

## Aplikacije kisikove sonde pri direktnem določevanju vsebnosti kisika v tekočem jeklu\*

UDK: 669.046.552.3

669.787

ASM/SLA: S11r, E9q

Blaženko Koroušič

*Intenzifikacija jeklarskih procesov sloni danes skoraj izključno na uporabi kisika, bodisi v obliki plina ali v obliki trdnih surovin (ruda, peleti itd.).*

*Kisik pa je tudi tisti element, ki povzroča praktikom vrsto problemov, zlasti v zvezi z dezoksidacijo in čistočo jekla glede nekovinskih vključkov.*

*Razvoj hitrih postopkov za proizvodnjo jekla, kot so pnevmatski postopki, so problem optimizacije kisika pri izdelavi šarže v peči in med litjem zelo aktualizirali.*

*Sodobne metode za določevanje vsebnosti kisika v jeklu slonijo na metodi je manja v z o r c e v. Ravno ta faza predstavlja največjo oviro pri uvajanju rutinske metode za kontinuirano merjenje vsebnosti kisika v jeklarskih agregatih!*

*Razvoj elektrokemične metode za direktno določevanje aktivnosti kisika v tekočem jeklu in njena aplikacija v industriji je omogočilo pridobivanje hitrih informacij o vsebnosti, oz. aktivnosti kisika med procesom izdelave in litja jekla.*

*Kljub številnim prednostim se uporaba EMN-metode širi zelo počasi celo v razvitih industrijskih državah. Današnja situacija je podobna tisti pred 15 leti, ko so jeklarji začeli z rutinskim merjenjem temperature v tekočem jeklu.*

*Namen tega članka je seznaniti jeklarje z možnostmi, ki jih nudi EMN-metoda za direktno določevanje vsebnosti kisika v tekočem jeklu.*

### 1. KISIK V JEKLU

Že od samih začetkov proizvodnje tekočega jekla je bilo praktikom znano, da ima kisik pomembno vlogo in da predstavlja enega od ključ-

nih elementov. Kisik je najbolj odločilen za nastajanje poroznosti, plinskih defektov in nekovinskih vključkov v jeklu.

Kljub številnim izkušnjam, ki so se nabrale do današnjih dni, je določevanje kisika med procesom izdelave šarže še vedno v domeni laboratorijskih preiskav. Dokaz za to je dejstvo, da do danes ni nikakršnih predpisov, ne v domačih ne v inozemskih standardih, glede vsebnosti kisika v gotovih izdelkih (celo vsebnost nekovinskih vključkov predstavlja redko izjemo).

Kisik ima prav gotovo največji vpliv na dezoksidacijsko tehniko in na procese, ki potekajo med strjevanjem ingota (zlasti pri polpomirjenih in nepomirjenih jeklih). Oglejmo si na kratko ti dve pomembni področji:

#### 1.1 Vpliv kisika na dezoksidacijsko prakso in strukturo strjenega jekla

Razvoj dezoksidacijske prakse v zadnjih 30 letih je pokazal, da je količina kisika v jeklu potrebno prilagoditi željenemu tipu ingota. Današnja jeklarska industrija razlikuje v glavnem tri osnovne tipe komercialnih jekel (glej **sliko 1**)<sup>2</sup>:

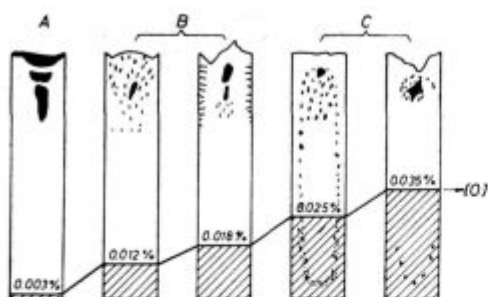
a) pomirjena jekla, pri katerih je kisik vezan na dezoksidacijsko sredstvo, zlasti Si, Al. Zaradi izredno nizke vsebnosti prostega kisika ne poteka med strjevanjem jekla nikakršna reakcija med raztopljenim ogljikom in kisikom:

b) polpomirjena jekla, pri katerih je količina prostega kisika zadostna (z dodatki Mn, Si in Al), da poteka kontrolirana tvorba CO med strjevanjem;

c) nepomirjena jekla, pri katerih paralelno s strjevanjem poteka tudi tvorba in izločanje CO iz taline. Zaradi intenzivnega delovanja »kuhanja« na kristalizacijski fronti so zunanje plasti ingota zelo čiste glede nekovinskih vključkov.

Dr. Blaženko Koroušič, dipl. inž., samostojni raziskovalec na metalurškem inštitutu v Ljubljani

\* Članek predstavlja skrajšani povzetek predavanja, ki ga je imel avtor v DIT v Železarni Štore, 26. 10. 1976



Förster, E., H. Neumann: Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968) 645-49

Slika 1

Shematski prikaz strukture ingotov iz pomirjenega (A), polpomirjenega (B) in nepomirjenega jekla (C) v odvisnosti od vsebnosti kisika (O)

Fig. 1

Schematic presentation of the ingot structure for killed (A), semi-killed (B), and not killed (C) steel depending on the oxygen content (O)

Pri izdelavi pomirjenih jekel se danes najbolj pogosto izvaja dezoksidacija z uporabo aluminija skupaj z dodatki ferozlitin, kot so: FeMn, Fe-Si in v določenih primerih tudi Ca-Si ali specialni močni dezoksidanti. Kontrola dezoksidacije sloni v glavnem na določevanju vsebnosti celotnega kisika v jeklu z različnimi analitskimi tehnikami.

V nekaterih primerih se ocenjuje vsebnost kisika preko ravnotežne ali empirično ugotovljene odvisnosti med kisikom in ogljikom; npr. (pri 1600 °C):

$$K = \% \underline{C} \cdot \% \underline{O} = 0,0023 \quad (1)$$

$$\% \underline{O} = A + \frac{B}{\% \underline{C}} \quad (2)$$

kjer pomenijo: A, B — konstante, odvisne od temperature, vsebnosti ogljika in drugih parametrov.

Toda vse te metode so le približne in veljajo za točno definirane pogoje in kvalitete in zato nimajo širšega pomena.

Kar dejansko potrebujejo jeklarji za boljše kontrolo dezoksidacijske prakse in tehnike litja kvalitetnih jekel, je hitro in točno merjenje koncentracije prostega (aktivnega) kisika v tekočem jeklu v momentu preboda, po dodatku dezoksidantov, pred začetkom litja, oz. med litjem (npr. pri konti litju jekla).

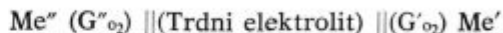
Vse te pogoje je mogoče uspešno zadovoljiti le z direktnim merjenjem vsebnosti kisika («in situ») v tekočem jeklu.

**2. Teoretične osnove določevanja aktivnosti in vsebnosti kisika v tekočem jeklu z EMN-metodo**

Teoretične osnove kisikove sonde za direktno določevanje aktivnosti, oz. vsebnosti kisika v tekočem jeklu so podrobno opisane v številnih publikacijah<sup>1,3-13</sup> zato se bomo omejili le na osnovne principe delovanja.

**2.1. Princip merjenja s kisikovo sondo**

Sonda za merjenje kisika v tekočih kovinah deluje po principu koncentracijske galvanske celice<sup>14</sup> (glej sliko 2).



kjer pomeni: Me'', Me' — elektronski vodniki

G''<sub>O<sub>2</sub></sub>, G'<sub>O<sub>2</sub></sub> — elektrode z različnim kisikovim potencialom, ki jih loči trdni elektrolit s kisikovo ionsko prevodnostjo.

Reverzibilni električni potencial, ki nastane med elektrodami Me'' in Me', je povezan s termodinamično reakcijo:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}} \quad (4)$$

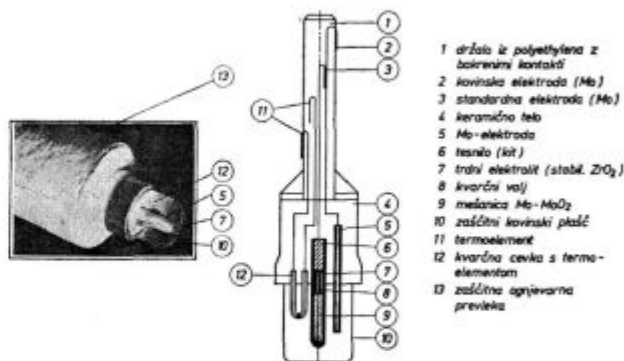
pri čemer pomeni:

- E<sup>0</sup> — elektromotorska napetost v mV
- R — plinska konstanta (= 1.987 cal. mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)
- n — število elektronov, ki sodelujejo pri prenosu O<sup>2-</sup>-ionov
- T — absolutna temperatura (K)
- F — Faradayeva konstanta (= 23061 cal. V<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup>)

Pri normalni izvedbi kisikovih sond izberemo kot standardno elektrodo G''<sub>O<sub>2</sub></sub>, katere potencial (p''<sub>O<sub>2</sub></sub>) je poznan in konstanten pri temperaturi delovanja sonde.

Iz tega sledi, da je mogoče z merjenjem električnega potenciala E<sup>0</sup> in temperature — T določiti neznani potencial — p'<sub>O<sub>2</sub></sub>, ki je proporcionalen aktivnosti kisika v tekoči kovini

$$\log p'_{O_2} = \log p''_{O_2} - \frac{nFE^0}{RT} \quad (5)$$



Slika 2

Shematski prikaz merilne glave (tipa: Oxytip) in njen zunanji videz

Fig. 2

Schematic presentation of the measuring tip (Oxytip type) and its external appearance

## 2.2 Trdni elektrolit

Najširšo uporabo pri izdelavi kisikovih sond za določevanje kisika v tekočem jeklu je dosegel  $ZrO_2$ , stabiliziran s  $CaO$  ali  $MgO$ . Več avtorjev je poskušalo uporabiti tudi druge tipe oksidnih sistemov, ki kažejo popolno ali delno prevodnost za kisikove ione pri visokih temperaturah, kot so:  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Mg_2SiO_4$ ,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  in dr.<sup>1, 4, 16</sup>.

Čeprav imajo omenjeni oksidni sistemi določene prednosti v primerjavi s stabiliziranim  $ZrO_2$  (večja korozijska obstojnost, manjša poroznost itd.), se danes skoraj izključno uporablja  $ZrO_2$  kot trdni elektrolit.

Primarne probleme pri izdelavi trdnih elektrolitov lahko formuliramo takole:

1. odpornost na termošoke,
2. elektronska prevodnost pri visokih temperaturah,
3. permeabilnost kisika.

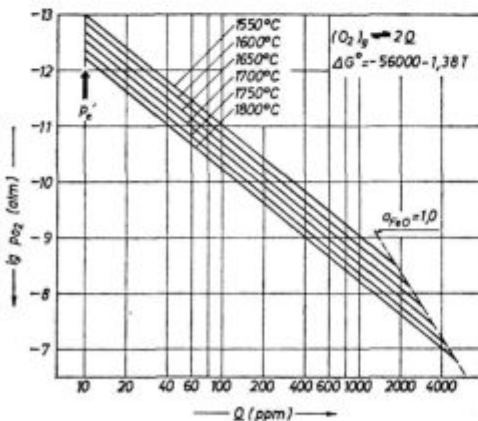
Problemi, ki so vezani na lastnosti elektrolitov na termične šoke, se danes rešujejo na dva načina:

a) izdelava delno stabiliziranega  $ZrO_2$  z določeno kemično sestavo in poroznostjo (Oxytip-sonda)<sup>16</sup>,

b) utalitev majhnega peleta iz stabiliziranega  $ZrO_2$  v kvarčno cevko<sup>17-21</sup>.

Nastopanje elektronske prevodnosti pri visokih temperaturah omejuje uporabo stabiliziranega  $ZrO_2$  kot ionskega vodnika pri nizki aktivnosti kisika. Po podatkih Turkdogan, E. T. in R. I. Fruehan<sup>22</sup> se kot spodnja meja za kritični parcialni pritisk kisika pri 1600 °C navaja vrednost 3.10<sup>-13</sup> atm, kar ustreza vsebnosti kisika okrog 10 ppm v čistem železu (glej sliko 3).

Danes še ni povsem jasno<sup>23,24</sup>, kje dejansko leži spodnja meja za čisto ionsko prevodnost in pri katerih vsebnostih kisika je potrebno korigirati merilne vrednosti zaradi nastopanja elektronske prevodnosti po teoriji Schmalzrieda<sup>25</sup>.



Slika 3

Odvisnost parcialnega pritiska kisika ( $p_{O_2}$ ) od vsebnosti raztopljenega kisika v čistem železu

Fig. 3

Relationship between the oxygen partial pressure ( $p_{O_2}$ ) and the amount of dissolved oxygen in pure iron

## 2.3. Primerjalna (standardna elektroda)

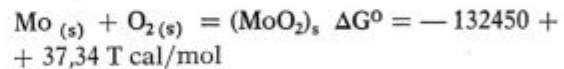
Dosedanje izkušnje pri merjenju kisika v tekočem jeklu so pokazale, da ima standardna elektroda določen vpliv na točnost merjenja. V začetku razvoja EMN-metode je prevladovalo mišljenje, da je »zrak« najidealnejša rešitev, ker njegov parcialni pritisk kisika ( $p''_{O_2} = 0.209$  atm) ni odvisen od temperature. Poznejše meritve permeabilnosti kisika v  $ZrO_2$ <sup>26, 27, 28</sup> so pokazale, da zračna elektroda ni najprimernejša, temveč da imajo pri izbiri elektrod prednost mešanice kovina-kovinski oksid, kot so:  $Mo-MoO_2$  in  $Cr-Cr_2O_3$ .

Današnji proizvajalci komercialnih izvedb sond uporabljajo več tipov standardnih elektrod:

1. Oxytip — sonda:  $Mo-MoO_2$  in  $Cr-Cr_2O_3$  (Hoesch, IRSID, MECI),
2. Celox — sonda:  $Cr-Cr_2O_3$  (Elektro-Nite, Houthalen, Belgija),
3. Fitterer-sonda:  $Mo-MoO_2$  (Oakmant, Pa., USA),
4. US-Steel sonda:  $Cr-Cr_2O_3$  (Leeds & Northrup, North Wales, Pa., USA),
5. MK II — sonde:  $Cr-Cr_2O_3$  (Broken Hill Prop., Shortland, Australia),
6. Oxypac — sonda: zrak (ASEA, Švedska),
7. OXP — sonda: zrak (Leigh Instr. Ontario, Kanada).

Iz tega je razvidno, da se največ uporabljajo sistemi  $Mo-MoO_2$ ,  $Cr-Cr_2O_3$  in zrak. Elektromotorna napetost —  $E^0$  je seveda različna za omenjene tri elektrodne sisteme:

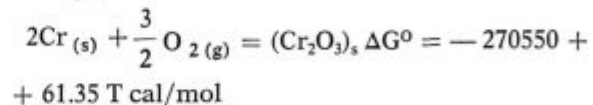
### Mo-MoO<sub>2</sub>:



$$E^0 \text{ (mV)} = -828,8 + 0,8156 T - 0,0992 T \log a_0 \quad (6)$$

$$\log a_0 \text{ (ppm)} = 8,221 - \frac{8356 + 10,08 E^0}{T} \quad (7)$$

### Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



$$E^0 \text{ (mV)} = -1348 + 0,8553 T - 0,0992 T \log a_0 \quad (8)$$

$$\log a_0 \text{ (ppm)} = 8,612 - \frac{13580 + 10,08 E^0}{T} \quad (9)$$

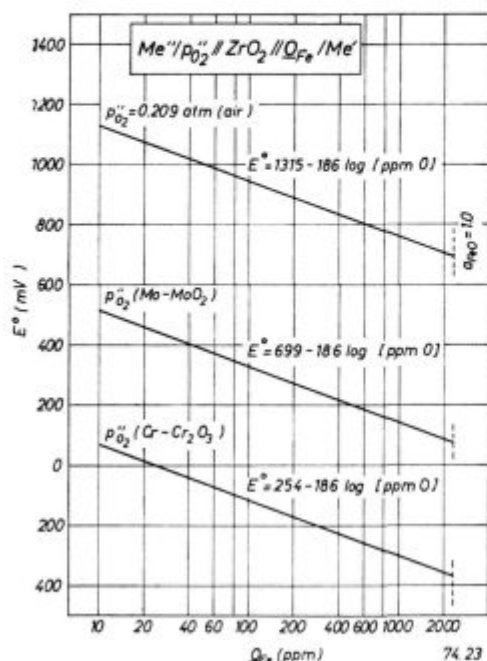
### Zrak:

$$p''_{O_2} = 0,2093 \text{ atm}$$

$$E^0 \text{ (mV)} = 607,1 + 0,3779 T - 0,0992 T \log a_0 \quad (10)$$

$$\log a_0 \text{ (ppm)} = 3,809 + \frac{6120 - 10,08 E^0}{T} \quad (11)$$

V vseh enačbah je  $E^0$  v (mV),  $T$  v (K) in  $a_0$  v (ppm =  $10^{-4}$  %). Na **sliki 4** je pokazana odvisnost med izračunano vrednostjo  $E^0$  (mV) in vsebnostjo kisika za čisto železo pri 1600 °C za tri omenjene elektrodne sisteme.



Slika 4

Odvisnost med izračunano vrednostjo  $E^0$  (mV) in vsebnostjo kisika  $O_{Fe}$  (ppm) za čisto železo pri temperaturi 1600 °C za tri standardne elektrode: air (zrak), Mo-MoO<sub>2</sub>, in in Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 4

Relationship between the calculated  $E^0$  (mV) and the oxygen content,  $O_{Fe}$  (ppm), for pure iron at 1600 °C for three standard electrodes: air, Mo-MoO<sub>2</sub>, and Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 2.4. Merjenje temperature

Pri uporabi mešanice Me-MeO<sub>2</sub> kot standardna elektroda je za točno merjenje nujno potrebno poznavanje temperature, ker je kisikov potencial —  $p''_{O_2}$  močno odvisen od temperature.

Nekateri avtorji izkoriščajo termoelement istočasno kot elektronski vodnik za standardno elektrodo<sup>6</sup>, toda pri tem obstaja možnost kontaminacije platinskih vodnikov kovine standardne elektrode (npr. Cr, Mo itd.).

Zato ima večina komercialno izdelanih sond termoelement ločeno od galvanske celice (glej **sliko 2**).

Kot termopar se najbolj pogosto uporablja PtRh30%-PtRh6%, ki dovoljuje natančno merjenje do 1700 °C, kar povsem zadošča praktičnemu namenu.

## 2.5. Zaščita merilne glave

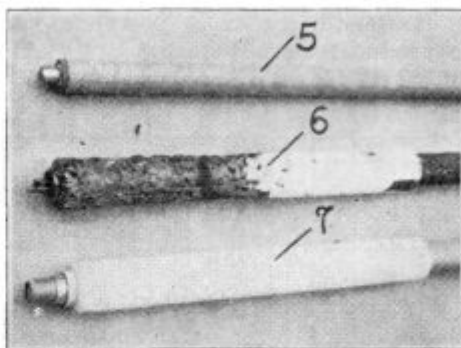
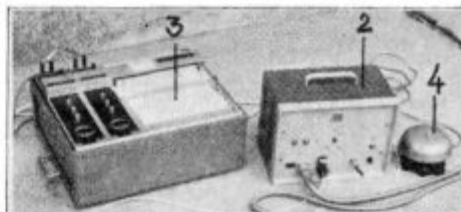
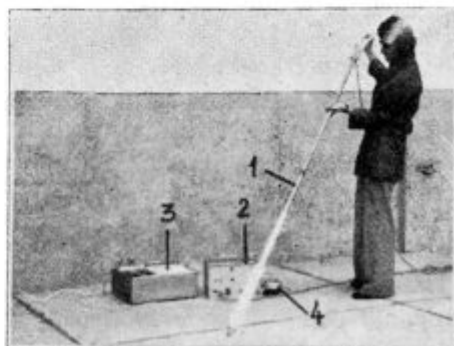
Pri potapljanju merilne glave v tekoče jeklo obstaja možnost kontaminacije trdnega elektrolita z žilindro (to velja zlasti za meritve v peči).

Da bi to preprečili, je potrebno merilno glavo zaščititi s kovinskim plaščem (glej **sliko 2**), ki se v kontaktu s tekočim jeklom hitro odtali.

## 3. Konstrukcija kisikove sonde in izdelava merilne naprave

Kisikova sonda za direktno določevanje vsebnosti kisika v tekočih kovinah je sestavljena iz pet osnovnih elementov (glej **sliko 5**):

1. merilna glava (oznaka: 7),
2. držalo za merilno glavo (oznaka: 1),
3. merilna naprava z avtomatiko (oznaka: 2),
4. merilni instrument (oznaka: 3),
5. signalni zvonec (oznaka: 4)



Slika 5

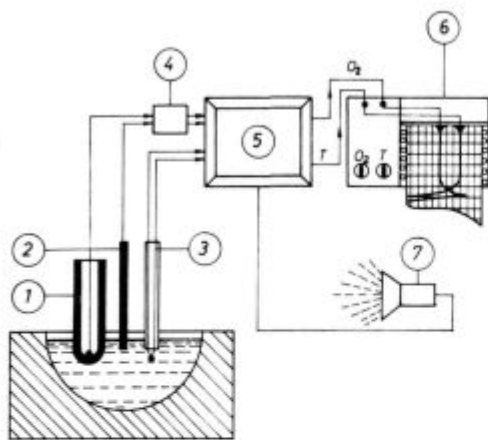
Fig. 5

Na **sliki 6** je prikazana blok-shema merjenja, ki smo jo uporabili pri naši izvedbi kisikove sonde.

### 3.1. Merilna glava

Merilna glava predstavlja galvansko-koncentracijsko celico, ki smo jo detajlno opisali v poglavju 2.1. Kot smo že omenili, se danes za direktno





Slika 6

Blok-shema merilne naprave za direktno merjenje vsebnosti kisika v tekočih kovinah

Fig. 6

Scheme of the measuring device for direct measurement of the oxygen content in molten metals

določevanje vsebnosti kisika v jeklu najbolj pogosto uporabljajo merilne glave z utaljenim trdim elektrolitom v kvarčno cevko in trdnim elektrolitom odpornim proti termičnim šokom.

Naše poskuse, izdelave merilnih glav smo usmerili na prvi tip, tj. utaljevanje  $ZrO_2$ -peletov v kvarčno cevko.

Kvarčna cevka je imela dimenzije:  $D_s = 7$  mm,  $D_i = 5,0$  mm in  $L = 9$  cm. Po večkratnih neuspehlih poskusih nam je uspelo razviti tehniko utaljevanja  $ZrO_2$ -peleta v kvarčno cevko brez nastopanja kakršnihkoli razpok z zadostno plinsko nepropustnostjo.

Analiza stroškov izdelave 50—100 merilnih glav je pokazala, da bi se njihova cena zelo približevala komercialno izdelanim merilnim glavam.

Zato smo se odločili za nakup gotovih merilnih glav. Zunanji videz Oxytip merilnih glav je razviden s slike 5.

### 3.2. Držalo za merilno glavo

Kot je razvidno s slike 5, se merilna glava namontira na jekleno držalo, dolžine okrog 3 m. Električni kontakti so utaljeni in teflonsko maso in je na ta način omogočena hitra in zanesljiva zamenjava merilnih glav.

### 3.3. Merilna naprava z avtomatiko

Električni potencial, ki nastane v galvanski koncentracijski celici v kontaktu s tekočim jeklom, se preko posebnega napetostnega ojačevalca in sistema filtrov veže na registrirni instrument (analognega ali digitalnega tipa).

Električni potencial termoelementa izkoriščamo za avtomatsko odpiranje relejnega sistema, ki je v povezavi z merilnim instrumentom in signalnim zvoncem.

Čas merjenja (od potopitve merilne glave v talino do konca merjenja) je mogoče regulirati v mejah 5—20 s.

### 3.4. Merilni instrument

Pri naših poskusih smo za merjenje elektromotorske napetosti uporabili oba tipa merilnih naprav:

1. digitalni voltmeter, A 200 (Solartron) z vhodno impedenco nad 10000 MOhm v območju 0—1000 mV in natančnostjo merjenja 100 mikrovoltov,

2. dvokanalni registrirni instrument, Servogor 2, tipa RE 520 z vhodno impedenco 10 MOhm v območju 0—1000 mV z natančnostjo merjenja  $\pm 20$  mikrovoltov.

Vklop in izklop motorja za premik papirja na registrirnem instrumentu (vklapljanje motorja) je avtomatski na osnovi temperaturnega gradienta merilne glave.

### 3.5. Signalni zvonec

Konec merjenja s kisikovo sondo določa avtomatska naprava, ki je povezana z močnim električnim zvoncem. Na ta način je operater pravočasno obveščen, kdaj mora potegniti sondo iz taline.

## 4. ANALIZA REZULTATOV

Pri oceni dobljenih rezultatov smo izhajali iz dveh znanih dejstev:

1. natančnost EMN-metode,
2. natančnost primerjalne metode:
  - a) natančnost metode,
  - b) heterogenost vzorca.

### 4.1. Natančnost EMN-metode

Na natančnost EMN-metode vpliva več dejavnikov, med katerimi so najpomembnejši:

- a) natančnost merjenja elektromotorske napetosti,
- b) natančnost merjenja temperature,
- c) homogenost taline v momentu merjenja.

Kot smo že omenili, je EMN-kisikove sonde dana z enačbo:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}} \quad (4),$$

oziroma pri uporabi standardne elektrode ( $p''_{O_2} = Mo/MoO_2$ ):

$$E^0 = -828,8 + 0,8156 T - 0,0992 T \log a_0 \quad (6)$$

Enačba (4) oz. (6) daje natančno povezavo med  $E^0$  in  $a_0$  le v primeru, če je ohmska prevodnost elektrolita (stabilizirani  $ZrO_2$ ):

$$t_{O^{2-}} \geq 0,98$$

Laboratorijske preiskave so pokazale, da ionska prevodnost stabiliziranega Zn O<sub>2</sub> pada s padajočo vrednostjo parcialnega pritiska kisika (vsebnosti kisika v talini).

Pri zelo nizkih parcialnih pritiskih kisika lahko postane ionska prevodnost zelo nizka. Po teoriji Schmalzrieda<sup>25</sup> je mogoče korigirati elektromotorske napetosti, če so poznani podatki o tki.: p'<sub>e</sub> — kritičnem parcialnem pritisku, pri katerem sta ionska in elektronska prevodnost enaki (tj. t<sub>02</sub> — = 0.5).

Po podatkih Swinkelsa in sodelavcev je p'<sub>e</sub> za stabilizirani ZrO<sub>2</sub> le funkcija temperature<sup>24</sup>:

$$\log p'_e = 17.806 - \frac{62998}{T}$$

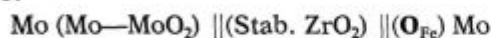
Na osnovi analize teh podatkov in omenjene teorije Schmalzrieda<sup>25</sup> lahko ugotovimo, da je vpliv elektronske prevodnosti trdnega elektrolita tem večji, čim višja je temperatura in čim nižja je aktivnost kisika v talini.

Korekture je potrebno izvršiti le pri vsebnostih kisika pod 100 ppm (pri tem napaka doseže vrednosti že 10 %).

Nadaljnja napaka, ki jo moramo upoštevati pri merjenjih kisika s sondo, je natančnost merjenja elektromotorske napetosti in temperature. Vpliv teh dveh parametrov lahko ocenimo na osnovi totalnega diferenciala enačbe (6). Rezultati so navedeni v tabeli 1:

Natančnost merjenja		T (°C)	Relativna napaka (v %) pri merjenju aktivnosti kisika v tekočem jeklu			
T	E		a <sub>0</sub> = 0.0050	a <sub>0</sub> = 0.020	a <sub>0</sub> = 0.050	a <sub>0</sub> = 0.100
5 °C	2 mV	1600	9.8	9.6	9.5	9.4
5 °C	4 mV	1600	12.3	12.1	12.0	11.9
10 °C	2 mV	1600	17.2	16.8	16.6	16.4

Tabela 1 — Vpliv natančnosti merjenja elektromotorske napetosti in temperature s kisikovo sondo:



Iz tabele 1 je razvidno, da ima na natančnost merjenja aktivnosti kisika zelo močan vpliv temperatura. Pri uporabi kisikove sonde za industrijske namene je potrebno torej zagotoviti naslednje pogoje:

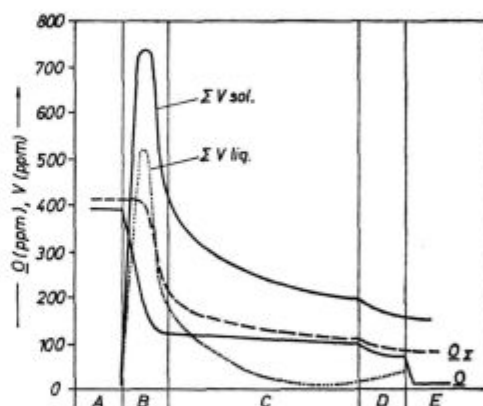
točnost merjenja EMN = ± 2 mV

točnost merjenja temperature = ± 5 °C

#### 4.2. Natančnost primerjalne metode (skupni kisik)

EMN-metoda za določevanje vsebnosti (aktivnosti) kisika v tekočih kovinah je po svoji zasnovi absolutna metoda in zato v principu ni potrebno uporabljati primerjalnih testov.

Toda glede na dejstvo, da EMN-metoda omogoča določevanje aktivnega kisika in klasične metode celokupnega kisika, je zanimiva komparacija rezultatov, ki omogoča vpogled v mehanizem izločanja oksidnih nekovinskih vključkov (glej sliko 7).



Slika 7

Shematska ponazoritev fenomenov, ki spremljajo dezoksidacijo jekla in izločanje vključkov (Plöckinger, E., M. Wahlster)

Fig. 7

Schematic presentation of phenomena accompanying the deoxidation of steel and precipitation of precipitates (Plöckinger, E., M. Wahlster)

#### 4.2.1. Natančnost metode

Na Metalurškem inštitutu v Ljubljani uporabljamo za določevanje vsebnosti kisika v jeklu metodo nosilnega plina\*.

Natančnost metode, oz. reproduktivnost rezultatov kontroliramo s standardnimi vzorci (normale) po zahodnonemških predpisih BAM, in sicer za naslednja koncentracijska območja:

- $\bar{X} = 31 \text{ ppm}$   
 $S = \pm 3 \text{ ppm}$   
 $V = \pm 9,67 \%$
- $\bar{X} = 84 \text{ ppm}$   
 $S = \pm 6 \text{ ppm}$   
 $V = \pm 7,14 \%$
- $\bar{X} = 113 \text{ ppm}$   
 $S = \pm 7 \text{ ppm}$   
 $V = \pm 6,19 \%$
- $\bar{X} = 312 \text{ ppm}$   
 $S = \pm 10 \text{ ppm}$   
 $V = \pm 3,21 \%$

\* Metoda sloni na taljenju vzorca (dimenzij:  $\varnothing 5 \times 7 \text{ mm}$ ) v grafitnem lončku, pri čemer nastaja CO, ki se nato oksidira v CO<sub>2</sub>, nakar sledi določevanje koncentracije CO<sub>2</sub> s konduktometrično metodo.

Obdelava podatkov, dobljenih z omenjeno metodo za spodnjo mejo koncentracije kisika, je dala naslednje vrednosti:

$$\bar{X} = 29 \text{ ppm}$$

$$S = \pm 3,6 \text{ ppm}$$

$$V = \pm 12,41 \%,$$

kar za izbrano število paralelek povsem ustreza predpisom za to področje. Na osnovi tega konstatiramo, da je natančnost uporabljene primerjalne metode povsem zanesljiva.

#### 4.2.2. Heterogenost vzorca

Ena od največjih pomanjkljivosti standardnih metod za določevanje kisika v jeklu je prav gotovo heterogenost vzetege vzorca.

Danes so metode analitske tehnike določevanja kisika v jeklu veliko bolj dognane, kot je samo vzorčevanje. Čeprav je razvoj tudi na tem področju opazen (uvajanje posebnih načinov jemanja vzorcev — »pin probe«, Leco-sistem itd.) leži še vedno jedro problema v heterogenosti vzorca.

V literaturi je o tem zelo veliko podatkov<sup>20</sup>, zato se bomo omejili na naše rezultate.

Statistična obdelava velikega števila paralelno vzeti preizkušancev za določevanje kisika je pokazala, da je zveza med »pin« (B) in »kvanto« (A) preizkušancem linearna:

$$\Sigma O_B (\%) = 0,0054 + 0,615 \Sigma O_A (\%)$$

Iz te enačbe sledi, da »pin probe« dajo nekoliko višje vrednosti kisika v področju nizkih koncentracij (izpod 0,014 % O) in nižje vrednosti v območju višjih vsebnosti kisika (nad 0,014 % O).

### 5. PRIMERJAVA CELOTNI KISIK — AKTIVNI KISIK

Na aplikacijo kisikove sonde v industrijskih pogojih je mogoče računati le pri naslednjih pogojih:

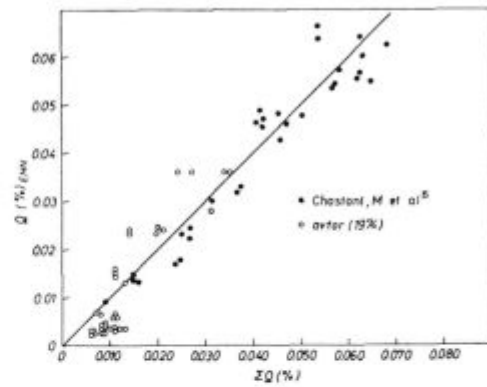
- 1) zadosti visoka natančnost metode (reproduktivnost:  $\pm 10 \%$ ),
- 2) cena merjenja.

Pri analizi prvega vprašanja večina avtorjev izhaja iz primerjalnega testa: celotni kisik, določen s standardno kemično analizo, in kisik, določen s kisikovo sondo.

Na **sliki 8** je prikazana ta primerjava skupaj z rezultati Chastanta in sodelavcev<sup>15</sup>. Po oceni teh avtorjev je natančnost metode v omenjenih mejah  $\pm 10 \%$ . Tudi drugi avtorji so prišli do podobnih rezultatov<sup>12, 13, 22</sup>.

Večina teh podatkov se nanaša na nepomirjena in polpomirjena jekla, pri katerih je zveza med celotnim in aktivnim kisikom zelo visoka, s koeficientom aktivnosti kisika  $f_0 \cong 1,0$ .

Statistična obdelava lastnih podatkov, ki se nanašajo na pomirjeno in delno nepomirjeno sta-



Slika 8

Odvisnost med vsebnostjo celotnega kisika ( $\Sigma O$  %) in aktivnega kisika ( $O_{EMN}$  %), določenega s kisikovo sondo

Fig. 8

Relationship between the total oxygen content (% O) and the active oxygen ( $O_{EMN}$  %) determined by the oxygen probe

nje, kaže, da je vsebnost aktivnega kisika v pomirjenih talinah znatno nižja, kot to kaže analiza celotnega kisika. Pri višjih vsebnostih kisika pa je obratna situacija. To velja zlasti za taline, ki so obdelane s plinskim kisikom (oksidativna perioda).

Čeprav je število meritev premajhno za eksaktnjšo analizo, so te tendence izrednega pomena za prakso.

#### 5.1. Pomirjeno jeklo

V industrijskih pogojih obstaja vrsta dejavnikov, ki vplivajo na natančnost merjenja:

- 1) heterogenost taline v peči, ponvi, kokili itd.,
- 2) prisotnost nekovinskih vključkov.

Heterogenost taline je do danes le na splošno poznana in obstajajo le kvalitativne študije. Zato je vprašanje heterogenosti taline, zlasti v peči, velikega praktičnega pomena.

Naši poskusi so pokazali, da je največja homogenost taline v indukcijskih pečeh.

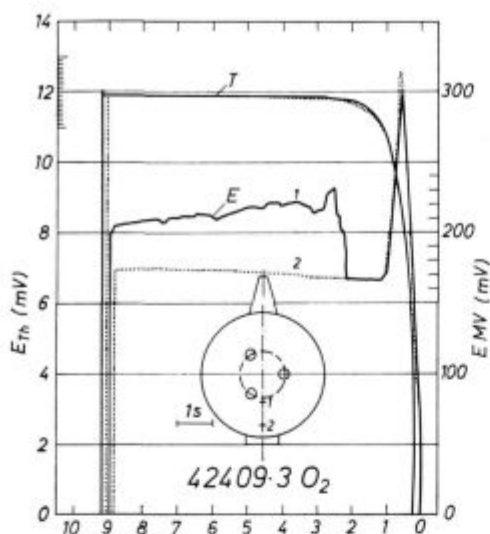
V elektroobločnih pečeh je heterogenost taline dokaj velika in se spreminja s časom taljenja.

Na **sliki 9** je jasno opaziti obstoj konvektivnih tokov v talini, ki spreminjajo oksidacijski potencial v bližini merilnega mesta.

Tako ugotavljamo, da je vsebnost kisika v obrobem delu peči (bližje steni peči) večja kot v sredini peči (bližje elektrodam). To smo opazili enako na 10-tonski in 40-tonski peči.

Obstoj heterogenosti je mogoče potrditi tudi v jeklarski ponvi takoj po preobodu (glej **sliko 10**), kjer ugotavljamo večjo vsebnost kisika pod površino žilindre (0,0048 % O), kot na večji globini (v povprečju 0,0024 % O).

Iz tega sledi zaključek, da bo treba v bodoče posvetiti posebno pozornost heterogenosti taline, zlasti pri meritvah kisika v peči.



Slika 9  
Temperatura in aktivnost kisika v tekočem jeklu EC-80, 30 min po dodatku Al za preddezoksidacijo (šarža 42409, 10 T peč)

Fig. 9  
Temperature and oxygen activity in molten EC-80 steel 30 minutes after Al for predeoxidation was added (melt 42409, 10 t furnace)

5.2. Nekovinski vključki

Standardne kemične analize za določevanje kisika dajejo, kot smo že poudarili, skupni kisik v jeklu:

$$\Sigma O = \Sigma O_{\text{aktivni}} + \Sigma O_{\text{vezani}}$$

Prisotnost nekovinskih vključkov je očitna zlasti v pomirjenih jeklih (po dezoksidaciji z Al ali Ca-Si), pri katerih se nastali oksidni vključki niso uspeli še izločiti iz taline.

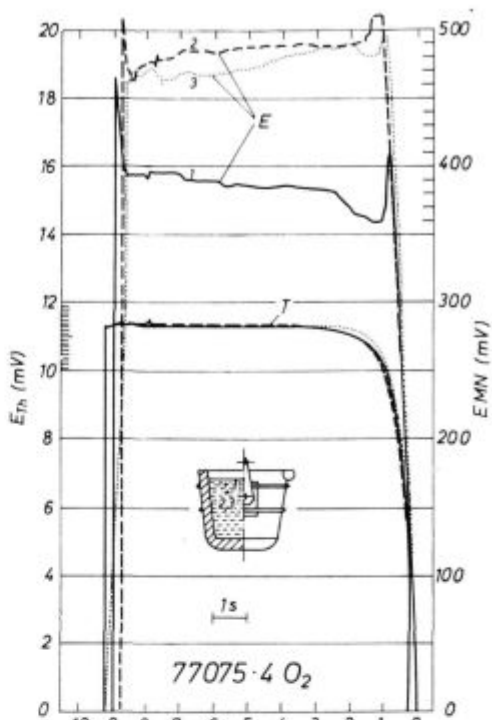
Za potrditev tega smo primerjali vsebnost celotnega kisika z aktivnim kisikom za jeklo EC-80 v talini takoj po obdelavi z Al in Ca-Si (glej sliko 11). Iz slike sledi, da vsebnost aktivnega kisika odgovarja pseudo-ravnotežnemu stanju v sistemu Fe-Mn-Al-O (Hilty & Crafts<sup>22</sup>) medtem, ko je vsebnost celotnega kisika znatno višja zaradi prisotnosti suspendiranih oksidnih vključkov.

Zanimivost teh ugotovitev je v dejstvu, da bo mogoče z enostavnim merjenjem aktivnega kisika po EMN-metodi oceniti vsebnost topnega aluminija v jeklu, in sicer še v času, ko je mogoče izvršiti njegovo korekturo.

Če se bo potrdila ta ugotovitev, je prav gotovo aplikaciji kisikove sonde odprta pot tudi na področju nizkolegiranih konstrukcijskih jekel in jekel zaboljšanje, kar je zlasti pomembno za kontrolirano dezoksidacijo teh jekel pri kontilitju.

6. ZAKLJUČKI

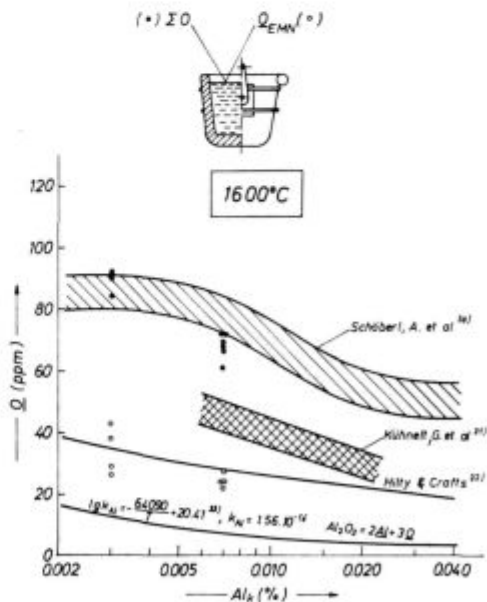
Številni poskusi direktnega določevanja vsebnosti kisika v tekočem jeklu so pokazali, da nova metoda daje zanesljive in reproduktivne rezultate



Slika 10  
Temperatura in aktivnost kisika v tekočem jeklu ECMo-80 (šarža 77075) po dezoksidaciji v ponvi (40 T peč)

Fig. 10  
Temperature and oxygen activity in molten ECMo-80 steel (melt 77075) after deoxidation in ladle (40 t furnace).

v laboratorijskih in industrijskih pogojih. Pri določevanju kisika (»in situ«) s kisikovo sondo ni potrebno vzorčevanje tekoče kovine. Izognitev tej



Slika 11  
Odvisnost med vsebnostjo kisika in kislino-topnega aluminija v konstrukcijskih jeklih pri temperaturi 1600 °C

Fig. 11  
Relationship between the oxygen content and the acid-soluble aluminium in structural steel at 1600 °C



operaciji, na kateri slonijo dosedanje metode, pomeni veliko pridobitev, kajti ravno vzorčevanje tekoče kovine v industrijskih pogojih predstavlja zelo kritično operacijo in onemogoča rutinsko analizo kisika.

Uvajanje elektrokemične metode za določevanje kisika nudi jeklarju boljšo kontrolo oksidacijske tehnike in večjo zanesljivost pri izdelavi polpomirjenih in pomirjenih jekel.

Dosedanje meritve so pokazale, da je natančnost metode določevanja vsebnosti kisika v tekočem jeklu z elektro-kemično metodo precej odvisna od merilnega mesta, oz. od homogenosti taline (cca  $\pm 10\%$ ).

Ekonomska analiza vpeljane metode je pokazala, da se cena za eno meritev kisika lahko primerja s ceno za določevanje kisika po standardni metodi: vzorčevanje + analiza.

Pri tem ni upoštevano dejstvo, da pri merjenju kisika s kisikovo sondo odpade paralelno merjenje temperature tekočega jekla, kar dodatno znižuje ceno merjenja.

Metoda, ki jo je razvil in osvojil Metalurški inštitut v Ljubljani, se je pokazala kot dovolj zanesljiva za delo v industrijskih pogojih (jeklarnah in jeklolivarnah).

#### LITERATURA

- Koroušić B.: Rudar. melatur. zbornik 3—4 (1969) 395—401; *ibid.* 1 (1970) 43—57
- Knüppel H.: Desoxidation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen — Verlag »Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1970 S. 9—11
- Ohtani M., K. Sanbongi: Tetsu to Hagané 48 (1962) 534—537
- Luzgin V. P., et al.: *Izv. VUZ, Čer. met.* 6, 9 (1963) 50—54
- Fischer W. A., W. Ackermann: *Arch. Eisenhüttenwes.* 36 (1965) 643—648, 695—698
- Fitterer G. R.: *J. Metals* 18 (1966) 961—966, *ibid.* *J. Metals* 19, 9 (1967) 92—96
- Matsushita Y., K. S. Goto: *Trans. ISIJ.* 6 (1966) 131—138
- Engell H.-J. et al.: *Hoesch-Ber.* 2 (1967) 146—155
- Schwerdtfeger K.: *Trans. Metall. Soc. AIME* 239 (1967) 1276—1281
- Catoul P., et al.: *Centre Nation. Rech. Metall.* Nr. 11 (1967) 57—62
- Turkdogan E. T., R. I. Fouchan: *Yearb. Amer. Iron Steel Inst.* (1968) 279—302
- Ulrich K. H., K. Borowski: *Arch. Eisenhüttenwes.* 39 (1968) 259—263
- Pargeter J.: *J. Metals* 20, 10 (1968) 27—31
- Kiukkola K., C. Wagner: *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 379—387
- Chastant M., et al: *Communication, Re 94, Decem.* (1971)
- Javojski V. I., et al.: *Izv. VUZ. Čern. met* 71 (1971) 534—537
- Russel C. K., et al: *J. Metals*, 11 (1971) 44—47 (2110)
- Hanos B., et al.: *ASEA Journal Vol. 45, 4* (1972) 113—114
- Ihida M., Y. Kawai: *Trans, ISIJ. Vol. 12* (1972) 269—275
- Povolockii D. Ja al: *Izv. VUZ. Čer met.* 12 (1973) 49—52 (2957)
- Turkdogan E.: *JISI*, 1 (1972) 21—36 (2068)
- Turkdogan E. T., R. I. Fruehan: *Canad. Metall. Quarterly, Vol. 11, 2* (1972) 371—384
- Chastant M., et al: *Europ. Gem. Kohle u. Stahl, Techn. Forsch. »Stahl« Abschlussber. Ver. Nr. 6210—21/070.1973, Eur. 5091 d, e, f*
- Swinkels D. A., et al.: *Proc: Nat. Open Hearth Bas Oxy. Steel Comm. Iron Steel Div., Amer Inst. min. metall, petrol. Eng. Vol. 55* (1972) S. 74/79
- Schmalzried H.: *Zeit Physik. Chem. N. F.* 38 (1963) 87—102
- Möbius H.-H., R. Hartung: *Silikattechnik* 16 (1965) 276—281
- Fischer W. A., D. Janke: *Arch Eisenhüttenwes.* 41 (1970) 1027—1033
- Koroušić B.: *Rudar. Metal. Zbornik št. 213* (1971) 275—289, *isto Stahl u. Eisen* 93 (1973) 446—448
- Burghard H.: *Freib. Forschung B* 145 (1969)
- Schöberl A., W. Holzgruber, H. Raisky: *Radex-Rundschau* (1964)
- Kühnelt G., R. Plessing, H. Raisky: *Berg — u. Hüttenmannhafte* 11, 116 Jhg. S. 399—406
- Hilty B. C., W. Crafts: *J. Metals* 188 (1950) S. 414—424
- MeLean A., R. G. Ward: *JISI*, 1 (1966) 8—11

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die zahlreichen Versuche der direkten Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im flüssigen Stahl haben ergeben, dass die neue Methode zuverlässige und reproduktionsfähige Ergebnisse in laboratorischen wie auch in industriellen Bedingungen liefert.

Bei der Bestimmung des Sauerstoffes mit der EMK-Sonde entfällt die Probennahme des flüssigen Stahles. Die Ausweichung dieser Operation auf welcher die bisherigen Bestimmungsmethoden beruhen, bedeutet ein grosses Gewinn, denn gerade die Probennahme des flüssigen Stahles in Betriebsbedingungen stellt eine kritische Operation dar und macht eine routinenmässige Sauerstoffbestimmung unmöglich.

Die Einführung einer elektrokemischen Methode für die Bestimmung des Sauerstoffes bietet dem Stahlwerker eine bessere Kontrolle der Oxydation und eine grössere Sicherheit bei der Erzeugung halbberuhigter und beruhigter Stähle.

Die bisherigen Messungen haben gezeigt, dass die Genauigkeit der Sauerstoffbestimmung im flüssigen Stahl mit der elektrochemischen Methode im beträchtlichen Masse von dem Messpunkt bzw. von der Homogenität der Schmelze (cca  $\pm 10\%$ ) abhängt.

Die Wirtschaftlichkeit der eingeführten Methode zeigte, dass der Preis für eine Sauerstoffmessung mit dem Preis für die Bestimmung nach der konventionellen Methode: Probenvorbereitung und Analyse, verglichen werden kann.

Wenn man noch berücksichtigt, dass damit eine parallele Badtemperaturmessung überflüssig ist, so werden die Kosten der Sauerstoffmessung noch billiger.

Die Methode welche von dem Metallurgische Institut in Ljubljana eingeführt worden ist, hat sich bei der Arbeit in Industriebedingungen (Stahlwerke, Stahlgessereien) als genügend zuverlässig erwiesen.

## SUMMARY

Numerous tests of direct determination of oxygen content in molten steel showed that the new method gives reliable and reproducible results in laboratory and industrial conditions.

In determining oxygen »in situ« by the oxygen probe, no sampling of molten metal is needed. Thus the operation which is very critical in industrial conditions is avoided since sampling does not allow routine analysis of oxygen.

Introduction of the electrochemical method for oxygen determining offers a better control of the oxydation process and greater certainty in manufacturing semi-killed and killed steel.

The performed measurements till now showed that the accuracy of the method depends a great deal on the homogeneity of the melt and thus on the chosen area of the measurement (about  $\pm 10\%$ ).

Economical analysis of the introduced method showed that the price for one oxygen measurement can be compared with the price of oxygen determination by the standard method: sampling + analysis.

Since parallel measurement of the melt temperature is not needed when oxygen probe is used, therefore the total price for the measurement is even lower.

The method developed in the Institute of Metallurgy in Ljubljana is enough reliable for work in industrial conditions (steelworks and steel foundries).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многочисленные исследования непосредственного определения содержания кислорода в расплавленной стали показали, что этот новый метод дает надежные и репродуктивные результаты в лабораторных и в промышленных условиях.

При определении кислорода (»in situ«) с кислородным зондом употребление жидкого металла как образца не необходимо. Избежание этой операции на которую опираются предыдущие методы представляет большое приобретение, так как, именно отбор образцов расплавленного металла представляет весьма критическую операцию и не дает возможность выполнять рутинные анализы кислорода.

Введение электрохимического метода определения кислорода дает сталевару возможность более успешно следить за техникой раскисления и большую надежность при изготовлении полуспокойной и спокойной стали.

Прежние измерения показали, что точность метода определения содержания кислорода в жидкой стали электрохимическим способом зависит главным образом от места измерения, относ. от однородности расплава (прибл.  $\pm 10\%$ ).

Экономическая сторона метода показала, что стоимость одного измерения кислорода можно сравнить с стоимостью определения кислорода по стандартному методу: приготовление образца + анализ. При этом нельзя упустить, что при измерении кислорода с кислородным зондом отпадает параллельное измерение т-ры, что уменьшает цену измерения.

Метод, которого развил и усвоил Металлургический Институт в Любляне оказался довольно надежным для работ при промышленных условиях (в сталеплавильных и сталелитейных заводах).