

Radiometrično zasledovanje obrabe ponevčnih opek

Z radioaktivnim cirkonijem ^{95}Zr smo zasledovali obrabo korundne in šamotne ponevčne opeke.

Radiometrično smo ugotovili, da je korundna opeka vsaj 2,5 krat obstojnejša od šamotne.

Dezoksidacija jekla z aluminijem v ponvi ugodno vpliva na redukcijo korodiranega SiO_2 iz opeke.

UVOD

Eksogeni nekovinski vključki pridejo v jeklo zaradi korozijskih in erozijskih vplivov taline na keramiko na vsej poti od preboda do kokile. Količina vključkov v jeklu je odvisna od kopice znanih in neznanih vplivov.

Posebno poglavje naših raziskav je posvečeno obstojnosti in vzdržljivosti ponevčne opeke. Zeleli smo ugotoviti dve stvari:

1. Kakšna je obstojnost in vzdržljivost ponevčne opeke iz korunda in iz šamota,
2. Katera od opek pusti manj vključkov v jeklu.

EKSPERIMENTALNI DEL

Zaznamovanje opek

Surovino za zaznamovane opeke smo vzeli iz redne proizvodnje tako, da se zaznamovane opeke niso razlikovale od nezaznamovanih v svojih osnovnih karakteristikah.

Opečno maso smo zaznamovali z raztopino radioaktivnega cirkonija ^{95}Zr . Aktivnost mase je bila 1500 mC/t keramike, torej 5 do 7 močnejša od dosedaj javljenih poskusov v literaturi.

Tabela 1 — Razmerje med granulacijo in aktivnostjo

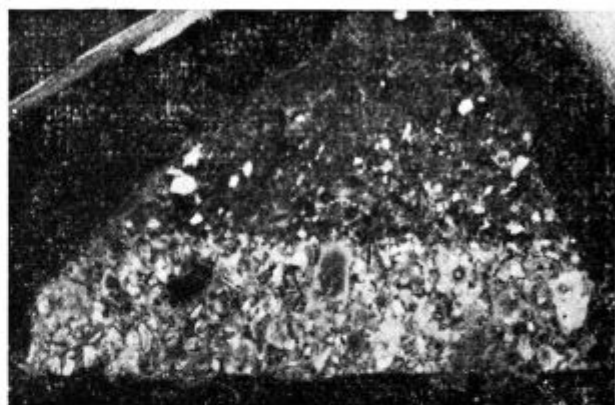
Granulacija mm	Aktivnost %
1—3	1,39
0,3—1	3,02
0,14—0,3	1,67
< 0,14	93,52

Ugotovili smo, da je izotop vezan le v drobni frakciji, t. j. v glini (tabela 1). Avtoradiografski posnetek aktivirane opeke potrjuje to ugotovitev (sliki 1, 2). Tudi poskus ionske izmenjave med glino in raztopino aktivnega cirkonija ^{95}Zr je potrdil, da je 25 % razpoložljive aktivnosti vezano na glino.

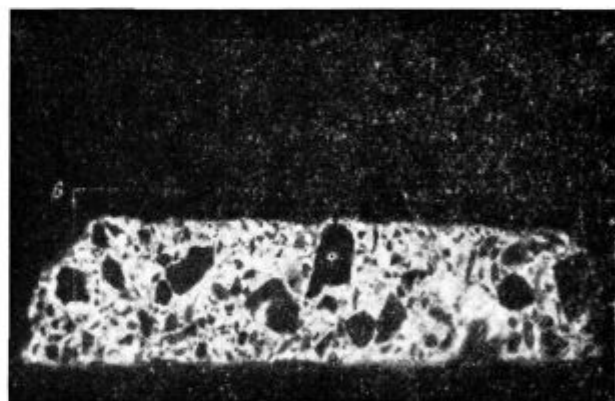
* Opomba uredništva: V slovenskih železarnah je ustaljen izraz ponovca in opeka

Vzidava aktivnih opek

V dno ponve smo vzidali aktivne opeke po premeru vzporedno z izlivkom, medtem ko smo v steno ponve vzidali v vsako vrsto štiri opeke in sicer: po dve diametralno nasprotno glede na žilindrino izlivno ustje.



Slika 1
Fotografski posnetek šamota



Slika 2
Avtoradiografski posnetek šamota

Vzorčevanje

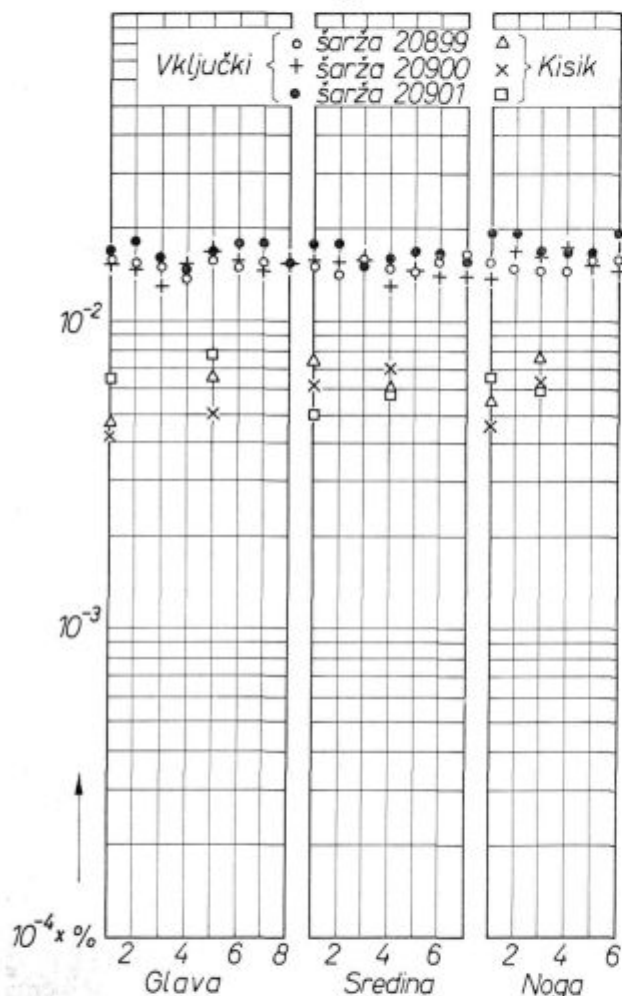
Vse poskuse smo izvedli z jeklom za kroglične ležaje OCR 4 eks. sp. Po dveh predhodnih ulivanjih iz nove ponve smo začeli ulivati poskusne šarže. V poštev so prišle 3., 4. in 5. zaporedna šarža.

Livna plošča je imela 6 kanalov in na vsakem kanalu 3 ingote po 400 kg. Za meritve smo izbrali

Predavanje na IX. strokovnem posvetovanju metalurških inženirjev in tehnikov v Portorožu.

1. in 3. ingot 1. in 3. livne plošče. Po vsaki šarži smo prve tri ingote razrezali v plošče iz glave, sredine in noge, medtem ko smo 4. ingot zvaljali v gredico. Plošče smo razrezali v palice po veliki diagonali. Iz posameznega ingota smo dobili po 21 merjencev, iz vsakega tekočega metra gredice pa 20 oziroma 10 merjencev. Merjence smo ostružili v valje 35 mm × 15 mm Ø, ki so tehtali približno 50 g.

III. livna plošča 1. ingot



Slika 3

Razdelitev vključkov in kisika v jeklu iz korundne opeke

Merilna tehnika

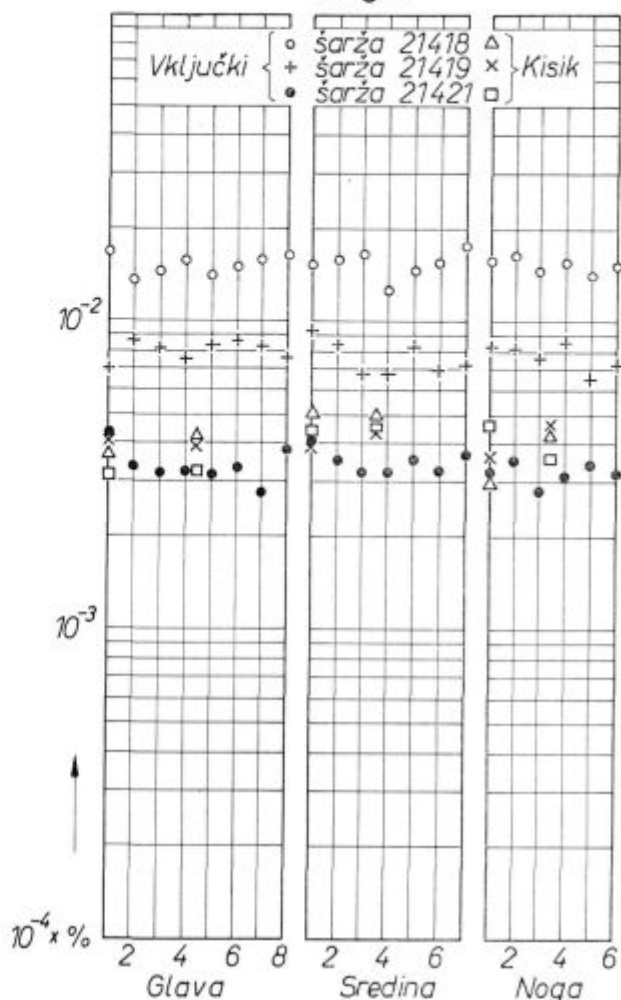
Vse merjence smo merili diferencialno v karakterističnem vrhu cirkonijevega ^{95}Zr spektra. Širina kanala je bila 10 V. Ozadje je bilo 10 ± 1 imp/min.

V računu za količino vključkov smo morali upoštevati še faktor izotopnega razredčevanja in faktor atenuacije, medtem ko smo faktor izgub zaradi čelnega sevanja zanemarili.

Dejanski atenuacijski faktor smo ugotovili iz izolata, ki smo ga preparirali po elektrolizi preiz-

III. livna plošča

1. ingot



Slika 4

Razdelitev vključkov in kisika v jeklu iz šamotne opeke

kušancev. Razmerje med aktivnostjo izolata in aktivnostjo merjenca, seveda oboje računano na enotno maso jekla, da dejanski atenuacijski faktor.

Računanje nekovinskih vključkov

Poznamo sp. aktivnost zmlete keramike Vemo, da je v keramiki radioaktivni izotop vezan samo v drobni frakciji. Drobne frakcije pod 140μ je pri obeh vrstah keramike približno 60 %. Menimo, da korozivno reagira samo drobna frakcija s kovinskimi oksidi iz taline jekla. Debelejši delci so večinoma podvrženi erozijskemu vplivu in se po eroziji izločajo v žlindro. Ni dovolj časa, niti ni dovolj razpoložljivih kovinskih oksidov, da bi debelejši delci reagirali v nove spojine. Pri poskusu s korundno opeko smo ugotovili 2 do 6 % čiste ga korunda v žlindri.

Na osnovi omenjenih ugotovitev in neposrednih meritev jeklenih merjencev ter ustrezne žlindre računamo delež nekovinskih vključkov v jeklu po obrazcu:

Aktivnost merjenca računana na 100 g Fe $\cdot F_R \cdot F_A$
 sp. aktivnost keramike

$\cdot F_{\check{c}} = \% \text{ nekovinskih vključkov}$

Faktor čelnega sevanja ($F_{\check{c}}$) smo zanemarili v računu.

Navajamo primer računa iz poskusa s korundno opeko. Merjenec št. 1 tehta 44,5 g, merjena aktivnost je 401 imp/min. V 100 g sta torej 902 imp/min. Ugotovili smo, da je aktivni cirkonij v drobni frakciji, drobne frakcije pa je 60%. Tedaj mora biti v 1 mg drobne frakcije ne 626 imp/min/mg keramike, temveč 1044 imp/min/mg drobne frakcije. Če upoštevamo še faktor izotopnega razredčevanja ($F_R = 10,76$) in atenuacijski faktor ($F_A = 1,45$), tedaj se račun glasi:

$$\frac{902 \text{ imp/min}}{1044 \text{ imp/min}/10^{-3} \text{ g}} \times 10,76 \times 1,45 = 0,0135 \% \text{ vključkov}$$

Pri poskusu s korundno opeko smo imeli 249 merjencev, pri poskusu s šamotno opeko pa 219 merjencev, skupno torej 468 kosov. Iz istih merjencev smo določili še kisik in elektrolitsko izolirali ter določili nekovinske vključke.

Tabela 3 — Analiza ponevčnih žlinder

Analiza %	Korundna opeka			Šamotna opeka		
	20899	20900	20901	21418	21419	21421
SiO ₂	21,26	22,04	25,28	21,89	24,84	22,02
korund	1,98	5,82	2,91	—	—	—
Al ₂ O ₃	8,82	6,08	8,73	8,59	10,29	9,97
FeO	2,79	2,79	1,98	—	—	—
CaO	48,5	43,3	43,6	46,73	51,45	53,53

Tabela 2 — Analiza nekovinskih vključkov, kisika in aluminija

	Sarža	Vzorec	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Skupno %	O ₂ %	Al %
Korundna opeka	20899	N ₆	0,006 ₄	0,013 ₇	0,020 ₁	0,006 ₁	0,005
		N ₉	0,004 ₃	0,009 ₆	0,013 ₉	0,007 ₁	
	20900	N ₁₅	0,005 ₁	0,002 ₀	0,007 ₁	0,005 ₁	0,011
		N ₁₈	0,006 ₄	0,005 ₁	0,011 ₅	0,004 ₃	
	20901	N ₂₄	0,004 ₃	0,006 ₁	0,010 ₉	0,005 ₃	0,004
		N ₂₇	0,005 ₀	0,006 ₃	0,011 ₃	0,006 ₃	
Šamotna opeka	21418	7 + 8	< 0,001	0,008 ₇	0,008 ₇	0,004 ₄	0,013
		50 + 51	< 0,001	0,012 ₃	0,012 ₃	0,005 ₀	0,015
	21419	80 + 81	< 0,001	0,012 ₀	0,012 ₀	0,004 ₅	0,015
		122 + 123	< 0,001	0,011 ₀	0,011 ₀	0,004 ₁	0,017
	21421	153 + 154	0,001	0,011 ₄	0,012 ₄	0,005 ₃	0,017
		195 + 196	0,001	0,005 ₇	0,006 ₇	0,003 ₅	0,020
Korundna opeka	41733	—	0,002	0,006	0,008	0,0057	0,014
	21419	—	0,002	0,004	0,006	0,0044	0,011
	41578	—	0,002	0,0055	0,0075	0,0039	0,026

Tabela 4 — Razdelitev vključkov v 30 t jekla in žlindri

Razdelitev vključkov kg	Korundna opeka			Samotna opeka
	20899	20900	20901	21418
1. 60 % vključkov v jeklu	4,35	4,32	5,34	4,72
2. 40 % zrn iz jekla v žlindri	2,90	2,88	3,56	3,16
3. 60 % vključkov v žlindri	3,88	2,63	2,50	7,65
4. 40 % zrn v žlindri	2,59	1,75	1,67	6,66
Vsota 2.+3.+4. v kg	9,37	7,26	7,73	17,47
Žlindra v kg	500	500	500	450
Utežni delež v %	1,87	1,45	1,55	3,88

Radiometrične rezultate za vključke in količine kisika prikazujemo kot primerek na sliki 3 za poskus s korundno opeko in na sliki 4 za poskus s šamotno opeko, medtem ko mikroanalitske rezultate na SiO₂ in Al₂O₃ ter razpoložljivi Al prikazujemo skupno v razpredelnici (tabela 2).

Če ocenimo kvaliteto šarž pri poskusu s korundno opeko vidimo, da je dezoksidacija z aluminijem bila nepopolna. Zato sta količini za SiO₂ in Al₂O₃ relativno veliki pri razmerju SiO₂:Al₂O₃, ki je v opeki 1:4. Pri poskusu s šamotno opeko so bile šarže dobro dezoksidirane. Zanimiva je ugotovitev, da je SiO₂ praktično zreduciran, čeprav je razmerje SiO₂:Al₂O₃ v opeki približno 2:1. Smemo sklepati, da je aluminij reduciral SiO₂, nastali Al₂O₃ pa ni uspel se izločiti v žlindro.

Analiza žlinder

Žlindre pri poskusu s korundno in šamotno opeko imajo naslednjo setavo (tabela 3). Zanimivo je, da smo v žlindri pri poskusu s korundno opeko našli 1,98 do 5,85 % korunda. Iz tega podatka smemo sklepati, da izhaja netopni korund iz grobih delcev korundne opeke, ko jih je talina erodirala in splavila v žlindro, ne pa zažlindrila. V žlindro je odšlo približno 40 % erodiranih korundnih delcev, medtem ko je 60 % korodiranih drobnih delcev ostalo v jeklu. Razen tega se je v žlindro izločila še neka določena količina koronirane in erodiranega korunda zaradi ravnomočja med talino in žlindro. Aktivni delež korodiranega korunda smo v žlindri določili radiometrično. Tudi za to razmerje smo vzeli odnos 60:40.

V ponvi smo imeli poprečno 30 t jekla. Iz poprečja radiometričnih meritev za jeklo zračunamo količino korodirane keramike, ki je ostala v jeklu. Ta delež znaša 60 % korodirane keramike, erodiranih 40 % pa je odšlo v žlindro. Poleg tega je v znani teži žlindre moč zračunati količino korodirane in erodirane keramike. Računske rezultate navajamo v tabeli 4.

Računski podatki očitno kažejo, da je korundna opeka 2 do 2,5 krat vzdržljivejša od šamotne opeke. Ta ugotovitev je bila tudi praktično potrjena.

Razen tega vidimo iz primerjave aktivnosti 3., 4. in 5. šarže z obema opekama, da je šamotna opeka bila pri 3. šarži še prevlečena z aktivno maso, medtem ko je pri 4. šarži padla aktivnost na polovico, pri 5. šarži pa na četrtno vrednosti 3. šarže. Aktivnost korundne opeke pa je ostala pri istem številu šarž dejansko konstantna.

PREGLED IN OCENA REZULTATOV

Razdelitev vključkov med jeklo in žlindro

Verjetna je razlaga, da potekajo korozijske reakcije pretežno med oksidi jekla in med drobno frakcijo v keramiki. Ko zmanjka drobne frakcije okrog vgnezenih debelejših zrn, se debelejša zrna erodirajo in vzgonsko dvigujejo v žlindro in se tam morda zažlindrijo. Tudi po korozijski reakciji nastali produkti se izločajo v žlindro. Zagotovo pa ostanejo korodirani delci suspendirani tudi v jeklu. Tako mnenje potrjujejo radiometrijske meritve.

Za naše račune smo vzeli neko samovoljno mejo med drobno in debelo frakcijo v keramiki in smo rekli, da delci, ki so debelejši od 0,14 mm, splavajo v žlindro, medtem ko so drobnejši delci sposobni za korozijske reakcije in ti naj bi bili vključki. Svojo domnevo smo oprli na poskuse, kjer smo nedvomno dokazali, da je aktivnost vezana na drobno frakcijo, na glino. Ker pa je v žgani keramiki drobna frakcija gline intenzivno pomešana z drobno frakcijo ciklonskega prahu,

obstaja verjetnost, da je prišlo do medsebojne pirotermične vezave, ker so relativne površine drobnih delcev zelo velike in zato tudi sposobne za medsebojne pirotermične vezave. Odlična avtoradiografska slika šamota je dovolj prepričljiv dokaz, da v debelih zrnih ni aktivnosti.

Količina vključkov v jeklu

V pričujočem delu smo poskusili popraviti nezavestno napako, ki smo jo delali v prejšnjih delih. Specifično aktivnost keramike smo korigirali zaradi novih dognanj, da je aktivnost vezana na drobno frakcijo. To korekturo smo utemeljeno uporabili za poskus s korundno opeko, ker smo imeli klasirane surovine. Manj utemeljena je korektura za šamotno opeko, ker nimamo klasirane surovine šamotnega loma. Vendar pa moramo računati z neko statistično verjetnostjo, da se poprečje izdelkov le približuje uporabljeni korekturi.

Poskusimo primerjati mikroanalitske rezultate in kisikove rezultate z radiometrijskimi. Poprečje radiometrijsko določenih vključkov s 368 meritvami za štiri šarže se giblje med 0,14 in 0,017 %. Poprečje vsote Al_2O_3 in SiO_2 , ki smo ga določili mikroanalitsko v 12 vzorcih, se giblje okoli $0,012 \pm 0,007$ % $Al_2O_3 + SiO_2$. Rezultati za kisik iz 54 vzorcev so pri poskusu s korundno opeko precej visoki in sicer med 0,005 in 0,008 % O_2 , medtem ko so pri poskusu s šamotno opeko pri enakem številu vzorcev med 0,004 in 0,005 % O_2 . Upoštevajmo še razpoložljivi aluminij, ki ga je pri poskusu s korundno opeko zelo malo, medtem ko ga je pri poskusu s šamotno opeko $0,017 \pm 0,003$ % Al.

Iz primerjave podatkov vidimo, da med mikroanalitskimi in radiometrijskimi rezultati ni občutne razlike. Res je, da je radiometrijskih rezultatov več kot mikroanalitskih in da so radiometrijski rezultati bolj homogeni kakor mikroanalitski. Če upoštevamo, da je tudi nekaj drugih oksidov v jeklu, bi se rezultati še nekako ujeli.

Razumljiva je razlika v količini kisika v jeklu iz obeh poskusov. Razložiti se da z razpoložljivim aluminijem. Poskus s šamotno opeko ima normalno količino kisika za zadevno jeklo, ker ima dovolj razpoložljivega aluminija, jeklo iz korundne opeke pa ima malo aluminija, zato pa previsok kisik. Rezultati za kisik iz poskusa s korundno opeko bi bili kongruentni z radiometrijsko določenimi vključki, medtem ko je pri poskusu s šamotno opeko prišlo do intenzivne redukcije SiO_2 , indikatorski izotop pa je ostal na mestu redukcije.

Vzdržljivost korundne in šamotne opeke

Z radiometrijsko tehniko smo poskusili dokazati koliko je korundna opeka vzdržljivejša od šamotne. Očiten dokaz za to trditev so radiometrijske meritve šarž iz obeh ponvic. Medtem ko so pokazale vse tri šarže iz korundne opeke do neke mere stalno aktivnost jekla, smo pri poskusu s šamotno opeko očitno dokazali, da je obraba šamota zelo velika. Kot smo že v eksperimental-

nem delu omenili, je aktivnost jekla četrte poskusne šarže padla na polovico, pete pa na četrtno aktivnosti, ki jo je bila imela tretja šarža. Menimo, da je že to dognanje prepričljiv dokaz, če upoštevamo, da je bila aktivna plast na opekah enako debela pri obeh poskusih. Razen tega po kaže avtoradiografska slika odlično začrtano mejo med aktivno in neaktivno plastjo v opeki.

Poskusili smo računsko dokazati vzdržljivost ene in druge vrste opeke. Iz zračunane količine erodirane in korodirane opeke smo ugotovili utežni delež opeke v žilindri. Če primerjamo razmerje med obema poskusoma, je korundna opeka vsaj 2,5 krat obstojnejša od šamotne opeke. Račun je potrdila tudi praksa.

Analizni izvidi mikroanalitskih rezultatov govorijo za to, da aluminij kot dezoksidant v ponj lahko reducira SiO_2 v precejšnji meri. Pogoj je le, da ostane v jeklu še vsaj 0,015 % razpoložljivega aluminija.

ZAHVALA

Dolžni smo, da se zahvalimo Združenju jugoslovanskih železarn in vsem trem slovenskim železarnam, predvsem pa Železarni Ravne, ker so omogočile in denarno podprle obširno raziskovalno delo, ki je trajalo več let.

Literatura

1. Grigorian, W. A. A. M. Samarin: Die Ermittlung der Ursachen der Verunreinigung von Wälzlagerstahl durch nichtmetallische Einschlüsse mit Hilfe von radioaktiven Ca-Isotopen: *Izvestia Akademii nauk SSSR, Otdelenie tehničkih nauk* 3 (1954), 91/101; loc. cit. Chem. Zbl. 126 (1955) 5638/39.

2. Samarin, A. M., E. S. Kalinnikov: Der Einfluss der Ausfütterung der Rinne und der Pfanne auf die Verunreinigung von Wälzlagerstahl durch nichtmetallische Einschlüsse. *Sbornik* 34, (1955), 190/230; loc. cit. Chem. Abstracts 51 (1957), Sp 14513.

3. Kronmarch, S.: Einfluss des feuerfesten Rinne- und Pfannenfutters auf die Verunreinigung von Kugellagerstahl durch nichtmetallische Einschlüsse (Anwendung des radioaktiven Isotops Ca-45), *Neue Hütte* 1 (1956), 505/508 (Izvillek iz 2).

4. Fedock, M. P.: Über die Herkunft von nichtmetallischen Einschlüssen aus Giessgruben Verschleissstoffen. *J. Metals* 6 (1954) 125/127, loc. cit. Stahl u. Eisen 74 (1954), 843/844.

5. Marguliss, O. M., A. G. Karaulov: Anwendung des Verfahrens der »markierten« Atome zur Feststellung des Einflusses feuerfesten Massen auf die Verunreinigung von Stahl durch nichtmetallische Einschlüsse. *Ognje-upori* 21 (1956), 253/258; loc. cit. Chem. Zbl. 128 (1957), 5694/95.

6. Bojarski, Z., W. Orzeszko, S. Pawlowski, R. Wusatowski, Z. Ziolkowski: An Assessment Trial of the Quality of Refractory Materials Used in Casting Pit and the Distribution of Non-metallic Inclusions in Steel by Means of Radioactive Tracers. *Radioisotopes in Scientific Research*, Pergamon Press 1958, 388/410.

7. Saito T., R. Shimanuki: Source of Non-metallic Inclusions in Steel Ingot, *Ibidem* 362/374.

8. Richardson, A. M.: The Use of Radioisotopes to Trace the Origin of Oxide Inclusions in Steel, *ISI-SR* 77, 57/63.

9. Pröpstl, G. H. I. Radioaktive Markierungstechnik zur Untersuchung von metallurgischen Vorgängen im Stahlwerk, *Stahl u. Eisen* 13, (1960), 863/877.

10. Treppschuh, H. E. Pachaly, K. Sauerwein, R. Schrötter: Untersuchung mit radioaktiven Leitisotopen über den Verschleiss feuerfester Giessteine und dessen Einfluss auf den Reinheitsgrad legierten Baustahls, *Ibidem* 878/882.

11. Logi, P., L. Matteoli: Studio della origine delle inclusioni esogene negli acciai a mezzo di traccianti radioattivi, *Metallurgia it.* 9, (1964), 443.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden mehrere parallele Versuche über die Dauerhaftigkeit und Beständigkeit der Korund- und Schamottesteine in der Pfanne gemacht und mit radioaktiven Zirkonium ^{90}Zr radiometrisch kontrolliert in welchem Ausmass die Steine vom Stahl korrodiert und erodiert wurden.

Es wurde bewiesen, dass eigentlich nur die feinsten Körnchen der Steinmasse das Entstehen exogener nichtmetallischer Einschlüsse verursachen, als Folge der korro-

siven Einflüsse der Metalloxyde aus dem Stahlbad, die gröberen Körne der Steinmasse dagegen wurden erodiert und sammelten sich in der Schlacke an.

Radiometrisch wurde bestätigt, dass Korundsteine mindestens 2,5 mal beständiger sind als Schamottesteine. Aluminiumzusatz in der Pfanne als Desoxydationsmittel begünstigt die Reduktion des korrodierten SiO_2 aus der Steinmasse.

SUMMARY

Many parallel attempts of the corundum and fire-clay bricks behaviour in the ladle were made, and with zirconium ^{90}Zr radiometrically measured in what extent the bricks were corroded and eroded from the steel.

It was stated that actually only the finest corns of the bricks cause the formation of exogene non-metallic inclusions as consequence of the corrosion influence of metall-

oxides from the melt, while the coarser ones were eroded and gathered in the slag.

It was radiometrically stated that the corundum bricks are at least 2,5 times more resistable than fire-clay bricks.

Addition of aluminium in the ladle as desoxydant influences the reduction of corroded silica.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На целом ряде параллельных опытах рассмотрена радиометрическим путем стойкость корундовой и шамотной футеровки ковшей с целью определить, до какой степени происходит коррозия и эрозия футеровки. Установлено, что только самые мелкие зёрна футеровки класса менее 0.14 мм суть причина появления экзогенных неметаллических включений как следствие коррозионного

влияния металлических окисей в то время как более крупные зёрна выплавляют в шлак. Радиометрическим способом установлено, что корундовая футеровка 2.5 раза более устойчива от шамотного кирпича. Добавление алюминия для раскисления стали действует на восстановления двуокиси кремния из футеровки.

