

ŽELEZARSKI ZBORNIK

VSEBINA

	Stran
Smajič Nijaz — Metalurški inštitut Ljubljana POMEN IN MOŽNOSTI NEPOSREDNE RE- DUKCIJE ZELENIH PELETOV	129
Zalar Bogdan — Metalurški inštitut Ljubljana APLIKACIJA ZAKONITOSTI ODZVEPLANJA V PROCESE UTRJEVANJA PELET IZ PIRIT- NIH OGORKOV	147
Prešeren Vasilij — Metalurški inštitut Ljubljana Alenka Rodič — Železarna Ravne PREIZKUSANJE NOVE SINTETICNE ZLIN- DRE ZA RAFINACIJO V ELEKTRICNI OB- LOČNI PEČI	155
Vodopivec F. B. Ralič — Metalurški inštitut Ljubljana MIKROSTRUKTURNA DOGAJANJA MED ŽAR- JENJEM JEKLA Z 0,035 % C IN 1,96 % Si V TEMPERATURNEM INTERVALU 680° C DO 915° C	165
Uranc Franc — Železarna Ravne OBRABA RUDARSKIH NAPRAV IN ORODIJ ZA HLADNO OBLIKOVANJE JEKLA	171
Souvent Peter — Rudnik in topilnica svinca Mežica TOPILNICA SVINCA RUDNIKA MEZICA IN ZAŠČITA OKOLJA	179
Tehnične novice Rodič Jože — Železarna Ravne NOVO ORODNO JEKLO OA2 V PROIZVOD- NEM PROGRAMU ŽELEZARNE RAVNE . .	185

LETO 8 ŠT. 3 1974
ŽEZB BQ 8 (3) 129 - 192 (1974)



VSEBINA

Smajič Nijaz
ZEZB 8 (3) s 129—145
Pomen in možnosti neposredne redukcije zelenih peletov
DK: 669.046.464
ASM/SLA: D8j, 6—67

Zalar Bogdan
ZEZB 8 (3) s 147—153
Aplikacija zakonitosti odžveplanja v procesu utrjevanja pelet iz piritnih ogorkov
DK: 669.162:662.788
ASM/SLA: B16b

Prešeren Vasilij, A. Rodič
ZEZB 8 (3) s 155—163
Preizkušanje nove sintetične žindre za rafinacijo v električni obločni peči
DK: 669.187.28
ASM/SLA: D5d

Vodopivec Franc, B. Ralič
ZEZB 8 (3) s 165—169
Mikrostruktura dogajanja med žarjenjem jekla z 0,035 % C in 1,96% Si v temperaturnem intervalu 680° C do 915° C
DK: 669—151.63:539
ASM/SLA: 123 s, M 27

Uranc Franc
ZEZB 8 (3) s 171—178
Obraba rudarskih naprav in orodij za hladno oblikovanje jekla.
DK: 069.14.018.256:669.15-196
ASM/SLA: TS, CIq, Q9

Souvent Peter
ZEZB 8 (3) s 179—184
Topilnica svinca Rudnika Mežica in zaščita okolja
DK: 669.431, 628.5
ASM/SLA: Pb, A 8 a

Tehnične novice
Rodič Jože
ZEZB 8 (3) s 185—192
Novo orodno jeklo OA 2 v proizvodnem programu železarne Ravne

INHALT

Smajič Nijaz

ZEZB 8 (3) s 129—145

Bedeutung und Möglichkeit der indirekten Reduktion der »grünen« Pellets

DK: 669.046.464

ASM/SLA: D8j, 6—67

Zalar Bogdan

ZEZB 8 (3) s 147—153

Applikation der Entschwefelungsgesetzmässigkeiten auf die Pelletsverfestigungsprozesse aus Pyritasche

DK: 669.162:662.788

ASM/SLA: B16b

Prešeren Vasilij, A. Rodič

ZEZB 8 (3) s 155—163

Versuche mit einer neuen synthetischen Schlacke für die Refination im elektrischen Lichtbogenofen

DK: 669.187.28

ASM/SLA: D5d

Vodopivec Franc, B. Ralič

ZEZB 8 (3) s 165—169

Mikrostrukturelle Vorgänge während des Glühens eines Stahles mit 0,035 % C und 1,96 % Si im Temperaturbereich von 680° C bis 915° C

DK: 669—151.63:539

ASM/SLA: 123 s, M 27

Uranc Franc

ZEZB 8 (3) s 171—178

Abriebfestigkeit der Bergmännischen Anlagen und Werkzeuge für die Kaltumformung der Stähle

DK: 069.14.018.256:669.15-196

ASM/SLA: TS, CIq, Q9

Souvent Peter

ZEZB 8 (3) s 179—184

Bleihütte des Bergwerkes Mežica und Umweltschutz

DK: 669.431, 628.5

ASM/SLA: Pb, A 8 a

Tehnične novice

Rodič Jože

ZEZB 8 (3) s 185—192

Ein neuer Werkzeugstahl OA 2 im Produktionsprogramm des Hüttenwerkes Ravne

CONTENTS

Smajič Nijaz
ZEZB 8 (3) s 129—145
**Importance and possibilities of direct reduction
of green pellets**
DK: 669.046.464
ASM/SLA: D8j, 6—67

Zalar Bogdan
ZEZB 8 (3) s 147—153
**Application of desulphurisation principles into the
processes of hardening pellets of pyrite calcine**
DK: 669.162:662.788
ASM/SLA: B16b

Prešeren Vasilij, A. Rodič
ZEZB 8 (3) s 155—163
**Testing the new synthetic slag for refining in the
electric arc furnace**
DK: 669.187.28
ASM/SLA: D5d

Vodopivec Franc, B. Ralič
ZEZB 8 (3) s 165—169
**Microstructure changes during annealing steel
with 0.035 % C and 1,96 % Si in the temperature
range 680° C to 915° C**
DK: 669—151.63:539
ASM/SLA: 123 s, M 27

Uranc Franc
ZEZB 8 (3) s 171—178
**Wear of mining tools and tools for cold working
of steel**
DK: 069.14.018.256:669.15-196
ASM/SLA: TS, CIq, Q9

Souvent Peter
ZEZB 8 (3) s 179—184
**Lead smelter of Mežica mine and the environmen-
tal control**
DK: 669.431, 628.5
ASM/SLA: Pb, A 8 a

Tehnične novice
Rodič Jože
ZEZB 8 (3) s 185—192
**The New Tool Steel OA 2 in the Production Pro-
gramm of the Iron and Steel Works Ravne**

СОДЕРЖАНИЕ

Smajič Nijaz
ZEZB 8 (3) s 129—145

**Значение и возможности непосредственной ре-
дукции сырых окатышей.**

DK: 669.046.464

ASM/SLA: D8j, 6—67

Zalar Bogdan
ZEZB 8 (3) s 147—153

**Применение закономерности десульфурации при
процессе окомкования окатышей из пиритных
огарков.**

DK: 669.162:662.788

ASM/SLA: B16b

Prešeren Vasilij, A. Rodič
ZEZB 8 (3) s 155—163

**Исследование нового синтетического шлака для
рафинирования в электродуговой печи.**

DK: 669.187.28

ASM/SLA: D5d

Vodopivec Franc, B. Ralič
ZEZB 8 (3) s 165—169

**Микроскопические происшествия во время от-
жига стали с содержанием 0.035 % С и 1.96 % Si
при температурном интервале между 680—950° Ц.**

DK: 669—151.63:539

ASM/SLA: 123 s, M 27

Uranc Franc
ZEZB 8 (3) s 171—178

**Износ рудничных оборудований и инструментов
для холодной формовки стали.**

DK: 069.14.018.256:669.15-196

ASM/SLA: TS, CIq, Q9

Souvent Peter
ZEZB 8 (3) s 179—184

**Свинцовоплавильный завод рудника Mežica и
защита окружающей среды.**

DK: 669.431, 628.5

ASM/SLA: Pb, A 8 a

Tehnične novice
Rodič Jože
ZEZB 8 (3) s 185—192

**Новая инструментальная сталь ОА 2 в произ-
водственной программе металлургического за-
вода Равне.**

Pomen in možnosti neposredne redukcije »zelenih« peletov

DK: 669.046.464
ASM/SLA: D 8 j, 6-67

Nijaz Smajić

Izvedeni laboratorijski poskusi redukcije »zelenih« peletov potrjujejo, da na ta način lahko izdelamo dobro reducirane pelete zadostne trdnosti, ki so primerni tako za elektro-obložno jeklarsko peč kot za plavž. Optimalni postopek sestavljajo tri faze:

1. Hitro segrevanje do 700° C
 2. Redukcija med 700—1000°, oz. pri 1000° C — 60 minut
 3. Sintranje pri 1200—1300° C približno 20—40 minut,
- pri katerem se med sveže reduciranimi Fe delci tvori trdna kovinska vez Fe-Fe.

Sintranje oksidnih zrn je škodljivo in ga zato moramo preprečiti. Vezava s tekočo fazo je prav tako škodljiva, ker povzroča slabšo trdnost in v primeru fajalita slabšo reductivnost. Mehanizem tvorbe kovinske vezi Fe-Fe je difuzijskega tipa.

1. UVOD

Stalni napor metalurgov, usmerjeni na znižanje specifične porabe dragega in deficitarnega koksa ter na povečanje storilnosti plavžev, so privedli do spektakularnih rezultatov. Za končni uspeh sta bila odločilnega pomena predvsem dva ukrepa, in sicer prehod s klasiranega rudnega vsipa na aglomerat (sinter, oz. pelete) in obogatitve rudnega vsipa, tj. povečanje vsebnosti Fe v vsipu do skrajnih možnosti. Prednosti uporabe aglomerata so danes nesporne in tudi dilema sinter ali peleti praktično ne obstaja več. V ZDA so že od samega začetka dajali prednost peletom, medtem ko so v Evropi mnenja že dalj časa deljena, čeprav se v zadnjem času večina čedalje bolj odloča v prid peletov. V primerjavi s sintrom

imajo peleti namreč veliko bolj enakomerno kemično sestavo in zrnatost — dve bistveni prednosti, ki sta odločilnega pomena za bolj enakomerno in bolj tekoče obratovanje plavža in s tem seveda za večjo storilnost. Zaradi večje poroznosti sintra je bila večina mnenja, da je sinter bolj reductiven od peletov, vendar so že poskusi K. Meyerja¹ leta 1962 pokazali, da je sinter dejansko manj reductiven kot peleti, predvsem zaradi vsebnosti težko reductivnega FeO in fajalita. Z ozirom, da je trdnost tako sintra kot peletov v največji merni določena s količino tekoče faze (tj. z vsebnostjo SiO₂, ki z Fe oksidi tvori razmeroma lahko taljive silikate), je skrajna meja obogatitve Fe koncentrata določena z zahtevo, da koncentrat vsebuje vsaj 3—4 % SiO₂, kar še omogoča doseg zadostne trdnosti izdelanih peletov, oz. sintra. S tem so bile dosežene skrajne meje oplemenitvenja plavžnega vsipa, vendar je bilo to mnenje kmalu zavrženo. Jasno je namreč, da lahko kisik smatramo kot jalovino in je torej možno nadaljnje oplemenitenje s predredukcijo. Teoretičnim analizam vpliva predreduciranih peletov na obratovanje plavža, opravljene so bile leta 1965 na IRSID², so kmalu sledili prvi poskusi^{3,4} v industrijskem merilu. Tako so z uporabo SL peletov⁴ (89,5 % Fe in 3,95 % SiO₂) dosegli povečanje kapacitete plavža za 75,1 % ob istovrstnem znižanju specifične porabe koksa za 46,6 %. Tako spektakularni rezultati dokazujejo, da je uvedba predreduciranega vsipa najbolj učinkovit izmed vseh dosedanjih ukrepov za izboljšanje učinkovitosti plavža⁵. Na ta način smo se približali skrajni meji oplemenitvenja rudnega vsipa. Ker je trdnost predreduciranih peletov odvisna od vsebnosti tekoče silikatne faze, tj. vsebnosti SiO₂, tako kot v primeru klasičnih nereduciranih peletov, oz. sintra, to mejo lahko premaknemo navzgor le v primeru, če se pokaže, da je možno izdelati predreducirane pelete zadostne trdnosti brez SiO₂. Vezavo s tekočo fazo je morda možno nadomestiti z oksidno

Nijaz Smajić je doktor tehniških znanosti ter samostojni raziskovalec na Metalurškem inštitutu v Ljubljani

ali kovinsko vezavo, ki nastane med sintranjem oksidnih, oz. kovinskih delcev. Zato smo skušali odgovoriti na danes izredno aktualno vprašanje: ali je možno izdelati predreducirane pelete zadostne trdnosti brez SiO_2 , in sicer z neposredno redukcijo »zelenih« peletov, in kakšen je mehanizem vezave v tem primeru?

2. MEHANIZEM VEZAVE IN TRDNOST PELETOV

Potek sintranja rudnih delcev in mehanizem vezave, ki pri tem nastopa, najlažje raziskujemo na peletih. Porušna trdnost peletov namreč neposredno odraža trdnost in število nastalih vezi med posameznimi rudnimi ali kovinskimi delci. Teoretično imamo dva osnovna tipa vezave, in sicer:

1. vezavo s trdno fazo in
2. vezavo s tekočo fazo.

Pri sintranju na sinternih napravah kakor tudi pri toplotnem utrjevanju peletov pod vplivom razmeroma visoke temperature poteka fizikalno-kemični proces, ki ga imenujemo sintranje.

Teoretično, sintranje lahko definiramo kot proces, pri katerem se prah, sestavljen iz drobnih kristalnih zrn, transformira v en sam veliki monokristal.

Nujen predpogoj za sintranje dveh rudnih delcev je medsebojni kontakt, tj. stična površina. Osnovna gibalna sila sintranja je zraščanje posameznih zrn in krčenje por, kar zmanjšuje celotno površino in s tem tudi celotno površinsko energijo. Pod vplivom površinske napetosti se pri višji temperaturi, ko oslabijo medatomne privlačne sile, začne gibanje atomov, oz. ionov v kristalni mreži. Gibanje, pri katerem je premik večji od medatomne razdalje, imenujemo difuzija. V splošnem imamo štiri različne možnosti gibanja atomov.

1. Gibanje atomov v mejah medatomnih razdalj

V to skupino sodijo rekristalizacija, deformacija kristalne mreže ter naraščanje kali oz., rast kristalnih zrn.

2. Difuzija

Difundirajo lahko lastni atomi, npr. v kristalni mreži monokomponentnega sistema (npr. čista kovina), kjer je kristalna mreža sestavljena od atomov iste vrste. To je t. im. samodifuzija. Difuzija lahko poteka v notranjosti kristala, po notranjih površinah oz., kristalnih mejah ter po prosti zunanji površini.

3. Plastični tok materiala

Ta vrsta gibanja nastopa pri zadosti veliki mehanski napetosti, ko se ustvarjajo različni defekti kristalne mreže, ki so zaradi nakopičene in lokalizirane energije zelo ugodni za nastanek kristalnih kali. Pri tej vrsti gibanja se relativna lega posameznih atomov, oz. ionov znotraj gibajoče se snovi ne spreminja.

4. Viskozni tok imenujemo gibanje večjih skupin atomov, znotraj katerih se spreminja tudi relativna lega posameznih atomov. Viskozni tok je tipičen za tekočine ter za nekristalinske trdne snovi v steklastem stanju.

Vezava s tekočo fazo nastopa kot posledica viskoznega toka žilindrine faze, vezava s trdno fazo pa predvsem kot posledica difuzije in rekristalizacije.

Z ozirom, da pri sintranju mehanskih napetosti praktično ni, lahko računamo le na tri možne mehanizme, tako da imamo le tri osnovne teorije sintranja:

1. Difuzijska teorija
2. Rekristalizacijska teorija
3. Viskozna teorija

Potemtakem imamo le dve možni vezavi, tj. vezavo s trdno fazo, pri kateri je mehanizem vezave rekristalizacijskega ali/in difuzijskega tipa, ter vezavo s tekočo fazo, kar ustreza viskoznemu toku materiala.

2.1. Rekristalizacijski mehanizem vezave

Po rekristalizacijski teoriji⁶ je osnovni vzrok trdne vezave pri sintranju rekristalizacija. Teorija predpostavlja, da so najbolj ugodni pogoji za nastanek kali na kontaktnih površinah posameznih delcev. Pri tem je bistvenega pomena koncentracija remanentnih elastičnih napetosti v točkah dotika kristalnih zrn, kar pride do izraza posebno pri briketiranju. Kali nastanejo na razmeroma nizki temperaturi, približno pri 300°K , tj. že na sobni temperaturi. Ker je gibljivost atomov pri tako nizkih temperaturah zelo omejena, nastale kali naraščajo šele pri višjih temperaturah, ko se začne rekristalizacija. Pri nižjih temperaturah prevladuje površinska difuzija in zato kali v začetku naraščajo predvsem v smeri tangencialno na kontaktno površino. Šele pri višjih temperaturah, ko se začne volumska difuzija, se kali razraščajo v notranjost zrn. Po tem mehanizmu je velikost rekristaliziranih zrn odvisna od velikosti prašnih delcev, saj je število kali odvisno od velikosti prašnih zrn.

Čim večja bodo zrna prahu, tem manjše bo število kali in toliko večja bodo torej rekristalizirana zrna. Čim bolj neenakomerna je velikost zrn in čim manjša so prašna zrna, tem večje je število kali, oz. število nastalih trdnih vezi na mestih kontakta.

Zanimivo je, da je zelena trdnost peletov večja pri fino zrnatih koncentratih, kar se torej ujema s predvidevanji rekristalizacijske teorije. Prav tako je trdnost utrjenih peletov odvisna od zrnatosti mešanice za peletiziranje. Znana raziskovalca Tigershioeld⁷ in Joseph⁸, ki sta utemeljila teoretske osnove peletizacije, sta zagovarjala stališče, da je trdnost utrjenih peletov posledica t. im. nastanka »oksidnih« vezi, tj. posledica oksidacije magnetita v hematit in spremljajoče rekristalizacije. Trdnost »zelenih« peletov pa Tigershioeld in Ilmoni⁹ pravilno pripisujeta kapilarnim silam

v porah. V novejšem času pa posebno ruski raziskovalci (Jusfin^{10,11,12}, Njekrasov¹³, in dr.) ugovarjajo, češ da dejansko ni odvisnosti med rekristalizacijo in stopnjo oksidacije ter porušno trdnostjo peletov. Po njihovem mnenju je odločilnega pomena za trdnost peletov vezava s tekočo fazo, tj. z nastalo žilindro, ki se strdi in tako poveže rudne delce v kompaktno maso, kar pomeni, da je operativen viskozni mehanizem vezave. Nesporno je, da je viskozni mehanizem vezave in torej vezava s tekočo fazo odločilna za trdnost sintra, kjer so temperature sintranja višje, vsebnost SiO₂ in drugih mineralnih komponent jalovine večja kot pri peletih, ki jih običajno izdelujemo iz zelo bogatih Fe koncentratov. Pri peletih pa so pogoji drugačni in zato tudi še danes ni jasno, če prevladuje rekristalizacijski ali viskozni mehanizem vezave.

2.2. Viskozni mehanizem vezave

Viskozni mehanizem vezave je omejen samo na sisteme, v katerih nastopa tekoča faza. Hitrost viskozne toka je premo sorazmerna z velikostjo mehanske napetosti pri konstantni temperaturi. Potrebno napetost imamo pri sintranju v obliki površinske napetosti in je na ta način tendenca k znižanju površinske napetosti sistema gibalna sila sintranja. Bistvena razlika med viskoznim in difuzijskim mehanizmom je torej le v tem, da je v slednjem gibalna sila reakcije gradient koncentracije, torej razlika v kemični sestavi, v primeru monokomponentnega sistema pa gre za gradient koncentracije točkastih defektov kristalne mreže, oz. praznin v kristalni mreži.

Najprej se na kontaktnih površinah posameznih zrn ustvarijo t. im. »zvari« med sosednimi zrni. »Zvari« počasi naraščajo, pore med posameznimi delci se zaradi tega krčijo in sferoidizirajo, kar znižuje površinsko energijo sistema. Po Frenkelu¹⁵ viskozni mehanizem deluje lahko tudi pri kristalnih snoveh in ne le pri nekristalnih steklastih materijah. Pogoj za to pa je zadosti visoka temperatura. To pomeni, da viskozna vez lahko nastane tudi pri sintranju čistih kovin, npr. pri sintranju sveže reduciranih delcev železa. Shaler¹⁴ je eksperimentalno dokazal to predpostavko s poskusi sintranja sferičnih Cu zrn. Po viskozni teoriji polmer »zvara« pri izotermnem sintranju sferičnih zrn polmera r narašča s časom t in površinsko napetostjo, medtem ko ima viskoznost zaviralni učinek na hitrost sintranja. Izpeljana je tudi teoretska odvisnost v obliki:

$$x^2 = \frac{3 r \gamma t}{2 \eta} \quad (1)$$

Pri tem je:

- x — polmer »zvara«
- r — radij zrna
- γ — površinska napetost
- t — čas sintranja in
- η — koeficient viskoznosti staljene, oz. testaste faze.

Za izotermno sintranje velja torej zgornja enačba, v kateri lahko konstantne faktorje združimo v konstanto K_1 in tako enačba (1) dobi obliko:

$$x^2 = K_1 t \quad (2)$$

oziroma:

$$x = K_2 \cdot t^{1/2} \quad (3)$$

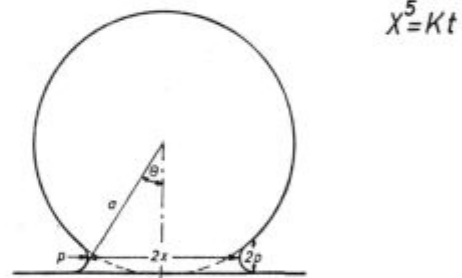
2.3. Difuzijski mehanizem vezave

Kuczynski¹⁶ je najprej teoretično obdelal različne mehanizme vezave in je uspel izpeljati teoretično enačbo za difuzijski mehanizem.

Za volumsko difuzijo avtor navaja, da pri izotermnem sintranju velja enačba:

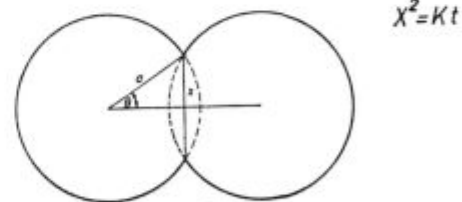
$$x^5 = K \cdot t \quad (4)$$

Konstanta K zajema konstantne faktorje, kot so medatomna razdalja v kristalni mreži, atomni volumen, koeficient difuzije D , površinska napetost, Boltzmannova konstanta in absolutna temperatura T . Za različne temperature so tudi vrednosti konstante K različne, eksponent pa se ne spreminja in je odvisen le od vrste difuzije, tj. za volumsko difuzijo ima vrednost 5 in za površinsko difuzijo vrednost 7.



Slika 1

Model difuzijske teorije sintranja



Slika 2

Model viskozne teorije sintranja

Avtor je eksperimentalno dokazal¹⁶, da je mehanizem vezave pri sintranju Cu žic difuzijskega tipa. Na osnovi tega avtor sklepa, da je v monokomponentnih sistemih (čiste kovine) mehanizem vezave brez dvoma difuzijske narave in je potemtakem odločilnega pomena samodifuzija. Zaradi površinskih napetosti se po tej teoriji neposredno pod konveksno površino vzpostavi primanjkljaj, pod konkavno površino pa prebitek praznin v kristalni mreži. Kot posledica tako nastalih razlik

v koncentraciji napak kristalne mreže nastopa samodifuzija.

Na sl. 1 vidimo model difuzijske teorije in na sl. 2 Frenklov model viskozne teorije sintranja.

2.4. Vloga in pomen tekoče faze

Vezava s tekočo fazo, ki po ohladitvi otrdi v steklasto maso, ki trdno povezuje rudne delce, ima pri sintranju in tudi pri toplotnem utrjevanju peletov brez dvoma posebno velik pomen. Vloga tekoče faze je bistveno večja pri sintru kot pri peletih z ozirom na to, da sintrna mešanica vsebuje več jalovih komponent. Sinter vsebuje tudi FeO, ki s CaO in SiO₂ tvori lahko taljive spojine, kot so Ca-feriti in Fe silikati. Fajalit 2FeO · SiO₂ se tali že pod 1200° C in je v kislih rudah brez dvoma prvotno nastala tekoča faza sestavljena predvsem iz fajalita. Izmed Ca-feritov, ki nastopajo pri bazičnih mešanicah in lokalno pri samohodnih sintrih, ima najnižje tališče monokalcijev ferit, ki se tali že pri 1190°.

Na sliki 3 vidimo vse možne Ca-ferite v ternarnem sistemu CaO — FeO — Fe₂O₃, medtem ko sl. 4

kaže binarni fazni diagram CaO — Fe₂O₃. Kot lahko vidimo, raztaplja monokalcijev ferit Fe okside, pri tem tališče tekoče faze narašča, rudna zrna se raztapljajo v talini ter nastopa pojav, podoben varjenju.

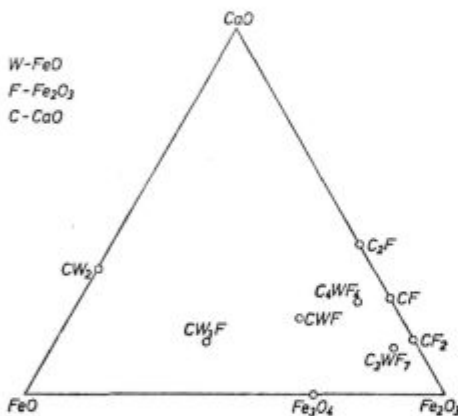
Pri ohlajanju se iz tekoče faze izločajo prebitni kristali magnetita, ker pada topnost Fe v talini. Podobni procesi potekajo v primerih, ko je prva tekoča faza sestavljena iz fajalita. Prav tako nastanejo veliko bolj kompleksne spojine, sestavljene iz različnih metasilikatov. Tako nastopajo še ferosilikat FeO · SiO₂, hedenbergit CaO · FeO · 2 SiO₂ in cela vrsta kompleksnih metasilikatov v sistemu CaO · SiO₂ — FeO · SiO₂.

Zaradi zelo dobre omočljivosti nastanejo tekoči »filmi« okrog posameznih rudnih zrn, ki se raztapljajo v tej talini in so po ohladitvi oksidna rudna zrna trdno povezana v steklasti osnovni masi. Pri nereduciranih peletih je pomen tekoče faze za vezavo in trdnost peletov bistveno manjši, ker ne vsebuje FeO in vsaj v novjšem času vsebuje le minimalne količine SiO₂, oz. jalovine. Zaradi omenjene dobre omočljivosti nastala talina zalije pore in tako onemogoči dostop reductnemu plinu v notranjost peleta. Pri tem moramo upoštevati, da je fajalit zelo težko reductiven, medtem ko je reductivnost Ca-feritov zelo dobra, kar pomeni, da je vezava s fajalitom, oz. silikatno fazo s stališča reductivnosti neugodna. V jašku plavža ni mogoče reducirati Fe iz Fe silikatov, zato pade stopnja indirektno reductije, razmerje CO/CO₂ naraste in tako naraste tudi poraba koksa. Po drugi strani pa zaradi dobre reductivnosti Ca-feritov reductentni plini razkrajajo »zvare« med posameznimi zrni že v jašku plavža, kar ima za posledico dezintegracijo peletov med reductcijo v jašku.

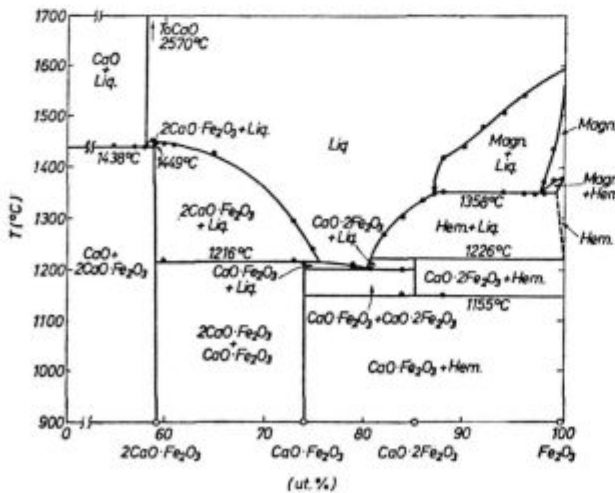
Pretok plinov v jašku je s tem otežkočen, ker naraste delež fine frakcije in tako zopet naraste poraba koksa.

Kot smo že omenili, so ruski avtorji^{10, 11, 12, 13} vendar mnenja, da je trdnost peletov odvisna predvsem od vsebnosti tekoče faze. Tako na sl. 5 vidimo, da trdnost peletov narašča s temperaturo toplotnega utrjevanja bistveno hitreje kot narašča velikost kristalnega zrna med rekristalizacijo¹². Slika 6 pa podaja odvisnost trdnosti peletov od vsebnosti SiO₂ v peletni mešanici, in sicer za temperature, pri katerih nesporno eksistira tekoča silikatna faza.

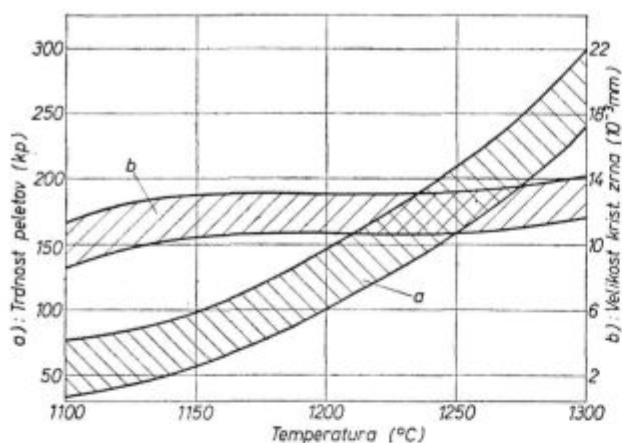
Če te ugotovitve držijo, potem je nadaljnje oplemenitenje plavžnega vsipa, tj. povečanje koncentracije Fe možno le s predreductcijo, ker je za zahtevano trdnost nujna določena vsebnost SiO₂, ki mora zagotoviti zadostno količino tekoče faze. Ta minimalna, vendar nujno potrebna količina žlindre pa seveda zmanjšuje reductivnost peletov, dodatno pa je za reductcijo Fe iz Fe silikatov potrebna povečana količina koksa in smo tako prisiljeni na kompromis med zahtevano trdnostjo in dobro reductivnostjo, oz. čim nižjo specifično porabo koksa.



Slika 3
Ca-feriti v sistemu CaO-FeO-Fe₂O₃

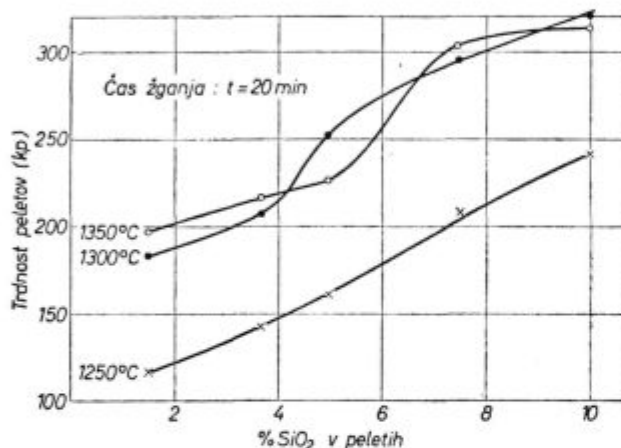


Slika 4
Fazni diagram CaO-Fe₂O₃



Slika 5

Različna odvisnost trdnosti in velikosti kristalnega zrna od temperature¹²



Slika 6

Vpliv vsebnosti SiO₂ na trdnost peletov¹²

3. PREDREDUCIRANI PELETI

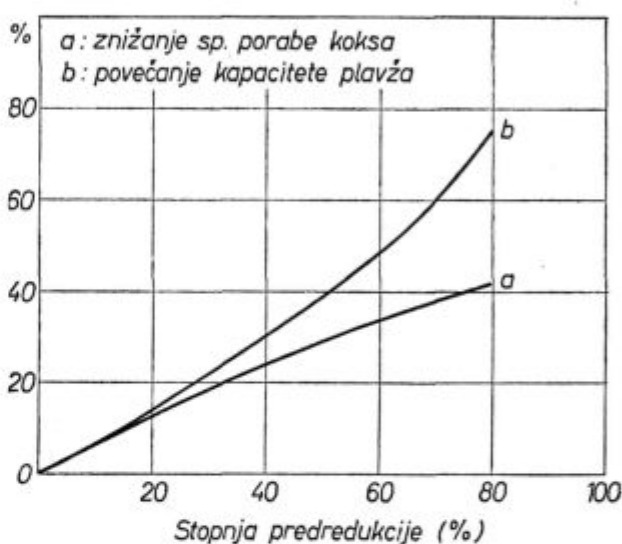
Industrijski poskusi z uporabo predreduciranih peletov v plavžu, o katerih poročajo Peart in Pearce³, Woolf⁴, Mihaljevič¹⁷ s sodelavci in dr., so nesporno dokazali izredno ugoden učinek predreduciranega vsipa na osnovne proizvodne parametre plavža, predvsem pa na produktivnost in porabo koksa. Analiza proizvodnih stroškov pri uporabi predreduciranih peletov v vsipu v primerjavi z uporabo vsipa, sestavljenega 100 % iz navadnih, torej oksidnih peletov, ki jo je opravil Bernstein¹⁷ s sodelavci, kaže, da se stroški po toni grodlja zmanjšajo za 1,94 dolarja, kot kaže tabela 1.

Po rezultatih industrijskih poskusov Woolfa⁴ z uporabo SL peletov lahko dosežemo povečanje proizvodnje plavža za 75 % pri istočasnem znižanju specifične porabe koksa za 45 %. Slika 7 kaže odvisnost med stopnjo predredukcije in znižanjem porabe koksa, oz. storilnostjo plavža po rezultatih Woolfa. Zanimivo je, da pri uporabi nereduciranih

Tabela 1 — Vpliv predredukcije na ceno grodlja

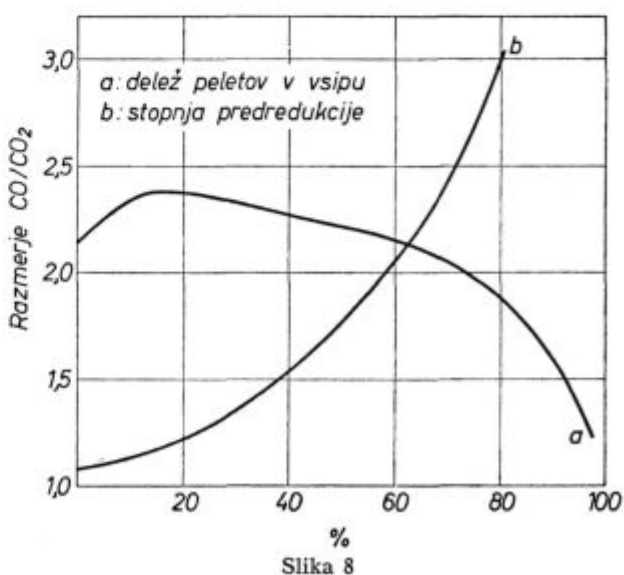
Vsip (%)	Oksidni peleti 62,8 % Fe	Kombinirani vsip: 60/40	Reducirani peleti 82 % Fe
Oksidni peleti	100 %	60 %	
Reducirani peleti	0	40 %	100 %
Stroški na tona grodlja	36,54 \$	35,38 \$	34,60 \$
Prihranek	0	1,16 \$	1,94 \$

peletov v vsipu plavža z naraščajočim deležem peletov v vsipu pade razmerje CO/CO₂, kot kaže krivulja a na sl. 8, medtem ko z naraščajočo stopnjo predredukcije (krivulja b) razmerje CO/CO₂



Slika 7

Pozitiven učinek predreduciranega plavžnega vsipa⁴



Slika 8

Različni vplivi nereduciranih peletov (krivulja a) in predreduciranih peletov (krivulja b) na razmerje CO/CO₂ v plavžnem plinu⁴.

narašča, čeprav se specifična poraba koksa zmanjšuje, kot kaže krivulja a na sl. 7.

Povišano razmerje CO/CO₂ očitno ne pomeni poslabšanje indirektno redukcije v jašku plavža, temveč je preprosto posledica dejstva, da vsip v jašku vsebuje bistveno manj kisika, kot to ugotavlja že Mihaljevič¹⁷ in tudi Woolf⁴. Tukaj lahko dodamo, da to pomeni, da jašek torej izgublja svojo kemično funkcijo, tj. uporaba predreduciranega vsipa očitno odpira popolnoma nove možnosti za nizkošahne peči. Razmeroma visok jašek plavža je dosedaj bil nujno potreben za boljše izkoriščanje kemične in toplotne energije plinov, saj v jašku poteka intenziven prenos toplote z vročih plinov na vsip in prenos kisika v nasprotni smeri, kar ima zelo velik vpliv na znižanje porabe koksa. Pri vsipu, sestavljenem izključno iz reduciranih peletov, izdelanih iz zelo bogatih koncentratov z veliko stopnjo redukcije (okoli 90 %) in zelo nizko vsebnostjo jalovine, plavž postaja agregat za pretaljevanje z maksimalno storilnostjo in minimalno specifično porabo koksa. Nesporno je to tisti končni cilj, h kateremu nas peljejo vsi dosedajni ukrepi, usmerjeni k izboljšanju omenjenih proizvodnih pogojev plavža. Seveda se temu teoretičnemu idealu lahko v praksi le približamo. Pri tem pa se napor v cilju nadaljnjega znižanja proizvodnih stroškov v takšni situaciji preusmerjajo na znižanje proizvodnih stroškov za prereducijo peletov.

V ta namen se raziskave usmerjajo na nove postopke predreducije in se predvsem skuša ugotoviti možnost neposredne redukcije »zelenih« peletov. Novi postopki, ki so že dobili skupno ime — »green ball« tehnika — omogočajo eliminacijo ene toplotne operacije, tj. toplotnega utrjevanja peletov v oksidacijski atmosferi, ki je imelo namen zagotoviti zadostno trdnost, potrebno za prekladanje, transport in predreducijo. Imamo torej klasični postopek proizvodnje predreduciranih peletov in sodobni postopek, ki ga lahko definiramo kot redukcijsko utrjevanje. Pri klasičnem postopku izdelane pelete najprej toplotno utrjujemo z žganjem v oksidacijski atmosferi in šele nato reduciramo. Pomanjkljivosti tega postopka so naslednje:

1. Med toplotnim utrjevanjem se zaradi sintranja oksidnih rudnih delcev zniža poroznost. Posebno močno deluje pri tem tvorba tekoče faze, oz. žlindre na bazi silikatov in Ca feritov, ki zaradi dobre omočljivosti zalije pore. To ima sicer pozitiven učinek na trdnost, vendar pa zelo poslabša reductivnost peletov v fazi predreducije. Tako izdelani peleti so slabo reducirani v jedru, redukcija se torej nadaljuje še v plavžu, in sicer poteka počasi in šele v nižjih horizontih, kar neugodno vpliva na porabo koksa.

2. Koncentrat za peletiziranje mora nujno vsebovati vsaj 2,5–3 % SiO₂, ker le tako lahko zagotovimo zadostno trdnost po toplotnem utrjevanju in preprečimo dezintegracijo med redukcijo. Če

koncentrat obogatimo do skrajne meje, tako da ne vsebuje jalovine, oz. SiO₂, dobimo sicer lahko zadosti trdne pelete zaradi nastalih oksidnih vezi in rekristalizacije med toplotnim utrjevanjem, vendar se te vezi pod vplivom reducentnih plinov v fazi redukcije razkrajajo, kar ima za posledico zelo neugodno dezintegracijo. Povečanje deleža finih frakcij v jašku plavža pa povzroči znižanje storilnosti in povečanje porabe koksa.

Potemtakem ne moremo popolnoma izkoristiti pozitiven učinek oplemenitenja, ki je omejeno zaradi pojava dezintegracije med redukcijo.

V primerjavi s tem pa ima redukcijsko utrjevanje »zelenih« peletov, tj. istočasna redukcija in utrjevanje naslednje prednosti:

1. Nižji stroški zaradi eliminacije poprejšnjega toplotnega utrjevanja. V enem samem agregatu opravimo istočasno redukcijo in utrjevanje.

2. Ni nasprotujočih si zahtev glede trdnosti in reductivnosti. Reduktivnost je zelo dobra, ker peleti še niso sintrani in so zato pore odprte. Notranost peleta je torej dostopna za reducentne pline in tako so peleti lahko dobro reducirani tudi v samem jedru, stopnja redukcije je v splošnem višja. Zadostno trdnost lahko dosežemo s kovinsko vezjo Fe-Fe, tj. s sintranjem sveže reduciranih rudnih delcev v notranosti peleta. Te vezi se obdržijo tudi v jašku plavža, kjer jih reducentni plini ne razkrajajo in zato ne nastopa dezintegracija v jašku plavža.

3. Izkoristimo lahko popolnoma pozitivni učinek oplemenitenja, tj. oplemenitenje je lahko popolno tako, da koncentrat za peletiziranje sploh ne vsebuje jalovine, oz. SiO₂. S tem seveda zmanjšamo količino žlindre v plavžu, znižamo porabo koksa in zvišamo produktivnost plavža.

Redukcijsko utrjevanje ima torej nesporne prednosti pred klasičnim postopkom, vendar se bo v industrijski praksi uveljavilo šele potem, ko bo dokazana možnost izdelave zadosti trdnih peletov po tem postopku.

Za osvojitve tehnologije tega postopka je potrebno najprej ugotoviti mehanizem vezave, oz. raziskati pomen, delež in vlogo posameznih možnih mehanizmov. Šele potem bo mogoče postaviti optimalne tehnološke pogoje in izkoristiti vse prednosti tega postopka ter ga končno vpeljati v industrijsko prakso.

Rezultati, ki so jih dobili Innes¹⁹ v Avstraliji (Broken Hill Co.), Miller²⁰ in sodelavci v ZSSR, postopki⁵ ACAR, Arthur G. Mc Kee Co., Orcarb, Dwight-Lloyd Mc Wane (D-LM) in preusmerjanje SL postopka na redukcijsko utrjevanje, o katerih poročata Fraser in Grigg²¹ in številni drugi raziskovalci dokazujejo, da je z redukcijskim utrjevanjem možno izdelati zelo dobro reducirane pelete zadostne trdnosti. Trdnost tako izdelanih peletov v jašku plavža, tj. odpornost na dezintegracijo med redukcijo je boljša kot pri sintru in klasičnih peletih¹⁷.

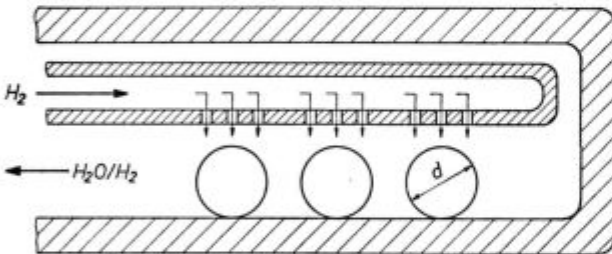
4. OPIS IN PROGRAM EKSPERIMENTALNEGA DELA

4.1. Opis eksperimentalnega dela in poskusne naprave

Poskuse redukcijskega utrjevanja smo izvedli v posebni retorti, izdelani iz specialnega ognjevarnega jekla Prokron 19. Slika 9 kaže shemo retorte s tremi peleti in način dovajanja vodika. Vsi peleti so bili izdelani ročno in so za poskus bili uporabljeni le peleti, ki so imeli premer 15 mm. Pretok vodika je pri vseh poskusih bil enak, in sicer 76 l/uro. Po končani redukciji so bili peleti ohlajeni na sobno temperaturo in nato obremenjeni na tlak za določitev trdnosti, kot kaže slika 10. Tlačna sila, pri kateri je prišlo do porušitve peleta, oz. odlučenja kovinske lupine od oksidnega še nereduciranega jedra, je prevzeta kot trdnost peleta.

Vsi peleti so bili izdelani iz kemično čistega Fe_2O_3 ob dodatku 1 % bentonita in 8 % vode. Za analizo vpliva tekoče faze na trdnost reduciranih peletov smo izdelani mešanici za peletizacijo dodali v prvem primeru 5 % SiO_2 , v drugem pa 5 % CaO . Na ta način smo poskuse opravili s tremi vrstami peletov, in sicer:

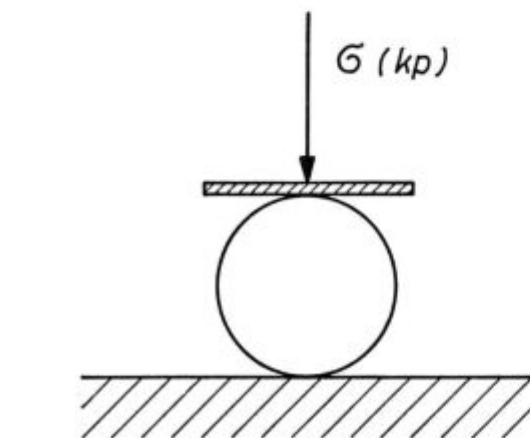
- Peleti A — čisti Fe_2O_3
- Peleti B — 95 % Fe_2O_3 + 5 % SiO_2
- Peleti C — 95 % Fe_2O_3 + 5 % CaO



Pretok vodika : 76 l/uro
Premer peletov : $d = 15 \text{ mm}$

Slika 9

Retorta za redukcijsko utrjevanje »zelenih« peletov



Slika 10

Shema določevanja porušne trdnosti peletov

Izdelani peleti so bili posušeni pri 105°C in nato vstavljeni v že segreto peč. Pri temperaturah nad 800°C so peleti redno popokali zaradi temperaturnega udara in smo šele z dolgotrajnimi poskusi ugotovili, da je najvišja temperatura, pri kateri peleti še prenesejo temperaturni udar brez razpok, 700°C . Tako smo vse pelete vedno dajali v peč, ki je bila že segreta na 700°C . To je bilo potrebno, da bi skrajšali čas sintranja med ogrevanjem s sobne temperature na eksperimentalno temperaturo. Dosežena trdnost je v splošnem sestavljena iz deleža sintranja oksidnih zrn med ogrevanjem, deleža sintranja oksidnih in kovinskih zrn med redukcijo in deleža morebitne tekoče faze — fjalita ali Ca-ferita. Največja težava pri teh poskusih je v tem, da ni mogoče ločiti vplivov posameznih istočasno nastopajočih faktorjev, oz. mehanizmov vezave, zato smo največjo skrb posvetili programiranju eksperimentalnega dela.

4.2. Program eksperimentalnega dela

Program eksperimentalnega dela, ki ga moramo postaviti še pred začetkom poskusov in ga potem med poskusi prilagajati dobljenim rezultatom (pri tem nekatere smeri odpadejo, medtem ko druge dobijo poudarek in jih pogosto moramo še dopolniti), je v največji meri odvisen od namena. V našem primeru je osnovni namen poskusov dobiti odgovore na naslednja bistvena vprašanja:

1. Ali je sploh možno (in pod kakšnimi pogoji) dobiti dobro reducirane pelete zadostne trdnosti z redukcijskim utrjevanjem, tj. z istočasno redukcijo in utrjevanjem, oz. z redukcijo »zelenih« peletov?

2. Kakšen je pomen in vloga trdne, oz. tekoče faze? Ali lahko dosežemo zadostno trdnost brez tekoče faze in če ne, katera izmed nastopajočih tekočih faz je bolj učinkovita — vezava s Ca-feriti ali Fe-silikati?

3. Če zahtevano trdnost lahko dosežemo brez tekoče faze, ali je bolj učinkovita oksidna ali kovinska vez?

4. V primeru, da je nujna oksidna vez, katera izmed možnih oksidnih faz FeO , Fe_3O_4 in Fe_2O_3 je najbolj učinkovita?

5. Končno je treba še ugotoviti, ali nastopa pri redukcijskem utrjevanju difuzijski ali viskozni mehanizem vezave.

Da bi pojasnili pomen in vlogo tekoče faze, smo izdelali tri vrste peletov, in sicer pelete A iz čistega Fe_2O_3 , v katerih se tekoča faza sploh ne more pojaviti, pelete B z dodatkom 5 % SiO_2 , v katerih lahko nastane le tekoča faza, sestavljena iz Fe-silikatov, in peleti C z dodatkom 5 % CaO , v katerih pri temperaturah nad 1200°C nastopa tekoča faza, sestavljena iz Ca-feritov. Osnovna pogoja, ki smo ju zasledovali, sta bila stopnja redukcije in trdnost redukcijsko utrjenih peletov, in sicer v odvisnosti od temperature, časa utrjevanja in dodatka CaO oz. SiO_2 .

Ce se pokaže, da je tekoča faza nujna za dosego zadostne trdnosti, smo predvideli obsežne mikroskopske preiskave, s katerimi bi poskusili z mineraloško analizo in preiskavo s pomočjo elektronske mikrosone ugotoviti, kateri minerali nastopajo v tekoči vezavi, tj. kateri izmed nastopajočih Ca-feritov, oz. Fe-silikatov imajo odločilni pomen za dosego zadostne trdnosti. Na enak način lahko ugotovimo, kateri izmed nastopajočih oksidov FeO, Fe₃O₄ ali Fe₂O₃ je najbolj pomemben, oz. ima največji pomen za dosego zaželeno trdnosti, seveda le v primeru, da je oksidna vez odločilnega pomena.

V ta namen smo izvedli štiri naslednje serije poskusov:

1. Serija K — klasično toplotno utrjevanje v oksidacijski atmosferi

2. Serija R I — redukcijsko utrjevanje v vodiku s segrevanjem na eksperimentalno temperaturo v atmosferi dušika.

3. Serija R II — redukcijsko utrjevanje v vodiku. V tej seriji so peleti bili predgreti s sobne temperature na 700°C v dušiku, segrevani od 700°C do delovne temperature v vodiku in reducirani na delovni temperaturi (1000, 1100, 1200, 1300°C) z vodikom.

4. Serija R III — redukcijsko utrjevanje v vodiku, ki se od postopka R II razlikuje le v tem, da redukciji sledi dodatno sintranje v dušiku.

Posamezni postopki so shematično podani na sl. 11, 12, 13 in 14. Najboljše rezultate smo dosegli

LEGENDA:

K — klasični postopek toplotnega utrjevanja (oksidacija)

R — toplotno utrjevanje v redukcijski atmosferi

T₁ — začetna temperatura peči

T₂ — delovna temperatura

T₃ — temperatura sintranja po redukciji

t₁ — čas predgrevanja peletov na T₁

t₁' — čas ogrevanja peletov s T₁ na T₂

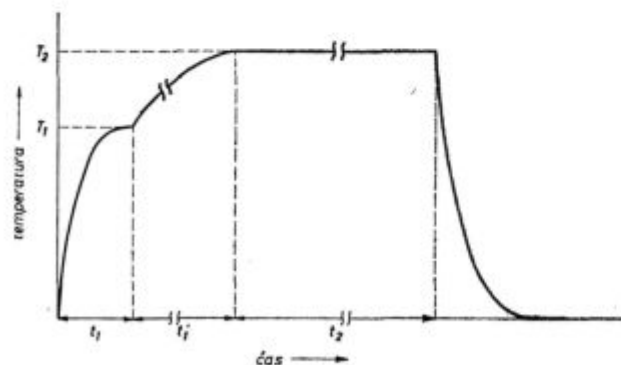
t₂ — čas žarjenja na delovni temperaturi T₂

t₃ — čas sintranja na temperaturi T₃

N₂ — nevtralna atmosfera (dušik)

H₂ — redukcijska atmosfera (vodik)

Postopek K:



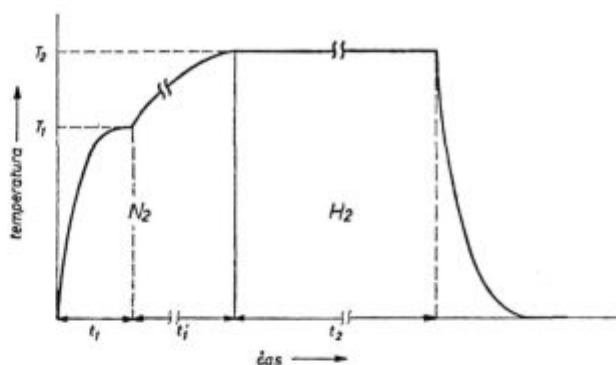
T₁ = 700°C
T₂ : 1000, 1100, 1200, 1300°C
t₁ = 15 min
t₁' = 20–40 min
t₂ : 20, 40, 60 min

Slika 11

Program eksperimentalnega dela — oksidacijsko utrjevanje

v četrti seriji poskusov, tj. po postopku R III, sl. 14. Na osnovi rezultatov teh poskusov smo ugotovili, da je optimalni postopek izdelave dobro reduciranih peletov zadostne trdnosti varianta

Postopek R I:

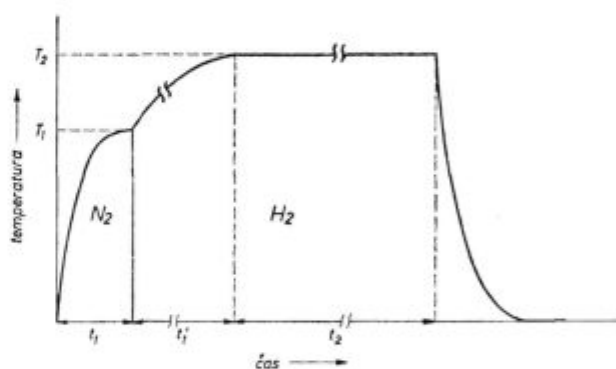


T₁ = 700°C
T₂ : 1000, 1100, 1200, 1300°C
t₁ = 15 min
t₁' = 20–40 min
t₂ : 20, 40, 60 min

Slika 12

Prvi način redukcijskega utrjevanja — R I

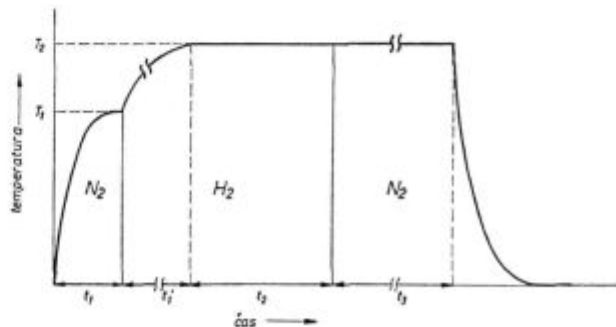
Postopek R II:



Slika 13

Drugi način redukcijskega utrjevanja — R II

Postopek R III:



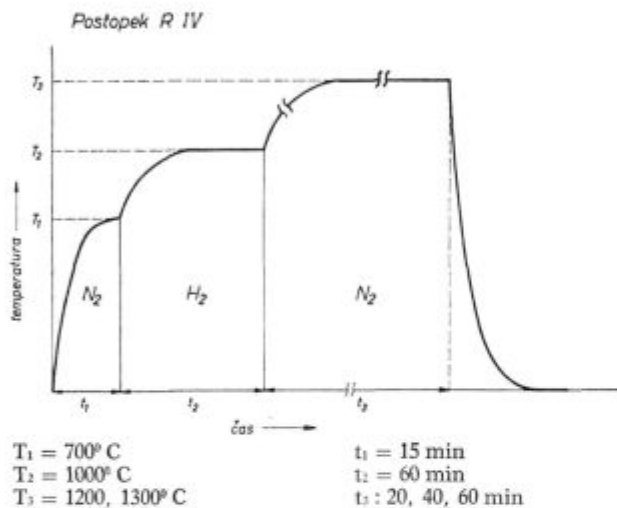
T₁ = 700°C
T₂ : 1000, 1100, 1200, 1300°C
t₁ = 15 min
t₁' = 20–40 min
t₂ = 60 min
t₃ : 1, 2, 4 ure

Slika 14

Tretji način: redukciji sledi sintranje v N₂

postopka R III, in sicer je omenjeni postopek potrebno modificirati tako, da redukcija poteka na temperaturi 1000° C, naknadno toplotno utrjevanje, tj. sintranje pa na temperaturi 1300 ali vsaj 1200° C. Shemo optimalnega postopka kaže slika 15. Zato smo izvedli še dodatno 5. serijo poskusov po postopku R IV in tako eksperimentalno potrdili, da je najboljši postopek za izdelavo predreduciranih peletov sestavljen iz treh sukcesivnih faz, kot kaže sl. 15, in sicer:

1. faza — hitro predgrevanje v dušiku s sobne temperature na 700° C
2. faza — hitro segrevanje na 1000° C v vodiku in redukcija v trajanju 60 min in
3. faza — sintranje v dušiku pri 1300 ali vsaj 1200° C v trajanju od 20—40 min.



Slika 15
Optimalna tehnologija — R IV

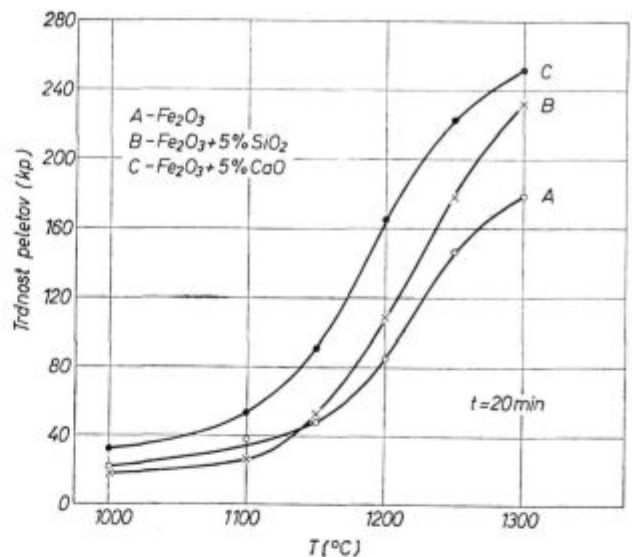
5. ANALIZA REZULTATOV

5.1. Rezultati serije K

Za primerjavo vpliva temperature, časa sintranja in vsebnosti SiO_2 ter CaO na trdnost peletov po redukcijskem utrjevanju smo izvedli še primerjalno serijo poskusov K, v kateri smo pelete toplotno utrdili na klasičen način; tj. v oksidacijski atmosferi, oz. na zraku.

Odvisnost trdnosti oksidacijsko utrjenih peletov iz čistega Fe_2O_3 , z dodatkom 5 % SiO_2 , oz. z dodatkom 5 % CaO od temperature pri konstantnem času sintranja ($t = 20 \text{ min}$) kažejo krivulje A, B in C na sl. 16. Slika jasno kaže ugoden vpliv dodatka CaO na trdnost, saj krivulja C leži v celotnem temperaturnem področju poskusov (1000 do 1300° C) nad krivuljami B in A.

Vpliv SiO_2 na trdnost peletov je tudi pozitiven, vendar le pri višjih temperaturah, nad približno 1150° C, kjer se križata krivulji A in B. Do 1150° C imajo večjo trdnost peleti, izdelani iz čistega Fe_2O_3 , tj. brez dodatka 5 % SiO_2 . Zrna SiO_2 do 1150° C zavirajo nastanek in rast »zvarov« med



Slika 16
Vpliv temperature oksidacijskega žganja in dodatkov oz. tekoče faze na trdnost peletov

hematitnimi delci, saj so vrinjena mednje in tako onemogočajo neposreden kontakt in nastanek »zvara« po rekristalizacijskem mehanizmu.

Šele nad to temperaturo se zrna SiO_2 nekoliko omehčajo, prehajajo v plastično testasto stanje in pri okoli 1200° C ob navzočnosti alkalij (bentonit!) in drugih primesi nastane prva žilindra, ki zaradi dobre omočljivosti trdno poveže hematitna zrna s tekočo-viskozno vezavo, zato je trdnost peletov B večja od trdnosti peletov A, izdelanih iz čistega Fe_2O_3 v temperaturnem področju od 1150° do 1300° C. Krivulja A odkriva med drugim, da rekristalizacijski mehanizem vezave, ki je edini možni mehanizem nastanka »zvarov« pri čistem Fe_2O_3 na teh temperaturah, začenja delovati približno pri isti temperaturi, pri kateri se pojavlja tekoča faza, tj. okoli 1200° C.

Neposredno pred to temperaturo se namreč vse tri krivulje na sl. 16 začnejo strmo dvigati.

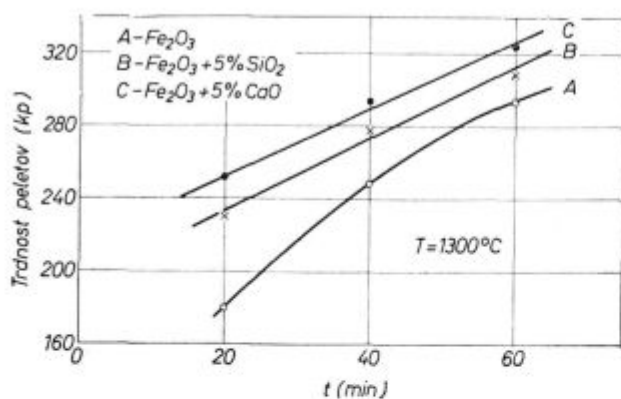
Iste rezultate kot sl. 16 podajamo tudi v tabeli 2, v kateri vidimo trdnosti peletov v kilopondih v odvisnosti od temperature.

Tabela 2: Trdnost peletov po 20-minutnem sintranju na zraku

	1000°	1100°	1150°	1200°	1250°	1300°	(°C)
A	22	38	49	85	147	180	(kp)
B	19	27	53	108	178	231	(kp)
C	32	53	92	164	222	252	(kp)

V tabeli 3 vidimo, kako trdnost posamezne vrste peletov narašča s časom sintranja pri 1300° C. Iste rezultate podajamo v grafični obliki na sl. 17.

Na sliki 17 vidimo, da imajo pri enakih pogojih peleti C največjo in peleti A najmanjšo trdnost. Karakteristično za pelete B in C je približno



Slika 17

Trdnost peletov v odvisnosti od časa žganja pri 1300°C

Tabela 3 — Trdnost peletov po sintranju pri 1300°C na zraku

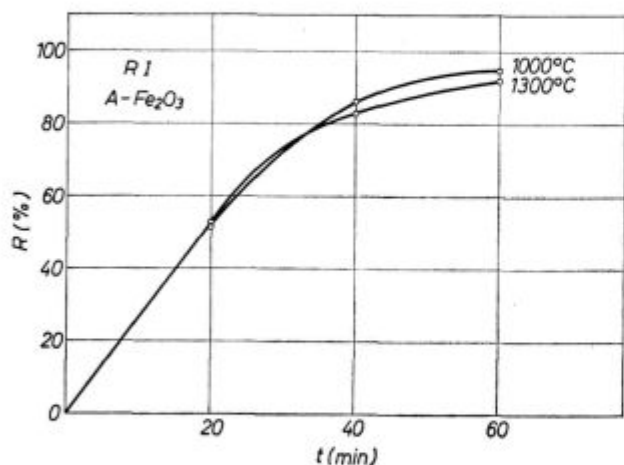
Čas sintranja	20 min	40 min	60 min
Peleti A	180 kp	248 kp	294 kp
Peleti B	231 kp	278 kp	301 kp
Peleti C	252 kp	294 kp	323 kp

linearno naraščanje trdnosti s časom. Trdnost peletov A narašča eksponentialno s časom, in sicer je eksponent časa manjši kot ena.

5.2. Rezultati serije R I.

Poskusi v seriji R I so poskusi redukcijskega utrjevanja, tj. istočasne redukcije in utrjevanja. Postopek obsega dve fazi. V prvi fazi poteka segrevanje peletov na delovno temperaturo, in sicer v dušiku. V drugi fazi pa poteka redukcija in utrjevanje v vodik.

V prvi fazi torej poteka sintranje, ki se mu med ogrevanjem žal ne moremo izogniti, v drugi fazi pa imamo želeno utrjevanje v redukcijski atmosferi.



Slika 18

Stopnja redukcije v odvisnosti od časa in temperature

Rezultate podajamo na sl. 18 in 19.

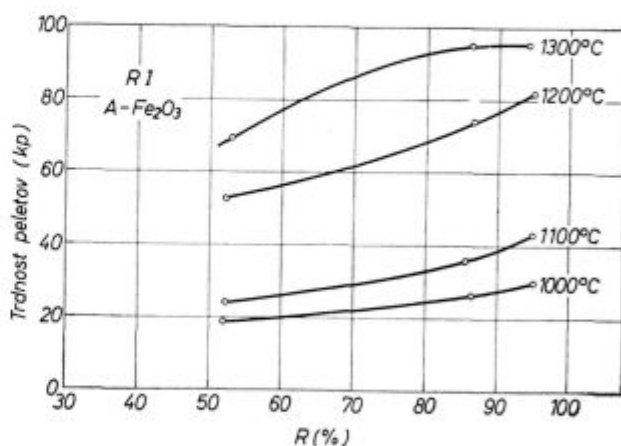
Slika 18 kaže dve krivulji, ki ponazarjata odvisnost dosežene stopnje redukcije od časa pri 1000°C in 1300°C. Po pričakovanju vidimo, da je hitrost redukcije večja pri 1300°C kot pri 1000°C, vendar to velja le približno prvih 30 minut. Po tem času se krivulji namreč križata in tako dobimo nepričakovan rezultat: po 40, oz. 60 minutah pri 1000°C dosežemo večjo stopnjo redukcije kot pri 1300°C!

Očividno je ta pojav posledica sintranja hematitnih zrn med segrevanjem na temperaturo redukcije. V začetku redukcijskega utrjevanja redukcija poteka predvsem po površini peleta. Trdno oksidno jedro peleta, segreto na 1300°C, je veliko bolj sintrano med segrevanjem kot pelet, segret le na 1000°C. To povzroča otežkočen dostop vodika v notranjost peleta zaradi zmanjšane poroznosti, medtem ko pri 1000°C vodik lažje prihaja v notranjost, oz. jedro peleta in je zato dosežena stopnja redukcije večja kljub manjši hitrosti kemičnega procesa samega.

Drugače povedano; v začetku, ko še prevladujejo kinetični faktorji, je povprečna hitrost redukcije večja pri 1300°C, toda pozneje povprečna hitrost redukcije postaja čedalje bolj odvisna od difuzije H₂ v notranjost in H₂O iz notranjosti proti površini peleta. Prevladujejo torej difuzijski faktorji in zato je dosežena stopnja redukcije pri 1000°C večja kot pri 1300°C.

Trdnost redukcijsko utrjenih peletov v odvisnosti od stopnje redukcije in temperature kaže sl. 19. Krivulje kažejo, da trdnost narašča s stopnjo redukcije in s temperaturo. Pri tem lahko vidimo, da trdnost od 80 kp lahko dosežemo šele pri 1200°C, in sicer le pri zelo dobro reduciranih peletih (R > 90%) ali pa pri 1300°C in stopnji redukcije od vsaj 65%.

To pomeni, da so temperature pod 1200°C neustrezne za redukcijsko utrjevanje, ker je dosežena trdnost peletov premajhna. Negativen učinek jalovine, oz. 5% dodatka SiO₂ kaže slika 21. Iz slike vidimo, da je reductivnost peletov A (čisti



Slika 19

Trdnost peletov narašča s temperaturo in stopnjo redukcije

Fe_2O_3 brez dodatka) pri 1300°C bistveno večja kot pri peletih B, ki so bili izdelani z dodatkom 5 % SiO_2 . Ta pojav je brez dvoma v zvezi z nastankom tekoče faze sestavljene od Fe-silikatov, kar je posebnega pomena v redukcijskih pogojih, ko se SiO_2 v stiku z vustitom tali in tvori fajaliti $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ že pri temperaturah pod 1200°C . Te-

koča faza zalije pore, prepreči dostop reducentnega plina v notranjost peleta in zato jedro peleta ostane praktično nereducirano. Podobnega učinka pri peletih C (z dodatkom 5 % CaO) nismo opazili, kar pomeni, da so Ca-feriti razmeroma dobro redukativni in zato ne otežkočajo redukcije. Rezultate podajamo tudi v obliki tabele 4.

Tabela 4 — Stopnja redukcije (%) v odvisnosti od časa in temperature

Peleti	1000° C			1100° C			1200° C			1300° C		
	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'
A	51,5	86,8	95,1	51,7	86	94,8	52,1	84,8	93,7	52,8	83,1	91,5
B	52,1	84,2	94,2	52,4	85,8	92,3	51,2	80,2	89,3	48,1	78	87,4
C	52,8	86,7	95,6	52,1	86,8	95,1	52,0	85,1	93,8	52,9	84,7	92,3

Trdnost istih peletov (v kp) kaže tabela 5. Navedene vrednosti so srednje vrednosti treh meritev. Porušene pelete smo nato zdrobili in dali v

kemično analizo, na osnovi katere smo izračunali doseženo stopnjo redukcije, ki jo navajamo v tabeli 4.

Tabela 5 — Trdnosti (kp) peletov v odvisnosti od temperature in časa redukcije

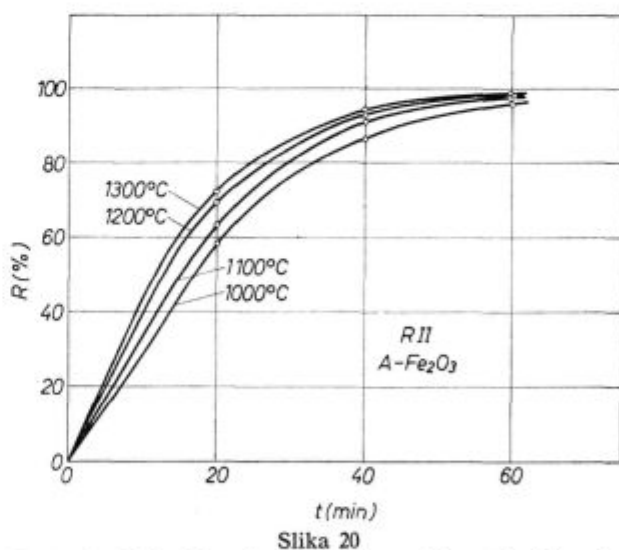
Peleti	1000° C			1100° C			1200° C			1300° C		
	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'	20'	40'	60'
A	19	27	30,2	24	36	43	53	73,5	81,7	70	94	96
B	18	28	31	23	37	41	59	64	67	96	83	78
C	24	33	38	26	35	44	54	72	82	73	97	102

5.3. Rezultati serije R II.

Z namenom, da preprečimo sintranje oksidnih zrn med segrevanjem v dušikovi atmosferi na temperaturo redukcije (postopek R I), smo v seriji R II uvajali vodik že med segrevanjem na 700°C . Pod predpostavko, da sintranje hematita na temperaturah do 700°C praktično ne poteka, lahko ga torej popolnoma zanemarimo, bi moralo imeti uvažanje vodika že od 700°C naprej pozitiven učinek tako na redukativnost kot na trdnost. S tem namreč preprečimo tvorbo oksidnih, oz. rekristalizacijskih vezi na stičnih točkah sosednih zrn, ker redukcija z vodikom poteka razmeroma hitro, se površina hematitnih zrn hitro reducira, nastane površinska plast sveže reducirane Fe. Sosedna zrna se sedaj dotikajo s svojo kovinsko površino — začena se ustvarjati trdna kovinska vez Fe-Fe, ki se s temperaturo in časom utrjuje. Po tej analizi lahko torej pričakujemo boljše rezultate kot pri prejšnji seriji poskusov (R I).

Na sl. 20 vidimo doseženo stopnjo redukcije v odvisnosti od časa in temperature za pelete, izdelane iz čistega hematita, na sl. 21 pa še primerjavo s peleti B, ki vsebujejo 5 % SiO_2 .

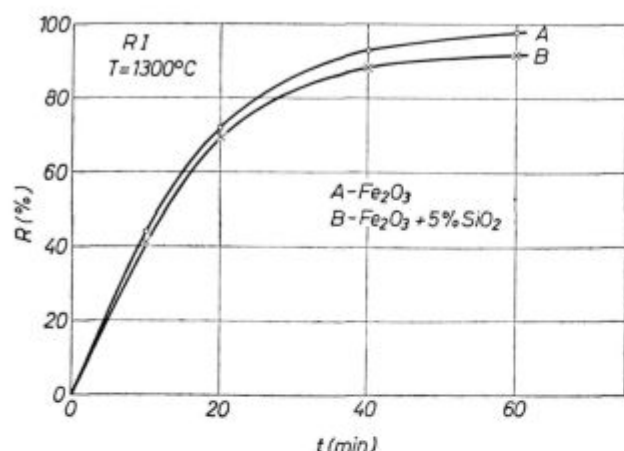
Za razliko od rezultatov serije R I sedaj vidimo, da srednja hitrost redukcije narašča s temperaturo, tako da je pri višji temperaturi in istem času stopnja redukcije večja. Očividno smo s se-



Slika 20
Postopek R II — Stopnja redukcije v odvisnosti od časa in temperature

grevanjem v vodik namesto v dušiku preprečili sintranje oksidnih zrn, ki zmanjšuje poroznost in zato tudi hitrost redukcije v notranjosti peleta.

Dodatek SiO_2 (sl. 21) negativno vpliva na redukativnost, kot smo to pričakovali, saj krivulja B leži pod krivuljo A in razlika med njimi narašča s časom, tj. negativni vpliv fajalita prihaja do izra-

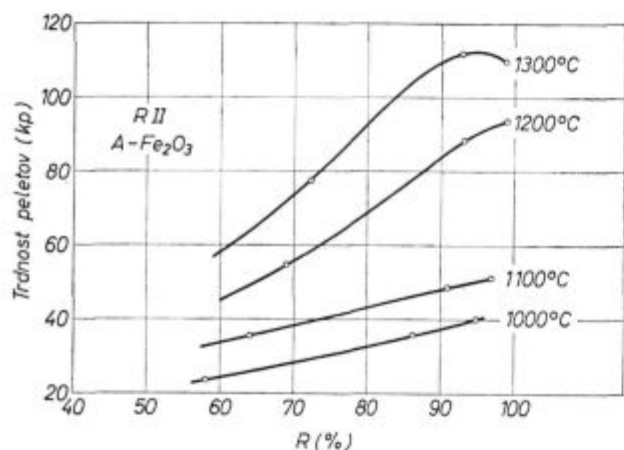


Slika 21

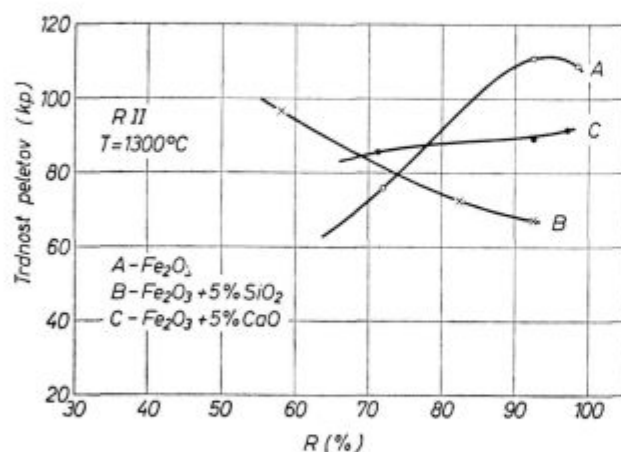
Škodljiv vpliv SiO_2 (fajalit!) na doseženo stopnjo redukcije

za proti koncu redukcije, ko se reakcijska fronta bliža središču peleta.

Slika 22 kaže vpliv stopnje redukcije in temperature na trdnost peletov. Odvisnost med trd-



Slika 22

Odvisnost trdnosti od stopnje redukcije za vse tri vrste peletov

Slika 23

Odvisnost trdnosti od stopnje redukcije pri različnih temperaturah

nostjo in stopnjo redukcije ter vpliv tekoče faze, oz. dodatkov CaO in SiO_2 pri 1300°C pa kaže sl. 23.

Iz slik jasno vidimo, da trdnost peletov nedvomno narašča s stopnjo redukcije, razen pri peletih z dodatkom SiO_2 (krivulja B na sl. 23). Odločilnega pomena za trdnost peletov, utrjenih v redukcijski atmosferi, je torej trdna kovinska vez Fe-Fe.

Fajalit ima v tem primeru negativen učinek, ki narašča s stopnjo redukcije. Sklepamo, da trdnost peletov B (ki vsebujejo fajalit oz. 5 % SiO_2) pada z naraščajočo stopnjo redukcije zato, ker fajalit ne raztaplja kovinskega Fe. Vez $\text{Fe}-2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ je očitno slabša od kovinske vezi Fe-Fe.

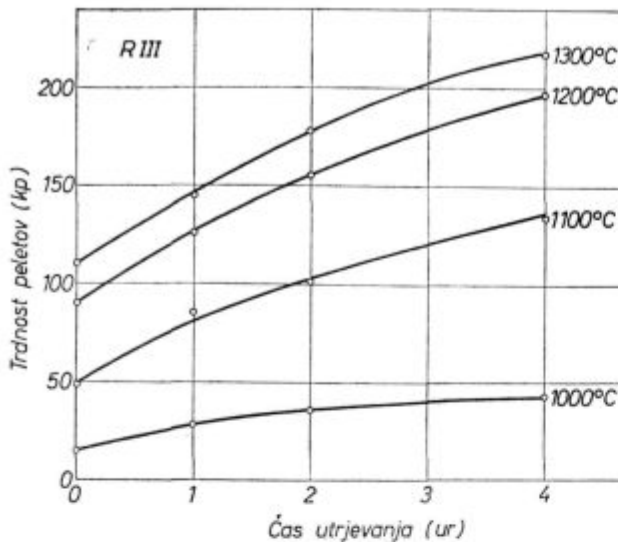
To sklepamo na osnovi dejstva, da smo maksimalno trdnost dosegli pri peletih iz čistega Fe_2O_3 , ki so praktično bili popolnoma reducirani pri 1300°C (sl. 22), in minimalno pri peletih B (sl. 23). Razlika, oz. razmerje trdnosti je 110 kp proti 67 kp, kar je brez dvoma dovolj veliko, da lahko z gotovostjo trdimo, da gre za vpliv fajalita, oz. dodanega SiO_2 , saj je eksperimentalna napaka gotovo manjša. Razlika namreč znaša 40 % medtem ko so meritve pokazale, da so bila največja odstopanja posameznih meritev od srednje vrednosti treh meritev manjša kot 20 %.

5.4. Rezultati serije R III.

Rezultati poskusov serij RI in RII so pokazali predvsem, da je v redukcijskih pogojih vezava s tekočo fazo (žlindra oz. fajalit, Fe-silikati in Ca-feriti) nezaželena ter da je kovinska vez Fe-Fe dovolj močna za utrjevanje peletov. Prav tako smo (v seriji RII) ugotovili, da je za zadostno trdnost potrebna temperatura 1300°C ali vsaj 1200°C , medtem ko za praktično popolno redukcijo zadošča že temperatura 1000°C . Trdnost narašča z rastočo vsebnostjo Fe, ki je posledica redukcije, tj. odpravljanja kisika. Trdnost je obenem odvisna od časa in temperature sintranja. Da bi lahko ločili vpliv povečane vsebnosti Fe, oz. vpliv redukcije od vpliva sintranja, smo programirali tretjo serijo poskusov RIII, v kateri po 60-minutni redukciji z vodikom pelete še obdržimo v peči na isti temperaturi, vendar pa v dušiku. Prirastek trdnosti v fazi sintranja v dušiku potemtakem lahko v celoti pripišemo sintranju. Shemo postopka RIII smo že podali na sl. 14. Fazi redukcije z vodikom v trajanju 60 min. neposredno sledi faza sintranja v dušiku na isti temperaturi, in sicer v trajanju 1, 2 in 4 ure. Delež sintranja v povečanju trdnosti, oz. vlogo in pomen sintranja za dosegto zahtevane trdnosti smo na ta način precej jasno določili.

Na sliki 24 vidimo, kako narašča trdnost v odvisnosti od časa in temperature sintranja v dušiku po poprejšnji enourni redukciji z vodikom na isti temperaturi.

Iste rezultate podajamo tudi v tabeli 6.



Slika 24

Trdnost v odvisnosti od časa utrjevanja in temperature

Tabela 6 — Trdnost reduciranih peletov v odvisnosti od časa in temperature sintranja v dušiku

Čas (ur)	Temperatura (°C)			
	1000	1100	1200	1300
0	15	49	90	110
1	28,5	85	126	145
2	36	102	155	178
4	43	135	197	217

5.5. Analiza rezultatov in mehanizem vezave

Če primerjamo maksimalne trdnosti, dosežene po postopkih R I, R II in R III, vidimo, da naraščajo v enakem vrstnem redu, in sicer znašajo: 95,4, 112 in 218 kp (slike 19, 22 in 24).

Postopek R I (sl. 12) je sestavljen od faze sintranja med ogrevanjem v dušiku in faze redukcije v vodik, v kateri poteka razkroj oksidnih vezi nastalih v prvi fazi, in tvorba novih kovinskih vezi Fe-Fe. Maksimalna trdnost, dosežena pri 1300°C, je znašala 95,4 kp (sl. 19).

V postopku R II (sl. 13) smo se izognili fazi sintranja hematita v dušiku, ker smo pelete že od 700°C naprej segrevali v vodik. Ni nobenega dvoma, da lahko zanemarimo sintranje hematita med segrevanjem na 700°C v dušiku zaradi nizke temperature in zelo kratkega časa, saj so peleti z retorto vred bili vstavljeni v peč, ki je bila že segreta na 700°C. To segrevanje od sobne temperature do 700°C je trajalo le 15 minut. V fazi redukcije, ki je potekala že od 700°C naprej, so se hematitna zrna brez dvoma površinsko zelo hitro reducirala. Ustvarili so se torej že takoj v začetku kovinski kontakti Fe-Fe med sosednimi zrni. Maksimalno dosežena trdnost je bila sedaj večja in je znašala 112 kp pri 1300°C, kot kaže sl. 22. To trdnost lahko v celoti pripišemo sintranju sveže reducirane železa, tj. trdni kovinski vezi Fe-Fe.

Postopek R III je v bistvu enak kot postopek R II, le da je vključena še dodatna faza sintranja v dušiku, v kateri so se že formirane kovinske vezi Fe-Fe nadalje utrdirile zaradi ojačenja nastalih »zvarov« med sosednimi zrni. To potrjuje tudi dejstvo, da smo po tem postopku dosegli maksimalno trdnost 218 kp (sl. 24), kar je neprimerno več kot v postopkih R I in R II. To obenem dokazuje, da je potencialna, tj. dosegljiva trdnost trdne kovinske vezi Fe-Fe celo večja od zahtevane trdnosti peletov za uporabo v plavžu, da je torej vezava s tekočo fazo za doseg zahtevane trdnosti nepotrebna. To je brez dvoma zelo ugodno, z ozirom, da je silikatna vez škodljiva s stališča reduktivnosti, kar je dobro znano in obenem potrjeno z našimi poskusi (sl. 21).

Lahko torej zaključimo, da koncentrat za peletiziranje lahko oplemenitimo do skrajnih možnosti in da je nepotrebno ohraniti 3–4% SiO₂ za tvorbo silikatne vezi, ki naj omogoči zahtevano trdnost. Nasprotno, vsebnost SiO₂ celo škoduje trdnosti redukcijsko utrjenih peletov, kot smo to ugotovili v seriji poskusov R II (krivulja B na sl. 23!).

V zvezi z možnim mehanizmom nastanka trdne kovinske vezi Fe-Fe je jasno, da teoretično obstajata le dva možna mehanizma, in sicer:

- viskozni mehanizem in
- difuzijski mehanizem.

Kot smo to že omenili v poglavju 2.2 in 2.3 za viskozni, oz. difuzijski mehanizem veljata enačbi:

$$x = K t^{1/2}, \text{ oziroma } x = K t^{1/5}, \quad (5)$$

kar lahko zapišemo v splošni obliki: $x = K t^n$, kjer je:

- x — premer »zvara«
- K — konstanta.
- t — čas sintranja
- n — eksponent neodvisen od temperature in karakterističen za določeni mehanizem vezave.

$$\text{Za viskozni mehanizem vezave } n = \frac{1}{2}$$

$$\text{in za difuzijski } n = \frac{1}{5}.$$

Mehanizem vezave lahko določimo torej tako, da določimo vrednost eksponenta n . V ta namen moramo zasledovati, kako narašča premer »zvara« x na stiku dveh sosednih zrn v odvisnosti od časa, in sicer pri konstantni temperaturi, tj. pri izotermnem sintranju, ker je konstanta K v enačbi (5) odvisna od temperature.

Ta metoda je znana iz literature^{14,15,16} in smo jo tudi mi že uporabili², vendar so meritve premera »zvara« nezanesljive in v primeru peletov neprimerne ter zelo težavne. Zato smo poskusili teoretično utemeljiti novo metodo, ki bi bila bolj primerna za delo s peleti. Na osnovi nekaterih predpostavk smo namreč poskusili ugotoviti teoretično odvisnost med premerom x in trdnostjo

peletov, da bi lahko nezanesljive in nenatančne meritve premera »zvara« nadomestili z meritvami trdnosti sintranih peletov, iz katerih bi potem lahko določili eksponent n in njemu ustrezajoči mehanizem vezave.

5.6. Analiza mehanizma vezave

Da bi iz trdnosti peletov, ki jo lahko merimo natančno in zelo enostavno, lahko sklepali o vrsti mehanizma vezave pri redukcijsko utrjenih peletih, moramo v enačbi (5):

$$x = K t^n \quad (5)$$

premer »zvara« x nadomestiti s trdnostjo σ . Moramo torej teoretično ugotoviti odvisnost trdnosti od premera »zvara«: $\sigma = f(x)$, x izraziti s pomočjo σ in dobljeno funkcijo uporabiti, da bi eliminirali x iz zgornje enačbe.

Osnovna predpostavka, ki jo bomo postavili, je, da je trdnost peleta, tj. porušna sila premo sorazmerna površini preloma. Površina preloma pa je vsota prerezov vseh porušeni »zvarov« v ravnini preloma.

Lahko torej zapišemo:

$$\sigma = k \cdot P \quad (6)$$

in

$$P = \Sigma P_z \quad (7)$$

Če srednjo vrednost prereza n porušeni zvarov:

$$P_z = \frac{\Sigma P_z}{n} \quad (8)$$

označimo s \bar{P}_z in ji pripišemo ustrezen »srednji« premer z :

$$P_z = \frac{\Pi}{4} z^2 \quad (9)$$

dobimo:

$$\sigma = k \cdot n \cdot \bar{P}_z = K \bar{x}^2 \quad (10)$$

Sedaj v enačbo (10) vstavimo vrednost za x iz enačbe (5) dobimo relacijo:

$$\sigma = K t^{2n} \quad (11)$$

v kateri je:

σ — porušna sila oz. trdnost peleta

K — konstanta odvisna od temperature sintranja

t — čas sintranja pri konstantni temperaturi

n — eksponent karakterističen za določeni mehanizem vezave.

Za viskozni tok velja $n = \frac{1}{2}$

Ker je dejanski čas sintranja t' večji od časa sintranja t pri konstantni temperaturi, saj sintranje poteka že med segrevanjem na zeleno temperaturo, moramo seveda vpeljati še korekcijo ča-

sa t v enačbi (11). Trdnost σ_0 , ki jo pelet pridobi zaradi sintranja med segrevanjem na eksperimentalno temperaturo lahko smatramo kot pridobljeno s sintranjem na eksperimentalni temperaturi v času t_0 , tj.

$$\sigma_0 = K t_0^{2n} \quad (12)$$

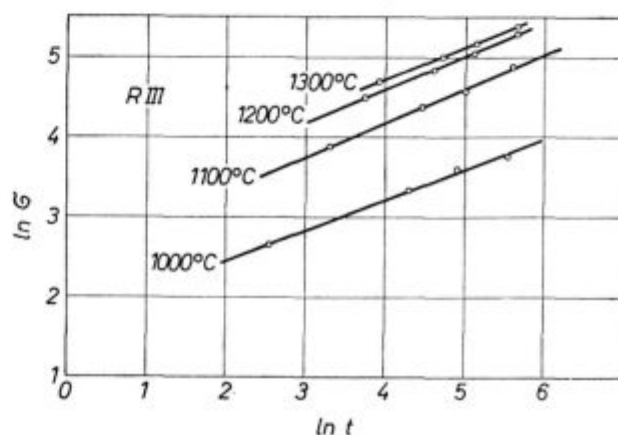
Za predpostavljeni mehanizem vezave poznamo vrednost eksponenta n , trdnost σ_0 izmerimo in tako določimo ekvivalentni čas t_0 , katerega moramo prišteti k dejanskemu času izotermnega sintranja t_1 , da bi tako dobili čas t iz enačbe (11):

$$t = t_0 + t_1 \quad (13)$$

Veljavnost enačbe (11) lahko kontroliramo. V ta namen jo logaritmiramo:

$$\ln \sigma = \ln K + 2n \ln t \quad (14)$$

V diagramu $\ln \sigma - \ln t$ moramo torej dobiti premice, če je izpeljana enačba (11) pravilna.



Slika 25

Rezultati s slike 24 v logaritmskih koordinatah

Naklonski kot premic pa je enak dvojni vrednosti eksponenta. Na sl. 25 pa so rezultati poskusov serije R III za 1000, 1100, 1200 in 1300°C v logaritmskih koordinatah dali pričakovano linearno odvisnost. Iste rezultate v numerični obliki podajamo v tabeli 7.

Tabela 7 — Rezultati analize poskusov serije R III

T (°C)	δ_0 (kp)	t_0 (min)	K	n
1000	15	12,7	5,8	0,18
1100	49	27	12,4	0,21
1200	90	42,5	20,1	0,20
1300	110	51	23	0,205

Če sedaj v splošno enačbo (11):

$$\sigma = K t^{2n}$$

uvrstimo vrednosti iz tabele 7, dobimo analitične izraze, ki nam podajajo odvisnost trdnosti pred-

reduciranih peletov od časa in temperature utrjevanja

$$1000^{\circ}\text{C} : \sigma = 5,8 (t + 12,7)^{0,36} \quad (15)$$

$$1100^{\circ}\text{C} : \sigma = 12,4 (t + 27)^{0,42} \quad (16)$$

$$1200^{\circ}\text{C} : \sigma = 20,1 (t + 42,5)^{0,40} \quad (17)$$

$$1300^{\circ}\text{C} : \sigma = 21,4 (t + 51)^{0,41} \quad (18)$$

Kot vidimo iz tabele 7, so srednje vrednosti eksponenta n približno enake ($n \approx 0,20$) in ustrezajo difuzijskemu mehanizmu vezave¹⁶.

Enačbe (15) — (18) nam omogočajo izračun trdnosti reduciranih peletov. Kako se izračunane vrednosti ujemajo z eksperimentalnimi, vidimo iz tabele 8.

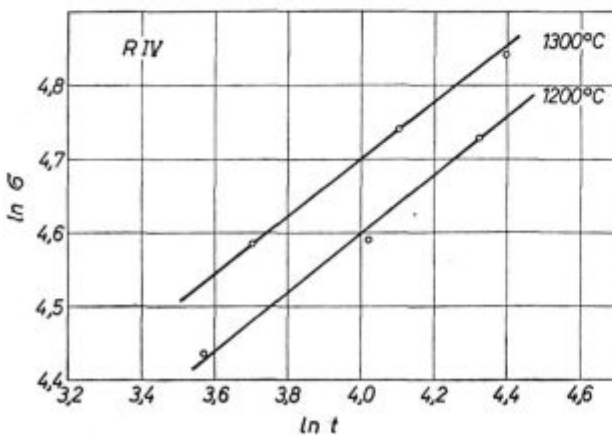
Tabela 8 — Primerjava izračunanih in izmerjenih trdnosti

T (°C)	Čas sintranja t (ur)							
	0		1		2		4	
	$\sigma_{\text{exp.}}$	$\sigma_{\text{izr.}}$	$\sigma_{\text{exp.}}$	$\sigma_{\text{izr.}}$	$\sigma_{\text{exp.}}$	$\sigma_{\text{izr.}}$	$\sigma_{\text{exp.}}$	$\sigma_{\text{izr.}}$
1000	15	14,5	28,5	27,0	36	33,7	43	42,5
1100	49	49,5	85	80,9	102	100,8	135	129,6
1200	90	90	126	128	155	154	197	192
1300	110	107	145	147,6	178	176	217	219

5.7. Rezultati serije R IV.

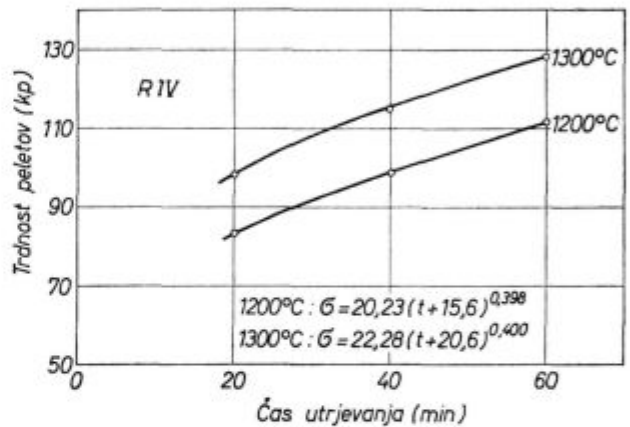
Iz dosedaj opisanih rezultatov poskusov po postopkih K, R I, R II in R III je jasno, da lahko z redukcijskim utrjevanjem in naknadnim sintranjem v dušiku (postopek R III izdelamo dobro reducirane in trdne pelete. Za zadostno trdnost ni potrebna tekoča faza. Ker za dobro redukcijo zadošča že temperatura 1000°C , medtem ko je za zadovoljivo trdnost potrebno dodatno sintranje na višji temperaturi (1200 — 1300°C), smo izvedli še dodatno serijo poskusov R IV, da bi ugotovili optimalni postopek izdelave kvalitetnih reduciranih peletov. Shemo tega postopka smo že podali na sl. 15. Zelene pelete smo najprej reducirali 60 minut z vodikom pri 1000°C ter jih potem sintrali v nevtralni atmosferi, in sicer 20, 40 ter 60 minut pri 1200°C in 1300°C .

Rezultate kaže sl. 26 v obliki diagrama, ki podaja odvisnost trdnosti od časa in temperature sintranja v dušiku. Na sl. 27 pa vidimo iste rezultate v logaritemskih koordinatah v obliki premic,



Slika 26

Odvisnost trdnosti od časa utrjevanja pri 1200 in 1300°C v logaritemskih koordinatah



Slika 27

Rezultati optimalnega postopka R IV

kar dokazuje veljavnost izpeljane enačbe (11) oz. (14).

Rezultate teh poskusov smo analizirali na način, ki smo ga že opisali v prejšnjem poglavju in jih podajamo v tabeli 9.

Tabela 9 — Rezultati analize poskusov serije R IV

T (°C)	δ_0 (kp)	t_0 (min)	K	n
1200	60,4	15,6	20,23	0,199
1300	74,7	20,6	22,28	0,200

Ustrezna analitična izraza sta torej:

$$1200^{\circ}\text{C} : \sigma = 20,23 (t + 15,6)^{0,398} \quad (19)$$

$$1300^{\circ}\text{C} : \sigma = 22,28 (t + 20,6)^{0,400} \quad (20)$$

Izračunane in izmerjene vrednosti se zelo dobro ujemajo, kot kaže tabela 10.

Tabela 10 — Primerjava izračunanih in izmerjenih trdnosti

T (°C)	Čas sintranja (min)					
	20		40		60	
	$\sigma_{exp.}$	$\sigma_{izr.}$	$\sigma_{exp.}$	$\sigma_{izr.}$	$\sigma_{exp.}$	$\sigma_{izr.}$
1200	84	83,8	99	100,1	113	113,1
1300	98	97,4	115	116,7	128	129,4

Ce upoštevamo, da je trdnost odvisna tudi od premera peletov, iz tabele 10 vidimo, da reducirane pelete zadostne trdnosti lahko izdelamo z 60-minutno redukcijo z vodikom pri 1000°C in s sintranjem v dušiku, ki neposredno sledi redukciji.

Pri tem zadošča že 20–30-minutno sintranje pri 1200°C. Na ta način obenem znižamo porabo reducirane plina in goriva, ker sintranje izvajamo v nevtralni atmosferi in redukcijo na nižji temperaturi, kot je to potrebno za sintranje. Glede na vrednost eksponenta v tabeli 9 ($n \approx 0,20$) lahko zaključimo, da je mehanizem vezave difuzijski kot pri postopku R III. Trdnost je torej posledica trdne kovinske vezi Fe-Fe, ki nastaja zaradi difuzije atomov Fe iz notranjosti dveh sosednjih zrn proti stični površini.

Avtor se najlepše zahvaljuje Skladu »Boris Kidrič, ki je s svojo finančno podporo omogočil izvedbo tega dela.

6. ZAKLJUČKI

Na osnovi izvedenih poskusov lahko zaključimo:

1. Z redukcijskim utrjevanjem »zelenih« peletov lahko izdelamo dobro reducirane pelete zadostne trdnosti, ki so primerni tako za elektroobložno jeklarsko peč kot za plavž.

2. Optimalni postopek sestavlja dve fazi: v prvi fazi poteka redukcija med 700–1000°C približno 60 minut; druga faza, v kateri poteka sintranje sveže reducirane železa in tvorba trdne kovinske vezi Fe-Fe pri 1200–1300°C približno 20 minut.

3. Trdnost peletov je določena s trdnostjo trdne kovinske vezi Fe-Fe. Sintranje oksidnih zrn

med ogrevanjem in med redukcijo je škodljivo in ga zato moramo preprečiti.

4. Vezava s tekočo fazo je ne samo nepotrebna, temveč celo škodljiva, ker ima tekoča vezava za posledico slabšo trdnost in v primeru fajalita slabšo reduktivnost.

5. Mehanizem tvorbe kovinske vezi Fe-Fe je difuzijskega tipa.

Literatura:

- Meyer K., Stahl und Eisen, 82, 147–154, (1962)
- Meysson N., A. Maaref in A. Rist, »Emploi de Boulettes Préréduits au Haut Fourneau, Etude Graphique«, IRSID Station d'Essais, L. M. 65, Re-96, July 1965.
- Peart, J. A. in F. J. Pearce, »The Operation of a Commercial Blast Furnace With a Prerduced Burden, Journal of Metals, No 12, str. 1396–1400, 1965
- Woolf P. L. »Blast Furnace Operation With Prerduced Burden« Journal of Metals, No 2, str. 243–247, 1966.
- Melcher, N. B. in M. M. Fine, »Prerduced Iron Ore Pellets-State of the Art«, Journal of Metals, No 7, str. 795 do 802, 1966.
- Kingstone, W. E. in G. F. Huettig: »Fundamental Problems of Sintering Processes«, New York, 1955.
- Tigershioeld, M., Journal of the Iron and Steel Institute, No 1, str. 13–24, 1954.
- Joseph, T., Blast Furnace and Steel Plant, No 6–7, str. 641, 1955.
- Tigershioeld, M. in P. A. Ilmoni, Proceedings Blast Furnace and Coke Oven, AIME, 9, 18, 1950.
- Jusfin Ju. S. et al., Izvestija Vuzov, Černaja Metallurgija, No 9, str. 31–34, 1968.
- Jusfin Ju. S. in Bazilevič, T. N., Stal, No 9, str. 778–779, 1969.
- Jusfin Ju. S. in Bazilevič, T. N., Stal, No 8, str. 681–683, 1971.
- Njekrasov, Z. J. et al., Metallurgičeskaja i gornorudnaja promišlennost, No 5, str. 1–4, 1970.
- Shaler, A. W. Shrinkage of Synthetic Pores in Copper, Transaction AIME, str. 782, 1949.
- Frenkel, J., Žurnal Tehničeskoj Fiziki, No 9, 1945.
- Kuczynski, G. C., Journal of Metals, vol. 1, 1949.
- Mihalevič, A. G., G. M. Komissarov, G. M. Stepin, B. M. Boranbaev, V. K. Korneev, A. A. Fofanov in A. E. Parenkov, Stal, 1970, str. 389–393.
- Bernstein, N., J. L. Reuss in P. L. Woolf, Journal of Metals, No 5, str. 652–656, 1966.
- Junes, J. A., Journal of Metals, No 4, str. 294–297, 1963.
- Miller, V., L. J. Leontiev in V. A. Utkov, Stal, No 2, str. 80, 1961.
- Fraser, M. J. in C. R. Grigg, The Engineering Journal, No 6, str. 29–34, 1965.
- Smajič, N., »Preiskava krčenja in mehanizma vezave pri sintranju hematita«, Diplomsko Delo, Tehnična Fakulteta, Univerze v Ljubljani, 1958.

ZUSAMMENFASSUNG

Es sind Pellets aus chemisch reinen Hematit hergestellt worden und zwar die Pellets A ohne und die Pellets B mit Zusatz von 5% SiO₂ und die Pellets C mit Zusatz von 5% CaO, um die Bedeutung der fließenden Phase (Ca-ferite bzw. Fe-Silikate) auf die Festigkeit der Pellets welche in oxydierenden und reduzierenden Bedingungen ferfestigt worden sind, bestimmen zu können. Die Festigkeit der auf klassischem Wege, durch das Glühen in

oxydierender Atmosphäre, ferfestigten Pellets und Pellets welche indirekt, durch Wasserstoff reduziert und ferfestigt wurden, ist verglichen worden.

Untersuchungsergebnisse welche in Form der Kurven die Abhängigkeit der Bruchfestigkeit von einer Reihe der Zusätze, von der Temperatur, der Zeit, der Art und des erzielten Reduktionsgrades dargeben, sind analysiert worden und ermöglichen uns folgende Feststellungen zu schliessen.

Durch die indirekte Reduktion der grünen Pellets mit Wasserstoff können gut reduzierte Pellets mit einer genügenden Festigkeit hergestellt werden welche im Lichtbogenofen, so wie im Hochofen, verarbeitet werden können.

Das optimale Verfahren besteht aus zwei Phasen. In der ersten Phase verläuft die Reduktion zwischen 700° C und 1000° C ungefähr 60 Minuten.

Die zweite Phase verläuft bei 1000°—1300° C in ungefähr 20 Minuten. Die frischreduzierten Fe-Teilchen werden dabei gesintert und eine feste Metallverbindung Fe-Fe wird geformt. Das Sintern der Oxydteilchen während des Aufwärmens und der Reduktion muss verhindert werden da es für die Reduktivität und die Festigkeit der Pellets schädlich ist.

Die Festigkeit der reduzierten Pellets wird durch die metallische Verbindung Fe-Fe bestimmt, welche an den Kontaktflächen der reduzierten Körner entsteht. Die Ver-

bindung mit der flüssigen Phase ist nicht nur unnötig sondern auch schädlich, da es für die Folge eine schlechtere Festigkeit und im Falle des Fayalites auch eine schlechtere Reduktivität zur Folge hat. Der Bildungsmechanismus der metallischen Verbindung Fe-Fe ist diffusionsartig.

Auf Grund einiger Voraussetzungen sind die theoretischen Grundlagen der Methode gegeben, welche die Bestimmung des Bindungsmechanismus aus verhältnismäßig einfachen und zuverlässigen Messungen der Bruchfestigkeit der verfestigten Pellets ermöglichen. Die Grundlage dieser Methode ist die ausgeführte Gleichung:

$$\sigma = K \cdot t^n$$

wobei σ — die Bruchfestigkeit, K — von der Sintertemperatur abhängige Konstante und n — einen Exponent spezifisch für einen bestimmten Bindungsmechanismus darstellt.

SUMMARY

Pellets were made of chemically pure haematite. The series A was without any additions, to the series B 5% SiO₂ and to the series C 5% CaO were added. Thus the influence of liquid phase (Ca-ferrites or Fe-silicates) on the strength of pellets hardened in oxidizing and reducing conditions was determined. The strength of pellets hardened in a common way, i. e. by annealing in an oxidizing atmosphere was compared with the strength of pellets which were directly reduced by hydrogen, i. e. they were hardened during the reduction.

The plotted results showing the relation between the ultimate strength and the type of additions, temperature, time, way and degree of the achieved reduction were analyzed, and the following findings were obtained:

Direct reduction of green pellets by hydrogen can give well reduced pellets of a satisfactory strength which are suitable for an electric-arc steel furnace and for the blast furnace.

Optimum process is composed of two steps. In the first step the reduction between 700 and 1000° C takes place

for 60 min. The second step presents the sintering of freshly reduced Fe particles and the formation of metallic Fe-Fe bond at 1200 to 1300° C lasting about 20 min.

Sintering of oxide grains during heating and reduction must be prevented because it is harmful for reducibility and the strength of pellets. The strength of reduced pellets is determined by the strength of Fe-Fe metallic bond which is formed on the contacts between the freshly reduced grains. Binding by a liquid phase is not only unnecessary but also harmful because it gives lower strengths and causes also worse reducibilities due to formation of fayalite. Mechanism of formation of Fe-Fe metallic bond bases on the diffusion.

Based on some suppositions the theoretical fundamentals of the method are given which enables to determine the binding mechanism from a relatively simple and reliable measurements of the ultimate strength of hardened pellets. The method is based on the equation $\sigma = K t^n$ where σ is ultimate strength, K constant as a function of the sintering temperature, and n the exponent specific for a certain binding mechanism.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

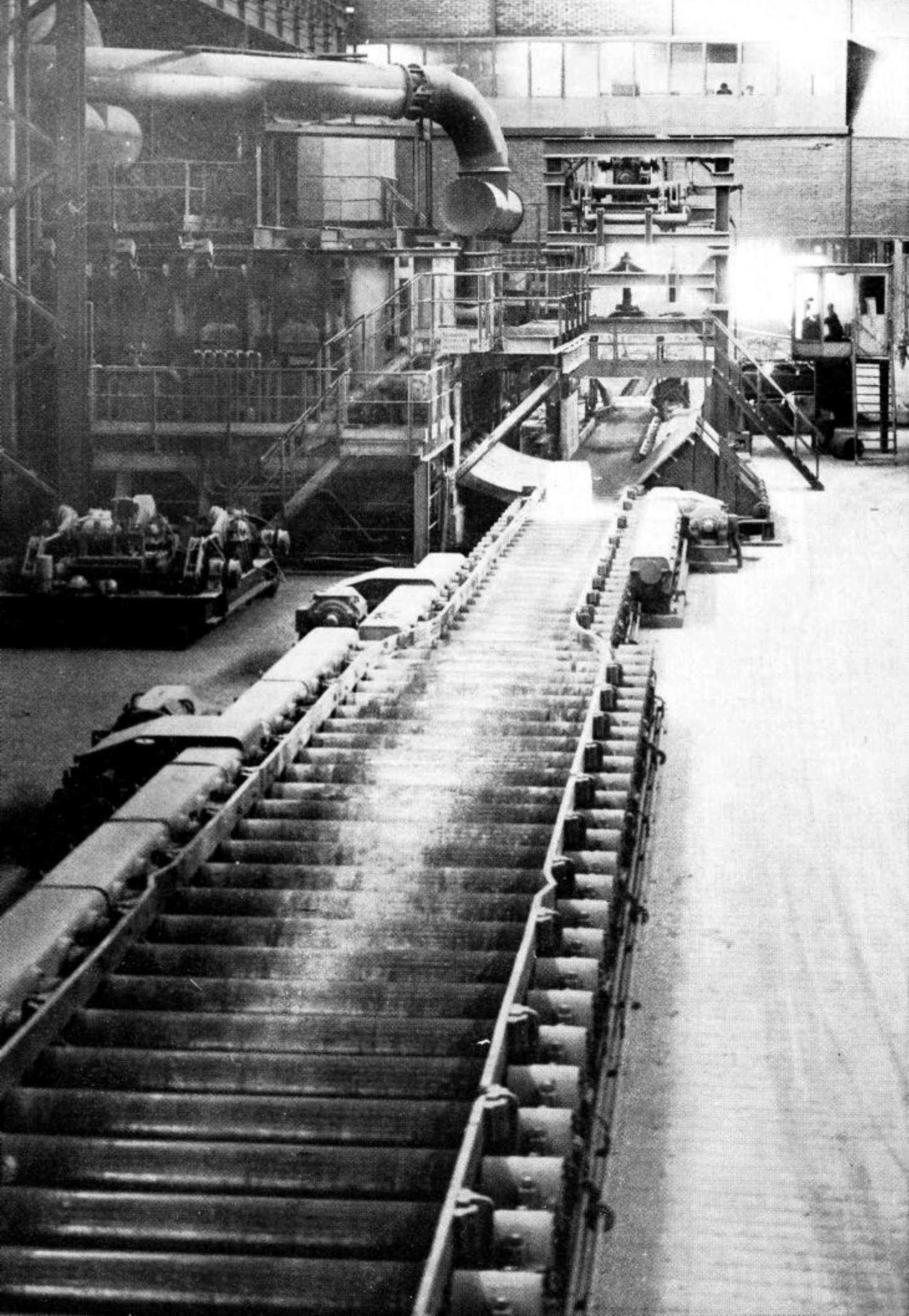
Окатыши произведены из химически-чистого гематита; окатыши А, чистые без добавки, окатыши Б с добавкой 5% SiO₂ и окатыши В с добавкой 5% CaO. Смысл этих добавок определить значение жидкой фазы (Ca-ферритов и Fe-силкатов) на прочность окатышей окомкованных в редуцированных и окислительных условиях. Сравнивая прочность окатышей окомкованных классическим способом, т. е. отжигом в окислительной атмосфере и, окатышей, которые редуцировали непосредственно в водороде, т. е. окомкованных во время редукиции. Исследуемые результаты в форме кривых, которые указали на зависимость прочности окатышей на разрыв от сорта добавок, от температуры, времени, способа восстановительного обжига с степенью полученного восстановления подробно изучили; результаты дали целый ряд констатаций м. пр.: при непосредственной редукиции свежих окатышей с водородом успешно получили окатыши удовлетворительной вязкости применимы для электродуговой а также и для доменной печи. Оптимальный способ состоит из двух фаз. В первой фазе происходит при температуре 700—1000° C и длительности прибл. 60 мин. редукиция окатышей. В последующей, второй фазе спекание Fe-частиц и образования стойкой металлической связи Fe-Fe при темп-ре 1200—1300° C, в

течении прибл. 20 мин. Спекание оксидных зёрен во время нагревания и редукиции необходимо предотвратить, так как оно вредит восстановлению и прочности окатышей. Прочность редуцированных окатышей определена прочностью металлической связи Fe-Fe, которая образуется на контактных поверхностях свеж редуцированных зёрен.

Связь при помощи жидкой фазы не только ненужная но даже вредная, так как уменьшает прочность и, в случае присутствия фаялита, восстановительную способность окатышей. Механизм образования металлической связи Fe-Fe диффузионного типа. На основании некоторых предположений поданы теоретические основы метода, которые позволяют определить механизм соединения из весьма простых и надёжных измерений прочности на разрыв окомкованных окатышей. Основа метода подана уравнением:

$$\sigma = K t^n$$

в которой σ — прочность на разрыв, K — постоянная величина, и n — показатель, специфический на определённый механизм соединения



Aplikacija zakonitosti razžveplanja v procese utrjevanja pelet iz piritnih ogorkov

DK: 669.162 : 662.788

ASM/SLA: B 16 b

Bogdan Zalar

Pogoji odstranjevanja žvepla so za fizikalno poboljšane piritne ogorke v obliki bentonitnih peletov dosti ugodnejši kot za fizikalno in kemično poboljšane piritne ogorke v obliki klorirnih peletov. Pri prvih je optimalna utrjevalna temperatura (1200° C) višja od optimalne temperature, potrebne za zadovoljivo odžveplanje — 1150° C. Pri drugih se žveplo odstrani v zadovoljivi količini šele pri 1320° C. Razlika 120° C pomeni pri klorirnih peletih zato 10 % večjo porabo toplotne energije za proces utrjevanja ob istočasnem optimalnem odstranjevanju žvepla. Pri eni in drugi temperaturi ne nastopa poslabšanje fizikalnih lastnosti utrjenih peletov. To se pojavlja pri bentonitnih peletih v primeru pospešitve odstranjevanja žvepla v redukcijskih pogojih.

UVOD

V okviru dosedanjih študij in raziskav kompleksnega reševanja problema najoptimalnejšega načina izkoriščanja piritnih ogorkov¹ smo v pol-industrijskem merilu izdelali tudi utrjene t. i. bentonitne in t. i. klorirne pelete iz ogorkov, dobljenih s praženjem piritnih koncentratov iz SSSR. Bentonitni peleti predstavljajo produkt tehnološkega procesa poboljšanja fizikalnih lastnosti ogorkov, t. j. oblike, trdnosti, poroznosti, elektroprovodnosti itd. s praktično nespremenjeno kemijsko sestavo. Klorirni peleti pa predstavljajo produkt tehnološkega procesa poboljšanja fizikalnih in kemičnih lastnosti, kar pomeni, da je poleg dobljenih fizikalnih lastnosti vsebnost nekaterih neželeznih kovin znižana do optimalnih vrednosti.

1. Osnovne karakteristike bentonitnih in klorirnih pelet

Bentonitne pelete smo izdelali na industrijskem peletizacijskem krožniku z dodatkom 0,5 do 1,0 % bentonitnega veziva, kar je odvisno od zrnatosti ogorkov, oziroma od specifične površine. Utrjevanje zelenih peletov smo izvajali v industrijski rotacijski peči pri temperaturi nad 1150° C.

¹Obravnavana študija je del kompleksnega elaborata izdelanega s pomočjo sofinanciranja SBK za leto 1973/74 in zainteresiranih podjetij.

Bogdan Zalar je diplomirani inženir metalurgije in vodja ekstraktivnih raziskav za neželezne kovine

Trdnostne lastnosti pelet po utrjevanju v navadni atmosferi so bile več kot zadovoljive, medtem ko so se trdnosti pelet, utrjenih v redukcijski atmosferi, spreminjale z ozirom na stopnjo redukcije in so bile praviloma nižje. Kemična sestava je pri navadno utrjenih približno enaka, kot je sestava zelenih peletov, le SiO₂ se lahko dvigne za nekaj desetink procenta (vpliv bentonita). Pri redukcijskem utrjevanju se arzen zniža do 0,04 %. Fe₂O₃ se delno reducira do FeO (Fe₃O₄), kar je odvisno od stopnje redukcijskih pogojev. Vsebnost preostalega žvepla pa je predvsem odvisna od temperature pri utrjevalnih procesih, ki so izključno pogojene z zahtevanimi trdnostnimi lastnostmi, ki jih ti procesi morajo dati.

Pri izdelavi klorirnih pelet smo za vezilno sredstvo za peletizacijo uporabili CaCl₂ v obliki nasičene raztopine CaCl₂ · 6 H₂O. Istočasno je služil kot klorirno sredstvo za reakcije kloriranja še prisotnih neželeznih kovinskih oksidov v piritnih ogorkih. Dodatek veziva, preračunano na brezvodni CaCl₂, je znašal za obravnavane piritne ogorke okoli 10 %, kar je z ozirom na stehiometrijske odnose večkratni prebitek. Takšen prebitek, potreben za zadovoljivo stopnjo kloriranja neželeznih oksidov, je bil ugotovljen z odgovarjajočimi praktičnimi poskusi.

Utrjevanje klorirnih zelenih peletov smo izvajali v industrijski rotacijski peči, vendar v izključno oksidacijski atmosferi. Klorirno sredstvo CaCl₂ namreč le v oksidacijskih pogojih preide v elementarni Cl₂, ki ima edini zadovoljive termodinamične pogoje za reakcije tvorbe kovinskih kloridov in njegovih oksidov. Končni cilj takšnega klorirnega utrjevanja je prehlapevanje tako nastalih kloridov in s tem poboljšanje kemičnih lastnosti peletov. Vsebnosti bakra, cinka, svinca se znižajo v območje optimalnih vrednosti, razen arzena, kar pa je predmet posebne študijsko-raziskovalne obravnave. Žveplo se v omenjenih pogojih ni zadovoljivo znižalo.

V tabeli 1 so podane analize nekaterih elementov v obravnavanih utrjenih peletih, bistvenih za pričujočo obravnavo. Drugi elementi kot Sb, Sn, Cd, Mn, Ni, Co, Cr, ter P₂O₅ in TiO₂ so prisotni v mejah od 0,001 % do 0,025 %.

2. Izhodišča problema odžvepljanja

Ekonomika procesa proizvodnje žveplene kisline zahteva čim večji izkoristek žvepla iz piritnih koncentratov. Zato »dobri« piritni ogorki ne sme-

Tabela 1 — Kemijska analiza nekaterih elementov obravnavanih piritnih ogorkov in izdelanih peletov.

Vrednosti v %	Piritni ogorki	Bentonitni peleti	Klorirni peleti
FeO	0,85	1,11 (47,1)	1,07
Fe ₂ O ₃	76,50	81,90 (29,1)	83,70
Cu	0,42	0,51	0,09
Zn	0,92	0,95	0,13
Pb	0,02	0,02	0,0004
As	0,16	0,12 (0,04)	0,17
Ca	0,52	0,50	4,75
Mg	0,27	0,25	0,20
SiO ₂	4,55	4,95	4,54
Al (v Al ₂ O ₃)	0,28	0,37	0,35
S	1,00	0,1—0,5	0,2—0,8
Vlaga	16,00	—	—

* Podatki v oklepaju veljajo za utrjevanje v delno redukcijski atmosferi (kovinsko Fe prišteto v vsebnost FeO!)

jo vsebovati več žvepla kot 0,5 % do 0,8 %. Pri nas razpoložljivi ogorki ga imajo v povprečju 1,0 % do 1,2 % in je pri procesih poboljšanja ogorkov zato prisoten tudi problem odžveplanja. Odstranjevanje žvepla poteka v fazi utrjevanja zelenih peletov. Z ozirom na različne procesne pogoje utrjevanja pri bentonitnih in klorirnih peletih nastopajo tudi različni kemijski in termodinamični pogoji za reakcije odstranjevanja še prisotnega žvepla.

Za obojno vrsto pelet je torej problematika dvojna: doseči zadostno stopnjo odžveplanja ob istočasno doseženih optimalnih pogojih utrjevanja s ciljem dobiti dovolj trdne in še dovolj porozne pelete. K temu se pridružuje še ugotovitev tistih minimalnih tehnoloških zahtev, ki dajejo utrjene pelete zadovoljivih lastnosti ob maksimalni ekonomičnosti procesa.

3. Aplikacija teoretskih predpostavk na obravnavane vrste peletov

Žveplo se v bentonitnih in klorirnih peletih pretežno nahaja vezano v spojino kovinskih sulfidov, predvsem FeS, tudi delno FeS₂, ZnS, Cu₂S, PbS, itd. Ti so ostali v piritnih ogorkih po primarnem praženju piritnih koncentratov.

Vpogled v osnovne razloge za različno ponašanje reakcij odžveplanja pri njih in drugih peletih dobimo s proučitvijo kemizma odgovarjajočih reakcij in vrednosti njihovih prostih entalpij. Tako so reakcije desulfuracije kovinskih sulfidov s CaCl₂ in kisikom (MeS + CaCl₂ + 2 O₂ = MeCl₂ + CaSO₄) termodinamično primarne v odnosu na čisto oksidacijske reakcije desulfuracije kovinskih sulfidov samo s kisikom (MeS + 1,5 O₂ = MeO + SO₂). Čeprav vrednosti prostih entalpij obeh vrst

reakcij niso absolutno primerljive, so razlike med njimi posebej velike in smo tudi s poskusi dobili potrditev primarnosti reakcij desulfuracije s CaCl₂ in kisikom.

Te reakcije potekajo pri procesu utrjevanja klorirnih zelenih peletov, ki vsebujejo kot vezilno in klorirno sredstvo CaCl₂. Produkti reakcij so kovinski kloridi in CaSO₄. Vsebnost CaCl₂ v klorirnih peletih je ca 10 %, kar ni samo izraziti prebitek z ozirom na reakcije kloriranja prisotnih kovinskih oksidov in sulfidov (omenjeno v 2. poglavju), temveč je tudi prebitek z ozirom na vsebnost žvepla v ogorkih in na odgovarjajoče reakcije odžveplanja. Tako je tvorba celotne količine nastalega CaSO₄ določena z vsebnostjo žvepla v zelenih peletih. Stehiometrijski izračun daje ob predpostavkah, da je žvepla v ogorkih 1,0 % in da z ozirom na gornja teoretska izvajanja v celoti reagira, teoretsko možnost vsebnosti 4,25 % CaSO₄. Odžveplanje je torej pri klorirnih peletih v celoti odvisno od reakcij disociacije nastalega CaSO₄. V bentonitnih peletih je možnost tvorbe CaSO₄ v podrejenem odnosu proti oksidacijskim reakcijam kovinskih sulfidov, katerih produkti so kovinski oksidi in SO₂ plin.

Termični razkroj CaSO₄ poteka po znani močno endotermni reakciji (H = + 116,8 kcal):



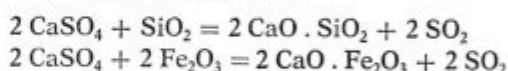
z odgovarjajočo ravnotežno konstanto

$$K = \frac{a^2_{(\text{CaO})} \cdot P^2_{(\text{SO}_2)} \cdot P_{(\text{O}_2)}}{a^2_{(\text{CaSO}_4)}}$$

Iz te enačbe ravnotežne konstante reakcije lahko povzamemo, da je hitrost reakcije disociacije odvisna od napetosti disociacije CaSO₄, od parcialnih tlakov produktov SO₂ in O₂ ter od stopnje aktivnosti CaO.

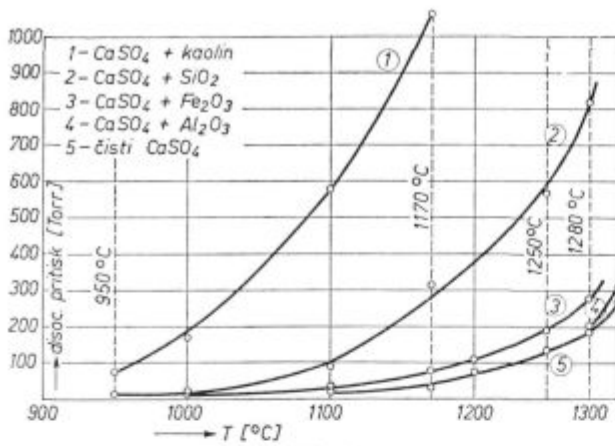
Napetost disociacije CaSO₄ je tudi pri relativno visokih temperaturah tako nizka (sl. 1), da obstaja malo verjetnosti za zadovoljivo stopnjo odžveplanja po reakciji disociacije.

Potek reakcije disociacije v desno lahko pospešimo z zniževanjem aktivnosti CaO preko tvorbe Ca-silikata, Ca-ferita, v našem primeru redkeje Ca-aluminata, z reakcijami:



To potrjuje slika 1, kjer posamezne krivulje nakazujejo naraščanje napetosti disociacije CaSO₄ ob prisotnosti SiO₂, Al₂O₃ in Fe₂O₃.

Zaradi možne aplikacije na obravnavani primer podajam iz literature na sliki 2 (3) primer stopnje odstranjevanja žvepla v čisti železni rudi (Itabira — 98 % Fe₂O₃, 8,7 % Al₂O₃ in 0,3 % SiO₂) z dodatkom 2,5 % piritnega žvepla in z dodanimi določenimi količinami CaO in SiO₂. Oksidacija samega piritnega žvepla poteka zelo hitro in je praktično

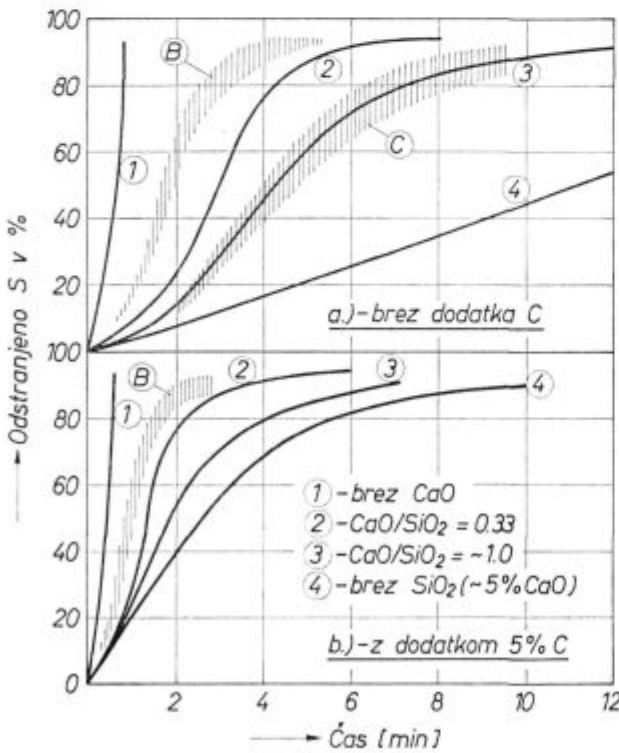


Slika 1

Disociacijski pritiski čistega CaSO_4 in CaSO_4 v prisotnosti SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 in kaolina v odvisnosti od temperature (po podatkih iz 2)

pri približno 1050°C (v času 1 do 1,5 minute — upoštevati pripombe o času ogrevanja na sliki 2!) odstranjeno že vse žveplo. Pri povečevanju razmerja CaO/SiO_2 postajajo krivulje položnejše in pri dodatku samega CaO totalno odžveplanje pri teh temperaturah praktično ni možno: razvijajoči SO_2 se veže s CaO v CaSO_4 .

Če v diagram slike 2a vrtamo področje, ki bi približno odgovarjalo sestavi piritnih ogorkov z razmerjem CaO/SiO_2 od 0,1—0,2 vidimo, da se



Slika 2

Odstranjanje S iz rude v odvisnosti od CaO/SiO_2 in C pri $T = 1200^\circ\text{C}$; čas ogrevanja od 800°C do 1200°C pri a = 3 min, pri b = 2 min (po podatkih iz 3). B = območje obravnavanih bentonitnih pelet ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,1 - 0,2$), C = območje obravnavanih klorirnih pelet ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,0 - 1,1$)

nahaja to področje nad krivuljo 2. To področje lahko približno odgovarja tudi bentonitnim zelenim peletom, saj tako dodatek 0,5 do 1,0 % kot sestava bentonita ne spremenita bistveno razmerja CaO/SiO_2 . Po analizi klorirnih zelenih peletov je vrednost razmerja CaO/SiO_2 od 1,0—1,1 in je področje odžveplanja v diagramu slika 2a pri njih v območju krivulje 3.

Tudi z znižanjem parcialnega tlaka p_{O_2} lahko pospešimo reakcije disociacije CaSO_4 . To lahko dosežemo do določene mere s prisotnostjo ogljika, ki nastali kisik veže v CO_2 . Pri tem je treba upoštevati dejstvo, da se pri znižanju p_{O_2} pod 10^{-5} at že pojavlja redukcija sulfata v sulfid, kar ponovno zmanjšuje stopnjo odžveplanja (2, 3). V diagramu na sliki 2b je prikazan vpliv dodanega grafitnega ogljika na pospešitev reakcije razkroja CaSO_4 : razmiki med posameznimi krivuljami se zožujejo in s tem dokazujejo potrebni manjši čas za določeno stopnjo odžveplanja pri temperaturi 1200°C . V istem diagramu je ponovno označeno področje, ki odgovarja bentonitnim peletom, kar pomeni, da lahko pri utrjevanju bentonitnih zelenih pelet pospešimo odžveplanje z dodatkom določenih količin kakršnegakoli reducenta. Tega načina pospešitve hitrosti desulfuracije si ne moremo dovoliti pri klorirnih peletih, ki zahtevajo pri utrjevanju izrazito oksidacijske pogoje.

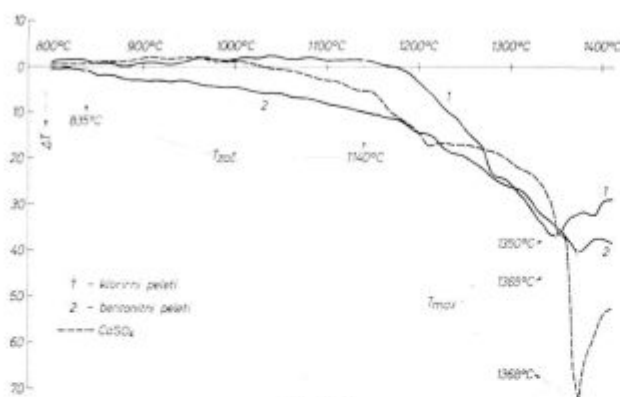
4. Rezultati praktičnih preizkusov

Realne možnosti aplikacije teoretskih predpostavk v prakso smo potrdili z več diferencialno termičnimi analizami, številnimi poskusi o vplivu temperature in časa na stopnjo odžveplanja, s poskusi odžveplanja v redukcijski atmosferi ter z nekaj poskusi o fizikalnem ponašanju pelet pri visokih temperaturah.

a) Diferencialno termična analiza

Izdelane DTA so bolj informativno kvalitativnega značaja in niso bile tako precizno izvajane, da bi jih mogli uporabiti tudi za kvantitativne določitve reakcij. Zaradi relativno visokih preiskovalnih temperatur smo uporabljali pečico pri Leitzovem talilnem mikroskopu (hitrost ogrevanja $10^\circ\text{C}/\text{min}$, posodica za skuske iz Ni-folije, primerjalna snov glinica, volumna preiskovane in primerjalne snovi enaka).

Oksidacijske reakcije odžveplanja iz prisotnih kovinskih sulfidov — pri čemer dobimo kovinske okside in SO_2 — so eksotermnega značaja. Začetek teh reakcij je odvisen od t. i. temperature vžiga posameznih sulfidov in je njih nadaljnji potek izključno difuzijsko kontroliran, oziroma odvisen samo od stopnje difuzije nastopajočih reaktantov in produktov. Temperature vžiga za posamezne nastopajoče kovinske sulfide so v območju od ca. 300°C do ca. 620°C . Ker za obravnavo razpravljanega problema te reakcije niso bistvene, podajamo na sliki 3 diferenčne temperature le od 800°C naprej, kar pomeni, da smo registrirali predvsem



Slika 3

Kvalitativno informativne krivulje DTA za čisti CaSO_4 in obe vrsti obravnavanih zelenih peletov

endotermne reakcije razkroja CaSO_4 , oziroma procese dokončnega odstranjevanja žvepla.

Krivulje DTA za posamezne preiskovane materiale so izdelane na osnovi paralelnih analiz. T_{max} za razkroj CaSO_4 je pri 1368°C . Maksimalna odklona krivulj za bentonitne (1365°C) in za klorirne pelete (1350°C) lahko smatramo za maksimalno stopnjo reakcije CaSO_4 , nahajajočega se v obeh vrstah peletov. Razlika med T_{max} pri obeh ni toliko značilna (lahko je tudi nastala zaradi manj preciznega dela) kolikor $T_{\text{zač}}$ — temperatura začetka razkroja CaSO_4 . Pri bentonitnih peletih je začetek endotermnega efekta pri 835°C , pri klorirnih šele pri 1140°C . To pomeni, da je možnost začetka razkroja CaSO_4 v bentonitnih peletih že pri precej nižjih temperaturah, čemur je vzrok že omenjeno nizko razmerje CaO/SiO_2 . Pri klorirnih peletih se zaradi večje vrednosti tega razmerja začetek pomakne v območje višjih temperatur. Odstranjevanje žvepla se pri njih pravzaprav šele začne, medtem ko je pri bentonitnih peletih pri temperaturah del žvepla že odstranjen po reakcijah oksidacije sulfidov, kakor tudi že del žvepla, kolikor ga je bilo vezano v CaSO_4 .

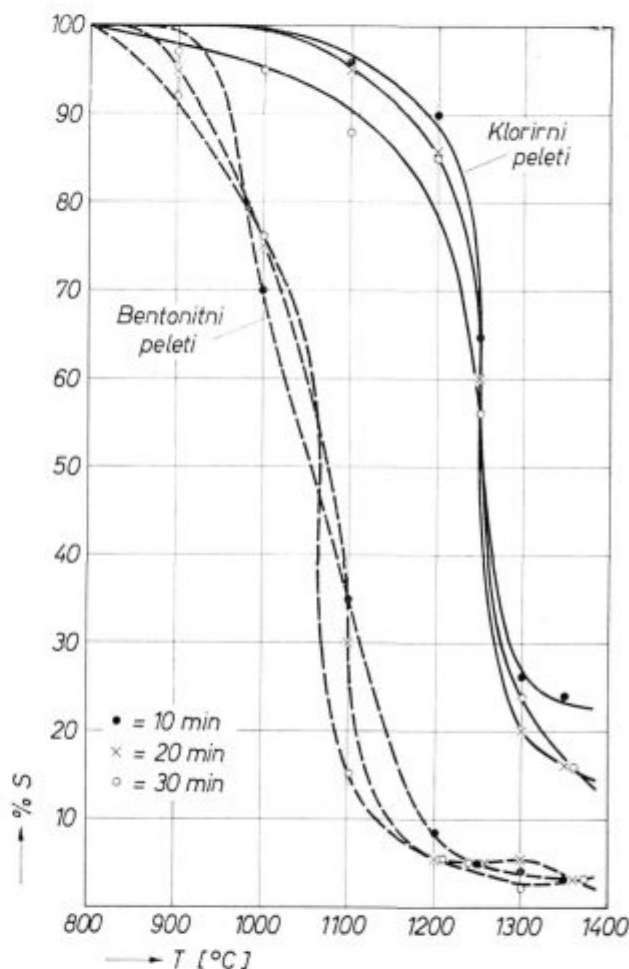
b) Vpliv temperature in časa procesa

Odgovarjajoče poskuse smo delali v horizontalni cevni silitni peči z možno temperaturno regulacijo in z maksimalno možnimi temperaturami 1400°C in več. Pri vstavljanju vzorcev nismo eliminirali nastalega padca temperature s ponovnim ogrevanjem v N_2 -atmosferi do zahtevane začetne poskusne temperature. Takšen odstop od preciznosti raziskovalnega dela (ki smo ga pa točno kvalitativno analizirali) smo smatrali za dopusten, saj teoretske zakonitosti jasno nakazujejo možnosti različnih stopenj odžveplanja za te in za druge vrste peletov, mi pa smo imeli namen dobiti le grobo oceno te razlike, ki bi bila predvsem praktičnega pomena pri določevanju proizvodnih normativov.

Slika 4 potrjuje teoretske predpostavke in jim daje praktično-aplikativno vrednost. Pri klorirnih peletih začne intenzivno dokončno odžveplanje za

približno 260°C kasneje — približno pri 1220°C — kot pri bentonitnih. Tako je n. pr. potrebna za 80 % stopnjo odžveplanja pri bentonitnih peletih temperatura žganja 1150°C , pri klorirnih pa ca. 1320°C . Razlika z ozirom na optimalno odstranjevanje žvepla znaša torej ca. 170°C .

Čas vzdrževanja zelenih peletov pri ugotovljenih optimalnih temperaturah žganja, kot je razvidno iz naslednje slike 5, ni bistvena funkcija stopnje odžveplanja. Isto velja tudi za nižje temperature. Dolžina časa nad deset minut minimalno vpliva na intenziviranje odžveplanja.

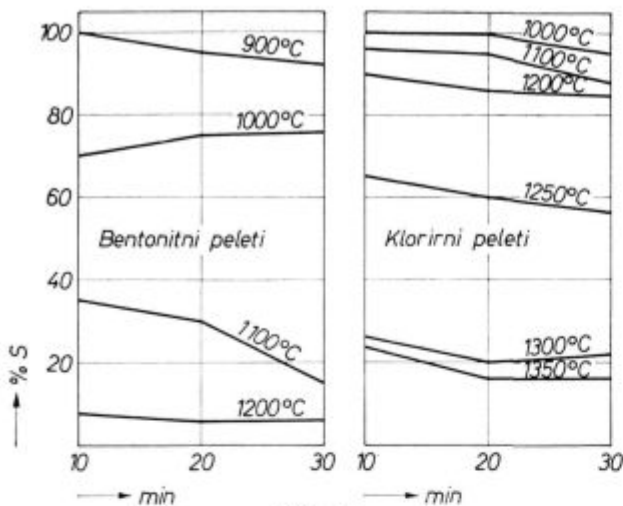


Slika 4

Stopnja dokončnega odžveplanja (nad 800°C) v odvisnosti od temperature pri določenih časih za bentonitne in klorirne pelete

c) Vpliv dodatka ogljika

Bentonitnim zelenim peletom smo primešali 5 %, oziroma 10 % zdrobljenega oglja. Poskuse žganja smo delali v horizontalni cevni silitni peči, odprti na obeh straneh in brez prisiljenega pretoka plinskih produktov reakcije. Odžveplanje je potekalo torej v t. i. »lastni atmosferi«. Čas trajanja enega poskusa je bil 20 minut. Dobljeni rezultati so povzeti na sliki 6.

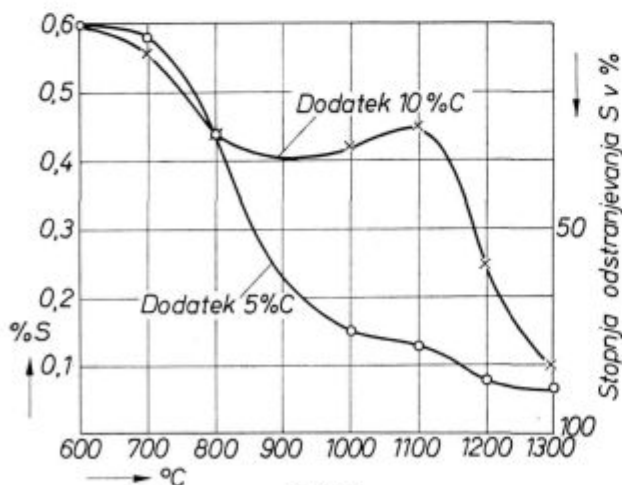


Slika 5

Stopnja odžveplanja v odvisnosti od časa pri določenih temperaturah za bentonitne in klorirne pelete

Pri dodatku 5 % oglja je premaknjen začetek odstranjevanja žvepla za ca. 150°C nižje od ugotovljene začetne temperature razkroja CaSO_4 pri bentonitnih peletih (DTA analiza — sl. 3). Iz slike 4 je razviden praktični začetek dokončnega odstranjevanja žvepla v temperaturnem območju 850°C do 900°C , pri 5 % dodatku oglja pa je začetek v območju 600°C do 750°C . Pri dodatku oglja 10 % je verjetno v uporabljenih pogojih izvajanja poskusov atmosfera v reakcijskem prostoru že preveč redukcijska za sicer ugodne termodinamične pogoje reakcije CaSO_4 pri nižjih dodatkih oglja.

Proces delne redukcije peletov, ki v takšnih pogojih nastopa, lahko do določene mere vpliva na začetne pojave rahljanja peletov. Ugotovili smo znatnejši padec trdnosti lastnosti, od poprečne trdnosti utrjenih peletov 140 kg/pelet na ca. 50 kg/pelet. Dalje smo tudi ugotovili, da so zeleni peleti z vmešanim reducentom občutljivejši na ob-



Slika 6

Stopnja odžveplanja v bentonitnih peletih v odvisnosti od temperature pri času 20 minut in pri dodatkih 5 %, oz. 10 % oglja

stojnost pri povišanih temperaturah in predvsem pri istočasni nastopajoči mehanski obremenitvi. To pomeni, da ostaja pri takšnem načinu pospeševanja odstranjevanja žvepla odprto vprašanje fizikalnih lastnosti pelet. Ta problematika poslabšanja fizikalnih lastnosti je enaka problematiki pri predredukcijskih, oziroma redukcijskih procesih kakršnihkoli pelet iz železovnih rudnih materialov.

d) Preiskave fizikalnih lastnosti pri visokih temperaturah

Temperaturni pogoji pri procesu utrjevanja dajo zelenim peletom zahtevane fizikalne lastnosti, predvsem zadovoljivo trdnost. Eksperimentalno so ugotovljene in s polindustrijskimi poskusi potrjene optimalne temperature 1200°C , pri katerih imajo dobljene trdnosti vrednosti od minimalno 90 kg/pelet do ca. 180 kg/pelet. To temperaturo smatramo tudi za minimalno potrebno pri procesu utrjevanja. Zgornje temperature procesa pa so omejene z začetkom ponovnega poslabšanja fizikalnih lastnosti, tj. zniževanje poroznosti, z začetkom mehčanja ali raztaljevanja. Maksimalno ali vsaj optimalno odžveplanje moramo torej doseči v teh temperaturnih mejah.

Ponašanje peletov pri visokih temperaturah smo raziskovali v silitni peči in z Leitzovim talilnim mikroskopom. Stopnja naraščanja temperature pri tem je bila $600^{\circ}/\text{h}$. Predvsem smo raziskovali pogoje za začetek raztaljevanja, istočasno pa tudi volumensko spremembo peletov.

V silitni peči smo ugotovili, da se začenjajo robovi rahlo deformirati šele pri 1430°C . Preiskave s talilnim mikroskopom pa so pokazale, da ostanejo peleti do 1420°C skoraj brez sprememb. Povečanje volumna je znašalo od sobne temperature do 1420°C le ca. 2 %.

5. Povzetki študije in poskusov

Z opisanimi teoretskimi zakonitostmi in narejenimi poskusi lahko povzamemo sklepe, ki so za odžveplanje pri praktični proizvodnji bistvenega pomena:

a) Optimalna temperatura procesa utrjevanja zelenih peletov je z ozirom na zadovoljive fizikalne lastnosti 1200°C .

b) Pri utrjevanju bentonitnih zelenih peletov je temperatura 1200°C zadostna tudi za maksimalno stopnjo odžveplanja, oziroma je celo za približno 50°C višja od optimalne 1150°C .

c) Maksimalno stopnjo odžveplanja pri klorirnih peletih dosežemo pri temperaturi 1320°C , ki je za 120°C višja od optimalnih utrjevalnih temperatur.

d) Z ozirom na višje potrebne temperature pri klorirnih peletih za ca. 120°C bi se moralo predvidoma porabiti ca. 30.000 kcal/t toplotne energije za proces utrjevanja več kot za enak proces pri

bentonitnih peletih (pri izračunu smo za utrjene pelete privzeli specifično toploto 0,24 kcal/kg °C, kar odgovarja območju specifičnih toplot različnih železovih sintranih materialov). V literaturi se navaja za procese utrjevanja poraba od 250.000 do 400.000 kcal/t. Z ozirom na ta podatek pomeni za klorirne pelete za utrjevanje in istočasno optimalno odžveplanje ca. 10 % povečanje porabe toplotne energije.

e) Optimalne temperature utrjevanja in istočasno optimalnega odžveplanja tako za bentonitne kot klorirne pelete ne dosežajo vrednosti, pri katerih bi se začeli peleti intenzivneje mehčati ali nataljevati.

f) Pri bentonitnih peletih lahko odžveplanje pospešimo z dodatkom ogljika do ca. 5 % v obliki najbolj odgovarjajočega reducenta. Takšen dodatek vpliva tudi na določeno nižjo stopnjo predre-

dukcije, kar je za nadaljnjo uporabo pelet lahko pozitiven moment. Pri tem pa nastaja problem ohranitve zadovoljivih fizikalnih lastnosti peletov.

Literatura

1. Orlovcev, Teslickaja, Teoretske osnove visokotemperaturnega klorirnega praženja, Cvetnie metally, 2, 1967
2. K. Smrček, Odsirovani pelet z hyzovych vypražku behem vytvrvovani, Hutnicke listy, 2, 1964
3. V. Giedroyc, Removal of sulphur during Iron, Ore Sintering, J. of the Iron and Steel Institute, 6, 1955
4. F. Ball, G. Buttler, Some studies of desulphurization during pellet firing, Iron and Steel, 2, 1969
5. Kopirin, Borc, O celesoobraznosti ispolzovanie oželeznennoi izvestii dlja ofljusovania železorumnih okatišei, Izv. Ak. Nauk SSSR, Metally, 1, 1972
6. Hohlov, Vigoranie seri pri obžige ofljusovanih okatišei, Stall, 7, 1962
7. Borc, Rusakov, Vlijanije oksii železa na processi razloženiia sulfatov kalcija i magnija pri obžige ofljusovanih okatišei, Izv. Ak. Nauk SSSR, Metally, 1, 1970

ZUSAMMENFASSUNG

Eine applikative Studie der Entschwefelungsgesetzmäßigkeiten bei den Verfestigungsprozessen der grünen Pellets an bentonitischen und chlorierten Pellets aus Schwefelkiesabbrand war ausgearbeitet. Theoretische Studien, entsprechende laboratorische und halbindustrielle Versuche ergaben genügend klare Ergebnisse für die applikative Anwendung in der praktischen Produktion.

Für die beiden Sorten der Pellets ist die optimale Verfestigungstemperatur 1200° C. Die erreichte Festigkeit liegt in den Grenzen von 90 kg/Pellet bis 180 kg/Pellet.

Bei dem Verfestigungsprozess der bentonitischen grünen Pellets ist die Temperatur 1000° C genügend auch für die maximale Entschwefelung bzw. diese ist sogar um 50° C höher von der optimalen die bei 1150° C liegt.

Bei den chlorierten Pellets übergeht praktisch der gesamte Schwefel in die Verbindung CaSO₄, weshalb auch die optimale Entschwefelungstemperatur 1320° C um 120° C von der Verfestigungstemperatur höher ist.

Für den Verfestigungsprozess und gleichzeitige Entschwefelung der chlorierten Pellets ist ein Mehraufwand von 30.000 kcal/t an Wärmeenergie im Vergleich zu den bentonitischen Pellets notwendig.

Der Einfluss des Verhältnisses CaO/SiO₂ auf die Intensität der Entschwefelung bei beiden sorten der Pellets ist festgestellt und praktisch appliziert worden.

Bei den bentonitischen Pellets kann die Entschwefelung mit einem Zusatz von ca. 5 % Kohlenstoff in Form eines geeigneten Reduzenten beschleunigt werden. Der Anfang der Entschwefelung an CaSO₄ gebundenen Schwefels ist um 150° C niedriger von der sonst festgestellten Anfangstemperatur für die Zersetzung von CaSO₄ bei den bentonitischen Pellets (835° C). Der erwähnte Zusatz des Reduzenten beeinflusst auch einen bestimmten niedrigen Vorreduktionsgrad. Die Beinhaltung der zufriedenstellenden physikalischen Eigenschaften der verfestigten Pellets wird dabei problematisch. Die Festigkeitseigenschaften werden in der Regel niedriger, im behandelten Falle um ca. 50 kg/Pellet.

Die optimalen Temperaturen für die Verfestigung und gleich zeitige optimale Entschwefelung für die bentonitischen und chloritischen Elemente erreichen nicht diejenigen Werte, bei welchen die Pellets intensiver aufweichen oder aufschmelzen würden. Bis zu 1420° C ist keine Deformation des Pelletrandes zu beobachten. Die Volumenvergrößerung des Pellets bis zu dieser Temperatur beträgt nur ca. 2 %.

SUMMARY

The study was made with pellets of pyrite calcine binded with bentonite and chloride. The theoretical analysis and the corresponding laboratory and pilot plant experiments gave enough clear results for the application in commercial production.

Optimal temperature for hardening of both pellets is 1200° C. The achieved strengths are 90 to 180 kp/pellet.

In hardening of bentonite green pellets the temperature 1200° C is sufficient high also for maximum desulphurisation. Actually it is even for about 50° C higher than necessary.

In the chloride pellets the whole sulphur practically changes to CaSO₄ and therefore the optimal desulphurisation temperature is 1320° C which is about 120° C higher than the optimal hardening temperature.

Comparing chloride and bentonite pellets the consumption of energy for hardening and simultaneous optimal desulphurisation is for about 30,000 kcal/t higher with chloride pellets.

Determined and applied was the ratio CaO/SiO₂ in both pellets influencing the intensity of desulphurisation.

In bentonite pellets the desulphurisation can be speeded up by addition of about 5 % carbon in form of the most suitable reducing agent. Beginning of the desulphurisation if sulphur is bound to CaSO₄ is for 150° C lower than the beginning of CaSO₄ decomposition in bentonite pellets (835° C). The mentioned addition of the reducing agent commences also certain degree of prereduction. But preservation of satisfactory physical properties of hardened pellets appears to be problem in this case. The strength is reduced, in the treated case even to about 50 kp/pellet.

Optimal temperatures of hardening and simultaneous optimal desulphurisation for both pellets are not so high that the pellets would begin to soften or melt in a greater extent. Up to 1420° C no deformation of pellet edges was observed. Volume increase up to this temperature was only about 2 %.

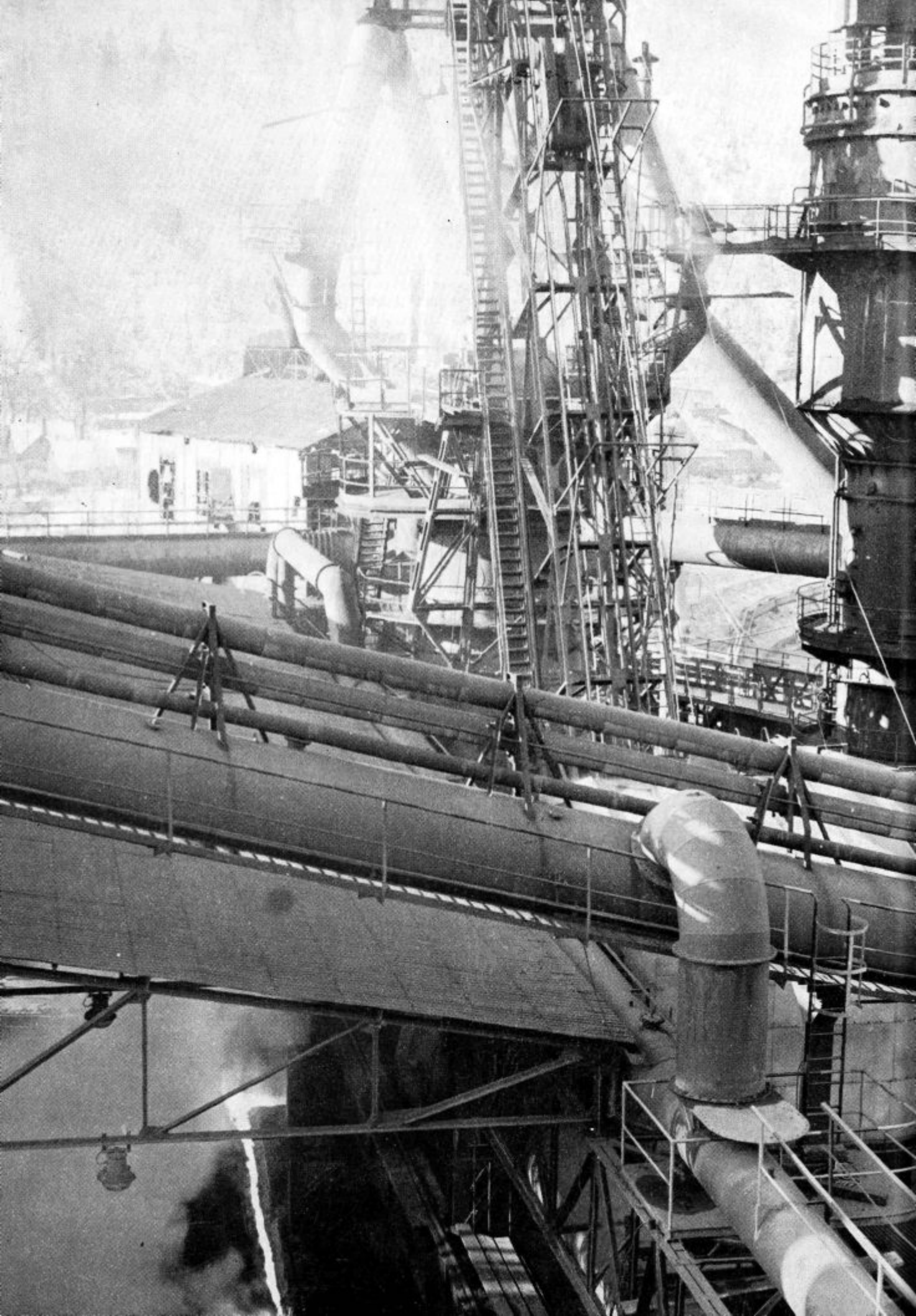
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируется применени закономерности десульфурации процесса окомкования сырых бентонитных и хлоридных окатышей изготовленных из пиритных огарков. Теоретическое изучение и соответствующие лабораторные и полупромышленные опыты дали довольно ясные данные для возможности применения этой закономерности в промышленном производстве. Полученные данные показали, что оптимальная температура процесса окомкования обоих сортов окатышей 1200°, а прочность окатышей при нагрузке — 90 до 180 кг/окатыш. При процессе окомкования бентонитных окатышей темп-ра 1200° вполне удовлетворяет достигнуто максимальной степени десульфурации; эта темп-ра даже прибл. на 50° выше оптимальной т. е. 1150° Ц. При хлоридных окатышей почти вся сера практически переходит в соединение CaSO₄. Главная причина этого в том, что оптимальная темп-ра десульфурации 1320°, т. е. на 120° выше оптимальной темп-ры окомкования. В сравнении с бентонитными, хлоридные окатышы при процессе окомкования, и одновременно с десульфурации при оптимальной темп-ре, требуют прибл. 30.000 ккал/т больше тепловой энергии. Определен, и практически применимо влияние отношения

CaO/SiO₂ на интенсивность процесса десульфурации обоих сортов окатышей.

Десульфурацию бентонитных окатышей можно ускорить с добавкой 5 % углерода в форме наиболее подходящего редуцента. Начало удаления серы соединённой в форме CaSO₄ прибл. за 150° ниже от начала разложения CaSO₄ при бентонитных кока-тышах (835°). Восстановительное средство влияет также на определённую более низкую степень предварительной редукции. При этом наступает вопрос возможности охранить физические качества окомкованных окатышей. По правилу, по упомянутому способу, прочность окатышей несколько меньше, уменьшение представляет прибл. 50 кг/окатыш.

Оптимальная темп-ра окомкования с одновременно оптимальной темп-ры десульфурации при бентонитных а также и хлоридных окатышах не превышает темп-ры при которой бы могло наступить деформация кромок окатышей, это не обнаружено до темп-ры 1420°. Увеличение объёма окатышей при этой темп-ры прибл. всего 2 %.



Preizkušanje nove sintetične žlindre za rafinacijo v električni obločni peči

DK: 669.187.28
ASM/SLA: D 5 d

Vasilij Prešeren
Alenka Rodič

Majhno stopnjo razžveplanja pri modificirani tehnologiji izdelave jekla po enožilindrnem postopku v električnih obločnih pečeh skušamo povečati z uporabo sintetičnih rafinacijskih žlinder. Opisana je določitev optimalne sestave žlindre za rafinacijo v peči in izdelava večje količine predlagane žlindre. Poskusne taline z uporabo nove žlindre smo naredili na 10-tonski električni obločni peči v železarni Ravne. Analiziran je potek in stopnja razžveplanja jekla po dodatku sintetične žlindre in opisane so metalografske preiskave poskusnih talin.

V primerjavi z normalno tehnologijo dosežemo večjo stopnjo razžveplanja, zmanjša se količina sulfidnih vključkov ter skupna vsota vseh nekovinskih vključkov v poskusnih talinah.

UVOD

Stremljenja metalurgov pri izdelavi kvalitetnih jekel v električnih obločnih pečeh so v zadnjem času usmerjena predvsem v skrajšanje tehnološkega postopka izdelave jekla. Standardni dvožilindrni postopek naj bi zamenjali s krajšim enožilindrnim postopkom. Pri tem pa sta nastopila predvsem dva tehnološka problema:

1. povečanje preddezoksidacijskega potenciala, kar smo brez večjih težav dosegli s pojačano obarjalno preddezoksidacijo z Al in SiMn

2. povečanje stopnje razžveplanja, ki je pri dvožilindrnem postopku okrog 10 do 15 % večje kot pri modificiranem enožilindrnem postopku s sedanji rafinacijskimi žlindrami.

Da bi povečali obseg razžveplanja pri nespremenjeni tehnologiji, smo na podlagi vrste laboratorijskih poskusov določili optimalno sestavo sintetične žlindre, s katero naj bi v primerjavi s sedanjo rafinacijsko žlindro v železarni Ravne dosegli boljše in učinkovitejše razžveplanje ter večjo čistost jekla v pogledu nekovinskih vključkov sulfidnega tipa.

Izdelali smo večje količine predlagane sintetične žlindre in jo preizkusili na 10-tonski električni

ni obločni peči v železarni Ravne. Pri izdelavi poskusnih šarž smo zasledovali potek in pogoje razžveplanja, naredili pa smo tudi obsežne metalografske preiskave jekel, izdelanih z novo sintetično rafinacijsko žlindro.

Laboratorijski poskusi

Na Metalurškem inštitutu v Ljubljani smo naredili več laboratorijskih poskusov za ugotavljanje sposobnosti razžveplanja sintetičnih žlinder z različnimi sestavinami. Dobljene rezultate smo primerjali s stopnjo razžveplanja sedanjih rafinacijskih žlinder v Železarni Ravne.

Regresijska analiza odvisnosti med kemičnimi sestavami žlinder in med dobljenimi stopnjami razžveplanja je dala odvisnost¹, ki velja za vsebnost 10 % MgO v žlindri:

$$\Delta S = 64,5 + 0,0088.(\% \text{CaO})^2 - 0,71.(\% \text{Al}_2\text{O}_3) - 0,88.(\% \text{SiO}_2)^2$$
 To odvisnost prikazuje slika 1.

Ob upoštevanju nekaterih zakonitosti in tehnoloških pogojev, da se v žlindri ne moremo izogniti določenih vsebnosti SiO₂, Al₂O₃ in MgO, je iz rezultatov laboratorijskih poskusov, oziroma slike 1 razvidno, da je najprimernejša naslednja sestava žlindre:

MgO = 10 %
CaO = 45 do 55 %
Al₂O₃ = 5 do 10 %
SiO₂ = maksimalno 15 %
CaF₂ = minimalno 15 %
FeO = maksimalno 1 do 2 %.

Ker se koncentraciji nekaterih sestavin v žlindri, kot smo že povedali, ne moremo izogniti, smo za sintetično rafinacijsko žlindro, ki jo dodamo v peč po končanem žilavenju in vleku oksidne žlindre ter preddezoksidaciji na golo, izbrali naslednjo sestavo:

CaO = 55 do 65 %
CaF₂ = 20 do 30 %
Al₂O₃ = 5 do 15 %.

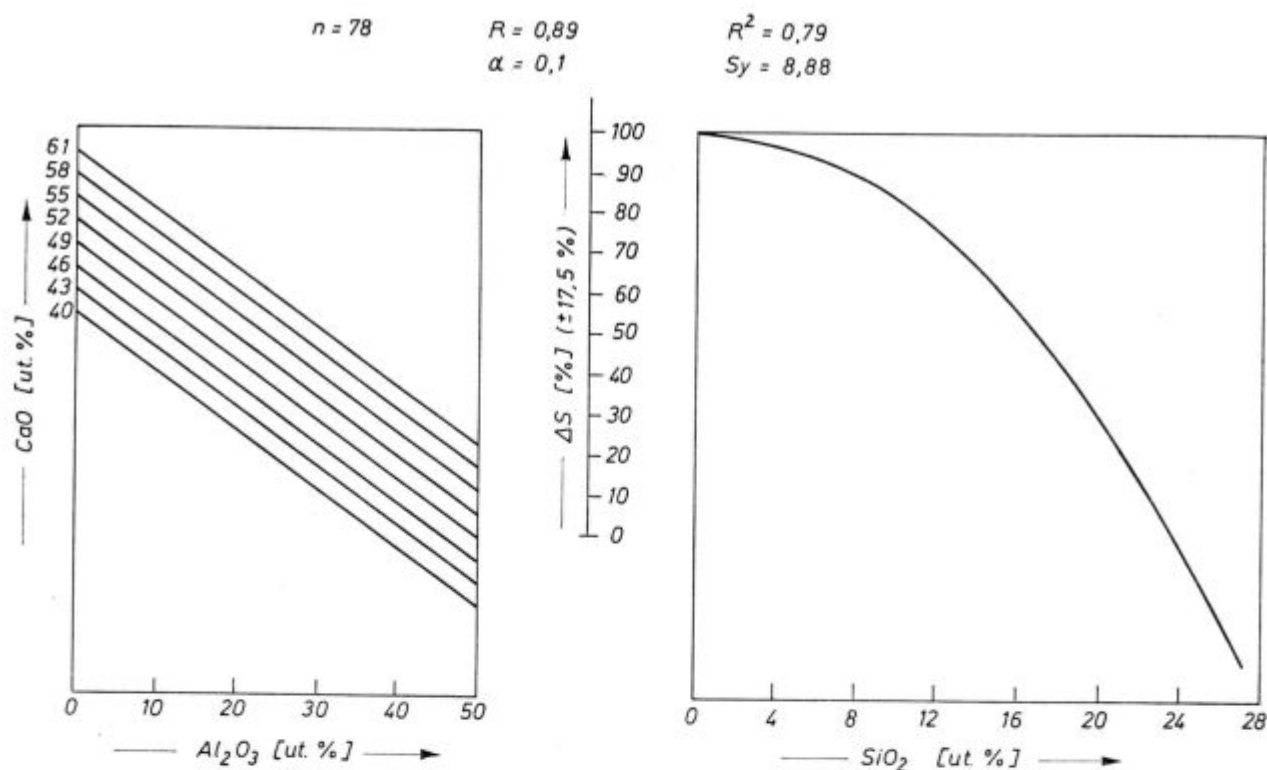
Dobre rafinacijske sposobnosti z žlindrami podobnih sestav navajajo tudi drugi avtorji^{2, 3, 4}.

Izdelava žlindre

Na podlagi ugotovitev laboratorijskih poskusov smo v električni uporovni peči za izdelovanje varilnih praškov v Železarni Jesenice izdelali večje

Vasilij Prešeren je diplomirani inženir in magister metalurgije ter raziskovalec na Metalurškem inštitutu v Ljubljani.

Alenka Rodič je diplomirani inženir metalurgije in vodja metalografskih laboratorijev v Železarni Ravne.



Slika 1

Odvisnost stopnje razžveplanja jekla od kemične sestave žlindre

količine predlagane sintetične žlindre⁵. Kot surovine smo uporabili kalcit, jedavec in glinico. Mešanico surovin smo v peči stalili in tekočo žlindro

granulirali v curku vode. Žlindro smo nato v rotacijski peči sušili na ca. 600° C. Povprečna sestava izdelane žlindre je podana v tabeli 1:

Tabela 1 — Kemična sestava sintetične žlindre

CaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	MnO	S _{tot}	% vlage	žarozgube
54,10	20,20	13,27	0,93	4,78	0,59	0,16	0,45	4,32

Temperaturo tališča povprečnega vzorca sintetične žlindre smo določili s talilnim mikroskopom in je 1320° C, kar je za uporabo v obločni peči zelo ugodno.

Poskusi na 10-tonski električni obločni peči

Količina narejene žlindre je zadoščala za izdelavo petih talin cementacijskega jekla. Vse taline smo izdelali po enaki tehnologiji »K«. Sintetično žlindro smo dodali po delnem vleku oksidacijske žlindre in predžoksidaciji na golo z Al in SiMn. Po 10 do 20 minutah delovanja žlindre smo jeklo izpustili iz peči v ponovco skupno z žlindro.

Pri vseh talinah smo jemali vzorce jekla ter žlindre, in sicer po dodatku aluminija na golo (vzorci A-1, B-1...), po raztalitvi sintetične žlindre (—2) tik pred prebodom (—3) in po končanem litju v kokile (—4). Analiza vzorcev jekla je podana v tabeli 2, analiza žlindre pa v tabeli 3.

Sintetično žlindro smo dodali takoj po vzetju vzorcev z oznako —1. Kot je razvidno iz tabele 2,

se je vsebnost žvepla nato precej zmanjšala. Časovni potek spreminjanja koncentracije žvepla pri poskusnih talinah prikazuje slika 2.

Podatki o stopnjah razžveplanja, času rafinacije in količini uporabljenih žlindre so prikazani v tabeli 4.

S količino sintetične žlindre 1,4 do 1,7 % od teže vložka smo dosegli razžveplanje med rafinacijo in prebodom med 30 do 50 %. Statistična analiza podatkov o razžveplanju pri normalni tehnologiji (slika 3 — področje A) je pokazala, da je povprečno razžveplanje med rafinacijo in prebodom ca. 15 %. Razvidno je torej, da smo z novo sintetično žlindro močno povečali stopnjo razžveplanja.

Dodajanje sintetične žlindre je trajalo ca. 1 minuto in v manj kot petih minutah se je vsa žlindra popolnoma stalila. Po delnem vleku oksidacijske žlindre ostane nekaj te žlindre v peči. Izračun za količino in sestavo tega ostanka iz analize CaF₂ v trdni sintetični žlindri in v raztaljeni rafinacij-

Tabela 2: Kemična analiza vzorcev jekla

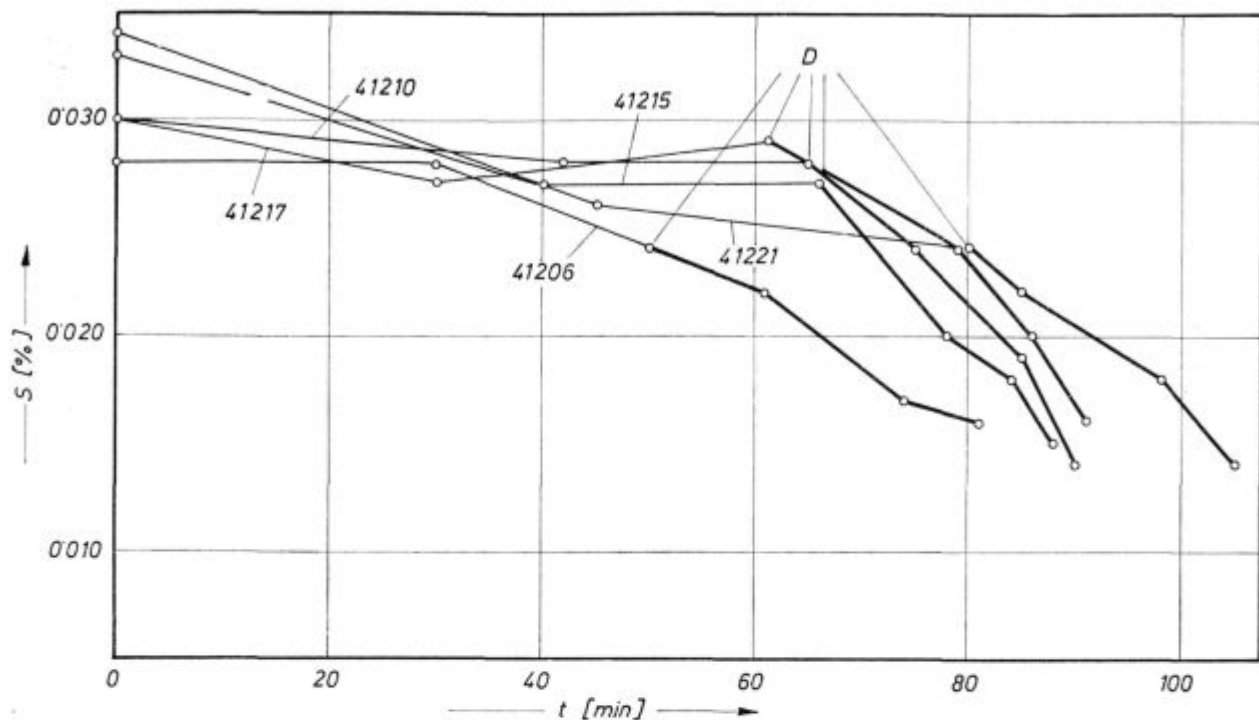
Talina	Vzorec*	S %	C %	Si %	Mn %	Al _k %	Al _k %	O %
41206-A	A—a	0,028	0,45	0,02	0,26			
	A—b	0,028	0,14	0,01	0,25			
	A—1	0,024	0,10	0,01	0,28			0,0107
	A—2	0,022	0,10	0,15	0,58			0,0091
	A—3	0,017	0,14	0,11	1,01	0,034	0,027	0,0113
	A—4	0,016	0,16	0,20	1,05			0,0094
41210-B	B—a	0,030	0,69	0,01	0,40			
	B—b	0,028	0,15	0,01	0,22			
	B—1	0,029	0,09	0,02	0,21			0,0081
	B—2	0,024	0,11	0,25	0,70			0,0070
	B—3	0,019	0,15	0,17	1,02	0,038	0,032	0,0059
	B—4	0,014	0,15	0,31	1,00			0,0087
41215-C	C—a	0,033	0,63	0,03	0,29			
	C—b	0,027	0,12	0,02				
	C—1	0,027	0,07	0,01	0,15			0,0228
	C—2	0,020	0,09	0,40	0,96			0,0083
	C—3	0,018	0,14	0,12	1,11	0,038	0,031	0,0103
	C—4	0,015	0,15	0,23	1,06			0,0086
41217-D	D—a	0,030	0,49	0,02	0,21			
	D—b	0,027	0,21	0,01	0,27			
	D—1	0,029	0,17	0,01	0,30			
	D—2	0,024	0,18	0,15	0,72			0,0075
	D—3	0,020	0,19	0,13	1,15	0,042	0,037	0,0051
	D—4	0,016	0,19	0,24	1,16			0,0071
41221-E	E—a	0,034	0,95	0,02	0,27			
	E—b	0,026	0,21	0,02	0,18			
	E—1	0,024	0,11	0,26	0,64			0,0205
	E—2	0,022	0,08	0,18	0,58			0,0130
	E—3	0,018	0,12	0,11	1,15	0,033	0,027	0,0117
	E—4	0,014	0,19	0,19	1,09			0,0097

* Vzorci z oznako — a so vzeti po raztalitvi jekla
 Vzorci z oznako — b so vzeti po končanem žilavenju

Tabela 3: Kemična analiza vzorcev žilindre

Vzorec	SiO ₂	FeO	MnO	CaO	CaF ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	vsota	B
A—1	11,99	23,88	10,06	33,65	—	5,89	10,09	0,08	95,64	
A—2	15,05	1,20	2,86	47,53	8,32	16,87	7,70	0,11	99,64	3,05
A—3	17,55	2,12	3,90	40,12	6,21	17,22	10,25	0,14	97,51	2,41
A—4	22,99	0,74	2,83	42,03	4,40	16,13	10,43	0,25	99,80	2,05
B—1	13,12	17,91	6,84	37,85	—	5,12	14,52	0,11	95,47	
B—2	14,90	0,70	1,03	47,78	8,41	13,30	13,03	0,13	99,28	3,47
B—3	17,10	0,82	1,80	46,41	6,68	12,95	14,10	0,15	100,01	3,08
B—4	23,14	0,70	1,16	43,93	2,72	12,15	15,54	0,25	99,59	2,29
C—1	11,66	24,89	6,12	34,06	—	5,87	14,37	0,11	97,03	
C—2	16,01	0,98	2,11	46,48	10,43	14,64	9,62	0,15	100,37	3,02
C—3	17,47	1,79	2,81	46,20	7,24	13,58	10,81	0,16	100,06	2,86
C—4	20,67	0,71	1,67	45,07	5,56	14,77	10,00	0,28	98,73	2,32
D—1	14,86	11,49	6,61	39,97	—	9,19	14,45	0,09	96,66	
D—2	15,46	1,44	1,90	46,19	12,20	11,85	9,02	0,13	98,19	3,15
D—3	18,22	1,07	1,56	47,25	8,00	11,37	10,77	0,18	98,42	2,84
D—4	23,79	1,07	1,38	45,28	2,35	12,35	10,60	0,27	97,09	2,15
E—1	9,54	23,43	4,72	32,38	—	10,51	14,53	0,10	95,21	
E—2	16,15	1,88	1,75	46,26	7,22	17,63	9,33	0,19	100,41	2,88
E—3	17,60	1,79	4,03	44,40	7,07	13,92	11,21	0,31	100,33	2,77
E—4	21,31	1,88	1,80	45,77	2,61	13,41	11,40	0,31	98,49	2,40

D - dodatek sintetične žindre
 — oksidacija in izkuhavanje
 — rafinacija in prebod



Slika 2
 Casovni prikaz spreminjanja koncentracije žvepla pri poskusnih talinah

Tabela 4

Talina talina	$\Delta S_{raf} = \frac{S_1 - S_2}{S_a}$ [%]	$\Delta S_{preb} = \frac{S_2 - S_4}{S_a}$ [%]	$\Delta S_R = \Delta S_{raf} + \Delta S_{preb}$	CaO [kg/t]	t_{raf} [min]	količina žindre (% od teže vložka)
41206	25,0	3,6	28,6	7,6	22	1,4
41210	33,3	16,7	50,6	8,7	18	1,6
41215	27,3	9,1	36,4	8,1	16	1,5
41217	30,0	13,3	43,3	9,3	19	1,7
41221	17,7	11,8	29,5	8,4	18	1,6

ski žindri (vzorci —2), je pokazal, da tvorijo sestavine dodane sintetične žindre le ca. 50 % celotne žindre. Ostale komponente žindre so iz ostanka oksidacijske žindre, iz vložka in dolomitnih sten peči ter iz reakcijskih produktov dodanega Al, SiMn in FeSi.

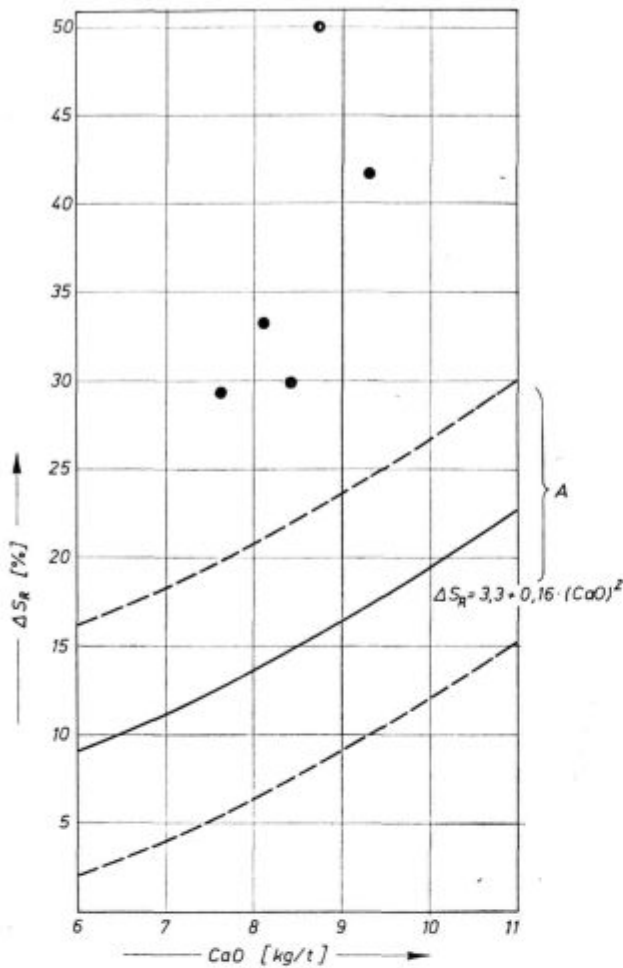
Ugotovimo lahko, da dejanska sestava rafinacijske žindre ne ustreza popolnoma predlagani optimalni sestavi. Predvsem je premajhna vsebnost Ca F₂, vsebnost SiO₂ pa je prevelika. SiO₂ pride iz oksidacijske žindre, iz oboka in zaradi preddezoksidacije s SiMn in FeSi. Te zadnje tehnološke zahteve ne smemo spreminjati in zato je potrebno čimbolj odstraniti oksidno žindro ter dodati več sintetične žindre, s čimer se bo povečala tudi vsebnost CaF₂ v rafinacijski žindri. Pov-

prečna količina dodane sintetične žindre naj bo zato vsaj 2 % od teže vložka.

V primerjavi s povprečno analizo sedanje normalne rafinacijske žindre¹ (CaO — 45 %, Mg — 10 %, CaF₂ — 8 %, Al₂O₃ — 10 %, SiO₂ — 25 %) pa je sestava nove rafinacijske žindre precej boljša. Predvsem smo s sestavo nove žindre močno povečali aktivnost CaO v žindri. To je razvidno iz slike 3, kajti s količino 7—10 kg CaO/t v novi žindri smo dosegli 30 do 50 % razžveplanje, pri enaki količini CaO v normalni žindri pa le 5 do 25 %.

Metalografska analiza poskusnih talin

V laboratorijih Železarne Ravne smo za poskusne taline določili vsebnost nekovinskih vključ-



Slika 3

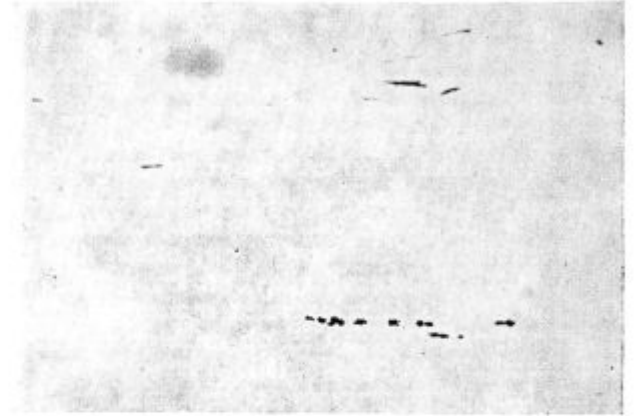
Primerjava učinkovitosti razžveplanja z navadno in sintetično rafinacijsko žilindro (A — navadna žilindra)

kov, jominy krivulje za preizkušanje kaljivosti, velikost zrna in trakavost. Jeklo smo odlili v 2-tonske ingote V-20 in po litju valjali v gredice kvadrat 130 mm.

Nekovinske vključke smo ocenili po J. K. skali. Pri vsaki talini smo pregledali po en vzorec, ki je pripadal glavi ingota, in en vzorec, ki je pripadal

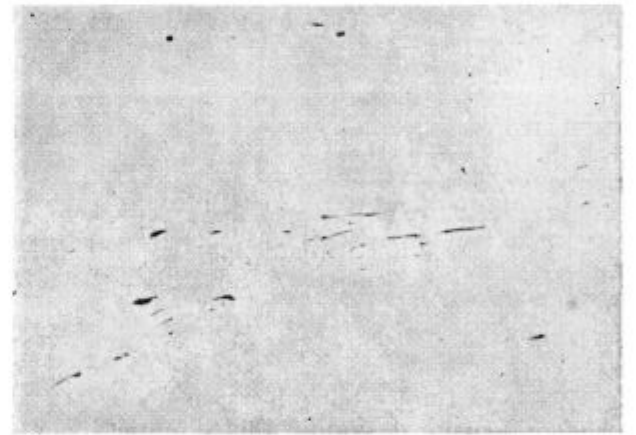
nogi ingota. Na vsakem vzorcu smo ocenili 30 vidnih polj ter najslabše mesto.

Aritmetične srednje vrednosti 30 pregledanih mest glede na količino posameznih vrst vključkov so podane v tabeli 5. Smatramo, da za oceno jeklarskih postopkov ni dovolj, da podamo nekovinske vključke le kot aritmetično srednjo vrednost



Slika 4

Vključki sulfidnega, oksidnega in aluminatnega tipa v talini 41206

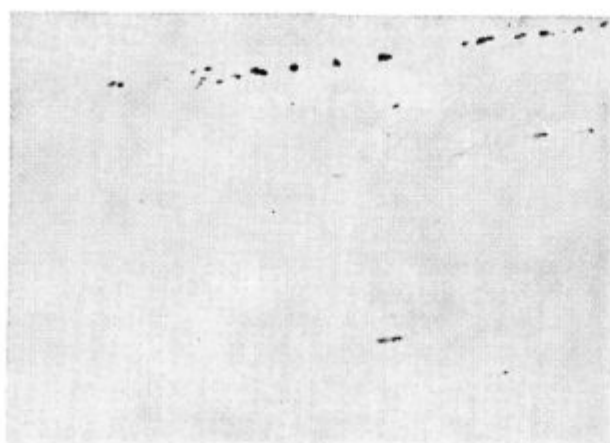


Slika 5

Vključki sulfidnega in oksidnega tipa v talini 41206

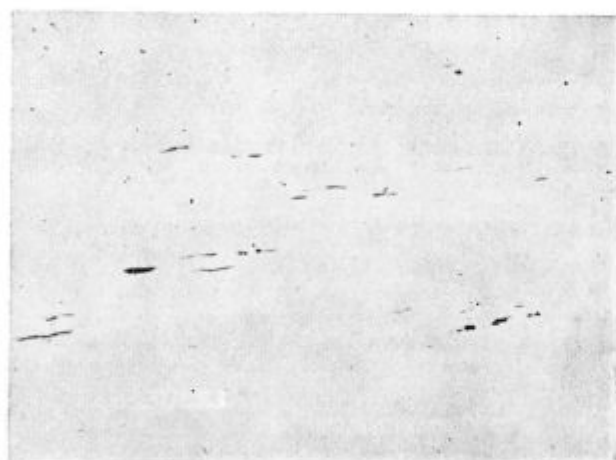
Tabela 5: Nekovinski vključki v poskusnih talinah

Talina	Oznaka	Nekovinski vključki po J. K. skali								
		Aritmetična srednja vrednost					Najslabše mesto			
		A	B	C	D	Σ	A	B	C	D
41206	G	1,70	1,20	0,10	1,33	4,33	3	2	1	2
41206	N	1,53	0,93	0,10	1,43	3,99	2	3	1	2
41221	G	1,85	0,87	0,13	1,43	4,28	3	4	1	2
41221	N	1,80	0,97	0,17	1,33	4,27	3	3	1	2
41217	G	1,80	0,43	0,13	1,47	3,83	3	2	1	2
41217	N	1,85	0,50	0,17	1,40	3,92	3	3	1	2
41210	G	1,56	0,60	0,16	1,43	3,75	2	2	1	2
41210	N	1,60	0,70	0,10	1,26	3,66	2	2	1	2
41215	G	1,50	0,80	0,10	1,33	3,73	2	2	1	2
41215	N	1,63	0,70	0,10	1,36	3,79	3	2	1	2



Slika 6

Vključki sulfidnega, aluminatnega in oksidnega tipa v talini 41215



Slika 7

Vključki sulfidnega in oksidnega tipa v talini 41215

30 pregledanih mest. Jasno je tudi, da je jeklar-ska tehnologija glede vključkov uspešnejša, če nimamo vključkov koncentriranih na enem mestu, temveč da so vključki majhni in enakomerno porazdeljeni. Zato so v tabeli 6 zbrane ocene ne-

kovinskih vključkov kot pogostost ponavljanja nastopanja vključkov stopnje 1, 2 ali več po J. K. skali.

Razvidno je, da so vključki sulfidnega tipa relativno največji in da smo v vsakem vidnem polju imeli vključke tipa A vsaj za stopnjo 1. Enako tudi nismo našli vidnega polja brez globularnih vključkov (tip D). Aluminatni vključki (tip B) se pojavljajo pretežno od 1/4 do 1/2 preseka gredice.

Videz, izoblikovanje in kombinacije dveh ali treh tipov vključkov pri 100-kratni povečavi za šaržo 41206 prikazujeta sliki 4 in 5, za šaržo 41215 pa sliki 6 in 7. Sklepamo, da je bila večina sulfidnih vključkov v litem stanju v eutektski obliki, ali kakor često navajajo v literaturi⁶, v obliki II.

Podatki o trakavosti in velikosti avstenitnega zrna poskusnih talin so podani v tabeli 7.

Trakavost so ocenili po tabeli Železarne Ravne na istih vzorcih kot nekovinske vključke. Iz rezultatov v tabeli 7 je razvidno da so bile vse taline precej trakave.

Velikost avstenitnega zrna smo pri vseh talinah določevali po dveh metodah: po Mc Quaid Ehn in po metodi kaljenja. Ocene velikosti zrna so v tabeli 7. Metalografski posnetki avstenitnega zrna dobljenega po obeh metodah pa so prikazani na slikah 8 in 9 za talino 41206 (povečava 100 ×) in na slikah 10 in 11 za talino 41215. Pripomniti moramo, da so bili vzorci za določitev avstenitnega zrna po metodi Mc Quaid Ehn vzeti od gredice, ki je pripadala glavi ingota, vzorci za določitev avstenitnega zrna po metodi kaljenja pa so pripadali nogi ingota.

Kaljivost vseh poskusnih talin smo določili z jominy poskusom. Jominy krivulje pregledovanih talin so v predpisanih mejah in ležijo v sredini pasov garantirane kaljivosti.

Ocena poskusnih talin

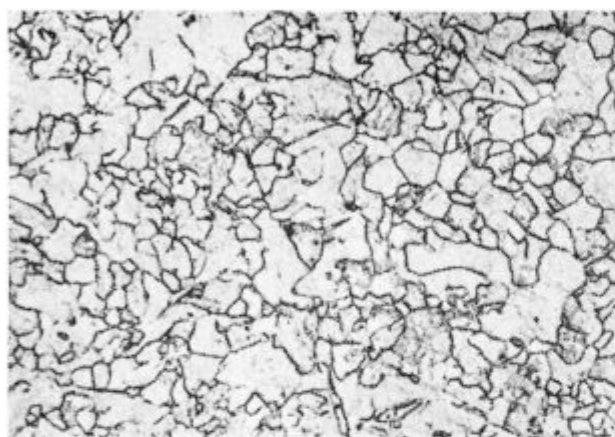
Težko je dati oceno uporabnosti, oziroma uspešnosti preizkušane sintetične žlindre na podlagi 5 poskusnih talin. Rezultati teh poskusov pa vseeno kažejo, da smo v primerjavi z navadno rafinacijsko žlindro dosegli precej večjo stopnjo

Tabela 6: Pogostost nastopanja vključkov v poskusnih talinah

Talina	Oznaka	Pogostost ocen po J. K. skali																			
		A					B					C					D				
		0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
41206	G	—	10	19	1	—	6	12	12	—	—	27	3	—	—	—	—	20	10	—	—
41206	N	—	14	16	—	—	11	11	7	1	—	27	3	—	—	—	—	17	13	—	—
41221	G	—	6	22	2	—	11	14	4	—	1	26	4	—	—	—	—	17	13	—	—
41221	N	—	4	25	1	—	11	11	6	2	—	25	5	—	—	—	—	20	10	—	—
41217	G	—	8	20	2	—	18	11	1	—	—	26	4	—	—	—	—	16	14	—	—
41217	N	—	6	22	2	—	18	10	1	1	—	25	5	—	—	—	—	18	12	—	—
41210	G	—	13	17	—	—	14	14	2	—	—	25	5	—	—	—	—	17	13	—	—
41210	N	—	12	18	—	—	11	17	2	—	—	27	3	—	—	—	—	22	8	—	—
41215	G	—	15	15	—	—	9	18	3	—	—	27	3	—	—	—	—	20	10	—	—
41215	N	—	12	17	1	—	13	13	4	—	—	27	3	—	—	—	—	19	11	—	—

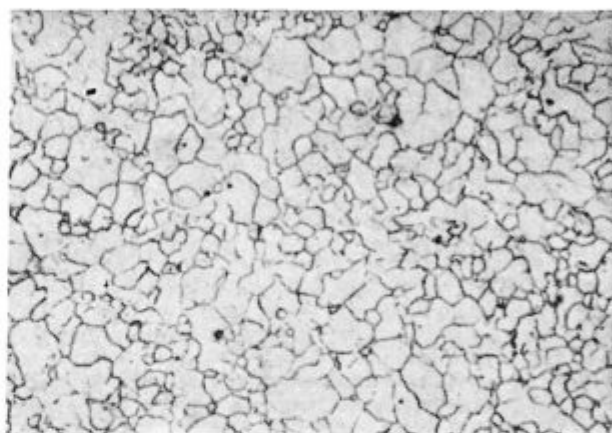
Tabela 7

Talina	Trakavost po tabeli ZR	Velikost avstenitnega zrna	
		McQuaid Ehn Ocenjeno po ASTM	Metoda kaljenja Ocenjeno po ASTM
41206	3	6	5—6
41221	4	4—6	4—6
41217	4	3—5	3—5
41210	3	5—6	3—6
41215	3	5—7	6—7



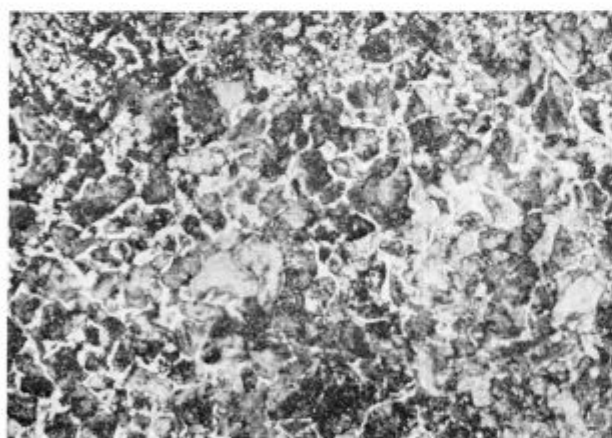
Slika 8

Avstenitno zrno po metodi kaljenja v talini 41206



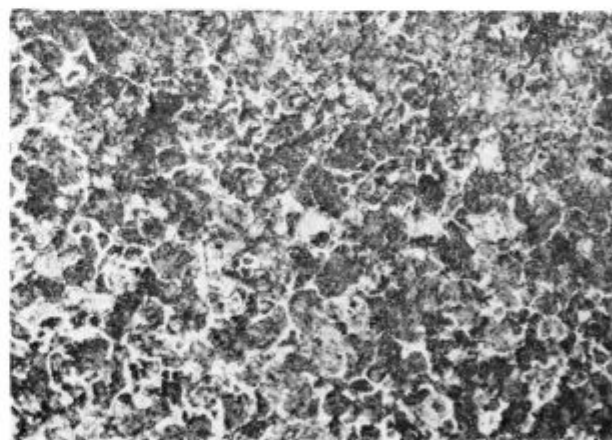
Slika 10

Avstenitno zrno po metodi kaljenja v talini 41215



Slika 9

Avstenitno zrno po metodi Mc Quaid Ehna v talini 41206



Slika 11

Avstenitno zrno po metodi Mc Quaid Ehna v talini 41215

razžveplanja in tudi dosežene končne vsebnosti žvepla v jeklu (0,014 % do 0,016 %) so v primerjavi z vsebnostmi žvepla pri normalni tehnologiji nižje.

Za možnost metalografske primerjave normalnih jekel in jekel, obdelanih s sintetično žlindro, navajamo v tabeli 8 metalografske podatke o cementacijskem jeklu, izdelanem po normalni tehnologiji.

Primerjanje podatkov iz tabel 5 in 8 kaže, da so rezultati metalografskih preiskav jekel, obde-

lanih s sintetično žlindro, boljši kot pri standardni tehnologiji.

Povprečno avstenitno zrno je pri poskusnih talinah manjše, trakavost je približno enaka, vsebnost sulfidnih vključkov in skupna količina vseh nekovinskih vključkov pa je pri standardni tehnologiji za ca. 10—15 % večja. Z novo žlindro smo torej uspeli delno zmanjšati sulfidne vključke, vendar je to zmanjšanje še vedno premajhno. Pričakujemo pa, da bi s skrbnejšim odstranjevanjem

oksidacijske žlindre, večjo količino sintetične žlindre in delno spremembo tehnologije uspeli še bolj znižati vsebnost sulfidnih vključkov.

Zelo važno je tudi, da upoštevamo ugotovitve strokovnjakov⁷, da je za doseganje manjših vseb-

nosti sulfidnih vključkov tipa A potrebno posvetiti dosti pazljivosti tudi specifični intenzivnosti razžveplanja do dodatka aluminija za preddezoksidacijo, torej v času od raztalitve do končne faze izkuvavanja, oziroma do začetka rafinacije.

Tabela 8

St. podatkov	Velikost zrna	Sedanja vrednost zrna	Nekovinski vključki								$\Sigma = \begin{matrix} + B \\ + C \\ + D \end{matrix}$	Σ
			A	\bar{A}	B	\bar{B}	C	\bar{C}	D	\bar{D}		
52	0—7	4,8	1,56		0,60		0,10		1,20		3,66	4,23
			do	1,88	do	0,85	do	0,19	do	1,38	do	
			2,43		1,36		0,29		1,53		4,94	

ZAKLJUČEK

Poskusi so pokazali, da je s predlagano sintetično žlindro za rafinacijo jekla v električni obločni peči moč doseči večje razžveplanje kot pri standardnem modificiranem enožilindrnem postopku.

Delno se je znižala tudi vsebnost nekovinskih vključkov.

Zaradi nove žlindre se je povečala cena jekla za 4 do 5 par/kg. To povišanje lahko z doseženimi rezultati delno že sedaj opravičimo, vendar pričakujemo, da bi dosegli še boljše rezultate, predvsem v pogledu vsebnosti sulfidnih vključkov, če bi bolj odstranili oksidacijsko žlindro, dodali več sintetične žlindre ter delno spremenili tehnologijo pred-

dezoksidacije. S temi ukrepi bi dosegli pogoje, ki bi omogočili še boljše razžveplanje in večjo čistost jekla.

Literatura:

1. Prešern V., A. Prešern, V. Macur: Poročilo Metalurškega inštituta 219, december 1973;
2. Mazurov E. F. in drugi: Stal 1970, No 12, 1089—1091;
3. Vlasov N. N., A. M. Bigeev, L. P. Zarkov, I. N. Gubajduljin: IVUZ, Černaja metallurgija, No. 8, 1968, 47—49;
4. Paršin S. I., O. V. Tvarin: V sb. tr. CNIICM »Metallurgija«, 1967, vip. 56, 33—38;
5. Prešern V., V. Macur, A. Rodič: Poročilo Metalurškega inštituta 229, februar 1974;
6. Prešern A., M. Dobovišek, V. Rac, V. Macur: Poročilo Metalurškega inštituta 112, 113, september 1972;
7. Prešern A.: Tehnološke zakonitosti odžveplanja v električni obločni peči, Zelezarski zbornik, 1973, št. 3, 123 do 130

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Ersetzung der Stahlerzeugung nach dem Zweischlackenverfahren im elektrischen Lichtbogenofen mit dem kürzeren Einschlackenverfahren hat sich gezeigt, dass der Entschwefelungsgrad beim kürzeren Verfahren nicht genügend ist. Deswegen werden in der Hüttenindustrie verschiedene sogenannte Sekundärrefinierungsverfahren des Stahles ausserhalb des Ofens untersucht. Unsere Aufgabe war es, die Zusammensetzung der synthetischen Schlacke zu bestimmen und diese für die Refinement im Ofen zu erproben.

Auf Grund mehrerer laboratorischer Proben ist eine optimale Zusammensetzung der synthetischen Refinementsschlacke festgestellt worden: CaO 55 bis 65 %, CaF₂ 20 bis 30 %, Al₂O₃ 5 bis 15 %.

Eine grössere Menge dieser Schlacke ist erzeugt und bei der Erzeugung der Einsatzstähle im 10-Tonnen Lichtbogenofen des Hüttenwerkes Ravne erprobt worden. Die Entschwefelung bei den Versuchsschmelzen ist verfolgt und analysiert worden. Die erzeugten Stähle sind auch metallographisch untersucht worden.

Die synthetische Schlacke ist in einer Menge von 1,4 bis 1,7 % des Schmelzgewichtes in den Ofen nach der teilweisen Entschlackung und einer Vordesoxydation mit Al, SiMn und FeSi zugegeben worden. Es ist mit dieser Schlacke ein Entschwefelungsgrad von 30 bis 50 % im

Vergleich zu 15 % mit der üblichen Refinementsschlacke zu erreichen.

Die Menge der nichtmetallischen Einschlüsse hat sich um etwa 10 % vermindert, vor allem wegen der Verminderung der sulfidischen Einschlüsse.

Die Austenitkorngrösse der Versuchsschmelzen war zufriedenstellend. Das Korn war jedoch etwas kleiner als bei der standarden Technologie.

Es kann daraus gefolgert werden, dass mit der vorgeschlagenen synthetischen Schlacke, bei der Refinement im elektrischen Lichtbogenofen eine viel bessere Entschwefelung erreicht worden ist. Auch die metallographischen Untersuchungen hatten günstige Ergebnisse zur Folge.

Wir vermuten, dass noch bessere Ergebnisse, vor allem in Hinsicht der Schwefeleinschlussgehalte, erreicht werden könnten, wenn die Oxydationsschlacke besser abgeschlackt wäre, wenn die Menge der synthetischen Schlacke grösser (wenigstens 2 % des Schmelzgewichtes) und die Reihenfolge der zugegebenen Desoxydationsmittel SiMn und FeSi anders wäre. Mit diesen Massnahmen könnte der SiO₂ Gehalt in der Refinementsschlacke vermindert und der CaF₂ Gehalt vergrössert werden. Die Entschwefelungsbedingungen wären besser und somit auch der sulfidische Reinheitsgrad der Stähle.

SUMMARY

When substituting the standard two-slag process in manufacturing steel in the electric arc furnace by a shorter single-slag process the degree of desulphurisation was not sufficient. Therefore different methods of the so called «secondary refining» of steel outside the furnace are checked all over the world. Our intention was to determine the composition and test a synthetic slag for refining in the furnace.

Thus the optimal synthetic refining slag with the basic composition: CaO — 55 to 65 %, CaF₂ — 20 to 30 %, Al₂O₃ — 5 to 15 % was determined in numerous laboratory experiments.

Then a greater amount of this slag was prepared and tested in manufacturing the steel for carburising in a 10 ton electric arc furnace in Ravne Ironworks. Desulphurisation in the test melts was analyzed and studied, and metallographic investigations of these steels were made afterwards.

Synthetic slag (1.4 to 1.7 % of charge) was added into the furnace after partial skimming of the oxidative slag and after predeoxidation by Al, SiMn, and FeSi. 30 to 50 %

desulphurisation was obtained during the refining which is considerable improvement compared to 15 % desulphurisation obtained by a common slag.

The amount of nonmetallic inclusions was reduced for about 10 % mainly due to reduction of the amount of sulphide inclusions. The size of austenite grain in the test melts was satisfactory though the grain was slightly smaller than obtained by standard technology.

A conclusion can be made that the proposed synthetic slag for refining in the electric arc furnace represents considerable improvement in desulphurisation and that also metallographic investigations gave favourable results. But still better results can be expected mainly on the amount of sulphide inclusions if the oxidative slag can be better skimmed and thus more synthetic slag can be added (at least 2 % of charge) but also technology of adding SiMn and FeSi for predeoxidation must be partially changed. Thus amount of SiO₂ in the refining slag can be further reduced and concentration of CaF₂ increased. In this way conditions can be obtained enabling still better desulphurisation and better purity of steel in the respect to sulphide inclusions.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При замещении стандартного способа производства стали в электродуговой печи с двумя шлаками с более коротким способом с одним шлаком оказалось, что степень десульфурации с более коротким способом не удовлетворяет. Поэтому в чёрной металлургии в последнее время исследуют разные способы т. н. «вторичное рафинирование» стали вне печи. В статье автор рассматривает состав синтетического шлака и его применение при рафинировании стали в ванне.

Подходящий состав шлака определен лабораторными опытами; его типовой состав с 55—65 % CaO, 20—30 % CaF₂ и 5—15 % Al₂O₃. Шлак применили при производстве стали для цементации в 10 т-ой электродуговой печи Металлургического завода Равне. Этот синтетический шлак в количестве 1.4—1.7 % тяжести всегда металла введён в металлургическую ванну после частичного удаления окислительного шлака и после окисления с Al, SiMn и FeSi.

За процессом десульфурации следили при помощи опытных плавов определяя химический состав и металлургическое состояние сталей. С упомянутым синтетическим шлаком удалось

получить снижение серы между 30—50 %, что существенно превышает десульфурацию обыкновенным способом. Содержание неметаллических включений уменьшили до 10 % и то, главным образом содержание сульфидов. При этих опытных плавках была также в порядке величина аустенитных зёрен, хотя они оказались более мелкими в сравнении с зёрнами стандартной технологии.

Можно заключить, что работы с упомянутым шлаком для рафинирования в электродуговой печи дали что касается десульфурации весьма положительные результаты; это можно сказать также и о металлургическом исследовании. Ещё лучшие результаты, в особенности что касается сульфидных включений можно ожидать если удаётся из металлургической ванны больше окислительного шлака и повысить до 2-ух % всегда синтетического шлака, также частично изменить технологию введения SiMn и FeSi предварительного раскисления. С этими мерами можно в шлаке для рафинирования уменьшить содержание SiO₂ и увеличить содержание т. е. концентрацию CaF₂ что, конечно, повлечёт собой дальнейшее уменьшение сульфидных включений и серы.

Mikrostrukturna dogajanja med žarjenjem jekla z 0,035 % C in 1,96 % Si v temperaturnem intervalu 680 do 915 °C

DK: 669-151.63 : 539
ASM/SLA: I 23 s, M 27

F. Vodopivec in B. Ralić

Na vzorcih jekla, ki so bili ogrevani v nevtralni in razogljivevalni atmosferi, smo izvršili mikroskopske preiskave in preiskave na elektronskem mikroanalizatorju. Določili smo vpliv temperature in trajanja ogrevanja na sestavo ferita in avstenita v jeklu ter kinetiko razogljivenja. Eksperimentalni rezultati omogočajo razlago izmenjalnih reakcij, ki vplivajo na stabilnost avstenita v jeklu. Poenostavljeni račun kaže, da avstenitna faza ne vpliva na kinetiko razogljivenja jekla, ki pri nižjih temperaturah raste z rastjo difuzijske konstante za ogljik v feritu, pri višjih temperaturah pa pada s padanjem topnosti ogljika v feritu.

Jeklo smo dobili v obliki toplo valjanega neluženega traku z debelino 2,7 mm. Trak je bil obojestransko razogljiven do globine ca. 0,10 mm. Saržna analiza jekla je naslednja: 0,035 % C; 1,96 % Si; 0,22 % Mn; 0,005 % P; 0,012 % S; 0,15 % Cu; 0,02 % Cr; 0,07 % Ni; 0,04 % Zr in 0,009 % Al. V začetku smo želeli opredeliti hitrost raztapljanja perlita, rezultati dobljeni med delom pa so nas navedli na nekoliko širšo raziskavo, saj se je pokazalo, da je potrebno poizkuse razširiti tudi na razogljivenje, da ne bi dobili preveč statične predstave o dogajanjih med žarjenjem jekla.

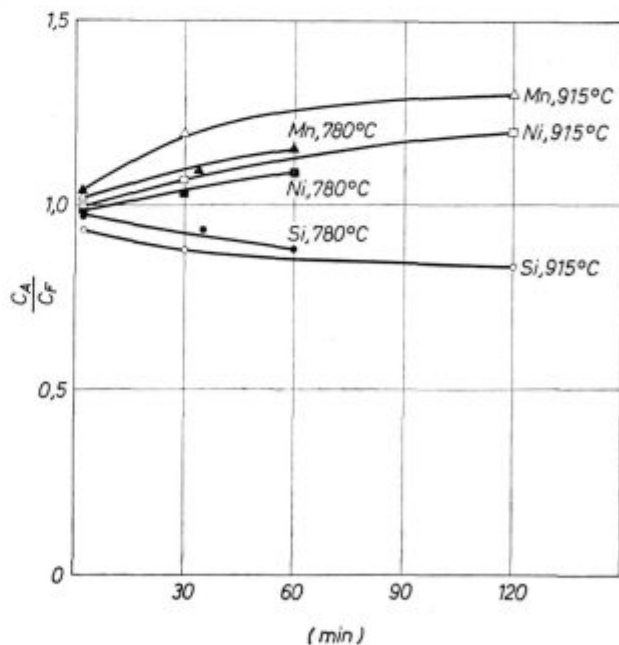
Po toplem valjanju ima jeklo mikrostrukturo iz ferita in zelo malo lamelnega perlita, ki je zbran v zelo drobnih kolonijah ob trikotnih stikih kristalnih zrn. Jeklo ohranja dvofazno mikrostrukturo v vsem temperaturnem intervalu, ki prihaja v poštev za normalna žarjenja, feritno perlitno pod Acl in feritno avstenitno nad to temperaturo.

Pogoji pri ohlajanju jeklenega traku po vročem valjanju so taki, da se ne more izvršiti do kraja razmešanje elementov, predvsem silicija in mangana, med avstenitno in feritno fazo. To se pokaže v tem, da vsebuje ferit več mangana in ogljika ter manj silicija, kot bi ga bilo v ravnotežnem stanju. Med ogrevanjem pri temperaturi obstojnosti avstenita in ferita prihaja zato v jeklu do prerazdelitve elementov, ki ima za posledico bogatenje avstenita z manganom in ogljikom ter

siromašenje avstenita z alfa genim silicijem. To lepo potrjujejo rezultati na sliki 1, na kateri vidimo kako se s trajanjem ogrevanja pri 780 in 915 °C spreminja poprečna vsebnost mangana, silicija in niklja v avstenitu. Analize smo napravili s pomočjo elektronskega mikroanalizatorja. Gonilna sila prerazdelitve je pri isti aktivnosti različna koncentracija alfa genih in gama genih elementov v feritu in avstenitu. Razlika v ravnotežni koncentraciji je tolikšna, kolikor je široko dvofazno področje v ustreznih binarnih sistemih ali kvazibinarnih presekih ternarnih sistemov. V strokovnem tisku ni eksperimentalnih podatkov o širini teh področij, verjetno zato ker so potrebna ravnotežna žarjenja predolga, zamudne pa so tudi točne analize posameznih faz.

Prerazdelitev elementov ima za posledico tudi spremembo mikrostrukture.

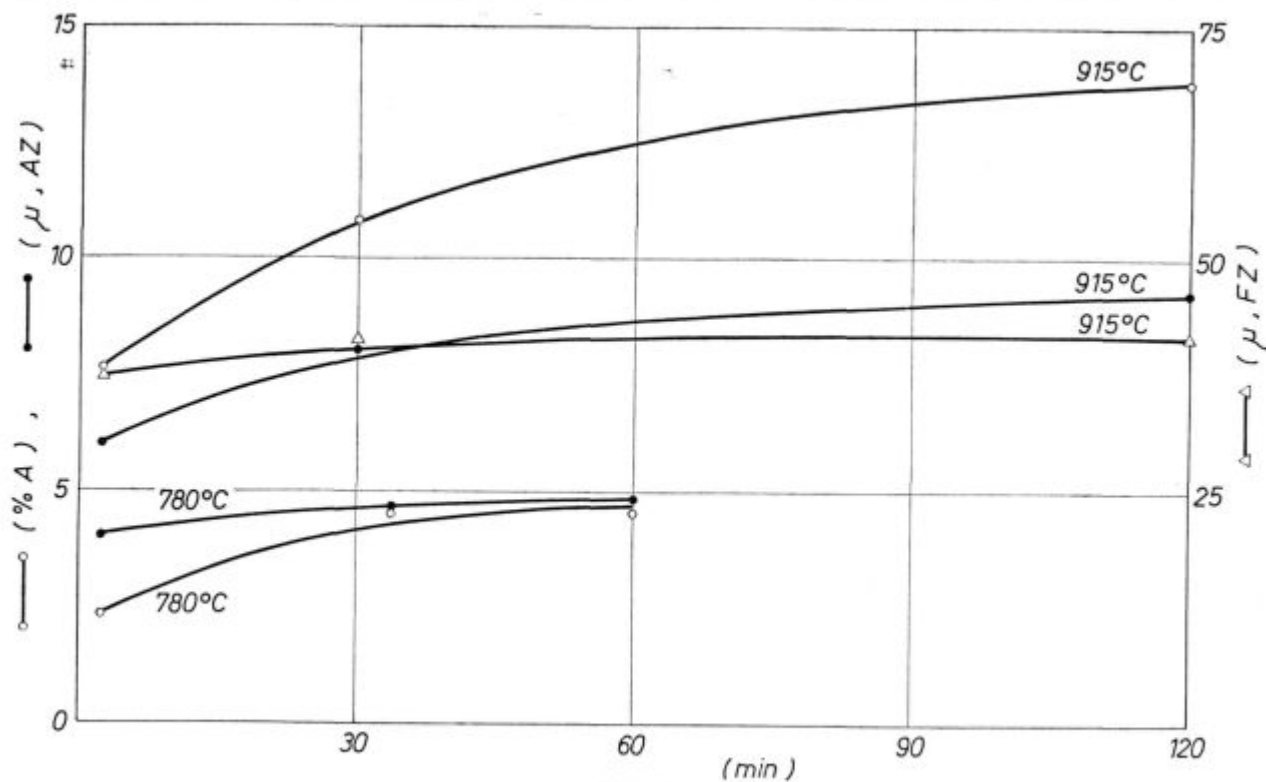
Na sliki 2 vidimo, da s trajanjem izotermnega žarjenja raste količina avstenita v jeklu in velikost avstenitnih zrn, ne spreminja pa se praktično velikost feritnih zrn. To se lepo vidi tudi, če primerjamo mikroposnetke 3 in 4 ter 5 in 6.



Slika 1

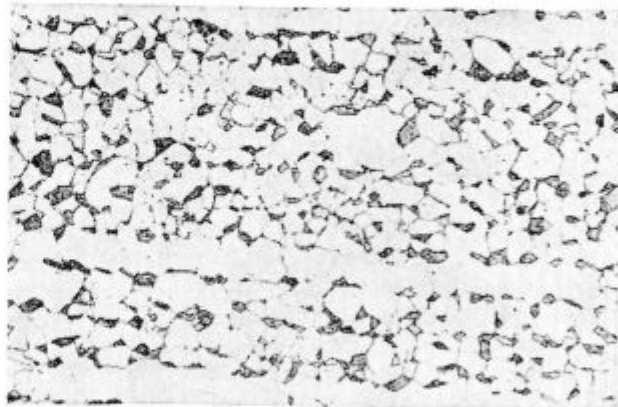
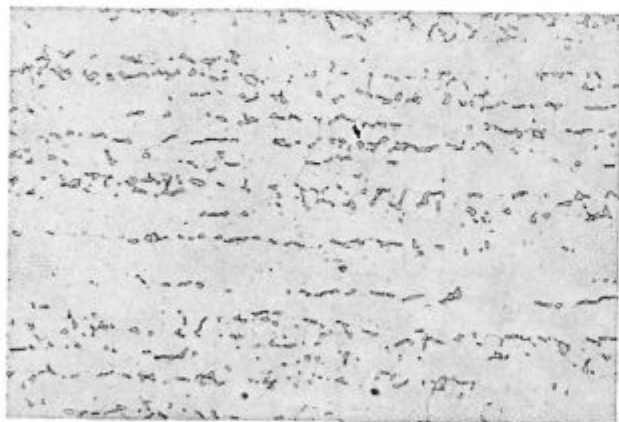
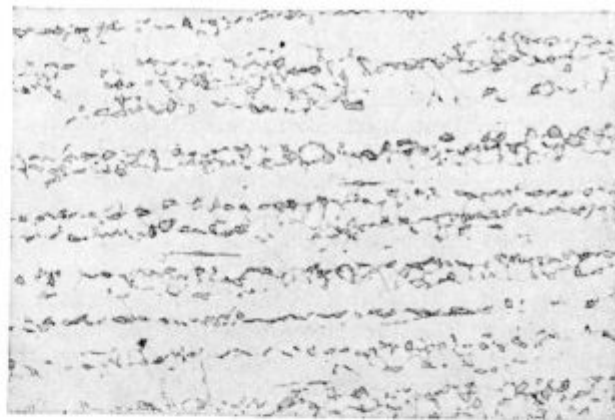
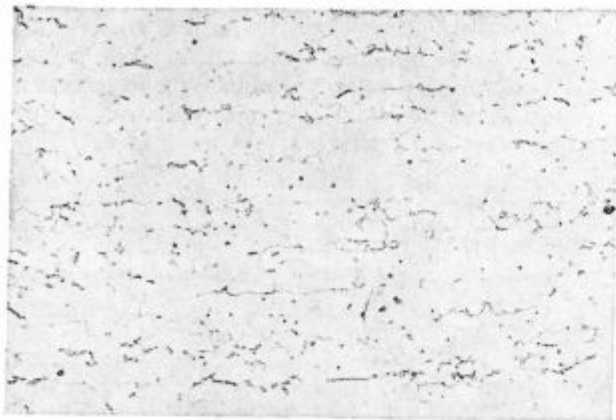
Vpliv trajanja žarjenja pri temperaturah 915 in 780 °C na razmerje koncentracije elementov v avstenitu (C_a) in feritu (C_f)

Franc Vodopivec je doktor tehniških znanosti in samostojni raziskovalec na metalurškem inštitutu v Ljubljani. Boško Ralić, višji tehnik na metalurškem inštitutu v Ljubljani.



Slika 2

Vpliv trajanja ogrevanja pri temperaturah 915 in 780° C na delež avstenita (A), velikost avstenitnih zrn (AZ) in velikost feritnih zrn (FZ)



Slika 3 in 4

200 ×

Vzorca sta bila ogrevana 2 min oz. 60 min pri 780° C

Slika 5 in 6

200 ×

Vzorca sta bila ogrevana 2 min oz. 120 min pri 915° C

Pri ogrevanju dinamo jekla, ki ima začetno feritno-perlitno mikrostrukturo, pri temperaturi nad A_{c1} točko, ne prihaja torej do raztapljanja cementita v feritu, ampak se perlitne kolonije pretvorijo v avstenit, ki ga je z nadaljevanjem žarjenja vedno več in je bolj in bolj stabilen.

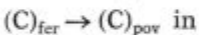
Iz ravnotežnega sistema (Fe, Si)-C vemo, da pri 2 % Si, avstenit pod 780°C ni več obstojen¹.

Na preiskanem jeklu spodnje temperature obstojnosti avstenita eksperimentalno nismo določali. Isti vir navaja, da ima avstenit v jeklu z 2 % Si pri 800°C 0,53 % C, pri 900°C 0,25 % C in pri 1000°C 0,076 % C.

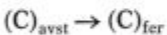
Iz vsega tega lahko sklepamo, da raste količina avstenita pri izotermnem žarjenju zato, ker se v njem zbira ogljik iz ferita, pri povečanju temperature pa zraste količina avstenita predvsem zato, ker za obstojnost potrebuje manjšo količino ogljika, zaradi česar se pri enaki količini ogljika v jeklu poveča volumen avstenitne faze.

Opisane spremembe potekajo, če so mogoče le izmenjave legirnih elementov med feritom in avstenitom, proces pa se spremeni, če je mogoče še oddajanje ogljika v atmosfero, do česar prihaja pri razogljivevalnem žarjenju. Ko se vzpostavi gradient koncentracije ogljika v obrobem delu pločevine, oddaja v notranjosti ferit ogljik istočasno avstenitnim otokom in proti atmosferi. Ko pa se zaradi razogljivenja aktivnost ogljika v feritu zmanjša pod aktivnost v avstenitu, se smer reakcije obrne in avstenit oddaja ogljik feritu, ta pa ga odvaja naprej v atmosfero.

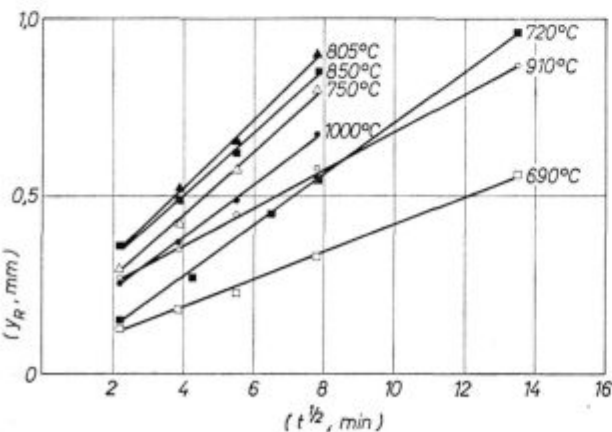
Reakcijam razogljivenja čistega ferita:



$(C)_{\text{pov}} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$, ki ustvarjata gradient ogljika v razogljivenem sloju jekla in odvajata kisik v atmosfero, se pridruži še reakcija

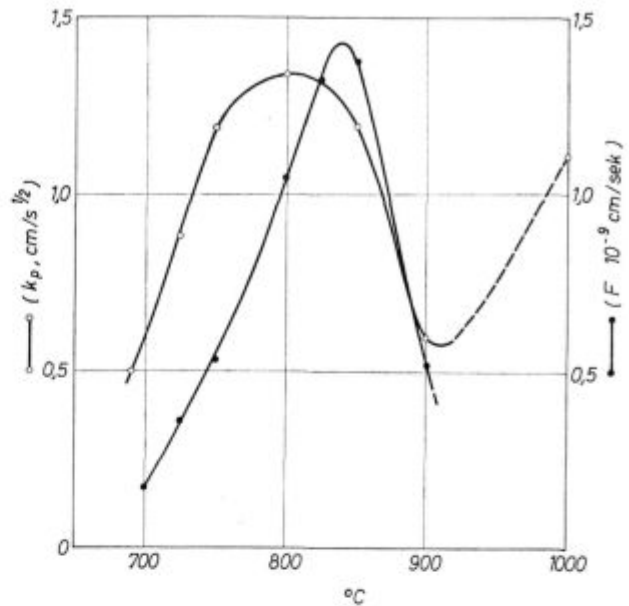


s katero avstenitni otoki oddajajo ogljik feritu, ki jih obdaja, zaradi česar se zmanjšuje količina



Slika 7

Hitrost rasti razogljivenega sloja pri različnih temperaturah. Na ordinati je globina razogljivenja (Y_p) na abscisi pa čas v parabolični koordinati



Slika 8

Vpliv temperature na velikost konstante k_p in velikost difuzijskega toka F

avstenita v jeklu. Izgorevanje ogljika na površini z zračnim kisikom, vodno paro ali ogljikovim dioksidom je hitra reakcija in v standardnih pogojih gotovo ne more biti merodajna za kinetiko razogljivenja.

Iz izkušenj vemo, kažejo pa tudi meritve na našem jeklu, da je kinetika razogljivenja, kot kinetika vseh difuzijskih pojavov, parabolične oblike. Če na absciso nanesemo čas v paraboličnih enotah ($t^{1/2}$) in na ordinato globino razogljivenja (y_r), dobimo ravne črte, katere je mogoče opisati z enostavno enačbo:

$$y_r = K + K_p t^{1/2}$$

V izrazu je K konstanta, K_p pa parabolična konstanta, katere velikost je merilo za hitrost razogljivenja.

Na sl. 7 je prikazana kinetika razogljivenja pri ogrevanju v vlažnem vodiku. Na sl. 8 pa vidimo, kako se spreminja s temperaturo velikost parabolične (kinetične) konstante.

Če bi bil pojav razogljivenja odvisen samo od temperature, bi morala njegova hitrost rasti s temperaturo, saj difuzijski koeficient za ogljik v feritu in v avstenitu s temperaturo raste.

Poizkusi pa kažejo, da to ne drži, ampak da hitrost razogljivenja raste do določene temperature, nato pada, pri nadaljnem povečanju temperature pa znova raste.

Iz nauka o kovinah vemo, da je tok atomov snovi (F), ki difundira, sorazmeren produktu difuzijske konstante (D) in gradienta koncentracije (d_c/d_x). V poenostavljeni obliki lahko to napišemo kot

$$F = D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

Iz tega izraza lahko izračunamo difuzijski tok, če izberemo globino razogljichenja, poznamo vrednost za difuzijsko konstanto in predpostavimo, da je na meji kovina-atmosfera koncentracija ogljika zanemarljivo majhna v primerjavi s koncentracijo na meji, kjer se v notranjosti kovine začne razogljichen pas, oziroma na kratko povedano, predpostavimo, da je Δc enak topnosti ogljika v feritu pri določeni temperaturi.

V literaturi nismo našli podatkov o topnosti ogljika v silicijevem železu, zato smo pri našem računu uporabili podatke o topnosti ogljika v alfa železu, katere smo posneli po faznem diagramu Fe-Fe₃C, katerega navaja Hansen². Vrednost za difuzijsko konstanto za ogljik v feritu smo povzeli po Lordu in Beshersu³.

S temperaturo se nad A_{c1} topnost ogljika v feritu toliko zmanjša, da se kljub rasti difuzijske konstante, vrednosti difuzijskega toka nad približno 830° C znova zmanjšuje. Praktični poskusi kažejo, da je hitrost razogljichenja največja pri približno 800° C. Razlika med teoretično in praktično temperaturo največje hitrosti razogljichenja je sprejemljivo majhna. Najverjetneje je ta razlika posledica premalo točnega poznavanja vrednosti za difuzijo in za topnost ogljika v silicijevem feritu.

Na kratko torej praktične ugotovitve in teoretično analizo lahko rezumiramo takole:

a) Po prekoračenju A_{c1} temperature nastanejo iz perlitnih kolonij v jeklu z 1,96 % C in 0,035 % C avstenitni otočki. Z nadaljevanjem izotermnega žarjenja raste velikost otočkov avstenita zato, ker

se bogati z ogljikom, ki prihaja iz ferita in se veča njegova obstojnost zato, ker se bogati z gamagenimi elementi, ki prihajajo iz ferita in siromaši z alfa genim silicijem, katerega oddaja feritu. Pri povišani temperaturi se poveča količina avstenita v jeklu zato, ker je pri višji temperaturi avstenit obstojen že pri manjši koncentraciji ogljika. Ogljik, ki je na voljo v jeklu, se zato razdeli na večjo prostornino.

b) Hitrosti razogljichenja v intervalu med 700 in 900° C je odvisna od produkta difuzijske konstante za ogljik v feritu in gradienta koncentracije ogljika v razogljichenem pasu. Pri tem pri nižji temperaturi prevladuje naraščanje difuzijskega koeficienta s temperaturo in zato hitrost razogljichenja raste, pri višji temperaturi pa prevladuje zmanjšanje topnosti ogljika v feritu in se zato hitrost razogljichenja zmanjšuje. Temperaturna odvisnost in oblika izotermne kinetike kažejo, da prisotnost avstenitnih otočkov v feritu in izmenjalne reakcije med feritom in avstenitom ne vplivajo na kinetiko razogljichenja.

Zahvaljujemo se UJZ Beograd, ki je materialno omogočilo, da se je to delo izvršilo in Metalurškemu Institutu Hasan Brkić v Zenici za preiskave na kvantitativnem mikroskopu.

Literatura:

1. Metals Handbook, ASM Cleveland, 1948
2. M. Hansen: Constitution of Binary Alloys: zal. McGraw-Hill, New York, 1958
3. A. E. Lord in D. N. Beshers: Acta Metal. 14, 1966, 1959

ZUSAMMENFASSUNG

Beim Aufwärmen des Stahles entstehen beim überschreiten der A_{c1} Temperatur aus perlitischen Kolonien austenitische Inseln. Beim fortschreitenden isothermalen glühen werden diese Inselchen grösser, weil der Austenit an Kohlenstoff, welcher von Ferrit kommt reicher wird. Die Beständigkeit dieser Inselchen wird grösser weil der Austenit an gammagenen Elementen wie Mn und Ni, reicher und an alfagenen wie Si ärmer wird. Beim Temperaturanstieg wird die Austenitmenge grösser weil bei höherer Temperatur der Austenit schon bei einer kleineren Menge von Kohlenstoff beständig ist. Der zur Verfügung stehende Kohlenstoff im Stahl verteilt sich deshalb auf ein grösseres Austenitvolumen.

Die Entkohlungsgeschwindigkeit im Interval zwischen 700° C und 915° C ist vom Wert des Produktes der Diffusi-

onskonstante und des Kohlenstoffkonzentrationsgradientes in etkohlter Stahlschicht abhängig. Bei niedriger Temperatur ist das Zunehmen des Diffusionskoeffizientes vorwiegend, so, dass die Enthohlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt, bei höherer Temperatur ist das abnehmen des Konzentrationkoeffizientes vorwiegend und es wird demnächst die Entkohlungsgeschwindigkeit kleiner. Die Temperaturabhängigkeit und die Form der Isothermen Kinetik zeigen, dass die Anwesenheit der austenitischen Inselchen im Ferrit keinen Einfluss auf die Enthohlungsgeschwindigkeit ausübt, was ein Zeichen dafür ist, dass Übergang des Kohlenstoffes aus dem Austenit in den Ferrit schneller ist als die Diffusion des Kohlenstoffes gegen die Stahloberfläche.

SUMMARY

In heating steel austenite islands are formed out of the pearlite colonies after transgressing A_{c1} temperature. During further isothermal annealing the islands grow because the austenite is enriched by carbon diffusing from ferrite, and they are becoming more stable because austenite is enriched also by gammagenous elements, i. e. manganese and nickel, and impoverished by alphageneous silicon. The amount of austenite is increased with the

increased temperature because the austenite is stable at higher temperatures already at the lower carbon content. Carbon available in steel is thus distributed over a greater volume of austenite.

Decarburisation rate between 700 and 915° C depends on the product of diffusivity and concentration gradient of carbon in the decarburized steel layer. At lower tem-

temperatures the increase of diffusivity prevails and the decarburisation rate increases with the increased temperature while at higher temperatures the reduction of the concentration gradient prevails and the decarburisation rate decreases. Temperature function and the shape of

isothermal kinetics show that presence of austenite islands in ferrite does not influence the decarburisation rate which means that the transition of carbon from austenite into ferrite is faster than the diffusion of carbon towards the steel surface.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При нагреве стали после превышения температуры A_{c1} выделяются из колонны перлита скопления аустенита. При продолжении изотермического отжига величина этих скоплений увеличивается, так как аустенит обогащается с углеродом который выделяется из феррита. В этом процессе увеличивается их стойкость, так как аустенит обогащается с гамма-генными элементами марганцем и никелем, а беднее на альфа-генным Si. Необходимо отметить, что аустенит более устойчив при высшей температуре уже при более низком содержании углерода, а при повышенной температуре его содержание увеличивается. Поэтому, находящийся на распорядке в стали углерод распределяется в более увеличен объеме аустенита. Быстрота обезуглероживания в интервале

между 700—915° C зависит от величины произведения постоянного числа диффузии и градиента концентрации углерода в обезуглероживанном слое стали преобладает увеличение коэффициента диффузии, поэтому быстрота обезуглероживания стали увеличивается, при более высокой температуре градиент концентрации уменьшается и, поэтому, быстрота обезуглероживания уменьшается. Температурная зависимость и форма изотермической кинетики показывает, что присутствие накоплений аустенита в феррите не влияет на быстроту обезуглероживания. Это указывает, что переход углерода из аустенита в феррит происходит быстрее чем диффузионный перенос этого элемента к поверхности стали.

Obraba rudarskih naprav in orodij za hladno oblikovanje jekla

ASM/SLA: TS, CIq, Q 9
DK: 669.14.018.256 : 669.15-196

Franc Uranc

UVOD

Obraba različnih jeklenih in železnih naprav pomeni ogromno gospodarsko škodo. Poskusno določevanje obrabne obstojnosti pogosto ne daje zadovoljivih podatkov, ki bi lahko služili izbiri novega materiala ali drugačne toplotne obdelave orodja.

Obrabna obstojnost jekla ni vsestransko opredeljujoč pojem, ker je obraba vsakega strojnega dela odvisna od načina obremenjevanja.

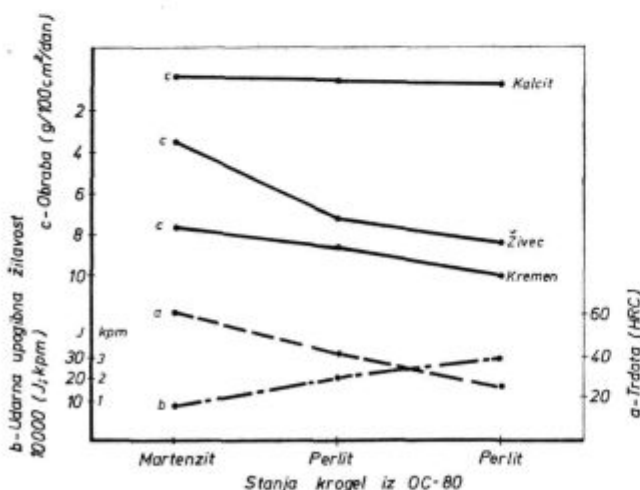
Iz podatkov kakršnegakoli obrabnega preizkusa ali iz znanih trdot ali žilavost ne moremo predvideti splošne uporabnosti posameznega jekla ali železa. Lahko pa iz splošno znanih podatkov sklepamo na vzdržnost določenega tipa orodja iz določenega jekla.

V naslednjem so prikazane vzdržnosti različnih tipov orodij, od rudniških mlinov do rezalcev stekla¹.

Podatki praktičnih preizkusov so razvrščeni glede na to, katera kombinacija lastnosti odločilno vpliva na vzdržnost konstrukcijskega dela pri določenem tipu obrabe.

Preiskave vzdržnosti proti obrabi

Največ podatkov o vzdržnosti potrjuje pretežen vpliv enega dejavnika, poleg kemijske sestave materiala strojnega dela. Primeri, ki kažejo, da sta



Slika 1
Obraba mlinskih krogel iz jekla z 0,8% C.

trdota in kemijska sestava edina pogoja za dobro vzdržnost, zajemajo mlinske krogle, rezalce stekla, oblikovalne matrice za pločevino, mazane udarno obremenjene ležajne površine, obloge naprav, v katerih drsi pesek. Kdaj na videz bolj vpliva legirna sestava, kdaj trdota in kdaj žilavost, prikazujejo navedeni primeri.

Slika 1 kaže vzdržnost, žilavost in trdoto mlinskih krogel iz jekla z 0,8% C. Krogle so se uporabljale v poskusnem mlinu, premera en meter. Skozi mlin je teklo na uro 200 kg rudnine in 60 litrov vode. Obrabno obstojnost krogel, obdelanih na tri različne trdotne stopnje, so preizkusili s tremi različnimi razmeroma čistimi rudninami, to je s kremenom, živcem in kalcitom.

Pri mletju kremenca, ki je približno tako trd kot martenzitno jeklo in veliko trši od perlitnega, se krogle različnih trdot niso v vzdržnosti razlikovale za več kot za 25%. Pri mletju živca, ki je veliko mehkejši od kremenca, toda še zmerom trši od perlitnega železa, znašajo razlike v obrabni obstojnosti že 100%, kar gre na račun velike vzdržnosti krogel iz martenzitnega jekla, ki meljejo snov, mehkejšo od martenzita. Martenzitne krogle dobijo svetlo gladko površino, medtem ko krogle iz perlitnega železa postanejo motne in so močno opraskane.

Pri mletju kalcita je obraba vseh treh vrst krogel zelo majhna, vendar je kljub temu razlika v hitrosti obrabe perlitnih in martenzitnih krogel več kot 100%.

Podobne rezultate so dobili tudi pri mletju navadnih uporabnih rud, ki so manj čiste. Rude z visokim odstotkom kremenca obrabljajo perlitne in martenzitne krogle skoraj enako, medtem ko so krogle iz martenzitnih jekel in železa daleč boljše od drugih krogel pri mletju rud z visoko vsebnostjo živca. Rude z visoko vsebnostjo železovega oksida dajo podobne rezultate kot rude živca, ker imata hematit in magnetit podobno mineraloško trdoto kot živec.

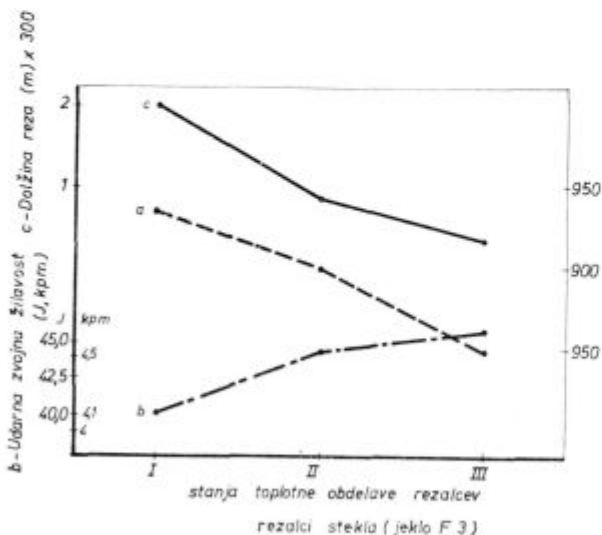
Cementov klinker podobno obrablja kot kalcit. Obraba vseh treh vrst krogel je majhna, vendar je hitrost obrabe krogel iz perlitnega jekla dvakrat do štirikrat večja kot hitrost obrabe krogel iz martenzitnega jekla. Pri preizkusih je kalcit učinkoval bolj kot mazivo kot abraziv, kajti s poskusi kotaljenja krogel v sami vodi so ugotovili, da se je hitrost obrabe glede na hitrost v mešanici vode in kalcita dvakratno povečala.

Na sliki 1 so podatki za trdoto krogel preračunani iz enot Vickersa v enote Rockwella. Žila-

Franc Uranc je diplomirani inženir metalurgije in raziskovalec v Železarni Ravne

vostne vrednosti so izbrane na podlagi podatkov drugih raziskav, vendar možna nenatančnost tu ni tako škodljiva, saj vidimo, da žilavost jekla, iz katerega so mlinske krogle, ne vpliva na hitrost obrabe.

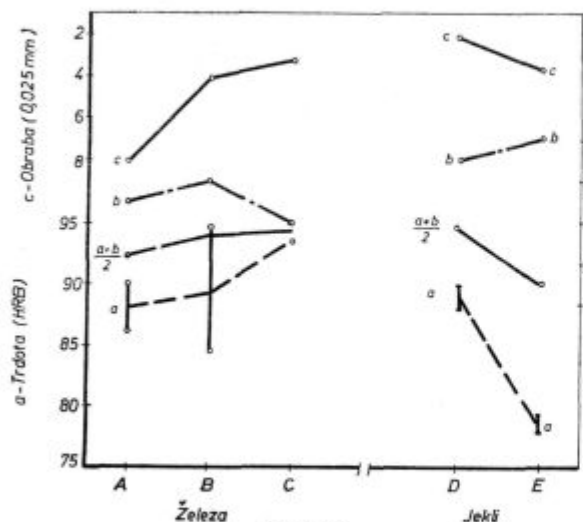
Samo struktura in trdota krogel določata obstojnost proti obrabi.



Slika 2
Obraba jeklenih rezalcev stekla.

Močan vpliv trdote na obstojnost orodij je viden pri rezalcih stekla, ki so iz jekla, približne sestave: 1,25 % C, 3,5 % W, 0,75 % Cr (tip F 3 po AISI-SAE). Že dvig trdote nožev za 75 enot Knoop poveča odpornost proti zatopitvi več kot štirikrat. Kot se vidi iz slike 2, ni zaslediti vpliva žilavosti.

Poskusi z ekscentri, na katere je pritiskala sila 400 kp in ki so se vrteli s hitrostjo 1050 obratov na minuto, so pokazali (sl. 3a), da je obstojnost mazane površine odvisna od trdote ekscentra.



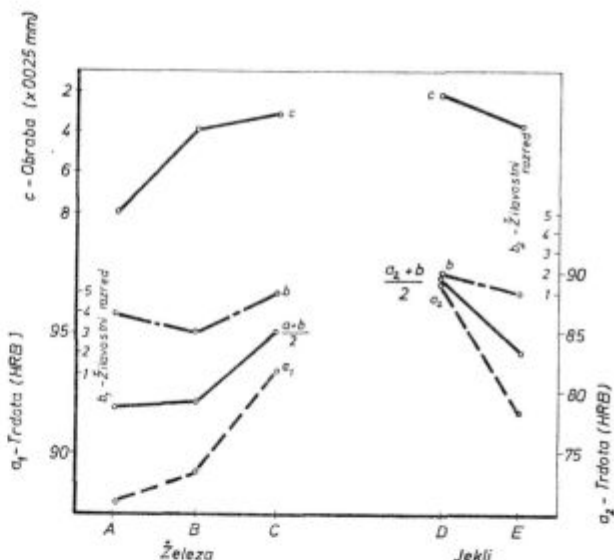
Slika 3a

Obraba udarno obremenjenega, mazanega modela zoba zobnika.

Delen vpliv žilavosti pa je vendar viden, kot se lahko sklepa iz razlik med vzdržnostmi, žilavostmi in trdotami preizkušanih vrst železa in jekel. Vzdržnosti jekel in železa se na osnovi trdot in žilavosti ne more primerjati. Obrabo so določali na šestih zobeh na treh enako oddaljenih mestih.

Kemijska sestava vseh treh vrst železa je bila približno enaka: 3,1 % C, 0,9 % Mn, 2,23 % Si. Jekli, ki smo ju preizkušali, sta imeli sestavo 0,45 % C, 0,8 % Mn (D) in drugo 0,22 % C, 0,8 % Mn (E). Trdote teh jeklenih ekscentrov so bile v mejah 78 do 79 HRB (pri jeklu E) in 88 do 90 HRB (pri D jeklu). Siva litina (A) je imela trdoto 87 do 90 HRB, siva litina (C) pa 93 do 94 HRB, medtem ko perlitno kovno železo trdote od 84 do 94 HRB.

Natančna žilavost ni vidna iz izvirnih podatkov, zato so se postavili za posamezne vrste jekla in železa žilavostni razredi, katerih širina pa ni sorazmerna dejanskim višinam in razlikam žilavosti, merjenim na katerikoli način. Vplivnost trdote je pri železu veliko manjša kot pri jeklih. To se vidi iz sl. 3b, ki kaže vpliv žilavosti kot vpliv strukture na vzdržnost.

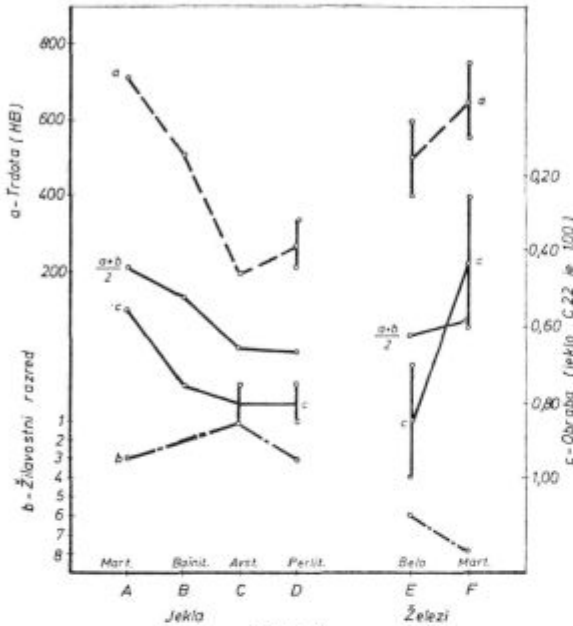


Slika 3b

Za strojne dele, obremenjene na obrabo in udarce ali sunke, se veliko uporablja jeklo z 12 % Mn, ki pa ni primerno, če ne nastopajo v uporabi udarci, na primer pri ceveh. V takih primerih je vzdržnejše lito martenzitno železo. Ker je Hadfieldovo jeklo toliko vzdržnejše od drugih pri obrabi s sunki, se včasih napačno posplošuje, češ da pri mirni obrabi to jeklo ne nudi veliko odpora proti obrabi.

Slika 4 kaže odpornost jekla z 12 % Mn proti obrabi z mokrim kremenčevim peskom, zrnatosti AFSNo 50. Tlak peska na preizkušance je bil 35.10^4 N/m^2 . S številnimi preizkusi so potrdili abrazijski faktor 0,75 do 0,85 (glede na 1,00 za jeklo z 0,22 % C, s trdoto 107 HB). Z jeklom tega tipa smo primerjali jeklo s približno kemijsko

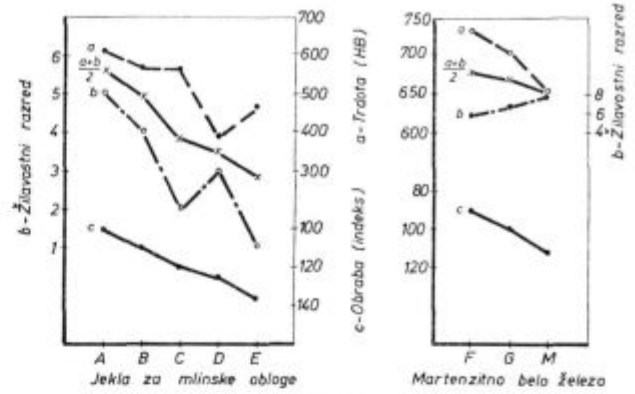
sestavo 0,5 % C, 1 % Mn, 1 % Cr, 0,35 % Mo, obdelano enkrat na martenzit (A), drugič na bainit (B). Jeklo z 12 % Mn je označeno na sliki s črko C. Oznaka D ustreza jeklu z 0,8 % C, toplotno obdelanemu na perlit. Z jekli smo primerjali tudi dve vrsti železa. Legirano belo železo je predstavljeno na sliki z oznako E, trdota tega jekla je 400 do 600 HB; martenzitivno lito železo, znano pod



Slika 4

Obraba različnih jekel in belega železa z drsečim peskom.

imenom Ni-hard, je označeno na sliki s črko F in je imelo trdoto 550 do 750 HB. Vrednosti za žilavost so v diagramu podane kot žilavostni razredi, ker je ustrezne podatke še najlažje najti. Žilavost železa glede na žilavost jekel je namreč dokaj neznan pojav, kar je glede na različno strukturo razumljivo. Pri tem smo za perlitno jeklo vzeli nižjo od dveh predlaganih in možnih vrednosti, to je razred 4 namesto možnega 3 in za legirano belo železo višjo vrednost (6 od možnega 6 ali 7). Ta samovoljna izbira je bila potrebna zaradi nepopolnosti izvirnih poskusnih podatkov,



Slika 5

Obraba mlinskih krogel iz različnih jekel in belega železa.

ni pa vplivala na videz krivulj žilavosti in obrabne obstojnosti. Dimenzije za posamezne vrste enot niso tako zahtevne, saj je trdota daleč najodločilnejša pri izbiri materialov, ki bi bili primerni za delovanje pri opisanem tipu obrabe.

Podobno kaže slika 5 primere abrazije mlinskih krogel iz belega železa in različnih jekel. V mlinih z velikimi hitrostmi in velikimi krogami se za krogle vzame jeklo z 12 % Mn. Za srednje udarne pogoje se vzame krom-molibdenovo in krom-nikljevo-molibdenovo jeklo, za manj ekstremne pogoje pa se navadno vzamejo krogle debeline okoli 25 mm, izdelane iz trdega železa. Pri mlinskih preizkusih, katerih rezultati so podani na sliki 5, so dobili vrednosti, katerih medsebojni odnosi so zelo podobni kot pri vrednostih, dobljenih z visokotlačnim mlinskim laboratorijskim preizkusom. Razlike so samo tedaj, ko veliki udarci povzročajo lomljenje in odkrušenje zelo krhkih vrst železa, kot je na primer martenzitivno s 4 % Ni in 2 % Cr.

Slika kaže trdoto, žilavost in obrabno obstojnost različnih mlinskih krogel, izdelanih iz jekel in vrst železa, ki se uporabljajo za izdelavo oblog mlinov. Prikazane trdote so preračunane iz podatkov, izraženih v enotah Rockwella. Izvirne trdote so dobljene z merjenjem na obrabljeni površini krogel. Trdote pod hladno utrjeno površino krogel so torej nižje od navedenih. V tabeli

Oznaka na sl. 5	Material krogel	Kemijska sestava (%)				
		C	Mn	Cr	Mo	Ni
A	Martenzitivno visokoogljično Cr-Mo jeklo	1,0	0,8	6,0	1,0	
B	Martenzitivno visokoogljično Cr-Mo jeklo	0,7	0,7	2,0	0,4	
C	Martenzitivno srednjeogljično Cr-Mo jeklo	0,4	1,5	0,8	0,4	
D	Perlitno visokoogljično Cr-Mo jeklo	0,8	0,8	2,5	0,4	
E	Avstenitno 12 % Mn jeklo	1,2	12,0	—	—	
F	Martenzitivno Cr-Mo belo železo	2,8	1,0	15,0	3,0	
G	Martenzitivno visokokromovo belo železo	2,7	1,0	26,0	—	
H	Martenzitivno Ni-Cr belo železo	3,5	1,5	2,0	—	4

kemijskih sestav so prikazane oznake posameznih materialov, ustrezne oznakam na sliki 5.

Na sliki sta ločeno prikazani skupini jekel in železa. Žilavost je nanesena v razredih, ki so določeni za vsak material na osnovi laboratorijskih podatkov in na osnovi podatkov o obnašanju posameznih materialov v uporabi, to je o njihovem nagnjenju h krušenju ali lomljivosti.

Stopnje odpornosti proti obrabi temeljijo na indeksu 100 za visokoogljčno martenzitno jeklo (A). Vrednosti nad 100 pomenijo večjo hitrost obrabe, manjše vrednosti manjšo hitrost, kot je pri tem martenzitnem jeklu A.

Iz diagrama se vidi, da je pri martenzitnem belem železu hitrost obrabe v glavnem obratno sorazmerna trdoti krogel in žilavost ne vpliva. Tudi legiranost ne vpliva bistveno, kot smo s primerjanjem sestav in vzdržnosti ugotovili.

Drugače pa je pri jeklih. Pri tej skupini bi bila obrabna obstojnost tudi odvisna v glavnem od trdote, ko bi ne bilo zraven jekla z 12 % Mn, katerega krogel so po obrabi kazale na površini

večjo trdoto, kot je bila tista, ki je določala obrabo prvotnih večjih krogel.

Pri analizi obrabne obstojnosti smo upoštevali poleg trdote še žilavost zaradi velike žilavosti jekla z 12 %, kajti žilavost tu kompenzira hladno utrjenje površine. Razlika pa je tudi med načinom obrabe v tem primeru in v primeru, ki je prikazan na sliki 4, kjer je bil tlak peska vendarle manjši! Nekoliko podoben pojav kot v tem primeru (sl. 5) je opaziti tudi v primeru mlinskih krogel, prikazanem na sl. 1. Ker je v primeru na sl. 1 kemijska sestava vseh krogel približno enaka, ni močnega vpliva hladnega utrjenja. Vendar se na sliki 1 vidi, da je pri mletju mehkejših rudnih martenzitna struktura jekla krogel veliko ugodnejša od perlitne. Posebno razločno se to vidi za mineral živec.

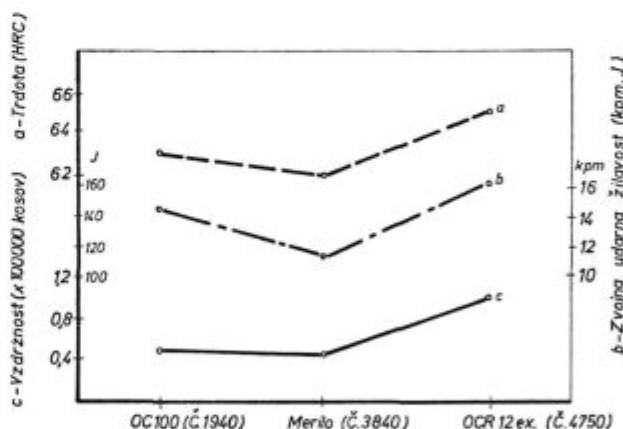
Pri preizkušanju mlinskih krogel so pri Climaxu ugotovili vpliv vsebnosti ogljika in trdote jekla na odpornost proti obrabi.

Krogel so bile iz jekel sledečih sestav in trdot:

Vrsta krogel	C %	Mn %	Si %	Cr %	Mo %	B %	Trdota HRC
A	0,25	0,90	0,30	0,60	0,20	0,002	40—50
B	0,55	0,90	0,25	0,30	0,05	0,001	54—58
C	0,80	0,70	0,30	0,20	0,15	0,002	60—64

Vpliv kemijske sestave je odločilen za vzdržnost. Tudi v tem primeru je vpliv žilavosti na vzdržnost negativen, kot se vidi iz slike 6, kjer je žilavost podana v obliki razredov in pomeni nižja številka razreda višjo žilavost.

Slika 7 kaže poseben primer orodij za oblikovanje pločevine mehkega jekla. Oblika, na katero naj se deformira 3 mm debela pločevina, je precej zapletena in je zato oblikovanje zelo ostro. Orodja so bila iz jekel OC 100 (Č.1940), Merilo (Č.3840) in OCR 12 ex. (Č.4750). Iz slike bi se dalo sklepati, da na vzdržnost še najbolj vpliva trdota orodja,

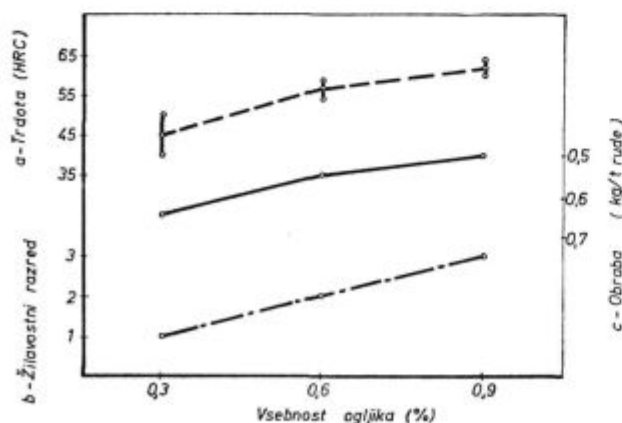


Slika 7

Obraba matric za oblikovanje mehke jeklene pločevine.

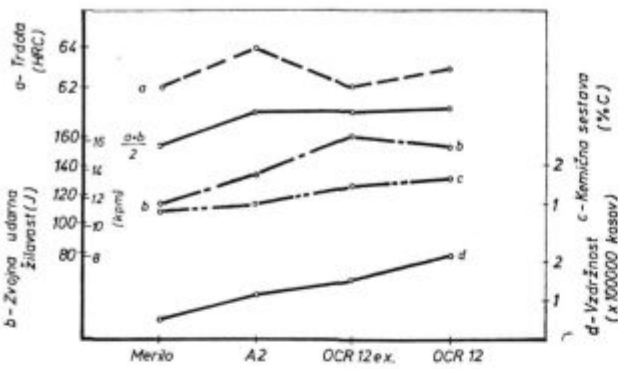
vendar lahko tudi žilavost, to je struktura jekla. Strukturo lahko prikazemo tudi s kemijsko sestavo, vendar v tem primeru ni potrebno, kajti razločno se vidi vpliv vsebnosti ogljika. Iz drugih poskusov na podobnih orodjih je razvidno, da je v resnici kemijska sestava jekla orodja za oblikovanje jekla najodločilnejši dejavnik. Pri tem so seveda zahtevane zadovoljive trdote.

Slika 8 kaže vzdržnost orodja stiskalnice, ki upogiba vroče valjane trakove mehkega železa do kota 90°. Jeklo trakov ima 0,6—0,85 % C in trdoto 37—42 HRC. Trakovi so 1,5 mm debeli. Vzdržnost



Slika 6

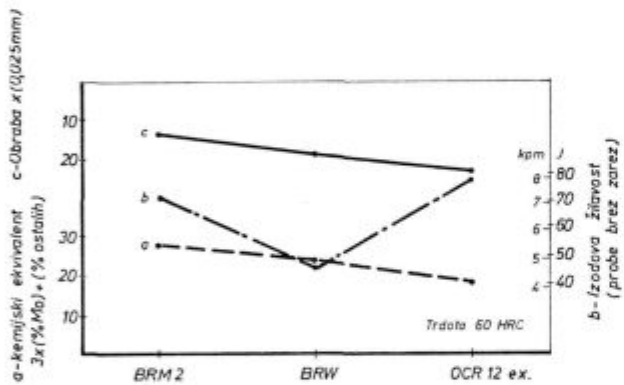
Vpliv ogljika v jeklu mlinskih krogel na njihovo obrabo.



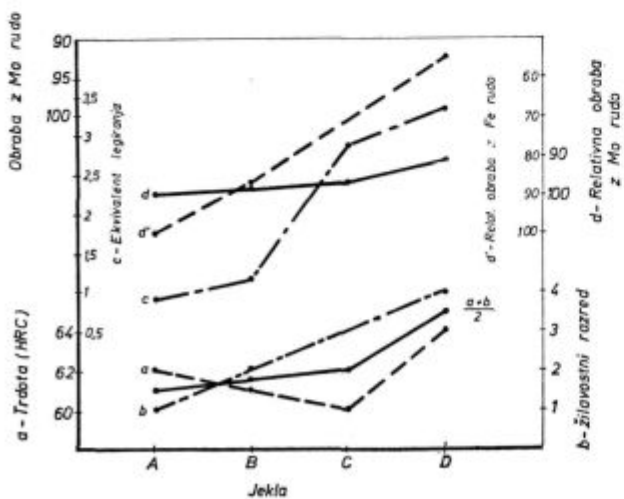
Slika 8
Obraba matric za krivljenje jeklenih trakov.

se lahko za silo ponazori s sintetično krivuljo trdote in žilavosti, toda zanesljiveje sklepamo na vzdržnost orodja iz kemijske sestave jekla, oz. že iz vsebnosti ogljika. Zvojna udarna žilavost najbrž ni zanesljiva postavka za sklepanje na vzdržnost.

Slika 9 kaže obstojnost prebojnih trnov za luknjanje svetlo luženih trakov iz silicijevega jekla.



Slika 9
Obraba trnov za prebijanje tračnega železa.



Slika 10
Vpliv ogljika v jeklu mlinskih krogel na njih obrabo.

Žilavostne vrednosti so izbrane na osnovi znanih trdot. Vpliv kemijske sestave je različno viden. Zanimiv je velik vpliv molibdena. Ker je število preizkušenih jekel majhno, ne moremo napovedati, ali ta odnos vplivnosti elementov ne velja samo za preizkušano skupino treh jekel.

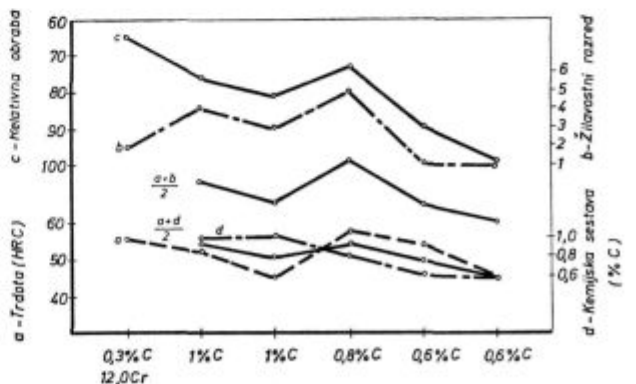
Tudi slika 10 kaže odločen vpliv legiranja, to je predvsem vsebnosti ogljika na vzdržnost mlinskih krogel. Čeprav pa sta visokoogljični visokokromovi jekli najbolj obstojni, se za mlinske krogle ne uporabljata, ker so cenejše krogle iz jekla z 1,15 % C. Kot ekvivalent legiranja je prikazan v diagramu rezultat seštetja odstotkov vsebnosti ogljika in za desetkrat zmanjšane vsebnosti legirnih elementov. Vpliv legiranja je dobro viden zato, ker gre za tako visoko stopnjo legiranja in vsebnosti ogljika, da je vpliv trdote zabrisan.

Kemijske sestave preizkušenih jekel so:

Vsebnost %	A	B	C	D
C	0,8	1,15	1,5	0,25
Mo	2,12	0,5	1,0	1,0
Cr		12,0	12,0	

Zanimivo je, da dobimo krivuljo, ki je podobna krivulji obrabne obstojnosti, tudi s sintezo krivulje trdote in v nasprotno smer odmerjene krivulje žilavosti.

Poseben primer obrabe predstavljajo sita (slika 11). Prikazana je obstojnost sit iz prokrona in iz raznih ogličnih jekel. Na obstojnost ima velik vpliv trdota, vendar pa soodločata tudi legiranost in struktura jekla, iz katerega so žice sita. Tako ne more biti manj obstojno sito iz OC 100 (č.1940), kjer so žice mehkejše, kot sito iz žic jekla z 0,6 % C, ki so lahko trše. Vpliv same trdote zmanjša, in s tem poveča vpliv kemijske sestave, krivulja žilavosti, ki jo odštevamo od krivulje za trdoto. Takšen postopek se dobro obnese pri ogličnih jeklih. Premalo se upošteva vpliv legirnih elementov v legiranih jeklih, kajti žilavost teh jekel ni v enakem



Slika 11
Obraba žic v sitih.

odnosu glede na trdoto kot pri nelegiranih jeklih, temveč so ta bolj žilava. To pomeni, da pri manjši trdoti legiranih jekel žilavost ni »zadosti majhna«, da bi prikazala vpliv legiranosti. Zato bi morali imeti različne ekvivalente za različne legirne elemente. V tem primeru na sliki 11 nastopa samo eno legirano jeklo, zato nismo pristopili k raziskavi vpliva kroma.

Takšna seštevanja so možna zaradi tega, ker je žilavost orodnih jekel z 1 % C nesorazmerno visoka glede na žilavost nižjeogljivega z 0,8 % C.

Slika 12 prikazuje primere obrabe mlinskih oblog iz štirih različnih tipov jekel. Obloge iz teh jekel so bile nameščene na tistih delih mlina, ki so najbolj obremenjeni na udarce. Mlin s krogli je imel premer 3 metre in je mlet z veliko hitrostjo, tako da so bili udarci na plošče zares močni. Pri teh tipih mlinov zato pogosto uporabljajo plošče iz drugačnih jekel za srednji del, kjer so močni udarci in iz drugačnih za končne dele, kjer so udarci precej šibkejši.

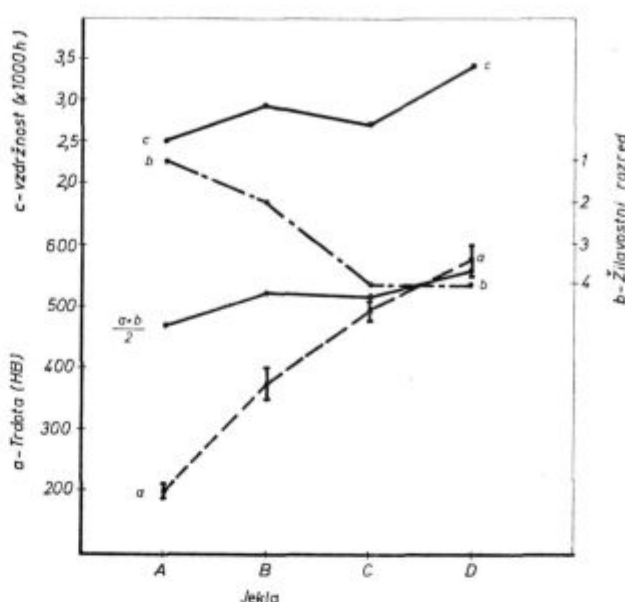
Tabela prikazuje približne kemijske sestave, toplotno obdelavo in trdote preizkušanih oblog.

Tabela: Mlinske obloge

Oznaka na sl. 7	Tip jekla	C	Kemijska sestava (%)				Mo	Toplotna obdelava	Trdota (HB)
			Mn	Si	Cr				
A	Avstenitno Mn	1,2	12,0	0,6			Gašeno	192—212	
B	Perlitno Cr-Mo	0,8	0,8	2,5	0,5	0,4	Kalj. na zraku + pop.	352—401	
C	Martenzitno Cr-Mo	0,7	0,7	0,6	1,5	0,4	Kalj. v soli + pop. 480° (martemp.)	477—514	
D	Martenzitno Cr-Mo	0,7	0,7	0,6	1,5	0,4	Kalj. v soli + pop. na 260°	555—601	

Preizkušali smo dve plošči manganskega jekla, štiri plošče jekla B, pet plošč jekla C in osem plošč z največjo trdoto. Vse plošče so bile v začetku dimenzijsko enake in v mlinu so ostale vse dotlej, da so se obrabile v območju največje obrabe skorajda popolnoma. Pogoji obrabe so bili za vse plošče enaki. Diagram na sliki 12 prikazuje povprečno dobo, ki so jo vzdržale v mlinu posamezne skupine plošč.

Trše od martenzitnih jekel je najboljše za tovrstne obloge, kot so ugotovili po večkratnih primerjalnih preizkusih plošč iz tega jekla in plošč iz perlitnega jekla. Perlitno jeklo je naslednji najboljši uporabni material, ker dolgo vzdrži in ker daje zaradi razmeroma zelo dobre žilavosti zagotovilo proti nevarnosti prezgodnjega loma. Z dodatnimi preizkusi so ugotovili, da je martenzitno jeklo za te namene zadosti žilavo in tako so skorajda izključili uporabo drugih jekel za udarno



Slika 12
Udarčna obraba mlinskih oblog iz raznih tipov jekel.

obremenjene obloge tovrstnih mlinov. Mehkejša inačica martenzitnega jekla in avstenitno jeklo sta se pokazala za manj primerna materiala plošč za mline, zato se v glavnem ne uporabljata več.

Rezultati preizkusov, s katerimi so prišli raziskovalci pri Climaxu do jasne slike o uporabnosti jekel različnih struktur za mlinske obloge, kažejo na odločilen vpliv strukture materiala na odpornost proti obrabi. Ker pa je strukturne razlike zelo težko prikazati kvantitativno na osnovi metalografskih pregledov, preostane kot merilo strukturnih lastnosti trdih jekel poleg trdote še žilavost.

K diagramu na sliki 12 bi lahko pripomnili, da sintetična krivulja trdote in žilavosti ni podobne oblike kot krivulja dejanske vzdržnosti, katero skuša prikazati. Premalo je poudarjena obstojnost perlitnega jekla (B) glede na mehkejšega od martenzitnih dveh (C). To hibo bi se dalo

odpraviti z majhnim zmanjšanjem merila na lestvici za trdoto ali zvečanjem merila za žilavost. Zaradi čisto tehničnih postopkov pri izdelavi diagramov teh sprememb nismo opravili. Takšna pomanjkljivost sinteze krivulje obstojnosti pa ne predstavlja resne ovire za ugotovitev razločnega vpliva trdote in žilavosti na obrabno odpornost v takšnih primerih uporabe. V opisanem primeru nam manjkajo podatki o dejanski žilavosti preiskovanih jekel, zato se tudi ne more postaviti popolnoma ustrežajočega razmerja vpliva žilavosti in trdote. Zato je tudi sintetična krivulja lahko nekoliko drugačna, kot bi bila s pomočjo konkretnih podatkov o žilavosti preiskovanih jekel. Diagram se ne more s stoddotno zanesljivostjo uporabiti za nadaljnje predvidevanje uporabnosti drugačnih materialov za te namene, dokler se ne določi tem, do zdaj preiskovanim jeklom žilavosti v oprijemljivih enotah, ki bolj ustrezajo resničnemu stanju kot razdelitev na razrede.

Pretres rezultatov

Iz vseh diagramov se vidi, da ima na obrabno obstojnost odločilen vpliv trdota. Edinstven vpliv trdote se vidi v primerih, ko se primerjajo orodja, izdelana iz samo enega tipa jekla, ki ima morda različne vsebnosti ogljika ali pa je samo toplotno obdelano na različne trdote. To se vidi na primerih mlinskih krogel iz jekla z 0,8 % C (slika 1). Tak edinstven vpliv trdote je posebno razločno viden pri rezalcih stekla (slika 2). Podobno je pri mazanih zobnikih iz različnih jekel in vrst železa (slika 3). Jasnejšo podobo pa dobimo, če upoštevamo tudi žilavost, kajti obraba je tu udarna.

Če primerjamo različne tipe jekel z različnimi tipi železa, ki se uporabljajo za izdelavo mlinskih krogel, se tudi pokaže trdota kot odločujoči dejavnik, vendar je opaziti vpliv strukture, ki jo ponazarja kombinacija trdote in negativna žilavosti (sl. 4). Trdoto, primerno za doseg velike obrabne obstojnosti, lahko dosežemo z legiranjem in toplotno obdelavo ustreznih orodij in konstrukcijskih delov nasploh. Učinek legiranja lahko obravnavamo zase kot odločilnega za obrabno obstojnost (sl. 6, 7, 8, 9, 10). Pri tem lahko dobimo krivuljo relativne obrabne obstojnosti tudi s pomočjo krivulje trdote in krivulje v nasprotno smer obrnjene žilavosti. Takšna krivulja je podobna krivulji legiranosti, kot se vidi iz slik 6, 10.

Poseben primer vpliva legiranosti in trdote je podan na sliki 11, kjer tudi lahko dobimo krivuljo relativne obrabne obstojnosti s pomočjo trdote in v negativno smer štete žilavosti. Ne moremo pa izrisati krivulje obstojnosti samo s pomočjo prikaza legiranosti, temveč moramo poleg nje upoštevati tudi trdoto.

Razlika med primerom po sliki 10 in 11 je v tem, da je pri orodnih jeklih, ki niso legirana (slika 11) in imajo precej nižjo vsebnost ogljika kot legirana visokoogljikna visokokromova jekla (slika

10), vpliv ogljika premajhen, da bi mogli samo na osnovi kemijske sestave sklepati na vzdržnost orodij, oz. v tem primeru sit.

Značilen primer kombiniranega vpliva trdote in žilavosti je razviden s slike 8, ki kaže vzdržnost orodij za krivljenje trdega jekla, ter iz slike 12, ki kaže vzdržnost mlinskih oblog pri udarni obrabi. To sta jasna primera, ko žilavost neposredno učinkuje na obrabno obstojnost konstrukcijskega dela. Žilavostni sovpliv pa je viden tudi na slikah 3, 4 in 7.

Žilavost vpliva posredno kot izravnalec nihanj trdote. Z njo prikazujemo vpliv legiranosti, kadar imamo opravka z več jekli ali vrstami železa in se ne more predstaviti vzdržnost samo s trdoto. To se dogaja v primerih mirne obrabe z mineralnimi snovmi, kot kažejo slike 5, 6, 7, 10, 11 in delno tudi sliki 3 in 4, kjer v enem primeru nimamo obrabe z minerali, ampak mazano obrabo kovin.

Pregled čez celotno zbirko diagramov nam pokaže, da je možno razvrstiti vse prikazane primere v štiri skupine glede na odvisnost obrabne obstojnosti od trdote, kemijske sestave, strukture in žilavosti.

V prvi skupini diagramov je viden vpliv samo dveh dejavnikov. Na obrabno obstojnost mlinskih krogel in rezalcev stekla vplivata samo struktura (toplotna obdelava) in trdota. Ker imamo v vsakem od teh dveh primerov opravka samo z enim jeklom, se lahko tudi vpliv strukture prikaže kar s trdoto (sl. 1 in 2). V drugi skupini so diagrami, ki zajemajo vsak po več tipov jekel in celo železa (sl. 3, 4, 5, 6, 10, 11). V vseh teh primerih je moč ponazoriti obstojnost s krivuljo, ki je rezultanta trdotne krivulje in krivulje navzdol nanesene žilavosti. Negativ žilavosti predstavlja vpliv strukture, oz. kemijske sestave materialov orodij v toliko, v kolikor ga ne more predstaviti trdota. V primerih 6, 10, 11 pa se je vpliv kemijske sestave lahko kar direktno odčital, kajti izrazit je vpliv ogljika na lastnosti orodij.

Razlika med prvo in drugo skupino diagramov je v tem, da je v prvi skupini v vsakem diagramu zajeto samo eno jeklo, v drugi pa so upoštevane kemijske sestave orodij in je zato poleg trdote pomemben še dejavnik, ki kaže razlike v strukturi različnih jekel in vrst železa. Ta dejavnik je negativ žilavosti.

Podoben pa je pri obeh skupinah primerov obrabe način obrabe, ker gre za obrabo z nekovinskimi snovmi, le v enem primeru za obrabo mazanih kovinskih površin.

Različni od teh dveh sta tretja in četrta skupina primerov, ki kažeta obrabo pri udarnih pogojih in obrabo s kovinami. Važno je, da so orodja za oblikovanje mehke pločevine iz primerne legiranega jekla. Trdota naj bo seveda ustrezna legirnemu tipu jekla orodja. Tip jekla za orodje je v takih primerih zelo pomemben (sl. 7 in 9).

Pri udarni obrabi z minerali ali pri obdelovanju trdega jekla nastopajo zadosti močni udarci, da se

lahko ponazori obrabna obstojnost orodij samo s krivuljo rezultanto trdote in žilavosti (sl. 8 in 12). Pri orodjih za obdelavo jekla se dobi poleg tega krivulja relativne obrabne obstojnosti s prikazom kemijske sestave jekla orodja (sl. 8).

Poleg strukture je za material orodja najpomembnejša lastnost trdota. V primerih mirne obrabe z nekovinami se kombinira trdota z negativom žilavosti in tako izrazi vpliv strukture na obrabno obstojnost. V primerih udarne obrabe pa se pokažeta kot komplementarni komponenti krivulje relativne obrabne obstojnosti trdota in žilavost orodij. Predvsem trdota in žilavost odločata o obrabni obstojnosti orodij za obdelavo nekovin ter o obrabni obstojnosti mazanih kovinskih površin. Za obdelavo kovin pa so primerna le orodja iz manjšega števila jekel, ki morajo doseči primerno trdoto, predvsem zato pa morajo imeti primerno legirano sestavo.

SKLEP

Konstruiranje krivulj relativne obrabe izhaja iz predpostavke, da na obrabo najbolj in s primerljivim učinkom vplivata trdota in žilavost obremenjenega orodja.

Preizkusi različnih orodij so pokazali, da na obrabno obstojnost odločilno vplivata trdota in legirna sestava orodja. Žilavost kot neposredni vplivni dejavnik pride v poštev pri udarnih obrabah in negativ žilavosti skupaj s trdoto zajema vpliv legiranosti na obstojnost orodij, ki jih obrabljajo nekovine.

Stopnja legiranja je posebno pomembna za orodja, ki obdelujejo kovine. Drugačen model obrabe pa predstavljajo mlinske krogle, obloge, sita, obloge, po katerih drsi mineral, orodja za obdelovanje nekovin nasploh. Za ta orodja se uporabljajo zelo različni materiali, zato je vpliv kemijske sestave nejasen. Pri teh je obraba zmerom velika, lahko pa se zmanjša s primerno toplotno obdelavo orodja. Potrebno je doseči optimalno razmerje med trdoto in žilavostjo. Tako lahko uporabljamo cenejša jekla in železo. Poznati je treba dosegljive žilavosti jekel in železa, ki se že uporabljajo, in tistih, ki bi morda lahko ustrezala za enake namene.

Literatura:

1. Metals Handbook, Vol. I, Properties and Selection of Metals, 8th Edition, American Society for Metals, str. 244 do 257, 704 do 705.

ZUSAMMENFASSUNG

Abriebfestigkeit der Werkzeuge und der Konstruktionsteile im allgemeinen, ist hauptsächlich von der chemischen Zusammensetzung und der Härte des Maschinenteiles abhängig. Im Falle einer schlagartigen Abnutzung, sind die Härte und Zähigkeit die wichtigsten Eigenschaften, welche die Abriebfestigkeit bestimmen. Aus dem Artikel ist es ersichtlich, in welchen Fällen die Zähigkeit schon einflussbar ist. Die Daten über die Zähigkeit der Maschi-

nenteile, welche von Mineralen auf ruhige Weise abgenutzt werden, sind sehr wertvoll.

Zähigkeitswerte zusammen mit den Härtewerten können die Daten über den Legierungsgrad gut ersetzen. Bei den Werkzeugen für die Metallbearbeitung ist wichtig vor allem der Legierungsgrad und weniger die Härte und die Zähigkeit.

SUMMARY

Wear resistance of tools and machine parts in general depends mainly on the amount of alloying elements and on the hardness of the machine part. In the cases of impact wear the hardness and the toughness are the most important properties determining the wear resistance. The paper describes cases in which the toughness is already influential. The data on toughness of machine

parts which are in a constant way worn by minerals are very valuable. The known combination of toughness and hardness data can well be used instead of the data about the amount of alloying elements. In tools for working metals the degree of alloying is more important than hardness and toughness alone.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопrotивление износу инструментов и конструкционных деталей в общем, зависит главным образом от содержания легирующих элементов и твердости машинных деталей. В случаях ударного износа именно твердость и вязкость определяют сопротивление износу. В статье приведены данные из которых видно когда наступает влияние вязкости. Значение данных о вязкости машинных

деталей при износе с спокойным путем с минералами весьма велико. Вязкость, совместно с твердостью, хорошо замещает данные о степени легирования. При инструментах для обработки металлов значение имеет главным образом легирование, менее же только твердость и вязкость.

Topilnica svinca Rudnika Mežica in zaščita okolja

DK: 669.431; 628.5
ASM/SLA: Pb, A 8 a

Peter Souvent

V članku je v kratkem prikazana uporaba svinca in njegovih zlitin ter tabelarni pregled proizvodnje in predelave svinca v nekaterih državah. Pri vseh procesih dobimo poleg koristnih produktov tudi nekoristne ali celo škodljive snovi, ki so posledica kemijskih in fizikalnih lastnosti surovin ter tehnologije predelave. V metalurgiji svinca dobimo tudi velike količine dimnih plinov, ki vsebujejo precejšnje količine prašnih delcev in žveplov dioksid. Ker surovin in tehnologije ni mogoče tako spremeniti, da te škodljive snovi ne bi nastajale, jih moramo odstraniti. V kratkem so opisani danes običajni načini čiščenja prašnih delcev iz dimnih plinov ter poblema odstranjevanja nižjih koncentracij žveplovega dioksida. Prav tako so opisani dosednji ukrepi čiščenja dimnih plinov v mežiški topilnici ter načrti, s katerimi naj bi popolnoma obvladali emisijo prahu.

Kljub nenehnemu razvoju tehnike in tehnologije si danes in v bližnji prihodnosti še ne moremo predstavljati življenja brez svinca in njegovih spojin. Ne da bi se zavedali srečujemo svinec in njegove spojine v vsakdanjem življenju. Avtomobilizem kot eden izmed znakov rasti standarda troši pretežni delež svinca: v akumulatorju je 60 do 70 % svinca in njegovih zlitin, bencinski motor, ki bo lahko uporabljal bencin brez dodatka svinčevega tetraetila kot sredstva za povečanje oktanskega števila je še v razvoju. Pretežna večina podzemnih kablov je kljub napredku raznih plastičnih mas še vedno oplasčena tudi s svinčevo zlitino. Na področju kemije se odpirajo vedno nove možnosti uporabe svinca ali spojin, saj so na primer stabilizatorji, ki se uporabljajo pri proizvodnji plastičnih mas, često narejeni na osnovi svinca.

V tabeli št. 1 je prikazana topilniška proizvodnja svinca in njegovih zlitin v zadnjih 5 letih (podatki so iz »Metallstatistik«, 60. Jahrgang, za Rudnik Mežica iz letnih poročil). Poleg Rudnika Mežica proizvaja v Jugoslaviji svinec še rudarsko-metalurško-hemijski kombinat v Trepči, ki je največji evropski rudnik svinca.

Po istem viru sta narejeni tudi tabeli št. 2, v kateri je prikazana potrošnja svinca v istem obdobju, in tabela št. 3, v kateri je prikazana potrošnja svinca po izdelkih v ZDA, Zapadni Nemčiji in Veliki Britaniji ter Jugoslaviji (podatki za Jugo-

slavijo so po glasilu Zveznega zavoda za statistiko »Industrija 1972«).

Proizvodnja in poraba svinca v svetovnem merilu je v porastu. Pri tem ostaja delež rudarske proizvodnje konstanten, večja pa se proizvodnja svinca in zlitin iz sekundarnih surovin (raznih odpadkov, predvsem starih akumulatorjev). Zanimivo je, da je kljub raznim akcijam za zmanjšanje odstotka svinčevega tetraetila kot dodatka bencinu v smislu zaščite okolja proizvodnja le-tega iz leta v leto večja.

Tako kot pri pridobivanju in predelavi večine materialnih dobrin dobimo tudi pri vseh metalurških procesih poleg koristnih izdelkov tudi nekoristne in škodljive produkte, ki so posledica fizikalnih in kemijskih lastnosti surovin ter tehnologije. Na prvo ne moremo vplivati, na drugo pa z raznimi ukrepi lahko že močno vplivamo v smislu zaščite okolja.

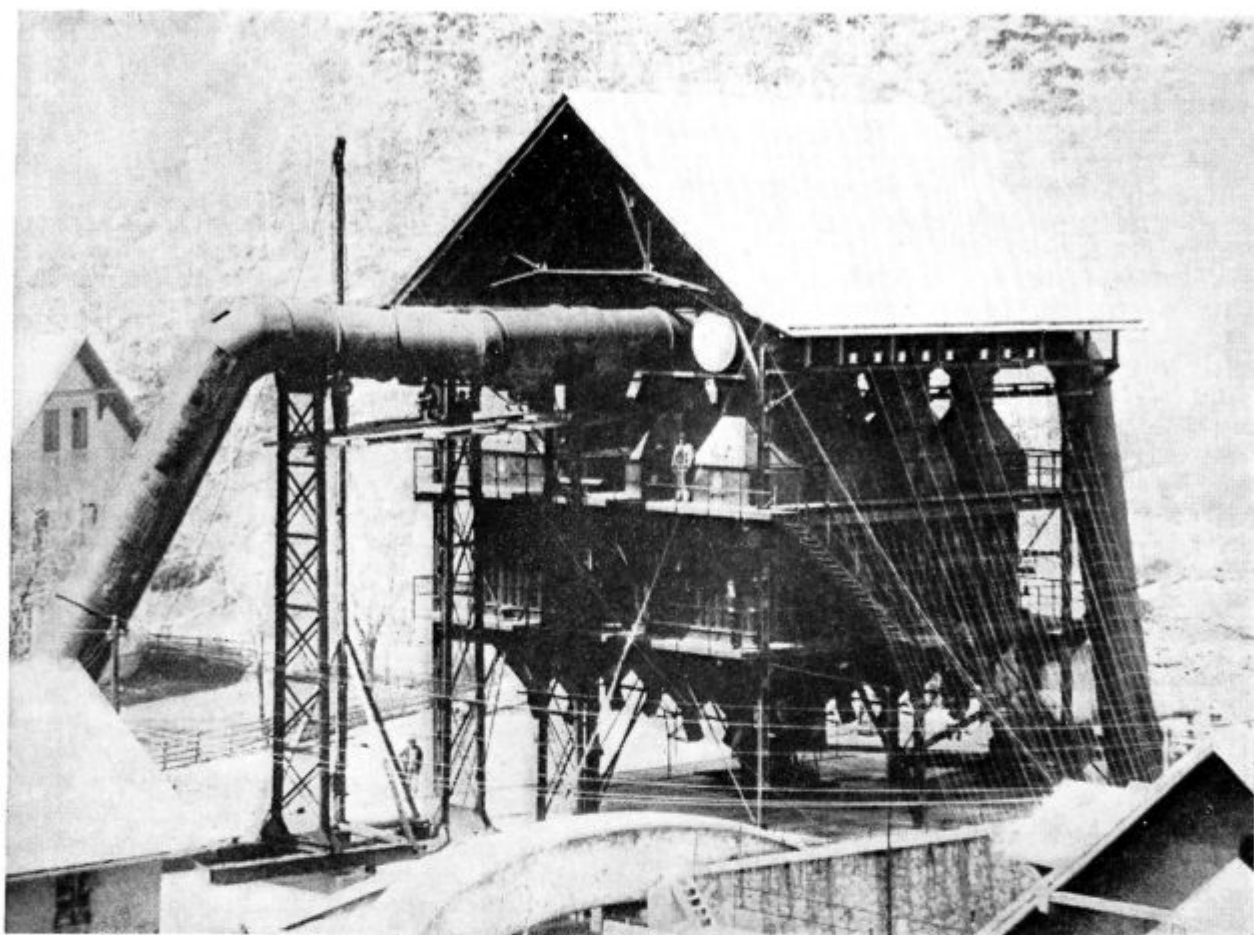
V metalurgiji svinca ne moremo spremeniti niti prvega niti drugega. Ruda je sulfidna, v prvi fazi predelave koncentratov, to je v pražarni, odpražimo žveplo. Produkt pražarne je tako oksidni praženec, katerega v agregatih za redukcijo zreduciramo v kovinski svinec, in plini, ki vsebujejo žveplov dioksid ter prah. Prav tako nastaja prah pri vseh ostalih napravah (šahtna peč, bobnasti peči, rafinacija) in nekaj žveplovega dioksida, ki nastane predvsem iz žvepla v gorivu (v mazutu je na primer do 3 % žvepla).

Za odpravo žveplovega dioksida iz dimnih plinov raznih procesov je še vedno edini izhod proizvodnja žveplene kisline. Dimni plini, ki gredo skozi take naprave, morajo biti predhodno očiščeni prahu; tako so plini, ki gredo za takimi napravami skozi dimnik na prosto, očiščeni prahu in žveplovega dioksida. Predpogoj delovanja take naprave za proizvodnjo kisline pa je potrebna koncentracija žveplovega dioksida (5 do 6 volumskih %) in količina dimnih plinov, od katere je odvisna rentabilnost proizvodnje.

Za odstranjevanje prašnih delcev iz dimnih plinov pridejo danes zaradi vedno ostrejših pogojev zaščite okolja v poštev elektro filtri, vrečni filtri in mokro čiščenje dimnih plinov. Čiščenje dimnih plinov z različnimi cikloni, multikloni, prašnimi komorami itd. se uporablja še v nekaterih primerih, v glavnem pa služijo za predčiščenje, oziroma razbremenitev prej naštetih čistilcev.

Izbira ustreznega čistilca je odvisna od količine plina in prahu, od fizikalnih in kemijskih lastnosti plina, ki ga nameravamo očistiti, od željenega

Peter Souvent je diplomirani inženir metalurgije in v. d. direktor TOZD metalurških in akumulatorski obratov v Rudniku in topilnici svinca Mežica



Slika 1:

Elektro filter Cottrell-Lurgi, s katerim so čistili pline od leta 1923 do 1954.

efekta čiščenja, od nadaljne uporabe prahu in ne nazadnje od cene nabave ter stroškov obratovanja in vzdrževanja take naprave.

Pri elektro filtrih vodimo pline skozi električno polje, kjer posebna elektroda s svojo praznitvijo ionizira plin, elektroni se vsedejo na nevtralne molekule plina, tvorijo se negativne molekule plina, ki se delno oprimejo prašnih delcev. Ti prašni delci se nato vsedejo na vsedalno, pozitivno elektrodo, s katere se potem prah občasno z obrtkovanjem ali izpiranjem odstrani. Konstrukcijsko so elektrode iz žice različnih oblik, vsedalne elektrode pa so ali cevi s premerom 10 do 30 cm ali plošče, ki so med seboj razmaknjene 20 do 40 cm. Električno polje dobimo s pomočjo istosmernih, visoko napetostnih agregatov. Napetosti so od 10.000 do 80.000 voltov, učinek čiščenja je preko 99 %, v očiščenih dimnih plinih mora biti pod $0,150 \text{ g/Nm}^3$ prahu.

Nabava elektrofiltra je draga, vendar je obratovanje in vzdrževanje naprave poceni. Zahteva pa konstantne pogoje obratovanja, efekt čiščenja je odvisen od fizikalnih in kemijskih lastnosti prahu ter plina, predvsem od električne prevodnosti prahu ter rosišča in temperature plina.

Pri vrečnih filtrih gre plin s prahom skozi vreče, prah ostane na vrečah ali v njih, odkoder se

potem v fazi čiščenja z različni načini odstrani. Sprva je bila uporaba vrečnih filtrov zaradi slabe kvalitete vreč izredno omejena, saj so vreče iz volne ali bombaža dopuščale obratovanje takega filtra samo do 90°C , pa tudi obstojnost proti raznim drugim vplivom je bila slaba. Danes lahko z izbiro primerne materiala obratujemo s temperaturami do 280°C (vreče iz steklenih vlaken, teflona). Z raznim prepariranjem tkanin (odpornost proti raztegovanju, raznim kislinam, lugom itd.) se je življenjska doba vreč zelo podaljšala. Nabava vrečnega filtra je 3 do 4 krat cenejša od elektro filtra, vendar pa je obratovanje in vzdrževanje dražje, kar pa se je s podaljšanjem življenjske dobe vreč bistveno izboljšalo. Vrečni filter ni toliko občutljiv na obratovalne pogoje z ozirom na sestavo plina, pač pa zelo na rosišče plina, temperaturo in preobremenitve. Efekt čiščenja je višji od 99 %, v očiščenih plinih mora biti manj kot $0,050 \text{ g/Nm}^3$ prahu.

Neodvisno od temperature, količine in sestave dimnih plinov lahko pline efektno očistimo z izpiranjem (pralni stolpi, Venturi-izpiralci), kjer s pomočjo vode ali kake druge tekočine, skozi katero vodimo plin, omočimo, vezemo ali izločimo prašne delce. Taka naprava sama je cenejša od

elektro ali vrečnega filtra, vendar pa nadaljna predelava dobljene gošče postopek izredno podraži (do 4 kratne vrednosti elektro filtra), poleg tega pa v odvisnosti od efekta čiščenja porabi ogromno energije.

V topilnici Rudnika Mežica so zgradili prvi elektro filter, tipa Cottrell — Lurgi leta 1923, ki je obratoval vse do leta 1954. Služil je za čiščenje dimnih plinov mehanskih (Newnamovih) peči, šahtne (visoke) peči in konverterjev. Bil je cevne izvedbe kap. 30.000 Nm³/h pri 85 do 90° C, v plinu naj bi bilo za mehanskimi peči 3 do 4 g/m³ prahu, efekt čiščenja garantiran 95 % pri normalnih pogojih obratovanja. Imel je 2 × 8 enot, v vsaki enoti je bilo po 24 cevi dolžine 3 m. Poraba električne energije je bila 45 kW, napetost med elektrodama 55.000 V, obratovanje — čiščenje elektrod je bilo ročno.

Utemeljitev postavitve filtra je bila zapisana v 12 točkah. Poudarek je bil seveda na tem, da bodo dobili nazaj kovino, ki bi jo sicer izgubili, da bo zaradi tega letna proizvodnja za 8 do 10 % višja, da ne bo nepotrebnih stroškov in zastojev s čiščenjem dimnovodnih kanalov itd. V točki 9 pa piše dobesedno »zaradi visokega efekta čiščenja bodo dimni plini brez prahu, odpadlo bo plačevanje škode po plinih«.

Leta 1954 so popolnoma dotrajani filter nadomestili z novim elektrofiltrom švicarske proizvod-

nje ELEX. Že pred vojno so opustili delo s konverterji, z mehanskimi pečmi so prenehali obratovati leta 1957 in jih nadomestili z 2 bobnastima pečema, ki obratujeta od leta 1958. Tako so s filtrom ELEX odpraševali samo bobnasti peči. Vse dalne elektrode so bile plošče, dimenzioniran je bil za odpraševanje 50.000 Nm³/h dimnih plinov pri temperaturi 180 °C, efekt čiščenja 99,5 %, če bi bilo v plinu več kot 20 g/Nm³ prahu, oziroma v očiščenih plinih bo največ 0,1 g/Nm³ prahu, če bo ob vstopu v filter manj kot 20 g/Nm³ prahu. Elektrode so bile razdeljene v 3 komore, poraba električne energije je bila 24 kW, napetost med elektrodama 40.000 V, obratovanje — čiščenje mehansko, avtomatično.

Iz arhivske dokumentacije lahko razberemo, da je zaradi vsebnosti žveplovega dioksida, trioksida in vode obstajala možnost izločanja žveplene in žveplaste kisline. Zaradi korozije železno ohišje filtra kljub izolaciji ne bi vzdržalo dolgo. Zato so bile elektrode nameščene v zidani zgradbi, oziroma komorah. S tem bi se življenjska doba filtra, kakor je bilo napisano v nekem dopisu firme ELEX, podaljšala na 15 let. Leta 1968, po 14-letnem obratovanju smo s filtrom prenehali obratovati. Zaradi pogostih temperaturnih sprememb in neenotnega materiala so razpokale stene stavbe. Ker je bil v notranjosti filtra podtlak, je skozi špranje prihajal zrak, ki je v taki meri motil delovanje filtra, da je bil efekt čiščenja minimalen.

Zaradi prevelikih stroškov popravila filtra ELEX smo zgradili nov, tokrat vrečni filter nemške firme Lurgi, ki je začel obratovati decembra 1968 in čisti dimne pline pražarne. V tistem času so pričeli zaradi izboljšane kvalitete vrec na veliko graditi vrečne filtre, ki naj bi pač bili »najbolj primerni« v metalurgiji svinca. To so poudarjali predvsem strokovnjaki iz ZDA.

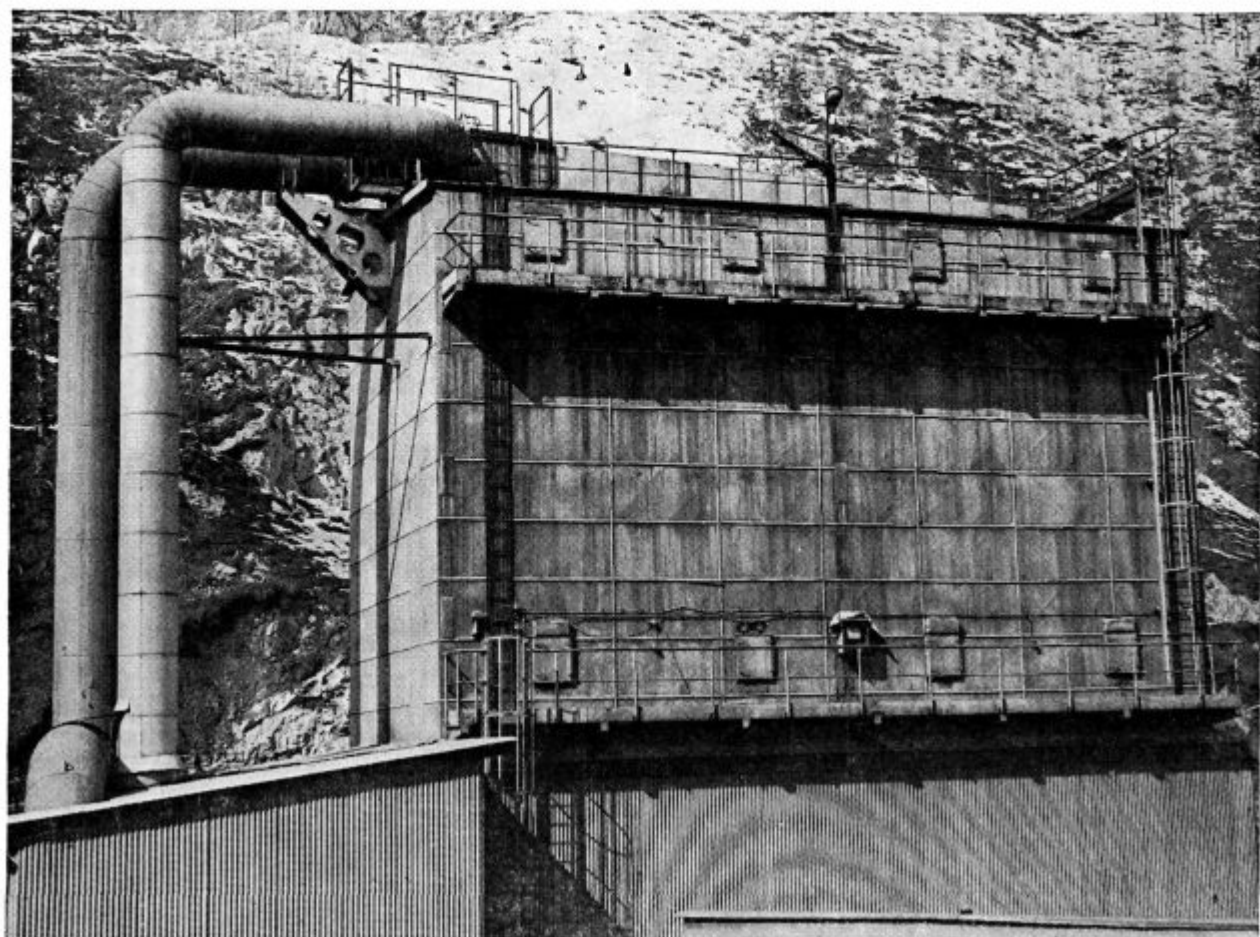
Naš filter ima v 8 komorah 480 vrec iz steklenih silikoniziranih vlaken, dolgih 8 m, premera 300 mm. Vzdržijo temperature do 280 °C. Kapaciteta filtra je 30.000 Nm³/h plina pri 250 °C, v surovem plinu je do 15 g/Nm³ prahu, v očiščenem pa pod 0,05 g/Nm³ (običajno 0,008 do 0,025 g/Nm³). Seveda dosegamo take rezultate, kadar filter v redu dela. Kakor sem že prej omenil, je naprava izredno občutljiva na previsoke temperature, temperaturo rosišča in preobremenitve. Tako nastopajo občasne motnje v obratovanju, pa tudi pri oskrbovanju z rezervnimi vrečami, katere dobivamo iz ZDA, imamo nenehne težave.

S tem in nekaj manjšimi filtri očistimo približno 40 % topilniških dimnih plinov. Neočiščeni gredo v zrak dimni plini bobnastih peči in šahtne peči, rešiti pa moramo tudi prostorsko odpraševanje rafinacije ter bobnastih peči, kar bo pripomoglo k izboljšanju delovnih pogojev v glavni hali topilnice. Po meritvah, ki smo jih opravili julija 1973, moramo skupaj očistiti 146.000 m³/h plinov pri 150 °C, v katerih je okrog 6 g/Nm³ prahu. V plinu je tudi nekaj žveplovega dioksida in vode.



Slika 2:

Elektro filter ELEX, ki je obratoval od leta 1954 do leta 1958.



Slika 3:
Vrečni filter LURGI, ki obratuje od leta 1968.

Odločili smo se za generalno rešitev celotnega problema in pri tem upoštevali vse 3 danes običajne možnosti čiščenja: mokro, z elektro in vrečnimi filtri.

Z ozirom na fizikalne in kemijske lastnosti plina in prahu ter ostalih danih pogojev bi bilo najbolj primerno mokro čiščenje. Vendar tako dobljene gošče v naši topilnici ne moremo predelati. Zaradi narave prahu, temperature in temperature rosišča ležimo v območju, kjer se prašni delci električno slabo nabijejo (po U. Schulzu in U. Richter-ju), pa tudi pogoji obratovanja so zelo neenakomerni (različne kemijske sestave plina in prahu). Ob upoštevanju visokih stroškov nabave elektro filtra, s tem višje amortizacije, obresti in stroškov financiranja smo se odločili, da pripravimo novi projekt odpraševanja z vrečnim filtrom.

Ponudbe za novi vrečni filter smo iskali pri ameriški podružnici American Air Filter Corporation iz Amsterdama in pri nemških firmah Mikropul GmbH, Gesellschaft für Mahl- und Staubtechnik iz Porza, Lurgi Gesellschaften iz Frankfurta ter Intensiv — Filter GmbH + Co.KG iz Langenberga. Konkretno ponudbo sta poslali

samo firmi American Air Filter ter Intensiv. Z ozirom na izkustva z nekaj manjšimi filtri firme Intensiv, ki v metalurških in akumulatorskih obratih že nekaj let obratujejo in z ozirom na bodočo tesnejšo sodelavo med našim podjetjem in firmo Intensiv (TOZD Tovarna opreme Mežica bo prevzela zastopstvo in montažo teh naprav za jugoslovansko področje) smo se dokončno odločili, da postavimo filter te firme, ki bo imel v 80 komorah 1.320 vreč iz dralona, dolžine 3.250 mm in premera 200 mm.

Tako bo problem prahu slej ko prej rešen. Ostane še žveplov dioksid. Količina in koncentracije žveplovega dioksida v dimnih plinih naše prazarne so tako nizke (pod 0,6 volumskih %), da ni možna proizvodnja žveplene kisline. Danes že obstajajo postopki, s katerimi se dajo uspešno odstraniti tudi nižje koncentracije dioksida. Produkti teh postopkov so razredčena žveplena kislina (SULFACID postopek nemške Lurgi Apparate — Technik GmbH), skoncentriran žveplov dioksid (Babcock & Wilcox postopek, Grillo AGS postopek), iz katerega lahko naredimo tekoči žveplov dioksid, žvepleno kislino ali elementarno žveplo, ter sadra (postopek švedske firme AB BAHCO,

Chiyoda — Thoroughbred 101 postopek nemške firme Koppers in drugi).

Precej teh postopkov je še v poizkusnem obratovanju, naprave pa delujejo v glavnem za odstranjevanje dioksida iz dimnih plinov velikih kurišč (na primer termoelektrarn, velikih kotlarn) ne pa dioksida, ki nastaja pri raznih procesih. Za odstranjevanje takega, procesnega žveplovega dioksida so postopki v razvoju, nobena naprava še ni dovolj preizkušena v rednem, industrijskem obratovanju. Zato bo potrebno še nekaj časa počakati. Ne samo nabava, ampak tudi obratovanje teh naprav je izredno drago. Pri teh napravah ne moremo iskati nobene rentabilnosti, služijo izključno za zaščito okolja.

Iz vsega napisanega lahko zaključimo, da so podani vsi pogoji uspešne preprečitve emisije škodljivih snovi, ki jih povzročata topilnica v Žerjavu. Vse skupaj je sedaj odvisno od finančnih sredstev. Investicija je, gledano z rudniškega stališča, ogromna. S polno odgovornostjo in solidarnostjo smo v samoupravnem sporazumu o združitvi v organizacijo združenega dela zapisali, da je tako kot obnova rudnega bogastva tudi zaščita okolja skrb nas vseh. Pomoči od drugod ne pričakujemo, edino kar si želimo, je, da bi zvezni organi kot prispevek k zaščiti okolja ukinili vsaj carino in uvozne dajatve na opremo in naprave za zaščito okolja, saj znaša to 27 do 32 % od vrednosti uvoženih naprav.

Tabela št. 1 — Proizvodnja svinca v zadnjih 5 letih.

	1968	1969	1970	1971	1972
Rudnik Mežica	21.662	22.799	20.650	20.805	26.947
Jugoslavija	94.800	107.000	97.400	99.100	102.164
Evropa	1.132.000	1.211.600	1.239.200	1.180.800	1.196.400
ZDA	554.900	720.900	748.300	718.000	742.700
Svetovna proizvodnja	3.551.500	3.895.800	4.005.900	3.893.000	4.006.300

Tabela št. 2 — Potrošnja svinca v zadnjih 5 letih

	1968	1969	1970	1971	1972
Jugoslavija	47.900	44.300	46.600	58.000	55.000
Evropa	1.272.100	1.354.900	1.356.200	1.353.900	1.362.000
ZDA	912.000	911.500	943.200	940.600	987.600
Svetovna poraba	3.682.900	3.858.100	3.925.300	3.972.000	4.119.200

Tabela 3 — Potrošnja svinca po izdelkih v letu 1972.

	Jugoslavija	Zah. Nemčija	V. Britanija	ZDA
Akumulatorji	24.190	118.200	100.400	588.946
Kablovska industrija	16.120	67.400	48.600	43.330
Tetraetil	—	—	49.800	252.506
Kemija	5.160	70.000	33.600	81.040
Polproizvodi	22.440	52.700	69.900	40.414
S k u p n o	70.000	325.900	354.900	1.296.095

Literatura:

300 let Mežiški rudniki (Mežica 1965).
Metallstatistik, 60. Jahrgang (Frankfurt/Main 1973).
Prof. Dr. Ing. W. Batel: »Entwicklungsstand und -tendenzen beim Filtrationsstaubers«; Staub (Düsseldorf) 1973, Nr. 9, str. 359—367.

Dr. W. Knop: »Luftreinhaltung im NE — Metall — Betriebe«, Teil III, METALL 1969, Heft 2, str. 183—189.

Staubjournal, list Ceagfilter und Entstaubungstechnik GmbH, 46, Dortmund.

Fotografije: arhiv Rudnika Mežica.

ZUSAMMENFASSUNG

Blei und seine Legierungen sind mit unserem täglichen Leben eng verbunden. Der Verbrauch wie die Erzeugung von Blei nehmen zu, was aus den Tabellen ersichtlich ist. Beim Gewinnen und Verarbeiten der meisten materiellen

Güter entstehen neben den nützlichen auch unnützliche und schädliche Produkte, welche als Folge der chemischen und physikalischen Eigenschaften, der Rohstoffe und der Verarbeitungstechnologie sind.

Man hat beim Verhütten von Blei im Sinne des Umweltschutzes keinen Einfluss auf die früher genannten Faktoren. Es bleibt uns nur die Entstaubung der entstehenden Abgase in welchen neben den Staubteilchen auch schädliche Gas Komponenten vor allem SO_2 sind.

Wegen der immer schärferen Umweltschutzvorschriften können heute für die Entstaubung nur Elektrofilter, Schlauchfilter oder Nassentstaubungsanlagen angewendet werden. Die Auswühl der entsprechenden Reinigungsanlage ist von der Gas und Staubmenge, von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Abgase, welche wir entstauben möchten, von dem erwünschten Entstaubungsgrad, von der weiteren Anwendung des Staubes und nicht zuletzt von den Anlagekosten und Kosten für den Betrieb und Wartung abhängig.

Für die Entfernung von SO_2 aus den Abgasen ist noch immer der einzige Weg die Erzeugung der Schwefelsäure, wozu aber eine bestimmte Konzentration von SO_2 (5 bis 6 Vol. %) und eine genügende Abgasmenge nötig sind. Verschiedene Verfahren für die Beseitigung kleinerer Mengen von SO_2 sind noch in Entwicklung. Produkte dieser Verfahren sind verdünnte Schwefelsäure (SULFACID Verfahren der Firma Lurgi Apparate — Technik

GmbH), konzentrierter SO_2 (Babcock & Wilcox Verfahren, Grillo AGS Verfahren), von welchem nachher flüssiger SO_2 , Schwefelsäure oder elementarer Schwefel und Gips erzeugt werden (Verfahren der Schwedischen Firma AB BAHCO, Chiyoda — Thoroughbred 101 Verfahren der deutschen Firma Koppers und andere.).

In der Bleihütte Mežica wurde im Jahre 1923 der erste Elektrofilter der Firma Cottrell-Lurgi aufgestellt, welcher im Jahre 1954 mit einem Elektrofilter der schweizerischen Firma Elex und dieser wieder im Jahre 1968 mit einer Schlauchfilteranlage der firma Lurgi ersetzt worden ist. Mit diesem Filter werden etwa 40 % der gesamten Abgasmenge der Bleihütte entstaubt. Für die übrige Menge wird ein neues Projekt für eine Schlauchfilteranlage mit Hilfe der deutschen Firma Intensiv Filter GmbH & Co. KG aus Langenberg ausgearbeitet.

Damit wird das Problem der Entstaubung gelöst. Es bleibt noch das SO_2 . Aus den bisher gesammelten Daten ist ersichtlich, dass noch kein Verfahren für die Entfernung kleiner Konzentrationen von SO_2 aus den Rauch oder Abgasen in der Praxis genügend erprobt ist, so, dass die Lösung dieses Problems auf einige weitere Jahre verschoben werden muss.

SUMMARY

Lead and its alloys are closely connected with our everyday life. The consumption and the production of lead is increasing as presented in the tables. In extraction and processing of the greater part of materials also useless and even harmful products as a consequence of physical and chemical properties of raw materials and the processing technology are obtained beside the useful products. In metallurgy of lead nothing can be done for the environmental control but cleaning of flue gases containing mainly sulphur dioxide beside the dust particles.

Due to constantly stricter environmental control only electric precipitator, bag filters and scrubbing can be used for the dust removal. The choice of the suitable dust cleaner depends on amount of dust and gases, on physical and chemical properties of the gas to be cleaned, on the desired efficiency of cleaning, on further use of gases, and also on the costs of investment, operation and maintenance of the apparatus.

In the removal of sulphur dioxide only the production of sulphuric acid is an available process nowadays. For economic production a certain SO_2 concentration (5 to 6

vol. %) is necessary and adequate. Processes which can use lower concentrations are not yet quite developed and they can produce diluted sulphuric acid (SULFACID Process — Lurgi Apparate-Technik GmbH), concentrated SO_2 (Babcock & Wilcox Process, Grillo AGS Process) suitable for liquefied SO_2 , sulphuric acid or elementary sulphur, and gypsum (AB BAHCO Process, Chiyoda-Thoroughbred 101 Process — Koppers).

In the smelter of Mežica mine the first electric precipitator, Cottrell-Lurgi, was built already in 1923, and in 1954 it was changed by the Swiss electric precipitator ELEX, and in 1968 by the Lurgi bag filters. This filter removes dust from 40 % of the smelter flue gases. For the rest of the flue gases a project for a new bag filter is prepared with the German enterprise Intensiv — Filter GmbH & Co. KG from Langenberg.

Thus the problem of dust will be solved, the problem of SO_2 still remains. According to the literature data no apparatus for removing lower concentrations of SO_2 from the flue gases developed in metallurgical processes is tested enough in practical operation so that final solution of this problem has to wait for some time.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свинец и его сплавы находятся в тесной связи с нашей ежедневной жизнью. Числовая таблица ясно показывает непрерывное увеличение продукции и потребления свинца. При продукции и переработки свинца кроме полезных получают ненужные и вредные продукты; это результат химических и физических свойств сырья а также и технологии производства и переработки. В металлургии производства цинка нет возможности, что касается защиты окружающей среды, изменить технологию производства, остаётся лишь очищение отходных газов, в которых кроме частиц пыли также вредные газы, главным образом двуокись серы.

Вследствии всё более острого требования что касается защиты окружающей среды от вредных компонент, для очищения газов от твердых частиц т.е. пыли в применении электро-фильтры, фильтры-мешки и очищение мокрым способом при помощи разных скрубберов. Выбор соответствующего прибора для чистки газов зависит от количества газа и пыли, от физических и химических свойств газа которого необходимо очистить, от предвиденного эффекта очищения, от дальнейшего применения пыли и, наконец, от стоимости приобретения оборудования для очистки, расходов при эксплуатации и обслуживания такого устройства.

Для устранения двуокиси серы все ещё единственный выход производство серной кислоты. Но это производство требует чтобы концентрация двуокиси серы в отходных газах не была меньше 5—6 объёмных процентов при его достаточном количестве. При

более низкой концентрации существующие способы находятся ещё в фазе развития; продукты этих способов разреженная серная кислота (SULFACID — способ немецкой фирмы Lurgi Apparate — Technik, GmbH), концентрированная двуокись серы, (способ фирмы Babcock & Wilcox, способ Grillo AGS) из которой можно произвести жидкую двуокись серы, серную кислоту или элементарную серу.

Фирма Koppers и некоторые другие немецкие фирмы а также шведская фирма AB BAHCO, Chiyoda-Thoroughbred развили способ очищения этих газов до производства гипса.

В свинцовоплавильном заводе Mežica установили первый электро-фильтр уже 1923 года. В 1954 году его заменили с фильтром швейцарской фирмы ELEX, а этот фильтр снова 1968 года с фильтром на мешки фирмы Lurgi. С упомянутым фильтром на мешки прочищается пока лишь приблизительно 40 % отходных газов свинцовоплавильного цеха; для остального количества газов в приготовлении фильтр немецкой фирмы Intensiv-Filter GmbH & Co. KG, Langenberg. Таким образом будет решен вопрос содержания пыли в отходных газах; остается открыт вопрос двуокиси серы. Из сих пор известных и собранных автором информации в промышленной практики пока не существует исследовано и успешно в употреблении приспособление для устранения двуокиси серы низких концентраций разных металлургических процессов; с решением этого вопроса придётся пока подождать ещё несколько лет.

Novo orodno jeklo OA 2 v proizvodnem programu Železarne Ravne

Jože Rodič

UVOD

Kmalu bo preteklo desetletje od prvih predlogov raziskovalnega oddelka železarne Ravne, da bi proizvodni program orodnih jekel dopolnili z novim jeklom iz družine jekel legiranih na osnovi 5% kroma in dodatkov molibdena. Težišče uporabnosti različnih variant te družine jekel z ogljikom v mejah od 0,2% do 0,6% je predvsem na področju orodnih jekel za delo v vročem stanju in vse bolj pomembnih visokotrdnih konstrukcijskih jekel, uporabnih tudi na povišanem temperaturah. Razširitev te družine jekel s predstavniki z visoko vsebnostjo ogljika okrog 1% je prinesla nova izredno kvalitetna orodna jekla za delo v hladnem stanju z odlično meroobstojnostjo in odpornostjo proti obrabi ob istočasni dobri žilavosti.

Med jekli tega tipa z visoko vsebnostjo ogljika je prav gotovo najpomembnejše ameriško jeklo tipa A2, ki je v Združenih državah zelo razširjeno, vedno bolj popularno pa postaja tudi v Evropi.

Z izdelavo poizkusnih šarž v majhni indukcijski peči se je raziskovalni oddelček prepričal o lastnostih te vrste jekla, ki so sicer poznane predvsem iz ameriške literature.

V vseh teh letih od preizkusov »laboratorijsko« izdelanih šarž ni bilo mogoče vzbuditi na tržišču tolikšnega interesa za to jeklo, da bi bilo mogoče to jeklo preizkusiti v normalnih industrijskih pogojih.

V letu 1973 so se za razvoj na tem področju odprle nove možnosti. V železarni Ravne je začela redna proizvodnja v novi tovarni strojnih nožev in orodij z močno razširjenim proizvodnim programom. Pomemben delež izvoza v zahodno evropske države in v ZDA je dal nov zelo pomemben impulz razvoju modernega asortimenta orodij in novih vrst orodnih jekel.

Obenem z izgradnjo omenjene tovarne orodij v železarni Ravne je odprla povsem nove možnosti razvoja uvedba najmodernejšega jeklarskega postopka v novem obratu za električno pretaljevanje jekla pod žlindro. Samostojnost železarne Ravne pri oblikovanju nadaljnjega razvoja obenem s proizvodnjo ultračistih EPZ jekel s homogeno makro in mikrostrukturo odpira nove perspektive celotni potrošnji orodnih jekel v državi.

Rezultati se že jasno kažejo. Na osnovi doslej proizvedene količine jekla OA 2 za redno proizvodnjo, ki se bo v letu 1974 kmalu približala 100 tonam, lahko že trdimo, da smo to specialno orodno jeklo spoznali v tolikšni meri, da ga lahko predstavimo našim proizvajalcem orodij, kar je tudi namen te publikacije. Jeklo OA 2 je že v redni proizvodnji. Zanj lahko že normalno sprejemamo naročila in nudimo vse normalne kakovostne garancije.

STANDARDNE KARAKTERISTIKE IN OSNOVNI PODATKI ZA UPORABO JEKLA OA 2

Smerna kemijska sestava v %:					
C	Si	Mn	Cr	Mo	V
1	0,3	0,6	5	1	0,25

Jože Rodič je diplomirani inženir metalurgije in vodja službe za razvoj tehnologije, izdelkov in metalurške raziskave v železarni Ravne.

Primerjava s tujimi standardi:

Z R N e m č i j a		Z D A	
W. No. 17007	DIN 17006	AISI	tip
1.2363	X100CrMoV5.1	A 2	420

Tip jekla:

Jeklo OA 2 je plemenito visoko legirano Cr-Mo-V orodno jeklo za kaljenje na zraku na bazi 5% Cr z visoko vsebnostjo ogljika, namenjeno predvsem za delo v hladnem stanju. Zanj je tipična odlična meroobstojnost v kombinaciji z zelo dobro odpornostjo proti obrabi in dobro žilavostjo. Primerno je tudi za izdelavo orodij, ki se uporabljajo v vročem stanju. To jeklo zavzema pomembno mesto med visokotrdnimi konstrukcijskimi jekli.

Značilnosti in osnovne lastnosti

Jeklo OA 2 se odlikuje predvsem z naslednjimi lastnostmi:

- odlična odpornost proti obrabi,
- zelo dobra žilavost,
- dobra obdelovalnost v žarjenem stanju in dobra sposobnost za brušenje v toplotno obdelanem stanju,
- dobra sposobnost za poliranje,
- zelo pomembna lastnost predstavlja kaljivost na zraku in sploh velika sposobnost prekaljivosti,
- zelo dobra meroobstojnost,
- dobra popustna obstojnost.

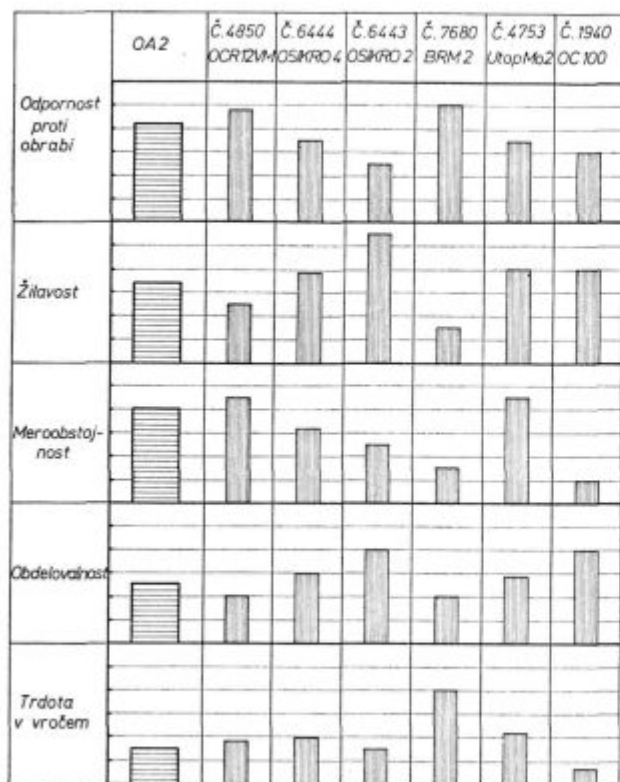
Jeklo OA 2 se izdeluje normalno po EPZ postopku (z električnim pretaljevanjem pod žlindro), zato ima zagotovljeno izredno čistost in homogenost makro in mikrostrukture ter minimalno vsebnost škodljivih elementov, predvsem žvepla.

Primerjava lastnosti

Ce primerjamo glavne lastnosti jekla OA 2 z lastnostmi drugih vrst poznanih orodnih jekel (glej sliko 1), bomo prav lahko ugotovili, kdaj se bomo odločili za izbiro tega jekla.

Jeklo OA 2 ima npr. prednost pri izbiri pred ledeburitnim orodnim jeklom C.4850 (OCR 12 VM) takrat, kadar z žilavostjo jekla OCR 12 VM nismo povsem zadovoljni, lahko pa bi dopustili, da se odpornost orodja proti obrabi nekoliko zmanjša na račun znatno povečane žilavosti. Včasih je pri izbiri odločilno tudi dejstvo, da ima jeklo OA 2 boljšo sposobnost za mehansko obdelavo in brušenje kot vse vrste visoko kromovih ledeburitnih jekel.

Zanimiva je primerjava z jeklom utop Mo 2, ki ima enako legirno osnovo, pač pa znatno nižji ogljik (0,4%) in višji vanadij (1%). Predvsem zaradi boljše žilavosti ima jeklo utop Mo 2 kot visoko trdno konstrukcijsko jeklo prednosti, čeprav se v te namene tudi jeklo OA 2 s pridom uporablja. Višji vanadij omogoča jeklu utop Mo 2 relativno večjo popustno obstojnost, čeprav razlika v primerjavi z OA 2 razen pri najvišjih temperaturah popušcanja ni bistvena.



Slika 1

Primerjava lastnosti jekla OA 2 in drugih znanih vrst orodnih jekel

Področje uporabe

Področje uporabnosti tega jekla je zaradi naštetih značilnih lastnosti izredno široko.

Edinstvena kombinacija lastnosti dela to jeklo primerno predvsem tam, kjer se zahteva odlična odpornost proti obrabi in obenem čim boljše žilavost. Če temu prištejemo še kaljivostne lastnosti, zanesljivost pri kaljenju in meroobstojnost jekla, je pomen tega jekla za zahtevna orodja kompliciranih oblik jasen. Tudi popustna obstojnost je zelo ugodna.

Iz tega jekla se izdelujejo matrice kompliciranih oblik, gladilne matrice, oblikovalne matrice, vlečne matrice, najrazličnejši valji, trni in orodja za valjanje navojev in razna orodja v industriji plastičnih mas in umetnih snovi. Med rezilnimi orodji so najpomembnejši za uporabo tega jekla različni tipi strižnih rezil in orodij za štancanje.

Zaradi odlične meroobstojnosti se to jeklo široko uporablja za raznovrstna merilna orodja.

Tipizacija:

Jeklo OA 2 je novo in se na domačem tržišču šele uveljavlja, zato je seveda »netipizirano«. Glede na izkušnje v Združenih državah in v Zahodni Nemčiji pa mu lahko pripisujemo dobre perspektive pri uveljavljanju na širokem področju uporabe orodnih in visokotrdnih konstrukcijskih jekel.

Vroča predelava:

Normalno območje vroče predelave je 1050—850° C. Pri ogrevanju in zadrževanju na temperaturi pred vročo predelavo je treba upoštevati nagnjenost tega jekla k razogličanju in podvzeti vse potrebne zaščitne mere.

Zaradi kaljivosti na zraku je občutljivost tega jekla pri ohlajanju po končani vroči predelavi razumljiva. Zelo nevarno je izpostavljanje prepihu in vlagi. Zagotoviti je treba dovolj počasno ohlajevanje v peči ali pa v primernih izolirajočih sredstvih.

Preoblikovalna sposobnost za plastično predelavo v vročem pri tem jeklu zaradi visokega ogljika in legirnega sestava ni najboljša. Ingoti izdelani po EPZ postopku imajo precej boljšo sposobnost za plastično preoblikovanje v vročem, zato EPZ izvedbi tudi glede predelave poleg vseh drugih prednosti pripisujemo velik pomen.

Za doseganje dobrih osnovnih lastnosti ima končna temperatura vroče predelave velik pomen in naj bo čim bližja spodnji temperaturi predpisanega območja, vendar ne nižja od 850° C. Po končani vroči predelavi je treba to jeklo čimprej žariti!

Mehko žarjenje:

Po vroči predelavi se priporoča pred mehkim žarjenjem normaliziranje, ki sicer ni obvezno, pač pa s prekrystalizacijo prispeva pomemben delež pri zagotavljanju homogene mikrostrukture in doseganju boljših lastnosti jekla z mehkim žarjenjem.

Ogrevanje mora biti tako pri normalizaciji kot pri žarjenju počasno, po možnosti stopenjsko.

Temperatura normalizacije za prekrystalizacijo je 900° C z zadrževanjem 1 uro na temperaturi.

Temperatura mehkega žarjenja je 830—870° C.

Čas držanja na temperaturi: ca. 2 uri.

Pri normalizaciji in pri žarjenju je treba ustrezno zagotoviti varovanje proti prekomernemu razogličanju površine.

Hitrost ohlajanja po končanem zadrževanju na temperaturi mehkega žarjenja predvsem v območju 800—650° C ne sme presegati 20° C/h do temperature 650° C. Nadaljnje ohlajanje je lahko hitrejše.

Posebno priporočljivo je izotermno žarjenje, če so le za izvedbo postopka ustrezne možnosti.

Postopek izotermnega žarjenja zahteva:

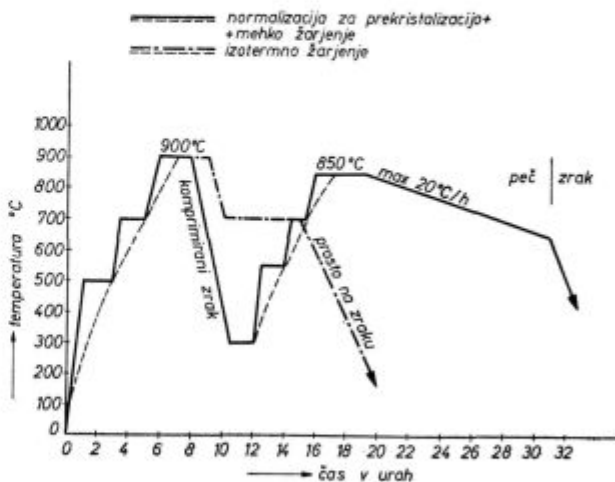
- zadrževanje ca. 2 uri na 900° C
- ohladitev na 700° C in
- zadrževanje 5—6 ur na temperaturi 700° C,
- ohlajevanje na zraku.

Kjer se lahko izvede izotermno žarjenje, ni potrebna normalizacija.

Slika 2 prikazuje opisane postopke.

Trdota:

Trdota jekla OA 2 v žarjenem stanju je običajno v območju 200—250 HB.



Slika 2

Postopek normalizacije in žarjenja za jeklo OA 2

Obdelovalnost:

V žarjenem stanju se to jeklo dobro obdeluje.

Zarjenje za odpravo napetosti:

Zarjenje za odpravo napetosti se izvaja v temperaturnem območju 600–700° C z zadrževanjem na temperaturi najmanj 1 uro. Pri večjih debelinah nad 25 mm se na vsakih 25 mm povečanja debeline čas držanja na temperaturi podaljša za 1 uro. Ohlajanje se izvaja počasi v peči do 500° C, dalje pa na mirnem zraku.

Zarjenje za odpravo napetosti se izvaja po grobi mehanski obdelavi. Nujno potrebno je pri vseh orodjih, ki se po toplotni obdelavi ne brusijo več, posebno če so preseki na raznih delih orodja zelo različni. Velik pomen ima to žarjenje pri orodjih, ki se pred končno toplotno obdelavo močneje ravnavo.

Pri žarjenju za odpravo napetosti ni potrebna posebna zaščita proti razogljčenju.

Kaljenje:

Normalno območje temperatur kaljenja je 930–980° C. S časom zadrževanja na kalilni temperaturi moramo tako kot pri ledeburitnih orodnih jeklih zagotoviti zadostno raztapljanje karbidov v avstenitu.

Za večino orodij je najboljša temperatura kaljenja 960° C.

Za orodja debeline do ca. 80 mm se kaljenje izvaja z ohlajanjem na mirnem zraku, ali pa v rahlem pišu suhega zraka. Za debelejša orodja je potrebno kaljenje v olju. Uporablja se tudi kaljenje v termalni kopeli na ca. 550° C za izenačitev temperature, na kar sledi ohladitev na zraku. Trdota po kaljenju je 62–65 HRC.

Pri ogrevanju na temperaturo avstenitizacije se zelo priporoča dobro predgrevanje v območju 700–800° C, ker se s tem doseže boljša enakomernost temperature po preseku na temperaturi kaljenja, kar v veliki meri zmanjša deformiranje orodij pri kaljenju. Na temperaturi predgrevanja zadržujemo orodje približno 1 uro za vsakih 25 mm debeline največjega preseka. Že na temperaturi predgrevanja je treba poskrbeti za ustrezno zaščito proti razogljčenju, še bolj pomembno pa je to pri nadaljnjem ogrevanju in zadrževanju na temperaturi kaljenja. Priporočljiva je varovalna atmosfera v peči z najmanj 10 % CO ali pa varovalno pakiranje orodij.

Pri kaljenju večjih kosov se priporoča izbira kalilne temperature bližje spodnji meji navedenega intervala, ker se s tem zmanjša količina zadržanega avstenita v jeklu po kaljenju. Ta je namreč v veliki meri odvisna od kalilne temperature in od časa držanja na kalilni temperaturi.

Za manjša ali tanjša orodja priporočajo ogrevanje na kalilno temperaturo v solni kopeli na bazi 70–90 % BaCl₂ in 30–10 % NaCl.

Trdota po kaljenju:

Orodja debeline do 50 mm dosežejo po kaljenju trdoto poprečno 63–64 HRC (tanjša orodja v posameznih primerih tudi precej večje trdote) in prekalijo praktično po celem preseku.

Orodja večjih debelin pa dosegajo že znatno nižje trdote in imajo med trdoto na površini in v sredini precejšnje razlike. Poglejmo nekaj primerov:

Kaljenje na zraku s temperature	Debelina probe		
	75 mm		100 mm
	Trdota površine	Trdota sredine	Trdota površine
970° C	64 HRC	61 HRC	61 HRC
950° C	62 HRC	59 HRC	59 HRC

Popušcanje:

Uporabno območje temperature popušcanja je 150 do 550° C. Največkrat popuščamo jeklo OA 2 na temperaturi 150–250° C. Orodja, ki so izpostavljena udarcem in vsa tista, od katerih zahtevamo večjo žilavost, popuščamo na 400–550° C.

Popušcanje se mora izvršiti takoj po kaljenju, še preden doseže jeklo sobno temperaturo. Najprimernejše je prenesti orodje na popušcanje, ko doseže po kaljenju temperaturo 50–60° C. Preden damo orodje v peč za popušcanje, se mora ohladiti vsaj toliko, da se ga lahko dotaknemo z roko. Pri višjih temperaturah popušcanja je priporočljivo dvakratno popušcanje, kar pa zadošča, če je pravilno izvedeno. Čas popušcanja na temperaturi naj bo ca. 1 uro za vsakih 25 mm debeline, vendar tudi pri najtanjših kosih nikoli manj kot 1 uro.

Jeklo OA 2 ima izražen efekt sekundarne trdote pri popušcanju, ki je tem močnejši, čim višja je temperatura kaljenja. Pri kaljenju v olju je efekt sekundarne trdote močnejši kot pri kaljenju na zraku.

Zaradi efekta sekundarne trdote lahko izberemo razmeroma visoke temperature popušcanja, ki pa imajo ob enaki trdoti prednost pred nižjimi temperaturami glede žilavosti jekla.

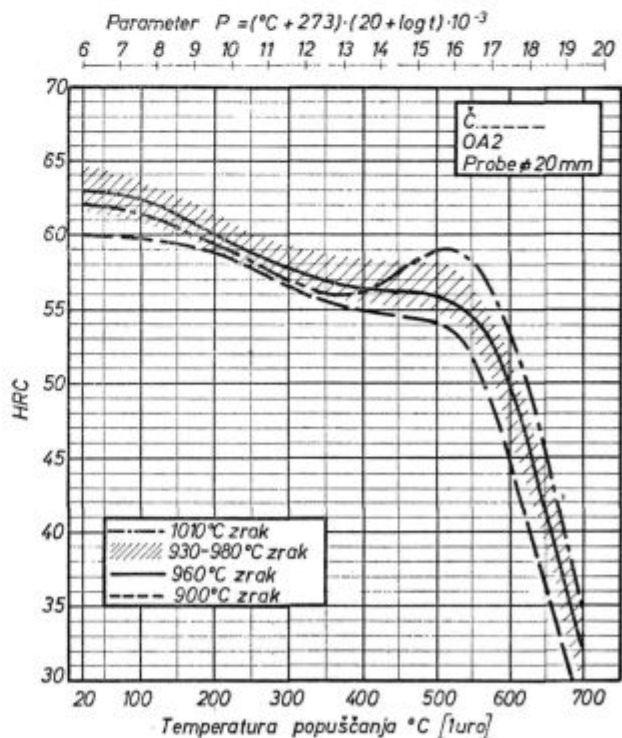
Diagram popušcanja prikazuje odvisnost trdote od temperature kaljenja in temperature popušcanja za kaljenje na zraku (sl. 3).

Delovne trdote orodij

Večina oblikovalnih, rezilnih in prebijalnih orodij ima delovno trdoto v mejah 60–63 HRC.

Orodja za valjanje navojev imajo večinoma nekoliko nižjo omejitev maksimalne dopustne trdote in se toplotno obdelujejo na 60–62 HRC.

Smerna kemijska sestava	C %	Si %	Mn %	Cr %	Mo %	V %
	1	0,3	0,6	5	1	0,25



Slika 3
Diagram popušcanja za jeklo OA 2

Merilna orodja naj imajo maksimalno odpornost proti obrabi, medtem ko žilavost ni pomembna. Zato so delovne trdote največkrat v mejah 62–64 HRC. Za najpreciznejša merilna orodja lahko s posebno preiskavo ugotovimo optimalno kombinacijo temperature kaljenja in popuščanja glede meroobstojnosti.

Oblikovalni valji imajo trdoto v mejah 58–62 HRC.

Pri nekaterih večjih orodjih za ravnanje in upogibanje zadošča delovna trdota 58–60 HRC.

Orodja za industrijo umetnih mas imajo običajno delovno trdoto 58–60 HRC.

Orodja namenjena za delo v vročem imajo največkrat delovno trdoto v mejah 52–55 HRC.

Nitriranje:

Jeklo OA 2 je v splošnem zelo primerno za nitriranje. Če ga nameravamo nitrirati po tenifer postopku, priporočamo kaljenje z višje temperature. Jeklo moramo namreč popuščati na temperaturo, ki je višja od temperature nitriranja ali vsaj njej enaka, pri tem pa ne želimo trdote preveč znižati.

Največkrat v takih primerih kalimo jeklo OA 2 s temperaturo 1040° C, kar si v večini primerov lahko privoščimo. Če uporabimo nitriranje, želimo vsekakor doseči predvsem maksimalno odpornost proti obrabi in lahko na račun zmanjšanja žilavosti zvišamo temperaturo kaljenja.

Če nameravamo jeklo plinsko nitrirati, ga popuščamo na ca. 540° C, če pa ga nameravamo nitrirati po tenifer postopku, ga popuščamo na ca. 570° C.

Pri plinskem nitriranju 15 ur na 520° C pričakujemo nitrirano trdo plast debeline ca. 0,12 mm. Jedro orodja ima pri tem trdoto 54–57 HRC, površina pa 900–1100 HV. Nitriranje v cianidni kopeli daje tanjšo nitrirano plast in bolj krhko kot nitriranje v plinu.

Podhlajevanje

Po normalni ohladitvi s kalilne temperature podhlajevanje do –50° C ali še nižje zagotavlja popolnejši razpad avstenita. Pri takem postopku se doseže trdota 66–68 HRC in povečanje dimenzij za 0,003 mm/mm. Sledeče popuščanje na 150° C daje trdoto okrog 65 HRC, na 200° C pa okrog 64 HRC. V nekaterih primerih uporabe je tak postopek, ki daje maksimalno trdoto orodja in minimalno vsebnost zadržanega avstenita zelo pomemben. Podhlajevanje po predhodnem popuščanju ima pri tem jeklu mnogo manjši učinek.

Podhladitev na –70° C omogoča minimalno vsebnost zadržanega avstenita, nižje podhladitve pa so glede praktičnega učinka neutemeljene.

Mehanske lastnosti

Pri kaljenju s temperature 940° C — t. j. na spodnji meji normalnega kalilnega intervala in popuščanju na 590° C pričakujemo normalno naslednje poprečne mehanske lastnosti:

- trdnost ca. 1600 N/mm²,
- meja plastičnosti ca. 1250 N/mm²,
- raztezek ca. 5 %,
- kontrakcija ca. 15 %.

Pri seriji primerjalnih preiskav⁶ jekla OA 2 klasične izdelave z EPZ jeklom smo ugotovili v primerjavi s temi podatki znatno večje trdnosti ob nekoliko manjši, a vendar zelo zadovoljivi kontrakciji. Naslednja tabela daje primerjavo teh rezultatov za probe Ø 8 mm z dolžino merilnega dela 40 mm.

Mehanske lastnosti jekla OA 2

(srednje vrednosti)

Žilavost je bila doslej še premalo preizkušena, zato lahko podamo samo nekaj podatkov za grobo orientacijo,

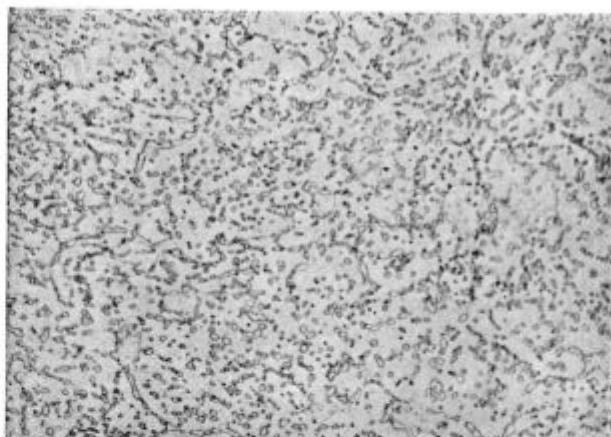
	Kaljenje 940° C zrak Popuščanje 540° C		Kaljenje 940° C zrak Popuščanje 590° C	
	Klasično	EPZ	Klasično	EPZ
Trdnost (N/mm ²)	2080	2160	1770	1810
Meja plastičnosti (N/mm ²)	1850	1950	1600	1680
Raztezek (%)	2,3	4,5	5,7	7,7
Kontrakcija (%)	2,5	9,8	6,0	23,3

ki se nanašajo na klasično izdelano jeklo OA 2. Za preizkušanje žilavosti so bile uporabljene probe, kakršne v železarni Ravne normalno uporabljamo za preizkušanje žilavosti orodnih jekel. To so probe 10 mm × 10 mm × 55 mm, ki imajo v sredini oslabitev za 1 mm s polmerom 10 mm.

Stanje prob	Poprečna žilavost (6 prob) J
Kaljeno	32,7
Popuščano 100° C	22,9
Popuščano 300° C	41,5
Popuščano 500° C	38,8

Metalografija jekla OA 2

Jeklo OA 2 izdelano po EPZ postopku doseže v žarjenem stanju zelo lepo homogeno sferoidizirano strukturo (slika 4), ki sestoji iz osnove nizkolegiranega ferita in razmeroma velike količine (okrog 15 utežnih odstotkov) karbidov, od katerih je približno ena polovica tipa M₂C in druga polovica tipa M₇C₃.



Slika 4
Mikrostruktura žarjenega jekla OA 2 (povečava 500×)

Po kaljenju so v mikrostrukturi tega jekla martenzit, zadržani avstenit in karbidi. Med ogrevanjem na temperaturo avstenitacije se kompleksni karbidi razmeroma počasi raztapljajo, dokler temperatura ne prekorači ca. 930° C. Na normalni temperaturi kaljenja (ca. 960° C) vsebuje avstenit večino ogljika, kroma, vanadija in molibdena v jeklu, vendar še vedno ostaja okrog 5 % karbidov neraztopljenih. Neraztopljeni karbidi so v glavnem tipa M₇C₃, nekaj pa je prisotnih tudi karbidov tipa M₂C.

METALOGRAFIJA V ZVEZI S TOPLOTNO OBDELO VO ORODIJ VELIKIH PRESEKOV¹ IZ JEKLA OA 2

Kadar je treba toplotno obdelati orodja večjih debelin nad 80–100 mm se prav lahko zgodi, da bo trdota nižja od zahtevane, če ne podvzamemo posebnih mer ob pazljivem delu. Obstajata predvsem dva možna vzroka za doseganje prenizke trdote.

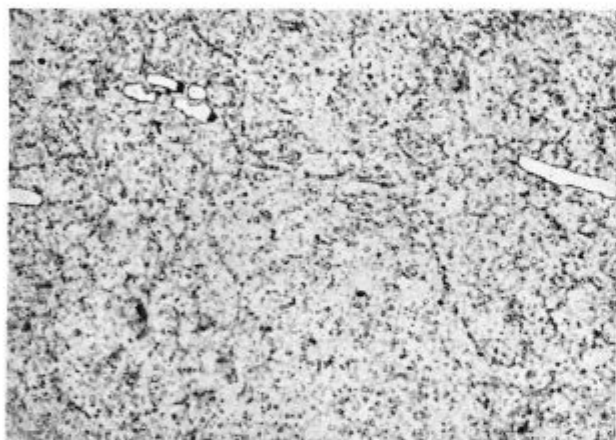
Eden od obeh je dopuščanje prekomernega izločanja karbidov z razmeroma počasnim ohlajevanjem v temperaturnem območju od 980° C do 650° C.

Drugi vzrok pa je tvorba bainita ob istočasni možni stabilizaciji avstenita.

Ce jeklo kalimo v olju s temperature 980° C, dobimo v mikrostrukturi samo martenzit z zadržanim avstenitom in neraztopljenimi karbidi (slika 5). Jeklo ima trdoto ca. 65 HRC.

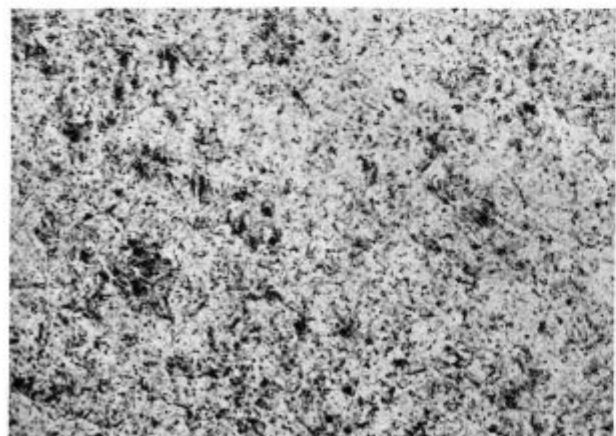
Ce jeklo ohlajamo s hitrostjo, kakršna ustreza ohlajanju debelejših palice ca. 150 mm Ø na zraku do temperature 550° C in dalje v olju (slika 6), opazimo izločanje karbidov na mejah zrn in tudi nekaj močno jedkanih produktov visokotemperaturnih transformacij poleg martenzita, zadržanega avstenita in neraztopljenih karbidov. Kljub prisotnosti izločenih karbidov po mejah zrn in kljub majhni količini produktov visokotemperaturnih transformacij je trdota še vedno okrog 65 HRC.

Seveda, če pa jeklo ohlajamo na zraku od temperature kaljenja vse do sobne temperature s hitrostjo, ki ustreza



Slika 5

Mikrostruktura kaljenega jekla OA 2 (povečava 500 ×)



Slika 6

Primer mikrostrukture kaljenega jekla OA 2 večje debeline (povečava 500 ×)

ohlajanju palice ca. 150 mm Ø, dobimo poleg sestavin strukture prikazane na sliki 6 še bainit in trdota je samo ca. 56 HRC. V takem primeru meritve na rentgenskem difraktomtru pokažejo vsebnost zadržanega avstenita okrog 24 %, medtem ko je v enakem kosu jekla pri ohlajanju na zraku do 550° C in dalje v olju zadržanega avstenita samo okrog 13 %. Tako lahko nizko trdoto pri ohlajanju na zraku do sobne temperature pripisujemo prisotnosti bainita in večji količini zadržanega avstenita.

Ce hočemo torej preprečiti prenizko trdoto pri kaljenju orodij velikih presekov iz jekla OA 2, moramo pospešiti ohlajevanje v temperaturnem območju bainitne premene med 400 in 200° C. Ta zahteva je izpolnjena lahko tudi pri termalnem kaljenju ali kaljenju v olju do temperature ca. 550° C ali nižje, čemur sledi ohlajevanje na zraku do sobne temperature. Hitra ohladitev do 550° C znatno skrajša čas ohlajevanja na zraku od 550° C do 250° C v primerjavi s časom, ki je za to potreben, če je bilo ohlajevanje od kalilne temperature do 550° C počasno. Seveda je boljše hitro ohlajevanje do temperature pod 550° C. V kolikor se jeklo počasi ohlaja od ca. 250° C do sobne temperature, so namreč deformacije in dimenzijske spremembe pri kaljenju minimalne.

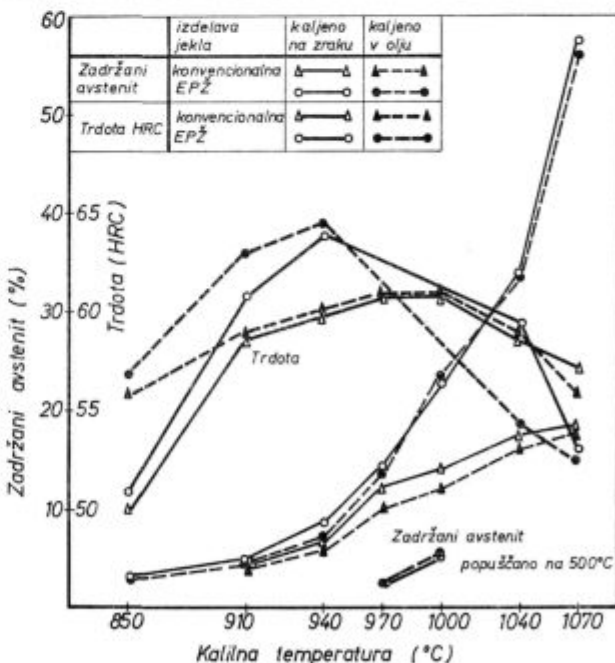
Normalno je v dobro kaljenem jeklu OA 2 okrog 10 do 15 % zadržanega avstenita.

Običajno popuščanje na 150–250° C skoraj nima vpliva na zadržani avstenit v jeklu. Zato je potrebno preprečiti nevarnost kakršnegakoli pregretja med avstenitizacijo pri kaljenju, ker ima pregretje za posledico znatno povečanje količine zadržanega avstenita.

Trdota orodij popuščanih na ca. 200° C je okrog 60 HRC, po popuščanju na ca. 300° C pa okrog 58 HRC. Pri popuščanju v območju med 300° C in 500° C se trdota zelo znatno znižuje, nekoliko nad 500° C pa začne hitro padati. To odpornost proti zmečkanju pripisujejo zelo počasnemu naraščanju cementitnih zrn v 5 % Cr — popustnem martenzitu. Legirani karbidi tipa M₂C se izločajo v popustnem martenzitu šele, ko temperatura popuščanja preseže območje 500–550° C.

Normalna mikrostruktura jekla OA 2 po popuščanju ima naslednje komponente:

popustni martenzit, karbidi (neraztopljeni in izločeni), bainit (zaželeno čim manj) in zadržani avstenit, katerega količina naj bo čim manjša.



Slika 7

Odvisnost vsebnosti zadržanega avstenita v jeklu OA 2 od kalilne temperature, ohlajevalne hitrosti in od načina izdelave jekla¹⁾

Posebne preiskave

V nadaljnjem podajamo za informacijo nekaj rezultatov in ugotovitev posebnih preiskav jekla OA 2, pri čemer pa poudarjamo, da planirane preiskave še niso zaključene in zato ti rezultati niso dokončni, ampak le informativni za grobo predstavbo o nekaterih zanimivih lastnostih tega jekla.

Vsebnost zadržanega avstenita¹³

S ploščicami dimenzij $5 \times 25 \times 50 \text{ mm}^3$ smo po različnih postopkih toplotne obdelave določali vsebnost zadržanega avstenita z rentgenskim difraktometrom. Rezultati teh meritev so prikazani na sliki 7, ki kaže že omenjeni vpliv temperature kaljenja na vsebnost zadržanega avstenita v tem jeklu.

Linearni temperaturni razteznostni koeficienti

Slika 8 prikazuje meritve linearnih razteznostnih koeficientov v temperaturnih območjih od sobne temperature do 700°C .

Premenske točke

OA 2 — Zelezarna Ravne					
	šarža 11230 klasična izdelava	šarža 01127 EP2 2 t ingot — gredice	Sagamore lit ³	A 2 lit ⁴	
Ogrevanje	$2,5^\circ \text{C/min}$	$2,5^\circ \text{C/min}$	ca. 1°C/min	793	
Ac začetek	768°C	770°C	793°C		
Ac konec	808°C	808°C	816°C		
Ohlajanje	$2,5^\circ \text{C/min}$	$2,5^\circ \text{C/min}$	ca. $0,5^\circ \text{C/min}$		
Ar začetek	745°C	738°C	768°C		
Ar konec	690°C	675°C	743°C		
Sestava	C %	0,97	1,00	1,00	
	S %	0,012	0,007	—	
	P %	0,029	—	—	
	Si %	0,25	0,18	0,30	0,30
	Mn %	0,60	0,57	0,50	0,70
	Cr %	5,18	5,30	5,00	5,25
	Mo %	1,01	0,99	1,00	1,15
	V %	0,22	0,29	0,20	0,30
	Ni %	0,23	0,25	—	—
	Cu %	0,16	0,17	—	—

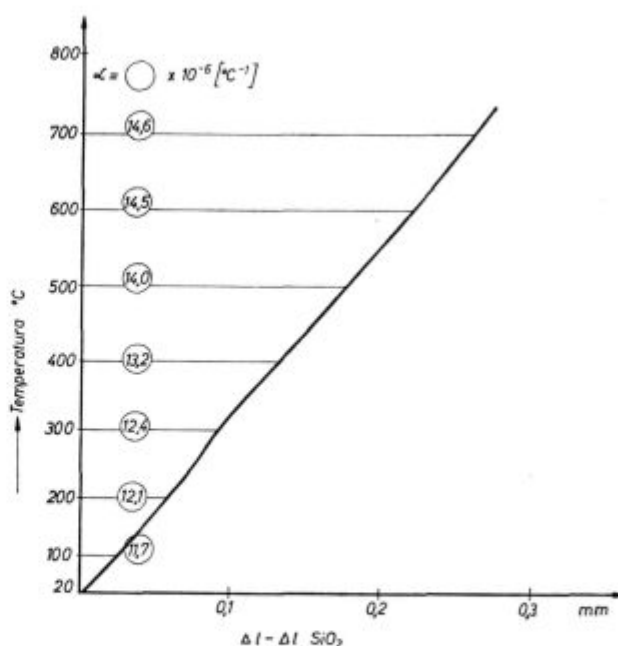
Dimenzijske spremembe pri toplotni obdelavi

Po metodi¹² dilatometrijskih meritev dimenzijskih sprememb zaradi strukturnih premen smo spremljali dilatacije v posameznih temperaturnih območjih in za posamezne karakteristične cikle toplotne obdelave.

Slika 9 prikazuje spremljanje dimenzijskih sprememb pri kaljenju.

Ogrevanje smo izvedli tako, da smo dilatometrijsko probico v kvarčni cevki vložili v peč na temperaturi avstenitizacije 940°C in jo po ogretju na to temperaturo avstenitizirali 15 minut. Sledilo je ohlajanje v dilatometrijski cevki z argonovo atmosfero brez zaščitne cevi na zraku. Jasno je izražena M. točka, celotna relativna sprememba dimenzije glede na izhodno žarjeno stanje je znašala $+4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mm/mm}$.

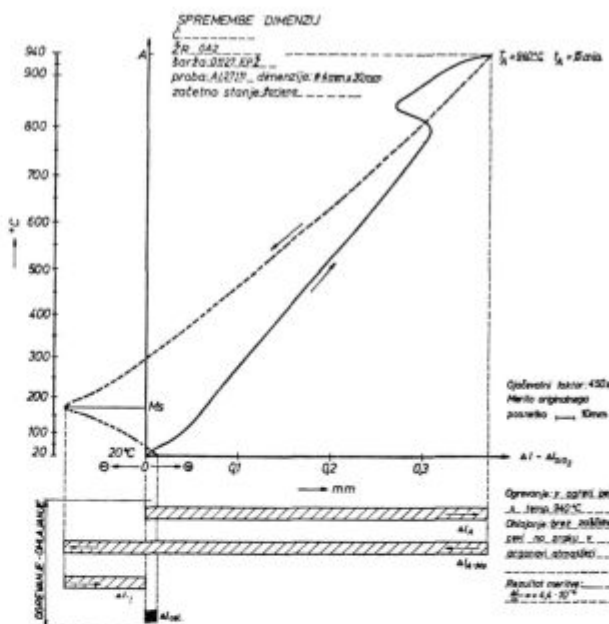
Slika 10 kaže take meritve za cikel kaljenja in popuščenja na 150°C — 1 uro, pri čemer smo izmerili končno spremembo $+5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mm/mm}$.



Jeklo OA2, 01127 EPŽ
Določanje LTRK
Hitrost segrevanja $2,5^\circ \text{C/min}$
Ojačevalni faktor 450 x
Merilo originalnega posnetka — 10 mm

Slika 8

Linearni temperaturni razteznostni koeficienti jekla OA 2

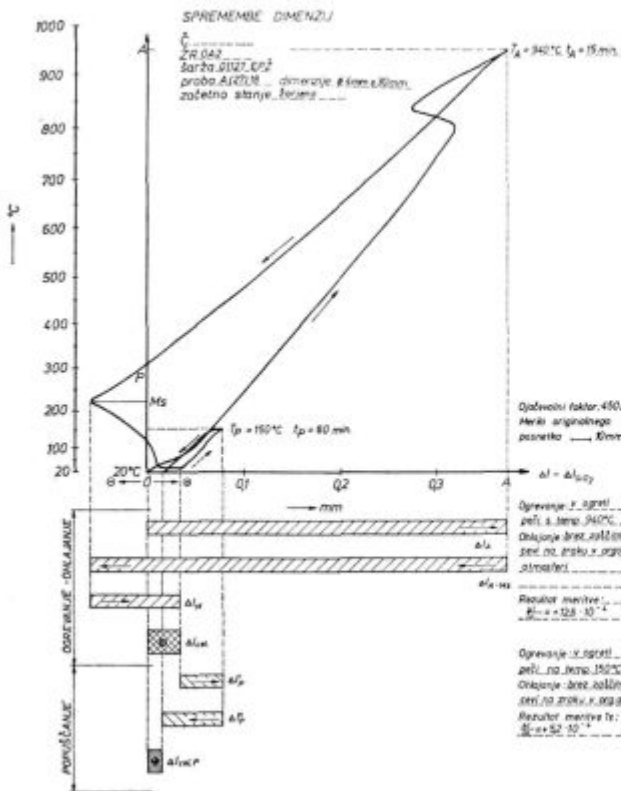


Slika 9

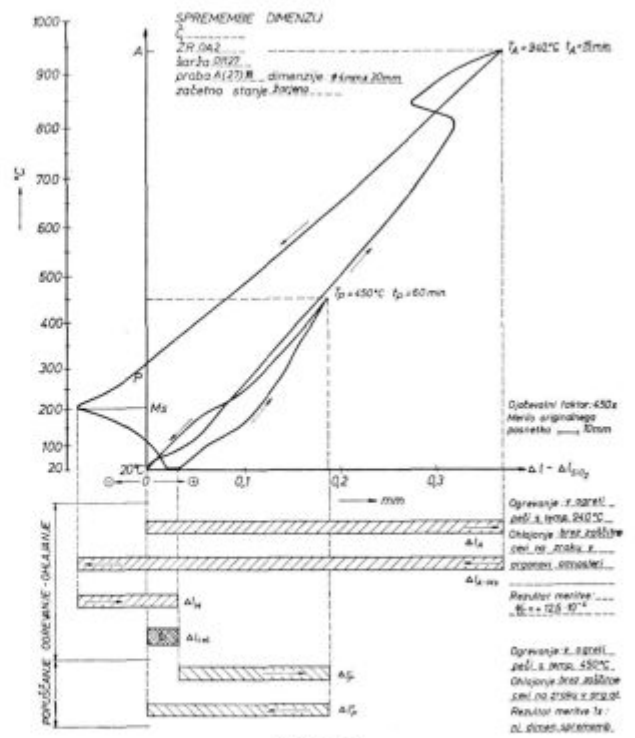
Dimenzijske spremembe pri toplotni obdelavi

Slika 11 prikazuje potek dimenzijskih sprememb v ciklu kaljenja in popuščenja na 300°C — 1 uro. Po končanem ciklu je sprememba dimenzije $+2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mm/mm}$.

Slika 12 pa prikazuje dimenzijske spremembe pri kaljenju 940°C in popuščenju na 450°C 1 uro. Po celotnem ciklu je bila celotna sprememba dimenzij enaka 0.



Slika 10
Dimenzijske spremembe pri toplotni obdelavi



Slika 12
Dimenzijske spremembe pri toplotni obdelavi

V naslednji tabeli so podane meritve, katere smo izvedli za jeklo izdelano po klasični tehnologiji in analogne meritve za jeklo EPZ iz redne proizvodnje, kovano iz ingotov teže 2 t. Očitne so velike prednosti EPZ jekla.

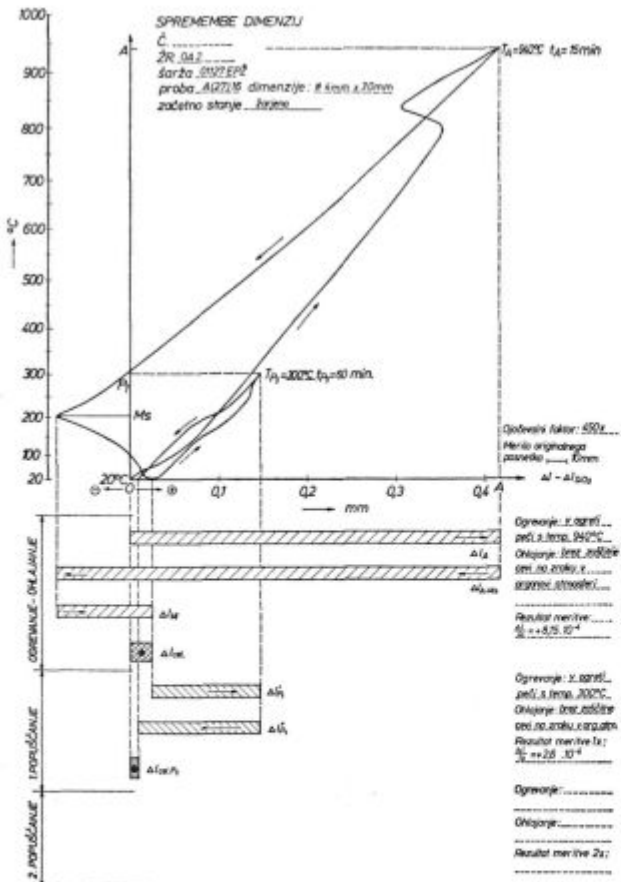
Pregled meritev za jeklo OA 2	Relativne dimenzijske spremembe $\Delta l/l_0$ — žarjeno stanje	
	šarža 11230 klasična izdelava	šarža 01127 EPZ 2 t
Kaljenje po postopku opisanem na slikah 9—12	$14,4 \cdot 10^{-4}$ $13,0 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Popuščanje 150° C	$9,3 \cdot 10^{-4}$ $8,5 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Popuščanje 300° C	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$2,66 \cdot 10^{-4}$ $0,74 \cdot 10^{-4}$
Popuščanje 450° C	\emptyset $3,0 \cdot 10^{-4}$	\emptyset $1,5 \cdot 10^{-4}$

Podani rezultati raziskav še niso kompletni, ker so v toku še nadaljnje raziskave pri drugih pogojih avstenitizacije.

Primerjava izotermnih TTT diagramov

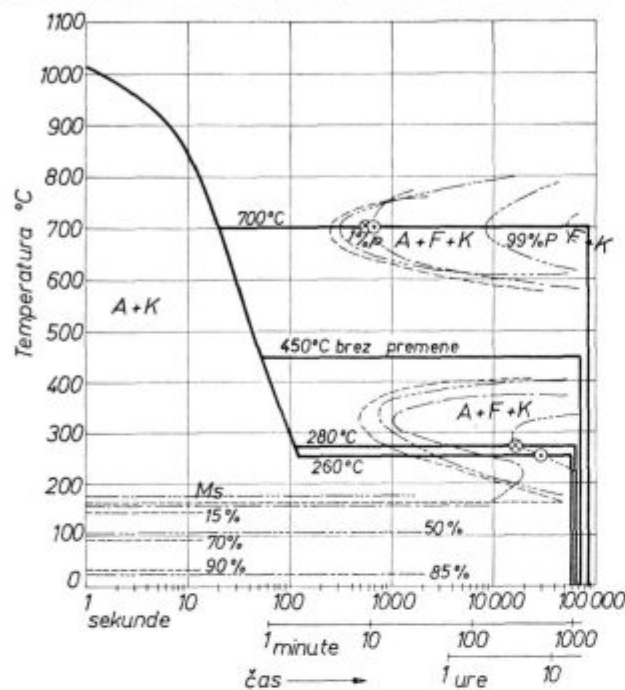
Slika 13 kaže primerjavo izotermnih TTT diagramov iz različnih literarnih virov^{1,2,3} z našimi poizkusi⁶.

Ugotovili smo, da se začetek premene v perlitni stopni in začetek martenzitne premene za naše jeklo OA 2 dobro ujema s podatki iz literature, začetek premene v bainitni stopnji pa je pri našem jeklu glede na podatke iz literature pomaknjen v TTT diagramu precej bolj v desno k daljšim časom.



Slika 11
Dimenzijske spremembe pri toplotni obdelavi

Jeklo	C%	Si%	Mn%	Cr%	Mo%	V%	Ac _{zad.}	Ac _{kon.}	Avsteniti- zocna	Legenda	Vr
A2	0,90	0,30	0,70	5,25	1,5	0,30	733°C		970°C	-----	lit 1)
A2/420	0,97	0,60	0,48	4,58	1,04	0,25			1010°C ^h	-----	lit 2)
C 550	1,00		0,60	5,2	1	0,20			980°C	-----	lit 5)
OA 2 01127EPZ	0,94	0,18	0,57	5,26	1,01	0,26	770°C	808°C	1010°C	⊙ zadržek premene	lit 6)
OA 2 R230	0,97	0,25	0,60	5,18	1,01	0,23	758°C	808°C	1010°C	⊙ zadržek premene	lit 6)



Slika 13

Primerjava izotermnih TTT diagramov jekla OA 2

ZAKLJUČKI

Namen te publikacije je bil, da podamo informacijo dosedanjih raziskav novega jekla OA 2, ki sicer še niso zaključene, dovoljujejo pa že presojo kakovostnih lastnosti tega jekla v zvezi s področji uporabnosti.

Podani so rezultati preiskav osnovnih lastnosti, katere pa bo treba dopolniti in povezati z informacijami o obnašanju tega jekla pri praktični uporabi.

Literatura:

1. Payson: The Metallurgy of tool steels — 1962 J. Wiley & Sons, New York, London.
2. Roberts — Hamaker — Johnson: Tool Steels — 1962 Metals Park.
3. Tool Steels Handbook — Allegheny Ludlum Steel Corporation, Pittsburgh, PA.
4. STEELECTOR — The Allegheny Ludlum Tool Steel.
5. Katalog Fagersta — Jeklo C 550.
6. Uranc F.: Osvajanje jekla OA 2, interna raziskovalna naloga Železarne Ravne 0-7302.
7. Uranc F.: Legirana orodna jekla za delo v hladnem, interna raziskovalna naloga Železarne Ravne Pub-6603.
8. Pšeničnik J.: Osvajanje jekla OCR 12 VM, interna raziskovalna naloga Železarne Ravne 0-7003.
9. Rodič A., J. Pšeničnik, J. Gradišnik: Lastnosti orodnih jekel za delo v vročem, izdelanih po različnih postopkih, interna raziskovalna naloga Železarne Ravne R-7306.
10. Rodič J., A. Šegel: Metoda določanja dimenzijskih sprememb, interna raziskovalna naloga Železarne Ravne 0-7003 in R-7221.
11. Pori R., A. Rodič: interna preiskava Železarne Ravne DK-87/1974.
12. Rodič J., A. Šegel: Metoda određivanja dimenzijskih promjena pri termičkoj obradi zbog strukturnih preobražaja — Alatični čelici, pogl. II-8, izdanje Metalbiro, Zagreb 1973.
13. Grešovnik F., F. Uranc: Določanje vsebnosti zadržanega avstenita v jeklu OA 2 z rentgenskim difraktometrom, interna raziskovalna naloga Železarne Ravne 0-7302.

Odgovorni urednik: Jože Arh, dipl. inž. — Člani Jože Rodič, dipl. inž., Viktor Logar, dipl. inž., Aleksander Kveder, dipl. inž., Edo Žagar, tehnični urednik.

Oproščeno plačila prometnega davka na podlagi mnenja Izvršnega sveta SRS — sekretariat za informacije št. 421-1/72 od 23. 1. 1974

Naslov uredništva: ZPSŽ — Železarna Jesenice, 64270 Jesenice, tel. št. 81-231 int. 385 — Tisk: GP »Gorenjski tisk«, Kranj