

Študij tvorbe oksidnih produktov in njihovo izločanje v žlindro

Na vzorcih šarž izdelanih v laboratorijski indukcijski peči smo zasledovali parametre, ki bi dovolili jasnejši vpogled v obseg izluženja opeke iz talilnika in v kinetiko tvorbe oksidnih komponent v talini kot rezultat različne dezoksidacijske tehnologije. Za vrednotenje parametrov smo uporabili rezultate mikroanalize izolatov, analize skupnega kisika, vsebnosti Si in topnega Al ter tehnološkega vpliva časa jemanja vzorcev po raztaljenju in vpliva različne dezoksidacijske tehnologije.

UVOD

Da bi nekoliko pojasnili razmerja med oksidnimi komponentami v nekovinskih vključkih in ugotovili kinetiko reakcij med komponentami ognjeodporne obloge in taline oziroma kinetiko izločanja teh komponent iz taline, smo si napravili sledeči program:

— v laboratorijski indukcijski peči s korundnim talilnikom je izdelati večje število nizkoogljičnih šarž, katere bi

a) dezoksidirali z Al takoj po raztalitvi,

b) iz nedezoksidirane taline bi v določenih časovnih razmikih jemali vzorce z malo kokilico, v kateri je Al žica v prebitku,

— iste poskuse bi izvedli tudi v talilniku SiO_2

— vzorce bi jemali od trenutka raztaljenja vložka do preboda v časovnem razmiku po 5 minut tako, da bi imeli od vsake šarže tri vzorce za analizo izolata na komponente Al_2O_3 , SiO_2 , za analizo skupnega kisika, topnega aluminija in analizo osnovnih elementov v izdelanem jeklu.

Prvi pogoj je, da je vložek za indukcijsko peč mehki in nesilicirani odpadek EM-Darby in da pride pri izdelavi šarž iz obloge talilnika v talino le Al_2O_3 in SiO_2 .

Menimo, da bomo v tem primeru imeli opraviti pri dobljenih rezultatih vzorcev, v trenutku raztaljenja — vendar po dodatku aluminija — le z dezoksidacijskimi produkti Al_2O_3 oziroma produkti vmesnih oksidnih faz $\text{FeO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Po raztaljenju bo pa prišla z naraščanjem časa — zlasti v vzorcih nepomirjene taline, vzeti s kokilico z Al žico — do izraza tudi količina oksidnih komponent iz gonje odporne obloge talilnika.

Realizacija tega programa bi odprla možnost zasledovanja vpliva kvalitete obloge talilnika in časa po taljenju vložka na količino in sestavo

osnovnih oksidnih komponent v nekovinskih vključkih, ev. primerjave teh razmerij z onimi v velikih jeklarskih ponvah, ter možnost razlage intenzitete pojava oksidnih komponent iz obloge v talini ter intenzitete njih izločanja iz taline v žlindro.

1. IZDELAVA POSKUSNIH ŠARŽ

V indukcijski peči kapacitete 80 KW smo izdelali po 7 zelo nizkoogljičnih šarž v SiO_2 - in Al_2O_3 -talilniku. Vložek za mehke šarže je bil poprečne sestave — 0,06 % C, 0 % Si, 0,2 % Mn, 0,032 % S, 0,017 % topnega Al, 0,018 % skupnega O_2 . Analiza izolata je pokazala 0,004 % SiO_2 in 0,022 % Al_2O_3 .

Šarže smo izdelali v Al_2O_3 -talilniku pri zdržnosti 63 šarž in v SiO_2 -talilniku pri zdržnosti 18 šarž.

V tabelah 1 in 2 prikazujemo kemično sestavo posameznih šarž. Časovni razmiki vzemanja vzorcev se nekoliko razlikujejo od prvotnega programa, vendar dovoljujejo v osnovi zasledovanje posameznih komponent. Nekaj vzorcev je bilo vzeti iz obeh talilnikov takoj po raztaljenju vložka brez dodatka Al, pri vseh drugih pa smo dodali Al v talino oziroma v kokilico, kakor je omenjeno v opombi tabel 1 in 2.

Na splošno ugotavljamo, da narašča vsebnost Al_2O_3 v nekovinskih vključkih s časom po raztaljenju hitreje ter močneje v korundnem kot v kvarcovem talilniku, da je pa količina SiO_2 v vključkih večja v kvarcovem talilniku; v obeh talilnikih se SiO_2 do približno 5 minut po raztaljenju zmanjšuje, po tem času pa narašča (sliki 1, 2). Moramo pa pripomniti, da je ta ugotovitev le splošna, kajti vrednosti pripadajo v osnovi različni dezoksidacijski tehnologiji, torej tudi različnim razmerjem med oksidnimi komponentami v talini in oksidnimi komponentami iz obloge talilnika v trenutku dezoksidacije. To pa zahteva podrobnejšo analizo dobljenih rezultatov.

1.1 SiO_2 -talilnik

Na sliki 3 prikazujemo vpliv časa po raztalitvi vložka na Al_2O_3 v vključkih, pri čemer smo ločili ta razmerja za vzorce brez dodatka aluminija, za vzorce vzete iz predhodno z 0,29 % Al dezoksidirane taline, in za vzorce, katere smo vzeli po določenem času iz nepomirjene taline z malo kokilico, v kateri je bila Al žica v količini 0,15 in 0,4 %.

Tabela 1 — Kemične sestave šarž in vključkov iz SiO₂-talilnika

Št. vzorca	čas min	C	Si	Mn	S	Al (top)	ΣO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	O ₂
1	0.2	0.03	—	0.05	0.027	0.006	0.041	0.048	0.004	0.006	—	0.003	0.028
1a	1-2	0.03	—	0.07	0.030	0.004	0.059	0.028	0.02	0.07	0.013	0.0045	0.042
1b	8-9	0.015	0.04	0.04	0.028	0.064	0.074	0.11	0.003	0.08	0.014	0.004	0.076
2	0.2	0.03	—	0.04	0.029	0.004	0.039	0.044	0.005	0.009	—	0.0006	0.028
3	1-2	0.025	—	0.05	0.025	0.005	0.061	0.033	0.014	0.075	0.018	0.0035	0.048
4	8-9	0.034	0.02	0.05	0.027	0.069	0.086	0.13	0.002	0.06	0.018	0.004	0.082
5	12	0.03	0.05	0.05	0.027	0.38	0.055	0.095	0.0038	0.009	—	0.0007	0.049
6	17	0.032	—	0.05	0.027	0.23	0.061	0.12	0.002	0.009	—	0.0007	0.059
7	22	0.032	0.1	0.05	0.028	0.24	0.065	0.13	0.001	0.022	—	0.0013	0.066
8	5	0.031	—	0.05	0.025	0.28	0.063	0.10	0.004	0.005	—	0.038	0.062
9	10	0.034	0.05	0.05	0.026	0.35	0.056	0.11	0.002	0.005	—	0.007	0.051
10	15	0.035	0.03	0.04	0.027	0.26	0.059	0.12	0.002	0.005	—	—	0.058
11	0.2	0.03	—	0.08	0.03	0.075	0.053	0.10	0.002	0.005	—	0.0007	0.049
12	5.2	0.026	0.03	0.17	0.028	0.20	0.041	0.07	0.0046	0.0022	—	0.0018	0.036
13	10.2	0.034	0.02	0.08	0.026	0.14	0.073	0.095	0.0056	0.09	—	0.0011	0.071
14	1	0.042	—	0.08	0.028	0.063	0.041	0.065	0.0038	0.003	—	0.0025	0.035
15	6	0.038	0.13	0.07	0.027	0.25	0.041	0.07	0.0038	0.003	0.0013	0.0018	0.036
16	11	0.041	0.06	0.05	0.026	0.12	0.080	0.12	0.0095	0.005	0.0032	0.0011	0.063
17	0.2	0.041	—	0.1	0.025	0.086	0.063	0.095	0.004	0.022	0.004	0.006	0.054
18	5.2	0.042	0.04	0.08	0.025	0.24	0.027	0.075	0.001	0.004	—	0.001	0.036
19	10.2	0.042	0.026	0.05	0.025	0.13	0.07	0.12	0.0075	0.009	0.004	0.0013	0.063

Opomba:

čas - min: čas jemanja vzorca po raztaljenju
 Pri vzorcih 1, 1a, 2, 3 — brez dodatka Al

Pri vzorcih 1b, 4—10: dod. Al 0.15—0.40 % v kokilco, pri ostalih vzorcih 0.29 % v talino
 Elementi in spojine v %.

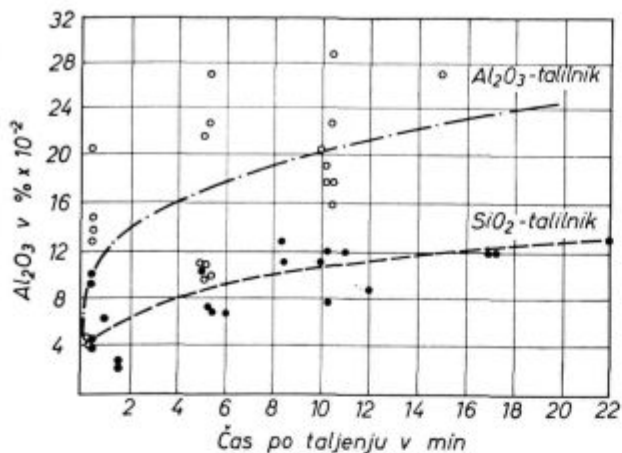
Tabela 2 — Kemične sestave šarž in vključkov iz Al₂O₃-talilnika

Št. vzorca	čas min	C	Si	Mn	S	Al (top)	ΣO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	O ₂
26	0.1	0.021	—	0.08	0.023	0.006	0.042	0.047	0.004	0.009	—	0.003	0.027
27	5.1	0.024	—	0.08	0.024	0.082	0.061	0.10	0.001	0.0045	—	0.0006	0.048
28	10.1	0.028	—	0.08	0.027	0.061	0.109	0.19	0.002	—	—	0.0006	0.091
29	0.1	0.03	—	0.07	0.023	0.004	0.039	0.041	0.005	0.011	—	0.004	0.026
30	5.1	0.024	—	0.06	0.026	0.14	0.06	0.11	0.002	0.004	—	0.0006	0.055
31	10.1	0.024	—	0.06	0.024	0.095	0.088	0.18	0.003	—	—	0.0006	0.086
32	0.2	0.03	—	0.09	0.026	0.05	0.081	0.15	0.001	0.009	—	0.0006	0.073
33	5.2	0.029	—	0.08	0.026	0.13	0.060	0.11	—	—	—	0.0003	0.053
34	10.2	0.024	—	0.06	0.024	0.056	0.093	0.18	0.002	—	—	0.0006	0.086
35	0.2	0.033	—	0.1	0.026	0.052	0.071	0.13	—	0.0045	—	0.0006	0.062
36	5.2	0.035	—	0.1	0.024	0.15	0.053	0.10	—	—	—	0.0009	0.0048
37	10.2	0.036	—	0.09	0.025	0.10	0.086	0.16	0.002	0.0045	—	0.0006	0.0077
38	0.2	0.027	—	0.07	0.023	0.09	0.077	0.14	0.002	0.0045	—	—	0.068
39	5.2	0.023	—	0.05	0.023	0.19	0.113	0.20	—	—	—	—	0.108
40	10.2	0.025	—	0.04	0.023	0.16	0.118	0.23	—	0.009	—	—	0.110
41	0.2	0.025	—	0.08	0.025	0.09	0.113	0.21	0.002	0.008	—	0.0009	0.102
42	5.2	0.023	—	0.05	0.023	0.16	0.141	0.25	—	0.014	—	0.0003	0.121
43	10.2	0.022	—	0.05	0.025	0.13	0.143	0.29	—	0.009	—	0.0003	0.140
44	5	0.023	—	0.06	0.023	0.21	0.110	0.22	—	—	—	0.0003	0.104
45	10	0.032	—	0.06	0.023	0.13	0.107	0.21	—	—	—	—	0.099
46	15	0.021	—	0.04	0.023	0.12	0.128	0.27	—	0.0055	—	—	0.129

Opomba:

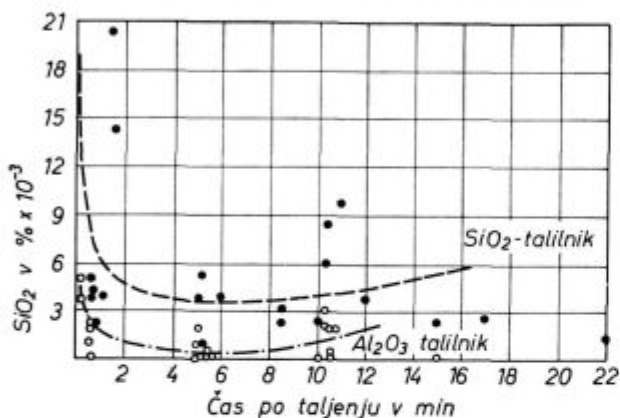
čas - min: čas jemanja vzorca po raztaljenju
 Pri vzorcih 26, 29 brez dodatka Al

Pri vzorcih 27, 28, 30—37: dod. Al 0.12—0.21 % v talino; pri vzorcih 38—46 dod. Al 0.24 % v kokilco.
 Elementi in spojine v %.



Slika 1

Vpliv časa po taljenju na količino Al₂O₃ v vključkih



Slika 2

Vpliv časa po taljenju na količino SiO₂ v vključkih

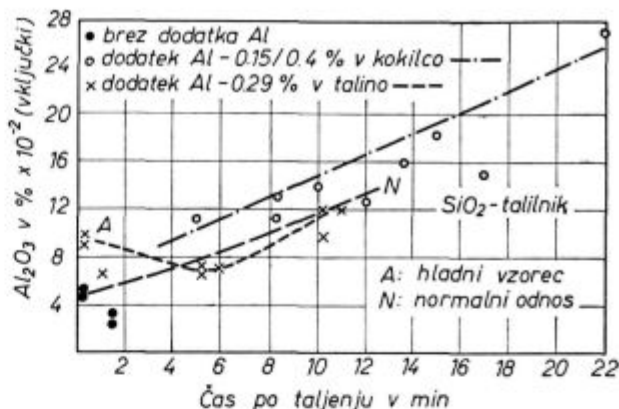
Po analizi teh rezultatov smemo sklepati, da raste količina Al₂O₃ s časom pri obeh tehnologijah dezoksidacije. V vzorcih vzetih takoj po taljenju, opazimo višje vrednosti Al₂O₃, zato domnevamo, da je temperatura taline po taljenju prenizka.

Opazimo, da se s povečano količino topnega Al znatno zmanjša predvsem SiO₂ v vključkih, pri čemer kažejo spet odstopanje od splošne odvisnosti rezultati vzorcev, vzetih iz prehladne taline (slika 4).

Vpliv časa na obnašanje SiO₂ v vključkih v vzorcih brez in z dodatkom Al je prikazan na sliki 5. V vzorcih brez dodatka Al narašča SiO₂, v vzorcih z dodatkom 0,29 % Al v talino takoj po raztalitvi pa je opaziti do ca. 5 minut po raztaljenju neko znižanje SiO₂, nato spet narašča ta oksidna komponenta v vključkih; stalno zniževanje SiO₂ v vključkih pa beležimo pri dodatku 0,4 % Al žice v malo kokilico.

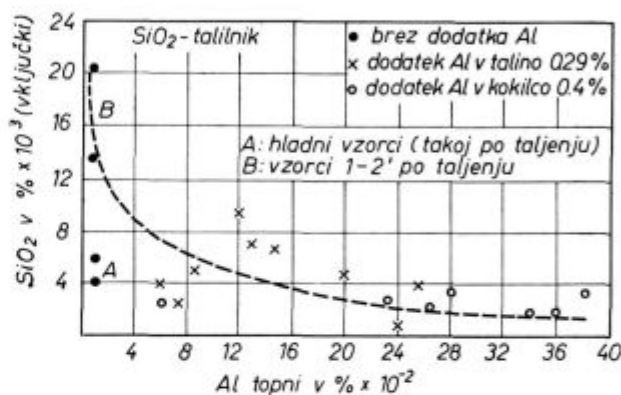
Slika 6 prikazuje skupni vpliv teh posameznih oksidnih komponent na skupni kisik. Odstopanja predstavljajo vzorci, vzeti iz hladne taline. Na splošno ugotavljamo, da se skupni kisik zmanjšuje, če narašča delež topnega Al v talini.

Vpliv časa po raztaljenju na skupni kisik je prikazan na sliki 7. S podaljšanjem časa narašča



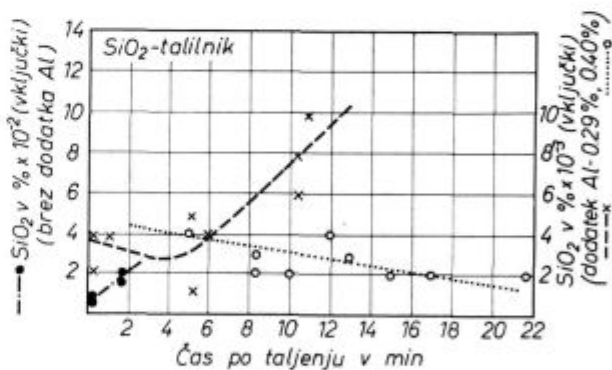
Slika 3

Vpliv časa po taljenju na količino Al₂O₃ v vključkih pri različnih načinih dezoksidacije z Al



Slika 4

Vpliv topnega Al na količino SiO₂ v vključkih pri različnih načinih dezoksidacije z Al

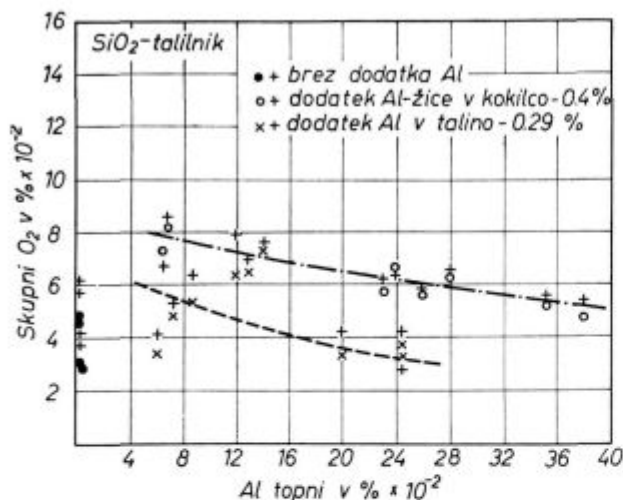


Slika 5

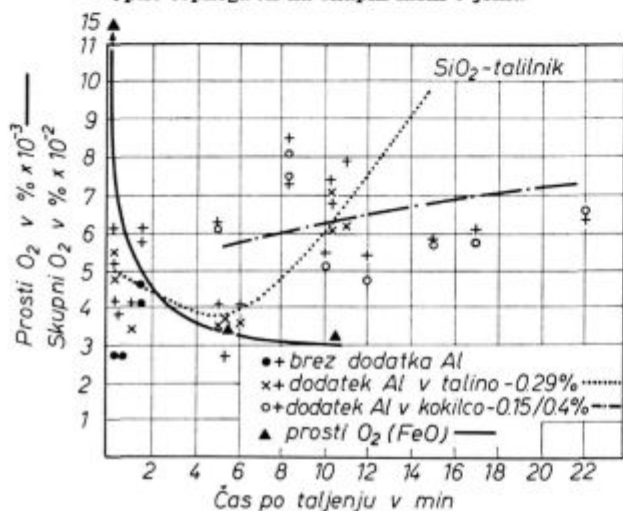
Vpliv časa po taljenju na količino SiO₂ v vključkih z ali brez dodatka Al

skupni kisik; izjema so takoj po raztaljenju vzeti vzorci. Na splošno je v vzorcih vzetih iz predhodno dezoksidirane taline kisik nižji, kot v onih iz nepomirjene taline in naknadno dezoksidiranih v kokilici.

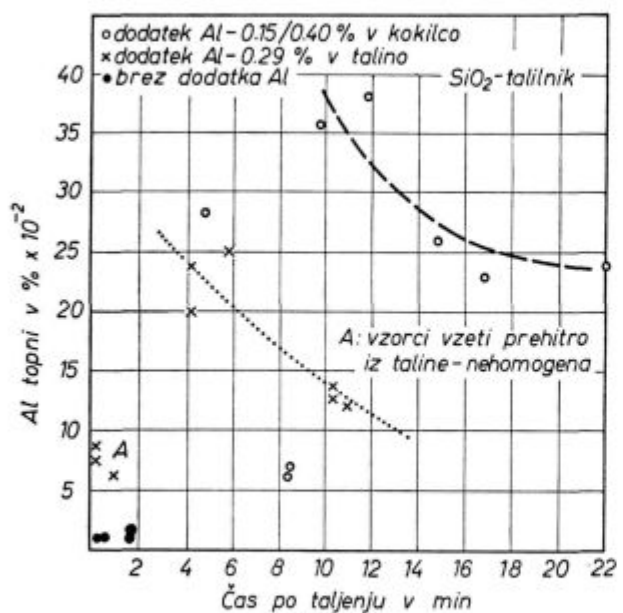
Tipična odvisnost vsebnosti topnega aluminija od časa po raztalitvi vložka pri enakem dodatku aluminija v talino je prikazana na sliki 8. S podaljšanjem časa se vsebnost aluminija zmanjšuje neodvisno od dezoksidacijske prakse.



Slika 6
Vpliv topnega Al na skupni kisik v jeklu



Slika 7
Vpliv časa po taljenju na kisik v jeklu pri različnih dezoksidacijah



Slika 8
Vpliv časa po taljenju na topni Al v jeklu

1.1.1 Mehanizem dezoksidacije

Vsa prikazana razmerja kot jih dovoljujejo analiza izolata in analiza skupnega kisika ter topnega aluminija na eni strani, na drugi pa časovni vpliv in različna dezoksidacijska tehnologija, zahtevajo podrobno analizo.

V osnovi je bil sestavljen vložek v trenutku raztaljenja — kot je razvidno iz vzorcev št. 1, oziroma 1a in 3 — iz približno 0,004 % SiO_2 , 0,045 % Al_2O_3 , 0,003 % Cr_2O_3 in 0,007 % FeO kot silikati s skupnim kisikom 0,039 do 0,041 %. Približna količina prostega O_2 kot ($\text{FeO} + \text{MnO}$) znaša 0,010 do 0,015 %. Če primerjamo to analizo z analizo vložka pred raztaljenjem, ugotovimo, da se je vsebnost topnega aluminija v času raztaljenja zmanjšala od 0,017 % na 0,005 %; SiO_2 je praktično nespremenjen; Al_2O_3 se je povečal. Izguba aluminija za $(0,017 - 0,005) = 0,012$ % prinese v talino $0,012 \times 1,9 = 0,022$ % Al_2O_3 , iz vložka samega pa pride še približno 0,022 % Al_2O_3 . Skupno nastane torej v trenutku raztaljenja vložka 0,044 % Al_2O_3 , po analizi izolata ga je pa poprečno 0,045 %.

Po navedeni kalkulaciji smemo sklepati, da so vključki sestavljeni v glavnem iz oksidnih komponent, ki prihajajo v talino iz samega vložka, delno nastanejo zaradi dezoksidacijske zmožnosti aluminija v vložku, ni pa oksidne komponente iz ognjeodpornega materiala. Sklepati smemo, da takoj po raztaljenju vložka praktično ni nikakega izločanja oksidnih komponent iz taline v žilindro.

5 do 6 minut po raztaljenju, z dodatkom 0,29 % aluminija za dezoksidacijo taline, dobimo v vzorcih poprečno 0,22 % topnega aluminija. Ta količina je v ravnotežju z 0,004 % prostega kisika. Razlika $(0,015 - 0,004) = 0,011$ % O_2 reagira z Al in tvori 0,023 % Al_2O_3 .

Zaradi odgora Al nastane $(0,29 - 0,22) = 0,07$ % $\times 1,9 = 0,13$ % Al_2O_3 . Razlika Al_2O_3 $(0,13 - 0,023) = 0,107$ % je nastala zaradi delnega odgora aluminija zaradi cirkulacije taline, predvsem pa zaradi redukcije SiO_2 , ki pride v talino iz talilnikove obloge.

Kolikšen je delež SiO_2 iz ognjeodporne obloge talilnika nam povedo rezultati vzeti vzorcev 1 do 2 minuti po raztaljenju iz nepomirjene taline in brez dodatka Al žice v kokilco. Po rezultatih tabele 1 vidimo, da znaša SiO_2 0,014 do 0,02 %. Po rezultatih vzorcev št. 26 in 29 iz Al_2O_3 -talilnika pa sklepamo, da je delež SiO_2 v vključkih 0,004 do 0,005 % oziroma enak kot v vzorcih št. 1 in 2 v SiO_2 -talilniku. Upravičeno sklepamo, da je pri poprečno 0,017 % SiO_2 v vzorcih, 1 do 2 minuti po raztaljenju, približno $(0,017 - 0,004) = 0,013$ % SiO_2 prišlo v času 1 do 2 minut po raztaljenju iz SiO_2 talilnikove obloge.

Na osnovi teh rezultatov, kakor tudi glavnih vplivnih faktorjev, ki odločajo o intenziteti izločanja oksidne komponente iz talilnikove obloge smo sestavili obrazec, ki dovoljuje do neke mere kalkulirati delež glavne oksidne komponente, ki je prišla v talino iz talilnikove obloge.

$$X = K \times (C + 1)^2 \times \sqrt{t/100} \%$$

X — delež SiO₂, ki pride v talino po določenem času

C — čas po raztaljenju vložka v minutah

t — temperatura v °C

K — konstanta z vrednostjo $5,08 \times 10^{-4}$

Po tem obrazcu znaša delež SiO₂ iz opeke v talini v času 1 minute po raztaljenju 0,002 %, v času 2 minut 0,018 %, v času 4 minut 0,05 %.

Če v začetno kalkulacijo nastanka posameznih oksidnih komponent vstavimo delež SiO₂ iz obloge talilnika 5 do 6 minut po raztaljenju vložka, je mehanizem tvorbe Al₂O₃ sledeč:

V 5 do 6 minutah pride iz talilnikove obloge 0,072 % SiO₂; skupno z 0,004 % SiO₂ iz vložka in redukcije skupne količine SiO₂ do vrednosti 0,003 % (vzorci št. 12, 15, 18) nastane $1,13 \times 0,073 = 0,082$ % Al₂O₃. Delež Al₂O₃, ki nastane zaradi zračne oksidacije Al — cirkulacija taline — znaša: $0,13 - (0,082 + 0,023) = 0,025$ % (tabela 3a).

Delež izločanja Al₂O₃ po 5 do 6 minutah znaša:

$$\frac{(0,13 + 0,045) - 0,072}{0,175} \times 100 = 58 \%$$

Na osnovi te kalkulacije bi znašal Si kot element v talini v času 5 do 6 minut po raztaljenju okrog 0,035 %; stvarno ga ugotavljamo od sledov do 0,1 %. Na osnovi navedenega domnevamo, da je redukcija SiO₂ z Al že v zelo kratkem času popolna.

Kalkulirani delež izločanja komponent Al₂O₃ iz taline v žlindro je večji kot ga dovoljuje pri enakih kalkulacijah mehanizem dezoksidacije ob zasledovanju obnašanja tvorbe in izločanja Al₂O₃ iz stoječe taline v SM oziroma E-peči.

V času 10 do 11 minut po raztaljenju vložka so razmerja naslednja: Količina topnega aluminija se zmanjša od 0,29 % na 0,11 — 0,14 %, povprečno 0,12 %, pri čemer se tvori $1,9 \times (0,29 - 0,12) = 0,323$ % Al₂O₃.

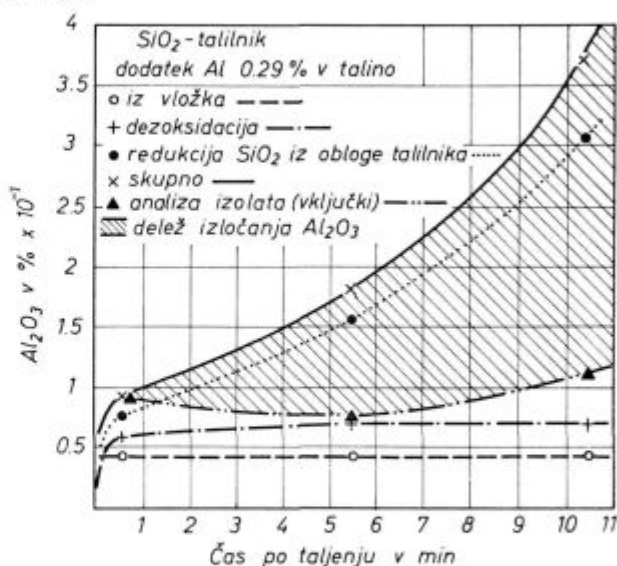
Pri dezoksidaciji nastane $2,1 \times (0,015 - 0,006) = 0,010$ % Al₂O₃.

Iz talilnikove obloge pride v tem času 0,25 % SiO₂, iz vložka imamo 0,004 % SiO₂, redukcija z Al pa se izvede do količine 0,007 %. Pri redukciji SiO₂ z Al nastane okrog 0,28 % Al₂O₃. Skupno se tvori 0,368 % Al₂O₃. Po analizi izolata v vzorcih št. 13, 16, 19 je povprečna količina Al₂O₃ 0,115 %. Delež izločanja Al₂O₃ v času do 11 minut znaša torej:

$$\frac{(0,368 - 0,115) \times 100}{0,358} = 68 \%$$

Zaradi redukcije SiO₂ z aluminijem nastane okrog 0,1 % Si, v talini pa dobimo 0,026 % Si. Menimo, da je izločanje SiO₂ zaradi cirkulacije taline hitrejše kot redukcija SiO₂ z aluminijem.

Navedeno nepopolno stopnjo redukcije povzroča verjetno zelo visoka količina SiO₂ iz talilnikove obloge.



Slika 9
Al₂O₃ v odvisnosti od časa po taljenju pri dezoksidaciji taline z 0,29% Al (SiO₂-talilnik)

V tabeli 3a in sliki 9 prikazujemo medsebojna razmerja tvorbe in izločanja Al₂O₃, kakor jih kaže zgoraj navedena kalkulacija iz mehanizma dezoksidacije.

Tabela 3a — Dezoksidacija taline z dodatkom 0,29 % Al

Čas po raztal. min.	Al ₂ O ₃ iz vložka %	Al ₂ O ₃ dezoksidacija %	Al ₂ O ₃ zrač. oksid. %	Al ₂ O ₃ reduk. SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ skup. %	Al ₂ O ₃ izolat %	Delež izločanja %
0,2/2	0,045	0,017	0,025	0,010	0,097	0,017	—
5,2/6	0,045	0,023	0,025	0,082	0,175	0,072	58
10/11	0,045	0,019	0,024	0,280	0,368	0,115	68

Mehanizem dezoksidacije vzorcev z 0,4 % Al žice v kokilici: 10 minut po raztalitvi vložka je količina topnega aluminija 0,35 % v ravnotežju z 0,002 % prostega kisika. Razlika $(0,015 - 0,002) = 0,013$ % O₂ reagira z Al in tvori 0,027 % Al₂O₃. Pri skupnem odgoru Al $(0,4 - 0,35) = 0,05$ % Al nastane 0,095 % Al₂O₃. V tem deležu je 0,027 % dezoksidacijskega produkta. Delež SiO₂ iz talilnika je po 10 minutah okoli 0,25 %, 0,005 % SiO₂ pride iz vložka. Če bi se izvajala redukcija z Al do količine 0,002/0,003 % SiO₂ (analiza izolata), bi nastalo:

$$[(0,25 + 0,005) - 0,0025] \times 1,13 = 0,286 \%$$

Pri skupnem odgoru okoli 0,095 % Al₂O₃ nastane oziroma bi lahko našli v izolatu največ $(0,095 + 0,015) = 0,110$ % Al₂O₃; iz tega sledi, da po 10 minutah ni prišlo iz talilnikove obloge s talino v kokilico 0,25 % SiO₂, temveč znatno manj. Ver-

jetni delež SiO_2 v talini v trenutku, ko s kokilico vzamemo vzorec, ustreza sledeči kalkulaciji:

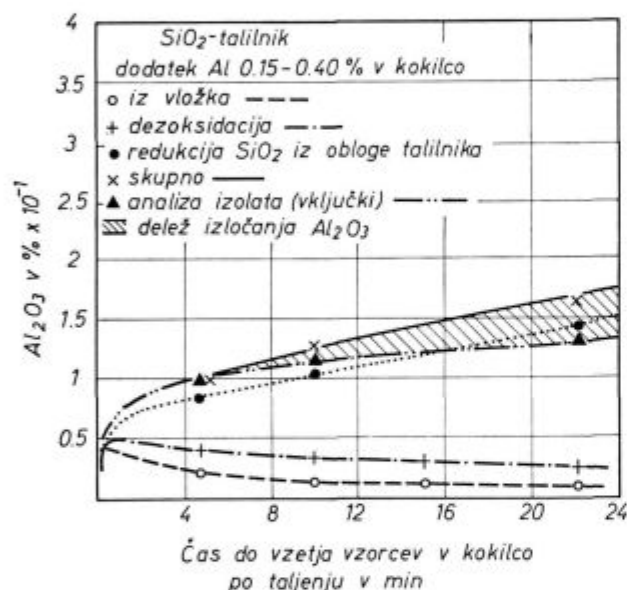
$$[(X + 0,005) - 0,002] \times 1,13 = (0,110 - 0,02 - 0,027) = 0,063\% \text{ Al}_2\text{O}_3.$$

$X = \text{SiO}_2\% = 0,052\%$ in Si v talini naj bi bil $0,024\%$.

Po tej kalkulaciji znaša torej delež izločanja komponent SiO_2 , ki pridejo iz talilnikove obloge v času 10 minut, okoli 75% . Konkretna vsebnost Si v talini znaša po 10 minutah od sledov do $0,05\%$. V talini v kokilici se izvrši redukcija SiO_2 z Al, pri tem nastane:

$$[(0,052 + 0,005) - 0,0025] \times 1,13 = 0,062\% \text{ Al}_2\text{O}_3.$$

Skupno nastane v talini v kokilici: $0,062 + 0,025 + 0,015 + 0,02 = 0,122\% \text{ Al}_2\text{O}_3$. V izolatu dobimo okoli $0,11\%$; iz tega sledi, da znaša kalkulacijski delež izločanja komponent Al_2O_3 okoli 8 do 9% . Objektivno vzeto pa je nemogoče zaznati delež izločanja v času 3 do 4 sekund, ko je vzorec taline v kokilici še tekoč.

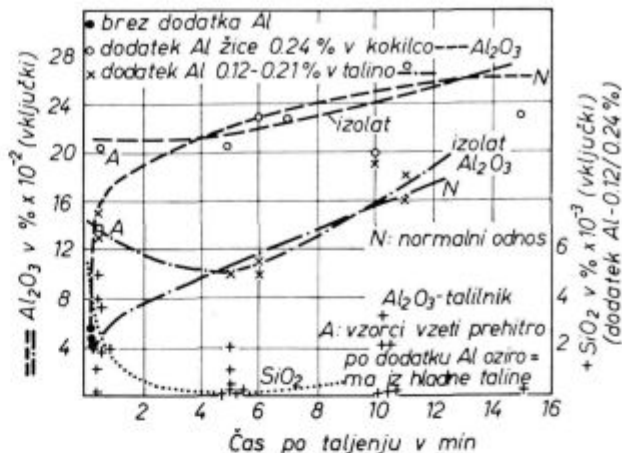


Slika 10
 Al_2O_3 v odvisnosti od časa po taljenju pri dezoksidaciji vzorca v kokilici z Al (SiO_2 -talilnik)

V tabeli 3b in na sliki 10 prikazujemo medsebojna razmerja med posameznimi izviri določenih količin komponent Al_2O_3 in vpliv časa na navedena razmerja:

Tabela 3b — Dezoksidacija vzorcev v kokilici z dodatkom $0,15-0,4\%$ Al žice

Čas po raztal.	Al_2O_3 iz vložka %	Al_2O_3 dezoksidacija %	Al_2O_3 zrač. oksid. %	Al_2O_3 reduk. SiO_2 %	Al_2O_3 skup. %	Al_2O_3 izolat %	Delež izločanja %
5	0,02	0,025	0,02	0,033	0,098	0,10	—
10	0,015	0,025	0,02	0,062	0,122	0,11	9
15	0,014	0,025	0,023	0,066	0,124	0,12	3
22	0,012	0,025	0,022	0,103	0,162	0,13	19

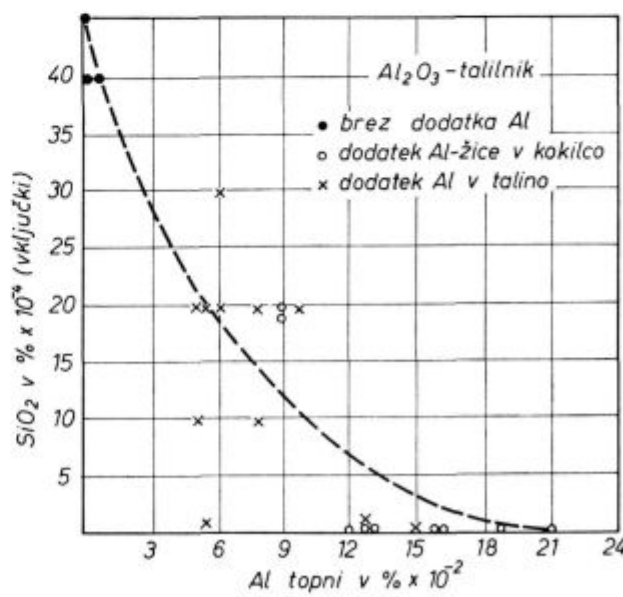


Slika 11
 Al_2O_3 in SiO_2 v vključkih v odvisnosti od časa po taljenju pri različnih tehnoloških postopkih

1.2 Al_2O_3 — talilnik

Vpliv časa oziroma tehnološke prakse dezoksidacije na vsebnosti Al_2O_3 v vključkih je prikazan na sliki 11. V vzorcih, vzeti takoj po dodatku Al oziroma takoj po raztalitvi, dobimo vrednosti Al_2O_3 , ki odstopajo od splošno verjetnega razmerja. Ugotavljamo, da v obeh primerih različne dezoksidacije taline narašča Al_2O_3 s časom po raztalitvi vložka, medtem ko do ca. 6 minut po raztaljenju količina SiO_2 v vključkih naglo pada, nato pa ima tendenco postopnega naraščanja.

S povečano količino topnega Al v talini se zmanjšuje vsebnost SiO_2 v vključkih; za prakso je zanimiva ugotovitev, da je možno pričakovati okoli $0,004\%$ SiO_2 pri približno $0,014$ do $0,016\%$ topnega aluminija. Z znatno večjimi količinami topnega aluminija je možno reducirati SiO_2 v vključkih do praktično nepomembnih količin (slika 12). Pri vzorcih talin, izdelanih v Al_2O_3 talil-

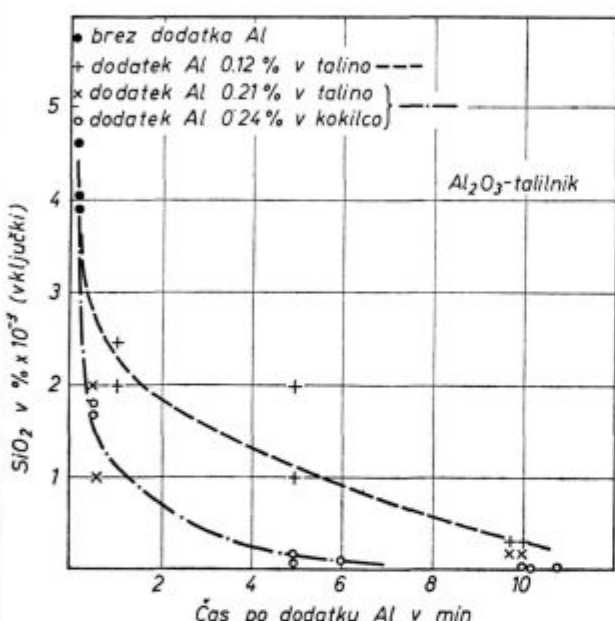


Slika 12
 SiO_2 v vključkih v odvisnosti od topnega Al v talini

niku ni zaslediti takšnih razlik v količinah SiO_2 , kakršne opazimo pri izdelavi šarž v čistem kvarcnem talilniku.

Vpliv časa na skupno vsebnost kisika v vključkih je v osnovi podoben pri obeh talilnikih. Vsebnosti kisika v vzorcih, vzetih prehitro po taljenju oziroma prehitro po dodatku aluminija v talino, so večje, kot po 6 minutah, ko je bila talina bolj vroča in bolj homogena; v nadaljnjem času se skupni kisik povečuje, vendar hitreje v vzorcih, dezoksidiranih z dodatkom aluminija v talino takoj po raztalitvi, kot v vzorcih dezoksidiranih z Al žico v kokilici. Na splošno je pri obeh načinih dezoksidacije več skupnega kisika v izdelavi šarž v korundnem talilniku, kot v SiO_2 -talilniku.

Vpliv časa na vsebnosti SiO_2 v vključkih pokaže slika 13.



Slika 13

SiO_2 v vključkih v odvisnosti od časa po dezoksidaciji z Al

Pri praktično enakem dodatku aluminija v obeh dezoksidacijskih praksah zasledimo večjo intenziteto redukcije SiO_2 , če sledi dodatek aluminija v kokilico.

1.2.1 Mehanizem dezoksidacije

Za izdelavo šarž v korundnem talilniku smo imeli za vložek čiste valjarniške odpadke EM-Darby, podobnega sestava kot v kislem talilniku.

Po raztaljenju brez dodatka aluminija je bilo topnega aluminija okoli 0,006 %, SiO_2 v vključkih 0,004 %, okoli 0,045 % Al_2O_3 in skupnega O_2 med 0,037 do 0,042 %. V času taljenja se je torej topni aluminij zmanjšal od 0,017 na 0,006 %, prosti O_2 pa povečal na povprečno 0,039—(0,21 + 0,002 + 0,001) = 0,015 %. Dezoksidacijo taline smo izvedli z dodatkom 0,12 do 0,25 % Al.

V času 0,1 do 0,2 minute po raztaljenju je bila pri vzorcih brez dodatka aluminija vsebnost topnega aluminija 0,004 do 0,006 %, pri vzorcih z dodatkom 0,21 % aluminija pa okoli 0,05 %.

Povečanje topnega aluminija na samo 0,05 % da slutiti, da je čas po dodatku Al za homogenizacijo Al v talini prekratek. Kljub temu pa je v času 0,2 minute po raztaljenju vložka talina praktično brez SiO_2 .

Po 6 minutah je talina homogenizirana, vsebnost topnega aluminija znaša povprečno 0,14 %. Zaradi skupnega odgora aluminija nastane $1,9 \times (0,21 - 0,14) = 0,13$ % Al_2O_3 , 0,14 % topnega Al je v ravnotežju z 0,005 % prostega O_2 , zato je nastalo zaradi dezoksidacije okoli $2,1 \times (0,015 - 0,005) = 0,02$ % Al_2O_3 , 0,004 % Al_2O_3 nastane zaradi redukcije 0,003 % SiO_2 , 0,045 % Al_2O_3 pride iz vložka, torej skupno 0,175 %.

Vprašamo se kolikšen delež Al_2O_3 pride iz talilnikove obloge? Poslužili smo se v ta namen rezultatov analize izolata, podobno kot pri SiO_2 -talilniku, ki se tičejo iz nepomirjene taline v mali kokilici vzetih vzorcev, v katerih je bilo 0,24 % Al žice. V takoj po raztaljenju vzorcih smo ugotovili 0,09 % topnega Al. Okoli 5 minut po raztaljenju je bilo v vzorcih povprečno 0,18 % topnega Al in 0,23 % Al_2O_3 .

Iz navedenih razmerij lahko sklepamo, da znaša pri odgoru Al žice nastali Al_2O_3 okoli $1,9 \times (0,24 - 0,18) = 0,12$ %. Iz vložka pride 0,045 % Al_2O_3 , torej znaša skupna količina $0,045 + 0,120 = 0,165$ % Al_2O_3 . V izolatu dobimo povprečno 0,23 % Al_2O_3 . Če ne upoštevamo izločanja Al_2O_3 iz taline v času 5 minut po raztaljenju, znaša razlika, ki bi ustrezala deležu Al_2O_3 iz talilnikove obloge okoli $0,23 - 0,165 = 0,065$ %.

5 do 6 minut po raztaljenju vložka pride torej v talino 0,065 % Al_2O_3 iz ognjeodporne talilnikove obloge.

Proti prejšnji kalkulaciji za vzorce, vzete iz dezoksidirane taline, bi torej nastalo okoli 6 minut po raztaljenju skupno $0,065 + 0,175 = 0,240$ % Al_2O_3 . V izolatu ga je 0,10 do 0,11 %, torej znaša obseg izločanja v času 6 minut okoli 56 %.

V navedenem obrazcu za kalkulacijo deleža izlužene oksidne komponente iz obloge $X = K \times (\dot{C} + 1)^2 \times \sqrt{t/100}$ ima za Al_2O_3 — talilnik konstanta K vrednost $3,2 \times 10^{-4}$.

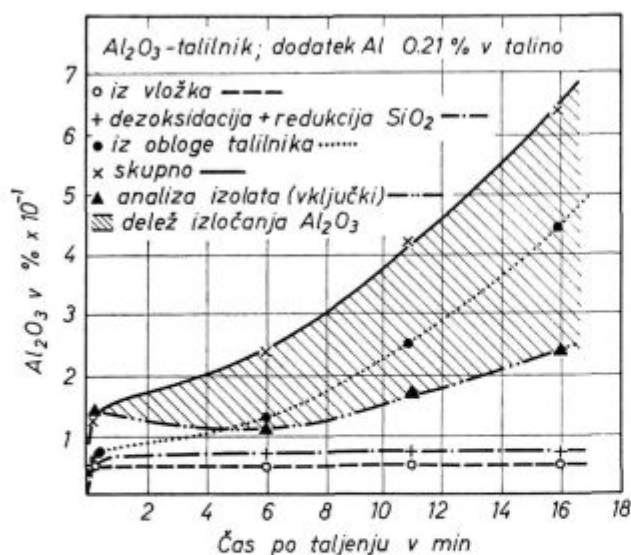
Iz tega obrazca sledi, da znaša delež Al_2O_3 iz obloge talilnika po 6 minutah okoli 0,062 %, po 11 minutah okoli 0,186 %, po 16 minutah okoli 0,370 %.

V trenutku raztaljenja znaša ta delež 0,0013 %.

V tabeli 4a in na sliki 14 prikazujemo razmerja med količinami, izviri Al_2O_3 in vplivom časa nanje.

Če zasledujemo mehanizem dezoksidacije vzorcev jekla, vzetih iz nepomirjene taline in dezoksidiranih v mali kokilici z Al žico, ugotovimo sledeče:

11 minut po raztaljenju pride v talino iz obloge talilnika 0,186 % Al_2O_3 , iz vložka 0,045 % Al_2O_3 ,



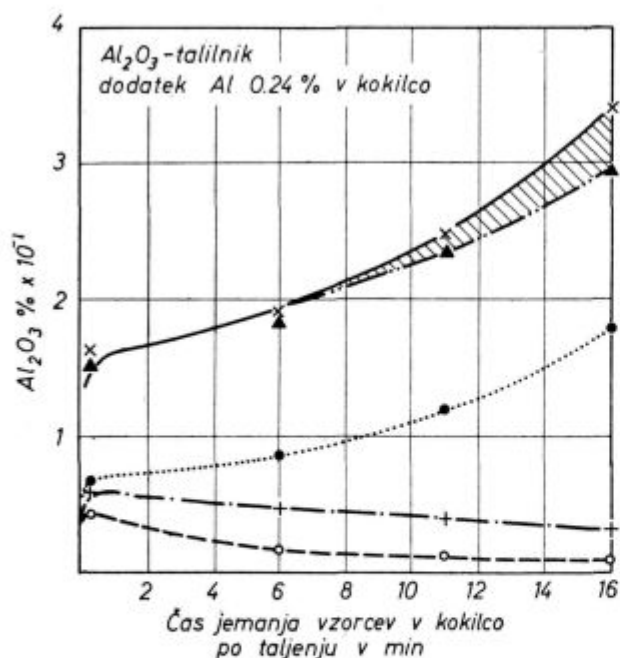
Slika 14

Al_2O_3 v odvisnosti od časa po taljenju pri dezoksidaciji z 0,21 % Al (Al_2O_3 -talilnik)

skupaj 0,231 %. Pri deležu izločanja 61 % v 11 minutah ostane v talini $0,39 \times 0,231 = 0,09$ % Al_2O_3 .

V vzorcu jekla je 0,15 % topnega Al. Razlika (0,24—0,15) = 0,09 % Al reagira s kisikom v 0,17 % Al_2O_3 . Skupaj se tvori $0,09 + 0,17 = 0,26$ % Al_2O_3 . V izolatu je 0,21 do 0,29 %, v poprečju 0,25 % Al_2O_3 , torej znaša delež izločanja Al_2O_3 v talini v kokilici okoli 4 %.

Zadevni rezultati vseh vzorcev, ki so bili porirjeni z Al žico v kokilici, so navedeni v tabeli 4b in prikazani na sliki 15.



Slika 15

Al_2O_3 v odvisnosti od časa po taljenju pri dezoksidaciji vzorca v kokilici z Al (Al_2O_3 -talilnik) (legenda ista kot v sliki 14)

Tabela 4a — Dezoksidacija taline z 0,21 % Al

Čas po raztal. min.	Al_2O_3 iz vložka %	Al_2O_3 dezok. red. SiO_2 %	Al_2O_3 talilnik %	Al_2O_3 zrač. oksid. %	Al_2O_3 skup. %	Al_2O_3 izolat %	Delež izločanja %	Al topni %
0,1/0,2	0,045	0,018	0,003	0,077	0,143	0,145	—	0,05
5/6	0,045	0,020	0,065	0,110	0,240	0,100	57	0,14
10/11	0,045	0,025	0,186	0,179	0,435	0,170	61	0,10
16	0,045	0,025	0,370	0,179	0,619	0,230	64	0,095

Tabela 4b — Dezoksidacija vzorcev v kokilici z 0,24 % Al žice

Čas po raztal. min.	Al_2O_3 iz vložka %	Al_2O_3 dezok. red. SiO_2 %	Al_2O_3 talilnik %	Al_2O_3 zrač. oksid. %	Al_2O_3 skup. %	Al_2O_3 izolat %	Delež izločanja %	Al topni %
0,2	0,045	0,024	0,003	0,098	0,17	0,17	—	0,09
5/6	0,02	0,03	0,035	0,122	0,200	0,200	—	0,17
10/11	0,018	0,026	0,073	0,123	0,260	0,250	4	0,14
16	0,016	0,025	0,134	0,165	0,340	0,300	12	0,14

1.2.2 Možnost uporabe laboratorijskih rezultatov za kalkulacijo vzdržnosti industrijskih jeklarskih ponev

Če zasledujemo stvarne vzdržnosti 30 t korundne ponve za določene obratovalne pogoje (izdelane šarže z 0,27/0,3 % C, temperature šarže poprečno 1610° C, debelina opeke 125 mm), ugotovimo, da je po 42 minutah skupnega livnega časa izluženih okoli 0,10/0,11 % Al_2O_3 , torej praktično enak delež kot po 7 do 8 minutah rafinacijskega časa taline v korundnem talilniku.

Če ohranimo razmerja med livnimi faktorji v navedenem obrazcu, potem bo vrednost nove konstante za izluženje opeke iz industrijsko uporabne korundne ponve:

$$K = 1,6 \times 10^{-5}$$

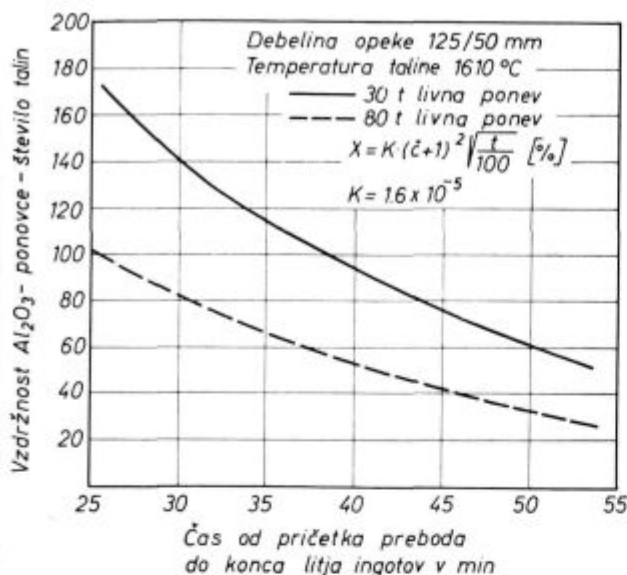
Pri 42 minutah livnega časa in temperaturi šarže 1610° C bo delež opeke v talini konkretno:

$$X = 1,6 \times 10^{-5} \times (42 + 1)^2 \times \sqrt{16,1} = 0,12 \%$$

$$Al_2O_3 \text{ v deležu opeke pa je } 85 : 100 \times 0,12 = 0,1 \%$$

Če upoštevamo kalkulirane vrednosti konstante in dimenzij korundne ponve z debelino korundne opeke pred uporabo 125 mm, po končani vzdržnosti okoli 50 mm, lahko kalkuliramo vzdržnost livne ponve za različno dolge livne čase in temperature tako, kot smo prikazali za 80 in 30 t korundno jeklarsko ponev na sliki 16.

Primerjava podobnih razmerij med SiO_2 talilnikom in stvarnim obnašanjem vzdržnosti šamotne jeklarske ponve daje v navedenem obrazcu vrednost konstante $K = 3,17 \times 10^{-5}$. Po tej kalku-



Slika 16
Vzdržnost Al₂O₃-ponovce v odvisnosti od časa vlijanja

laciji bi vzdržala 30 t šamotna ponev pri skupnem livnem času 42 minut, debelini opeke 125 oziroma 50 mm, približno 31 šarž.

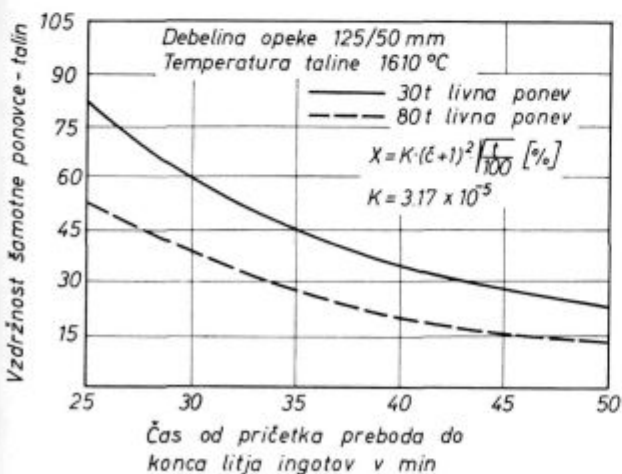
Praktično je ta številka nemara previsoka, ker se opeka neenakomerno obrablja. Kalkulirane vzdržnosti 30 in 80 t šamotne ponve pokaže slika 17.

Po teh razglabljanjih bi dejali, da sledi delež izluženja opeke v prvih 3 minutah po prebodu, to je polnjenju ponve, obrazcu, ki ga daje zasledovanje rezultatov vzorcev iz v indukcijski peči izdelanih talin.

Delež izlužene šamotne opeke bo:

$X = 5,08 \times 10^{-4} \times (3 + 1)^2 \times \sqrt{16,1} = 0,032 \%$.
SiO₂, ki pride z opeko v talino, bo $65/100 \times 0,032 = 0,021 \%$.

Zaradi močne cirkulacije taline v času preboda menimo, da bo delež izločanja komponent SiO₂ podoben kot v talinah, izdelanih v kislem talilniku indukcijske peči, to je okoli 64%. Po tej verjet-



Slika 17
Vzdržnost šamotne ponovce v odvisnosti od časa vlijanja

nosti ostane v talini do pričetka litja v kokile okoli $36/100 \times 0,021 = 0,008 \%$ komponent SiO₂.

Spričo ugotovitve 0,002 do 0,004 % SiO₂ v vključkih, če je vsebnost topnega Al v talini nad 0,018 % in do 0,012 % SiO₂ pri šaržah, ki imajo le sledove topnega aluminija, se nam zdi verjetna zgoraj navedena kalkulacijska vrednost SiO₂ v šarži pred pričetkom litja v kokile. Kolikor še ostane SiO₂ (0,132—0,021) = 0,111 % v preostalih 39 minutah livnega časa, je verjetno pretežno v žlindri, saj ima žlindra v mirno stoječi talini v ponvi največji delež pri izluženju opeke.

Podobna kalkulacija za korundno ponev kaže sledeča razmerja: 3 minute po prebodu bo izluženi delež opeke:

$X = 3,2 \times 10^{-4} \times (3 + 1)^2 \times \sqrt{16,1} = 0,021 \%$.

Z opeko pride v talino $85/100 \times 0,021 = 0,017 \%$ Al₂O₃. Ob deležu izločanja okoli 61 % v času preboda, kakor smo računali v prejšnjih poglavjih za komponente Al₂O₃ v korundnem talilniku indukcijske peči, ostane pred pričetkom litja v kokile v talini približno $39/100 \times 0,017 = 0,006 \%$ Al₂O₃. Preostala količina Al₂O₃ (0,09 — 0,017) = 0,073 % v nadaljnjih 39 minutah livnega časa je verjetno predvsem v žlindri.

Spričo neznatne intenzitete izločanja bogatih komponent SiO₂ v naslednjem času, ko v ponvi sami ni nikakega gibanja taline, medtem ko je obseg izločanja bogatih komponent Al₂O₃ tudi v mirni talini precejšen, kar je odvisno od sestave oksidnih vključkov in temperature taline, smemo sklepati, da bi moral biti v vključkih taline iz kisle ponve delež oksidnih komponent večji kot iz korundne.

POVZETEK

Izdelali smo večje število šarž s približno 0,03 % C v indukcijski peči zmogljivosti 25 kg s SiO₂ in Al₂O₃-talilnikom. Za vložek smo uporabili čiste valjarniške odpadke nizkoogljicne, nesilicirane in z aluminijem pomirjene kvalitete EM Darby.

V časovnih razmikih od 0,1 do 22 minut smo jemali vzorce jekla, s katerimi smo izdelali analize izolatov, skupnega kisika in vsebnosti topnega Al. V bistvu smo uporabili dve dezoksidacijski praksi:

- dezoksidacije taline takoj po raztaljenju vložka z enkratnim dodatkom Al,
- dezoksidacijo nepomirjene taline, ki smo jo jemali v določenih časovnih presledkih z malo kokilico, v kateri je bila Al žica.

Rezultate vzorcev smo mogli uporabiti delno za ugotavljanje vpliva časa in temperature na količino izluženih oksidnih komponent iz talilnikove obloge, delno pa, upoštevaje tehnološke parametre izdelave šarž, za kalkulacijo deleža izločanja komponent Al₂O₃ in SiO₂ iz taline.

Po skupnih rezultatih in verjetnem mehanizmu dezoksidacije smo sestavili obrazec za kalkulacijo verjetnega deleža opeke izlužene iz talilnikove obloge.

$X = K \times (C + 1)^2 \times \sqrt{t/100} (\%)$

K — konstanta, odvisna od kvalitete opeke in načina, kako je izpostavljena ognjeodporna obloga izluženju (indukcijska peč, močna cirkulacija med prebodom, mirno stoječa talina).

Iz rezultatov sledi, da vpliva dodatek Al žice v kokilici na popolno dezoksidacijo taline že v času 0,1 minute in da more Al reducirati komponente SiO₂ v talini do praktično minimalnih količin že

v času 1 do 2 minut. Prvi pogoj teh razmerij je dovolj visoka vsebnost topnega Al.

Zasledovanje in vrednotenje rezultatov vzorcev jekla, izdelanega v SiO₂-talilniku, omogoča predvsem ugotovitev, da je delež izločanja SiO₂-komponent zaradi stalne cirkulacije taline, celo večji kot pri Al₂O₃-komponentah. Ta ugotovitev pa ne more veljati, če talina miruje.

ZUSAMMENFASSUNG

Wir schmolzen eine grössere Anzahl von Chargen mit 0,03 % C im Induktionsofen von 25 kg Fassungskapazität im SiO₂- bzw. Al₂O₃-Schmelzraum. In Zeitabständen nahmen wir Stahlproben und fertigten die Analysen der Isolate, des Gesamtsauerstoffes und des löslichen Al an. Wir verwendeten zwei Desoxydationsarten mit Al und zwar sofort nach dem Erschmelzen und mit Al in der kleinen Kokille bei der Probenentnahme aus dem unberuhigten Schmelzgut.

Nach den Resultaten und wahrscheinlichem Mechanismus der Desoxydation haben wir eine Formel zur Berechnung des wahrscheinlichen Anteils der Steine, welche aus dem Schmelzriegel ausgespült werden, aufgestellt:

$$X = K \times (C + 1)^2 \times \sqrt{t/100} \quad (\%)$$

In der Gleichung bedeutet:

X — Anteil des SiO₂, der nach einer bestimmten Zeit in das Schmelzgut kommt

K — Konstante, abhängig von der Qualität der Steine und der Art, wie die feuerfeste Auskleidung der Abnützung ausgesetzt ist (Induktionsofen, starke

Zirkulation während des Abstiches, ruhig stehendes Schmelzgut)

C — Zeit nach der Schmelzung des Einsatzes in Minuten

t — Temperatur in Graden C

Aus den Resultaten folgert, dass der Zusatz von Al-Draht in die Kokille auf die vollständige Desoxydation schon in der Zeit von 0,1 Minuten einwirkt und dass Al die Komponenten des SiO₂ im Schmelzgut bis zu den praktisch minimalen Mengen schon in der Zeit von 1 bis 2 Minuten reduzieren kann. Die erste Bedingung dafür ist eine genügend hohe Menge von schmelzbarem Al.

Die Verfolgung und die Wertung der Resultate der Proben von Stahl, erzeugt im SiO₂-Schmelzriegel, ermöglicht vor allem die Feststellung, dass der Anteil der Ausscheidung von SiO₂-Komponenten wegen der ständigen Zirkulation des Schmelzgutes sogar grösser ist als bei den Al₂O₃-Komponenten. Diese Feststellung kann aber keine Geltung haben, wenn das Schmelzgut ruht.

SUMMARY

A series of melts with approximately 0.03 % of carbon has been prepared in an induction furnace of 25 kg capacity and lined with SiO₂ or Al₂O₃.

Samples were taken in regular intervals and analysis of inclusions, total oxygen and soluble aluminum was determined.

Desoxydation with aluminum was carried out in two ways: aluminum was added after melting down and aluminum was added in the mould when taking samples of rimming steel.

The following relationship for the rate of refractory lining disengaged was proposed according to experimental results and supposed mechanism of desoxydation:

$$x = k \times (c + 1)^2 \times \sqrt{t/100} \quad (\%)$$

x = rate of SiO₂ in the melt from the lining

k = constant dependant on the quality of lining and

on the process operation (induction furnace, extent stirring during tapping, resting melt)

c = time in minutes after melting down the charge

t = temperature, °C.

The following conclusions could be drawn: complete desoxydation takes place after 0.1 minute when aluminum wire is added to the mould and secondly, aluminum can reduce practically all SiO₂ after 1 or 2 minutes when soluble fraction of aluminum is sufficiently high.

Evaluation of research data for the steels melted in acid crucible makes it possible to conclude that the permanent stirring of the melt causes even stronger elimination of SiO₂ components than of Al₂O₃ components from the melt. This finding is, however, not applicable to the resting melt.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследования в индукционной печи мощности 25 кг. выплавлено большое количество плавков с содержанием прибл. 0.03 % C, футеровка ванны SiO₂ или Al₂O₃. Для анализа продуктов раскисления, определения кислорода в образованных окислах и расплавленного Al, были, в определенных временных интервалах, взяты образцы стали. Употреблены два способа раскисления: с Al непосредственно по расплавлению стали и с Al в кокилье во время отбора образца из кипящей стали.

На основании полученных результатов и учитывая возможный механизм раскисления, предложено уравнение для вычисления возможной доли футеровки выделенной из ванны:

$$X = K \times (C + 1)^2 \times \sqrt{t/100} \quad (\%)$$

где — X — доля SiO₂ переходящая после определенного времени

в плавку, K — постоянная величина зависящая от качества кирпичика и от условий под какими находится износ жаростойкой футеровки (индукционная печь, интенсивность циркуляции плавки во время выпуска, спокойно находящаяся плавка). C — время по расплавлению загрузки в мин-ах; t — темп-а плавки в град-ах Ц.

Исследованием доказано, что полное раскисление плавки с Al в кокилье закончено в течении 0.1 мин., а также что Al раскисляет компоненты SiO₂ на минимальное количество в течении 1—2 мин., под условием, что в расплаве достаточное количество растворенного Al. Обнаружено, что доля выделенной компоненты SiO₂, вследствие циркуляции плавки значительно больше чем компонент Al₂O₃. Это не замечено когда плавка находится в спокойном состоянии.