

## Novi načini jemanja vzorcev za določevanje kisika v jeklu

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

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

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

### UVOD

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

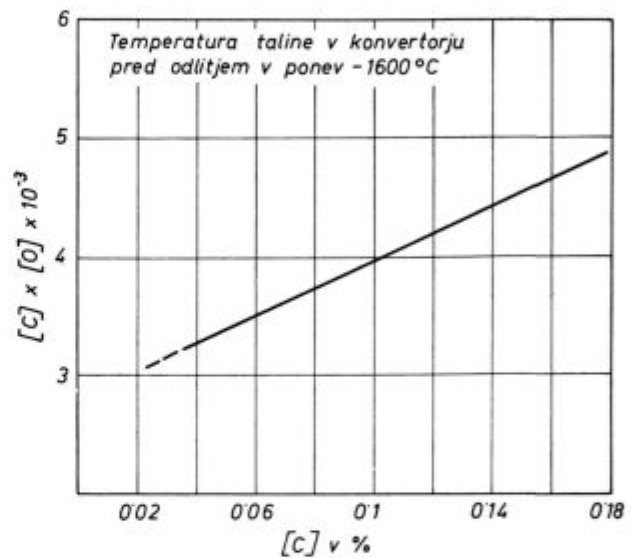
Kakor predstavlja relativno visoka vsebnost kisika v talini v fazi žilavenja pri pravilni žilindri pogoj za uspešno odvijanje žilavilnih reakcij (C, P, N, S), tako zadovoljuje čim nižji kisik ob koncu rafinacijske periode izvedbo zadovoljive dezoksidacije z najmanjšo možno količino dezoksidantov in z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

### MEHANIZEM DEZOKSIDACIJSKE TEHNOLOGIJE

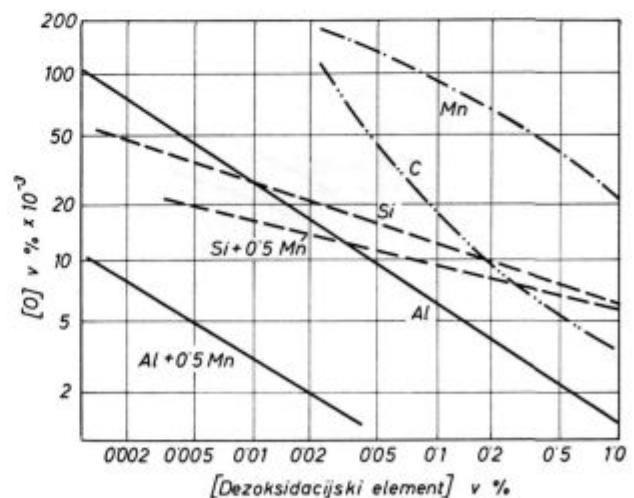
Poglejmo na konkretnem primeru SM jekla z 0,1 % C, 0,25 % Si, 0,5 % Mn rezultate 4 različnih dezoksidacijskih tehnologij:

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

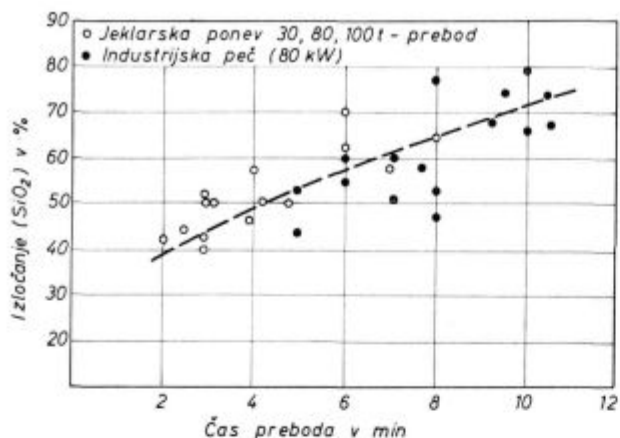
2. Preddezoksidacija taline s SiMn v peči ter korektura s FeSi + Al v ponvi,
3. Preddezoksidacija taline s SiMn v peči ter končna dezoksidacija z Al v ponvi (korektura Si z dodatkom FeSi),
4. Dezoksidacija z Al v ponvi in korektura Si z dodatkom FeSi v ponvi.



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

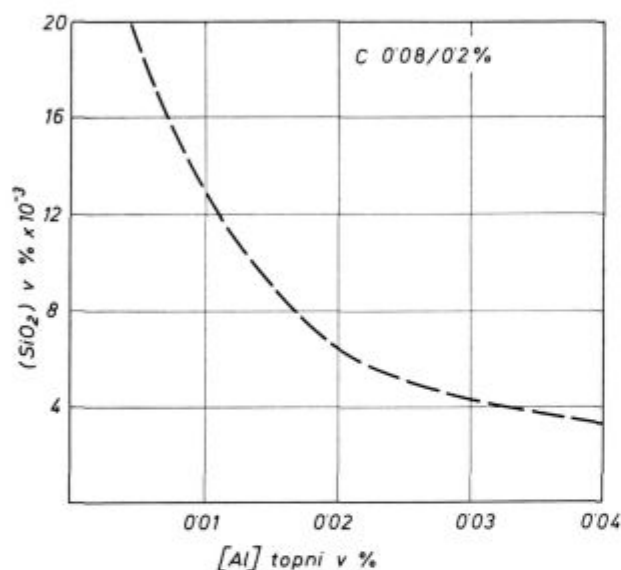


Slika 2  
Ravnotežje med kisikom in dezoksidacijskim elementom



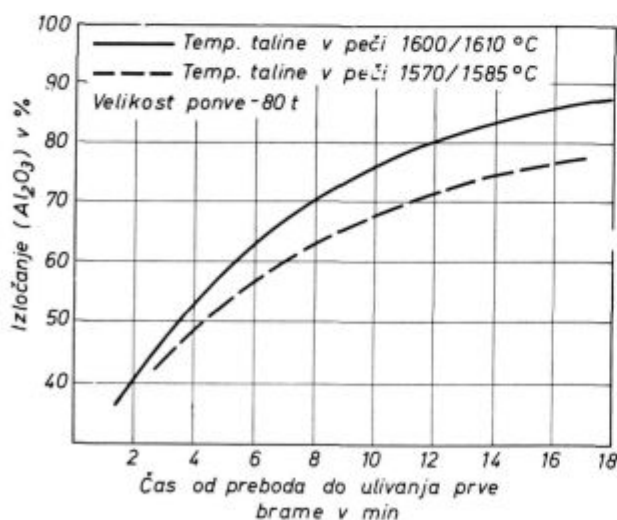
Slika 3

Vpliv časa preboda na obseg izločanja  $\text{SiO}_2$  v vključkih



Slika 4

Vpliv vsebnosti topnega Al na zmanjšanje  $\text{SiO}_2$  v vključkih



Slika 5

Vpliv časa na izločanje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v vključkih

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

Ravnotežna količina kisika pri 0,25 % Si je približno 0,01 % (slika 2). Razlika  $(0,033 - 0,01) = 0,023$  % kisika reagira s Si, pri čemer se tvori okrog 0,043 %  $\text{SiO}_2$ . Talina iz peči vsebuje še 0,003 %  $\text{SiO}_2$  (nečistoče vložka). V času preboda (okrog 3 minute) pride do izločanja  $\text{SiO}_2$  v obsegu približno 45 % (slika 3). Ostanek  $55/100 \times 0,046 = 0,025$  %  $\text{SiO}_2$  je potrjen le še manjšemu izločanju v odvisnosti od časa. Skupno z 0,008 %  $\text{SiO}_2$  iz ognjeodpornega materiala ponve znaša količina  $\text{SiO}_2$  približno 0,033 %. Dodatek Al v količini 0,8 kg/t nudi v izdelanem jeklu okrog 0,01 % topnega Al, v talini v ponvi ga je okrog 0,014 %. Ta količina je v ravnotežju s približno 0,003 % kisika. Razlika  $(0,01 - 0,003) = 0,007$  % kisika reagira z Al, pri čemer nastane 0,013 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Talina iz peči vsebuje še 0,004 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nečistoče vložka). Redukcija  $\text{SiO}_2$  pri konkretni vsebnosti Al (slika 4) se izvede do približno 0,008 %  $\text{SiO}_2$ . Razlika  $(0,033 - 0,008) = 0,025$  %  $\text{SiO}_2$  se reducira z Al, pri čemer nastane 0,028 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Skupno nastane 0,045 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Aluminati imajo močno tendenco izločanja iz taline v žlindro. Verjetni obseg izločanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  znaša okrog 80 % (slika 5), kar je odvisno od časa izločanja. V talini ostane torej  $20/100 \times 0,045 = 0,009$  %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

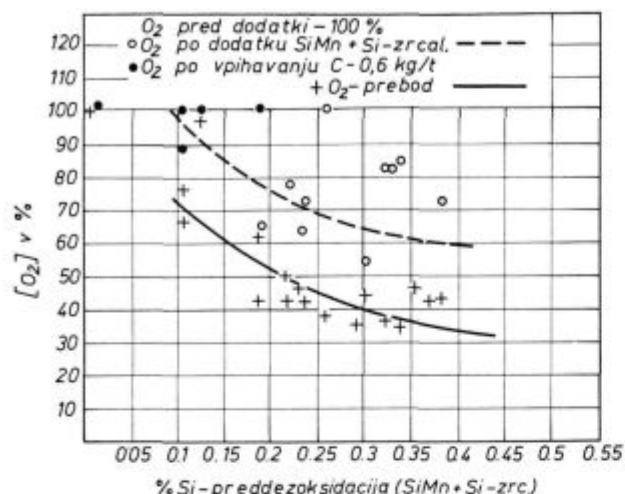
V vključkih bo pribl. 0,008 %  $\text{SiO}_2$ , 0,009 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,003 % prostega kisika kot  $(\text{FeO} + \text{MnO})$ , kar nudi približno 0,012 % celokupnega kisika v izdelanem jeklu.

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

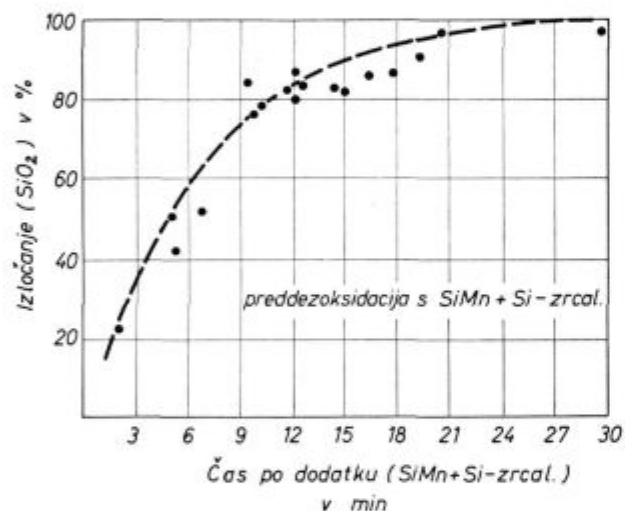
- povečati dodatek Al, da bo v talini vsaj 0,015 % topnega Al, kar dovoljuje redukcijo  $\text{SiO}_2$  do pribl. 0,005 %,
- znižati kisik v periodi rafinacije, kar v načelu zahteva manjši dodatek preddezoksidantov in vodi k manjši količini končnih dezoksidacijskih produktov.

Ad. 2. Pri dodatku npr. 0,3 % Si kot SiMn v talino okrog 8 minut pred prebodom (slika 6) bo v talini v trenutku preboda 0,1 do 0,12 % Si, ki je v ravnotežju s približno 0,015 % kisika. Razlika  $(0,033 - 0,015) = 0,018$  % O reagira s Si, pri čemer se tvori 0,034 %  $\text{SiO}_2$ . Ker je pri preddezoksidaciji s SiMn sestavljen preddezoksidacijski produkt iz faze  $\text{FeO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ , znaša obseg izločanja  $\text{SiO}_2$

v 8 minutah približno 70 % (slika 7). V talini bo torej ostalo pred prebodom še  $30/100 \times 0,034 = 0,01$  %  $\text{SiO}_2$ .



Slika 6  
Znižanje kisika vsled preddezoksidacije



Slika 7  
Vpliv časa po dodatku preddezoksidantov na izločanje  $\text{SiO}_2$  v vključkih

V talini v ponvi se izvede dezoksidacija s FeSi. 0,25 % Si je v ravnotežju z 0,01 % O. Razlika (0,015 — 0,01) = 0,005 % O reagira s Si, pri čemer nastane 0,009 %  $\text{SiO}_2$ . Talina iz peči vsebuje 0,003 %  $\text{SiO}_2$ . Skupno bo v talini v ponvi 0,022 %  $\text{SiO}_2$ . V času preboda se izloči okrog 45 %, torej ostane v talini približno 0,012 %  $\text{SiO}_2$ . Skupno z 0,008 %  $\text{SiO}_2$  iz ognjeodporne obloge ponve znaša količina  $\text{SiO}_2$  okrog 0,020 %.

Pri dodatku prej omenjene količine Al dobimo v jeklu približno 0,015 % topnega Al, v talini v ponvi 0,019 %, ki je v ravnotežju s približno 0,002 % prostega kisika. Razlika (0,01 — 0,002) = 0,008 % O reagira z Al, pri čemer se tvori 0,015 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vsled višje vsebnosti topnega alu-

minija pride do obsežnejše redukcije  $\text{SiO}_2$  — do okrog 0,003 %, pri čemer nastane približno 0,019 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Skupno z 0,004 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v talini iz peči nastane 0,039 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pri 80 % izločanju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v žlindro ostane v talini do pričetka litja ingotov (okrog 10 minut od časa preboda do pričetka litja) približno 0,008 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Oksidni vključki bodo sestavljeni iz 0,003 %  $\text{SiO}_2$ , 0,008 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,002 % prostega kisika, kar odgovarja približno 0,008 % celokupnega kisika v jeklu.

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

Ad. 3. S povečanjem dodatka aluminija tako, da bo v talini okrog 0,02 % topnega aluminija oz. v talini v ponvi okrog 0,025 %, ki je v ravnotežju s približno 0,0015 % prostega kisika, se po prej prikazanem mehanizmu medsebojnih odnosov tvori približno 0,008 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Vključki so sestavljeni iz 0,003 %  $\text{SiO}_2$ , 0,008 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,0015 % prostega kisika, kar odgovarja približno 0,007 celokupnega kisika v izdelanem jeklu. Pri dovolj visokih temperaturah (okrog 1620° C) je intenziteta izločanja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  še ugodnejša oz. bo količina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v nekovinskih vključkih v jeklu nižja.

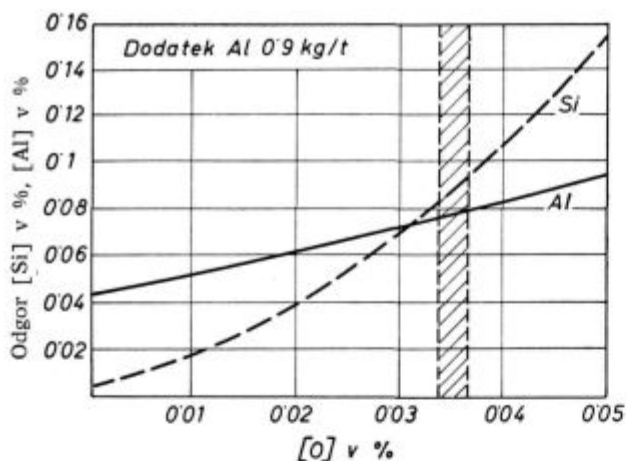
Ad. 4. Če izvedemo dezoksidacijo brez dodatka preddezoksidantov, vendar s povečano količino aluminija, bo mehanizem odnosov sledeč: razlika (0,033 — 0,01) = 0,023 % O reagira s Si, pri čemer nastane 0,043 %  $\text{SiO}_2$ , talina v peči vsebuje še 0,003 %  $\text{SiO}_2$ . Pri 45 % izločanju v žlindro ostane v talini 0,025 % oz. skupno z 0,008 % iz opeke ponve bo v talini 0,033 %  $\text{SiO}_2$ .

Pri 0,025 % topnega aluminija v talini v ponvi bo ravnotežna količina kisika približno 0,0015 %. Razlika (0,01 — 0,0015) = 0,009 % O reagira z Al, pri čemer se tvori 0,017 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Talina iz peči vsebuje še 0,004 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Aluminij reducira (0,033 — 0,003) = 0,030 %  $\text{SiO}_2$ , pri čemer se tvori 0,034 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Skupno nastane 0,055 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pri 80 % izločanju ostane v talini do pričetka litja ingotov približno 0,011 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Celokupni kisik v jeklu je približno 0,008 %.

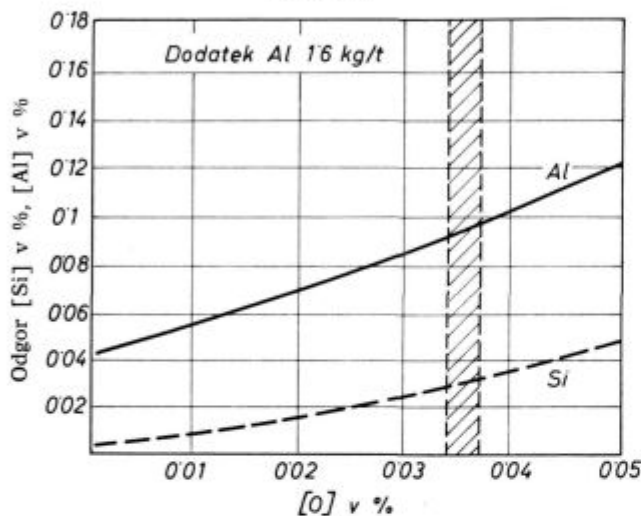
Najuspešnejša dezoksidacijska tehnologija v pogledu kisika in sestave oksidnih komponent v nekovinskih vključkih je v primeru 3, sledi primer 2.

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



Slika 8

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



Slika 9

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### JEMANJE VZORCEV ZA DOLOČEVANJE KISIKA V TALINI

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

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

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

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

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

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

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

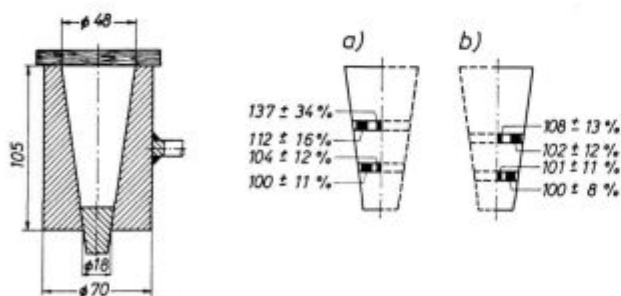
Sprememba v sestavi taline v žlici zaradi povečanja kisika iz žlindre v žlici oziroma iz atmosfere ter izgub kisika zaradi kuhanja ne moremo preprečiti le s pomirjenjem jekla z aluminijem.

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

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

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

Najbolj znana je kokila po Speith-u in vom Ende-ju<sup>1</sup>, ki se še danes uspešno uporablja za jemanje vzorcev za določevanje kisika in služi za standardno vzorčevanje (slika 10). Na sliki je shematično prikazana oblika kokile in porazdelitev kisika na različnih mestih vzorca. Za analizo običajno uporabljamo spodnjo tretjino vzorca, ki jo predhodno skujemo v palico in iz nje pripravimo vzorec.



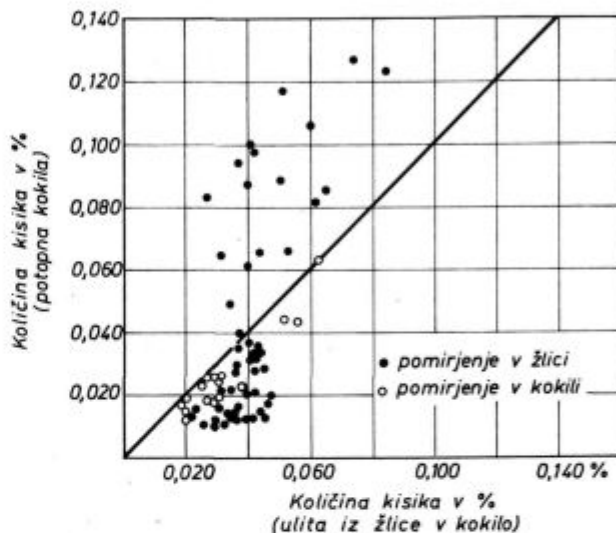
Slika 10  
Shema kokile po Speithu in vom Endeju

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

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

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

Na sliki 11 vidimo primerjavo rezultatov kisika v vzorcih vzeti s potopno kokilo oziroma z žlico in vlivanjem v kokilo<sup>2</sup>.



Slika 11  
Primerjava količine kisika v vzorcih vzeti s potopno kokilo in vlivanjem taline iz žlice v kokilo

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

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

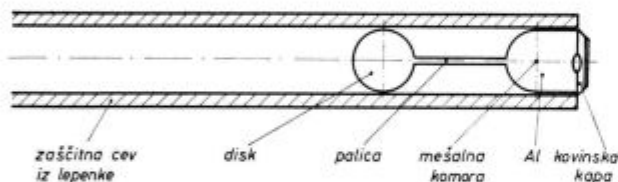
S sesalnim postopkom lahko na splošno vzamemo vzorec direktno iz taline. V ta namen moramo evakuirano cevko, v kateri se nahaja aluminij za pomirjenje taline namestiti v neko zaščitno cev, z aluminijevim pokrovčkom zaščititi kremenčavo cevko pri prehodu cevke skozi žlindro ter celotno napravo potopiti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

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

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

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

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



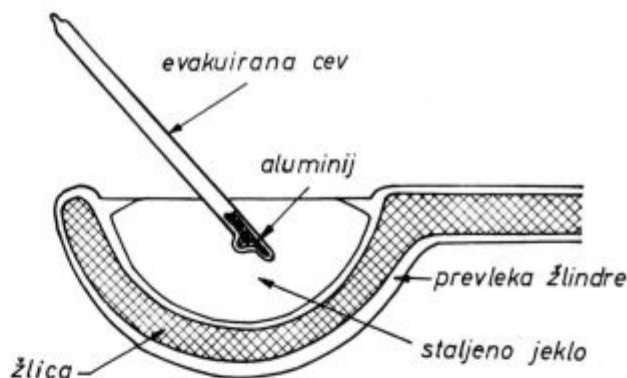
Slika 12

Shema Leco-naprave za vzorčevanje direktno iz taline

Drugi način jemanja vzorcev s sesanjem je sesanje taline iz ožlindrene žlice bodisi v odprte cevke s pomočjo navadnega gumijastega balona oz. specialnih naprav za sesanje ali v evakuirane cevke. Vzorcevanje iz žlice z evakuirano cevko je prikazano na sliki 13. Pri tem se lahko talino pomiri z aluminijem v žlici in nato poseša v cevko, lahko pa se dezoksidira talino šele v cevki. Na sliki 14 in 15 prikazujemo nekaj naprav za sesanje taline v odprte kremenčeve cevke<sup>4</sup>. Leco pištola deluje na principu sesanja z batom, ki ga poganja vzmet. Hitrost sesanja in količina jekla, ki ga posešamo, sta odvisna od sestave in viskoznosti taline ter temperature in ju reguliramo s primernim vijakom.

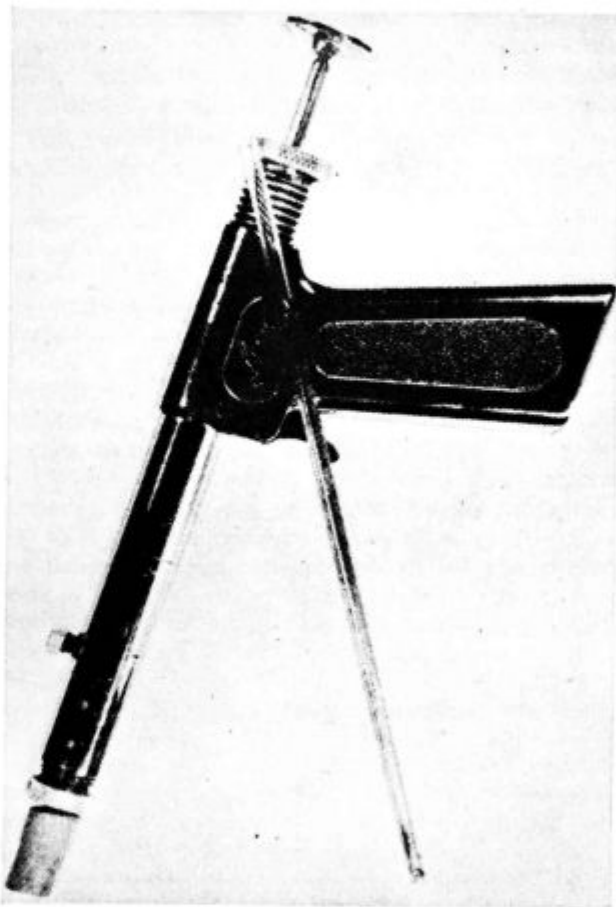
Podobno napravo so razvili na IRSID-u in deluje na principu sesanja z dvojnim batom, ki ga poganja stisnjen zrak.

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



Slika 13

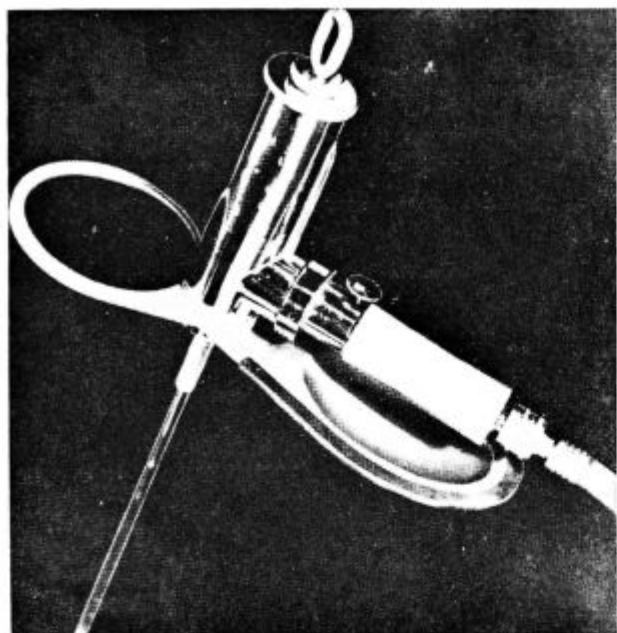
Shema vzorcevanja s sesanjem taline iz žlice v evakuirano cevko



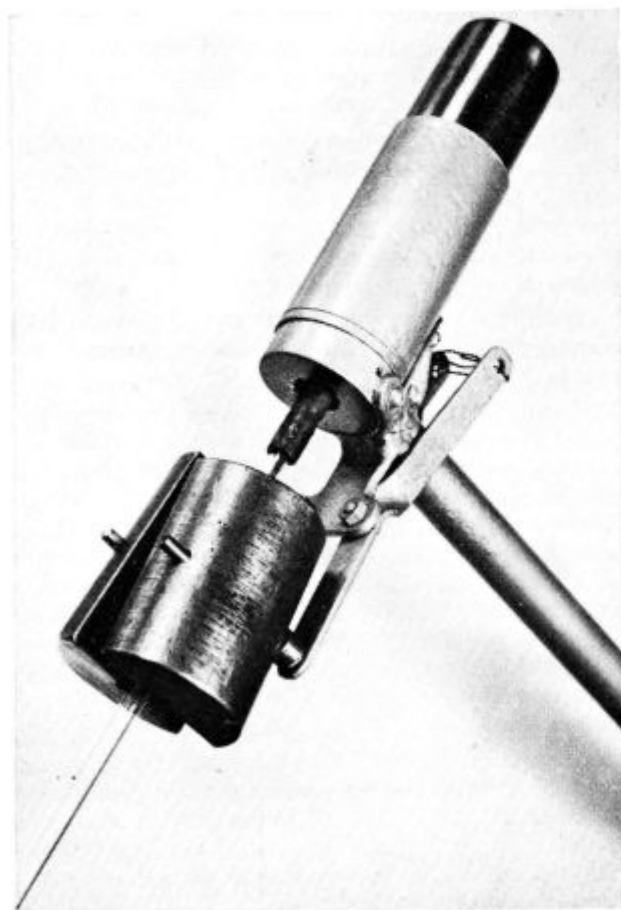
Slika 14

Leco — pištola za vzorčevanje

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



Slika 15  
IRSID — pištola za vzorčevanje



Slika 16  
Met. inštitut — pištola za vzorčevanje

oksidant v evakuirani cevki, kar povzroči zelo nehomogene palice.

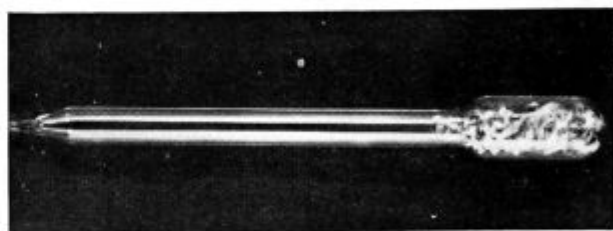
Kljub naštetim nedostatom lahko s primerno pažnjo in posebno tehniko dobimo s takim načinom jemanja vzorcev še dokaj primerne, polne in sorazmerno homogene palice.

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

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

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

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



Slika 17  
Evakuirana cevčica z Al-vložkom

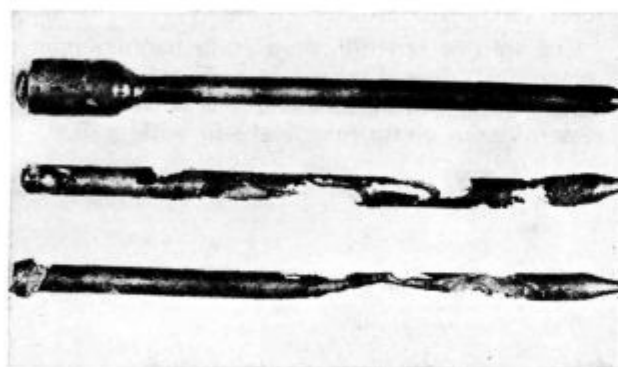
Spreminjali smo obliko cevke, količino in razporeditev aluminija v cevki, vrsto stekla in na podlagi številnih poskusov izbrali evakuirano cevko iz pyrex stekla z razširjenim spodnjim delom, kjer se nahajajo aluminijevi ostružki v količini 0,5 % z ozirom na težo vzorca. Na sliki 17 vidimo evakuirano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

Tabela 1 — Homogenost vzorcev vzdolž dožine palice

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

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

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



Slika 18

Primer vzorcev, vzeti s sesanjem taline v enostavno in razširjeno evakuirano cevjo

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

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

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

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

Pri vsakem načinu vzorčevanja smo najprej določili homogenost vzorcev.

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

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

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

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

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

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



Način vzorčevanja	Iz žlice s sesanjem taline v odprte kremenčeve cevke z gumi balonom						Iz peči s potopno kokilo			
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
% O	0,0085	0,0080	0,0256	0,0194	0,0080	0,0088	0,0405	0,0090	0,0079	0,0696
	0,0071	0,0092	0,0280	0,0197	0,0083	0,0091	0,0426	0,0089	0,0077	0,0690
	0,0076	0,0093	0,0217	0,0214	0,0082	0,0091	0,0431	0,0091	0,0075	0,0694
	0,0065	0,0073	0,0236	0,0202	0,0073	0,0078	0,0418	0,0090	0,0070	0,0632
	0,0080	0,0066	0,0260	0,0200		0,0088				
	0,0071	0,0080	0,0270	0,0226		0,0086				
		0,0253	0,0198							
$\bar{a}$	0,0075	0,0081	0,0253	0,0204	0,0079	0,0087	0,0420	0,0090	0,0075	0,0678
$s_a$	$\pm 0,0007$	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0021$	$\pm 0,0012$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0011$	$\pm 0,0001$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0030$
C [%]	$\xi'8 \mp$	$9'\xi1 \mp$	$\xi'6 \mp$	$\pm 5,9$	$\pm 6,3$	$\pm 5,7$	$\pm 2,6$	$\pm 1,1$	$\pm 5,4$	$\pm 4,4$

$\bar{a}$  — srednja vrednost

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

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

x = rezultat posamezne meritve

n = število določitev

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

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

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

Tabela 3 — Primerjava različnih načinov vzorčevanja za določevanje kisika

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

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

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

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

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

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

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

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

## Literatura

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

## ZUSAMMENFASSUNG

Wir versuchten an vier verschiedenen Desoxydationstechnologien die geeignetste Technologie festzustellen mit der Forderung, dass der Stahl eine möglichst kleine Menge an oxydischen Einschlüssen bestimmter Zusammensetzung enthält. Wir haben festgestellt, dass es möglich ist, wenn alle technologischen Bedingungen richtig ausgefüllt sind, solche Bedingungen zu schaffen die das Entstehen oxydischer Einschlüsse mit wenig SiO<sub>2</sub> und einer geeignetsten Menge an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewährleisten.

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

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

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

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

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

## SUMMARY

In a concrete case of analysing four different deoxidation technologies the most suitable technology was sought. The demand was taken in account that the produced steel should have as small amount of oxide inclusions of adequate composition as possible. It was found that conditions for formation of oxide inclusions with minimal SiO<sub>2</sub> and suitable amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> could be obtained if all technological conditions are properly fulfilled.

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

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

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

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На конкретном примере анализа четырех разных способов технологии раскисления определена самая целесообразная технология при условии чтобы полученная сталь имела чем меньше включений окисей определённого состава. Опыты показали, что, если исполнить все технологические условия, можно получить сталь с содержанием включений с низким кремнием и соответствующим количеством Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Чтобы поставить правильную оценку механизма раскисления известны отношения которые позволяют следить за наступающими компонентами.

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

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

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