni verig kalijo v sintetični emulziji, katere ostrina kaljenja je blizu vodini, zato lahko predvidevamo, da se bosta obe žici 7 in 13 mm dobro kalili.

Kalilnost smo preverili tudi z merjenjem trdot po preseku v kaljenem stanju:

$\varnothing 13$  A — olje, rob 357 HV, sredina 283 HV, kaljenje je torej zelo nepopolno,

$\varnothing 13$  A — voda, rob 460 HV, sredina 420 HV, skoraj popolno, še zadovoljivo kaljenje,

$\varnothing 7$  A — olje, enakomerno 485 HV, popolno kaljenje,

$\varnothing 7$  ŽJ — voda, enakomerno 373 HV, popolno kaljenje, vendar prenizka trdota zaradi premalo ogljika v jeklu,

$\varnothing 5,2$  ŽJ — olje, enakomerno 485 HV, popolno kaljenje.

#### 4. Ugotovitve pri preizkušanju žic

— Za verige najvišjega razreda 8 niso primerna jekla z manj kot 0,18 % C, ker ne dosejajo pri popuščenju zadostnih trdnosti. Upoštevati moramo, da je verigo potrebno po kaljenju popuščati na dovolj visoki temperaturi, da razen trdnosti pridobi tudi primerno žilavost in plastičnost. Na osnovi rezultatov pri žicah lahko predvidevamo, da bodo verige iz žic  $\varnothing 7$  A in  $\varnothing 13$  A oziroma iz jekla 20 NiCrMo 2 po pravilni toplotni obdelavi pridobile zahtevane lastnosti.

— Iz rezultatov pri žicah lahko predvidevamo, da bo potrebno, posebno pri debelih verigah, precej ostro kaljenje in popuščenje v območju 360 do 400 °C.

— Na osnovi ugotovitev pri žicah smo nadaljevali preiskave verig, izdelanih iz žic  $\varnothing 7$  A in  $\varnothing 13$  A (verigi 7 × 21 in 13 × 36), ker so le-te dale rezultate, na osnovi katerih smo lahko računali na dobre lastnosti tudi pri verigah. Kasneje smo dobili tudi verige 5 × 15, ki so bile narejene iz uvozne žice 20 NiCrMo 2, sestave 0,17 % C, 0,52 % Cr, 0,54 % Ni in 0,17 % Mo in smo nekatere preizkuse naredili tudi s to verigo.

#### C. PREISKAVE VERIG 7 × 21

Kot rečeno, je bila ta veriga izdelana iz prej opisane žice  $\varnothing 7$  A. Izdelali so jo v tovarni verig v redni proizvodnji. Prvih, neuspešnih rezultatov izdelave, toplotne obdelave in preizkušanja ne bomo opisovali. Verige so pokale na zvarih, pri silah, precej manjših od najmanjše predpisane (60 kN). Vzrok je bil v slabih zvarih. Nato so v tovarni verig uspeli optimirati varilne parametre in ta serija je dala rezultate, ki jih v nadaljevanju opisujemo.

##### 1. Načrt raziskav in toplotne obdelave

Izhajali smo iz surove verige, varjene, toda brez toplotne obdelave in kalibracije. (Kalibracija ima dvojni

namen: z natezanjem v plastično območje pridobi veriga proporcionalnost sile in elastičnega raztezka najmanj do predpisane preizkusne sile, ki je za to verigo 40 kN, obenem pa ji da ustrezno dolžino oziroma delitev, ki ima, kot smo že rekli, zelo ozko toleranco. To seveda ni enostavno, ker mora že surova veriga imeti zelo natančne mere, da nato s kalibracijskim natezanjem izpolnimo obe zahtevi).

Toplotne obdelave poboljšanja smo izvedli z istimi temperaturami popuščenja kot pri žicah, to je 500, 460, 430, 370 in 340 °C. V raziskavo pa smo vključili še naslednje variacije:

— Poboljšanje s predhodno normalizacijo ali brez nje. Normalizacija v določeni meri strukturno homogenizira varjeni del členov. Na drugi strani pa je normalizacija proizvodna operacija več, ki ni ravno poceni. Vprašanje je torej, ali je normalizacija glede na lastnosti in stroške opravičljiva.

— Segrevanje na temperaturo kaljenja in eventualno normalizacije v nevtralni ali oksidacijski atmosferi (na zraku). V proizvodnji to poteka sicer v zaščitni atmosferi, vendar če ima ta atmosfera nižji ogljikov potencial, kot je ogljika v jeklu, je lahko razogljčenje prav tako močno, kot pri segrevanju na zraku. Koliko pozornosti je torej vredno posvetiti atmosferi v peči?

— Kaljenje v olju ali vodi: Veriga te debeline se homogeno kali tudi v olju, ne le v vodi. Ali je kakšna razlika?

Za vsako temperaturo smo imeli naslednje kombinacije:

NZO	N = predhodna normalizacija
NZV	S = surova (brez normalizacije)
NAO	Z = pri normalizaciji in kaljenju
NAV	segrevano na zraku
SZO	A = segrevano v nevtralni atmosferi
SAO	O = kaljeno v olju
SAV	V = kaljeno v vodi

Pri 6 temperaturah popuščenja je to torej 48 toplotno obdelavnih variant.

Vzorci za te preiskave so imeli po pet členov, kot se po standardu zahteva za natezni preizkus.

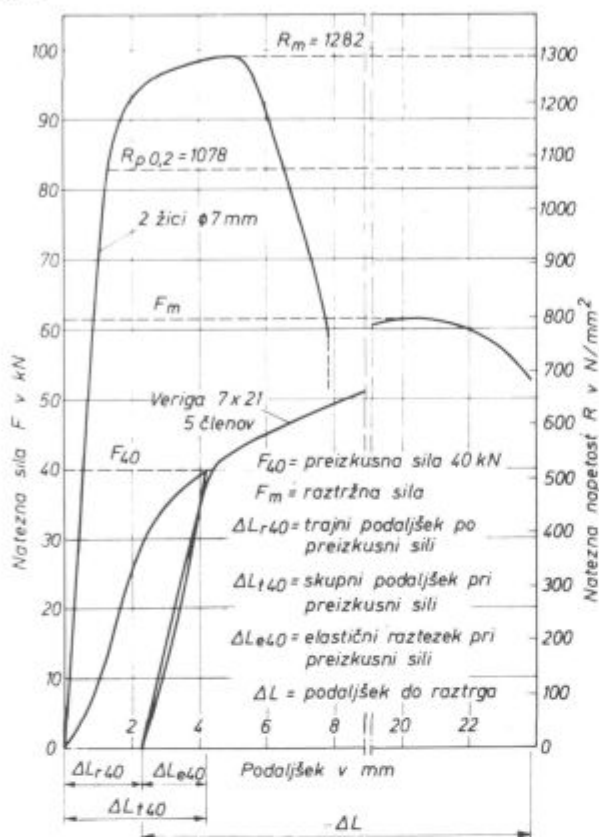
Ker pogosto mešamo naše in (stare) nemške oznake za enote, bomo dosledno uporabljali oznake ISO, ki so jih Nemci v DIN že osvojili, pri nas bodo pa tudi prej ali slej obveljale. Navajamo nekaj najpomembnejših:

Simbol	Naziv	Enota
F	Natezna sila	N (kN)
F <sub>m</sub>	Največja (raztržna) sila	N (kN)
L	Merilna dolžina	mm
L <sub>0</sub>	Začetna merilna dolžina	mm
$\Delta L$	Podaljšek (nateg)	mm
$\Delta L_e$	Elastični podaljšek	mm
$\Delta L_r$	Trajni podaljšek	mm
$\Delta L_t$	Skupni podaljšek	mm
$\epsilon$	Raztezek	%
$\epsilon_e$	Elastični raztezek	%
$\epsilon_r$	Trajni raztezek	%
$\epsilon_t$	Skupni raztezek	%
A	Raztržni raztezek	%
R <sub>p</sub>	Meja plastičnosti	N/mm <sup>2</sup>
R <sub>p0,2</sub>	0,2 meja	N/mm <sup>2</sup>
R <sub>m</sub>	Natezna trdnost	N/mm <sup>2</sup>
d <sub>0</sub>	Premer	mm
S <sub>0</sub>	Začetni presek	mm <sup>2</sup>
Z	Kontrakcija	%



## 2. Natezni preizkusi

Zahteva se dobra registracija  $F - \Delta L$  (natezna sila — podaljšek), zato smo preizkuse opravili na stroju INSTRON. Primer  $F - \Delta L$  diagrama je prikazan na sliki 3.



Slika 3 Diagram podaljšek — natezna sila za žico  $\varnothing 7$  mm in iz nje narejeno verigo  $7 \times 21$ .

Fig. 3 Elongation — tensile force diagram for  $\varnothing 7$  mm wire and  $7 \times 21$  chain made of it

Zraven natezne krivulje za verigo  $7 \times 21$  je prikazana tudi krivulja natezanja dveh žic  $\varnothing 7$  mm, iz katere je bila narejena veriga. Preizkusni žici in veriga so bile enako toplotno obdelane, kaljene iz  $870^\circ C$  in popuščane na  $380^\circ C$ . Dve žici skupaj smo natezali zato, da je presek enak kot pri verigi.

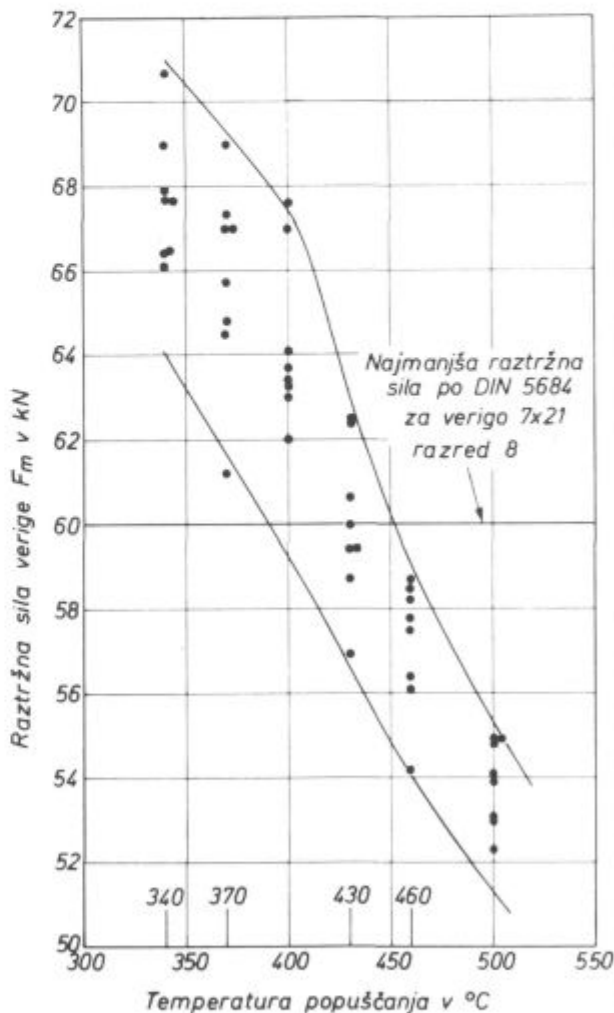
Natezanje žic da normalno krivuljo enosnega nateznega preizkusa, trdnost je  $1282 N/mm^2$ . Precej drugače pa se nateza veriga. Že pri majhnih silah se močno podaljšuje, prav tako tudi pri višjih silah, tako da je skupni podaljšek do raztrga skoraj trikrat večji kot pri žicah. Pri verigi namreč nastopajo pri natezanju velike oblikovne spremembe; v začetku se veriga trajno podaljšuje, zato ker se v stični točki členov začne vtiskovanje člena v člen, in se torej stična točka spreminja v vedno večjo stično ploskev, kar pomeni daljšanje verige. Pri višjih silah se prične tudi trajna upogibna deformacija členov, polmer krivin členov in širina členov se manjšata, dolžina verige pa se večja. Te oblikovne spremembe verige med natezanjem bomo obravnavali v posebnem poglavju.

Zaradi navedenih oblikovnih sprememb zahteva standard, da se veriga pred dokončanjem obremeni do

določene preizkusne sile, ki je za verigo  $7 \times 21$   $40 kN$ . To je prikazano v natezni krivulju na sliki 3. Pri  $40 kN$  smo verigo razbremenili, ostal je določen trajni raztezek zaradi prej navedenih oblikovnih sprememb, ponovno obremenjevanje pa je nato vse do preizkusne sile linearno, to se pravi, da sta sila in podaljšek proporcionalna. V tem stanju veriga vse do preizkusne sile trajno ne spremeni oblike oziroma dolžine. Temu postopku pravimo kalibracija verige. Razen linearnosti sile in elastičnega podaljška mora veriga pri kalibraciji zadostiti še enemu zelo strogemu pogoju. Mora biti tudi mersko kalibrirana, torej v dolžinskih tolerancah. Te so za verigo  $7 \times 21$ :

$$11 \cdot t = 231 (+0,73 - 0,36) \text{ mm}$$

Če je trajni podaljšek pri kalibriranju na  $40 kN$  premajhen, da bi veriga prišla dolžinsko v tolerančno področje, jo lahko natezamo malo višje, npr. na  $42$  ali več  $kN$ . Linearnost sile in elastičnega podaljška bo zato segla pri končni verigi toliko višje, kar pa ni nič narobe. Če pa s trajnim podaljškom do  $40 kN$  presežemo predpisano dolžino, je veriga neuporabna za dvigala. Pravilna dolžina (delitev) verige je torej zelo pomembna, pred



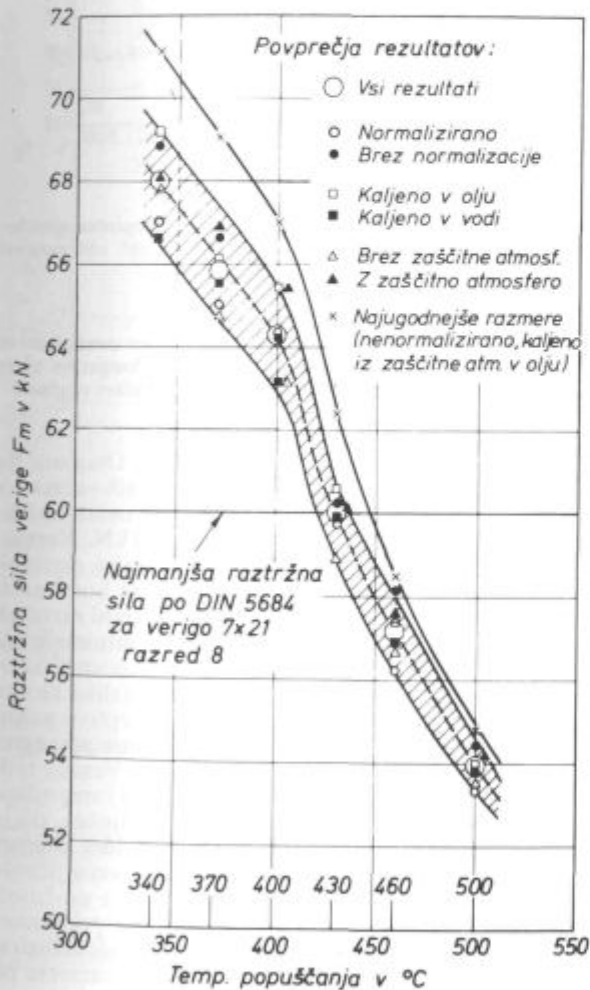
Slika 4 Območje raztržnih sil pri različnih temperaturah popuščanja. Fig. 4 Region of rupture forces at various tempering temperatures

kalibracijo mora biti ravno toliko krajša, da po kalibraciji na 40 kN seže v tolerančno področje.

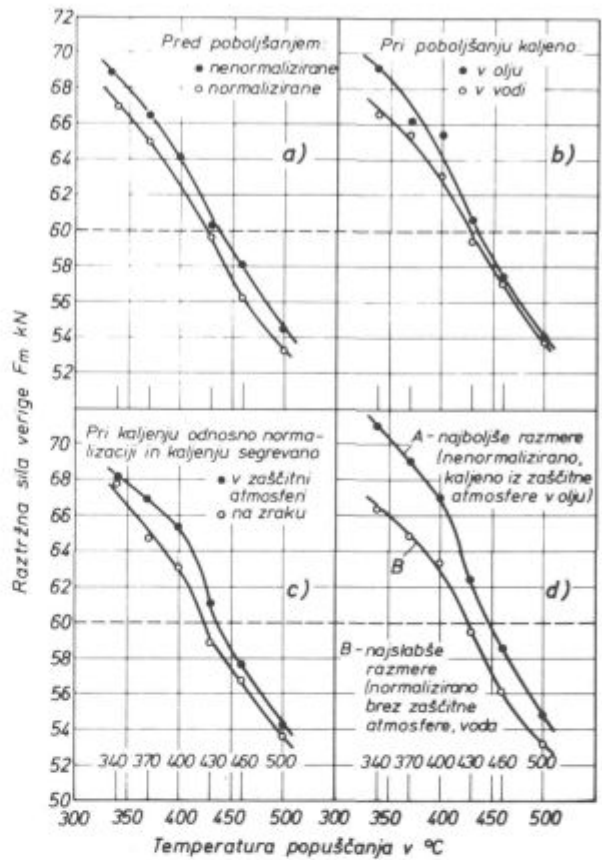
Obremenjevanje verige nad 40 kN povzroča nadaljnje trajno podaljševanje verige, členi se ožijo in pri  $F_m$  se veriga pretrga na enem od členov na obeh prehodih iz ravnega dela v krivino. Raztržna sila  $F_m$  mora biti pri verigi  $7 \times 21$  najmanj 60 kN, kar ustreza trdnosti okoli  $800 \text{ N/mm}^2$ , računano na oba preseka člena. To je mnogo manj, kot zdrži enako poboljšana žica pri enoosnem nateznem preizkusu. Ta ima trdnost okoli  $1300 \text{ N/mm}^2$ . V verigi nastopajo v zaokroženih delih členov večosne napetosti, ki znižajo trdnost.

Z navedenimi primeri smo prikazali kakovostne zahteve pri teh verigah, ki jih lahko proizvedemo le z dobrim jeklom in zelo natančno tehnologijo.

Na sliki 4 so v obliki popustnega diagrama prikazani rezultati raztržnih sil v odvisnosti od temperatur popuščanja. Na prvi pogled bi sodili, da so zaradi širokega pasu rezultati zelo nezanesljivi. Vendar ni tako. V nadaljevanju bomo videli, da gre le za močno občutljivost verige pri spreminjanju nekaterih parametrov toplotne obdelave. Najprej ugotovimo, da je najmanjše



Slika 5  
Raztržne sile verige  $7 \times 21$  v odvisnosti od temperature popuščanja in različnih razmer pri toplotni obdelavi  
Fig. 5  
Rupture forces for  $7 \times 21$  chains depending on the tempering temperature and various conditions in heat treatment



Slika 6  
Vpliv razmer pri toplotnih obdelavah verig  $7 \times 21$  na raztržno silo.  
Fig. 6  
Influence of conditions in heat treatment of  $7 \times 21$  chains on rupture force

raztržne sile mogoče preseči po popuščanju v ožjem intervalu temperatur pod  $400^\circ\text{C}$ .

Isti rezultati so na sliki 5 združeni v povprečja glede na razlike pri toplotnih obdelavah, npr. predhodno normalizirani vzorci ali ne, kaljeno v vodi ali olju itd. Krivulja najugodnejših razmer pri toplotni obdelavi (nenormalizirano, segrevano v zaščitni atmosferi, kalilno sredstvo olje) očitno izstopa iz ostalih povprečij. Posledice razlik v toplotnih obdelavah so najbolj razvidne iz diagramov na sliki 6.

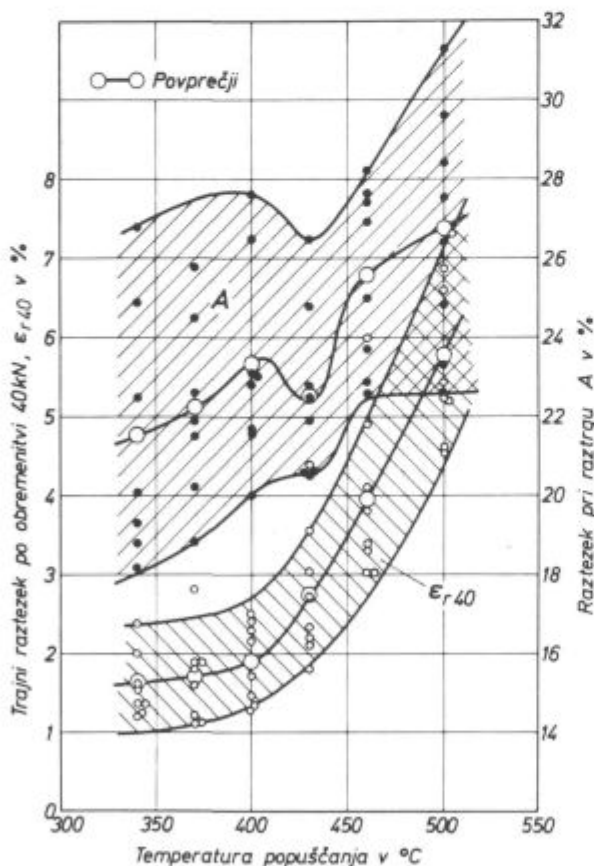
Diagram 6a pokaže, da imajo nenormalizirane verige nekoliko višjo raztržno silo kot normalizirane. Razlika ni velika, le okoli  $1,5 \text{ kN}$ , vendar poteka krivulj kaže, da ni slučajna. Kaljenje v olju (slika 6b) da višje raztržne sile kot v vodi. Verjetno je vzrok v različnih količinah zaostalega avstenita, ker ta razlika pri višjih temperaturah popuščanja izginja.

Zaščitna atmosfera pri kaljenju oziroma normalizaciji in kaljenju (slika 6c) povzroči za okoli  $2 \text{ kN}$  višjo raztržno silo kot segrevanje na zraku. Račun pokaže da je to v skladu z zmanjšanjem trdnosti zaradi  $0,05$  do  $0,1 \text{ mm}$  globokega razogljichenja. Razlike pri posameznih navedenih variantah sicer niso velike, skupaj pa so že vredne upoštevanja. Na diagramu 6d sta popustni krivulji za najboljše razmere toplotne obdelave (nenormalizirano, kaljeno iz zaščitne atmosfere v olju) in najslabše (normalizirano, segrevano na zraku, kaljeno v vodi). Razlika je kar  $4 \text{ kN}$ , kar pomeni  $6,6 \%$  minimalne

raztržne sile. Koliko je to možno upoštevati tudi v praksi, bomo obravnavali po opisu raztezkov.

Na sliki 7 so prikazani trajni raztezki  $\epsilon_{r40}$  po preizkusni obremenitvi 40 kN in raztezki pri raztrgu A, oboji v %, v odvisnosti od temperature popuščanja. Raztezke  $\epsilon_{r40}$  in A smo izračunali iz podaljškov  $\Delta L_{r40}$  in  $\Delta L_1$  iz diagramov  $F - \Delta L$ , upoštevajoč prvotno notranjo dolžino petih členov (5. t). Raztezki po raztrgu se gibljejo od 20 do 30 % in so precej večji kot zahteva standard (10 %). V območju temperatur popuščanja 400 do 450°C nastopi rahlo zmanjšanje raztezkov, kar pa ni pomembno tudi zato, ker smo že pri raztržnih silah ugotovili, da so optimalne temperature popuščanja okoli 380°C. Trajni raztezki po sili 40 kN, pomembni za mersko kalibracijo verig, se med 500 in 400°C močno zmanjšujejo, med 400 in 340°C pa le malo. Ta majhna spremenljivost trajnega raztezka v območju realnih temperatur popuščanja je ugodna, ker se pri kalibracijskem natezanju ne bo treba dosti ozirati na predhodno toplotno obdelavo. Kaj vse koristnega izvemo iz diagramov  $F - \Delta L$ , bomo opisali v naslednjem poglavju. Sedaj si še oglejmo, kako na raztezanje vplivajo različne razmere toplotne obdelave.

Analogno raztržnim silam na sliki 6 so na sliki 8 prikazani v štirih diagramih trajni raztezki po sili 40 kN in raztržni raztezki v odvisnosti od temperature popuščanja.

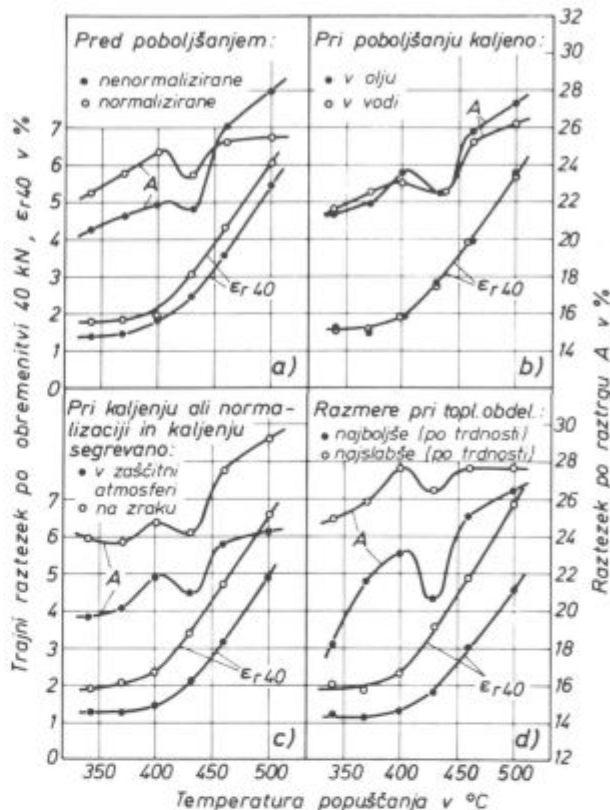


Slika 7

Trajni raztezek verig 7 x 21 po preizkusni obremenitvi 40 kN in raztezek po raztrgu v odvisnosti od temperature popuščanja.

Fig. 7

Permanent elongation of 7 x 21 chains after testing loading with 40 kN, and elongation after rupture, depending on the tempering temperature



Slika 8

Vpliv temperature popuščanja in drugih razmer toplotne obdelave verig 7 x 21 na trajni raztezek po preizkusni obremenitvi 40 kN in raztezek po raztrgu.

Fig. 8

Influence of the tempering temperature and other conditions of heat treatment of 7 x 21 chains on permanent elongation after testing loading with 40 kN, and on elongation after rupture.

nja in različnih razmer toplotne obdelave. Diagram 8a pokaže, da je raztržni raztezek normaliziranih vzorcev v območju pod 400°C kar občutno večji kot nenormaliziranih. Isto velja za trajni raztezek po sili 40 kN. Normalizacija pred poboljšanjem torej poveča trajni raztezek in izboljša raztezek pri raztrgu, kar je glede koristnosti obratno, kot pri raztržni sili. Vendar je raztržni raztezek v vsakem primeru vsaj dvakrat večji od minimalnega predpisanega in pri odločitvah, »da ali ne normalizacija«, ne bo odločal. Kaljenje v olju ali vodi (slika 8b) ne vpliva na raztezke. Največje razlike so pri vplivu atmosfere pri segrevanju (slika 8c) — razogljčenje pri segrevanju na zraku občutno povečuje raztezke. Vendar tudi v tem primeru ni dileme; razogljčenje precej zmanjšuje raztržno silo (slika 6c) in pravilen je le zaključek, da je nevtralna atmosfera najboljša. Ta veriga ima premer 7 mm, pri debelejših verigah bo vpliv razogljčenja manjši, pri tanjših, npr. 4 mm, pa je lahko že uničujoč. Na sliki 8d je prikazano, kakšni so raztezki pri razmerah, ki so najugodnejši za raztržno silo (nenormalizirano, kaljeno iz zaščitne atmosfere v olju). Te razmere pa so za raztezke najbolj neugodne, vendar so raztržni raztezki še vedno okoli 22 % in torej zelo dobri.

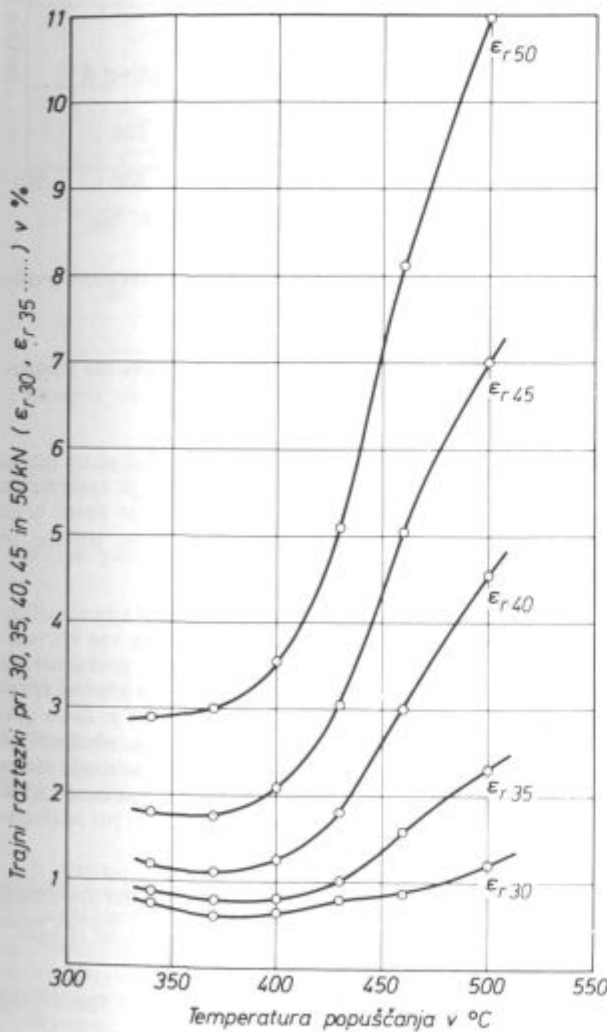
### 3. Raztezki pri natezanju verige

Pri predhodnem natezanju verige (kalibraciji) so odločilnega pomena trajni in elastični podaljški oziro-

ma raztezki in sila, ki jo uporabljamo. Iz diagramov  $F - \Delta L$ , katerih eden je prikazan na sliki 3, lahko pri katerikoli sili odčitamo na abscisi skupni podaljšek  $\Delta L_1$  (vzporednica k ordinati) in trajni podaljšek  $\Delta L_r$  (vzporednica k premici  $\Delta L_{r40} - F_{40}$ ). Elastični podaljšek je  $\Delta L_e = \Delta L_1 - \Delta L_r$  ali, izraženo v odstotnih raztezkih glede na prvotno merilno dolžino,  $5 \cdot t \cdot \epsilon_e = \epsilon_1 - \epsilon_r$ .

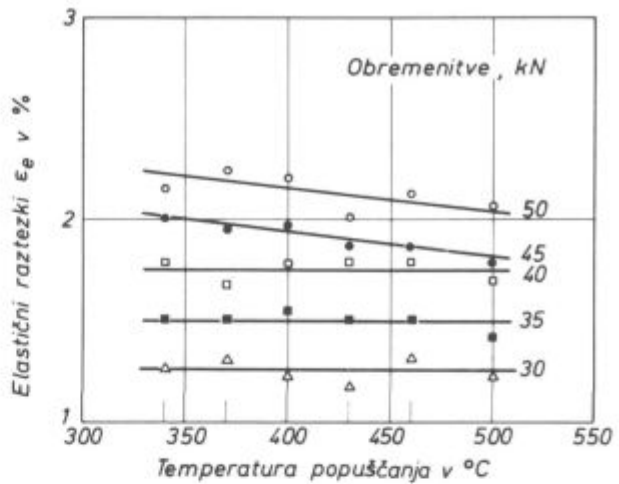
Tako smo določili trajne in pripadajoče elastične raztezke pri silah 30, 35, 40, 45 in 50 kN. V odvisnosti od temperature popuščenja so prikazani na slikah 9 in 10. Sicer smo že rekli, da trajni raztezki, manjši od  $\epsilon_{r40}$ , ne pridejo v poštev zaradi zahteve o linearnosti  $F - \Delta L$  krivulje do preizkusne sile (40 kN), vendar jih prikazujemo zaradi popolnosti slike o celotnem nateznem dogajanju. Iz teh dveh diagramov smo naredili zaključni diagram odvisnosti skupnega, trajnega in elastičnega raztezka od obremenitve verige (slika 11). Kaj vse dobimo iz tega diagrama, naj pokažejo naslednji primeri:

a) Verigo bomo zaradi zanesljivosti kalibrirali z nekoliko višjo silo, kot je preizkusna, recimo z 42,5 kN. Pri tem jo bomo nategnili za 3,32%, po razbremenitvi



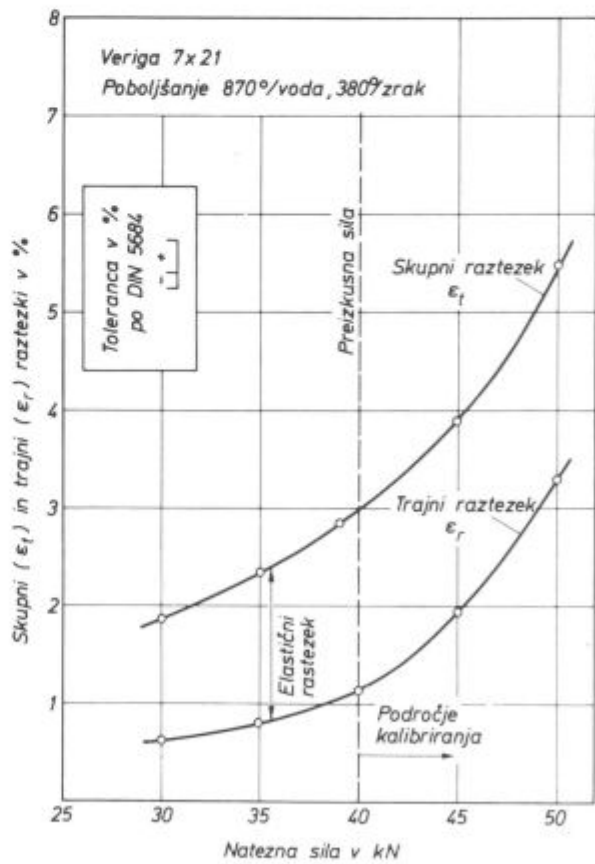
Slika 9  
Trajni raztezki verig 7 × 21 pri različnih silah v odvisnosti od temperature popuščenja.

Fig. 9  
Permanent elongations of 7 × 21 chains at various forces depending on the tempering temperature



Slika 10  
Elastični raztezki verig 7 × 21 pri različnih obremenitvah v odvisnosti od temperature popuščenja

Fig. 10  
Elastic elongations of 7 × 21 chains at various loads, and depending on the tempering temperature



Slika 11  
Skupni, trajni in elastični raztezki verige 7 × 21 v odvisnosti od natezne sile.

Fig. 11  
Total, permanent, and elastic elongations of 7 × 21 chains depending on the tensile force



pa bo ostalo 1,48 % trajnega raztezka. S tem mora veriga dobiti dolžino, ki jo predpisuje standard. Ta je  $11 \cdot t = 231$  mm.

b) Če hočemo, da bo veriga po kalibraciji pravilno dolga, mora biti pred tem krajša, in sicer za 1,48 %. Po izdelavi oziroma toplotni obdelavi mora torej imeti veriga dolžino  $11 \cdot t = 20,69$  mm. Te mere so torej osnova za tehnološki račun izdelave verige.

c) Veriga ima za  $11 \cdot t$  tudi toleranco  $+0,73$  in  $-0,36$  mm. Lahko jo preračunamo v odstotka, ki znašata  $+0,316$  in  $-0,1558$  % dolžine. Odstotna toleranca je tudi vrisana v diagram na sliki 11. Glede na prej navedeni primer bi veljalo, da ima sila 42,5 kN toleranco v območju 41,2 do 44,75 kN, in to le v primeru, če ima veriga pred kalibracijo  $11 \cdot t$  točno 227,6 mm. Če pa hočemo s kalibracijo popravljati še to predhodno delitev, je stvar že bolj zapletena. Na vsak način pa je boljše, da je veriga pred kalibracijo nekoliko krajša, ker jo z večjo kalibracijsko silo še vedno lahko spravimo v toleranco. Pri predolgi pa bi kaj hitro morali uporabiti manjšo silo kot 40 kN, s tem pa ne bi bil izpolnjen pogoj o linearnosti  $F - \Delta L$  do preizkusne sile.

d) Ves opisani postopek za kontrolo med proizvodnjo se zdi zapleten, v resnici pa ni. Treba je imeti dober laboratorijski natezni stroj z ustrežno registracijo sile in podaljška. Po toplotni obdelavi in pred kalibracijo odzvamemo 5 členov verige (pri debelejših verigah 3 člene) in jih natezamo do preizkusne sile, razbremenimo in nato natezamo do raztrga (s tem obenem kontroliramo tudi uspešnost varjenja in toplotne obdelave). V diagramu začrtamo vzporednice k črti  $F_{40} - L_{r40}$  (glej sliko 3) še za sili  $F_{35}$  in  $F_{45}$  in na abscisi izmerimo trajne podaljške ter jih preračunamo v odstotne raztezke. Iz treh točk pri  $F_{35}$ ,  $F_{40}$  in  $F_{45}$ , lahko pa izberemo tudi druge sile, in predhodnega merskega stanja verige je takoj razvidno, ali je bila veriga pravilno dimenzionirana in katero preizkusno silo moramo uporabiti. Najbolje je seveda, da je veriga predhodno ravno toliko krajša, da bo pri 40 kN v tolerančnem področju.

#### D. PREISKAVE VERIG 13 × 36 IN 5 × 15

Zaradi izkušenj, ki smo jih dobili pri obširnih raziskavah verige 7 × 21, smo lahko raziskave verig 13 × 36 in 5 × 15 bistveno skrajšali. Variacije toplotnoobdelavnih parametrov smo izpustili, pri verigi 13 × 36 smo še preiskali vpliv temperature popuščanja, verigo 5 × 15 pa smo toplotno obdelali le v optimalnih razmerah, ki so kaljenje iz 870°C/voda in popuščanje 380°C/zrak.

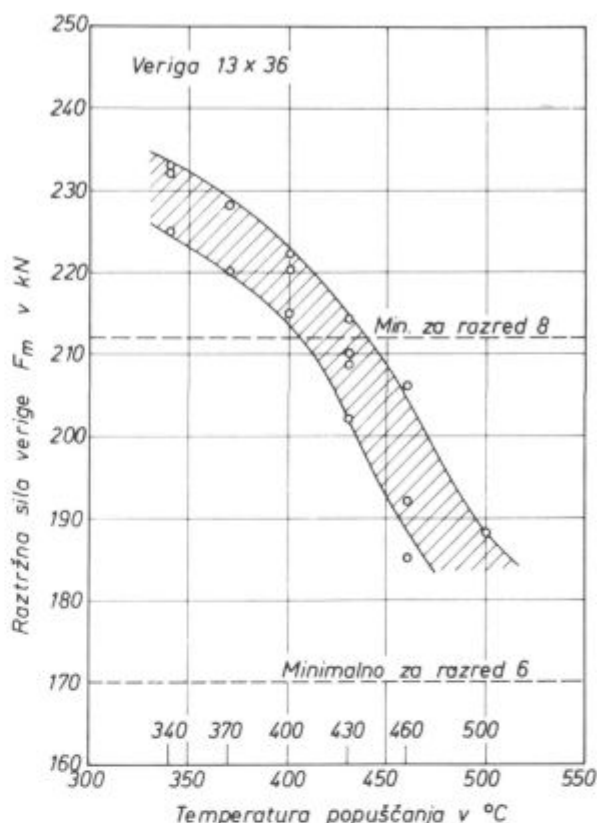
Na sliki 12 je prikazana odvisnost raztržne sile verige 13 × 36 od temperature popuščanja. Pri popuščanjih pod 400°C dobimo večje raztržne sile, kot je zahtevana (212 kN). Najboljša temperatura popuščanja je 380°C. Ta veriga v olju ne kali, treba jo je hladiti v vodi ali v raztopini, ki ima veliko hladilno hitrost. Tudi prevelika količina teh verig pri posameznem kaljenju lahko povzroči slabo prekalitev. Za te in še debelejša verige bi bilo treba naročiti jeklo 20 NiCrMo 2 z ogljikom v zgornji polovici območja (0,2 do 0,23 % C).

Pri verigah 5 × 15 smo po optimalni toplotni obdelavi 870/380°C dobili raztržne sile okoli 33 do 34 kN, medtem ko je minimalna zahtevana 31,5 kN.

Raztezanje teh dveh verig bomo razložili v naslednjem poglavju.

#### E. OBLIKOVNE SPREMEMBE PRI NATEZANJU VERIG

Natezni preizkusi, ki smo jih izvršili z vsemi tremi vrstami verig, so sprožili celo vrsto vprašanj o spremi-



Slika 12  
Odvisnost raztržne sile verige 13 × 36 od temperature popuščanja.

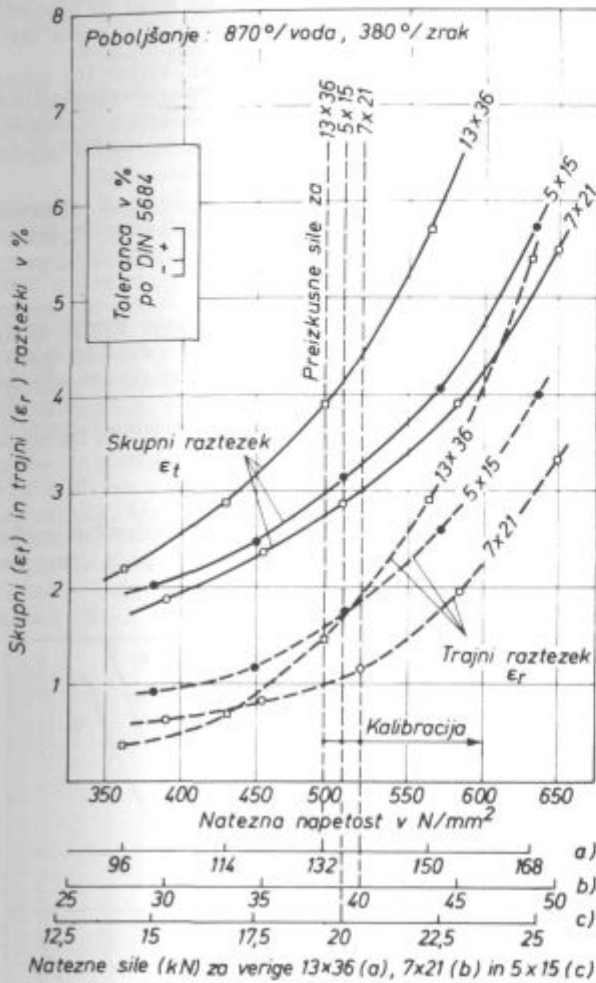
Fig. 12  
Dependence of the rupture force of 13 × 36 chain on the tempering temperature

njanju oblike pri natezanju. Na primer, zakaj se posamezne verige različno raztezajo, kolikšno je raztezanje zaradi vtiskovanja člena v člen in kakšen je delež tega vtiskovanja pri raztezanju verige, kdaj se prične in kolikšno je krčenje členov in drugo.

1. Diagrami raztezki — natezne sile: Najprej prikazimo še diagram raztezki — natezna sila za vse tri verige skupaj, kot smo ga za verigo 7 × 21 že prikazali na sliki 11. V tem diagramu na sliki 13 smo na abscisi spremenili natezno silo v natezno napetost, ker je tako primerjava med različnimi verigami stvarnejša, obenem pa so prav tako na abscisi narisane tudi pripadajoče natezne sile za vsako verigo posebej. Opaziti je, da normirane preizkusne sile za posamezne verige niso pri istih natezih napetostih:

Veriga	Preizkusna sila kN	Preizkusna napetost N/mm <sup>2</sup>
5 × 15	20	509
7 × 21	40	520
13 × 36	132	497

Vendar razlike niso bistvene. Na diagramu vidimo, da se glede raztezanja verige kar precej razlikujejo. Na primer, trajni raztezek po preizkusni sili je za posamezne verige



Slika 13  
Skupni in trajni raztezi verig v odvisnosti od natezih sil odnosno napetosti.

Fig. 13  
Total and permanent elongation of chains depending on the tensile forces or stresses

5 x 15	1,73 %
7 x 21	1,15 %
13 x 36	1,45 %

Najdebelejša veriga 13 x 36 se pri manjših silah najmanj trajno razteza, pri večjih silah pa najbolj. Odgovor na ta vprašanja smo morali poiskati z dodatnimi preizkušnji.

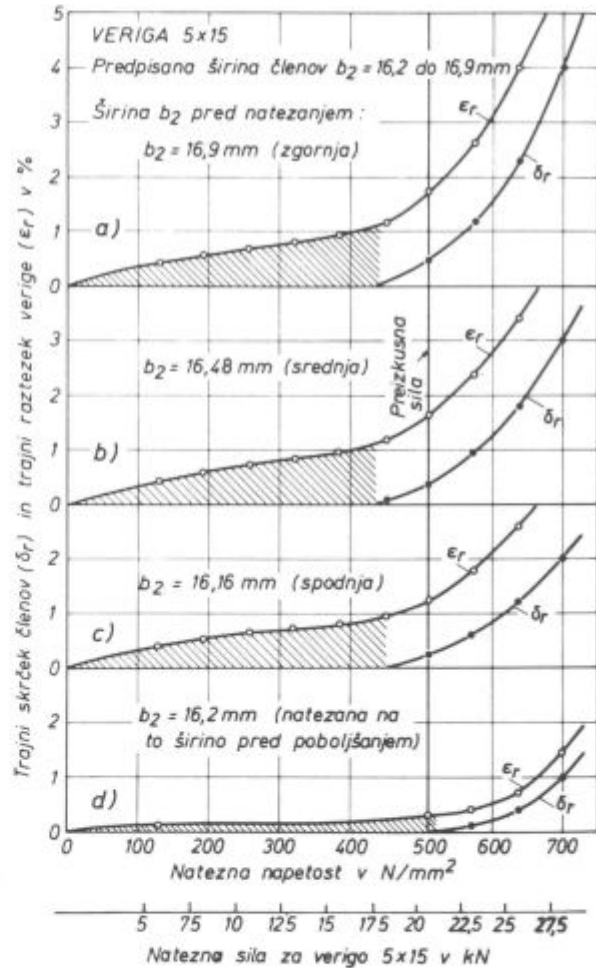
2. Vtiskovanje in krčenje členov: Členi verige se pri natezanju vtiskujejo, širina členov se zmanjšuje, veriga pa se zaradi obeh pojavov podaljšuje, elastično in trajno. Vprašanje je torej, kolikšen je delež teh pojavov v odvisnosti od natezne sile, kako vplivata na te deleže širina členov ( $b_2$  na sliki 1) in nazivna debelina verige.

Po standardu sta določeni največja zunanja širina  $b_2$  in najmanjša notranja širina  $b_1$ . Če predpostavimo srednjo vrednost dovoljene zvarne odebelitve, so tolerance zunanje širine členov  $b_2$  naslednje:

pri verigi 5 x 15	16,19 do 16,9 mm
7 x 21	22,7 do 23,6 mm
13 x 36	42,09 do 44,2 mm

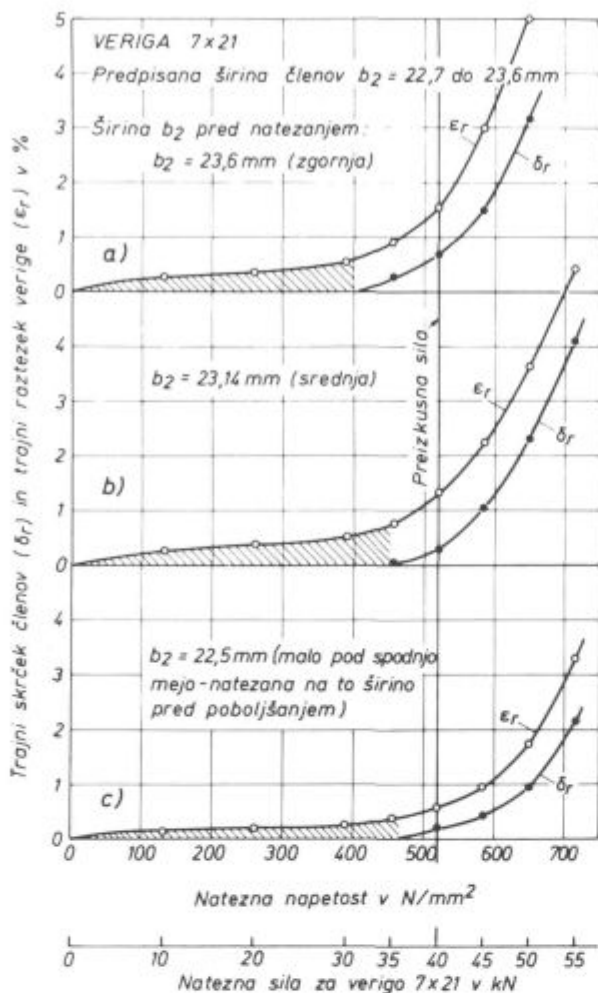
Te tolerance so razmeroma široke, posebno če jih primerjamo z zelo ozkimi dolžinskimi tolerancami. Zanimalo nas je, kako vpliva širina členov na trajno raztezanje verige. Ker ni bilo možnosti dobiti iste verige z različnimi širinami členov, smo si pomagali tako, da smo pri preizkusnih kosih verig zožili ali razširili člene. Vse to seveda v surovem stanju verig, tako da po poboljšanju ni bilo sledov teh posegov. Po en preizkusni kos verige od vsake verige smo zožili tudi tako, da smo ga natezali v stroju, prav tako v surovem stanju, in s tem obenem naredili tudi vtis na stikih členov. Vse verige smo enako poboljšali, kalili iz 870°C v vodi in popuščali na 380°C.

Preizkuse smo izvršili takole: Petčlenke dele verig (pri 13 x 36 tričlenke) smo vpenjali v natezni stroj in stopenjsko obremenjevali in razbremenjevali. Po vsaki razbremenitvi smo izmerili širino členov  $b_2$ , trajni podaljšek pa smo izmerili iz diagrama. Odvisnost trajnih sprememb oblike verige od natezne sile oziroma napetosti je prikazana na slikah 14 do 16. (Trajno skrčenje členov v dolžinski enoti ima oznako  $\Delta b_{2r}$ , v diagramih in besedilu pa uporabljamo trajni skrček, izražen v odstotkih in z oznako  $\delta_r = (\Delta b_{2r}/b_2) \cdot 100\%$ .)



Slika 14  
Trajni skrček členov in trajni raztezek verige 5 x 15 v odvisnosti od natezne napetosti in sile.

Fig. 14  
Permanent contraction of links, and permanent elongation of 5 x 15 chain, depending on the tensile stress and force



Slika 15  
 Trajni skrček členov in trajni raztezek verige 7x21 v odvisnosti od natezne napetosti in sile.

Fig. 15  
 Permanent contraction of links, and permanent elongation of 7x21 chain, depending on the tensile stress and force

Slika 14, veriga 5x15: Členi so imeli širine na zgornji, srednji in spodnji meji tolerance, in na spodnji meji, dobljeni tako, da je bil vzorec verige natezan v mehko žarjenem stanju. Za razpravo je treba pomniti: dokler se členi ne začne trajno krčiti, tudi ni trajnega globalnega spreminjanja oblike in dolžine členov — trajno raztezanje verige je do tedaj le posledica vtiskovanja na stičnih mestih členov. Iz diagramov a), b) in c) na sliki 13 vidimo, da se trajno raztezanje začne že pri majhnih silah, in to kar močno. Ker ni trajnega skrčka členov, gre vse to raztezanje izključno na račun vtiskovanja. Trajni skrčki (in raztezki, ki so posledica globalnega spreminjanja oblike členov), se pojavijo šele okoli sile 17,5 kN, do te sile se dolžina verige spreminja le zaradi vtiskovanja (šrafirani deli diagramov). Nad to silo se začne tudi raztezanje in krčenje členov oziroma verige kot posledica globalnega spreminjanja oblike. Toda do preizkusne sile (20 kN) je to spreminjanje razmeroma majhno: členi se trajno skrčijo za okoli 0,35 % oziroma za 0,06 mm pri toleranci 0,7 mm (16,2 do 16,9 mm). Pri kalibriranju se torej globalna oblika členov v verigi praktično ne spremeni.

Večje ali manjše širine ne vplivajo dosti na spreminjanje globalne oblike členov, opazna je le rahla tendenca, da manj spreminjajo obliko ozki členi.

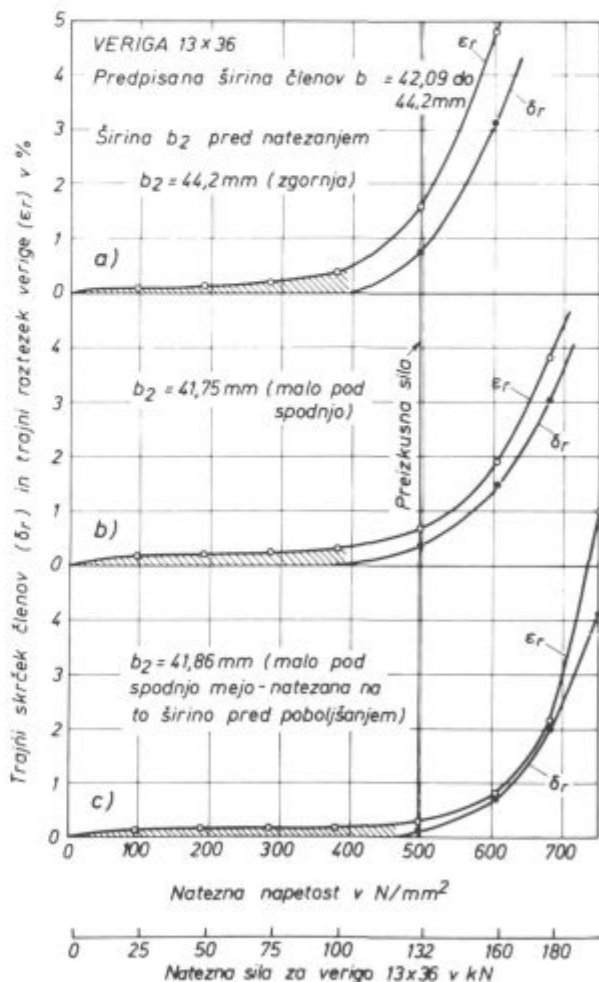
Veriga, ki je bila natezana pred poboljšanjem (d) in je zato že imela stična mesta členov vtisnjena, se dodatno vtiskuje le malo, trajno krčenje in raztezanje se začne šele nad preizkusno silo.

Slika 15, veriga 7x21: Vtiskovanje členov pri nižjih silah je bistveno manjše kot pri verigi 5x15, skrček in raztezek pri preizkusni sili pa sta bolj odvisna od predhodne širine členov.

Slika 16, veriga 13x36: Vtiskovanje členov je še manjše, zelo očitna pa je razlika med širokimi in ozkimi členi. Veriga z ozkimi členi se bo do preizkusne sile več kot pol manj raztegnila, kot veriga s širokimi členi. Ta razlika je močno opazna tudi nad preizkusno silo.

### 3. Obravnava oblikovnih sprememb:

— Trajni raztezki verig po preizkusnih silah znašajo 1,2 do 1,7 %, v odvisnosti od vrste verige in širine čle-



Slika 16  
 Trajni skrček členov in trajni raztezek verige 13x36 v odvisnosti od natezne napetosti in sile.

Fig. 16  
 Permanent contraction of links, and permanent elongation of 13x36 chain, depending on the tensile stress and force



nov. Razlike pri skupnih raztezkah (trajni + elastični) so še večje, znašajo od 2,8 do 3,9 %.

— Širina členov (v okviru tolerance) vpliva na raztezke pri preizkusni sili, manj pri tankih verigah, bolj pri debelih. Skupni in trajni raztezki pri preizkusni sili in po njej so lahko tudi do polovice manjši, če je širina členov bližje spodnji toleranci.

— Velikost vtiskovanja členov do sile, ko se začne globalna trajna deformacija členov, je izrazito večja pri tankih verigah kot pri debelih.

— Vtiskovanje členov brez globalne trajne deformacije členov sega od 81 do 90 % preizkusne sile. Od tu naprej do preizkusne sile se členi tudi globalno trajno deformirajo, vendar zelo malo. To se pravi, do preizkusne sile se oblika členov le malo spremeni, večji del trajnega raztezka gre na račun vtiskovanja.

— Bistveni parameter za kalibracijo, to je za natezanje do preizkusne sile, je trajni raztezek. Od tega raztezka in globalnih mer členov pred kalibracijo je odvisno, ali bo veriga po kalibraciji v strogih dolžinskih tolerancah. Menimo, da bi bilo najbolje izdelovati člene s širino  $b_2$  v spodnji polovici tolerance. S tem bi bil trajni raztezek pri kalibraciji okoli 1 % dolžine. Preprost račun pokaže, da bi s tem prihranili tudi okoli 1 % materiala (žice).

## F. SKLEPI

1. Preizkusi toplotnih obdelav in mehanskih lastnosti z žicami in verigami so pokazali, da je najprimernejše jeklo 20 NiCrMo 2. Srednje debele verige, npr.  $13 \times 36$ , naj imajo ogljik v zgornjem delu območja (0,20 do 0,23 %), hlajenje teh verig pri kaljenju mora biti intenzivno, v vodi ali ustrezni sintetični raztopini. Pri še debelejših verigah bo treba preizkusiti trdnjša in kaljivejša jekla, 23 MnNiCrMo 52 ali 23 MnNiCrMo 64.

2. Najboljša toplotna obdelava verig je poboljšanje s kaljenjem iz  $870^\circ\text{C}$  in popuščanjem na  $380^\circ\text{C}$ . Pri tanjših verigah je treba posebno pozornost posvetiti nevtralni atmosferi pri segrevanju. Normalizacija pred kaljenjem ni potrebna.

3. Za kalibracijo do preizkusne sile so posebnega pomena oblika in mere členov pred natezanjem. Najbolje je, da je širina členov v spodnjem delu tolerance. V tem primeru je treba računati, da se globalna oblika členov pri kalibraciji ne bo bistveno spremenila, veriga pa se bo zaradi vtiskovanja na stičnih mestih členov raztegnila za okoli 1 %.

4. Potrebna je redna medfazna in končna kontrola proizvodnje s toplotno obdelavo vzorcev, kalibracijskim natezanjem in kontrolo mer ter natezanjem do raztrga.

## ZUSAMMENFASSUNG

Hochfeste Ketten für die Aufzüge und Elevatoren zählen zu den qualitativsten Erzeugnissen auf dem Gebiet der Ketten. Das Schweißen, die Wärmebehandlung, hohe Festigkeit und sehr enge Masstoleranzen, sind Parameter die eine richtige Auswahl von Stahl verlangen, so wie eine sehr genaue und ausgemachte Herstellungstechnologie.

In der Forschungsaufgabe haben wir zuerst Drähte verschiedener Stahlsorten und verschiedener Durchmesser wärmebehandelt und mechanisch geprüft. Der Stahl 20 NiCrMo 2 hat sich als am besten geeignet erwiesen. Der Kohlenstoffgehalt soll bei den Stählen für die mitteldicken Ketten im oberen Bereich des vorgeschriebenen Intervales (0,20 bis 0,23 %) liegen. Das Kühlen dieser Ketten beim Härten soll intensiv sein, im Wasser oder einer entsprechenden syntetischen Lösung.

Die beste Wärmebehandlung der Ketten ist das Vergüten durch Härten von  $870^\circ\text{C}$  und dem Nachlassen beim  $380^\circ\text{C}$ . Bei dünnen Ketten ist zu beachten, dass diese in einer neutralen Atmosphäre erwärmt werden. Ein Normalglühen vor dem Härten ist nicht nötig.

Für die Kalibrierung bis zu der Prüfungskraft sind von besonderer Bedeutung die Form und die Ausmasse der Glieder vor dem Ziehen. Es ist am besten, dass die Gliedbreite im unteren Bereich der Toleranz ist. In diesem Fall ist zu rechnen, dass sich die allgemeine Gliedform beim Kalibrieren nicht wesentlich ändern wird, die Kette wird sich aber wegen des Eindrückens an Kontaktflächen um ca. 1 % ausdehnen.

## SUMMARY

High-strength chains for hoists and elevators are one of the most quality products among the chains. Welding, heat treatment, high strength, and very close dimensional tolerances are the parameters which demand the correct choice of steel and exactly determined manufacturing technology.

In the investigation, at first the wires of various steel and various dimensions were heat treated and tested. The most suitable proved to be the 20 NiCrMo 2 steel. Steel for medium chains should contain carbon in the upper region of the prescribed interval (0.20 to 0.23 %), cooling of those chains in the hardening process has to be intensive, in water or in a corresponding synthetic solution.

The best heat treatment of chains is quenching from 870°C and tempering at 380°C. Thinner chains must be annealed in a neutral atmosphere. Normalising before quenching is not necessary.

For calibration up to the testing force the shape and dimensions of links before the tension are of a special importance. The width of links should be in the lower tolerance region. In such a case it can be taken that the overall shape of links will not significantly change in calibration, but the chains will elongate for about 1 % due to embossing on the contacting spots of links.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цепи высокой прочности для подъёмников и элеваторов являются одним из самых качественных изделий в области производства цепей. Сварка, термическая обработка, высокая прочность и очень жёсткий допуск представляют собой существенные параметры, которые требуют правильный выбор стали с усовершенствованной технологией изготовления.

Исследование сначала охватывало термически обработанные испытанные проволоки разных сортов стали различных диаметров. Лучшее всего соответствует сталь марки 20NiCrMo2. Сталь для цепей средней толщины пусть содержит углерод в верхней части предписанного интервала (0,20 до 0,23 %). После закалки охлаждение этих це-

пей надо вести крайне интенсивно, в воде или в соответствующей синтетической жидкости.

Самая лучшая термическая обработка цепей это закалка при 870°C с снятием напряжения на 380°C. При более мелких цепей надо иметь в виду, что их нагрев должен происходить в нейтральной атмосфере, нормализация до закалки не требуется.

Для калибровки, до испытания на силу растяжения особую роль имеет форма и размеры звеньев. Лучше всего если ширина звеньев на нижней части допуска. В таком случае можно считать, что глобальная форма звеньев при калибровке существенно не изменится, цепь же вследствие вдавлений на местах соприкосновения звеньев растянется прибл. на 1 %.

## Tehnične novice

### Tretje posvetovanje o kontinuirnem vlivanju jekel z naslovom:

»Continuous Casting Conference 1984 Linz«,  
9. do 12. april

V. Prešeren, M. Debelak

#### 1. UVOD

Konferenco je za uporabnike svojih naprav organiziral VOEST-ALPINE AG.

V Linzu so že tretjič organizirali konferenco, kjer predstavijo najnovejše dosežke na področju tehnologije obdelave jekla pred litjem in litje na kontinuirnih livnih napravah. Tokrat je sodelovalo 170 udeležencev iz 24 držav, bilo je 26 predavanj, med njimi tudi dve iz SŽ Metalurški inštitut Ljubljana s sodelavci iz SŽ Železarna Jesenice. Glavna tema so bili najnovejši tehnični in tehnološki dosežki pri kontinuirnih livnih napravah za gredice, slabe in blume ter različni ukrepi za doseganje boljše kvalitete jekel, za izbiro livnih praškov, ...

V uvodnem predavanju, ki ga je imel dr. K. Czempirek, izvršni podpredsednik VOEST-ALPINE AG, so nam predstavili trenutno situacijo na svetovnem trgu in v proizvodnji jekla. Menijo, da bo do leta 1990 svetovna proizvodnja jekla naraščala po stopnji 1 % letno in da bo na svetovnem trgu v bodoče mogoče uspeti le z zmanjšanjem proizvodnih stroškov, večjim izkoristkom, prihrankom energije in manjšimi stroški za investicije.

O. M. Pühringer iz VOEST ALPINE AG je v drugem predavanju prikazal najnovejši razvoj svoje firme na področju INDUSTRIE-ANLAGENBAU — priprava surovin in metalurški inženiring. Omejil se je na opis štirih novosti:

- KR proces (coal reduction process)
- LD paket izboljšav
- super UHP električna obločna peč
- plazma tehnologija

Že od leta 1981 deluje poskusni KR postopek v Kehl-u (ZRN), ki sta ga skupno postavila VOEST-ALPINE in KORF ENGINEERING. Pokazalo se je, da je ekonomska proizvodnja vsaj 100.000 ton letno in da so glavne prednosti v uporabi premoga namesto koksa, različnih Fe-substanc, v cenejših ostalih surovinah in manjših investicijskih stroških.

LD paket izboljšav zajema opis »LD-bottom stirring« procesa, procesne kontrole z uporabo »sublance« in sistema za zaustavljanje žilindre pri litju jekla iz konvertorja.

Super UHP električna obločna peč je izdelek VOEST ALPINE po licenci KRUPP. Kot primer so navedli podatke o 60-tonski peči v železarni BAYOU (ZDA) z močjo transformatorja 60 MVA, specifično kapaciteto 900 KVA/tono, najkrajšim časom od preboda do preboda 55 minut in mesečnim povprečjem 77 minut. Osnovne prednosti peči na plazmo, ki jih izdeluje VOEST ALPINE po licenci FREITAL (DDR), pa so:

- ni porabe elektrod
- večji izkoristek zaradi interne atmosfere (ni odgora)

- majhen hrup
- ni trenutnih (shock) obremenitev omrežja,

#### 2. KRATKA VSEBINA NEKATERIH POMEMBNEJŠIH PREDAVANJ

H. Wiesinger s sodelavci je obdelal ekonomske in tehnološke vidike vročega šaržiranja in direktnega valjanja, ki pomenita zmanjšanje porabe energije, ki jo je pri procesu konti litja še posebej možno ekonomsko izkoristiti. Kot rezultat raziskav direktnega valjanja izhaja primerjava s konvecionalnim šaržiranjem hladnih slabov, da se poraba energije za ogrevanje zmanjša za 85—90 %, poleg ostalih tehnoloških prednosti, ki jih ima način direktnega valjanja.

M. Debaise s sodelavci je prikazal rezultate začetka dela kombiniranega konti liva slab-bloom, s katerim so prešli na letno proizvodnjo ca. dva milijona ton jekla in kompletnim konti litjem celotne količine. Konti naprava je začela delati šele januarja letos, tako da so do sedaj znani samo rezultati ca. 100 šarž. Zaenkrat je možno reči, da je kvaliteta površine dobra, prav tako notranja, predvsem glede aksialnih segregacij. Prav tako ni bilo težav s pojavi vključkov žilindre ali livnih praškov, problemi so samo še z zaščito curka in hlajenjem v sekundarni hladilni coni.

H. Kitaoka s sodelavci nas je seznanil s študijo o vplivu hitrosti ohlajanja v kokili na pojav vzdolžnih razpok na konti litih slabih. Študirali so predvsem morfologijo vzdolžnih razpok, tako da bi ugotovili mehanizem začetka nastanka razpok. Rezultati dela so pokazali, da je manjša intenziteta hlajenja v sredini in pod meniskusom širše strani kokile merilo zmanjšanja frekvenče razpok, poleg tega pa so ugotovili, da pride do tega tipa razpok med strjevanjem taline med meniskusom in okrog 100 mm pod meniskusom.

A. Niedermayr s sodelavci je imel zanimivo predavanje o konti litju nerjavih jekel. Rezultati dela so pokazali, da je s kontrolo parametrov konti litja možno ulivati celotno »paleto« nerjavnih jekel. Seveda ja za to potrebno konti napravo primerno prirediti in metalurške parametre stalno kontrolirati (vsebnost kisika, dušika, odstranjanje AOD žilindre, ponovce z bazično obzidavo ...)

V treh predavanjih so avtorji D. O. Gloven s sodelavci, F. Schruoff s sodelavci in N. Al-Shakin s sodelavci prikazali rezultate začetka obratovanja konti naprav v Bayou Steel Corporation, Peine Salzgitter in v Saudi Iron and Steel Company.

Karakteristike so pokazale, da je z upoštevanjem tehnoloških parametrov in s tako imenovano tehnološko disciplino možno doseči kvaliteto konti jekla, kot jo

predvidevajo projektanti v svojih projektih. Metalurške ocene konti jekla so si edine, in sicer so težave predvsem, dokler parametri litja niso osvojeni in dokler niso dani vsi pogoji za uspešno litje (uporaba kompletne zaščite curka, tako med glavno ponovco in vmesno ponovco, uporaba pravilnega praška za ulivanje, pravilno hlajenje tako v kokili kot v sekundarni coni . . .)

L. Pochmarski in sodelavci iz VOEST-ALPINE AG: »Izkušnje z VA-mešalcem v sekundarni coni hlajenja pri kontinuirni livni napravi za gredice.«

Opisali so koncepcijo VA-mešalca in metalurške rezultate. Izboljšala se je struktura gredic, dimenzije 130 mm × 130 mm. Te izboljšave so predvsem v deležu kristalne cone jedra, nastanku jedra in segregacij, kot tudi absolutni višini segregacijskih vrhov. Mešanje je odvisno od kvalitete jekla, hitrosti litja in temperature jekla med litjem. Za opisani primer so našli tudi optimalno rešitev namestitve in oddaljenosti mešalca od posamezne žile.

H. Marwege iz KORF ENGINEERING GmbH, Düsseldorf: »Kontinuirno vliivanje z rotacijsko napravo za kontinuirno vliivanje (RCCM)«.

V svetu že delujeta 2 rotacijski napravi za kontinuirno vliivanje, in sicer Daisan Steel Co, Tokyo in Tokuyama Ltd., Nagoya s kapaciteto — vsaka 200.000 ton jekla letno. Konec leta 1984 pa naj bi pričela delovati naprava z letno kapaciteto 115.000 ton v Stahl- und Walzwerke GmbH Marienhütte, Avstrija. Možno je litje gredic s presekom ca. 18,500 mm<sup>2</sup> s hitrostjo 4 do 6 m/min.

Zaradi zmanjšanja stroškov ponovnega ogrevanja in povečanja izkoristka v valjarnah so možni precejšnji prihranki. Pri napravi z letno proizvodnjo 200.000 ton jekla je prihranek pri rotacijski napravi in kasnejšim rezanjem gredic pred valjanjem 9,84 US \$ na tono jekla, pri povezavi RCCM z »in-line« valjanjem pa je zmanjšanje stroškov celo za 21,84 US \$ na tono jekla.

Za RCCM postopek so primerna predvsem konstrukcijska jekla.

Fastner T. in sodelavci iz VOEST-ALPINE AG: »Kvalitetna kontrola CC-slabov s pomočjo računalnika (CAQC)«.

CAQC sistem v osnovi omogoča izdelavo slabov glede na zahteve končnih izdelkov z upoštevanjem zahtev površinske in notranje kvalitete.

G. Gidl in sodelavci iz VOEST ALPINE AG: »Automatizacija naprav za kontinuirno vliivanje — Praktične izkušnje z novimi napravami oz. sistemi«.

Prikazali in opisali so izboljšave oz. novosti pri avtomatski regulaciji kokil, pri delovanju šob za brizganje hladilne vode, kontroli pričetka prehajanja žilindre iz ponve v »tundish«, napravo za pravilno namestitve valjev oz. valjčnic in kontroli za preprečevanje prodorov.

F. G. Rammerstorfer s sodelavci iz Technische Universität Wien in VOEST ALPINE: »Modelne raziskave horizontalnega kontinuirnega vliivanja«.

Predstavili so nam nekatere osnovne pogoje tvorbe horizontalne gredice, pri čemer so pri izdelavi modela upoštevali teoretične zakonitosti in praktične izkušnje. S pomočjo metode končnih elementov so dali odgovor o nastanku gredice. Izračun so izdelali s pomočjo kvazi statične termo-visko-elastoplastične in dinamične analize.

K. Emoto in sodelavci iz Kawasaki Steel Corp., Chiba Works, Japan: »Najnovejše izboljšave pri kontinuirnem vliivanju visoko kvalitetnih jekel v Železarni Chiba«.

Predavanje je pritegnilo veliko pozornosti, pri čemer so najzanimivejši naslednji podatki:

— letno odliijejo z VOEST ALPINE kontinuirno livno napravo za brame ca 1,3 milij. ton jekla, od tega veliko kvalitete z 9 % Ni in kvalitete UOE za cevi za plinovode;

— jekla morajo po tehnološkem predpisu vsebovati manj kot 60 ppm fosforja in 10 ppm žvepla!!!;

— z dodatkom Ca zlitin v »tundish« dosežejo modifikacijo sulfidnih vključkov;

— uporabljajo specialno obliko dna v »tundish«u za boljše izločanje vključkov;

— imajo posebno blago sekundarno hlajenje za preprečevanje tvorbe površinskih in notranjih razpok.

N. Okumara s sodelavci iz Yodogawa Steel Works Ltd, Izumiohtsu Factory, Osaka, Japan: »Izdelava visoko kvalitetnih jekel s konti litjem gredic«. V začetku so imeli težave s kvaliteto gredic iz konvencionalno izdelanega jekla v E pečeh. S pomočjo ponovčne metalurgije pa lahko dosežajo majhne končne vsebnosti žvepla (pod 20 ppm) in kisika (pod 10 ppm) ter zelo natančne livne temperature, hkrati pa so istočasno povečali produktivnost jeklarne.

S pomočjo kombiniranega elektromagnetnega mešanja v coni kokil (M-EMS, mould EMS) in v coni sekundarnega hlajenja (S-EMS) so bistveno izboljšali kvaliteto površine gredic in notranjo strukturo.

Z omenjenimi ukrepi so dosegli, da lahko z dvema 25-tonskima E-pečema s po 12 MVA in kontinuirno 2-žilno livno napravo za gredice, dimenzij 125 mm × 125 mm (lahko tudi kvadrat 115, 100 ali 90 mm), ter ponovčno pečjo s 7,5 MVA odliijejo po eno talino vsakih 50 minut, oziroma 17.000 ton mesečno.

Kvaliteta odlitih jekel so predvsem ogljikova jekla, Cr-Mo jekla, Mn jekla, vzmetna jekla, ogljikova orodna jekla in jekla, legirana z borom. Zelo so se zmanjšali tudi izdelavni stroški, ker lahko večino gredic valjajo dalje brez kakršnegakoli čiščenja.

A. Coperchini s sodelavci iz Industria Acciai Speciali (I.A.S.), Turin, Italy: »Izdelava specialnih jekel za avtomobilsko industrijo s kontinuirnim vliivanjem«. Imajo 5-žilno kontinuirno livno napravo firme VOEST ALPINE z dimenzijami gredic 150 × 150 mm ali 190 × 190 mm in letno kapaciteto 200.000 ton odlitega jekla.

Najvažnejše izboljšave, ki so jim omogočile izdelavo željene kvalitete jekla, so:

— s pomočjo dodajanja Ca-žice v »tundish« so odpravili problem mašenja izlívkov zaradi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kot zanimivost pa so omenili, da so pri s Ca obdelanih jeklih z višjo zahtevano vsebnostjo žvepla že ugotovili mašenje izlívkov zaradi čistega CaS,

— če je pregretje jekla v »tundish«u pod 25 °C, lahko pride do kritičnih livnih pogojev,

— zelo uspešno izdelujejo jekla, legirana s svincem, z odlično razporeditvijo in enakimi lastnostmi v obeh smereh.

Vsebnost svinca je od 0,18 % do 0,25 % s ca. 50 % izkoristkom,

— uspešno izdelujejo tudi avtomatska jekla z žveplom ali kombinacijo žvepla + bora (ta kvaliteta je tudi patent I.A.S.).

V. Prešern, J. Arh in T. Mlakar iz SŽ Metalurški inštitut Ljubljana in SŽ Železarna Jesenice, Jugoslavija: »Vpliv obdelave v ponvi na čistost kontinuirno vlitih gredic«.

Avtorji so podrobneje opisali konstrukcijo in delovanje sistema za vpihovanje CaSi v SŽ Železarni Jesenice. Prikazali so podatke o obdelavi jekla kvalitete VAC in jekel za patentirano žico.

Poleg tehnoloških parametrov novega postopka so poročali tudi o vplivu na proces litja na kontinuirni livni napravi, posebno poglavje pa so namenili strukturi, čistosti in nekaterim mehanskim lastnostim obdelanih jekel.

Na koncu so pojasnili tudi odločilen vpliv količine, in predvsem sestavo pokrivne žlindre v ponvi med obdelovanjem.

Naša končna ocena je, da smo z novim postopkom vpihovanja CaSi dobili v roke orožje za doseganje boljše kvalitete jekla in preprečevanje številnih težav pri litju omenjenih jekel na kontinuirni livni napravi v SŽ Železarni Jesenice.

M. Debelak in T. Mlakar sta podala v svojem predavanju rezultate uvajanja praškov za konti litje gredic na Jesenicah. Iz skoraj 20 različnih praškov, kot jih je bilo

do sedaj že preizkušenih na Jesenicah, so avtorji izbrali samo pet praškov in jih detaljno laboratorijsko preiskali in nato spremljali njihovo obnašanje tudi direktno na konti napravi. Rezultati dela so pokazali, da sta dva od uporabljenih praškov precej boljša od ostalih, tako da sedaj poskušajo na osnovi tega dobiti takšno mešanico, ki bi se po svojih lastnostih čim bolj približala tem dveh praškom.

H. Neubauer in L. Pochmarski sta v predavanju ocenila možnosti kontrole livnih praškov oziroma dala mnenje o tem, kakšne naj bi bile metode preizkusov praškov, ki bi lahko povezovale laboratorijsko delo in obratne preizkuse. Na osnovi teh metod sta nato poskušala dati oceno praška za ulivanje blumov v jeklarni v Donawitzu in podala glavne karakteristike praška, ki se je pokazal najboljši na njihovi konti napravi.



Odgovorni urednik: Jože Arh, dipl. inž. — Člani dr. Jože Rodič, dipl. inž., Franc  
Mlakar, dipl. inž., dr. Aleksander Kveder, dipl. inž., dr. Ferdo Grešovnik,  
Darko Bradaškja, tehnični urednik

Oproščeno plačila prometnega davka na podlagi mnenja Izvršnega sveta SRS  
— sekretariat za informacije št. 421-1/172 od 23. 1. 1974

Naslov uredništva: ZPSŽ — Železarna Jesenice, 64270 Jesenice, tel. št. 81-341  
int. 800 — Tisk: TK »Gorenjski tisk«, Kranj

# VSEBINA

<p>UDK: 669.046.446 ASM/SLA: B16a</p> <p>Metalurgija — železarstvo</p> <p>G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorič</p> <p><b>Študij uporabe ljubijskega siderita za izdelavo sintra</b> Železarski zbornik 18 (1984) 3 s 69—74</p> <p>Določene so fizikalne lastnosti ljubijskega siderita s pomočjo DTA v zračni in nevtralni atmosferi. V nevtralni atmosferi se izvrši razpad siderita v temperaturnem intervalu med 300 °C in 600 °C in v oksidativni med 300 °C in 550 °C, saj se istočasno vršita razpad in oksidacija do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Razpad siderita različnih granulacij smo vršili tudi na termotehnici v zračni, nevtralni in »plavžni« atmosferi. Na laboratorijski napravi smo izdelali sintre z vsebnostjo 13 %, 22 % in 30 % siderita. Sintre smo potem testirali v modifikirni Linderjevi napravi. Rezultati kažejo, da je najmanj razpadel sinter, ki je vseboval najmanj siderita.</p> <p style="text-align: right;">Avtorski izvleček</p>	<p>UDK: 669.15-194.56:669.187.2 ASM/SLA: SS, R1h W18s</p> <p>Metalurgija — nerjavna jekla — EO peč — termodinamika — ravnotežje Si — C</p> <p>N. Smajić</p> <p><b>Pomen in vloga Silicija pri izdelavi nerjavnega jekla.</b> <b>I. del: Termodinamično ravnotežje Si — C v električni obločni peči</b> Železarski zbornik 18 (1984) 3 s 75—79</p> <p>Uporaba FeCr z višjo vsebnostjo ogljika je pri izdelavi nerjavnih jekel nujna za znižanje proizvodnih stroškov, vendar nastane problem zaradi razmeroma visoke vsebnosti Si v talini.</p> <p>Prilava taline za oksidacijo v VOD ponovci zahteva odstranjevanje odvečnega silicija, sicer se zmanjšuje storilnost, količina žlindre bo prevelika, večja bo specifična poraba ognjestalnih materialov itd. Da bi z oksidacijo v peči odstranili čim več Si, moramo poznati termodinamično ravnotežje med Si in C v Cr vsebujoči talini.</p> <p>Članek obravnava termodinamično ravnotežje Si — C v odvisnosti od temperature, aktivnosti SiO<sub>2</sub> v žlindri in Cr in Ni v talini.</p> <p style="text-align: right;">Avtorski izvleček</p>
<p>UDK: 669.15-196 ASM/SLA: C1-n, R1h</p> <p>Metalurgija — zlitine — oksidacija</p> <p>C. Pelhan, J. Lamut, R. Kotlica</p> <p><b>Oksidacija litin legiranih z bakrom, nikljem in kromom</b> Železarski zbornik 18 (1984) 3 s 81—87</p> <p>Članek obravnava procese pri oksidaciji litin legiranih s silicijem, nikljem, bakrom in kromom. Posebna pozornost je namenjena nastanku zaščitne plasti, ki nastane zaradi oksidacije silicija in kroma. Silicij in krom difundirata navzven v smeri šlake, kjer se oksidirata ter tvorita zaščitno oksidacijsko plast, ki je sestavljena iz Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> oziroma FeCrO<sub>4</sub>. Nasprotno pa nikelj in baker na potek oksidacije ne vplivata ter se izločata v šljaki kot zrna Fe-Ni, Fe-Cu oziroma Fe-Ni-Cu.</p> <p style="text-align: right;">Avtorski izvleček</p>	<p>UDK: 669.141.247:669.15-194.2:621.785.4 ASM/SLA: AY-b, T7e, J</p> <p>Metalurgija — jekla za verige — toplotne obdelave — lastnosti verig</p> <p>A. Kveder, F. Legat, J. Žvokelj</p> <p><b>Visokotrdne kalibrirane verige za dvigala in elevatorje</b> Železarski zbornik 18 (1984) 3 s 89—100</p> <p>Najbolj primerno jeklo za visokotrdne verige je 20 NiCrMo 2. Za debelejšje verige naj ima 0,20 do 0,23 °C. Najboljša toplotna obdelava je kaljenje iz 870 °C in popuščanje na 380 °C. Segrevanje naj poteka v nevtralni atmosferi. Normalizacija pred kaljenjem ni potrebna.</p> <p>Za kalibracijo do preizkusne sile so posebnega pomena oblika in mere členov pred natezanjem. Širina členov naj bo v spodnjem delu tolerance. Pri kalibraciji se globalna oblika členov bistveno ne spremeni, zaradi vtiskovanja na stičnih mestih členov pa se veriga raztegne za okoli 1 %.</p> <p style="text-align: right;">Avtorski izvleček</p>

# INHALT

UDK: 669.15-194.56:669.187.2

ASM/SLA: SS, R1h, W18s

Metallurgie — nichtrostende Stähle — Lichtbogenofen — Thermodynamik — Silicium — Kohlenstoffgleichgewicht

N. Smajić

**Bedeutung und Rolle von Silizium bei der Erzeugung von nichtrostenden Stählen**

**1. Teil: Thermodynamisches Gleichgewicht Si-C im Lichtbogenofen**

Železarski zbornik 18 (1984) 3 S 75—79

Die Anwendung von Hochkohlenstoffhaltigem FeCr bei der Erzeugung von nichtrostenden Stählen ist dringend für die Erniedrigung der Erzeugungskosten jedoch entsteht da das Problem des verhältnismässig hohen Si Gehaltes in der Schmelze.

Die Vorbereitung der Schmelze für die Oxydation in der VOD Pfanne verlangt die Abschaffung des übermässigen Si-Gehaltes, denn sonst wird die Produktivität kleiner, die Schlackenmenge wird zu gross der spezifische Verbrauch an Feuerfestem Material wird grösser und so weiter. Um möglichst viel Si durch die Oxydation im Lichtbogenofen abzuschaffen muss das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Si und C in der Chromhaltigen Schmelze bekannt sein.

Im Artikel wird das thermodynamische Gleichgewicht Si — C in Abhängigkeit von der Temperatur der  $SiO_2$  Aktivität in der Schlacke und des Cr und Ni Gehaltes in der Schmelze behandelt.

Auszug des Autors

UDK: 669.046.446

ASM/SLA: B16a

Metallurgie — Hüttenwesen

G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorić

**Studie über die Anwendung von Siderit Ljubija für die Erzeugung von Sinter**

Železarski zbornik 18 (1984) 3 S 69—74

Mit Hilfe der DTA sind die physikalischen Eigenschaften von Siderit Ljubija in der Luft und in der neutralen Atmosphäre bestimmt worden. In der neutralen Atmosphäre verläuft der Zerfall von Siderit im Temperaturintervall zwischen 300 °C und 600 °C und in der Oxydativen Atmosphäre zwischen 300 °C und 550 °C, denn es verlaufen zugleich der Zerfall und die Oxydation bis zu  $Fe_2O_3$ . Der Zerfall von Siderit verschiedener Kornzusammensetzung ist auch auf der Thermowaage in der Luft, in der neutralen und in der Hochofenatmosphäre durchgeführt worden. Auf einer Laboranlage ist Sinter mit einem Gehalt von 13 %, 22 % und 30 % Siderit erzeugt worden. Sinter ist nachher in einer modifizierten Linder Anlage testiert worden. Die Ergebnisse zeigen, dass der Sinter mit dem kleinsten Sinteranteil am wenigsten zerfallen ist.

Auszug des Autors

UDK: 669.141.247:669.15-194.2:621.785.4

ASM/SLA: AY-b, T7e, J

Metallurgie — Kettenstahl — Wärmebehandlung — Eigenschaften der Ketten

A. Kveder, F. Legat, J. Žvokelj

**Hochfeste kalibrierte Ketten für Aufzüge und Elevatoren**

Železarski zbornik 18 (1984) 3 S 89—100

Für die hochfesten Ketten hat sich der Stahl 20 Ni Cr Mo 2 als am besten geeignet erwiesen. Die beste Wärmebehandlung besteht aus dem Härten beim 870 °C und dem Nachlassen beim 370 °C. Die Erwärmung soll in neutraler Atmosphäre erfolgen. Ein Normalglühen vor dem Härten ist nicht nötig.

Für die Kalibrierung bis zu der Prüfungskraft sind von besonderer Bedeutung die Form und die Ausmasse der Glieder vor dem Ziehen. Die Gliedbreite soll im unteren Teil der Toleranz liegen. Beim Kalibrieren ändert sich die allgemeine Form der Glieder nicht wesentlich, die Kette wird sich aber wegen des Eindrückens an Kontaktflächen um ca 1 % ausdehnen.

Auszug des Autors

UDK: 669.15-196

ASM/SLA: CI-n, R1h

Metallurgie — Oxydation von Gusseisen

C. Pelhan, J. Lamut, R. Kotlica

**Oxydation des mit Kupfer, Nickel und Chrom legierten Gusseisens**

Železarski zbornik 18 (1984) 3 S 81—87

Im Artikel werden die Prozesse bei der Oxydation von Gusseisen legiert mit Silizium, Nickel, Kupfer und Chrom behandelt. Besondere Aufmerksamkeit ist der Bildung der Schutzschicht die bei der Oxydation von Silizium und Chrom entsteht gewidmet. Silizium und Chrom difundieren nach aussen ins Zunder, wo sie oxydieren und eine schützende Oxydschicht bilden die aus  $Fe-SiO_2$  bzw.  $FeCrO_2$  zusammengesetzt ist. Dementgegen haben Nickel und Kupfer keinen Einfluss auf die Oxydation und scheiden sich als Fe — Ni, Fe — Cu bzw. Fe — Ni — Cu Körner im Zunder aus.

Auszug des Autors

# CONTENTS

<p>UDK: 669.046.446 ASM/SLA: B16a</p> <p>Metallurgy — Ironmaking</p> <p>G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorič</p> <p><b>Studies on Application of Ljubija Siderite for Sinter</b> Železarski zbornik 18 (1984) 3 P 69—74</p> <p>Determined are physical properties of Ljubija siderite by DTA in air and neutral atmosphere. In neutral atmosphere the decomposition of siderite takes place between 300 and 600 °C, in oxidative atmosphere between 300 and 550 °C where simultaneously occur decomposition and oxidation to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Decomposition of siderite of various grain sizes was made on thermal balance in air, neutral, and "blast-furnace" atmosphere. On a laboratory equipment sinters with 13, 22, and 30 % siderite were made. They were then tested by a modified Linder method. The results show that the lowest desintegration occurred with sinter containing the lowest amount of siderite.</p> <p style="text-align: right;">Author's Abstract</p>	<p>UDK: 669.15-194.56:669.187.2 ASM/SLA: SS, R1h W18s</p> <p>Metallurgy — Stainless Steel — Arc Furnace — Thermodynamics — Si-C Equilibrium</p> <p>N. Smajić</p> <p><b>Importance and Role of Silicon in Manufacturing Stainless Steel. Part I: Thermodynamic Equilibrium Si-C in Electric Arc Furnace</b> Železarski zbornik 18 (1984) 3 P 75—79</p> <p>Application of FeCr with higher carbon content for manufacturing stainless steel is urgent to reduce the manufacturing costs. But a problem rises due to relatively high Si content in the melt.</p> <p>Preparation of the melt for oxidation in the VOD ladle demands the removal of excess silicon in order not to reduce the output due to high amount of slag, higher specific consumption of refractories, etc. In order to reduce as much silicon as possible by the oxidation in the furnace, the thermodynamic equilibrium between Si and C in the melt with chromium must be known.</p> <p>The paper treats the thermodynamic equilibrium Si-C depending on the temperatur, SiO<sub>2</sub> activity in the slag, and Cr and Ni in the melt.</p> <p style="text-align: right;">Author's Abstract</p>
<p>UDK: 669.15-196 ASM/SLA: CI-n, R1h</p> <p>Metallurgy — Cast Iron with Cu, Ni, Cr — Oxidation</p> <p>C. Pelhan, J. Lamut, R. Kotlica</p> <p><b>Oxidation of cast Irons Alloyed with Copper, Nickel, and Chromium</b> Železarski zbornik 18 (1984) 3 P 81—87</p> <p>In the paper, processes in oxidation of cast irons alloyed with silicon, nickel, copper, and chromium are discussed. A special attention is given to the formation of protective layer which is formed due to oxidation of silicon and chromium. Silicon and chromium diffuse outwards into the direction of scale where they are oxidized and they form a protective oxide layer composed of Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> or FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. On the other hand, nickel and copper do not influence the course of oxidation and they are precipitated in scale as Fe-Ni, Fe-Cu or Fe-Ni-Cu grains.</p> <p style="text-align: right;">Author's Abstract</p>	<p>UDK: 669.141.247:669.15-194.2:621.785.4 ASM/SLA: AY-b, T7e, J</p> <p>Metallurgy-Chain Steel-Heat Treatment-Properties of Chains</p> <p>A. Kveder, F. Legat, J. Žvokelj</p> <p><b>High-Strength Calibrated Chains for Hoists and Elevators</b> Železarski zbornik 18 (1984) 3 P 89—100</p> <p>The most suitable steel for the high-strength chains is 20 NiCrMo 2. Steel for stronger chains should contain 0.20 to 0.23 % C. The best heat treatment is quenching from 870 °C and tempering at 380 °C. Annealing should be in neutral atmosphere. Normalising before hardening is not necessary.</p> <p>For calibration up to the testing force the shape and dimensions of links before the tension are of a special importance. The width of links should be in the lower tolerance region. In calibration the overall shape of links does not change significantly, but the chain is elongated for about 1 % due to embossing on the contacting spots of links.</p> <p style="text-align: right;">Author's Abstract</p>

# СОДЕРЖАНИЕ

<p>UDK: 669.15-194.56:669.187.2 ASM/SLA: SS, Rlh, W18s</p> <p>Металлургия — нержавеющая сталь — дуговая электропечь — термодинамика — равновесие кремний-углерод.</p> <p>N. Smajić</p> <p><b>Значение и роль кремния при изготовлении нержавеющей стали.</b></p> <p><b>I. часть: Термодинамическое равновесие кремний-углерод в ДЭП.</b></p> <p>Železarski zbornik 18 (1984) 3 С 75—79</p> <p>Применение высокоуглеродистого феррохрома при изготовлении нержавеющих сталей необходимо для того, чтобы снизить стоимость производства, хотя при этом наступают проблемы вследствие соответственно высокого содержания Si в расплаве.</p> <p>Эффективное приготовление расплава для окисления в ковше под вакуумом требует предварительное удаление чрезмерного содержания кремния, иначе снижена продуктивность, увеличено количество шлака, также увеличен расход огнеупорной футеровки и пр. Для более полного удаления Si при окислении в дуговой электрической печи необходимо знать термодинамическое равновесие между кремнием и углеродом в расплавах, которые содержат элемент хром.</p> <p>В работе рассмотрено термодинамическое равновесие Si-C в зависимости от температуры, активности SiO<sub>2</sub> в шлаке, а также от содержания Cr и Ni в расплаве. <span style="float: right;">Автореф.</span></p>	<p>UDK: 669.046.446 ASM/SLA: B16a</p> <p>Металлургия — металлургия железа</p> <p>G. Todorović, J. Lamut, B. Dobovišek, L. Šketa, M. Tolar, D. Gregorić</p> <p><b>Исследование применения сидерита из металлического рудника Любляна для изготовления агломерата.</b></p> <p>Železarski zbornik 18 (1984) 3 С 69—74</p> <p>Определены физические свойства сидерита рудника Любляна при помощи ДТА в воздушной и нейтральной атмосфере. В нейтральной атмосфере происходит распадение сидерита в температурном интервале между 300°C и 600°C, а в окислительной — между 300°C и 550°C, так как распадение и окисление до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходят одновременно. Распадение сидерита различных грануляций выполнялось также на термовесах в воздушной, нейтральной атмосферах, а также в „атмосфере доменной печи“. На лабораторном приборе изготовлены синтры с 13%, 22% и 30% сидерита. После этого синтры были подвергнуты испытанию в модифицированном приборе по Линдеру. Полученные результаты показали, что самое меньшее распадение синтера оказалось при грануляции, которая имела меньше всего сидерита. <span style="float: right;">Автореф.</span></p>
<p>UDK: 669.141.247:669.15-194.2:621.785.4 ASM/SLA: AY-b, T7e, J</p> <p>Металлургия — сталь для цепей — термическая обработка — свойства.</p> <p>A. Kveder, F. Legat, J. Žvokelj</p> <p><b>Высокопрочные калибровочные цепи для подъёмников и элеваторов.</b></p> <p>Železarski zbornik 18 (1984) 3 С 89—100</p> <p>Для изготовления цепей высокой прочности более всего соответствует сталь марки 20NiCrMo2. Для более толстых цепей пусть содержание углерода будет между 0,20% и 0,23% С. Самая подходящая термическая обработка этой марки стали это закалка с 870°C и снятием напряжения на 380°C. Нагрев ведется в нейтральной атмосфере. Нормализация стали до закалки не требуется.</p> <p>Для калибровки до испытания на прочность особенное значение имеют форма и размеры звенов до пробы на силу растяжения. Ширина отдельных звенов пусть будет на нижней части допуска. При калибровке глобальная форма звенов существенно не изменяется, хотя вследствие вдавления на местах соприкосновения звенов наступает растяжение цепи прибл. на 1%. <span style="float: right;">Автореф.</span></p>	<p>UDK: 669.15-196 ASM/SLA: Cl-n, R1h</p> <p>Металлургия — сплавы Cu, Ni, Cr — окисление.</p> <p>C. Pelhan, J. Lamut, R. Kotlica</p> <p><b>Окисление отливок легированных с медью, никелем и хромом.</b></p> <p>Železarski zbornik 18 (1984) 3 С 81—87</p> <p>В статье рассмотрены процессы, которые происходят при окислении отливок легированных с кремнием, никелем и хромом. Особое внимание уделено образованию предохранительному слою, который образуется вследствие окисления кремния и хрома. Кремний и хром диффундируют наружу в направлении окалины, где происходит их окисление с образованием предохранительного окислительного слоя, которого составляют Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> отн. FeCrO<sub>4</sub>. Противоположно этому элементы никель и медь не влияют на ток окисления и выделяются в окалине в форме зёрен Fe-Ni, Fe-Cu отн. Fe-Ni-Cu. <span style="float: right;">Автореф.</span></p>



