

Uvajanje vakuumske metalurgije

S serijo šarž, evakuiranih v komori pri 0,5—1,0 Torra, smo skušali ugotoviti vpliv tehnologije izdelave šarže, dodatka Al za dezoksidacijo, časa in pritiska evakuiranja na zmanjšanje Al_2O_3 in SiO_2 v vključkih ter na intenzivnost odstranjevanja vodika in dušika. Z verjetnim mehanizmom dezoksidacije smo predvsem osvetlili vpliv opeke ponve in stopnjo dezoksidacije na količinske odnose med glavnimi oksidi v vključkih. Podana je tudi primerjava med komponentami v vključkih za šarže, obdelane samo s plinastim argonom in za evakuirane šarže.

UVOD

Z določenimi dezoksidacijskimi tehnologijami na splošno moremo vplivati na obliko, velikost in razdelitev oksidov v vključkih, zmanjšanje količine vodika pa je le delno odvisno od kvalitete porabljenih surovin v vložku oz. med dezoksidacijo.

Uspešno zmanjšanje vodika je možno z industrijskim evakuiranjem, saj so danes znani postopki, kjer z veliko sigurnostjo znižamo vodik do 65 %.

Evakuiranje jeklenih talin postaja zaradi določenih specifičnih prednosti, ki jih evakuirano jeklo izkazuje napram standardnim proizvodnim postopkom, praktično nujno delovna operacija za razne kvalitete jekla.

Učinek evakuiranja na splošno je odvisen od višine podtlaka, časa evakuiranja in od reakcij, ki so v talini sami funkcija različnih pogojev t. j. količine aluminija, stopnje predhodne dezoksidacije, temperature taline in kvalitete proti ognju odpornega materiala.

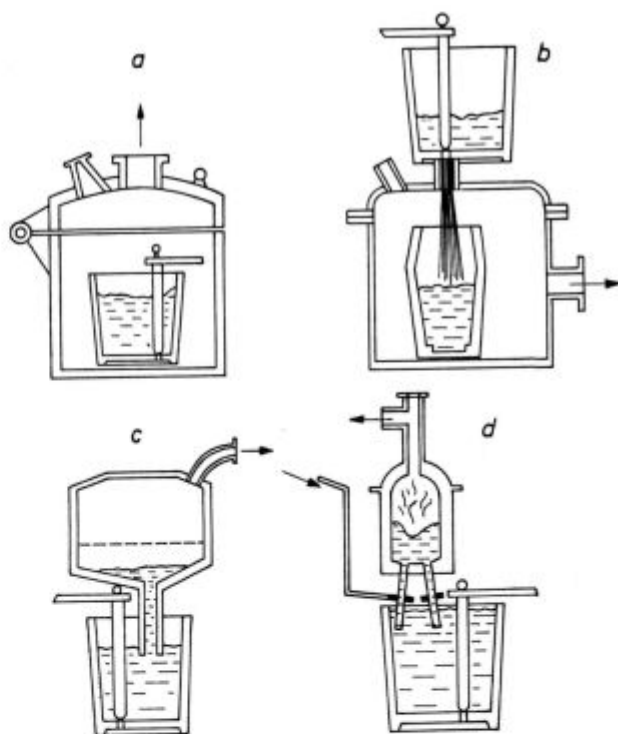
1. OBDELAVA TALINE V VAKUUMU (splošni literaturni pregled)

Značilno za postopek evakuiranja je, da potrebuje podtlake 0,5—10 Torra, razmeroma kratke čase za potrebne reakcije, kar je omejeno z določeno izgubo temperature taline v ponvi oz. z livno tehniko in je uporaben praktično za vse teže šarž. Evakuiranje se lahko izvede med samim litjem — evakuiranje curka med litjem v vakuumsko komoro, ali pa po stacionarni metodi, s cirkulacijo taline (R-H) in z dviganjem taline (D-H), (glej sliko 1).

Evakuiranje taline v ponvi po stacionarni metodi je najenostavnejše.

Polno livno ponev postavimo v komoro, jo prekrijemo s pokrovom, vklopimo črpalke za vakuum. Pri evakuiranju nepomirjene taline pride do zelo živahnega izkuhavanja, do učinkovite degazacije. Pri evakuiranju pomirjene taline ni izkuhavanja, zato dovajamo inertni plin, s čemer moremo običajno doseči željeno znižanje vodika. Slično degazacijo dosežemo pri cirkulaciji taline po R-H postopku ali z dviganjem taline po D-H.

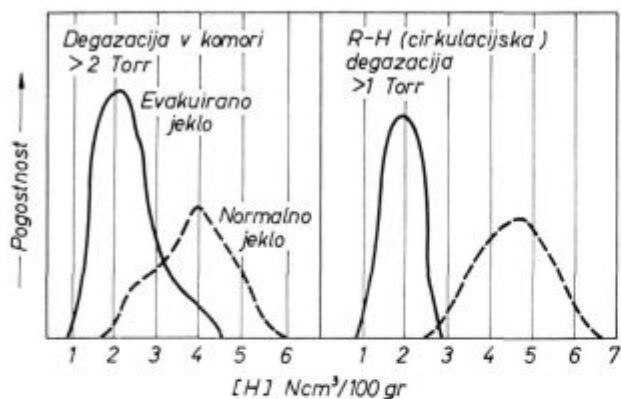
Prednost teh načinov degazacije je v tem, da moremo končno dezoksidacijo in delno dolegiranje izvesti šele po evakuiranju, kar dovoljuje večje sigurnosti, zahteva manj dezoksidantov in izdelano jeklo je bolj čisto.



a - Degazacija ponve v komori
b - Litje v vakuumu
c - D-H degazacija
d - R-H (cirkulacijska) degazacija

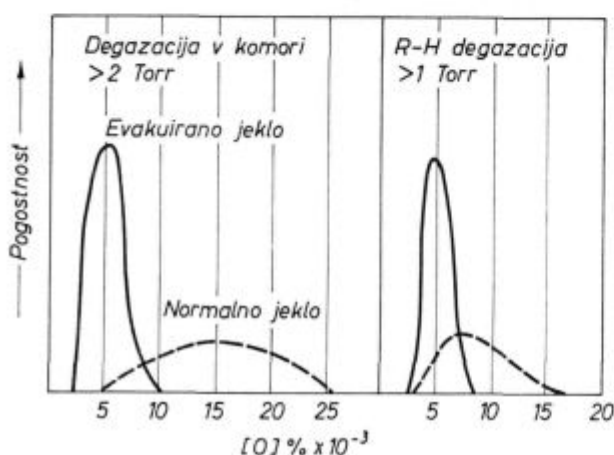
Slika 1

Različni načini degazacije jeklene taline



Slika 2

Vpliv različnih načinov degazacije na odstranjevanje vodika



Slika 3

Vpliv različnih načinov degazacije na odstranjevanje kisika po dezoksidaciji

Problem je v kvaliteti obloge ponve — možnost reakcij med talino in oksidi iz obloge — in v sigurnem načinu dodajanja nujno potrebne količine aluminijskega v talino v ponvi.

Praktično dosegljive vrednosti vodika in kisika pri omenjenih načinih degazacije prikazujemo v slikah 2 in 3.

Izboljšave, ki jih prinese evakuiranje, so obsežne v:

- izboljšanje tople predelave,
- višji vrednosti raztezka in kontrakcije,
- višji vrednosti žilavosti v prečni smeri,
- zmanjšanje nagnjenosti h kosmičavosti,
- izboljšanje magnetnih lastnosti transformatorske pločevine.

V tehnološkem smislu dovoljuje uspešno evakuiranje sledeče:

- pri obločnem elektro postopku moremo opustiti belo žlindro, ki jo nadomesti degazacija,

2. STACIONARNA DEGAZACIJA TALINE V VAKUUMSKI KOMORI V JEKLAJNI RAVNE

2.1. Opis postrojenja

Vakuumska naprava »Stokes« je bila namenjena za pretočno evakuiranje.

V Železarni Ravne so jo preuredili na evakuiranje jekla v ponvi.

Uporabljajo običajno 30 t ponev, podaljšano za 700 mm. Kljub temu povišanju nastopajo pri težah šarže preko 27 t težave — brizganje taline preko roba ponve, kar predstavlja obratovalne nevšečnosti.

Da bi lahko evakuirali tudi 30 t taline, je v konstrukciji nova ponev. Ponev je obzidana z normalno šamotno opeko, prav tako je normalno obzidan zamašni drog. Dosedanje praktične izkušnje kažejo, da pride do abnormalno velikih erozij opeke na ponvi in drogu v višini žlindre in pri dnu oz. v območju okrog poroznega kamna za prepihanje s plinastim argonom.

Vzdržnost ponve je trenutno poprečno 12 šarž z vmesnim krpanjem.

Naprava je grajena za 30 t šaržo. Stopnja vakuuma je 500...850 mikronov, to je 0,5...0,8 Torra. Ciklus evakuiranja traja 15 do 18 minut.

Poraba vode znaša 1500...2400 l/min, odvisno od temperature vstopne vode. Temperatura vode v kondenzatorjih je 20...24°C. Pritisk vode je 2,2...2,4 atm.

Poraba pare je 6000 kg/h, temperatura pare 280°C, pritisk 8...8,5 atm.

Število ejektorskih stopenj je 7, prostornina vakuumske komore 88,3 m³, sesalna moč brez 6 in 7 stopnje pa 1600 m³/min pri 0,6 Torra.

Poraba argona, ki ga spustimo skozi talino po prvi stopnji, to je po 5—6 min. znaša 70...100 litrov/min.

Ponev normalno pripravijo z dodatnim ovijanjem ročice za pritrditev zamašnega droga in zgornji del vodila z azbestnim platnom. Zamašni drog ojačajo v območju največje erozije z ovijanjem azbestnega traku, namočenega v šamotno malto.

Ponev pred uporabo ne ogrevajo dodatno, toplota je le toliko kolikor zadrži toploto od predhodne šarže to je okrog 400°C. Novo obzidano ponev posušijo in odlijejo eno šaržo brez evakuiranja. Pred šaržo, ki jo nameravajo evakuirati, najprej evakuirajo prazno ponev najmanj eno uro pri novi ali zakrpani ponvi in najmanj pol ure pri že uporabljeni dobri ponvi. S predevakuiranjem ponve so povečali učinek evakuiranja taline za okrog 35 % napram rezultatom, ki so jih dobili brez tega manevriranja.

Talino izlijejo iz peči v predevakuirano ponev, v kateri izvedejo tudi končno dezoksidacijo. Žlindre zadržijo čim več v peči, praktično v količini 70...90 %. Ponev s talino postavijo nato v komoro, priključijo zaščiteno kovinsko fleksibilno cev

za dovod plinastega argona, pokrijejo komoro in prično z evakuiranjem. Najprej vklopijo 6. 5. 4. in 3. stopnjo, po dveh do treh minutah, ko dosežejo 150 mm Hg pritiska, vklopijo še 2. stopnjo in pri 200 mm Hg, to je po cca 4 min., še prvo stopnjo. Ko dosežejo po cca 6 minutah tlak okrog 0,6 mm Hg, dodajo argon za premešanje taline. Med evakuiranjem in preprihovanjem taline z argonom se vakuum nekoliko spreminja in sicer med vrednostjo 0,6—1,0 mm Hg.

2.2. Program raziskav

Da bi določili najvplivnejše parametre, ki degazacijo spremljajo, smo v 25 t E-peči izdelali 14 šarž po internem standardnem tehnološkem regulativu z vakuumsko degazacijo.

Pri vseh šaržah smo zasledovali:

- skupni kisik po normalnem izkuhavanju taline v peči,
- skupni kisik 20—35 min. pred izpustom,
- skupni kisik v talini ob koncu izpusta, ko je bila ponev napolnjena,
- skupni kisik v talini po evakuiranju,
- skupni kisik po odlitju druge livne plošče.

Vzorčevanje smo izvedli delno s potopnimi kokilami, delno z evakuiranimi cevkami.

Glavne oksidne spojine Al_2O_3 in SiO_2 v vključkih smo analizirali na vzorcih taline 6—7 min. in pol minute pred evakuiranjem in po evakuiranju.

v vseh vzorcih smo analizirali količino kislinc topnega aluminija.

Vodik in dušik smo analizirali:

— v vzorcih taline 6—7 min. pred evakuiranjem, ko je ponev napolnjena, po evakuiranju in v izdelani šarži. Vzorčevanje za vodik in analiziranje je izvedel po standardni metodi kemijski laboratorij Železarne Ravne.

Kot je razvidno iz tabele 1 je bilo izdelanih 10 šarž kvalitete Utop Ex. 1 oz. 2, po ena šarža ECN 200, TV 4, VCN Mo 200 in St 523. Količine ogljika v izdelanih šaržah so bile med 0,49... 0,57 %, v mehkejših kvalitetah med 0,15... 0,26 %.

Normalno izkuhavanje po oksidaciji je trajalo med 32 in 40 minut, izjemoma 25, 67 in 90 minut.

Na splošno so bili tehnološki parametri izdelave šarž v ozkih mejah odstopanja, tako da je bilo možno rezultate vpliva teh parametrov primerjalno uporabiti.

V tabeli 1 prikazujemo poleg kemijske sestave jekla še količine skupnih kisikov v posameznih vzorcih, kalkulacijsko količino nevezanega kisika ob koncu normalnega izkuhavanja taline in čas izkuhavanja. V tabeli 2 navajamo podatke o aluminiju, količine kislinskega Al pred in po evakuiranju ter kemijsko analizo glavnih oksidov v vključkih pred in po evakuiranju.

V tabeli 3 so analize vodika in dušika pred in po evakuiranju.

Tabela 1

Sarža št.	Kvaliteta	C	Si	Mn	O	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆	Čas izkuhavanja — min.
24159	Utop ex. 1	0,56	0,29	0,63	0,002	0,0242	0,0148	0,0082	0,0118	0,0072	0,0026	36
24181	"	0,55	0,25	0,57	0,0018	0,0246	0,0138	0,0082	0,0105	0,0084	0,0025	32
24183	"	0,57	0,31	0,64	0,0048	0,0233	0,0128	0,0068	0,0163	0,0097	0,0085	39
24184	"	0,55	0,28	0,57	0,0045	0,0277	0,0129	0,0073	0,0147	0,0088	0,0044	40
24214	ECN 200	0,16	0,3	0,43	0,0076	0,0313	0,0322	0,0254	0,0178	0,0128	0,0074	37
24210	TV 4	0,51	0,3	1,27	0,005	0,0298	0,0143	0,0088	0,0102	0,0087	0,0064	45
24211	VCN Mo 200	0,26	0,33	0,38	0,0062	0,0260	0,0268	0,0150	0,0148	0,0148	0,006	38
24157	Utop ex. 1	0,57	0,20	0,56	0,0032	0,0246	0,0106	0,0046	0,0089	0,0073	0,0037	67
24158	Utop ex. 1	0,57	0,27	0,6	0,0027	0,0285	0,0105	0,005	0,0127	0,0081	0,0038	90
24272	"	0,55	0,3	0,55	0,0022	0,0202	0,0162	0,0102	0,0104	0,0079	0,0029	37
24273	"	0,51	0,21	0,5	0,0038	0,0213	0,0121	0,0061	0,0116	0,0072	0,0039	36
24274	"	0,49	0,23	0,58	0,0068	0,0267	0,0162	0,0106	0,0146	0,0089	0,0068	25
24277	Utop ex. 2	0,49	0,25	0,56	0,0045	0,0270	0,0158	0,010	0,0122	0,0065	0,0044	30
24220	St 523	0,15	0,36	1,17	0,0031	0,0466	0,0396	0,0355	0,0064	0,0064	0,0034	40

O — skupni kisik v izdelani šarži

O₁ — skupni kisik v talini 20—35' pred izpustom

O₂ — skupni kisik v talini po izkuhavanju (5—15' pred izpustom)

O₃ — nevezani kisik v talini po izkuhavanju

O₄ — skupni kisik v talini 6—7' pred evakuiranjem

O₅ — skupni kisik v talini 1/2' pred evakuiranjem

O₆ — skupni kisik v talini po evakuiranju

Tabela 2

Šarža št.	Dod. Al kg/t	Nekovinski vključki %								
		Al ₁	Al ₂	Al ₃	(Al ₂ O ₃) ₁	(SiO ₂) ₁	(Al ₂ O ₃) ₂	(SiO ₂) ₂	(Al ₂ O ₃) ₃	(SiO ₂) ₃
24159	0,47	0,032	0,026	0,007	0,016	0,004	0,0064	0,004	0,001	0,002
24181	0,51	0,038	0,027	0,004	0,017	0,003	0,0107	0,003	0,0006	0,003
24183	0,51	0,031	0,023	0,003	0,018	0,007	0,007	0,007	0,002	0,012
24184	0,48	0,023	0,017	0,004	0,014	0,006	0,007	0,006	0,001	0,0055
24214	0,5	0,015	0,012	0,003	0,005	0,014	0,004	0,013	0,001	0,008
24210	0,43	0,018	0,014	0,007	0,014	0,007	0,005	0,01	0,002	0,007
24211	0,4	0,017	0,014	0,004	0,013	0,011	0,0064	0,008	0,001	0,01
24273	0,48	0,021	0,016	0,004	0,004	0,009	0,005	0,006	0,001	0,002
24158	0,48	0,032	0,026	0,009	0,012	0,0105	0,008	0,007	0,0007	0,005
24157	0,48	0,027	0,023	0,004	0,010	0,006	0,006	0,003	0,001	0,003
24272	0,48	0,027	0,023	0,004	0,008	0,008	0,006	0,003	0,001	0,0034
24274	0,47	0,017	0,011	0,004	0,009	0,012	0,004	0,011	0,0031	0,007
24277	0,6	0,033	0,027	0,004	0,015	0,002	0,007	0,002	0,003	0,004
24220	0,9	0,021	0,018	0,007	—	—	0,005	0,003	0,0032	0,003

Al₁ — količina kislinotopnega (Al) % 6—7' pred evakuiranjem

Al₂ — količina kislinotopnega (Al) % 1/2' pred evakuiranjem

Al₃ — količina kislinotopnega (Al) % v izdelani šarži
 (Al₂O₃)₁ — količina Al₂O₃ % —7' pred evakuiranjem
 (Al₂O₃)₂ — količina Al₂O₃ % 1—2' pred evakuiranjem
 (Al₂O₃)₃ — količina Al₂O₃ po evakuiranju

Tabela 3

Šaržna št.	Ncm ³ /100 gr		%		/C/×/0/ po izku- havanju	/C/×/0/ po eva- kuiranju
	H ₁	H ₂	N ₁	N ₂		
24159	5,9	3,2	0,0069	0,0021	0,00395	0,00028
24181	4,2	5,1	0,0064	0,0023	0,00436	0,001
24183	—	—	0,009	0,0036	0,00375	0,00051
24184	6,3	4,2	0,0073	0,0039	0,0034	0,00033
24214	5,1	3,5	0,0083	0,005	0,00358	0,00008
24210	5,0	4,0	0,0065	0,004	0,00335	0,00041
24211	6,1	5,1	—	—	0,00314	0,00018
24157	6,5	5,0	0,0069	0,0026	0,0023	0,00051
24158	4,7	2,4	0,0076	0,0029	0,0022	0,00017
24272	4,5	2,6	—	—	0,00387	0,00011
24273	5,7	2,8	0,0073	0,0033	0,00336	0,00021
24274	4,2	2,4	0,0077	0,0042	0,00518	0,00049
24277	4,7	2,5	0,007	0,0036	0,0046	0,00029
24220	2,7	2,3	0,0081	0,003	0,00353	0,000045

H₁ — količina vodika v talini pred evakuiranjem

H₂ — količina vodika v talini po evakuiranju

N₁ — količina dušika v talini pred evakuiranjem

N₂ — količina dušika v talini po evakuiranju

2.3. Izdelava poizkusnih talin

Po raztaljenju vložka so bile količine ogljika v prvi probi okrog 0,3...0,6 % iznad zahtevane končne analize. Pri vseh šaržah smo izvedli oksidacijo s plinastim kisikom s poprečno žilavilno hitrostjo 0,026 % C/min. Vse sarže so bile izdelane

z eno žlindro. Temperatura talin po oksidaciji je bila med 1670 in 1730° C, pred izpustom 1680 in 1720° C, temperatura curka med 1650 in 1700° C, temperatura taline pri litju 10 in 14 t ingotov pa 1440...1500° C + K. Temperatura taline po odlitju zadnjega (drugega) ingota je bila 1420...1465° C + K.

Vrednotenje rezultatov dovoljuje naslednje splošne pripombe:

— v času 5...15 minut pred izpustom oz. ob koncu izkuhavanja po oksidaciji je v talini poprečno 0,014 % skupnega kisika, odvisno od ogljika in časa izkuhavanja. V času 6...7 minut pred evakuiranjem je poprečna količina kisika 0,012 % in 0,5...1 minuto pred evakuiranjem poprečno 0,008 %. V evakuirani šarži je okrog 0,0031 % kisika. Redukcija skupnega kisika v poprečnem času evakuiranja 15 minut, pri poprečnem podtlaku 0,71 Torrov znaša 62 %. Pri slični primerjavi šarž preprihanih s plinastim argonom znaša zmanjšanje kisika okrog 45 %.

— Količine dodanega aluminija se gibljejo med 0,4 in 0,5 kg/t pri trdih kvalitetah in 0,9 do 1,0 kg Al/t pri srednjeogljčnih saržah. V talini pred evakuiranjem je 0,011 do 0,027 % Al, v izdelanih šaržah smo ga analizirali 0,003...0,007 %.

— Kemijska sestava glavnih oksidnih spojin Al₂O₃ in SiO₂ v vključkih ob koncu izpusta je značilna po poprečno visokih količinah Al₂O₃ in zelo spremenljivih količinah SiO₂. Mogli bi delno zaključiti, da je pri nižjih vsebnostih topnega Al v talini večja količina SiO₂ v vključkih. 0,5...1 minute pred evakuiranjem t. j. okrog 8—10 minut po dodatku dezoksidantov se SiO₂ v vključkih bistveno ne zmanjša, znatno pa se zniža količina Al₂O₃.

— V oksidnih vključkih evakuirane taline ugotavljamo izredno nizke vsebnosti Al_2O_3 — največ 0,001 % — in zelo spremenljive količine SiO_2 — od 0,002...0,012 %. Tu pride jasno do izraza vpliv topnega aluminija na obseg redukcije SiO_2 . Primerjava sestave teh vključkov z onimi pri argonsko obdelanih talinah kaže znatno izboljšavo evakuiranih talin v pogledu Al_2O_3 in v povprečju višje količine SiO_2 tudi pri višjih vsebnostih topnega Al. To dejstvo predstavlja negativni pojav v celotnem mehanizmu evakuiranja oz. zahteva čim nižje vsebnosti SiO_2 v talini že pred evakuiranjem. Ta pa spet potrjuje nujnost višjih količin Al za izdatno redukcijo ali pa take pogoje za kinetiko medsebojnih reakcij, da teoretično ne pride do nastanka SiO_2 v času dezoksidacije oz. evakuiranja. Torej šamotna ponev ni prikladna za to operacijo.

— Vrednost produkta $[C]/[O]$ po normalnem izkuhanju je v ravnotežnem pogoju približno 0,0028. Pri poizkusnih talinah je ta vrednost v povprečju 0,0037. Napram kalkulaciji količine nevezanega kisika po izkuhanju bi bil potreben čas izkuhanja sledeč:

$$t = K_1/O \times C = 0,154/0,0028 = 55 \text{ minut}$$

Konkretno je znašal čas izkuhanja okrog 32 minut in poprečna količina nevezanega kisika je torej:

$$[O] \% = 0,135/0,55 \times 32 = 0,0079 \%$$

Kljub temu ne smatram, da bi bil potreben daljši čas izkuhanja, saj je z naknadno degazacijo možno doseči znatno manjše vrednosti nevezanega kisika.

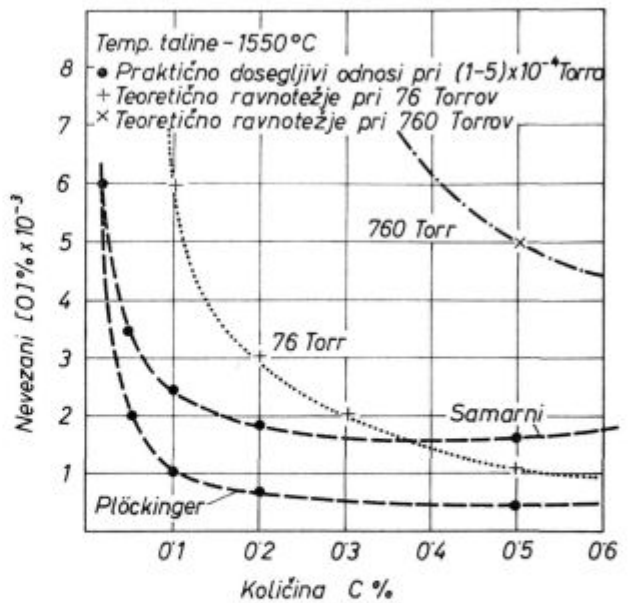
— Vrednost produkta $[C]/[O]$ po evakuiranju poizkusnih talin pri 0,71 Torrov znaša 0,0001 do 0,0005. Pri poprečno 0,55 % C je količina nevezanega kisika okrog $0,0002/0,55 = 0,00046$ %. Napram sliki 4 zaključujemo, da je pri teoretičnem ravnotežju, pri podtlaku 76 Torr in 0,55 % C v talini približno 0,0012 % nevezanega kisika.

Plöckinger in Samarini navajata, da je praktično možno dobiti v talini okrog 0,005 do 0,0016 % nevezanega kisika pri podtlaku $(1-5) \times 10^{-4}$ Torrov, ki pa je pri industrijski degazaciji nedosegljiv, saj je obratovalni podtlak 0,5 do 10 Torrov.

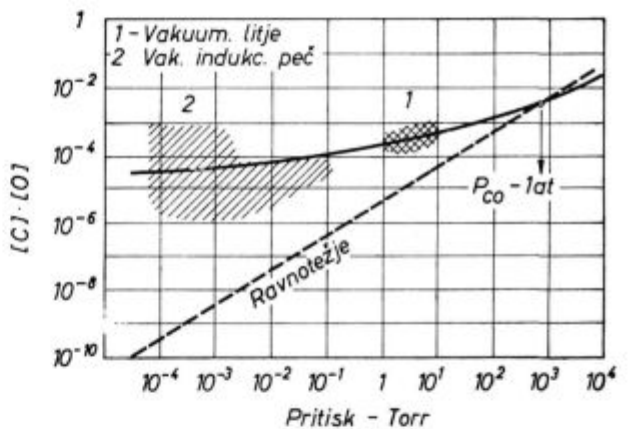
Ce predpostavimo, da smo poizkuse izvajali pri 1 Torru, potem bi teoretično (slika 5) imeli v talini okrog 0,001 % kisika pri 0,5 % C; napram sliki 6 pa imamo v talinah praktično 0,007 % nevezanega kisika, kar se z zgoraj prikazano konkretno dosegljivo vrednostjo zadovoljivo ujema.

Torej bi mogli zaključiti, da smo v pogledu zmanjšanja količine nevezanega kisika dosegli z obratovalnim podtlakom 0,71 Torrov take rezultate, kot se jih pri dobri degazacijski praksi splošno doseže (slika 7).

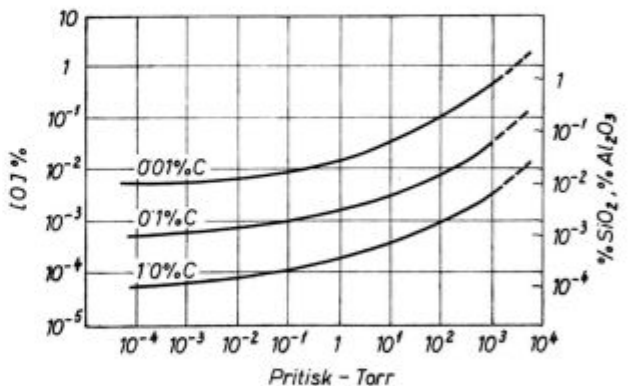
— Iz slike 8 moremo tudi zaključiti, da je 0,0006—0,0007 % nevezanega kisika v ravnotežju s približno 0,55 % Al (+ 0,5 % Mn). To pomeni, da



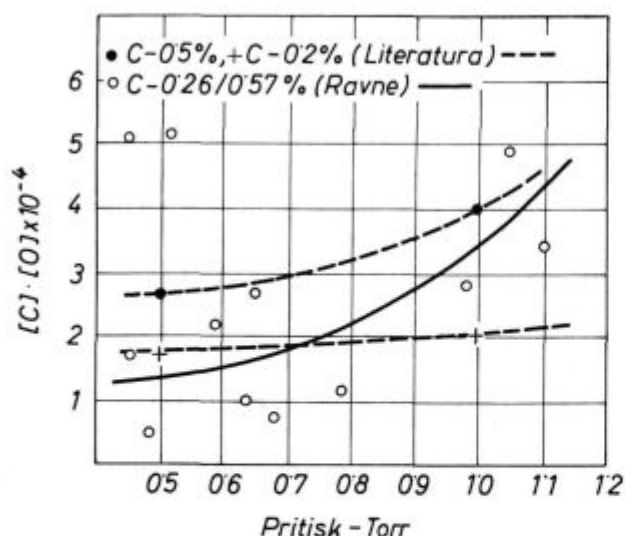
Slika 4
Vpliv pritiska na odnose med C in O v talini



Slika 5
Vpliv pritiska na vrednost produkta $[C]/[O]$

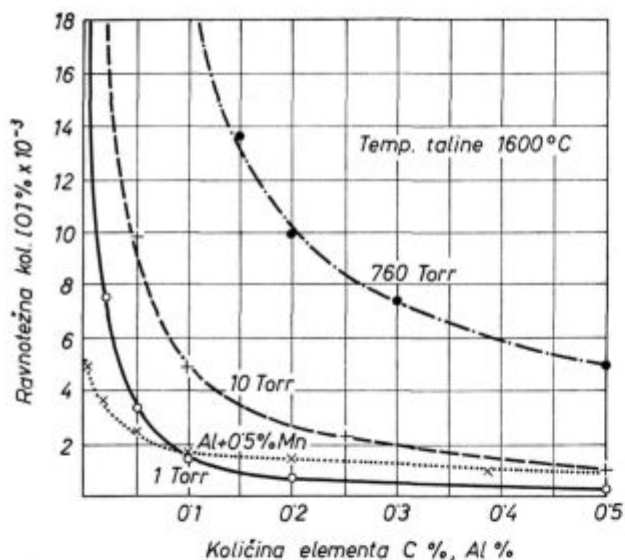


Slika 6
Medsebojni odnosi med pritiskom, O, C in oksidnimi komponentami v vključkih



Slika 7

Primerjava vpliva pritiska na $[C]/[O]$ med srednje in visokoogljčnim jeklom



Slika 8

Primerjava dezoksidacijske sposobnosti C in Al v odvisnosti od pritiska

je praktično možno s podtlakom okrog 1 Torr doseči učinkovitejšo dezoksidacijo in vsled čiste plinske degazacije še znatno čistejše jeklo, kot pri uporabi normalno visoke količine Al.

3. VERJETNI MEHANIZEM DEZOKSIDACIJE IN EVAKUIRANJA

Vse navedene pripombe označujejo okvirno vrednost vakuumske obdelave talin, ne dovoljujejo pa zaključkov o verjetnih medsebojnih odnosih, ki jih sam proces evakuiranja diktira, niti ni možen vpogled v kinetiko nastanka in izločanja

spojin ter medsebojnega reagiranja elementov taline z oblogo ponve kot funkcijo časa in obsega evakuiranja.

Po vzoru že večkrat analiziranega verjetnega mehanizma dezoksidacije, smo tudi pri konkretnih poizkusnih talinah izdelali podrobno tehnološko analizo in s pomočjo dobljenih rezultatov iz tabele 1 in 2 (skupni in nevezani kisik, kislinotopni Al, SiO₂ in Al₂O₃ v vključkih) prikazali verjetni mehanizem medsebojnih odnosov v fazi izkuhavanja taline v peči, med dezoksidacijo, med evakuiranjem in v talini po evakuiranju.

3.1. Konkreten primer:

Šarža 24159 — Utop ex. 1

C — 0,56 % Si — 0,29 %, Mn — 0,63 %, top. Al — 0,007 %, top. Al v talini pred evakuiranjem 0,026 %.

Po žilavenju s plinastim kisikom je nastopila faza normalnega izkuhavanja brez dodatka Al + SiMn in je trajala 36 minut.

Kalkulacijska količina nevezanega kisika ob koncu izkuhavanja:

$$[O] / \% = K \times 1 / C \times 1 / t$$

$$[O] / \% = 0,141 \times 1 / 0,47 \times 1 / 36 = 0,0082 \%$$

Napram rezultatom preiskav številnih elektro šarž je v vključkih ob koncu izkuhavanja približno 0,004 % Al₂O₃, 0,0075 % SiO₂ in vezani kisik približno 0,0058 %.

Skupni kisik ob koncu izkuhavanja je 0,0082 + 0,0058 = 0,014 %.

12 minut po normalnem izkuhavanju je sledil izpust taline. Predpostavljamo, da se v tem času niso bistveno spremenile količine nevezanega kisika in glavne oksidne spojine v vključkih. Dodali smo le FeMn in FeCr.

V talini pred izpustom je torej okrog 0,0082 % nevezanega kisika, 0,0035 % Al₂O₃, 0,007 % SiO₂, okrog 0,001 % Cr₂O₃ in skupna količina vezanega kisika je 0,0055 %. V talini je v trenutku izpusta približno 0,0082 + 0,0055 = 0,0137 % skupnega kisika.

V curek taline dodamo 0,47 kg Al/t. V času 3 minut po dodatku, torej ko se je ponev napolnila s talino in žlindro, smo določili v vzorcu, vzetem iz taline v ponovci, 0,032 % topnega Al. To pomeni, da je bil vzorec vzet prehitro in da še ni prišlo do dokončne stopnje kinetičnih odnosov med oksidnimi spojinami v talini (višina ponve).

Kalkulacija odnosov v času 10 minut po pričetku izpusta oz. 7 minut po končanem izpustu, t. j. v času preden smo ponev postavili v vakuumsko komoro:

Temperatura taline ob izpustu je bila 1750° C. V času 7 minut je verjetni obseg izločanja Al₂O₃ spojin okrog 80 %.

Količina topnega Al v talini je 0,026 % in ravnotežna količina nevezanega kisika 0,0012 %. Si v jeklu je 0,29 % in ravnotežna količina nevezanega

kisika okrog 0,008 %. Praktično pride torej le do nastanka malih količin SiO₂ med dezoksidacijo.

Razlika (0,0082 — 0,0012) = 0,007 % O reagira z Al in nastane 0,0147 % Al₂O₃. Po prej izvedeni analizi znašajo skupno nastale SiO₂ spojine 0,016 %. Redukcija z Al bo toliko učinkovita kot je prej navedeno in nastala količina Al₂O₃ je približno 0,013 %.

Skupno nastane 0,0147 + 0,0035 + 0,013 + 1,9 (0,032 — 0,026) = 0,0426 % Al₂O₃ spojin. Pri temperaturi taline ob izpustu 1680^o C je verjeten obseg izločanja Al₂O₃ spojin okrog 85 % in v vključkih ostane 0,15 × 0,0426 = 0,0064 % Al₂O₃.

Sestav vključkov pred pričetkom evakuiranja taline je:

0,0064 % Al₂O₃, 0,004 % SiO₂, 0,0012 % O (FeO + MnO), 0,001 % Cr₂O₃, 0,0005 % (CaO + MgO).

Skupni kisik je približno 0,0072 %.

Ce bi ne evakuirali taline in bi z litjem v kokile pričeli po 10 minutah pri normalnih temperaturnih prilikah, bi znašal skupni kisik, po slični kalkulaciji, okrog 0,0078 %.

Talino smo evakuirali 14,3 minute pri 5 stopenjskem podtlaku. Poprečni podtlak znaša 0,68 Torrov, poprečni dodatek Ar 85 l/min.

Količina skupnega kisika po evakuiranju je 0,002 %. Oksidni vključki so sestavljeni iz 0,001 % Al₂O₃, 0,002 % SiO₂. V času evakuiranja so se torej zmanjšale količine oksidnih spojin kot sledi:

Al₂O₃ za (0,0064 — 0,001) × 100/0,0064 = 85 %
SiO₂ za (0,004 — 0,002) × 100/0,004 = 50 %

Ostali oksidi (FeO + MnO + Cr₂O₃ + CaO + MgO) za (0,0089 — 0,0065) × 100/0,0089 = 27 %.

Kisik v ostalih oksidih se je zmanjšal za (0,002 — 0,0011) × 100/0,002 = 45 %. V času nadaljnjih 8 do 9 minut po evakuiranju (skupni čas od izpusta do pričetja litja znaša 33 minut) smo določili v vzorcu taline pred pričetkom litja v kokile 0,002 % skupnega kisika. Torej se je kisik ostalih oksidov znižal skupno za (0,002 — 0,0005) × 100/0,002 = 75 %. Temu znižanju kisika ostalih oksidov odgovarja torej čas evakuiranja in čas čakanja s ponjivo do pričetka litja v kokile.

Nastane tehtno vprašanje, kje pride do dodatnega odgora topnega Al, ki je v talini pred pričetkom evakuiranja 0,026 %, v izdelanem jeklu po evakuiranju pa le 0,007 %.

Za dezoksidacijo se vsled specifičnega vpliva podatka za obseg plinske dezoksidacije ni porabil.

Odgovor nam omogoča verjetni mehanizem v kinetiki tvorbe in izločanja oksidnih produktov kot sledi.

V času t minut evakuiranja se izloči iz obloge ponve količina X % opeke, v kateri je 0,65 X % SiO₂.

Pri redukciji / (0,65 X + 0,004) — 0,002 / % SiO₂ z Al nastane:

$$1,13 / (0,65 X + 0,004) — 0,002 / Al_2O_3.$$

Po bilanci ostane v šarži 0,007 % Al oz. v talini v ponvi približno 1,4 × 0,007 = 0,01 % Al.

$$0,01 = 0,026 — 54/102 \times 1,13/0,65 X + 0,002) / . X = 0,037 \%$$

Pri predpostavki, da je izločanje SiO₂ med evakuiranjem nekaj manjše kot smo ga ugotovili v času 10—15 minut cirkulacije taline v indukcijski peči, t. j. okrog 50 %, potem je:

$$X = 0,074 \% \text{ in } SiO_2 = 0,65 \times 0,074 = 0,048 \%. \\ 0,074 = K \times (14,3 + 1)^2 \times 16,8 \\ K = 7,8 \times 10^{-5}$$

Količina topnega Al, potrebna za nastanek določene količine Al₂O₃ znaša:

$$54/102 \times 1,13 (0,65 X + 0,002) = 0,016 \%$$

V talini v ponvi bo torej 0,026 — 0,016 = 0,010 % topnega Al, v jeklu bi ga naj bilo okrog 0,6 × 0,010 = 0,006 %. Stvarno smo ga analizirali 0,007 %.

Skupno nastane 0,026 + 0,0064 = 0,0324 % Al₂O₃. Po analizi izolata je v vključkih 0,001 % Al₂O₃. Verjetni obseg izločanja znaša:

$$(0,0324 — 0,001) \times 100/0,0324 = 96 \%$$

Značilno za fazo evakuiranja — v pogledu čiščenja taline — je znatno povečana intenzivnost izločanja Al₂O₃ spojin, saj je pri normalnih dezoksidacijskih pogojih ta obseg okrog 82 do 85 %. Obseg izločanja SiO₂ spojin moramo kalkulirati s 50 %, izločanje ostalih oksidov s 25—30 %.

Napram standardni dezoksidacijski praksi se je zmanjšala količina skupnega kisika za (0,0072 — 0,002) × 100/0,0072 = 72 %.

Po prikazanem mehanizmu smo analizirali vse ostale poizkusne šarže.

3.2.

Vrednotenje vseh tehnoloških parametrov, rezultatov analize kisika, Al₂O₃ in SiO₂ v vključkih, topnega Al in faktorjev, kot jih nudi verjetni mehanizem evakuiranja, dovoljuje naslednje ugotovitve:

— Količina kislinskega Al je funkcionalno povezana z dezoksidacijo in z evakuiranjem:

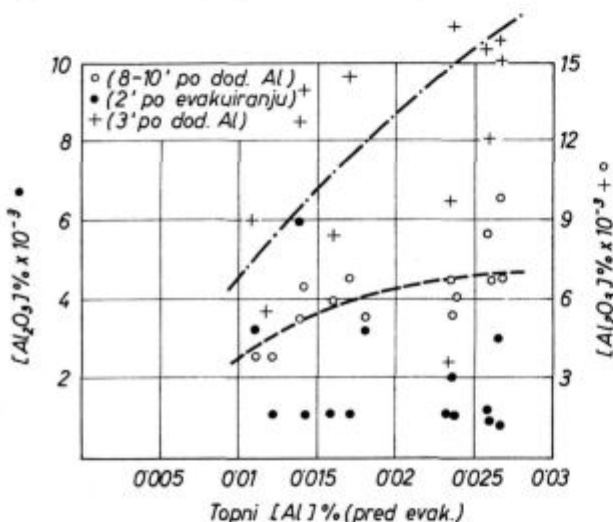
— V času evakuiranja jeklene taline v šamotni ponvi pride do znatnega znižanja vsebnosti kislinskega Al. Poprečno znaša redukcija okrog 78 %.

— Vrednost produkta /C/ × /O/ pri 0,5 °C in poprečno 0,71 Torrov je 0,0002. Torej je količina nevezanega kisika v talini po evakuiranju okrog 0,0002/0,5 = 0,00004 %. Ker je pri konkretnih količinah Al v talini pred evakuiranjem — 0,018 % — nemogoče doseči tako nizke količine nevezanega kisika, ni bil torej porabljen Al za dezoksidacijo, temveč za redukcijo SiO₂. Da je ta reakcija zelo obsežna, torej delež SiO₂ iz obloge ponve znaten, zaključujemo iz naslednjega:

— Skupni kisik v talini po evakuiranju oz. z odlitem jeklu je funkcija količine topnega Al pred evakuiranjem. S povečano količino Al se zmanjšuje skupni kisik.

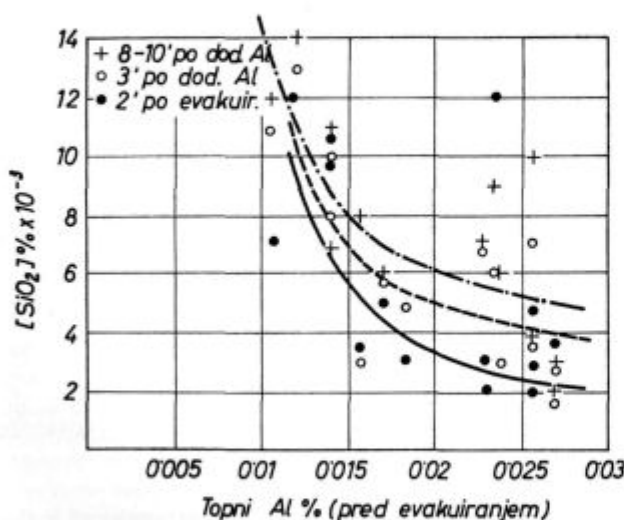
— V slikah 9 in 10 vidimo, da vpliva povečana količina Al na povečanje Al_2O_3 spojin v vključkih po normalni dezoksidaciji, da pa po evakuiranju tega vpliva ni zaslediti. Vsebnosti Al_2O_3 so minimalne (0,0006—0,001 %). Povsem drug je vpliv Al na obnašanje SiO_2 v vključkih. S povečano količino Al se zmanjšuje SiO_2 . Intenzivnost zmanjšanja je večja med evakuiranjem kot med standardno dezoksidacijo. Prav gotovo je zaskrbljujoče dejstvo, da kljub tehnično visokemu topnemu Al ne dosežemo znižanja SiO_2 do minimalnih vrednosti.

— Če prisvojimo odnos erozije opeke v talino med izpustom (vsled mešanja) in med evakuiranjem, kot smo ga prikazali v verjetnem mehaniz-



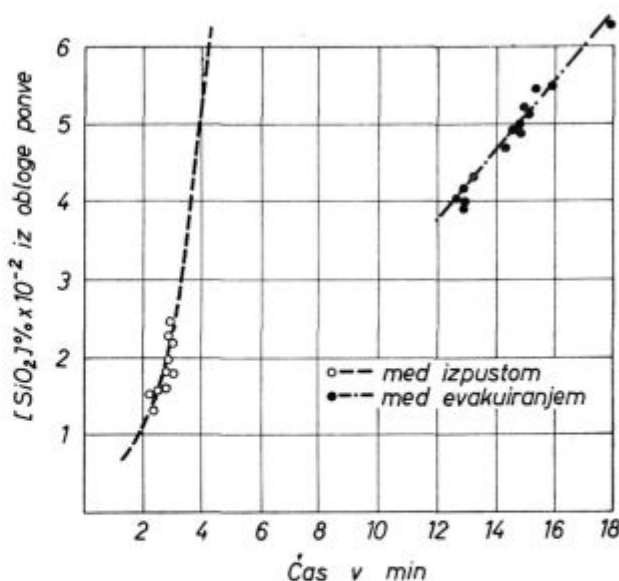
Slika 9

Vpliv količine topnega Al v talini na Al_2O_3 v vključkih



Slika 10

Vpliv količine topnega Al v talini na SiO_2 v vključkih



Slika 11

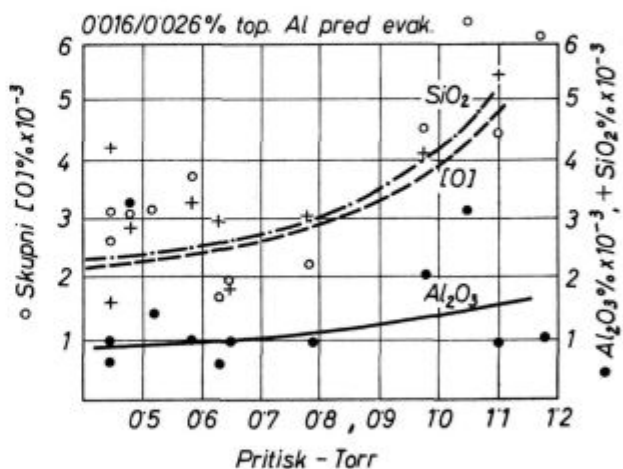
Odnosi med časom in količino SiO_2 , ki ga jeklena talina izluži iz opeke ponve

mu evakuiranja ($K = 7,8 \times 10^{-5}$), potem vpliva čas evakuiranja na količinske odnose SiO_2 , ki pride iz obloge v talino med izpustom in med degazacijo, kot prikazujemo v sliki 11.

— Uspešnost evakuiranja v pogledu znižanja skupnega kisika je torej neposredno odvisna od količine topnega Al, čeprav je teoretično možno izdelati v vakuumu popolnoma dezoksidirano talino brez dodatka Al — seveda pri praktično inertnem vplivu obloge ponve na talino.

— Na sliki 12 prikazujemo vpliv podtlaka v Torrih na obnašanje skupnega kisika, Al_2O_3 in SiO_2 v vključkih. S pritiskom se znatno povečujeta skupni kisik in SiO_2 ter delno Al_2O_3 . Obseg redukcije skupnega kisika je torej funkcija podtlaka.

— Čas evakuiranja ne predstavlja bistvenega tehnološkega parametra v pogledu zmanjšanja kisika, t. j. čiščenja taline.



Slika 12

Vpliv pritiska evakuiranja na odnose med glavnimi oksidi v vključkih

4. DEGAZACIJA POIZKUSNIH TALIN

4.1. Vodik

Stopnja degazacije je odvisna od specifičnosti industrijskega načina evakuiranja. Pri uporabi degazacije curka taline bo v odlitem ingotu okrog 1,8 do 2 Ncm³ H/100 gr, s cirkulacijsko degazacijo (RH—postopek) je možno pri 0,5 Torrov doseči do 2,5 Ncm³ H/100 gr.

S stacionarno degazacijo taline v ponvi v vakuumski komori (Ravne) je možno znižati vodik do 2 Ncm³/100 gr, vendar je ta uspeh odvisen od časa in podtlaka ter v občutni meri od inertnega plina, ki ga po določenem času (5 do 6 min.) dodajamo skozi talino. Brez tega plina bi kljub istemu končnemu podtlaku dosegli višjo količino vodika, saj se izvaja degazacija v glavnem le v višjih plasteh taline.

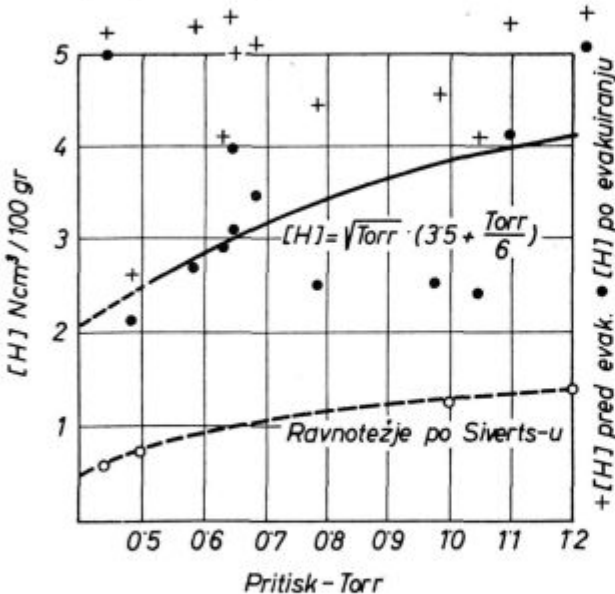
Iz slike 13 vidimo, da je bilo možno doseči pri poskusnih talinah okrog 2,6 do 3,2 Ncm³ H/100 gr pri 0,5 do 0,7 Torrov ter naknadnim prepihanjem taline s plinastim argonom, da pa je le znatno odstopanje od Sievertsovih odnosov.

Statistični odnos vpliva podtlaka na količino vodika sledi obrazcu $[H]/\% = \text{Torr} \times (3,5 + \text{Torr}/6)$.

Praktični zaključek bi bil, da bi naj izvajali degazacijo pri končnem podtlaku 0,5–0,6 Torrov, kar pa je stvarno otežkočeno zaradi dodatka argona.

Čas evakuiranja vpliva na absolutno znižanje vodika, količina vodika po evakuiranju je odvisna od vodika v talini pred evakuiranjem.

Zaključiti moremo, da znaša pri obstoječi obratovalni tehnologiji degazacije obseg zmanjšanja vodika okrog 45 %, če traja evakuiranje 15 minut pri podtlaku 0,7 Torrov.



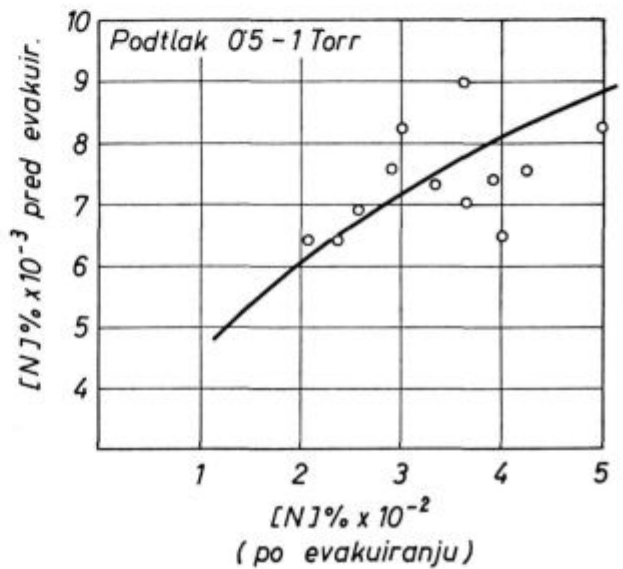
Slika 13

Odvisnost vodika v talini od pritiska pri katerem izvajamo degazacijo taline

4.2. Dušik

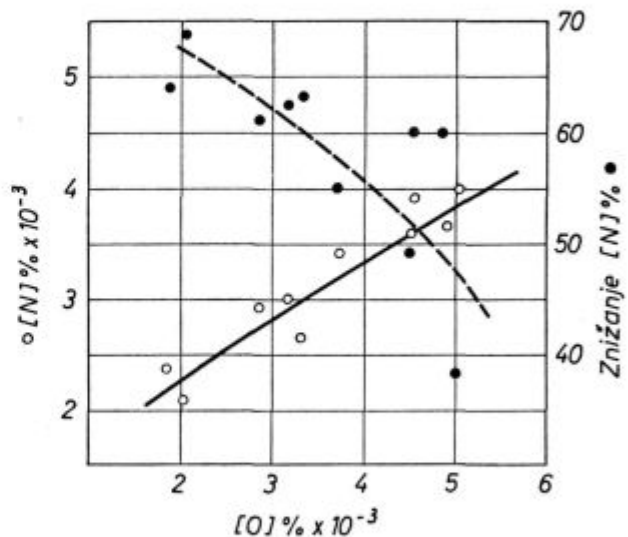
Medtem ko se postopek zmanjševanja vodika v talini izvaja v glavnem po Sievertsovem zakonu, je pri odstranjevanju dušika mnogo faktorjev, ki znatno spreminjajo odnose. Z lahkoto dosežemo odstranjevanje vodika v vakuumu do vrednosti nižjih od 0,001 %, medtem ko je dušikov atom velik, delež difuzije znatno manjši in odstranjevanje omejeno. Ugotavljamo, da je sicer možno zmanjšati dušik na približno 0,002 do 0,003 %, vendar je intenzivnost izločanja tega plina odvisna od stopnje učinkovitosti dezoksidacije s C in Si, torej od količine kisika v talini. Čim nižji je končni kisik, tem nižji je dušik. V povprečju ugotavljamo 65 do 80 % izločanje dušika.

Pri poizkusnih talinah (tabela 3) smo ugotovili pred evakuiranjem v talini okrog 0,007 % dušika,



Slika 14

Odnosi med dušikom pred in po evakuiranju pri določenem podtlaku



Slika 15

Vpliv količin kisika v talini na odstranjevanje dušika.

po evakuiranju pa med 0,0021 do 0,005 %. Absolutno znižanje vodika je 39 do 69 %, v poprečju okrog 58 % (sl. 14). Vpliv količine kisika v talini po odlitju druge livne plošče na končno količino dušika oz. na absolutno zmanjšanje tega plina je razviden na sl. 15.

Stopnja dezoksidacije oz. uspeh evakuiranja v pogledu zmanjšanja oksidnih spojin v vključkih direktno vpliva na intenzivnost izločanja dušika med degazacijo.

5. TEMPERATURNE PRILIKE

Izpustne temperature talin z 0,5 % C so med 1670 in 1680° C, kar je za pribl. 80 do 90° C višje od standardnih livnih pogojev (pri litju velikih ingotov). Napram argonski obdelavi taline, kjer je zahtevana temperatura curka taline na izpustu okrog 1620° C, je torej potrebna okrog 50—60° C višja temperatura.

Pri mehkejši kvaliteti (0,15 do 0,25 % C) je potrebna izpustna temperatura taline okrog 1680 do 1690° C. Livna temperatura je enaka oni pri standardnem litju v kokile, t. j. okrog 1445 do 1460° C + K pri 0,5 % C in 1465 do 1480° C + K pri 0,2 % C.

Ti odnosi nujno zahtevajo pravičen in elastičen temperaturni cikel vodenja šarže že pred izpustom. Zato je potrebno postaviti v tehnološki regulativni temperaturni intervale, kot morajo slediti po oksidaciji, ob koncu izkuhanja, ob koncu rafinacije.

IZVLEČEK

V 25 t obločni elektro peči v jeklarni Ravne smo izdelali serijo poizkusnih talin s poprečno 0,5 % C (Utop ex. 1, 2) in 0,15 do 0,26 % C (St 523, TV 4, VCN Mo 200) po standardni tehnologiji. Evakuiranje v vakuumski komori — stacionarni način — je bilo izvedeno pri poprečno 0,71 Torrov v skupnem času 13 do 18 minut. Po 6 minutah je bil dodan plinasti argon. Jeklarske livne ponve so bile grajene s šamotno opeko. Temperatura talin pri izpustu je bila poprečno 1670 do 1680° C pri 0,5 % C in 1680 do 1690° C pri 0,2 % C. Temperatura litja v 10 in 14 t kovaške ingote je bila enaka oni pri standardni livni tehnologiji. Ugotovili smo naslednje prednosti evakuiranja:

— Čiščenje taline t. j. zmanjšanje Al_2O_3 in SiO_2 je lahko zelo učinkovito, če je količina topnega Al vsaj 0,018 % v talini pred evakuiranjem. V tem slučaju je količina SiO_2 v vključkih do 0,003 %, količina Al_2O_3 pa je, precej neodvisno od vsebnosti Al, v minimalnih vrednostih 0,0006 do 0,001 %.

— Produkt $[C/X_2/O]$ po evakuiranju je med 0,0002 do 0,0005. To pomeni, da je v talini 0,0004 do 0,001 % nevezanega kisika na osnovi učinkovite plinske dezoksidacije, kar je možno doseči brez dodatka Al.

Količina kislinotopnega Al se je v času evakuiranja zmanjšala za poprečno 78 %. V izdelanem jeklu je okrog 0,004 % Al, v talini pred evakuiranjem pa 0,018 %. Razlika v aluminiju se je porabila za redukcijo SiO_2 .

Iz mehanizma dezoksidacije zaključujemo, da je glavni izvor SiO_2 spojin nastal med evakuiranjem z erozijo šamotne obloge ponve. Ugotovili smo, da znaša delež SiO_2 iz opeke v 15 min. evakuiranja poprečno 0,053 %. Pri verjetnem izločanju okrog 50 % ostane v talini 0,026 % SiO_2 , kate-rega naj bi znižala do 0,002 oz. 0,003 % zadostna količina kislinotopnega aluminija. Pri inertni oblogi ponve bi potrebni dodatek Al za redukcijo SiO_2 v glavnem odpadel.

— Z ozirom na specifično vlogo reakcij med šamotno oblogo ponve in talino, kar je med evakuiranjem pri industrijskih podtlakih 0,5 do 10 Torrov sicer specifično manj obsežno kot v času mešanja taline ob izpustu iz peči ponve, predstavlja pa vsled znatno daljšega časa — 15 minut evakuiranja napram 2,7 minut izpusta — absolutno znatno večjo količino (do 3 ×) erodirane opeke oz. SiO_2 iz obloge v talino, je nujno potrebno rešiti vprašanje boljše vzdržnosti proti ognju odporne obloge ponve.

Z uporabo korundne opeke na splošno je težko zadostiti že itak zahtevnim temperaturnim pogojem. Obstaja pa možnost izgradnje posameznih zelo obremenjenih delov ponve in zamašnega droga s korundno opeko. Pri nerešenem problemu opeke ponve moremo z evakuiranjem doseči slabšo čistost jekla kot pri uspešni obdelavi taline s plinastim argonom.

— Nerešen kvalitetni problem opeke ne dovoljuje, da izkoristimo možnosti uspešne plinske dezoksidacije t. j. da moremo samo z ogljikom znižati količino nevezanega kisika do vrednosti manjših od 0,001 % brez dodatka Al.

Pri naših poizkusnih talinah je bil dodatek Al potreben samo za redukcijo SiO_2 spojin, ki pridejo iz obloge ponve v talino.

— Pri poizkusnih talinah smo v času evakuiranja dosegli poprečno 45 % znižanja vodika; končne količine vodika v jeklu so bile med 2,6 in 3,2 Ncm³/100 gr. Ti rezultati niso zadovoljivi, saj prikazuje literatura možnosti znižanja vodika celo do 60 %.

Pri naknadnih talinah, ki jih v tem elaboratu nismo obdelali, so poprečne količine vodika že okrog 0,00027 %. Določene spremembe, ki so vplivale na uspešnejšo degazacijo so v boljši praksi industrijskega evakuiranja, pravilnejši žlindri, možnosti zadržanja večine žlindre v peči, poprečno nižjih podtlakih in konstantnem času 15 do 16 minut evakuiranja.

— Znižanje dušika med degazacijo je bilo poprečno 58 %. V izdelanih šaržah smo ugotovili 0,0021 do 0,005 % dušika.

ZUSAMMENFASSUNG

Im 25 t Elektroofen hergestellte nichtlegierte Schmelzen haben wir in einer Vakuumkammer bei dem Druck von 0.71 Tor und in der Zeit von 13 bis 18 Minuten entgasst. Die Pfannen waren mit der Schamotte ausgemauert. Wir haben folgendes festgestellt:

Die Kinetik der Bildung und Ausscheidung von Al_2O_3 und SiO_2 ist anders als bei der Argonspüllung von Stahl. Bei der Entgassung der Schmelzen werden sehr kleine Mengen von Al_2O_3 und verhältnismässig grösseren Mengen von SiO_2 im Stahl als beim Argonspülen erreicht. Bei der Entgassung kommt zu einer grösseren Errosion der Pfannenausmauerung. Es wäre nötig die Schamotte mit einer hochtonerdehaltigen oder Dolomitausmauerung zu ersetzen.

Wegen der Schamotteausmauerung der Pfanne mussten wir eine grössere Menge von Aluminium dem Stahl zugeben. Bei der Anwendung einer besseren Pfannenausmauerung könnten wir eine gute Qualität mit einer kleineren Aluminiumzugabe ausfertigen.

Die durchschnittliche Wasserstoffabnahme betrug 45 %. Die Endwasserstoffgehalte betragen von 2.6 bis 3.2 Ncm³ per 100 gr. Wir vermuten, dass die Entgassung noch nicht zufriedenstellend ist, denn bei einem richtigen Verfahren sollte die Wasserstoffabnahme bis zu 60 % betragen.

Die Stickstoffabnahme betrug im Mittel 58 %.

SUMMARY

Medium carbon plain steels were made in a 25 t electric arc furnace and evacuated in a vacuum chamber for 13 to 18 minutes at the pressure 0.71 torr. Steel casting ladles were lined with fire-clay bricks. The following findings were established:

— kinetics of formation and precipitation of Al_2O_3 and SiO_2 are different from those when melts are processed in argon. While in evacuated batches amounts of Al_2O_3 were minimal, amounts of SiO_2 were relatively higher in the samples of trial batches than in the argon batches. When evacuated erosion of the ladle lining is more severe.

It is therefore necessary to replace the fire-clay bricks with high alumina or with dolomite bricks.

— due to fire-clay ladle lining greater amounts of Al had to be added. Using suitable bricks good steel qualities can be obtained by evacuating only with minimal Al amounts.

— hydrogen content was reduced averagely for 45 %, and final hydrogen content in steel ranged from 2.6 to 3.2 Ncm³/100 g. Our opinion is that the vacuum practice is still not quite satisfactory as hydrogen content must be reduced for 60 % in a correct degassing.

— nitrogen content was reduced for 58 % in average.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В 25-т-ой дуговой электрической сталеплавильной печи выплавлены нелегированные с средним содержанием углерода сорта стали. При давлении от 0.71 Торр, в течении 13—18 мин. жидкую сталь эвакуировали в вакуумной камеры. Футеровка сталеразливочных ковшей была выделана из шамота. При этом опыте обнаружено следующее: 1. кинетика зарождения и выделения Al_2O_3 и SiO_2 отстает от кинетики обработки расплавленного металла с аргонном. 2. обнаружено более высокое количество SiO_2 в сравнении с аргонскими шихтами; из чего можно заключить,

что при эвакуированию происходит более сильная эрозия футеровки. Шамотную футеровку надо заменить с доломитовым кирпичем или с кирпичем высокого содержания Al_2O_3 . 3. вследствие шамотной футеровки добавка алюминия была выше. 4. количество водорода уменьшилось прибл. на 45 %, так что содержание его в стали было между 2.6—3.2 см³/100 гр. Из полученных результатов опытов можно заключить, что практика эвакуирования ещё не совсем удовлетворительная так как при успешной дегазации можно ожидать уменьшения содержания водорода до 60 %. 5. содержание азота уменьшилось в среднем до 58 %.