

Značilnosti porazdelitve svinca v 5 tonskih blokih svinčevih jekel

DK: 669.14.018.232; 669.4
ASM/SLA: SGA-k; Pb

Anton Razinger

Preiskali smo porazdelitev svinca v blokih svinčevih jekel z namenom, da bi dokazali pravilnost osvojene tehnologije uvajanja svinca v jeklo ter dali svoj prispevek k študiju oblike in porazdelitve svinca v litem jeklu. Rezultati preiskav so pokazali, da znaša obseg poudarjenih izcej svinca skupaj s skorjo brez svinca v nogi blokov, 3,5 % celotnega volumna blokov svinčevih jekel. V »zdravem« volumnu blokov, ki obsega območje od 4 do 92 % višine blokov, pa je svinec relativno enakomerno porazdeljen. Vsebnost svinca se v vsem »zdravem« volumnu preiskanih blokov nahaja v zahtevanih analiznih mejah. Manjše neenakomernosti v tem delu blokov so predvsem posledica asociativnosti delcev svinca s sulfidnimi nemetalnimi vključki v jeklu. Dokazana je popolna identičnost vseh lokalnih blokovnih segregacij žvepla in svinca. Izolirani krogličasti vključki svinca, katerih velikost je v preiskanih jeklih ca. 5 μ m, so v vseh območjih bloka enakomerno porazdeljeni.

Rezultati opisanih preiskav so ponoven dokaz trditve, da se v blokih svinčevih jekel enakomerno porazdeli le tisti del svinca, ki se raztopi ter med ohlajanjem taline izloči iz raztopine.

1. Uvod

Porazdelitev delcev svinca v blokih svinčevih jekel je osnovni pokazatelj kvalitete svinčevega jekla, obenem pa najboljše merilo za uspešnost neke tehnologije izdelave svinčevih jekel. Da bi bil svinec v jeklu učinkovit, mora biti v jeklu porazdeljen v obliki drobnih in enakomerno porazdeljenih delcev. Takšna porazdelitev svinca se odraža v izboljšani obdelovalnosti in nespremenjenih fizikalnih lastnostih svinčevih jekel v primerjavi z osnovnimi jekli. Enakomerna porazdelitev svinca v blokih svinčevih jekel pa je odločilnega pomena tudi za ekonomiko proizvodnje svinčevih jekel, ki se kaže v dobiti jekla ter izkoristku dodanega svinca.

V železarni Jesenice smo osvojili tehnologijo izdelave jekel legiranih s svincom. Vse naprave, potrebne za legiranje svinca v jeklu, smo konstruirali in izdelali v lastnem raziskovalnem oddelku. Svinec legiramo v jeklo tako, da ga v obliki drob-

nih delcev vpihavamo v curek jekla med vlivanjem v kokile. Svinčeva jekla vlivamo komunicirajoče skozi lijak v normalno konične kvadratne bloke, preseka 650 \times 650 mm, višina blokov 2000 mm, teža blokov 5400 kg.

Izhajajoč iz predpostavke, da se bo v blokih svinčevih jekel enakomerno porazdelil le tisti svinec, ki se bo med ohlajevanjem taline izločil iz raztopine, smo v procesu osvajanja tehnologije izdelave svinčevih jekel skušali v vseh fazah zadostiti vsem pogojem za čim večjo topnost svinca v jeklu. Posebno pozornost smo posvetili optimalni granulaciji svinca za vpihovanje, temperaturnemu režimu vlivanja jekla, enakomernosti uvajanja svinca med vlivanjem jekla, pričetku uvajanja svinca v jeklo, predvsem pa doziranju pravih količin svinca, ki izhajajo iz teoretično izračunane topnosti svinca v posameznih vrstah jekla (1).

2. Jeklo za preiskave

2.1 Vrste jekel in pogoji izdelave

Za študij porazdelitve svinca v blokih svinčevih jekel smo izbrali naslednje vrste jekel:

- polpomirjeno avtomatno jeklo ATJ 100 Pb
- ogljikovo nelegirano jeklo za cementacijo Č 1120 Pb
- ogljikovo nelegirano jeklo zaboljšanje Č 1531 Pb
- nizkolegirano jeklo za cementacijo Č 4320 Pb

Vsa jekla so bila izdelana v 60-tonski ASEA elektroobložni peči. Pred vlivanjem so bile vse taline v ponovci prepihane z argonom. Na vsaki livni plošči so bili vlti po trije ingoti. Svinec je bil dodan le na prvi plošči, na drugi plošči pa je bilo vlito primerjalno jeklo brez dodatka svinca. Pogoji vlivanja in legiranja svinca v jeklo so podani v tabeli 1.

Tabela 1:

| Vrsta jekla | temp. °C + K | hitrost (cm/min.) | kol. Pb (kg/t) | čas uvajanja Pb (min.) |
|-------------|--------------|-------------------|----------------|------------------------|
| ATJ 100 Pb | 1470 | 25 | 4 | 5 |
| Č 1120 Pb | 1480 | 25 | 3 | 5.5 |
| Č 1531 Pb | 1460 | 24 | 3 | 6.5 |
| Č 4320 Pb | 1475 | 26 | 3 | 4 |

Anton Razinger je diplomirani inženir in magister metalurgije in višji strokovni sodelavec v raziskovalnem oddelku Železarne Jesenice.

Kemične analize šarž so podane v tabeli 2:

Tabela 2:

| vrsta jekla | vsebnost elementov (%) | | | | | | | |
|-------------|------------------------|------|------|-------|-------|------|------|-------|
| | C | Si | Mn | P | S | Cu | Cr | Al |
| ATJ 100 Pb | 0.10 | 0.03 | 0.94 | 0.060 | 0.322 | 0.19 | 0.27 | 0.002 |
| C 1120 Pb | 0.08 | 0.18 | 0.40 | 0.023 | 0.022 | 0.20 | 0.09 | 0.024 |
| C 1531 Pb | 0.50 | 0.29 | 0.67 | 0.016 | 0.012 | 0.26 | 0.17 | 0.021 |
| C 4320 Pb | 0.18 | 0.25 | 1.22 | 0.028 | 0.015 | 0.26 | 0.96 | 0.046 |

2.2 Mesta jemanja vzorcev za preiskave

Da bi dobili ustrezne vzorce za preiskavo porazdelitve svinca v blokih svinčevih jekel, smo po en blok od vsake šarže razrezali vertikalno po sredini v plošče debeline 50 mm. Na ustrezno pripravljenih površinah smo najprej z makrojedkanjem s 15 % raztopino amonpersulfata odkrili cone kristalizacije po celotnem preseku blokov. Na celotnem preseku smo izdelali tudi Wraggejev in Baumanov odtis makroskopske porazdelitve svinca, oziroma žvepla, s čimer smo odkrili območja lokalnih blokovnih segregacij žvepla in svinca.

Na osnovi tako dobljene slike o položaju posameznih kristalizacijskih con ter lokalnih blokovnih segregacij žvepla in svinca po celotnem preseku blokov smo izbrali mesta jemanja vzorcev tako, da smo za študij porazdelitve svinca v blokih svinčevih jekel zajeli vsa pomembna območja.

3. Raziskovalne metode

Kratek opis raziskovalnih metod, s pomočjo katerih smo preiskali porazdelitev svinca v svinčenih jeklih, je naslednji:

3.1 Wraggejev odtis svinca.

Wraggejev odtis svinca izdelamo tako, da na fino zbrušeno površino preizkušanca z rahlim pritiskom položimo fotografski papir, ki mora biti predhodno ustrezno pripravljen. Ob dotiku obeh površin pride do reakcije med svincom na površini preizkušanca ter NaOH in Na₂S. Prisotnost svinca se na fotografskem papirju pokaže v obliki temno rjavih madežev. Funkcija Wraggejevega odtisa za preiskavo makro porazdelitve svinca je torej podobna funkciji Baumanovega odtisa za preiskavo makroporazdelitve žvepla v jeklu. Na osnovi zelo skopih podatkov iz literature smo na raziskovalnem oddelku Železarne Jesenice izpopolnili tehniko izdelave Wraggejevega odtisa do take mere, da v zelo kratkem času lahko

izdelamo kvaliteten odtis, ki razločno pokaže prisotnost ali pa zelo majhne spremembe v koncentraciji svinca na preseku preizkušancev.

3.2 Kemična analiza:

V kemičnem laboratoriju železarne Jesenice smo za določevanje svinca v svinčevih jeklih uporabili polarografsko metodo (2), ki je primerna za kemično analizo vsebnosti svinca v avtomatnih ter nelegiranih in nizkolegiranih jeklih za cementacijo in poboljšanje, v katerih je vsebnost Mn do 1.5 %, Cr do 1 % in Cu do 0.5 %. Izkazalo se je, da je polarografska metoda enostavna, poceni in dobro ponovljiva. Ugotovljena napaka pri tej metodi je $\pm 5\%$ t. j. ca. 0.01 % Pb.

3.3 Elektronska mikroanaliza:

Zanesljivo lahko identificiramo prisotnost svinca v mikrostrukturi jekel že s pomočjo odbitih elektronov, t. j. z elektronsko sliko. V tem primeru so delci svinca bele barve, ker je atomska masa svinca mnogo večja od povprečne atomske mase jekla, ki je na sliki temnejše. Elektronska mikro analiza je predvsem primerna za študij oblike in porazdelitve svinca, ki se nahaja v asociaciji z nemetalnimi vključki, ki so prisotni v blokih svinčevih jekel. Preiskave smo izvršili na metalurškem inštitutu v Ljubljani.

3.4 Selektivna mikroradiografija:

To raziskovalno metodo smo uporabili za študij porazdelitve in oceno velikosti vključkov svinca. Uporabljeno je bilo karakteristično sevanje CoK α , napetost 30 kW, osvetlitev 90 min, fotografska emulzija Kodak H. R. Debelina lamel je bila 50 do 100 μ m. Velike razlike masnih absorpcijskih koeficientov Pb (354) in Fe (59.5) omogočajo jasno identifikacijo vključkov svinca v mikrostrukturi svinčevih jekel.

Preiskave smo izvršili v laboratorijih FNT Univerze v Ljubljani, odsek za metalurgijo (3).

4. Rezultati preiskav

4.1 Splošne ugotovitve na osnovi odtisov svinca:

Makroskopske slike porazdelitve svinca po celotnem preseku blokov, ki nam jih odkrije Wraggejev odtis, kažejo naslednja značilna območja porazdelitve svinca po preseku blokov, ki jih nahajamo v vseh preiskanih blokih.

a. Skorja brez svinca, ki leži ob bazni ravnini in ob vertikalnih stranicah blokov.

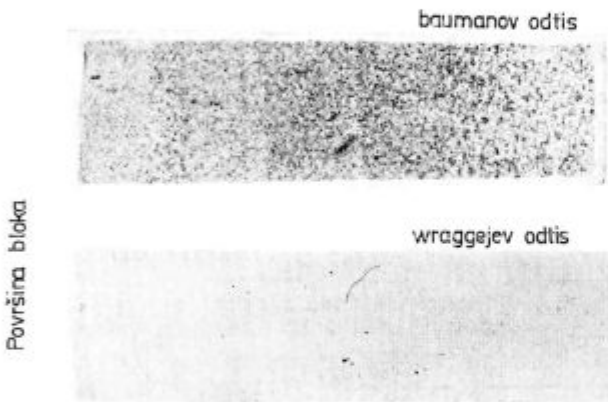
b. Območje poudarjenih izcej svinca, ki je omejeno v ozkem kolobarju v nogi blokov.

c. Območje zunaj poudarjenih izcej svinca in skorje brez svinca, kjer je svinec enakomerno porazdeljen.

Mesto in obseg ugotovljenih območij lahko pojasnimo na osnovi rezultatov preiskav porazdelitve žvepla z baumanovimi odtisi ter območij posameznih con strjevanja.

4.2 Skorja brez svinca:

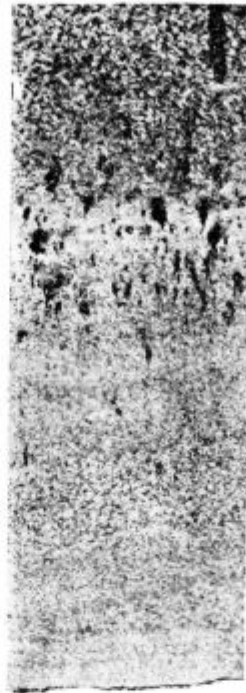
Območje, kjer ni svinca, leži med površino bloka ter zunanjo črto strjevanja. Z višino bloka se globina tega območja manjša in popolnoma izgine približno na polovici višine bloka. Ugotovili smo, da skorja brez svinca postopoma prehaja v območje z normalno vsebnostjo svinca tako v globino kakor v višino bloka. Edina možna razlaga obstoja skorje brez svinca je ta, da se skorja bloka strdi prej, preden dodani svinec pride do površine kokile (sl. 1).



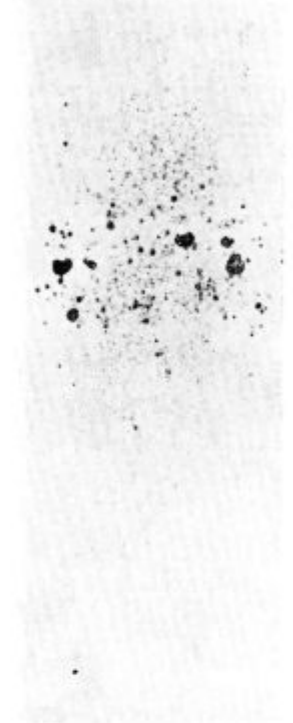
Slika 1

Crte strjevanja ter skorja brez svinca

baumanov odtis



wraggejev odtis



Bazna ravnina

Slika 2

Položaj in oblika poudarjenih izcej svinca v nogi bloka svinčevega jekla ATJ 100 Pb

tudi, da skepljanje eksogenih nemetalnih vključkov s kapljicami neraztopljenega svinca povzroča delno čiščenje jekla od velikih eksogenih vključkov (sl. 3).

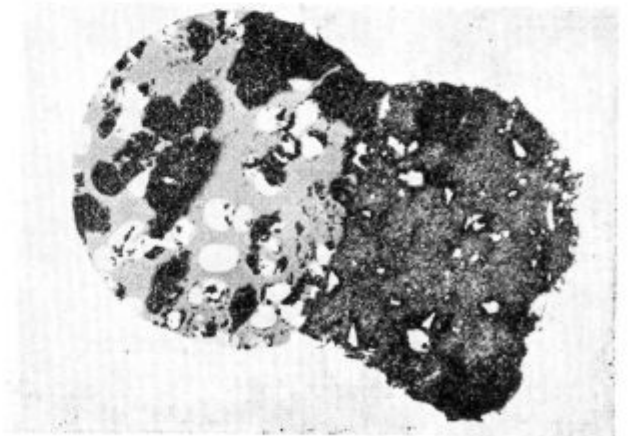
4.4 Makroskopska porazdelitev svinca zunaj območja skorje brez svinca in poudarjenih izcej svinca.

4.3 Območje poudarjenih izcej svinca v nogi blokov

Območje poudarjenih izcej svinca v nogi blokov se razteza v kolobarju okoli vstopne odprtine vzporedno z bazno ravnino bloka. Največja koncentracija svinca sovпада z notranjo črto strjevanja (sl. 2).

Skorja brez svinca omejuje območje poudarjenih izcej svinca navzdol in ob straneh. Debelina kolobarja znaša ca. 30 mm, oddaljenost zgornje ploskve kolobarja od bazne ravnine bloka pa 55 do 60 mm. V blokih OK 650 (preseki 650 × 650 mm) znaša torej delež jekla s poudarjenimi izcejami svinca v nogi blokov ca. 3,5 %, tak pa je tudi potreben odpadek pri nogi blokov.

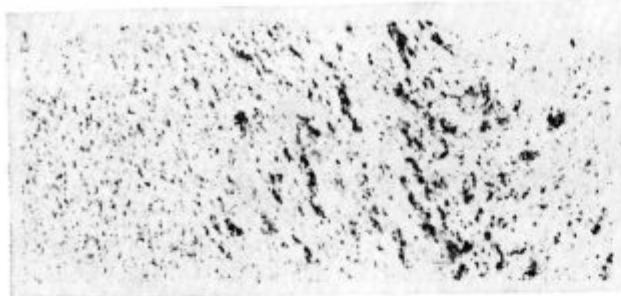
Na osnovi rezultatov makroskopskih in mikroskopskih preiskav v območju poudarjenih izcej svinca v nogi blokov svinčevih jekel lahko trdimo, da so te izceje posledica posedanja grobih kapljic svinca, ki se niso raztopile v jeklu. Pokazalo se je



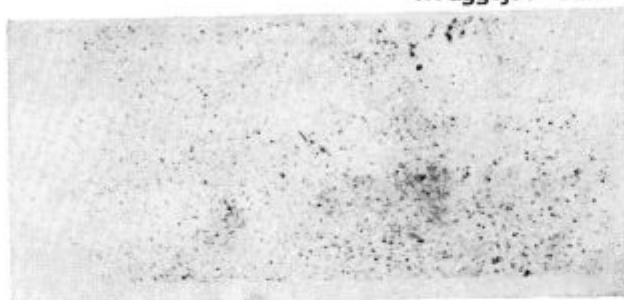
Slika 3

Značilna oblika makrovključka v območju poudarjenih izcej svinca v nogi bloka (jeklo ATJ 100 Pb — pov. 200 ×)

baumanov odtis



wraggejev odtis

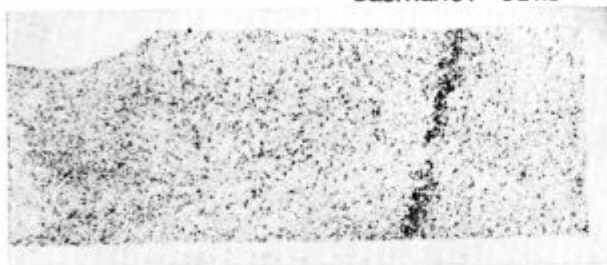


Slika 4

Makroskopska porazdelitev svinca in žvepla v območju lokalnih blokovnih segregacij jekla C 4320 Pb (detajl V izceje)

V območju, ki leži zunaj opisanih območij poudarjenih izcej svinca v nogi blokov ter skorje brez svinca nam makroodtisi kažejo popolno skladnost položaja lokalnih segregacij žvepla in svinca (sl. 4) (sl. 5).

baumanov odtis



wraggejev odtis



Slika 5

Makroskopska porazdelitev svinca in žvepla v območju lokalnih blokovnih segregacij jekla ATJ 100 Pb (detajl A izceje)

V območju, kjer ni lokalnih segregacij žvepla, je svinec v makroskopskem merilu enakomerno porazdeljen (sl. 6).

Rezultati makroskopskih preiskav porazdelitve svinca po preseku blokov kažejo dokaj ostro mejo med segregiranimi in nesegregiranimi območji. Intenziteta lokalnih blokovnih segregacij je pri žveplu znatno večja kakor pri svinцу.



Slika 6

Makroskopska porazdelitev svinca in žvepla v območju noge bloka jekla C 1530 Pb (detajl)

4.5 Kemična porazdelitev svinca

Pri vlivanju jekla skozi lijak je mešanje kovine in svinca v livnih kanalih in v kokili dovolj intenzivno, da ob ugodni zrnatosti svinca dosežemo maksimalno topnost. Zaradi kroženja jekla v kokili med vlivanjem se temperatura taline v kokili ves čas izenačuje, s tem pa tudi koncentracija raztopljenega svinca. Ko je vlivanje končano, se talina v kokili ne umiri, temveč še nadalje kroži. V blokih, kjer je višina taline visoka, se to kroženje taline zaradi konvekcijskih tokov dopolnjuje še z gravitacijskim padanjem prostih kristalov in akumulacijo le-teh v spodnjem delu bloka, to je v sedimentacijski coni.

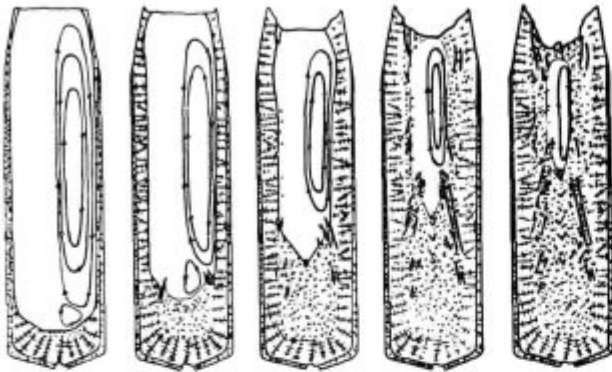
Ker topnost svinca v tekočem jeklu zelo hitro pada, se večina raztopljenega svinca izloči v obliki tekočih vključkov že v začetni fazi kristalizacije jekla. Vključki svinca naj bi bili zato, podobno kakor ostali nemetalni vključki, ki so v tem trenutku že izločeni iz taline, podvrženi gravitacijskim in konvekcijskim tokovom v strujočem se bloku. Opisana spoznanja so nam služila kot teoretična podlaga za študij porazdelitve svinca v blokih svinčevih jekel.

Celotno področje presečne ploskve blokov smo razdelili v naslednja območja:

- a) območja, kamor ne prodre konvekcijski tokovi, t. j.:
 - stroga glava blokov
 - noga blokov (sedimentacijska cona)
 - skorja bloka (območje globulitnih kristalov);
- b) območje, v katerem je konvekcijski tok obrnjen navzdol; to območje obsega predvsem cono orientiranih transkristalov;
- c) prehodno območje, kjer se konvekcijski tok obrne; to območje naj bi označevale A izceje;

d) območje, v katerem je konvekcijski tok usmerjen navzgor; to je območje sredine bloka in ga karakterizirajo V izceje.

Na sliki 7 je shematično prikazana smer gibanja konvekcijskih tokov ter nastanek kristalizacijskih con in lokalnih blokovnih koncentracij med strjevanjem bloka (4).



Slika 7

Shematičen prikaz gibanja konvekcijskih tokov in poteka strjevanja bloka

Za vrednotenje rezultatov kemične analize smo uporabili naslednje metode iz statistične matematike:

- analiza porazdelitve
- analizo variance
- regresijsko analizo (multiplo in kvadratno)

Tabela 3: Kemična porazdelitev svınca v blokih svinčevih jekel

| Opazovano območje | ATJ 100 Pb | | | | Č 1531 Pb | | | | Č 1120 Pb | | | | Č 4320 Pb | | | |
|-------------------|------------|------------------|------------|------------|-----------|-------------|-------|-----|-----------|-------------|-------|-----|-----------|-------------|-------|-----|
| | n | \bar{X}_{Pb} % | S_{Pb} % | P_{Pb} % | n | \bar{X} % | s % | P % | n | \bar{X} % | s % | P % | n | \bar{X} % | s % | P % |
| glava | 22 | 0.25 | 0.06 | 77 | 20 | 0.218 | 0.026 | 20 | 20 | 0.172 | 0.025 | 21 | 21 | 0.175 | 0.052 | 45 |
| orient. dendr. | 18 | 0.19 | 0.02 | 63 | 26 | 0.209 | 0.017 | — | 26 | 0.198 | 0.028 | 10 | 22 | 0.156 | 0.015 | 10 |
| A izceje | 22 | 0.18 | 0.02 | 56 | 36 | 0.207 | 0.009 | — | 36 | 0.172 | 0.010 | -22 | 36 | 0.151 | 0.009 | 15 |
| sredina | 29 | 0.22 | 0.07 | 94 | 30 | 0.212 | 0.027 | 42 | 29 | 0.178 | 0.020 | 10 | 30 | 0.161 | 0.051 | 61 |
| noga | 37 | 0.186 | 0.022 | -49 | 33 | 0.213 | 0.021 | -28 | 36 | 0.183 | 0.021 | 24 | 33 | 0.146 | 0.025 | -23 |

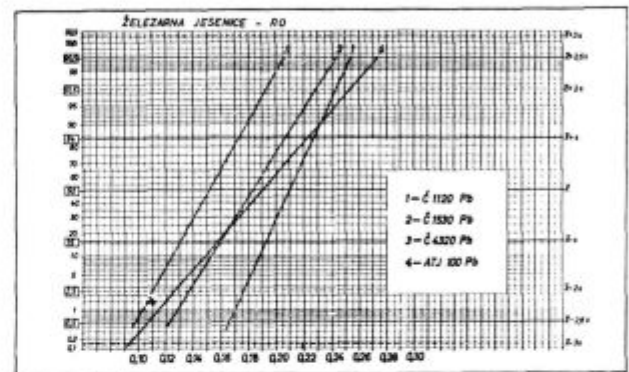
Tabela 4: Kemična porazdelitev žvepla v blokih svinčevih jekel

| Vrsta jekla | ATJ 100 Pb | | | | Č 1120 Pb | | | | Č 1531 Pb | | | | Č 4320 Pb | | | |
|----------------|------------|------------------|------------|------------|-----------|-------------|-------|-----|-----------|-------------|-------|-----|-----------|-------------|-------|-----|
| | n | \bar{X}_{Pb} % | S_{Pb} % | P_{Pb} % | n | \bar{X} % | S % | P % | n | \bar{X} % | S % | P % | n | \bar{X} % | S % | P % |
| glava | 22 | 0.437 | 0.143 | 74 | 20 | 0.024 | 0.007 | 8 | 20 | 0.010 | 0.003 | 9 | 21 | 0.016 | 0.005 | 57 |
| orient. dendr. | 18 | 0.343 | 0.013 | — | 26 | 0.027 | 0.003 | — | 26 | 0.009 | 0.001 | 25 | 22 | 0.013 | 0.001 | — |
| A izceje | 22 | 0.323 | 0.037 | 41 | 36 | 0.023 | 0.002 | — | 36 | 0.009 | 0.001 | — | 36 | 0.014 | 0.001 | 17 |
| sredina | 29 | 0.393 | 0.128 | 90 | 30 | 0.024 | 0.007 | 15 | 29 | 0.010 | 0.002 | — | 30 | 0.014 | 0.005 | 63 |
| noga | 37 | 0.316 | 0.024 | 25 | 33 | 0.020 | 0.003 | — | 36 | 0.009 | 0.001 | 13 | 33 | 0.013 | 0.001 | -74 |

S pomočjo regresijske analize smo želeli ugotoviti trend izcejanja preiskanih elementov v posameznih območjih ter dobiti korelacijo med izcejami svınca in izcejami ostalih elementov. V tabelah so navedeni tudi procenti pojasnjenih vplivov (% P) za dobljene regresijske odvisnosti.

Za posamezne preiskane vrste jekel so statistično obdelani rezultati preiskav zbrani v tabeli 3 in tabeli 4.

V »zdravem« delu bloka, ki obsega ca. 88 % vsega volumna blokov (od 4 do 92 % višine bloka), se vsebnost svınca nahaja v zahtevanih analizijskih mejah, kar je razvidno iz diagrama na sliki 8.



Slika 8

Porazdelitev svınca in žvepla v »zdravem« delu blokov svinčevih jekel

S statistično analizo smo dokazali, da obstajajo med posameznimi preiskanimi območji statistično pomembne razlike. Te razlike so posebej izrazite pri avtomatnem svinčevem jeklu ATJ 100 Pb, kjer so izceje ževepla najbolj poudarjene.

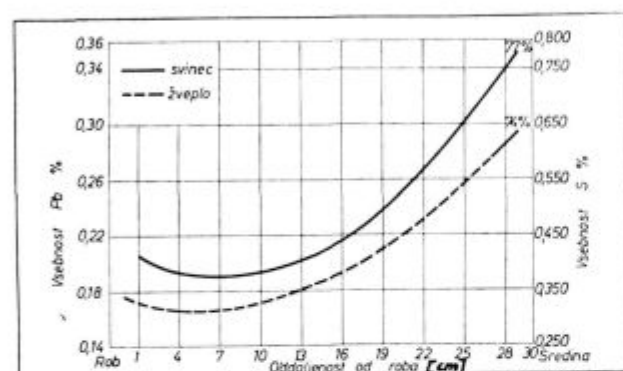
Pri tem jeklu imamo znotraj obravnavanih območij naslednjo sliko porazdelitve ževepla in svinca.

a) Glava bloka (sl. 9).

Korelacijski koeficient med vsebnostjo ževepla in svinca v območju glave je visok in znaša 0.98.

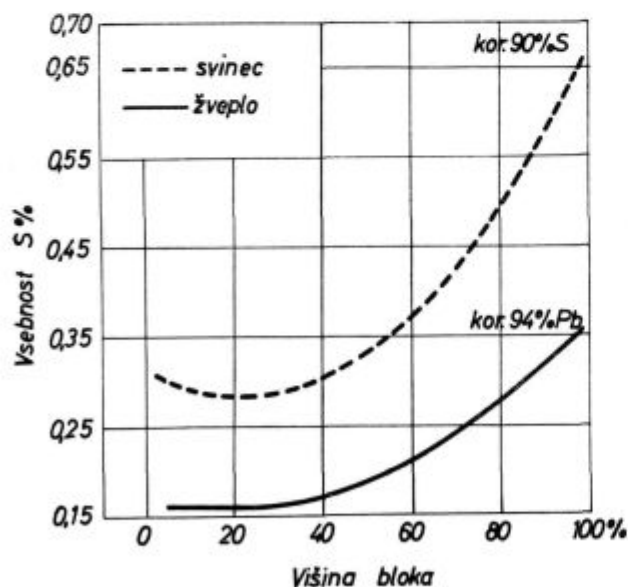
b) Sredina bloka (sl. 10).

Ugotovljeni koeficient korelacije med vsebnostjo S in Pb je 0.97. Izcejanje se prične na višini ca. 30 %, kar se ujema s pojavom V-izcej. Mi-



Slika 9

Porazdelitev svinca in ževepla v glavi bloka jekla ATJ 100 Pb



Slika 10

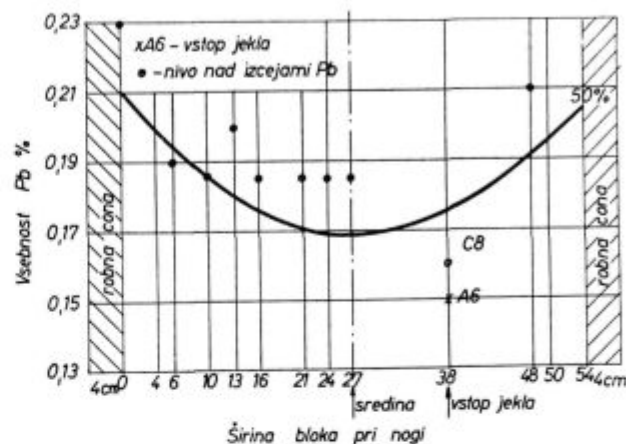
Porazdelitev svinca in ževepla v sredini bloka

nimum parabole na višini bloka ca. 20 % lahko pojasnimo z inverznimi izcejami ževepla in svinca v nogi bloka (sedimentacijska cona).

c) Noga bloka — sedimentacijska cona (sl. 11).

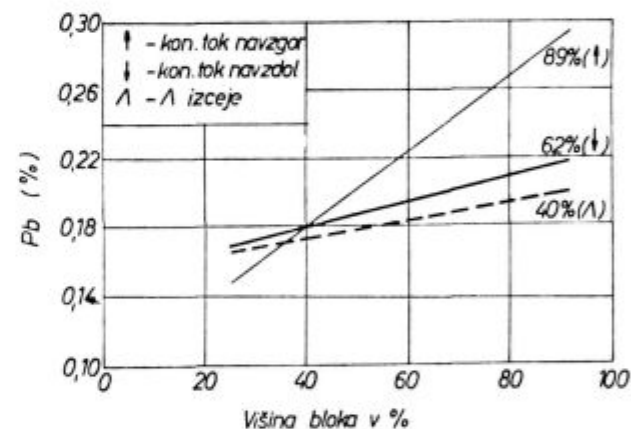
V nogi bloka je dokazano inverzno izcejanje svinca in ževepla. Kljub izcejanju je porazdelitev svinca in ževepla v tej coni zelo enakomerna. Raztros je pri svinču in ževeplu enak.

d) Območje orientiranih transkristalov in Λ -izcej (sl. 12).



Slika 11

Porazdelitev svinca in ževepla v sedimentacijski coni



Slika 12

Porazdelitev ževepla in svinca v območju orientiranih transkristalov in Λ -izcej

Porazdelitev svinca in ževepla je v območju orientiranih transkristalov enakomerna, kljub temu pa tudi v tem območju opazimo normalno izcejanje svinca in ževepla.

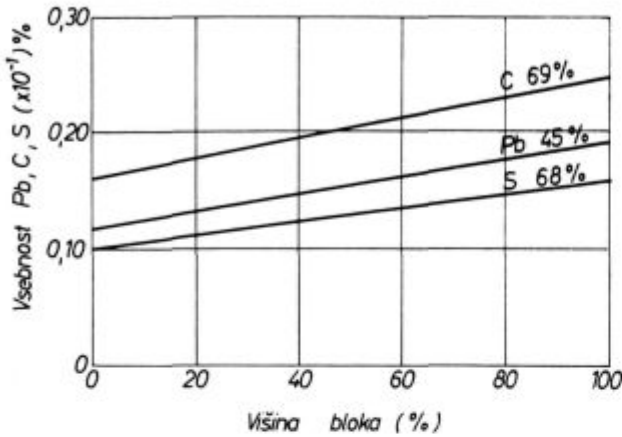
Značilno za opazovana območja je tudi to, da se v območju Λ -izcej porazdelitev ževepla poslabša, porazdelitev svinca pa kaže enake značilnosti kakor v območju orientiranih transkristalov.

V ostalih preiskanih blokih svinčevih jekel, ki vsebujejo normalno nizko vsebnost ževepla opazimo enake zakonitosti, le da so manj poudarjene kakor pri jeklu ATJ 100 Pb. (sl. 13).

5. Analiza rezultatov preiskav

Rezultati preiskav porazdelitve svinca v blokih svinčevih jekel kažejo na to, da je svinec razen

v območju specifičnih izcej, v nogi blokov in skorje brez svinca enakomerno porazdeljen v tistih območjih bloka, kjer so tudi drugi elementi enakomerno porazdeljeni. V območjih lokalnih blokovnih segregacij ostalih elementov, predvsem žvepla, pa je tudi porazdelitev svinca neenakomerna.

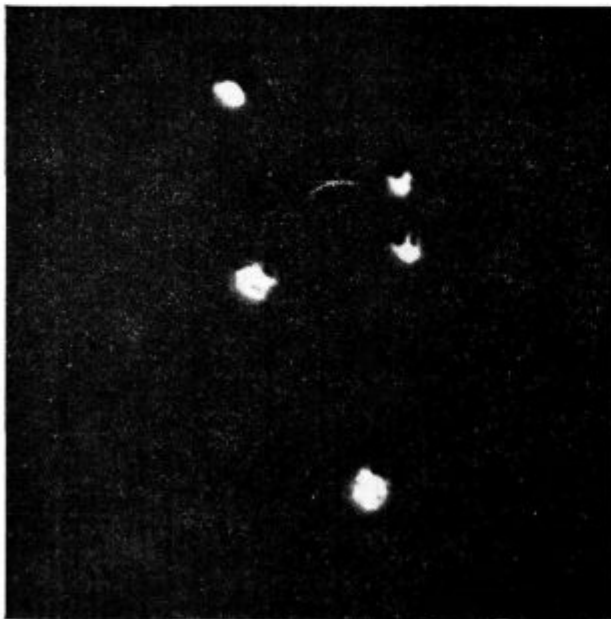


Slika 13

Izcejanje svinca, žvepla in ogljika v sredini bloka jekla Č 4320 Pb

Neenakomernost porazdelitve svinca se popolnoma sklada z vsemi oblikami lokalnih segregacij prisotnih elementov v jeklu. Trdimo lahko, da svinec, če se izloči iz raztopine v obliki drobnih izoliranih vključkov, nima tendence izcejanja v blokovne segregacije (sl. 14).

Svinec izceja le v primeru, če se nahaja v asociaciji z nemetalnimi vključki v jeklu (sl. 15), (sl. 16).



Slika 14

Izolirani krogičasti vključki svinca v bloku svinčevega jekla Č 1120 Pb (elektronska slika — svinec bel, pov. 420 ×)

Na ta način si lahko razložimo tudi večji raztros vsebnosti svinca v svinčevem avtomatnem jeklu, kjer se delci svinca nahajajo pretežno v asociaciji z nemetalnimi vključki oksisulfidnega tipa, in pa zelo enakomerno porazdelitev vključkov svinca v blokih svinčevih konstrukcijskih jekel, ki so v pogledu vsebnosti nemetalnih vključkov relativno čista.

Poglejmo še, kako si lahko ugotovljeno porazdelitev svinca v makrostrukturi blokov svinčevih jekel razložimo z upoštevanjem konvekcijskih tokov, asociativnosti vključkov, svinca z ostalimi nemetalnimi vključki, ki so prisotni v jeklih ter Stoksovem zakonom. Kakor vsi nemetalni vključki v jeklu so tudi vključki svinca podvrženi delovanju Stoksovega zakona v jekleni talini.

Stoksov zakon glasi

$$u = \frac{2g \cdot r^2 (\rho_{Pb} - \rho_{je})}{\eta_{je}} \quad (1)$$

V literaturi (5) najdemo naslednje vrednosti za jekla in svinec pri temperaturi 1600° C.

ρ_{Pb} — gostota svinca 9 g/cm³ (interpolirana vrednost)

ρ_{je} — gostota jekla 7 g/cm³

η_{je} — viskoznost jekla 6,2 cp

r — polmer krogičastih vključkov svinca (mm)

Če te vrednosti vstavimo v izraz (1), dobimo naslednjo hitrost padanja izoliranih kapljic svinca v jekleni talini s temp. 1600° C:

$$u_1 = 72 r^2 \text{ (cm/sec)} \quad (2)$$

Velikost izoliranih vključkov svinca smo določili na osnovi velikega števila meritev izoliranih vključkov svinca, ki smo jih identificirali s pomočjo mikroradiografske tehnike.

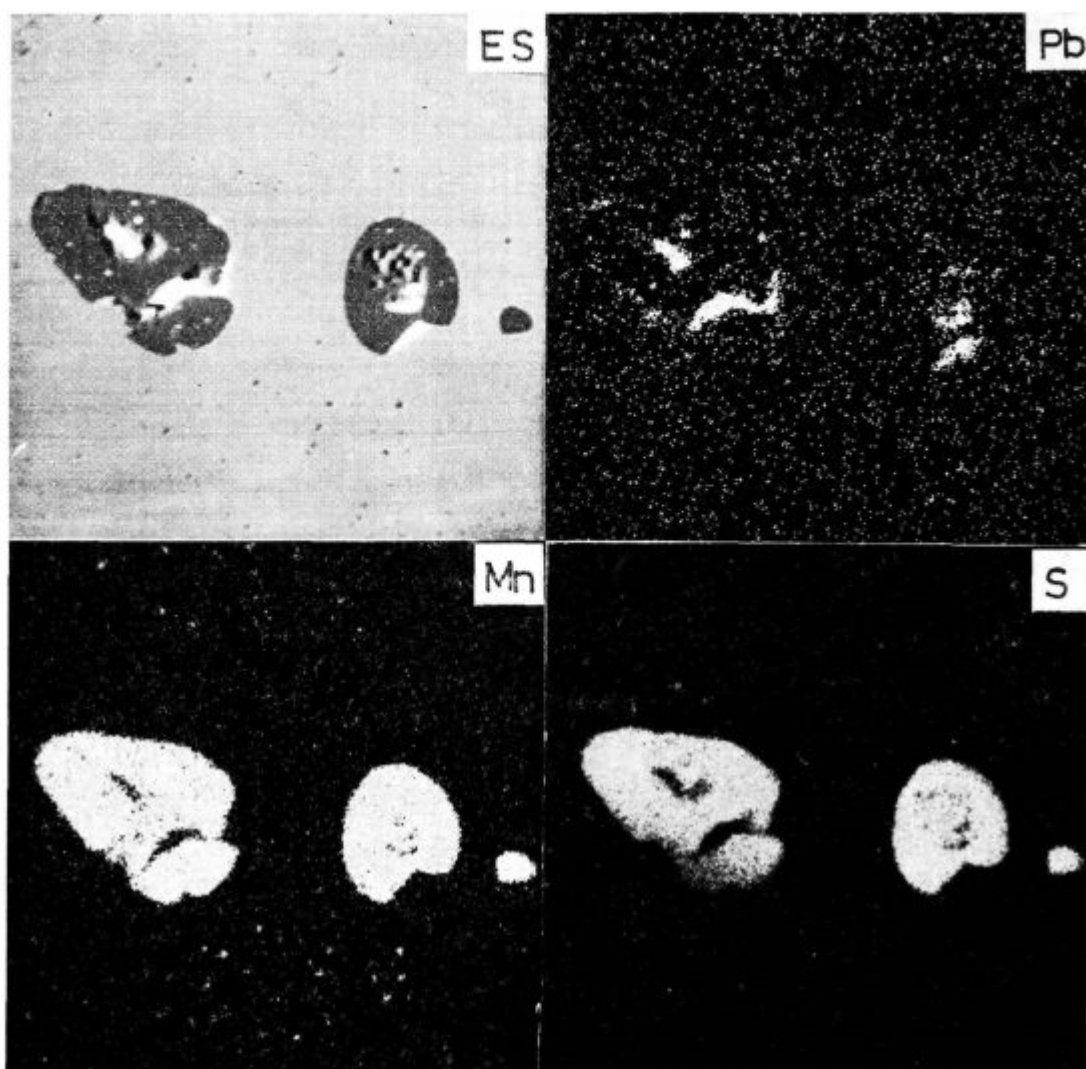
Povprečno velikost izoliranih vključkov svinca smo izmerili 5 μm (sl. 17). Hitrost padanja takih vključkov po enačbi (2) znaša 1,6 cm/uro oz. 0,3 mm/min.

Padanje izoliranih vključkov svinca podpirajo konvekcijski tokovi, ki so v območju usmerjenih transkristalov usmerjeni navzdol. Globino te cone lahko izračunamo, če upoštevamo, da sega cona usmerjenih dendritov približno do globine 100 mm (ena tretjina razdalje med površino in sredino bloka).

Če izračunamo čas strjevanja bloka po enačbi (6),

$$\begin{aligned} \text{Debelina strjene plasti (m)} &= \\ &= 25 \sqrt{\text{čas strjevanja (min)}} \end{aligned} \quad (3)$$

dobimo za strjevanje v območju, kjer je konvekcijski tok usmerjen navzdol, čas 16 min. V tem času bi izolirani vključki svinca padli za največ ca. 5 mm, kar pa se lahko zanemari. Sredina bloka je, če računamo po istem izrazu (3), strjena v ca. 20 min. V tem času bi vključki padli za ca. 6 cm.



Slika 15

Delci svinca v asociaciji s sulfidnimi nemetalnimi vključki v jeklu ATJ 100 Pb (elektronska slika in spk. X posnetki Pb, Mn, S — pov. 420 ×)

Konvekcijski tokovi pa delujejo v sredini bloka navzgor proti smeri padanja vključkov. Tendenco padanja izoliranih vključkov svinca zmanjšujejo tudi številnejši asociirani sulfidni nemetalni vključki.

V svinčevih avtomatnih jeklih je skoraj ves svinec v asociaciji s sulfidnimi nemetalnimi vključki. Če predpostavimo, da je utežno razmerje S : Pb v jeklu ohranjeno tudi v asociiranih nemetalnih vključkih, potem lahko za svinčevo jeklo z vsebnostjo 0,20 % Pb in 0,300 % S izračunamo gostoto asociiranih vključkov, ki znaša ca. 4,4 g/cm³. V vsakem slučaju dobimo torej po enačbi (1) tendenco dviganja, ki znaša

$$U_z = -100 r^2 \text{ (cm/sec)} \quad (4)$$

r je polmer krogičastih asociiranih vključkov MnS in Pb.

V asociaciji s sulfidnimi nemetalnimi vključki se torej svinec dviga, s čimer lahko pojasnimo na-

raščanje vsebnosti svinca v od noge proti glavi v vseh preiskanih blokkih jekla. Tudi rahlo tendenco naraščanja vsebnosti svinca v drugih opazovanih območjih blokov lahko pojasnimo z vplivom asociiranih vključkov žvepla in svinca.

Na osnovi izračunanih vrednosti lahko tudi predpostavljamo, da asociirani delci svinca podpirajo odmešavanje večjih aluminatnih vključkov (sl. 16) v sedimentacijsko cono blokov. Ker pa je sedimentacijska cona v pogledu izcejanja najbolj enakomerna, se to odraža tudi v najenakomernjši porazdelitvi svinca glede na ostala opazovana območja v blokkih svinčevih jekel.

Popolnoma drugačno sliko pa dobimo, če izračunamo hitrost padanja makrovključkov, ki so v območju poudarjenih izcej v nogi blokov svinčevih jekel. Za vključke premera 1 mm je hitrost padanja po enačbi (1) 18 cm/sek. Dejanska hitrost je verjetno zaradi asociiranih nemetalnih komponent manjša, vendar pa je treba upoštevati,

da padanje podpirajo turbolentni tokovi med vli-vanjem, tako da je odmešavanje makrovključkov svinca v območje poudarjenih izcej hitro in zato popolno. To dokazuje tudi sorazmerno ostra meja med območjem poudarjenih izcej in ostalo sedi-mentacijsko cono v nogi blokov.

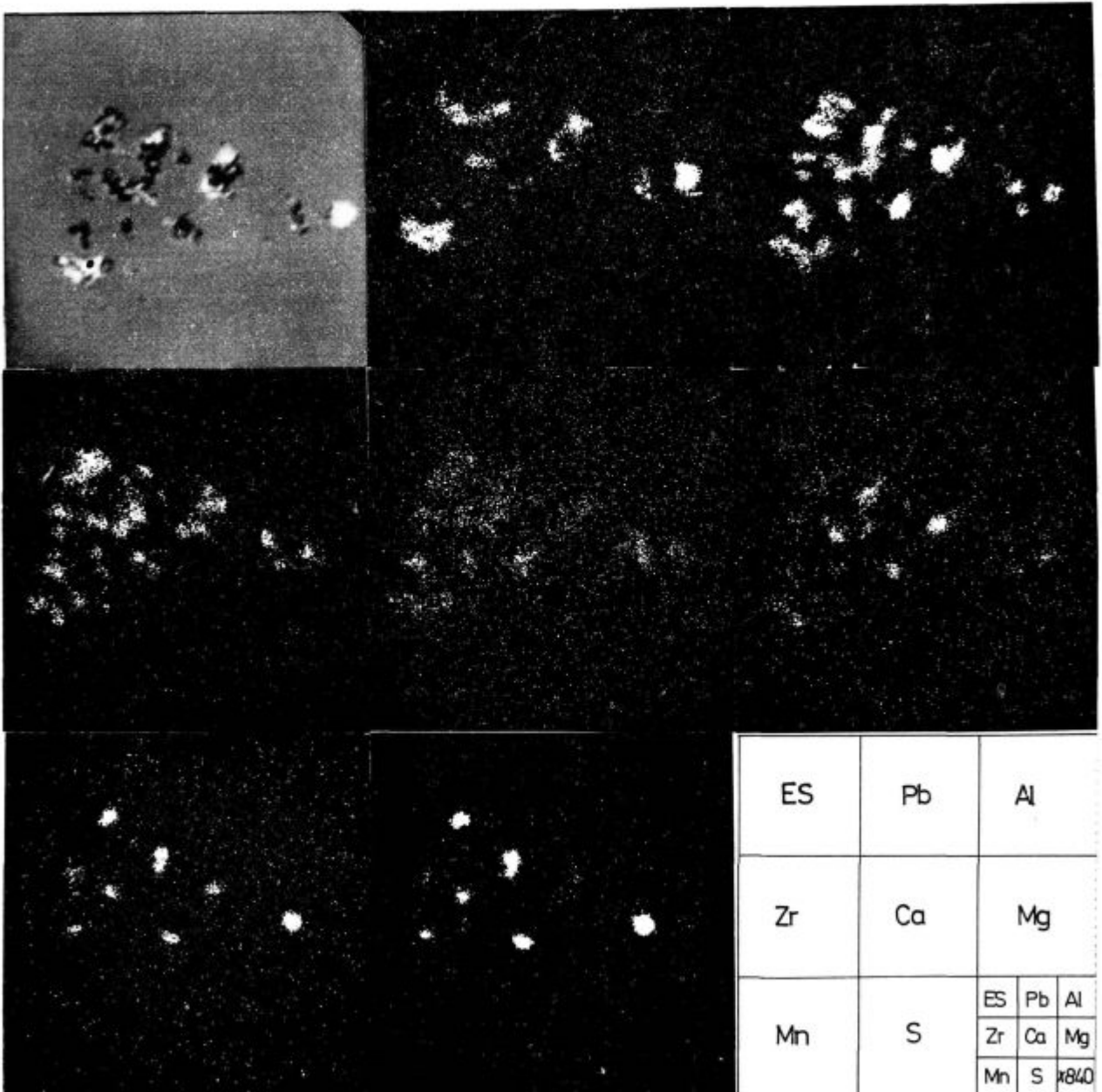
Pasivno vlogo svinca v jeklu potrjujejo tudi rezultati preiskave o vplivu prisotnosti svinca na kemično porazdelitev ostalih elementov v jeklu:

Vzorci za preiskavo smo vzeli iz blumov svinčevih in osnovnih jekel, in to na 7 %, 38 %, 65 % in 92 % višine bloka, na robu, na polovici in na sredini preseka blumov.

Vpliv prisotnosti svinca smo ocenili s pomočjo linearne regresije opazovanih parov, pri čemer smo imeli vsebnost elementa v svinčevem jeklu za odvisno spremenljivko (\bar{X}_1), vsebnost elementa v osnovnem jeklu pa za neodvisno spremenljivko (\bar{X}_2). Pri elementih, ki so prisotni v vseh preiskanih kvalitetah, smo združili vse pare.

Kot merilo za vpliv prisotnosti svinca smo vzeli vrednost regresijskega koeficienta, T vrednost, ki pripada regresijskemu koeficientu, koeficient korelacije ter standardno napako ocene.

Na osnovi dobljenih rezultatov statistične ana-lize lahko z 90 % statistično gotovostjo trdimo,

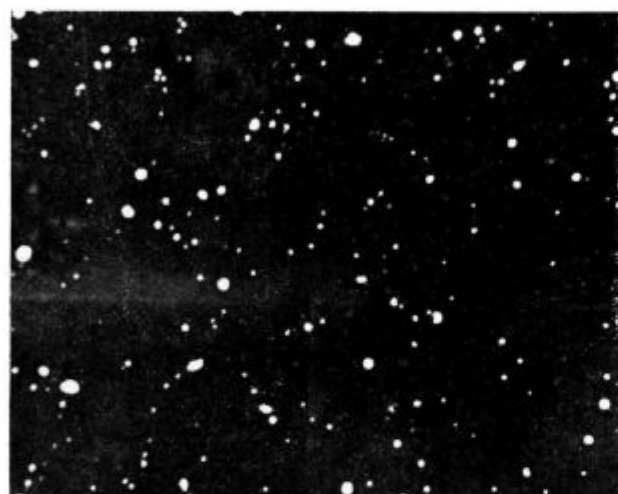


Slika 16

Delci svinca v asociaciji z oksidnimi nemetalnimi vključki v jeklu \bar{C} 1530 Pb (elektronska slika in spk. X posnetki Pb, Al, S — pov. 840 \times)

Tabela 5: Vpliv prisotnosti svinca na porazdelitev ostalih elementov v blokih svinčenih jekel

| Element | n | X 1 % | X 2 % | regr. koef. | T vredn. | koef. m. kor. | st. nap. ocen. |
|----------------|----|-------|-------|-------------|----------|---------------|----------------|
| S (avtom. je) | 26 | 0.341 | 0.346 | 1.03 | 7.0 | 0.82 | 0.02 |
| S (konstr. je) | 36 | 0.014 | 0.015 | 0.92 | 13.5 | 0.92 | 0.02 |
| Mn | 48 | 0.791 | 0.797 | 1.01 | 73.2 | 0.99 | 0.03 |
| C | 48 | 0.219 | 0.230 | 0.98 | 33.3 | 0.98 | 0.03 |
| P | 47 | 0.037 | 0.036 | 0.99 | 48.1 | 0.99 | 0.00 |



Slika 17

Porazdelitev in velikost vključkov svinca v svinčevem jeklu C 1120 Pb (mikroradiografska tehnika — pov. 100 ×)

da prisotnost svinca nima vpliva na porazdelitev preiskanih elementov v blokih svinčevih jekel.

Za analizo dobljenih rezultatov o porazdelitvi svinca v blokih svinčevih jekel ter za oceno uspešnosti osvojenega postopka pri uvajanju svinca v jeklo je pomemben tudi doseženi izkoristek dodanega svinca. Iz povprečnih vrednosti svinca v zdravem delu bloka lahko izračunamo v preiskanih blokih izkoristek svinca (tabela 11).

Tabela 6: Izkoristek dodanega svinca

| Jeklo | dodano Pb kg/t | \bar{X} Pb % | izkoristek % |
|------------|----------------|----------------|--------------|
| ATJ 100 Pb | 4 | 0,19 | 47 |
| C 1170 Pb | 3 | 0,21 | 70 |
| C 1590 Pb | 3 | 0,18 | 60 |
| C 4320 Pb | 3 | 0,15 | 50 |

Doseženi izkoristek svinca je v zahtevanih mejah. Ker med posameznimi talinami konstrukcijskih jekel glede pogojev teoretične topnosti svinca ni bistvenih razlik, lahko ugotovljena odstopanja pojasnimo le z različnimi izgubami svinca zaradi

izcejanja na asociiranih vključkih v strogi glavi blokov. Najslabši izkoristek je v blokih, ki imajo najslabšo porazdelitev svinca (C 4320 Pb).

Pri avtomatskih jeklih je večji odpadke svinca tudi v območju poudarjenih izcej zaradi velikega števila eksogenih vključkov.

ZAKLJUČKI:

Zaključki, ki izhajajo iz opisanih preiskav in ki so pomembni za boljše razumevanje mehanizma porazdelitve svinca v blokih svinčevih jekel, so naslednji:

— v blokih svinčevih jekel se enakomerno porazdeli le tisti svinec, ki se raztopi v tekočem jeklu ter med ohlajevanjem taline izloči iz raztopine. Tisti del svinca, ki se ne raztopi, se v obliki poudarjenih izcej svinca kopiči v nogi blokov.

— Poleg pogojev vliivanja jekla ter ustrezne zrnatosti delcev svinca je za čim popolnejšo topnost svinca in s tem za željeno enakomerno porazdelitev svinca (pri tem postopku) najpomembnejša pravilna količina vpihanega svinca ter enakomerno doziranje svinca med vliivanjem jekla.

— Svinec nima vpliva na porazdelitev ostalih elementov v jeklu. Dokazan pa je močan vpliv porazdelitve žvepla, pa tudi kisika, na porazdelitev svinca v blokih svinčevih jekel, kar je posledica asociativnosti delcev svinca s sulfidnimi in oksidnimi nemetalnimi vključki v jeklu.

V slučaju asociiranih vključkov prevladuje mehanizem razmešanja vključkov, kakršen je v posameznih območjih bloka značilen za sulfidne in oksidne nemetalne vključke.

— Izolirani krogljasti vključki svinca, katerih velikost je v preiskanih jeklih ca. 5 μm , so v vseh območjih bloka enakomerno porazdeljeni. Glede porazdelitve teh vključkov ni bil dokazan nikakršen poseben mehanizem za razmešavanje, tudi ne vpliv Stoksovega zakona ter konvekcijskih tokov.

— Pomemben pogoj za enakomerno porazdelitev ter velikost vključkov svinca je torej tudi pravilna izdelava jekel, ki mora pri konstrukcij-

skih jeklih rezultirati v visoki čistoči jekel, po avtomatskih jeklih pa v pravilni obliki in porazdelitvi sulfidnih nemetalnih vključkov.

Literatura

1. Razinger A.: Magistrsko delo, Jesenice 1973
2. Schöffman: Zeitschrift für analytische chemie 199, 1964, str. 95

3. A. Podgornik: Mikroradiografsko določevanje in statistično vrednotenje oblike, velikosti in porazdelitve težkih vključkov v lahkih zlitinah za avtomatsko obdelavo. Poročilo FNT Ljubljana, 1972 (naloga SBK)
4. J. R. Blank: Steel Times, July 30, 1965, str. 148—152
5. J. F. Elliot: Thermochemistry for Steelmaking vol I. Addison — Wesley Publ. Co. Inc. London 1960
6. A. in J. Pokorny: De Ferri Metallographica, vol. III. Pariz 1967

ZUSAMMENFASSUNG

Im Hüttenwerk Jesenice werden Bleilegierte Stähle steigend in Kokillen 650×650 mm im Querschnitt gegossen. Blei wird dem Stahl in den Strahl zwischen dem Trichter und der Pfanne zugegeben. Die Bleiverteilung haben wir in den Blöcken der Automaten- und Konstruktionsstähle mit Hilfe der chemischen Analyse und der makroskopischen Blei- und Schwefelabdrücke studiert. Die mikroskopischen Untersuchungen am Elektronenmikroanalysator hatten nur einen ergänzenden Charakter.

Beim Studium der Bleiverteilung in bleilegierten Blöcken haben wir besonderen Wert der Betonung der turbulenten und konvektiven Strömungen während des Giessens und Erstarrens des Blockes, unter Beachtung des Stocksen Gesetzes gelegt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen wieder, dass sich im Stahl nur dieser Blei gleichmässig verteilt, welcher sich im flüssigen Stahl aufgelöst hat und während der Abkühlung aus der Lösung ausgeschieden ist.

SUMMARY

Leaded steels are cast in Jesenice Ironworks through a funnel into the ingots of square cross section 650×650 mm. Lead is alloyed to steel by introduction into the jet of steel between the ladle and the top of the funnel. The lead distribution in the ingots of free-cutting and structural steels was studied by chemical analysis and macroscopic replicas of lead and sulphur. Microscopic investi-

gations by electron microanalyzer were only a supplement. The distribution of lead in the leaded steel ingots was studied with emphasis to turbulent and convectional flow during pouring and solidification of the ingot, taking in account the Stokes law. The results of investigations repeatedly prove that uniformly distributed is in steel only the lead which was dissolved in molten steel and then precipitated from the solution during cooling.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Металлургическом заводе Есенице свинцовые сорта стали разливают через воронку в квадратные слитки 650×650 мм. Свинец гегрируют способом введения в струю стали в пространстве между ковшем и горловиной воронки. Поразделение свинца в слитках автоматной и конструкционной стали изучали при помощи химического анализа и микроскопическими отпечатками свинца и серы.

Микроскопические исследования на электронном микроанализаторе имели лишь дополнительное значение. Поразделение свинца в слитках свинцовых сталей изучали при учёте турбулентных и конвекционных потоках, также взят во внимание закон Стокеса-а. Результаты этих исследований снова доказали, что равномерное поразделение даёт только тот свинец, который после расплавления в жидкой стали выделался во время охлаждения расплавленного металла.