

Identifikacija porekla eksogenih nekovinskih vključkov v jeklu z radioaktivnim cirkonijem

Z radioaktivnim cirkonijem Zr-95, ki smo ga vgradili v šamot, smo raziskovali, od kod pridejo v jeklo nekovinski vključki in koliko jih pride.

Ugotovili smo, da pride največ vključkov iz ponve, manj iz žleba in kanalske opeke.

Specifična obraba šamota je največja v kanalski opeki, manjša v žlebu, najmanjša pa iz ponve.

Ugotovili smo, da je iz šamota odplavljena aktivnost relativno homogeno razdeljena po ingotu ne glede na stopnjo desoksidacije jekla, medtem ko ustreznega šamotnega deleža ni moč ugotoviti v pomirjenem jeklu.

Uvod

Od preboda šarže pa do končanega ulivanja jekla je talina v dotiku s proti ognju odporno keramiko. Zanima nas, koliko proti ognju odporne keramike odtali jeklo iz žleba, iz ponve in iz livne plošče, skratka, od kod izvirajo eksogeni vključki in koliko jih pride v jeklo. Dosedanje raziskovalne metode niso bile dovolj prepričljive, da bi mogle zanesljivo odgovoriti na naše vprašanje. Primerna uporaba radioaktivnih izotopov nam utegne sčasoma razvozlati marsikaj nejasnega.

Strokovna literatura šteje že precej objavljenih del s tega področja.¹⁻¹¹ Ugotovitve posameznih avtorjev se ne ujemajo in so pretežno kvalitativne narave, tako n.p.r. zaradi različne izbire radioaktivnega izotopa, zaradi različne vrste preizkusnega jekla, zaradi različne sestave proti ognju odporne keramike, zaradi različne specifične aktivnosti keramike, zaradi različne merilne tehnike in podobno.

Iz izkušenj dosedanjega pionirskega dela smo lahko izluščili koristne napotke za naše raziskovalno delo. Bistvene razlike od dosedanjih del so naslednje:

1. V primeri z drugimi raziskovalci smo močno vzdignili specifično aktivnost zaznamovane keramike.

2. Zaradi višje aktivnosti smo lahko spopolnili tudi merilno tehniko, ter prišli do zanesljivejših ugotovitev.

3. Merjence smo pripravili neposredno iz ingota, da smo zasledovali porazdelitev vključkov *in situ*.

V tem članku bomo obravnavali zadevna poskusa, ki smo ju opravili z jeklom EPP-1 v Železarni Jesenice, v Železarni Ravne pa z OCR₁.

Izbira izotopa in specifična aktivnost proti ognju odporne keramike

Sevalci beta so kaj nepripravi za meritve, ker jih moremo meriti samo površinsko ali pa jih moramo izolirati iz jekla in šele nato meriti. Takš-

na tehnika je zelo težavna in zamudna. Zategadelj so prodorni sevalci gama primernejši. Odločili smo se za cirkonijev izotop Zr-95, ki ima srednje močne energije sevanja, ne predolgo razpolovno dobo in ni toksičen, a se da lepo pomešati z glino kot vezilnim sredstvom šamota.

Glede specifične aktivnosti keramičnih izdelkov smo se morali odločiti za visoko specifično aktivnost, če smo hoteli dobiti zanesljive meritve. Ruski avtorji² so uporabljali radioaktivni kalcij Ca — 45 do 150 mC/t, medtem ko so britanski avtorji⁸ uporabili radioaktivni barij Ba — 140 do 360 mC/t. Poljaki so aktivirali šamot s 450 mC/t.⁶ To so do sedaj najvišje nam znane uporabljene aktivnosti.

Za poskuse smo pripravili šamotno mešanico, ki je imela 1.500 mC/t, in phalno maso, ki je imela celo 3000 mC/t. Če si hočemo predstavljati v velikostnem redu vgrajene izotope mase, moramo vedeti, da smo dali v 55 kg šamotne mešanice, na primer 4,7 µg aktivnega cirkonija, torej v razmerju približno 1:10⁻⁷.

Priprava zaznamovanih proti ognju odpornih izdelkov

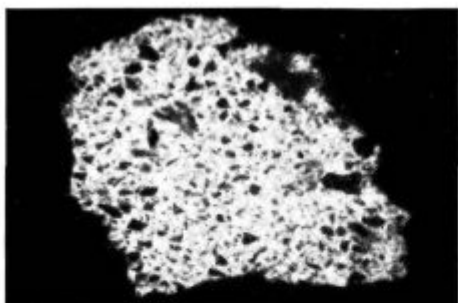
Samotno surovino smo vzeli iz redne proizvodnje. Za pol plastični postopek smo primešali šamotni mešanici odmerjen volumen radioaktivnega cirkonijevega oksalata v 0,5 odstotni oksalni kislini, zmes pa mešali v kotalniku 20 minut. Za plastični postopek smo pripravili maso v mešalniku.

Ponevčno opeko smo stiskali na ustrezni stiskalnici, tako da smo nasuli v pregrajeni model na eno stran aktivno maso, na drugo pa neaktivno maso. Debelina aktivne mase je bila 1 do 1,5 cm na strani, ki je izpostavljena talini.

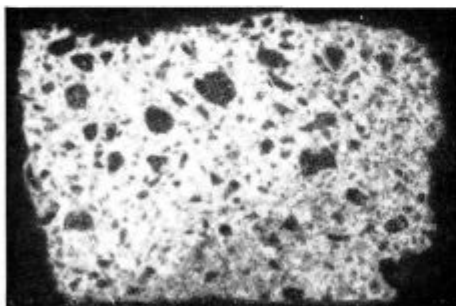
Vso votlo opeko smo ročno oblikovali na ustreznih lesenih modelih, razen srca in lijaka, ki ju redno oblikujejo ročno.

Phano maso smo ročno mešali in nanesli na žleb kakor delajo ponavadi v jeklarni.

Avtoradiografska posnetka izdelkov sta na sliki 1 in sliki 2.



Slika 1
Avtoradiografski posnetek kanala



Slika 2
Avtoradiografski posnetek cevi

Vzorčevanje

Predvideli smo, da bomo vzorce jemali iz glave, sredine in noge izbranega ingota.

Pri jeseniškem poskusu z jeklom EPP1 smo imeli pet livnih plošč. V vencu okrog lijaka ima vsaka plošča po osem kokil. Za vzorce je prišel v poštev po en ingot s prve, tretje in pete livne plošče.

Na Ravnah so ulivali za jeklo OCR₁ 18 ingotov na posamezni plošči. Ingoti so razporejeni v treh venci okrog lijaka, torej trije ingoti na enem napajalnem kanalu. Za eno šaržo sta zadostovali dve plošči. Za vzorčevanje smo vzeli prvi in tretji ingot s posamezne plošče iz istega napajalnega kanala.

Iz vzorčnih ingotov smo izrezali plošče iz glave, sredine in noge: iz glave 10 cm pod vrhom, iz noge pa 10 cm nad dnem ingota. Iz jeseniških ingotov smo vzeli po dve plošči iz glave, tri iz sredine in dve iz noge, medtem ko smo iz ravenških vzeli iz vsake ravnine samo po eno ploščo.

Iz pripravljene plošče smo izrezali palico po veliki diagonali, jo ostružili na $\varnothing 15$ mm in narezali iz nje merjence. Jeseniški merjenci so bili 70 mm dolgi, ravenški pa 35 mm. Vsak merjenec je bil oštevilčen, tako da je vsakemu natančno določena lega v ingotu posamezne livne plošče.

Meritve

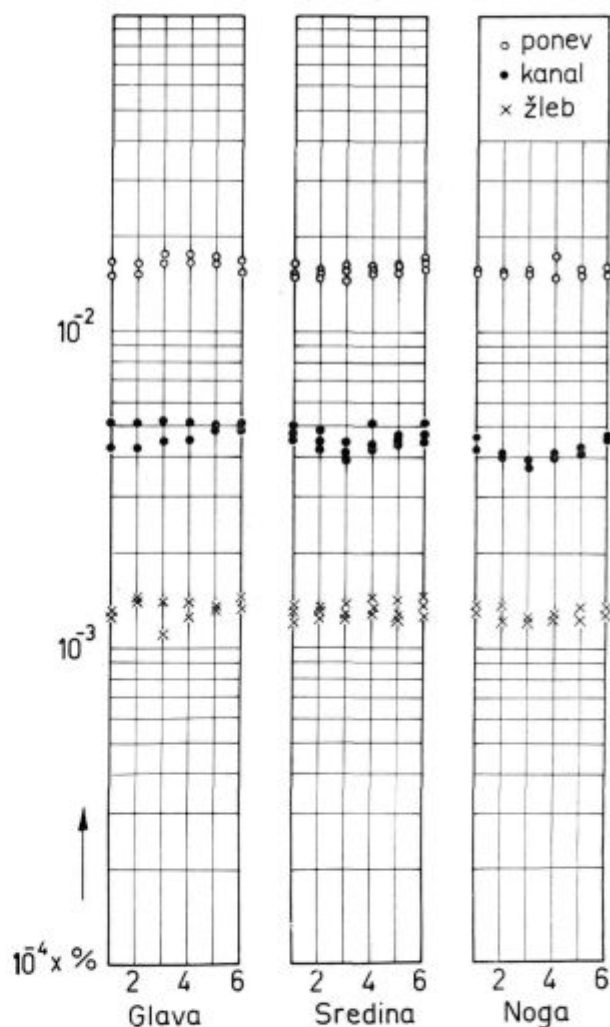
Merjencem smo zmerili aktivnosti v votlem kristalu scintilacijske merilne naprave. Ugotavljali smo samo one sunke, ki so karakteristični za cir-

konijev izotop. Širina kanala je bila 20 V. Comptonov efekt je pri tej merilni tehniki izključen, ozadje števnih naprav pa zelo nizko. Med serijskimi meritvami smo stalno kontrolirali stabilnost aparature z ustreznim vzorcem aktivnega šamota. Tako smo dobili relativno najzanesljivejše rezultate.

Količino vključkov smo zračunali s pomočjo znane specifične aktivnosti šamotnega materiala, ki je ustrezal zadevni meritvi. Po znani specifični aktivnosti šamotnega materiala in po ugotovljeni specifični aktivnosti posameznega merjenca smo zračunali delež vključkov v merjencu.

Toda pri tem računu smo morali upoštevati vsaj še dvoje popravkov. Poznati smo morali namreč tudi faktor izotopnega razredčevanja in atenuacijski faktor. Faktor izotopnega razredčevanja je n. pr. razmerje med celotno in aktivno površino ponevne stene, ki je bila v stiku s talino. Atenua-

1. livna plošča



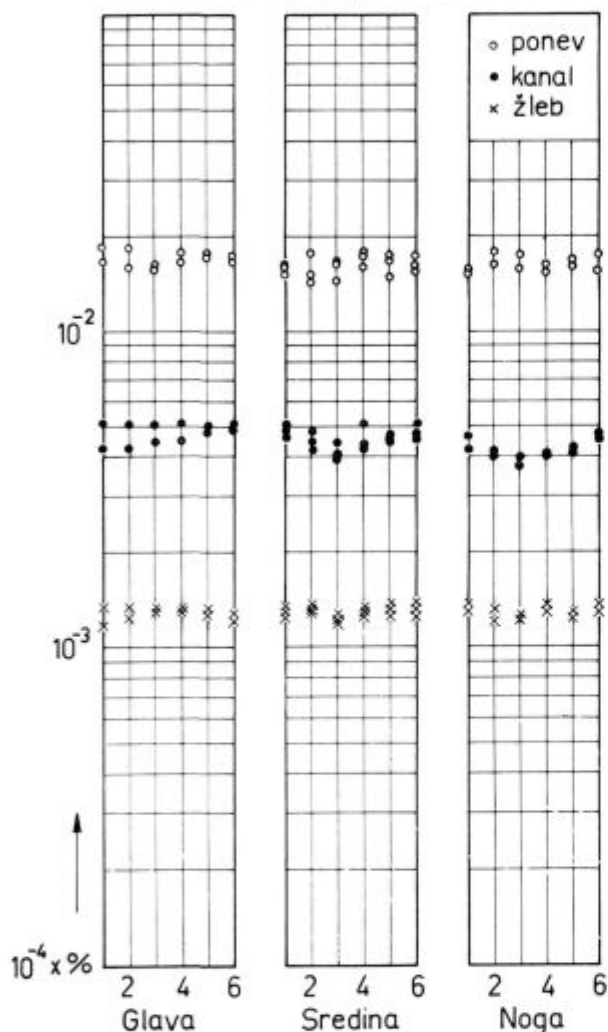
Slika 3

Grafični prikaz posameznih meritev za ingot s prve livne plošče jekla EPP1

cijski faktor pa pove koliko manj sunkov registriamo, ko oslabi žarek gama pri prehodu skozi merjenec. Eksperimentalno je ugotovljeno, da oslabi sevanje približno za 35 %, se pravi, da moramo za tretjino povečati ugotovljene rezultate.

V naslednjih grafikonih kažemo ugotovljene rezultate za posamezne poskuse in posamezne ravnine ingota, se pravi za glavo, sredino in nogo. V rezultatih nismo upoštevali atenuacijskega faktorja.

3. livna plošča



Slika 4

Grafični prikaz posameznih meritev za ingot s tretje livne plošče jekla EPP 1

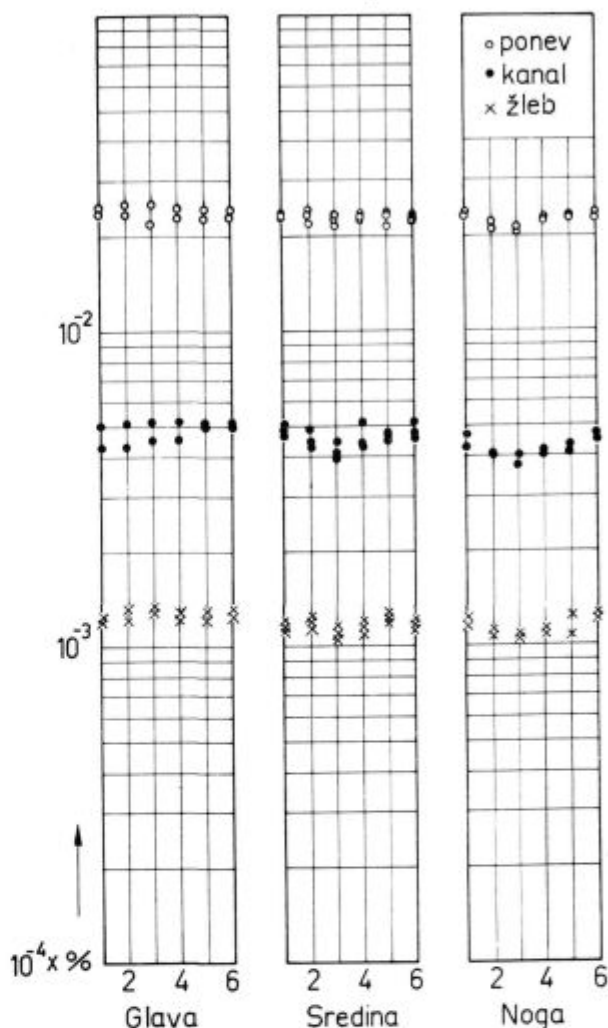
Analiza izolata

Z elektrolizo v Klinger-Kochovi aparaturi smo izolirali netopni izolat in zmerili njegovo aktivnost. Pri izolatu iz jekla OCR₄ smo dokazali, da je njegova specifična aktivnost od 30 do 40 odstotkov večja od specifične aktivnosti jekla.

Izolat smo analizirali na silicijev dioksid in aluminijev oksid. Rezultati niso pokazali kake posebne kongruentne odvisnosti med radiometrično ugo-

tovljeno količino vključkov in analitsko ugotovljeno količino silicijevega dioksida in aluminijevega oksida. Temu je verjetno krivo premajhno skupno število merencev za izolacijo. Vzeli smo jih le 6 od skupaj 644.

5. livna plošča



Slika 5

Grafični prikaz posameznih meritev za ingot s pete livne plošče jekla EPP 1

Kisik po modificirani Abreschovi metodi

Rezultati kisika so prikladnejši za oceno. Omeniti moramo, da sta bili šarži B 4805 in B 4808 jekla EPPI zelo slabo dezoksidirani. Izrezane plošče so pokazale radialno usmerjeno luknjičavost po robu ingota, kar je značilno za slabo pomirjena jekla. Skladno s to ugotovitvijo so tudi rezultati kisika relativno zelo visoki. Če vzamemo poprečni faktor 2 za oceno količine silicijevega in aluminijevega oksida oziroma vključkov, gredo radiometrični rezultati po velikostnem redu vstric z rezultati kisika. Brž ko je pa v talini mehkega jekla, kot je n.pr. jeklo EPPI, navzoča prebitna količina aluminija, ali pa je difuzijska dezoksidacija dobro

potekla, kot je pri jeklu OCR₄, in je nato dodan še aluminij, se je moralo nekaj dogoditi z odtaljenim šamotom v talini jekla.

V tem primeru pridejo radiometrični rezultati v navzkrižje z rezultati na kisik. Talina jekla se je sama očistila.

Omenjamo, da smo določevali kisik iz vzorcev polovične diagonale pri posamezni višini ingota od roba do sredine. Rezultati so navedeni v razpredelnici I.

Zanimalo nas je tudi, če moremo količkanj zanesljivo določiti kisik v šamotu. Ugotovili smo, da se šamot reducira 90 odstotno. Ta ugotovitev je za naš sklep zelo važna.

Avtoradiografija izrezanih plošč

Polovico izrezane plošče najaktivnejšega poskusa z žlebom smo uporabili za avtoradiografijo. Avtoradiografija naj bi predvsem ugotovila, ali je

aktivnost resnično enakomerno porazdeljena po ingotu, kar bi podkrepilo radiometrične meritve. Razen tega bi utegnili dognati tudi makrovključke v jeklu.

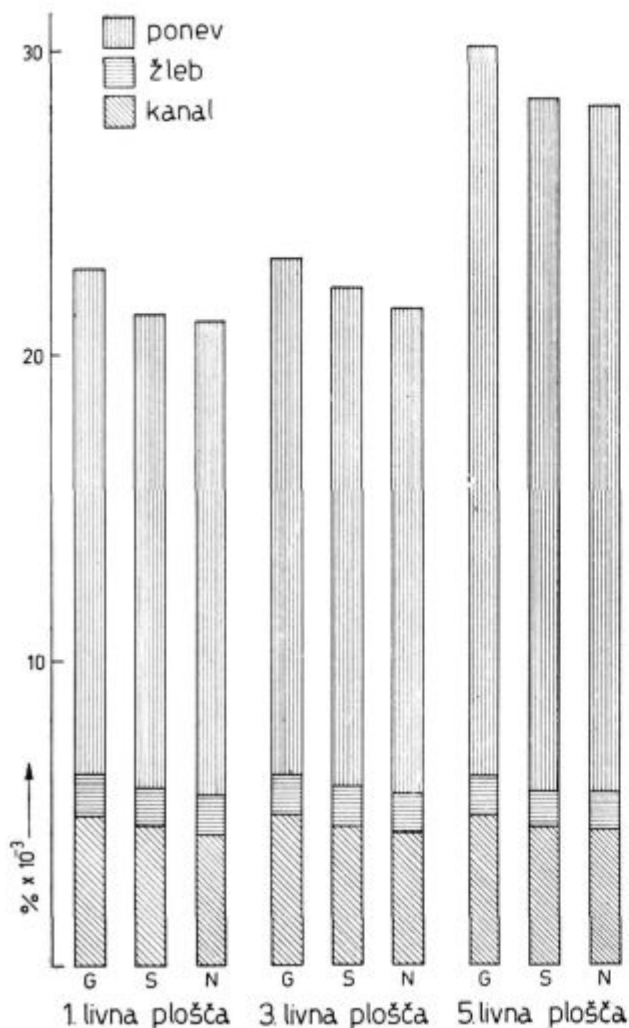
Skrbno razvite filme smo denzitometriral in pri vseh vzorcih ugotovili, da je aktivnost enakomerno porazdeljena po ingotu. Le pri plošči Ž₄G smo našli, da je bil v njej za lečo velik aktiven vključek. Aktivnost je izvirala iz poskusa z aktivnim žlebom. Vključek je bil ugotovljen v glavi 3. ingota iz 2. livne plošče.

Specifična obraba keramike

Iz poprečja radiometričnih rezultatov smo računali za jeklo OCR₄, koliko se odtali žlebane mase, ponevčne in kanalske opeke. Ugotovili smo, da se iz žleba odtali 0,532 kg/m², iz ponve 0,323 kg/m² na prvi plošči oziroma 0,361 kg/m² na drugi livni plošči in 1,74 kg/m² iz celega kanala.

Tabela: Kisik v polovični diagonali posamezne vzorčne plošče

Vrsta jekla	Sarža št.	Oznaka plošče	Merjenec št.	Aktivno	Kisik iz diagonale %	A 1 %		
EPP 1	B 4805	L1/II glava	1	kanali	0,0161	0,007		
			2	kanali	0,0145	0,007		
			3	kanali	0,0131	0,007		
		L6/II noga	41	kanali	0,0200	0,007		
			42	kanali	0,0460	0,007		
			43	kanali	0,0210	0,007		
			EPP 1	B 4804	P15/V glava	169	ponev	0,0190
170	ponev	0,0192				0,002		
171	ponev	vzorec luknjičav				0,002		
P20/V noga	209	ponev			0,0195	0,002		
	210	ponev			0,0327	0,002		
	211	ponev			0,0269; 0,0173	0,002		
	EPP 1	B 4814			215/V glava	337	žleb	0,0044
338			žleb	0,0039		0,040		
220/V noga			339	žleb	0,0046	0,040		
			377	žleb	0,0054	0,040		
			378	žleb	0,0052	0,040		
OCR 4 pr.			40175	L29 glava	379	žleb	0,0064	0,040
					106	kanali	0,0036	> 0,03
	L2N noga	107		kanali	0,0042	> 0,03		
		108		kanali	0,0048	> 0,03		
		121		kanali	0,0033	> 0,03		
OCR 4 pr.	40174	P4G glava	122	kanali	0,0040	> 0,03		
			123	kanali	0,0043	> 0,03		
			64	ponev	0,0079	> 0,03		
		P4N noga	65	ponev	0,0067	> 0,03		
			66	ponev	0,0075	> 0,03		
			79	ponev	0,0064	> 0,03		
			80	ponev	0,0066	> 0,03		
OCR 4 ex. sp.	40210	24G glava	81	ponev	0,0061	> 0,03		
			232	žleb	0,0048	> 0,03		
			233	žleb	0,0053	> 0,03		
		24N noga	234	žleb	0,0054	> 0,03		
			247	žleb	0,0051	> 0,03		
			248	žleb	0,0049	> 0,03		
			249	žleb	0,0049	> 0,03		



Slika 6

Poprečje meritev za posamezni poskus jekla EPP 1

Sklep

Visoka specifična aktivnost proti ognju odpornega materiala je omogočila, da smo z izbrano merilno tehniko nedvomno dokazali, da talina jekla ves čas in povsod, dokler in kjer je v dotiku s proti ognju odpornim materialom, bolj ali manj odaplja proti ognju odporni material in ga fino dispergirane odnaša s seboj.

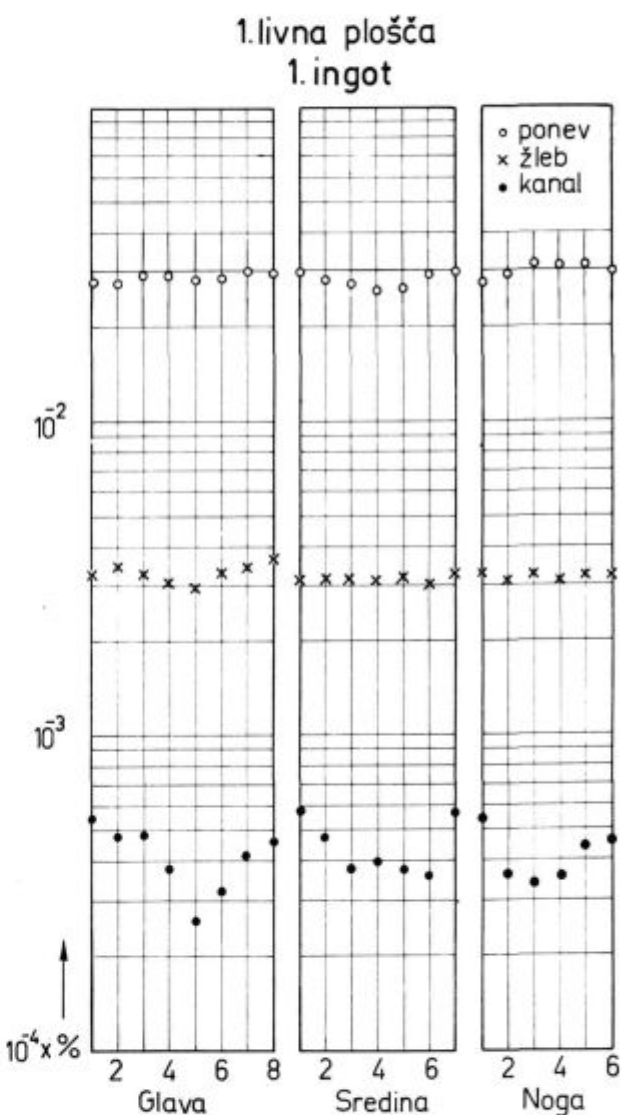
Poskus določitve kisika v šamotu z Abreschovo metodo in hipoteza, da fino dispergirani raztaljeni delci šamota niso podvrženi Stokesovemu zakonu, ter dokazana relativno homogena razporeditev aktivnosti v ingotu dajo misliti, da se je z odplavljenim šamotom moralo nekaj dogoditi v talini jekla. Menimo, da je utegnilo priti do redukcije šamotnih sestavin z ogljikom in s i t u.

Makrovključki utegnejo priti v jeklo po naključju bodisi kot posledica močnejše lokalne erozije, verjetneje kot posledica termičnega šoka taline na

šamot. V našem primeru je bil vključek vsrkan iz aktivne žlebne žlindre, kar govori za to, da moramo previdno voditi proces ulivanja.

Specifična poraba proti ognju odpornega materiala je odvisna predvsem od hidromehanskih vplivov taline na stene izzidave. Seveda vplivajo na obrabo tudi vrsta jekla, temperatura taline in, kar je za metalurga posebno pomembno, fizikalno kemična odpornost keramičnega materiala.

Prav gotovo daje naša raziskava nove, zanesljive osnove in podatke za statističen študij hidromehanike in kinetike procesov v talini jekla z namenom, da se poboljša kakovost jekla.



Slika 7

Grafični prikaz posameznih meritev prvega ingota s prve livne plošče jekla OCR4

Literatura

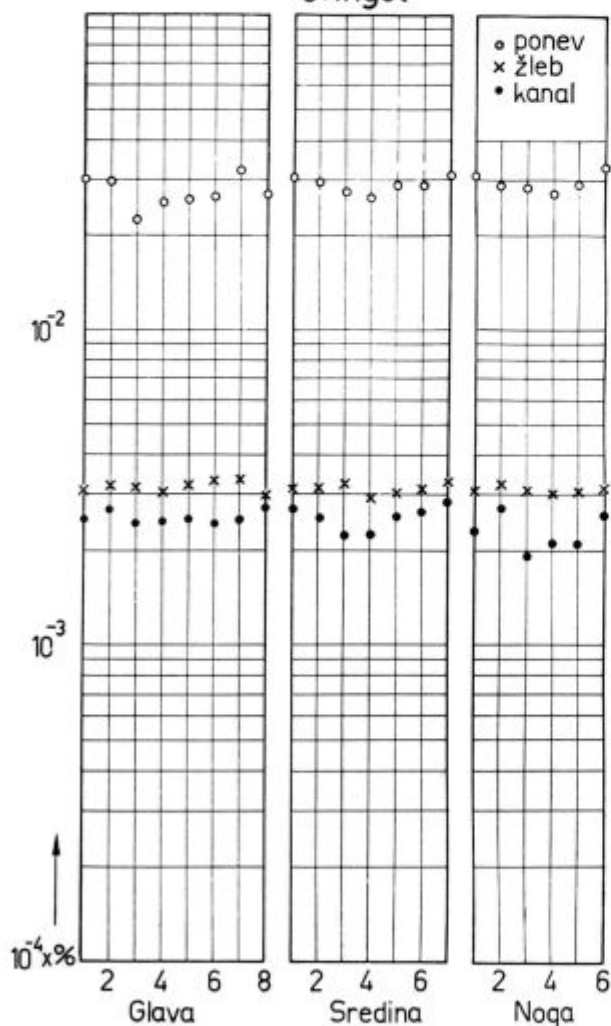
1. Grigorian, W. A., A. M. Samarin: Die Ermittlung der Ursachen der Verunreinigung von Wälzlagerstahl durch nichtmetallische Einschlüsse mit Hilfe von radioaktiven Ca-Isotopen: Izvestia Akademii Nauk SSSR, Otdelenie tehničkih Nauk 3, (1954), 91/101; loc. cit.: Chem. Zbl. 126 (1955) 5638/39
2. Samarin, A. M., E. S. Kalinnikov: Der Einfluss der Ausfütterung der Rinne und der Pfanne auf die Verunreinigung von Wälzlagerstahl durch nichtmetallische Einschlüsse. Sbornik 34, (1955), 190/230; loc. cit.: Chem. Abstracts 51, (1957), Sp 14513
3. Kronmarch, S.: Einfluss des feuerfesten Rinne- und Pfannenfutters auf die Verunreinigung von Kugellagerstahl durch nichtmetallische Einschlüsse. (Anwendung des radioakti-

ven Isotops Ca-45), Neue Hütte 1 (1956), 505/508. (Izveček iz 2)

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

1. livna plošča

3. ingot

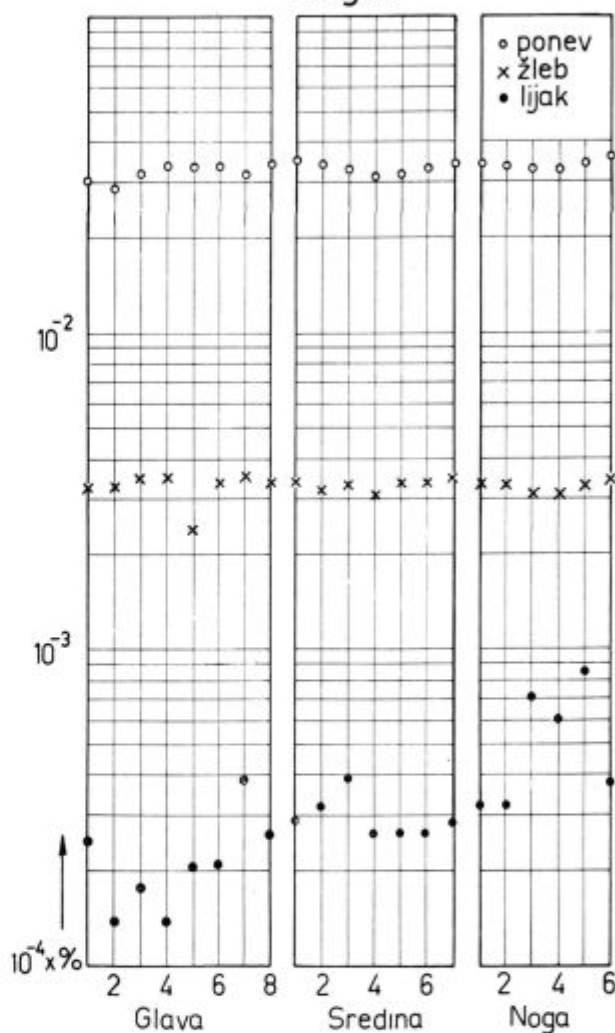


Slika 8

Grafični prikaz posameznih meritev tretjega ingota iz istega kanala s prve livne plošče jekla OCR4

2. livna plošča

1. ingot



Slika 9

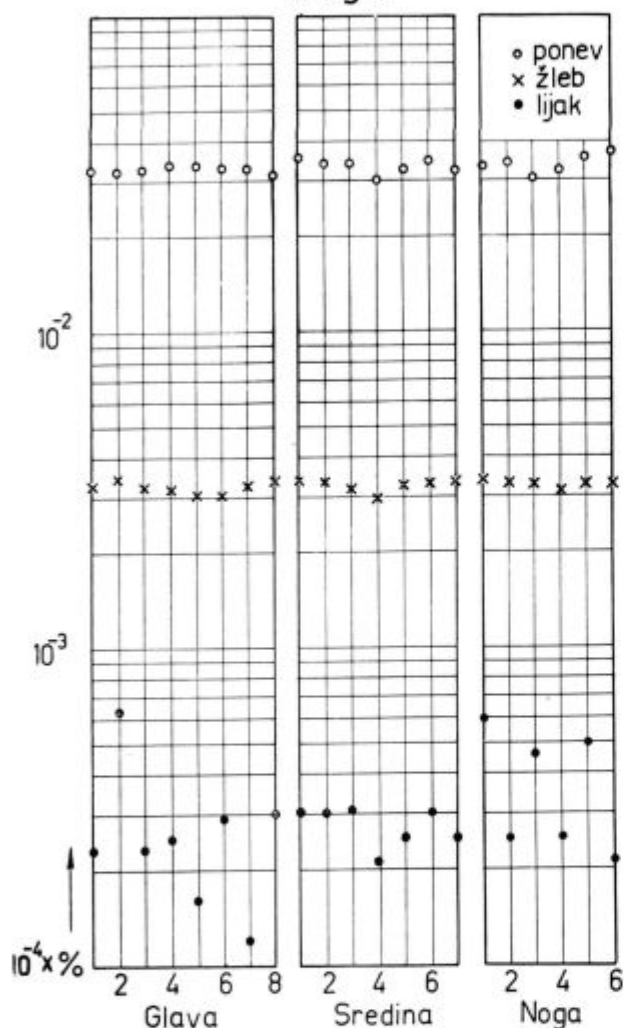
Grafični prikaz posameznih meritev prvega ingota z druge livne plošče jekla OCR4

5. Marguliss, O. M., A. G. Karaulov: Anwendung des Verfahrens der »markierten« Atome zur feststellung des Einflusses feuerfesten Massen auf die Verunreinigung von Stahl durch nichtmetallische Einschlüsse. Ognjeupori 21 (1956), 253/258; loc. cit.: Chem. Zbl. 128, (1957), 5694/95
6. Bojarski, Z., W. Orzeszko, S. Pawlowski, R. Wusatowski, Z. Ziolkowski: An Assessment Trial of the Quality of Refractory Materials Used in Casting Pit and the Distribution of Non-metal-

- lic Inclusions in Steel by Means of Radioactive Tracers: Radioisotopes in Scientific Research, Pergamon Press 1958, 388/410
7. Saito T., R. Shimanuki: Source of Non-metallic Inclusions in Steel Ingot; Ibidem 362/374
8. Richardson, A. M.: The Use of Radioisotopes to Trace the Origin of Oxide Inclusions in Steel; ISI-SR 77, 57/63

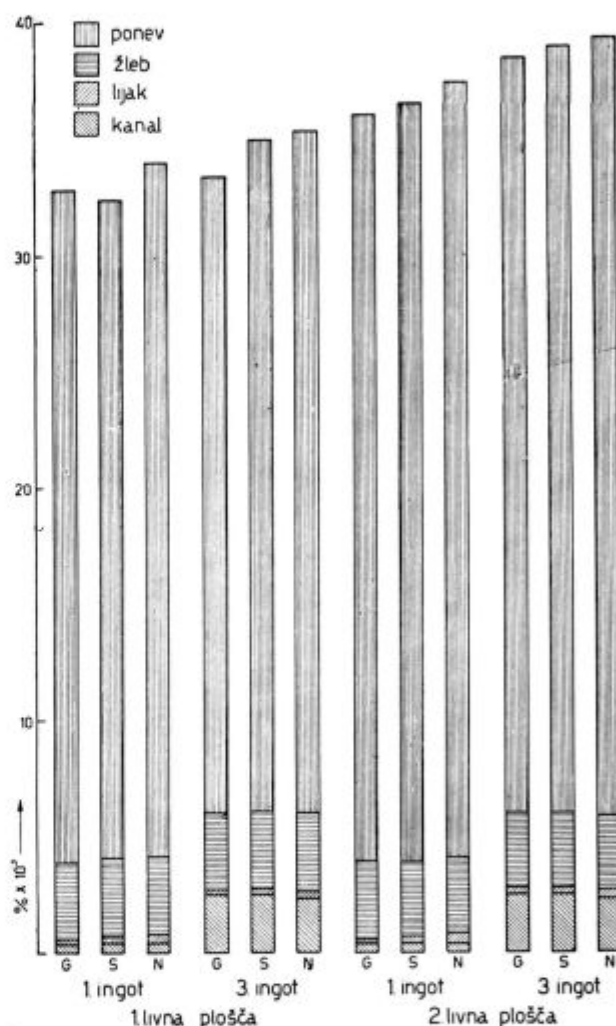
9. Pröpstl, G. H. I Radioaktive Markierungstechnik zur Untersuchung von metallurgischen Vorgängen im Stahlwerk; Stahl u. Eisen 13, (1960), 863/877
10. Treppschuh, H., E. Pachaly, K. Sauerwein, R. Schrötter: Untersuchung mit radioaktiven Leitisotopen über den Verschleiss feuerfester Geissteine und dessen Einfluss auf den Reinheitsgrad legierten Baustahls. Ibidem 878/882
11. Logi, P., L. Matteoli: Studio della origine delle inclusioni esogene negli acciai a mezzo di traccianti radioattivi; Metallurgia it. 9, (1964), 443.

2. livna plošča 3. ingot



Slika 10

Grafični prikaz posameznih meritev tretjega ingota iz istega kanala z druge livne plošče jekla OCR4



Slika 11

Poprečje meritev za posamezni poskus jekla OCR4