

KEMIJSKA PROBLEMATIKA OB UVAJANJU PONOVCNE METALURGIJE V ŽELEZARNI RAVNE

DK: 543.51:669.141.25

ASM-SLA: S11, STb, RMq, D9s, D8

Jože Žlof *

Ponovna tehnologija, ki predstavlja v primerjavi s klasično izdelavo jekla občuten vzpon na metalurški kakovostni lestvici, zahteva od kemijske službe pogosto, hitro, celovito in zanesljivo informacijo o kemični sestavi taline in žlindre. Tako obsežni in zahtevni problematiki — ob hkratnem časovnem pritisku — pa so kos le fizikalno-kemične metode; te so v našem primeru predvsem emisijske in rentgenske spektralne metode, ko gre za določevanje večine elementov, ki so navzoči v jeklu v trdnem agregatnem stanju, ter metode, ki temelje na »sežigu« vzorcev pri visoki temperaturi in detekciji nastalih komponent po principu toplotne prevodnosti ali infrardeče absorpcije, ko gre za določevanje plinov.

V sestavku so na kratko prikazani glavni postopki, ki smo jih morali uvesti, dopolniti, spremeniti ali opustiti, da smo v novih okoliščinah čim bolj smotrno sinhronizirali pretok podatkov med jeklarno in kemijsko službo.

UVOD

Prispevek je namenjen predvsem metalurgom — strokovnjakom, ki načrtujejo, uvajajo in izpopolnjujejo tehnologijo proizvodnje, pa tudi tistim, ki jeklo neposredno izdelujejo, saj lahko tako prvi kot drugi — če poznajo vsaj okvirno operativne karakteristike in zmogljivosti pomembnejših aparatov v kemijski službi — poskrbijo, da bo med jeklarji in kemiki čimmanj »nesporazumov«. Samo malce je treba pobrskat po statističnih podatkih in že se prepričamo, da je v večini primerov, ko metalurg podvomi o pravilnosti kemične analize oziroma kemik o upravičenosti metalurških argumentov, kriv nepravilno vzeti ali površno pripravljen preizkušaneec za kemično analizo, zato upam, da bo sestavek, v katerem sem namerno namenil več pozornosti jemanju in pripravi vzorca, kot pa sami analizi, spodbudil k razmišljanju o pravilnem vzorčenju tudi tiste, ki doslej za to delikatno opravilo iz kakršnihkoli razlogov niso imeli pravega posluha.

KVANTOMETRSKA ANALIZA JEKLA

V železarni Ravne opravljamo kemične analize za jeklarno in jeklolivarno v vseh fazah izdelave jekla in v fazi atestiranja izdelanega jekla (razen C, S in plinov) z dvema kvantometroma švicarske tvrdke ARL — z emisijskim kvantometrom 31000 in rentgenskim kvantometrom 72000.

Emisijski kvantometer ima obširnejši program (več elementov, več kanalov) kot rentgen, je zelo občutljiv in primeren za določevanje nizkih koncentracij oligoelementov in mikrolegiranih elementov, razmeroma dobro

določuje elemente z nizkim atomskim številom, kot sta B in C, ki ju rentgen v tej izvedbi ne more določevati, in nekatere, kot As, Sn in Al (v nizkih koncentracijah), ki jih rentgen sicer določuje, a precej manj natančno. Manj primeren je za določevanje visokih koncentracij (pri tem mislimo na koncentracije nad 30 %), skoraj neuporaben pa za analizo nekonduktorjev. Na nekoliko slabšo ponovljivost meritev dostikrat vpliva mikronehomogenost vzorca.

Nasprotno pa je ena glavnih odlik rentgenskega kvantometra prav njegova odlična reproduktivnost meritev. Z njim lahko določujemo koncentracije, ki se približujejo 100 %; nenadomestljiv pa je tudi pri hitri analizi nekonduktorjev, kot so žlindre, sintri in podobne snovi — torej pri materialih, ki jih je treba v železarni stalno ali pa zelo pogosto analizirati.

Iz prikazane primerjave ni težko ugotoviti, da se kvantometra idealno dopolnjujeta. Osnovni program za analizo jekla je izvedljiv na obeh kvantometrih, zato ne prihaja do nikakršnih zastojev v proizvodnji, če kateri od njiju iz kakršnihkoli razlogov — največkrat seveda zaradi okvar ali rednega vzdrževanja — ne obratuje. Izračunavanje rezultatov kemičnih analiz je avtomatsko, saj ima vsak od omenjenih kvantometrov svoj računalnik PDP 11/05. Podatki o kemični analizi s posameznega kvantometra — ali z obeh hkrati — se zbirajo v »mešalniki« (dispečerska postaja, ki jo sestavljata video terminal in tiskalni terminal), ta pa jih preko dislociranega procesnega računalnika PDP 11/40 J pošilja ustreznim pečem v jeklarno. Če gre za analize končnih vzorcev, dobijo potrebno informacijo tudi ostali obrati in priprave dela.

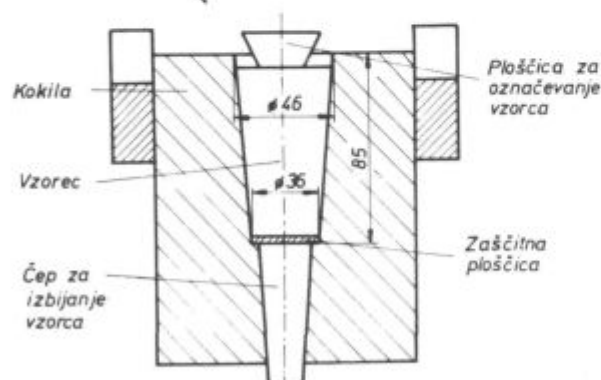
Ta avtomatizacija je precej skrajšala povprečni čas analize in odstranila človekov faktor — kot vir napak — pri prepisovanju različnih podatkov in ocenjevanju odmikov od analiznih predpisov. Predstavlja resno izboljšavo in predhodnico nadaljnjih izpopolnjevanj in prilagoditev kemijskih storitev razmeram ponovčne tehnologije.

Pri spektralni analizi preiskujemo pravzaprav mikro količine snovi. Pri emisijski metodi izpari v času vzbujanja samo nekaj miligramov materiala, in to z zelo majhne površine vzorca. Pri izvajanju rentgenske fluorescenčne analize je površina, namenjena vzbujanju, sicer precej večja (ca. 5 cm²), vendar je celoten volumen vzbujene materije razmeroma majhen, ker znaša globina, do katere prodra primarni rentgenski žarki, le nekaj μm. Količina vzorca, ki sodeluje pri analizi v procesu vzbujanja, je torej v obeh primerih enakega velikostnega reda in je s količino taline, recimo v 40-tonski peči, približno v razmerju 1 : 10¹⁰. To pa pomeni, da je prvi pogoj za pravilno kemično analizo, ki temelji na merjenju jakosti spektralnih črt, reprezentativen preizkušaneec.

Pri klasični izdelavi jekla smo uporabljali za jemanje kvantometrih vzorcev že ustaljeni postopek (zaje-

* Jože Žlof, dipl. inž. kemije je vodja spektroskopskih laboratorijev v železarni Ravne

manje taline iz peči z zajemalko in litje v ustrezno kokilo) — sl. 1; ta način jemanja ima v primerjavi z ostalimi obstoječimi določene prednosti, a tudi hibe. Med prednosti lahko uvrščamo razmeroma enostavno izvedbo, dobro prilagajanje delovnim razmeram in — kar je najpomembnejše — dobro aktivno površino vzorca. Slaba stran tega načina pa je v tem, da lahko talina v zajemalki reagira z žlindro in z zrakom. Reakcija med žlindro in talino je intenzivnejša, če opravimo dezoksidacijo v zajemalki. V tem primeru lahko pride do določenih sprememb kemične sestave.



Slika 1
Shema klasične kokile z vzorcem

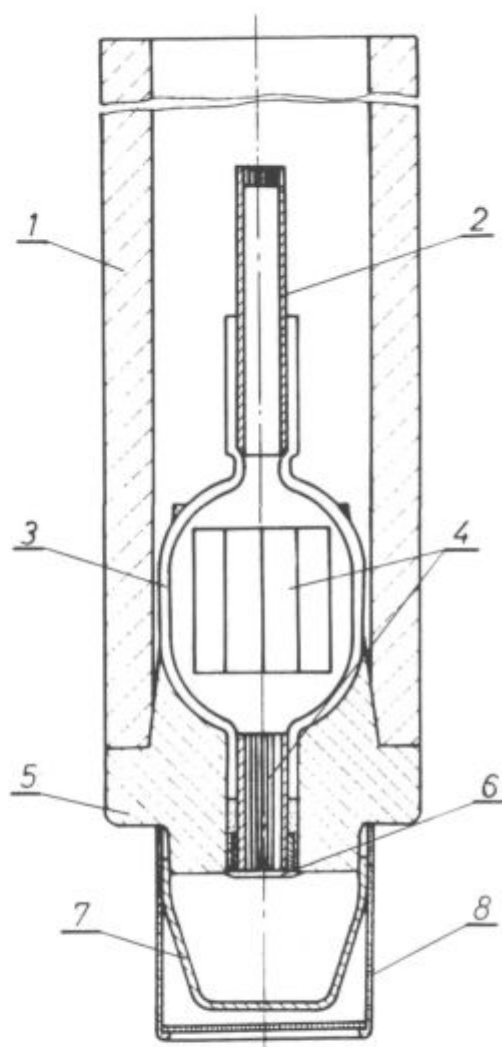
Fig. 1
Scheme of standard mould with the sample

Spektrokemične metode spadajo v skupino tako imenovanih primerjalnih metod, ki temeljijo na predhodni umeritvi, kar pomeni, da je treba za umerjanje aparatur uporabiti klasično analizirane referenčne standarde, ki so v vseh glavnih karakteristikah identični kasneje analiziranim vzorcem. Imeti morajo v določenih mejah enake kemične, spektrokemične, metalurške in mehanske lastnosti. Pri dosednji tehnologiji smo te pogoje striktno izpolnjevali, saj smo kvantometra umerili s sistematično izbranimi standardi iz redne proizvodnje. V jeklarni so izbrusili tehniko jemanja, v službi za kemijo pa z ustreznimi obdelovalnimi stroji skrčili nadaljnjo pripravo vzorca na približno minuto (hlajenje, brušenje, etiketiranje). Večletne izkušnje so pokazale, da je klasična oblika vzorca (prisekani stožec) ob upoštevanju pravil za jemanje in pripravo nadvse primerna; analiza je zanesljiva in hitra, saj je vzorec reprezentativen in ugoden za obdelavo.

Pri novi tehnologiji bomo ohranili klasični postopek za jemanje preizkušancev iz talilne peči (po raztalitvi vložka in fazi oksidacije) in za jemanje končnega vzorca iz curka livne ponovce. Za jemanje taline iz rafinacijske ponovce pa ta postopek ne pride v poštev, saj imamo v tem primeru opraviti z vakuumskim sistemom, v katerega ne moremo poljubno posegati.

V preteklem desetletju so številne tvrdke, med katerimi so najbolj poznane »ARL« — Švica, »LECO« — ZDA, »ELECTRONITE N. V.« — Belgija in »POLDI« — Češkoslovaška, namenile veliko pozornosti uvajanju tako imenovanih sond, s katerimi so zaradi njihovih fleksibilnosti dosegli večje poenotenje jemanja preizkusnih vzorcev jekla in surovega železa. Ta čas je na trgu na voljo vrsta tehnično dognanih sond, ki se med proizvajalci razlikujejo tako rekoč le v odten-

kih. Na tem mestu bom na kratko predstavil sondo firme »ELECTRO-NITE N. V.«, in sicer model SA 4050 0900, ki je po tehnološki in tehnični plati ta hip najbolj dovršen in za naš pestri proizvodni program najprimernejši.



- | | |
|--------------------|---------------------------|
| 1 Kartonska cev | 5 Peščena školjka |
| 2 Kremenova cevka | 6 Zaščitni pokrovček |
| 3 Kalup | 7 Jeklena zaščitna kapa |
| 4 Dezoksidant - Zr | 8 Kartonska zaščitna kapa |

Slika 2

Shema sonde firme »ELECTRO-NITE« (Model SA 4050 0900)

Fig. 2

Scheme of "ELECTRO-NITE" (model SA 4050 0900) probe-taker

Slika 2 prikazuje shemo te sonde. — Telo sonde predstavlja kartonska cev, dolžine 900 mm. V eno stran cevi je vstavljena sonda v ožjem pomenu besede. Centralni del sonde je mandolinasti kalup, ki ga sestavljata simetrično oblikovani polovici iz nizkoogljicne jeklene pločevine. Kalup je vstavljen v kemično in termično popolnoma inertno peščeno školjko. Nos sonde oblikujeta zaščitni kapi — prva kartonska, druga iz tanke pločevine — ki preprečujeta pri prehodu sonde skozi plast

žlindre vsakršno kontaminacijo. V spodnji zoženi del kalupa je vstavljena pločevinasta polnilna cevka (nekateri jo imenujejo tudi hladilna cevka!), v zgornji zoženi del pa kalibrirana kremenova cevka, na koncu katere je mrežasta vzmec, ki v času polnjenja cevke omogoči umik plinov, zadrži pa talino. Vhod polnilne cevke zapira tanka pločevinasta kapica (debeline 0,3 mm), in ko se v kovinski kopeli raztali še ta, začne talina polniti kalup.

Ker je ta model sonde namenjen jemanju nepomirjenega jekla, ima seveda ustrezno količino dezoksidanta, in to cirkonija; manjši del tega se nahaja v polnilni cevki v obliki nagubane pločevine, večji del pa v samem modelu v obliki gladke rebraste pločevine.

Način jemanja

Sondo natakemo na kopje primerne dolžine (spoj na podlagi trenja!); tako podaljšano sondo vstavimo v posebno komoro merilnega stolpa, skozi katero jo potisnemo pravokotno v talino rafinacijske ponovce do globine kakih 50 cm. Skozi plast žlindre moramo sondo potisniti kar se da hitro, medtem ko zadrževanje sonde v kopeli omejimo na interval od 3 do 10 sekund. V tem času se kalup — po principu ferostatičnega pritiska — napolni s čisto, pomirjeno in homogenizirano talino. Jemanje vzorcev iz rafinacijske ponovce je avtomatizirano (celoten čas jemanja in čas mirovanja sonde v talini je moč programirati!); enak tip sonde pa je možno uporabiti tudi za ročno jemanje. Preden se pomudim pri samem vzorcu, še nekaj besed o dezoksidantih!

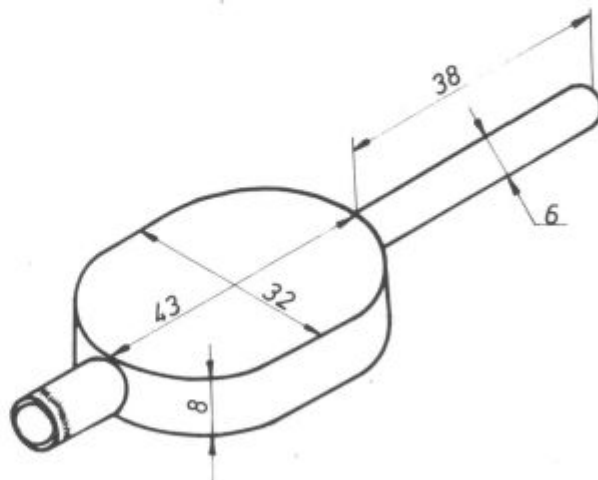
Dezoksidanti

Od dezoksidantov zahtevamo, da izpolnjujejo naslednje kriterije: da se pri obstoječi temperaturi v talini hitro in popolnoma raztalijo, da hitro reagirajo s kisikom, da so dovolj razširjeni in poceni, da niso zdravju škodljivi, da pri vzbujanju ne dajejo močnega ozadja in da njihove spektralne črte ne povzročajo pozicijskih motenj pomembnim črtam določevanih elementov. V praksi se uporabljajo v te namene v glavnem trije elementi: Al, Ti in Zr. Doslej je bil največ v rabi Al, ki je istočasno tudi najbolj poceni. Če je Al določevani element, moramo talino pomiriti s Ti ali Zr. Izmed te trojice je Ti najsihibejši dezoksidant, zato ga dostikrat uporabljamo le kot dodatni dezoksidant, če želimo dobiti vzorec kakovostne strukture. V novejšem času pa je Zr tisti, ki prevzema vlogo univerzalnega dezoksidanta. — Ima še nekoliko večjo afiniteto do kisika kot konvencionalni Al, dobro se prilagaja vsem načinom jemanja (od nizkih temperatur v livnih kadeh do visokih v obročnih pečeh) in vsem tehnikam določevanja kemične sestave. Treba je poudariti, da dobimo v vzorcih, pomirjenih z Al, dostikrat vključke Al₂O₃, ki otežujejo spektralno analizo — predvsem na emisijskih kvantometrih, medtem ko je vzorec, pomirjen s Zr, glede homogenosti popolnoma brezhiben.

Vzorec

Ko potegnemo sondo iz taline, jo snamemo s kopja, udarimo z njenim čelnim delom ob tla ali kak trden predmet, da se peščena školjka zdrobi, nato udarimo ob tla z zadnjim delom cevi in vzorec s kalupom in ostalimi pritisklinami pade na tla. Vzorec, katerega obliko in mere vidimo na sliki 3, je sestavljen iz treh delov: na levi strani je kratka paličica, ki je iz znanih razlogov nehomogena in za kakršnokoli analizo neuporabna; sredinska ploščica se uporablja predvsem za kvantometriško analizo, iz nje pa je moč napraviti tudi ostružke za morebitno klasično kontrolo. Desni paličasti podaljšek

vzorca, za katerega se je že udomačil angleški izraz »pin«, pa je namenjen za redno določevanje ogljika in žvepla ter po potrebi za določevanje kisika in dušika. Pri klasičnem jemanju (z zajemalko in kokilo) je treba pin vzorec vzeti posebej s primerno vakuumsko ampulo, medtem ko je vzorec, vzet s sondo, dvonamenski.



Slika 3

Shematski prikaz vzorca, vzetega s sondo

Fig. 3

Schematic presentation of the sample taken by the probe-taker

Označevanje vzorca

Označevanje vzorca s papirnato etiketo smo a priori izločili. Pri tem načinu bi morali namreč vzorec takoj pri peči — preden bi ga označili — v vodi ohladiti, kar bi oteževalo njegovo nadaljnjo mehansko obdelavo, ker bi se pri forsiranem hlajenju zakalil. Poleg tega bi morali pisati v vzorčevalnici še rezervno etiketo, saj bi se prvotna zaradi večkratnega hlajenja v fazi brušenja poškodovala (strgala ali odlepila). Zato smo izdelali izvirno signirno napravo, ki vtisne oznako v vzorec, ko je ta še vroč.

Napravo sestavljata dva glavna dela: držalo signirnih elementov in podložna plošča. Signirne elemente s števki velikostnega razreda 4 mm in s stebлом kvadrata 6 mm vpneemo v držalo s krilnima vijakoma. Zgornjih pet števki je namenjenih za označevanje šaržne številke, spodnja pa rabi za oznako zaporedne številke preizkušanca. Držalo je privarjeno na ročaj dolžine 250 mm. Podložna plošča (150 × 150 × 40 mm) ima z zgornje strani vdelan utor, prilagojen obliki vzorca, z bočne strani pa privarjen ročaj, da jo lažje prestavljamo. Označevanje samo je razmeroma enostavno; vzorec vstavimo v utor podložne plošče, signirno glavo nastavimo na površino vzorca kar se da pravokotno in s primernim kladivom zmerno udarimo po temenu signirne glave.

Priprava vzorca za analizo

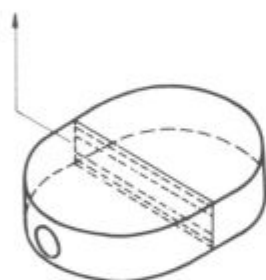
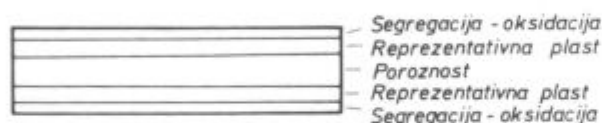
Označeni vzorec pošljemo s pnevmatsko pošto v vzorčevalnico. Med potjo se ravno toliko ohladi, da ga lahko s pripravnimi kleščami vpneemo v primerno oblikovano dvodelno čeljust, ki je gibljivo pritrjena na ohišje ločilnega stroja. Na os stroja je montiranih pet rezalnih plošč, katerih medsebojna razdalja je nastavljena tako, da razrežejo vzorec čimbolj racionalno. Ena plošča odreže krajši, neuporabni pin, ostale štiri plošče pa

razrežejo daljši pin na štiri dele, od katerih tri (vsak ima približno maso 1 g) uporabimo za določevanje ogljika in žvepla, končni del, v katerega je utaljena spiralna vzmet, pa zavržemo.

Novim razmeram rezanja smo prilagodili stroj (znamke HERZOG), ki smo ga predtem uporabljali za rezanje klasičnih pinov, dolžine 10 cm in premera 4 mm. Na novo smo izdelali čeljust podajnega mehanizma, medtem ko smo za smotrno razvrstitev rezalnih plošč morali obstoječo gnano os ustrezno modificirati.

Če uporabimo pin samo za določevanje ogljika in žvepla, ga pred analizo ni treba posebej čistiti, če pa nam rabi za določevanje kisika in dušika, mu moramo s površine odstraniti tanko oksidno plast z brušenjem ali s peskanjem s silicijevim karbidom.

Vzorec za spektralno analizo — rentgensko in emisijsko — pa mora imeti brezhibno obdelano vzbujevalno površino. Četudi vzorec ne kaže površinskih napak (hrapavost, razpoke itd.), je zaradi oksidacijskih in segregacijskih procesov zunanja plast za kvantometriko analizo neuporabna. Slabše kakovosti je tudi sredina vzorca zaradi poroznosti kot posledice krčenja materiala. Tipično porazdelitev posameznih plasti v vzorcu mandolinaste oblike prikazuje slika 4.



Slika 4

Tipična porazdelitev plasti v vzorcu mandolinaste oblike

Fig. 4

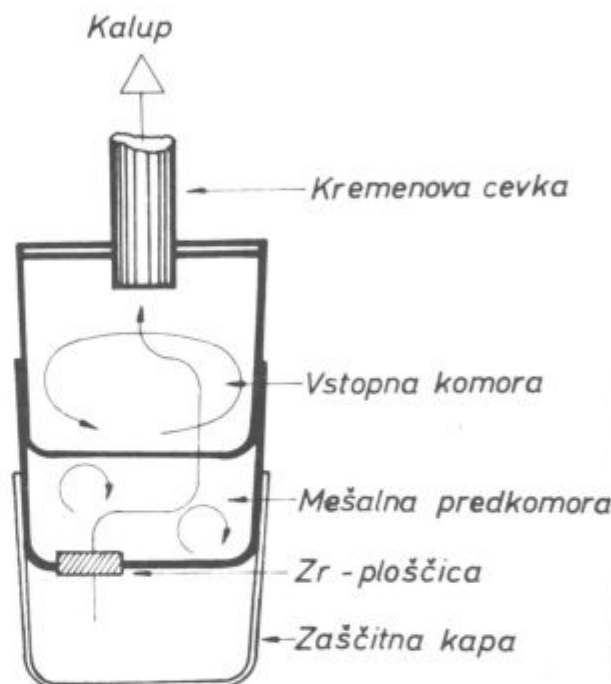
Typical distribution of the layer in the mandoline-like sample

Raziskave so pokazale (podobne podatke pa najdemo tudi v strokovni literaturi), da moramo odstraniti 1 do 2 mm debelo površinsko plast, če želimo priti do reprezentativne ploskve. Za posnetje tega sloja sta primerna predvsem dva načina: rezkanje za mehkejši material in brušenje za trše kvalitete. V oddelku mehanske obdelave železarne Ravne bodo za ta namen izdelali specialni rezkalni stroj, prilagojen za obdelavo vzorcev v obliki ploščic. Seveda je smotrno, da z rezkanjem posnamemo površino, ko je vzorec še vroč, in ga v vodi ohladimo šele pred zaključnim brušenjem!

Ta čas pa uporabljamo za odstranjevanje nehomogene plasti — za mehke in za trde kvalitete — grob-brusilni stroj (z masivno brusilno ploščo). Ker je vzorec tanek, ga pri brušenju ne moremo držati neposredno z roko, ampak le z ustreznimi pripomočki. Za brušenje magnetnih kvalitete smo izdelali posebno držalo, opremljeno z močnim magnetom in mehanizmom za enostavno in hitro ločitev ploščice od držala po končanem brušenju. Vzorce nemagnetnih jekel držimo z mehanskim kleščnim držalom. Brušenje opravimo v treh fazah: najprej na grobbrusilnem stroju, nato na brusil-

nem papirju, zrnatosti 60, in končno na papirju, zrnatosti 80 (zrnatost podana po DIN — normah!). Vzorec se pri brušenju močno greje, zato ga je treba večkrat hladiti. Vse faze brušenja s hlajenjem vred trajajo zaenkrat kako minuto. Ko pa bomo vključili v obdelavo še rezkalni stroj, povprečni čas priprave kvantometrikega vzorca ne bi smel presegati 30 sekund.

Iz velike družine sond »SAMP-O-LINE«, firme ELECTRO-NITE, smo poleg opisanega modela preizkusili še nekatere druge. Našim razmeram bi prav tako ustrezal model SA 3252 0900, ki ima namesto polnilne cevke vgrajeni dve komori — mešalno in vstopno (slika 5), v katerih se talina dobro dezoksidiira in homogenizira, preden zapolni kalup.



Slika 5

Shema homogenizacijske komore

Fig. 5

Scheme of the homogenization chamber

Čeprav sta tako pri modelu s polnilno cevko, pa tudi pri modelu s homogenizacijsko komoro na voljo tudi izvedbi s Ti oziroma z Al kot dezoksidantom, dajem prednost izvedbi s Zr.

ANALIZA ŽLINDRE Z RENTGENSKIM KVANTOMETROM

Z vidika kemične sestave so žlindre razmeroma zapletene snovi, zlasti če gre za žlindre, ki spremljajo izdelavo legiranega in močno legiranega jekla, kot je običajno to primer v naši železarni, zato je klasična kemična analiza teh materialov dokaj zahtevna, dolgotrajna in temu primerno tudi draga. Prav ponovna metalurgija, ki zahteva v primeri s klasično tehnologijo »pogostejšo in hitrejšo« analizo žlinder, posebej še v obdobju, ko metalurgi raziskujejo parametre, na podlagi katerih bodo predpisali optimalne tehnološke postopke za izdelavo posameznih vrst jekel, je bila povod, da smo se v službi za kemijo odločili za postopen prenos analize žlinder na rentgenski kvantometer.

Pri tej relativni metodi pa, kot vemo, moramo imeti za umeritev aparature na voljo večje število skrbno pripravljenih in natančno analiziranih standardov.

Jemanje vzorcev žlindre

Sistematičnega zbiranja vzorcev smo se lotili že pred dobrim letom in pol. Kemijska služba je napravila seznam kvalitet (tabela 1), pri katerih so v topilnici v času redne proizvodnje med izdelavo šarže v tipičnih fazah (po raztalitvi, po oksidaciji in pred izlivom) vzeli po ca. 1 kg žlindre. Kvalitete smo izbrali tako, da ima vsaka pomembnejša vrsta jekla v tem izboru svojega predstavnika. Tako smo prišli do avtentičnih vzorcev, ki pokrivajo realno pričakovana koncentracijska področja vseh sestavin, karakterističnih za žlindre pri proizvodnji jekel v naši železarni. Da smo se izognili onečiščenju vzorcev pri samem jemanju, smo izdelali posebno posodo iz nerjavne pločevine (oblika pekača), v katero smo s klasično zajemalko prenesli žlindro iz peči.

Tabela 1: seznam kvalitet, pri katerih so bili vzeti vzorci žlindre

Zap. št.	Oznaka	Oznaka	Zap. št.	Oznaka
1.	Č.1530 C 45	17.	Č.5421 ECN 200	
2.	Č.2332 65 Si 7	18.	Č.6445 Osikro sp.	
3.	Č.4146 OCR 4 ex. sp.	19.	Č.6453 Utop sp.	
4.	Č.4321 EC 100	20.	Č.6880 BRW	
5.	Č.4561 Ravnin 2	21.	Č.6881 BRW 1	
6.	Č.4570 Prokron 2 sp.	22.	Č.8140 145 V 33	
7.	Č.4572 Prokron 11 sp.	23.	Č.9681 BRCV	
8.	Č.4574 Prokron 12 sp.	24.	Č.9682 BRC 3	
9.	Č.4577 Prokron 15	25.	Č.9780 BRC Mo	
10.	Č.4581 Prokron 9	26.	Č.9880 OSV 1	
11.	Č.4734 VCMo 230	27.	Č.13460V 12 MnCr L	
12.	Č.4750 OCR 12 ex.	28.	Č.14273 Prokron 16 L	
13.	Č.4757 Utop Mo 4	29.	Č.14576 Prokron As L	
14.	Č.4870 28-30-4-N	30.	Č.14785 CRH 77 L	
15.	Č.4961 Ravnal 2	31.	— X 45	
16.	Č.4970 Prokron 10	32.	— Utop Ti L	

Kemična analiza

Kemično analizo vzorcev žlindre smo opravili s preizkušenimi klasičnimi metodami (gravimetrija, volumetrija, potenciometrija), s spektrofotometričnimi metodami, z metodami atomske absorpcije in induktivno priklopljene plazme (ICP) ter z metodami ionoselektivnih elektrod. Da ne bi prišlo do morebitnih sistematičnih napak, smo vsako sestavino določili po najmanj dveh metodah. Tabela 2 prikazuje koncentracijski interval posameznih komponent analiziranih vzorcev.

Tabela 2: Koncentracijsko področje posameznih sestavin v vzorcih žlindre

sestavina	konc. podr. (%)	sestavina	konc. podr. (%)
SiO ₂	6,1 — 39,5	V ₂ O ₅	0,01 — 9,9
Al ₂ O ₃	1,1 — 12,9	TiO ₂	0,1 — 2,6
FeO	0,5 — 32,1	Cr ₂ O ₃	0,01 — 40,3
MnO	0,1 — 16,2	W	0 — 4,3
CaO	6,4 — 69,5	Ni	0 — 7,3
MgO	1,6 — 24,0	Mo	0 — 0,35
P ₂ O ₅	0,005 — 0,75	S	0,02 — 0,42

Priprava standardov za kvantometrično določevanje žlindre

Vzorci žlindre za rentgensko fluorescenčno analizo pripravljamo v glavnem na dva načina: prvič s stiskanjem zmlete substance (z dodatkom veziva ali brez nje) v vzorce tablete oblike, drugič s pretaljevanjem zmesi zmlete žlindre in ustreznega talila.

Prvi način je enostaven in hiter, skriva pa v sebi številne izvire napak, ki njegovo uporabnost, posebej pri strožjih analitskih kriterijih, močno omejujejo. Vzorci že po mletju niso povsem homogeni. Pri enaki kemični sestavi lahko obstajajo razlike v kristalni strukturi. Pogosto se pojavljajo močni interelementni učinki, ker je delež veziva razmeroma neznamen. Delci snovi različne trdote se pojavljajo po mletju v različni velikosti, pri čemer pogosto mehkejše komponente zagrinjajo trše. Z vezivom ni možno vzorcev poljubno razredčiti, prav tako praviloma ni mogoče dodati internega standarda. Priprava sintetičnih standardov iz oksidov ali soli je smiselna le v izjemnih primerih.

Naštete pomanjkljivosti prvega postopka so dovolj tehten razlog, da smo se odločili za pripravo vzorcev po drugem, torej talilnem postopku, ki je sicer nekoliko daljši in vsestransko zahtevnejši, vendar zagotavlja temu ustrezno tudi zanesljivejšo določitve. Na tem mestu ne bom govoril na splošno o talilni metodi, ampak o konkretni talilni aparaturi, pripomočkih in kemikalijah, ki jih uporabljamo v naši službi za izpeljavo te metode.

Izdelava vzorcev po tem postopku poteka po naslednjem zaporedju: grobo mletje, fino mletje, priprava zmesi žlindre in talila, taljenje zmesi, ulivanje taline v kalup.

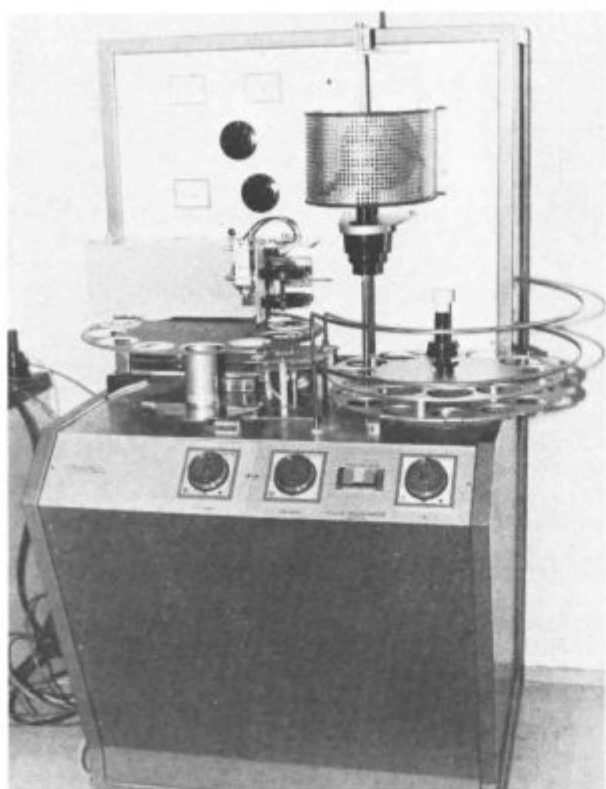
Grobo mletje opravimo v željstnem drobilcu (»MORGARDS-HAMMAR«, model A 23), fino — do zrnatosti pod 100 μm — pa v vibracijskem mlinu (»HERZOG«, model HSM 100). Boraks (Na₂B₄O₇, zrnatosti od 100 do 500 μm, uporabljamo največkrat kot samostojno talilo, lahko pa pripravimo tudi talilne mešanice, v katerih so poleg boraksa v določenih masnih razmerjih zastopana še ostala znana talila, kot so litijev tetraborat (Li₂B₄O₇), Li₂CO₃ (litijev karbonat), dilantantov trioksid (La₂O₃), natrijev nitrat (NaNO₃) itd.

Talilna aparatura in potek taljenja

Na sliki 6 vidimo talilnik francoske firme »HERMANN-MORITZ«, model FZ 12, ki se je v svetu že močno uveljavil, zato ga je kupila tudi naša železarna.

Zmes določene količine zmlete žlindre in ustreznega talila dobro premešamo in jo talimo v lončku iz zlitine Pt in Au, standardne dimenzije (zgornji premer 46 mm, spodnji premer 23 mm, višina 34 mm). Taljenje poteka po principu indukcijskega ogrevanja lončka v temperaturnem intervalu med 800—1400°C. Čas taljenja je mogoče poljubno nastaviti, običajno pa se giblje med 5 in 10 min. Po končanem taljenju se talina avtomatsko prelije v ogrevani kalup (tudi to ogrevanje je indukcijsko; reguliramo pa ga lahko v območju 300 do 800°C!), kjer se vzorec počasi ohlaja. Po nekaj minutah doseže sobno temperaturo in je pripravljen za analizo brez vsakršne dodatne obdelave. Vzorec ima obliko rahlo konične ploščice, premera 30 oziroma 40 mm, njegova debelina pa znaša od 2 do 4 mm, odvisno pač od količine zatehtane žlindre in talilnih dodatkov. Sveže pripravljene vzorce je bolj ali manj prozoren, zato se je zanj uveljavil izraz »perla«, po naše bi ga lahko imenovali bisernik. S časom izgublja blesk, vendar motnost ne vpliva na rezultate analize.

S talilno napravo je možno pripraviti 12 vzorcev v kontinuirni seriji. Operacije taljenja, mešanja, izlivanja



Slika 6
Talilnik firme »HERMANN-MORITZ«
Fig. 6
Crucible "HERMANN-MORITZ"

in ohlajanja si sledijo po vnaprej izbranem programu. Celotna priprava enega vzorca traja od 10 do 15 minut.

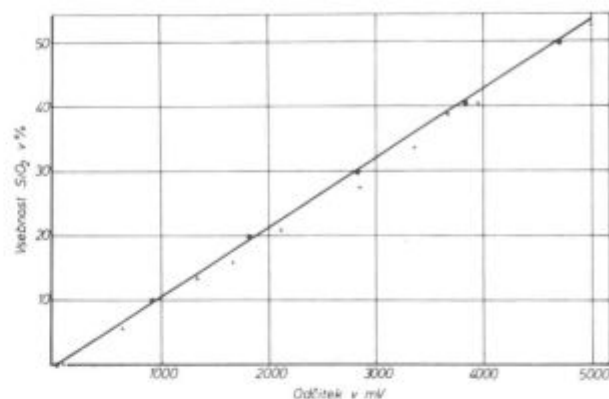
Žlindro mešamo s talili v različnih utežnih razmerjih; literatura navaja razpone razmerij od 1:25 do 1:100. Razmerje je pač treba prilagoditi tipu žlindre in koncentracijam določevanih sestavin!

Za talilne lončke in kalupe, v katere ulivamo raztaljeno žlindro, čista platina ni uporabna, saj se talina premočno prileplja na stene, s tem pa povzroča pokanje bisernikov. Če so lončki in kalupi izdelani iz zlitine Pt/Au (9% Pt, 5% Au) — take komplete uporabljamo pri nas — opisane težave odpadejo, ker so stene praktično »neomoljive«.

Umeritev rentgenskega kvantometra za analizo žlindre

To opravilo je v primerjavi s predhodnimi seveda najbolj obsežno in kočljivo, saj zahteva vrsto temeljitih sistematičnih raziskav. V prvi fazi je treba izdelati »navidezne« umeritvene krivulje (binarne ali osnovne) za vse določevane komponente, v drugi pa na podlagi preliminarnih meritev določiti vrsto in potrebno število dodatnih sintetičnih standardov (ternarnih, kvarternih itd.), na podlagi katerih bomo izračunali ustrezne empirične korekturne koeficiente in z njimi kvantitativno izrazili delež posameznih motenj. Korekturni faktorji bodo zajemali motnjo osnove, pozicijske motnje ter interelementne motnje (motnje spremljajočih sestavin), ki so lahko aditivne in multiplikativne. — Ena od pomembnejših dobrih strani tega postopka je tudi v tem, da lahko pripravimo sintetične standarde poljubne kemične sestave iz čistih oksidov! Tretja, zaključna faza

pa vključuje razvrščanje obstoječih tipov žlinder v spektrokemično sorodne enote in izdelavo dokončnih umeritvenih programov.



Slika 7
Binarna umeritvena krivulja za določevanje SiO₂ v žlindrah
Fig. 7
Binary calibration curve for determining SiO₂ in slags

Dosedanje raziskave (prišli smo do konca prve faze) kažejo, da so medsebojni učinki večine komponent kljub precejšnji razredčitvi občutni in jih bo treba metodično ovrednotiti. Na sliki 7 vidimo potek binarne umeritvene krivulje za določevanje SiO₂ v žlindrah. Krivulja spada med tiste, pri katerih motnje zaradi spremljajočih sestavin obstajajo, niso pa izrazite. Točke, označene s križci, pripadajo žlindram iz proizvodnje. Da te točke ne padejo na krivuljo ali v njeno bližino, sta kriva predvsem Cr in Mn.

DOLOČEVANJE OGLJIKA IN ŽVEPLA TER PLINOV V JEKLU

Določevanje ogljika in žvepla

Emisijski kvantometer 31000 ima vgrajena kanala za določevanje ogljika in žvepla, zato sta omenjena elementa vključena v redno kvantometriko analizo jekla; vendar so pri nas metalurške zahteve glede natančnosti določevanja teh dveh elementov preostre (zlasti za C!), da bi jih lahko kvantometer izpolnil. Ker deluje ta aparat po principu merjenja relativnih intenzitet I_E/I_{Fe} (razmerja jakosti črte določevanega elementa proti jakosti črte osnove — Fe), potrebuje za izračun kompletne kemične analize omenjeno razmerje za vsak prisoten element, tudi za C in S. No, za ta interni izračun je pa orientacijska kvantometrična določitev dovolj točna! Za natančno določevanje ogljika in žvepla uporabljamo ta čas aparate CS-44, CS-46 in WR-12 (ameriške firme »LECO«). Nova tehnologija ne prinaša na področje določevanja C in S kake bistvene spremembe. Edina pomembnejša razlika je v debelini paličastega vzorca (klasični pin ima premer 4 mm; pin, vzet s sondo, pa 6 mm). Ker je novi vzorec debelejši, ima pri enaki masi (zatehta ca. 1 g) manjšo začetno reakcijsko površino, zato je za popolni sežig treba dodati nekoliko več akceleratorja.

Krajša študija, v kateri smo obdelali podatke določitev ogljika in žvepla za dvajset kompletnih vzorcev (ploščica in pin), je pokazala, da so parametri, ki ponažarjajo ponovljivost in pravilnost dobljenih rezultatov,

v dopustnih statističnih mejah. Ugotovili smo, da je pin vzorec homogen po vsej uporabni dolžini in da oblika analiziranega vzorca (iz ploščice smo pripravili ostružke) — s pridržkom, da vzorec kvantitativno »zgori« — praktično ne vpliva na rezultat določitev.

Določevanje kisika in dušika

Za sočasno določevanje O_2 in N_2 uporabljamo »LECO« aparat (model TC-30). Ker je priprava vzorcev za določevanje O_2 delikatnejša kot za N_2 , določujemo pa ju v isti zatehti, jo je treba prilagoditi zahtevam, ki jih narekuje kisik: z vzorca odstranimo tanko oksidno plast s peskanjem s silicijevim karbidom, nato pa ga nasekamo na delčke primerne dolžine. — Če nam zadoštuje samo določitev N_2 , lahko namesto pina uporabimo tudi ostružke!

Obstoječa sekalna naprava in komora za peskanje sta bili izdelani za pripravo klasičnega pina, zdaj pa smo ju priredili tako, da lahko z njima obdelamo tudi novi — krajši, a debelejši pin. — Analiza več vzporedno vzeti vzorcev z vakuumsko ampulo in potopno sondo je dala spodbudne rezultate. Razlike med posameznimi določitvami so se gibale v mejah analitskih napak.

Vzorec, vzeti s sondo, zadostuje torej za kvantometriko analizo ter za določitev C in S ali O_2 in N_2 , ne moremo pa v istem pinu določiti vseh štirih elementov. Če zahteva topilnica poleg kvantometrične analize tudi analizo C, S, O_2 in N_2 , mora vzeti dva kompletna vzorca, pri čemer ostane ploščica enega vzorca neizkoriščena.

Določevanje vodika

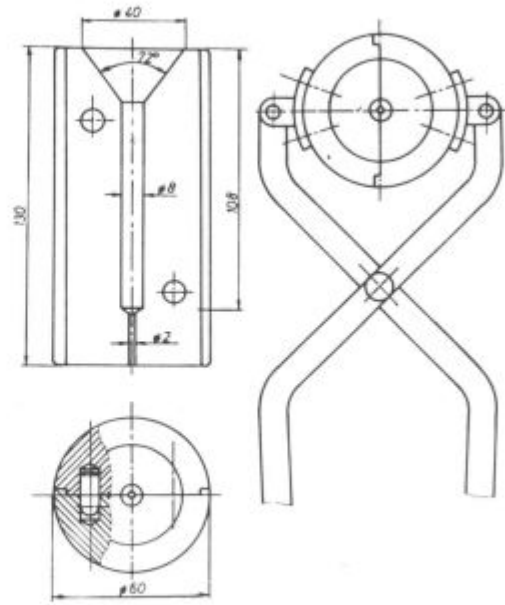
Tudi vodik določujemo z aparatom firme »LECO« (model RH-1). Doslej smo ga redno določevali samo v nekaterih kvalitetah, v večini primerov pa smo količino vodika preverjali le občasno. Nova tehnologija pa narekuje — zlasti v uvajalnem obdobju — redno analizo vodika (v talini po oksidaciji in v talini izdelanega jekla), na podlagi katere lahko metalurgi ugotovijo učinkovitost razplinjanja v rafinacijski ponovci.

Čeprav imamo z določevanjem vodika v vzorcih, vzeti s standardno vakuumsko ampulo (dolžina cevke: 120 mm, notranji premer: 6 mm, debelina stene: 1 mm), že precej izkušenj, smo se zaradi dejstva, da so bile vrednosti za vodik v večini šarž, izdelanih po novem postopku, višje od predvidevanih, odločili za obširnejšo raziskavo, ki naj bi potrdila pravilnost dobljenih vrednosti ali pa nakazala morebitne vrinjene sistematične napake, zaradi katerih bi lahko bile vrednosti dejansko previsoke.

Preden so se za jemanje vzorcev iz taline uveljavile vakuumске ampule, so bile v rabi za te namene praktično samo kovinske kokile, za katere lahko trdimo, da so v izpopolnjeni verziji tako zanesljive, da nam lahko rabijo kot neke vrste standard pri preizkušanju novih načinov vzorčenja.

Tudi mi smo pri tej raziskavi segli po klasični kokili. Odločili smo se za tip, kakršnega priporoča francoski inštitut »I.R.S.I.D.« (Institut de Recherches de la Sidérurgie Française). Ta kokila se razlikuje od mednarodne samo v premeru odprtine (»IRSID« — premer 8 mm, mednarodna — premer 12 mm), in prav to je prevesilo odločitev v njeno korist, saj nam vzorci manjšega premera vsestransko bolj ustrezajo. Kokilo smo izdelali doma po shemi (slika 8), ki se od originalne predloge razlikuje le v nekaj podrobnostih.

Okvirni program načrtovane raziskave zajema vzporedno jemanje vzorcev z vakuumsko ampulo in bakreno kokilo pri več kvalitetah (navadne, prokronske, brzo-



Slika 8

Shema bakrene kokile

Fig. 8

Scheme of the cooper mould

rezne itd.) — v značilnih fazah med izdelavo jekla — v povsem enakih okoliščinah, kemično analizo vzeti preizkušancev, sistematično obdelavo podatkov, izbiro primernejšega postopka na osnovi dobljenih rezultatov ter izdelavo preciznih navodil za jemanje in mehansko obdelavo vzorcev za izbrani postopek.

Ker raziskava še ni končana, ne moremo na tem mestu dati dokončnih ugotovitev. Iz že opravljenih meritev pa je razvidno, da pri skrbnem vzorčenju — v vseh kritičnih fazah (zajemanje taline, odstranjevanje žilindre, pomirjanje taline, odzvet taline z vakuumsko ampulo oziroma bakreno kokilo, hlajenje vzorca v vodi, hlajenje vzorca v tekočem dušiku, sekance vzorca, segrevanje sekancev na sobno temperaturo, razmastitev in sušenje sekancev) — ne prihaja med preizkušanci, vzeti z vakuumsko ampulo oziroma bakreno kokilo, do omembe vrednih razlik pri kemični analizi vodika. Način jemanja vzorcev z vakuumsko ampulo je priložnejši in hitrejši, zato ga bomo tudi v prihodnje obdržali. Obstaja pa pri njem — v primeru površnega dela — večja nevarnost površinske kontaminacije (višje vrednosti za $H_2!$) kot pri načinu jemanja z bakreno kokilo. Področje določevanja plinov v jeklu je nasploh zelo občutljivo, zato nobena, še tako izpopolnjena metoda ne more obiti problematike reprezentativnosti, homogenosti, kontaminacije, izgub itd. Najbolj svojevrsten od vseh plinov pa je zaradi svojih ekstremnih fizikalnih lastnosti prav vodik.

Če bodo torej delavci v topilnici jemali vzorce dosledno po navodilih, ki jih bo po končani raziskavi pripravila služba za kemijo, bodo odpadli vsi dvomi o pravilnosti analize vodika.

ZAKLJUČEK

Uvedba ponovne tehnologije v naši železarni je terjala od službe za kemijo naslednja opravila:

— izvedbo projekta za povezavo računalnikov rentgenskega in emisijskega kvantometra z glavnim proces-

nim računalnikom jeklarne, s čimer je omogočen neposreden prenos podatkov o kemični analizi na ustrezen terminal v jeklarno, valjarno, kovačnico in minilivarno,

— prilagoditev jemanju preizkušancev za kemično analizo s potopno sondo iz rafinacijske ponovce in preureditev obstoječih oziroma izdelavo dodatnih naprav za hitro nadaljnjo pripravo vzorcev (kvantometriška analiza, določevanje C in S ter plinov),

— postopek prenos analize žlindre na rentgenski kvantometer (nekateri faze umeritve aparature so še v teku),

— poostreno kontrolo količine plinov v jeklu.

Z omenjenimi posegi smo kompletirali kemijske storitve na kakovostni ravni, ki izključuje možnost, da bi

nas nova tehnologija s svojimi še tako specifičnimi zahtevami občutneje presenetila.

Viri

1. E.L. Grove: Applied Atomic Spectroscopy (Volume 1).
2. Analyse der Metalle; Dritter Band — Probenahme (Springer — Verlag 1975).
3. Paul Verschueren: HOW TO SUCCESSFULLY OBTAIN METALLURGICAL SAMPLES FROM LIQUID STEEL AND HOT METAL (SAMP-O-LINE Users Guide).
4. M. Hanin: INSTRUCTIONS FOR SAMPLING AND SAMPLE PREPARATION FOR FAST ANALYSIS OF HYDROGEN IN LIQUID STEEL.

ZUSAMMENFASSUNG

Wichtige Forderungen der Pfannenmetallurgie sind Geschwindigkeit und Zuverlässigkeit der chemischen Analysen, deshalb ist den genannten Parametern grösste Aufmerksamkeit gewidmet worden, sowohl bei der quantometrischen Analyse mit welcher der grösste Teil der Elemente im Stahl bestimmt wird, wie auch bei der Schlackenanalyse und der Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel und der Gase im Stahl.

Durch eine funktionelle Koppelung des Röntgen und Emissionsquantometers mit dem »Mischer« der die Daten der chemischen Analysen von dem einzelnen Quantometer oder beiden annimmt und diese über einen dislozierten Prozessrechner an die entsprechenden Öfen im Stahlwerk weiterleitet, ist die durchschnittliche Analysendauer wesentlich verkürzt worden. Der menschliche Faktor als Fehlerursache beim Überschriften verschiedener Daten und bei der Bewertung der Analysenabweichungen ist fast vollkommen abgeschafft worden.

Neuen Verhältnissen ist auch die Probenahme für die chemische Analyse angepasst worden. Die Proben werden aus der Pfanne mit der Sonde der Firma »Elektronite NV« Model SA 4050—0900 entnommen. Diese entspricht unserem Erzeugungsprogramm am besten. Die Probe selbst hat eine Mandolinform. Der flache Teil dient der quantometrischen Analyse, der stabförmige Teil für die Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel oder Sauerstoff und Stickstoff. Für die schnelle Vorbereitung der Proben, ist eine Vorrichtung für die Bezeichnung der Proben so lange die noch warm sind, entwickelt worden. Die bestehende Trennmaschine ist in der Weise zugerechnet worden, dass die Probe rationell zertrennt werden kann. So eben ist eine Vorrichtung konstruiert worden mit der man bei weichen Güten die unhomogene Schicht abnehmen kann. Für das Halten der Proben beim Schleifen sind zwei Sorten der Halter — ein Magnethalter für magnetische und ein mechanischer Halter für unmagnetische Güten hergestellt worden.

In der Zeit, in der sich Hüttenleute bemühen bessere technologische Verfahren für die Erzeugung einzelner Stahlsorten nach neuer Technologie zu entwickeln, ist eine schnelle und komplette Schlackenanalyse unentbehrlich. Da die klassische Schlackenanalyse kompliziert und langwierig ist, haben wir uns für eine allmähliche Übertragung dieser Analyse auf den Röntgenquantometer entschlossen. Dazu ist bei der Erzeugung von Stahl nach einem Verzeichniss bei 32 Stahlgüten ca 1 kg Schlacke (nach dem Einschmelzen nach dem Frischen und vor dem Abstich) entnommen worden. So sind wir zu authentischen Proben gekommen, die kennzeichnend für den Erzeugungsprogramm in unserem Stahlwerk sind und die reell erwartenden Konzentrationsbereiche aller Bestandteile überdecken. Die chemische Analyse der Schlacken ist mit bekannten klassi-

schen Methoden und geprüften modernen Methoden wie Spektrophotometrie u. s. w. durchgeführt worden. Die Kontrollproben (schwach konische Scheiben von 30 mm Durchmesser) für die Eichung des Röntgenquantometers sind nach dem Schmelzverfahren vorbereitet worden.

Bis jetzt sind die scheinbaren Eichkurven für die Mehrheit der zu bestimmenden Bestandteile ausgearbeitet worden. Vor der Ausarbeitung der endgültigen Eichprogramme müssen noch die empirischen Korrekturkoeffizienten ausgerechnet werden, womit quantitativ der Anteil der gegenseitigen Störeinflüsse ausgedrückt wird.

Auf dem Gebiet der Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel so wie Sauerstoff und Stickstoff bringt die neue Technologie keine wesentlichen Änderungen. Der einzige Unterschied ist in der Dicke der Stabprobe (früher 4 mm, jetzt 6 mm im Durchmesser). So sind durch kleinere Umarbeiten an der Probenvorbereitungsmaschine und durch minimale Änderungen der Bestimmungsverfahren der genannten Elemente die Probleme zufriedenstellend gelöst worden.

Die Wasserstoffbestimmung hat uns etwas mehr Unannehmlichkeiten verursacht. Da die Wasserstoffgehalte bei den meisten nach dem neuen Verfahren erzeugten Schmelzen höher waren als wir erwartet haben, waren wir gezwungen umfangreiche Untersuchungen durchzuführen um festzustellen, ob der Wasserstoffgehalt im erzeugten Stahl wirklich hoch war und die Entgasung zu schlecht, oder waren die hohen Wasserstoffwerte eine Folge der Probenkontaminierung bei der Entnahme der Proben oder bei ihrer späteren Vorbereitung für die Analyse.

Dieser Untersuchungsprogramm umfasst parallele Probenahme mit der Standardampulle und der Kupferkokille (nach I.R.S.I.D) bei mehreren Stahlgüten bei gleichen Bedingungen, chemische Analyse der entnommenen Proben, systematische Datenbearbeitung, die Auswahl des gemessenen Verfahrens auf Grund der erhaltenen Ergebnisse und die Ausarbeitung genauer Anweisungen für die Probenahme und die Probenvorbereitung.

Die Untersuchungen sind noch nicht ganz beendet so können noch keine endgültigen Feststellungen gegeben werden. Aus den gemachten Messungen geht hervor, dass bei sorgfältiger Arbeit in allen kritischen Phasen keine nennenswerten Unterschiede im Wasserstoffgehalt bei der Analyse der mit der Vakuumampulle oder der Kupferkokille entnommenen Proben auftreten. Die Probenahme mit der Vakuumampulle ist schneller und praktischer, so behalten wir sie auch in der Zukunft. Bei leichtfertiger Arbeit ist jedoch die Gefahr der Oberflächenkontaminierung grösser. Nach all dem kann gesagt werden, dass gerade die Probenkontaminierung die Ursache für die erwähnten höheren Wasserstoffgehalte war.

SUMMARY

Special demands given by the ladle metallurgy are the speed and reliability of chemical analyses, thus to those parameters most attention was given — both in the quantitative analysis for determining the most elements in steel, in the slag analysis, and in determining carbon, sulphur, and gases.

Functional connection of X-ray and emission quantometer, «the mixer», accepting data on chemical analysis of a single quantometer, or simultaneously of both, and the dislocated process computer sending data to corresponding furnaces in the steel plant, enabled to reduce the average time of analysis substantially and to nearly completely eliminate the human factor as the error source in copying various data and estimating deviations from the prescribed analyses.

Also sampling for chemical analysis was adjusted to the new conditions. Melt sample is taken from the refining ladle by the probe-taker "ELECTRONITE N. V." — Model SA 4050 0900, made in Belgium, which corresponds the best to our variegated and demanding manufacturing program. The taken sample has a mandolina-like form and is a two-purpose; plate is used for quantitative analysis, rod for determining carbon and sulphur or oxygen and nitrogen. In order to prepare a representative sample in the shortest time, an original signing device was made which makes signs into samples being still hot, the existing separating machine was adjusted so that the sample is cut the most rationally, and another device was designed to broach the nonhomogeneous layer in softer steel qualities, and to hold samples (which become hot in grinding) two holders were made — magnetic one for magnetic, and mechanical one for nonmagnetic steel.

When metallurgists look for parameters being base for prescribing the optimal technological procedures for manufacturing single steel types by the new technology, a fast and complete slag analysis is urgent. Since the standard slag analysis is relatively complicated and long, a decision was made to transfer this analysis to the X-ray quantometer. According to the list prepared in the chemical laboratory and containing 32 qualities, approximately 1 kg of slag was taken for each item in the plant during manufacturing a corresponding melt (after melting down, after oxidation and before pouring). Thus authentic samples were obtained which really cover the expected concentration regions of all components characteristic for slags in manufacturing steel in our steel plant. Chemical analysis of samples was made by known standard

methods and by tested modern methods (spectrophotometry, atomic absorption, ICP, etc.). Standards (slightly tapered plates, 30 mm in diameter) for calibration X-ray quantometer were prepared by the melting method.

So far, "apparent" calibration curves (binary or basic) for the majority of components to be determined were made. Before preparing the final calibration programs still the evaluation of corresponding empirical correction coefficients must be done which will enable to express quantitatively the portion of mutual interferences.

For determining carbon and sulphur, and oxygen and nitrogen the new technology does not mean any essential changes. The only important difference is the thickness of the rod sample (standard one has diameter 4 mm, the new one 6 mm). By smaller readjustment of the set for preparation of samples and by minimal change of procedures for determining the mentioned elements the problem was satisfactorily solved.

Some more problems were with hydrogen. The fact that the values of hydrogen in the most melts made by the new technology were higher than expected demanded to make an extensive investigation in order to find whether the hydrogen concentration in steel is really high — i. e. degassing is not effective enough — or the high values are caused by the contamination of sample during sampling and its further preparation for chemical analysis.

Basic program of this investigation consists of: simultaneous sampling with standard vacuum ampoule and with copper mould (suggested by I.R.S.I.D.) of various melts — in completely equal conditions, chemical analysis of samples, systematic evaluation of results, choice of the most suitable procedure based on the obtained results, and the preparation of precise instructions for sampling and mechanical preparation of samples for the chosen procedure.

The investigation is not completed yet, therefore definite results cannot be given. But the measurements made till now showed that differences in chemical analysis of hydrogen are not worthy mentioning whether sampling is made by a vacuum ampoule or a copper mould if it is done carefully in all the critical phases. Sampling with vacuum ampoule is more handy and faster and we shall keep to it also in future but with carelessness work there is greater danger for the surface contamination. Very probably just the contamination of samples caused the higher values of hydrogen.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достопримечательные требования, которые представляет ковшевая технология это быстрота и надёжность химического анализа. Поэтому автор этой работы уделил упомянутым параметрам больше всего внимания. Это относится одинаково на квантометрические анализ, с которым определяется большее число элементов в стали, как и на анализ шлака и определение углерода, серы и газов. При функциональной связи рентгеновского и эмиссионного квантометра с «смесителем», который принимает данные химического анализа от каждого отдельного квантометра или же одновременно от обоих и посылает их через дислокационную вычислительную машину управления к соответствующей печи в сталеплавильном цехе мет. завода Железарна Равне существенно сократили среднее время длительности анализа и почти совсем оклонили влияние фактора субъективности как источника при копировании различных данных и при оценки отклонении от предписанных химических анализов.

Завод приспособил новым условиям также отбор образцов для выполнения химического анализа. Для снтия расплава из ковша больше всего соответствовал разнообразной и требовательной программе зонд бельгийской фирмы «ELECTRONITE N. V. модель SA 4050 0900. Об-

разец, взятый с этим зондом имеет форму мандолины и имеет двойное назначение: пластинка служит для квантометрического анализа, а прутяной наконечник для определения углерода и серы или же для кислорода и азота. Чтобы приготовить репрезентативный образец в чем более короткое время приготовили оригинальное маркировочное приспособление, которое оставляет на образце отпечаток пока он ещё в горячем состоянии, а существующую машину для разобщения усовершенствовали так, что она разрезает образцы более рационально. Конструировали также прибор, который при более мягких сортах сталей снимает гетерогенный слой. Во избежание обжига при удержании образцов, которые во время шлифовки довольно сильно разогреваются, служат два держателя — магнитный держатель для магнитных сортов сталей и простой механический держатель для немагнитных видов.

В настоящем периоде, когда трудящиеся металлургии исследуют параметры, на основании которых будут разработаны инструкции что касается оптимальных технологических способов для выплавки отдельных видов стали уже по новой технологии можно сказать, что быстрый и всеохватывающий анализ шлака безусловно обязателен. Вследствии того, что классический анализ шлака относи-

тельно сложный и продолжителен, то в мет. зав. Равне решили от этого вида анализа шлака постепенно перейти на анализ шлака с рентгеновским квантометром. По списку, которого приготовила комиссия по вопросам химии, который охватывает 32 разных качеств стали, химическому лабораторию завода Равне в сталеплавильном цехе во время выплавки соответствующего расплава (после плавления и после раскисления, но до разливки) взято по одному килограмму шлака. Таким образом лабораторий получил аутентичные образцы, которые охватывают реально ожидаемые области концентраций всех компонент характерных для шлаков при производстве стали в мет. зав. Равне. Химический анализ образцов шлаков выполнен известными классическими методами, а также с опробованными современными методами (спектрофотометрия, атомная абсорбция, ИСР и пр.). Стандартные эталоны (несколько коничные пластинки диаметра 30 мм) для выверки рентгеновского квантометра приготовили методом плавления. Пока приготовлены „различаемые“ кривые выверки (двоичные, отн. основные) большей части определяемых компонент шлака, но до изготовления конечных программ выверки надо ещё, приготовить исчисления эмперических корректировочных коэффициентов, с которыми будут количественно выражены неполадки.

В области определения углерода и серы, а также кислорода и азота новая технология не причиняет существенные изменения. Только одна существенная разница заключается в толщине прутяного образца (классический образец имеет диаметр 4-ох мм, а новый 6 мм.). Поэтому при небольших изменениях приборов для приготовления образцов, а также с минимальными изменениями способов для определения упомянутых элементов вопрос был решен положительно.

Немного больше затруднений оказало при определении водорода. Вследствии того, что значения для водорода в большинстве расплавов, изготовленных по новому способу оказались выше от предвиденных то в химиче-

ской лаборатории завода решили выполнить обширные исследования с целью, чтобы выяснить отвечают ли полученные значения для водорода действительно высокому содержанию — что бы могло указать на недостаточную эффективность вакуумирования, или же это высокое значение последствие загрязнения образца во время его отбора отн. позже при приготовлении для химического анализа.

Программа исследований мет. зав. Равне охватывает:

- отбор образцов параллельно с вакуумной ампулой и с медной изложницей (ту, которую рекомендует французский институт „I.R.S.I.D.“ для нескольких сортов стали различного по составу качества при вполне одинаковых условиях;
- химический анализ отобранных образцов;
- систематическая обработка, полученных данных;
- выбор более подходящего метода на основании полученных данных;
- изготовление точных инструкций для отбора образцов и
- механическую обработку образцов соответственно, отвечающая выбранному методу.

Так как исследования ещё не вполне закончены, то в этой работе нет возможности привести конечные результаты. На основании уже выполненных измерений можно заключить, что при тщательной работе при всех критических фаз между образцами, взятыми с вакуумной ампулой отн. с медной изложницей при химическом анализе на водород разниц, которые заслуживают упоминание, не замечено. Метод отбора образцов с вакуумной ампулой более удобный и выполняется быстрее. Поэтому в мет. зав. Равне решили в дальнейшем употреблять этот способ отбора образцов, хотя при поверхностной работе могут наступить загрязнения на поверхности образца. Всё-таки можно сказать, что именно загрязнение образца представляет собой причину упомянутых повышенных значений для водорода.