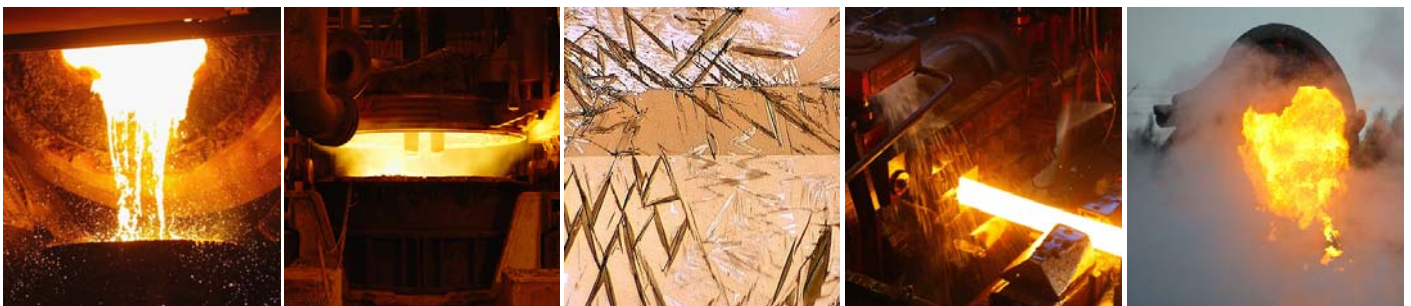


# Förbättrad uppföljning och styrning av metallurgiska processer genom tillförlitlig bestämning av inlösta element och icke-metalliska inneslutningar i stålprover

Arne Bengtson och Miroslava Sedlakova, Swerea KIMAB  
Pär Jönsson, Diana Janis och Andrey Karasev, KTH Tillämpad processmetallurgi  
Gunilla Runnsjö och Torbjörn Engkvist, Outokumpu Stainless AB  
Astrid Granberg, SSAB EMEA Borlänge  
Ted Svensson, SSAB EMEA Luleå  
Rolf Didriksson, SSAB EMEA Oxelösund

Kommitté 45017 publicerad 2012-05-22





## Sammanfattning

Projektet ingår i Strategiskt stålforskningsprogram för Sverige 2007-2012, finansierat av VINNOVA och Jernkontoret. Föreliggande rapport behandlar Fas 2 av projektet "*Förbättrad uppföljning och styrning av metallurgiska processer genom tillförlitlig bestämning av inlösta element och icke-metalliska inneslutningar i stålprover – Innestyr*". Denna fas föregicks av JK45016, Innestyr Fas 1.

Huvudsyftet med projektet Innestyr fas 1 - 2 är att få till stånd snabb produktkaraktisering vid ståltillverkning med avseende på inneslutningskaraktistik, och därmed förutsättningar för någon form av processkontroll. De tekniska förutsättningarna för detta är modern optisk emissionsspektrometri (OES) utrustad med "pulse distribution analysis" teknik (PDA) och avancerad databehandling. PDA/OES är redan långt utvecklad i tidigare projekt. Den övergripande arbetsplanen har varit att anpassa denna teknologi till processkontroll och produktkaraktisering, testa, utvärdera och förbättra tekniken till ett effektivt verktyg. Detta har krävt utveckling inom provtagning, OES datainsamling, metoder för avancerad databehandling samt referensmaterial för verifiering av analysresultat. Inom fas 1 av projektet utvecklades provtagare och provtagningsmetodik.

Inom Innestyr 1 gjordes även ett omfattande utvecklingsarbete av PDA/OES tekniken framförallt avseende tillämpningar på rostfritt stål. Utvecklingsarbetet har fortsatt under Innestyr 2, där bl.a. en mer avancerad metodik för detektion av s.k. outliers ("avvikare") har utarbetats. Mjukvara för rutinmässig användning av PDA/OES har även förbättrats avsevärt.

Inom Innestyr 2 har omfattande provtagningskampanjer genomförts hos SSAB EMEA i Luleå och Outokumpu Stainless i Avesta. Provtagningen har utförts i olika stadier av stålframställningsprocessen. Dessa driftprover har analyserats ingående med PDA/OES, och ett antal utvalda prover har även analyserats med elektrolytisk extraktion (EE), svepelektronmikroskopi med energidispersiv röntgenanalysator (SEM-EDS) samt smältextraktion (total syrehalt). Resultaten visar att man med PDA/OES i många fall kan se tydliga skillnader mellan olika processteg. Här har användandet av s.k. ternära diagram visat sig vara ett effektivt sätt att åskådliggöra förändringarna mellan processtegen. Kvantitativa resultat har visat sig vara korrekta i betydande omfattning för referensmaterial (d.v.s. färdiga produkter), i mindre omfattning för driftprover. Resultaten visar dock att man ofta kan definiera ett "normalläge" för varje stålsort och processteg, mot vilket avvikelser kan detekteras. Detta innebär att det är möjligt att införa PDA/OES som ett verktyg för processåterkoppling.

### Nyckelord:

Stål, analys, inneslutning, optisk spektrometri, provtagning, renhet

## Summary

This project belongs to Strategic Research Programme for Sweden 2007-2012 funded by VINNOVA and Jernkontoret. This report describes Phase 2 of the project "*Improved process control in metallurgical processes by accurate determination of dissolved elements and non-metallic inclusions in steel samples – Innestyr*". This phase was preceded by JK45016, Innestyr Phase 1.

The main objective of the project Innestyr Phases 1-2 is to establish a measure of process control and fast product characterisation with respect to inclusion characteristics in steelmaking. The prerequisite to accomplish this is modern spark optical emission (OES) with pulse distribution analysis technology (PDA), combined with advanced data treatment. This technique has been extensively developed in previous projects. The overall work plan is to adapt PDA/OES to process control and product characterisation, test, evaluate and improve the technique to an effective tool in steelmaking. This has required development in sampling techniques, PDA/OES data acquisition, advanced data treatment and reference materials for verification of analytical results. Development of samplers and sampling has been carried out within phase 1 of the project.

An extensive development of PDA/OES has been carried out within phase 1 of the project, primarily due to the need to adapt the technique to stainless steel applications. The development has continued in phase 2, where e.g. a more advanced method for outlier detection has been established. Software for routine use of PDA/OES has also been considerably improved.

Within phase 2, extensive sampling campaigns have been carried out at SSAB EMEA in Luleå and Outokumpu Stainless in Avesta. All samples have been analysed by PDA/OES, and selected samples also by Electrolytic Extraction (EE), SEM – EDS and melt extraction (total oxygen). The results show that in several cases, it is possible to detect differences between process steps with PDA/OES. The use of ternary diagrams has proven to be very useful to highlight the changes between process steps. Quantitative results have proven to be accurate to a large extent for reference materials (finished products), but to a lesser extent for process samples. However, it has been shown that it is in many cases possible to define a “normal state” for each steel grade and process step, against which deviations can be detected. This fact opens up the possibility to use PDA/OES as a tool for process feedback.

### Keywords:

Steel, cleanliness, inclusion, optical spectroscopy, sampling, analysis

## Innehållsförteckning

<b>1. INLEDNING .....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 State of the art .....</b>	<b>6</b>
1.1.1 Grundläggande kunskaper om icke-metalliska inneslutningar .....	7
1.1.2 PDA/OES – tekniken .....	7
1.1.3 Provtagning .....	9
<b>1.2 Vetenskapligt nyhetsvärde .....</b>	<b>10</b>
<b>1.3 Projektets plats inom programmet .....</b>	<b>10</b>
<b>2. MÅL .....</b>	<b>11</b>
<b>3. METOD .....</b>	<b>11</b>
<b>3.1 Provtagningskampanj vid SSAB EMEA i Luleå .....</b>	<b>11</b>
<b>3.2 Provtagningskampanj vid Outokumpu Stainless Avesta .....</b>	<b>12</b>
3.2.1 Stålverksprocessen .....	12
3.2.2 Provtagning .....	12
<b>3.3 Vidareutveckling av PDA/OES för riktigare analysdata .....</b>	<b>13</b>
<b>3.4 Analyser av prover med PDA/OES och andra tekniker .....</b>	<b>14</b>
3.4.1 PDA/OES Analys av prover från SSAB EMEA Luleå .....	14
3.4.2 OES/PDA Analys av prover från Outokumpu Stainless Avesta .....	14
3.4.3 Analyser med elektrolytisk extraktion (EE) .....	15
3.4.4 Utvärdering med mikroskopi .....	16
3.4.5 Totalsyrebestämning .....	17
<b>4. FORSKNINGRESULTAT .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1 Repeterbarheten av PDA/OES mätningar på SSAB prover .....</b>	<b>18</b>
4.1.1 Val av data – SSAB EMEA prover .....	18
4.1.2 Statistisk utvärdering av data från SSAB prover .....	18
<b>4.2 Jämförelse av inneslutningsbilden mellan EE och PDA .....</b>	<b>18</b>
<b>4.3 Preliminära studier av PDA data på Outokumpu prover .....</b>	<b>22</b>
4.3.1 Jämförelse av antalet Ca – avvikare vid olika gnistkonditioner (Outokumpu Stainless . prover) .....	24
4.3.2 Försök att beräkna ett syreindex ur PDA data (Outokumpu Stainless) .....	24
<b>4.4 Metallurgisk utvärdering av PDA/OES data för Outokumpu prover .....</b>	<b>26</b>
4.4.1 Ternära diagram .....	26
4.4.2 Storleksfördelning av NMI ur PDA – data (Outokumpu prover) .....	28
<b>4.5 Analyser med SEM och Inca Feature .....</b>	<b>28</b>
4.5.1 Prover från SSAB .....	28
<b>4.6 Vidareutveckling av PDA/OES .....</b>	<b>30</b>
4.6.1 Studier av asymmetriska intensitetsfördelningar .....	30
4.6.1.1 Anpassning av icke – Gaussiska fördelningar .....	32
4.6.2 Bestämning av mindre inneslutningar med hög partikeltäthet genom extrapolation ..	33
4.6.2.1 Extrapolation för beräkning av storleksfördelning av mindre inneslutningar .....	35
4.6.3 Referensmaterial (RM) för verifiering av inneslutningsbestämningar .....	36
<b>5. SLUTSATSER .....</b>	<b>38</b>
<b>6. FÖRSLAG PÅ FORTSATT FÖRSKNINGSINSATSER OCH IMPLEMENTERINGSINSATSER .....</b>	<b>40</b>
<b>7. REFERENSER .....</b>	<b>41</b>

Bilaga 1	Projektorganisation och deltagare.....	42
Bilaga 2	Publikationer.....	43
Bilaga 3	Annan resultat- och kunskapsförmedling.....	44
Bilaga 4	Stålforskningsprogrammet.....	45
Bilaga 5	Certificate: RM VRM 22 for Non-metallic Inclusions in Steel.....	46
Bilaga 6	Certificate: RM V28 for Non-metallic Inclusions in Steel.....	47
Bilaga 7	Certificate: RM V27 for Non-metallic Inclusions in Steel.....	48
Bilaga 8	Certificate: RM Sidenor 585041 for Non-metallic Inclusions in Steel.....	49
Bilaga 9	Certificate: RM DH 52256 for Non-metallic Inclusions in Steel.....	50
Bilaga 10	Certificate: RM JK27 for Non-metallic Inclusions in Steel.....	51

## 1. INLEDNING

Nordisk stålindustri har tvingats till en mycket hög grad av specialisering för att möta internationell konkurrens. Detta har lett till en situation där nordiska företag ofta är marknadsledande inom ett smalt marknadssegment. Denna utveckling har varit möjlig tack vare ett högt utvecklat kunnande om processer och materialegenskaper som efterfrågas av kunderna. I detta sammanhang så spelar icke-metalliska inneslutningar en viktig roll gällande de slutliga materialegenskaperna. För att åstadkomma ytterligare förbättringar i stålframställningsprocesser är det därför viktigt att få mer tillförlitlig information från de prover som tas ut för processkontroll och produktkontroll med avseende på icke-metalliska inneslutningar.

Mer specifikt behöver man få analytisk information som gör det möjligt att förbättra och styra processer med avseende på icke-metalliska inneslutningar i stålet. Den enda existerande analysteknik som är tillräckligt snabb för att komma ifråga för processkontroll är Optisk Emissionsspektroskopi kombinerat med s.k. ”Pulse Distribution Analysis”, förkortat PDA/OES. Inom fas 1 av projektet har optimala provtagare som kan användas i kombination med PDA/OES tekniken tagits fram. Vidare har ett omfattande vidareutvecklingsarbete av PDA/OES tekniken genomförts framförallt m.a.p. anpassning för tillämpningar på rostfritt stål. Inom fas 2 av projektet har vi arbetat med omfattande driftsförsök för att utvärdera den information som kan erhållas med PDA/OES tekniken, vilket successivt har givit underlag för ytterligare förbättringar av metodiken för att utvärdera data.

Denna utveckling bedöms vara av mycket stort värde för att svensk stålindustri ska kunna behålla och utveckla sin marknadsledande position inom specifika marknadssegment för högkvalitativa stålsorter, då en stor andel av dessas materialegenskaper är kopplade till inneslutningsbilden i stålet. Det bör även påpekas att införande av en bättre processkontroll även kan leda till en förbättrad produktivitet. Ett specifikt exempel är igensättningsproblem som orsakar produktionsstörningar under gjutning, vilka är kopplade till inneslutningsbilden i stålet. Om resultaten från projektet införs i drift så kan t ex modifiering av inneslutningar med CaSi – behandling utföras mer kontrollerat. Detta i sin tur leder till minskade problem med igensättningar, eftersom inneslutningarna blir flytande och inte fastnar i varandra lika lätt.

Om ovanstående utvecklingsbehov inte tillgodoses, är det troligt att utländska konkurrenter som är i färd med att skaffa sig sådan teknik utvecklar stålprodukter av högre kvalitet. Konsekvensen av detta är naturligtvis att svenska företag förlorar marknadsandelar.

Projektet ingår i Strategiskt stålforskningsprogram för Sverige 2007-2012, finansierat av VINNOVA och Jernkontoret.

### 1.1 State of the art

De vanligaste teknikerna för kemisk analys vid produktionskontroll av stål är:

- Optisk emissionsspektrometri (OES)
- Röntgenfluorescensspektrometri (XRF)
- Smältextraktion

Alla dessa moderna tekniker/instrument för rutinanalys har mycket goda prestanda (precision och riktighet) för bestämning av elements halter. Utöver detta har OES kombinerat med PDA – tekniken kapacitet att snabbt ge omfattande analytisk information om inneslutningsbilden, som framhållits i inledningen. Denna teknik framstår idag som det enda realistiska alternativet för att tillräckligt snabbt få den önskade analytisk information som gör det möjligt att styra processer med avseende på icke-metalliska inneslutningar i stålet. Detta är ju en förutsättning för att operatörer ska kunna påverka processen så att en optimering mot lämpligaste inneslutningsbild för en specifik stålsort ska kunna erhållas och verifieras i specifika processteg.

### **1.1.1 Grundläggande kunskaper om icke-metalliska inneslutningar**

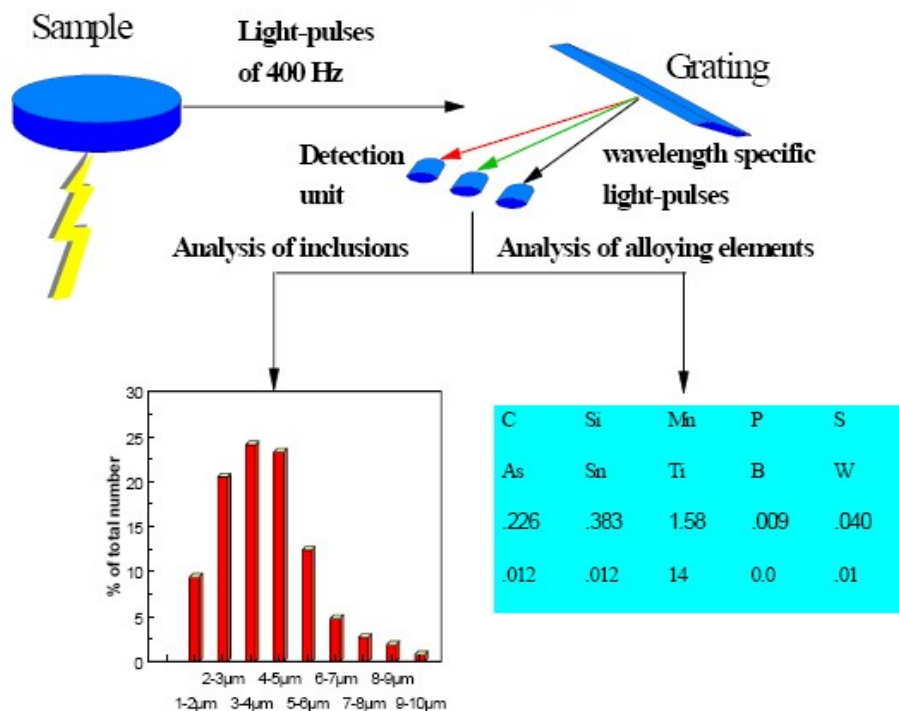
För att genomföra en utveckling av PDA/OES till en metod för produktionskontroll krävs att man har mycket goda grundläggande kunskaper om icke-metalliska inneslutningar; vilka typer som förekommer, hur de bildas, deras inverkan på stålets egenskaper etc. Inneslutningar bildas dels i samband med fällningsdesoxidation, när element som är starka syrebindare (Al, Si, etc.) tillsätts för att sänka den lösta halten syre i stålet. Andra källor för inneslutningar är ferrolegeringar, slagg och infodring. Såväl Swerea KIMAB som KTH har bidragit med denna kunskap, som är på högsta internationella nivå. Dessutom har avancerade tekniker för att studera inneslutningar i detalj varit tillgängliga både hos Swerea KIMAB, KTH och de deltagande företagen. Som exempel kan nämnas att en modern, kraftfull SEM-EDS metod för kvantitativ analys av inneslutningar i stål (Inca Feature) som finns hos Swerea KIMAB och SSAB har använts i projektet.

### **1.1.2 PDA/OES – tekniken**

PDA/OES-tekniken bygger på principen att i en OES-mätning registrera signalerna från varje enskild gnista, och att identifiera gnistor som träffar inneslutningar genom höga intensiteter från karaktäristiska element. Informationen som kan erhållas efter utvärdering i särskild mjukvara är relaterad till bland annat storleksfördelningen och sammansättningen hos inneslutningar. En robust parameter som kan erhållas är B-faktorer, vilka utgör andelen av elementet som finns som inneslutningar.

En schematisk bild över hur PDA/OES-mätningarna går till visas i Figur 1 [1-6]. Material förångas och atomiseras genom att en elektrisk urladdning träffar provets yta och genererar ett plasma. Atomerna och joner i plasmat tillförs även energi, vilket benämns att de exciteras. Excitationsenergin avges i form av ljus från övergångar mellan olika elektronenergivågor, som är karaktäristiska för varje element (grundämne), varför strålningens våglängder (spektrum) också är karaktäristisk för varje element. Strålningen bryts upp av ett gitter i specifika våglängder som var och en detekteras av en fotomultiplikator. Denna konverterar ljuset till en elektrisk signal som är proportionell mot mängden av motsvarande element, som sedan räknas om till koncentrationer [7] baserat på en kalibrering med referensmaterial (RM).

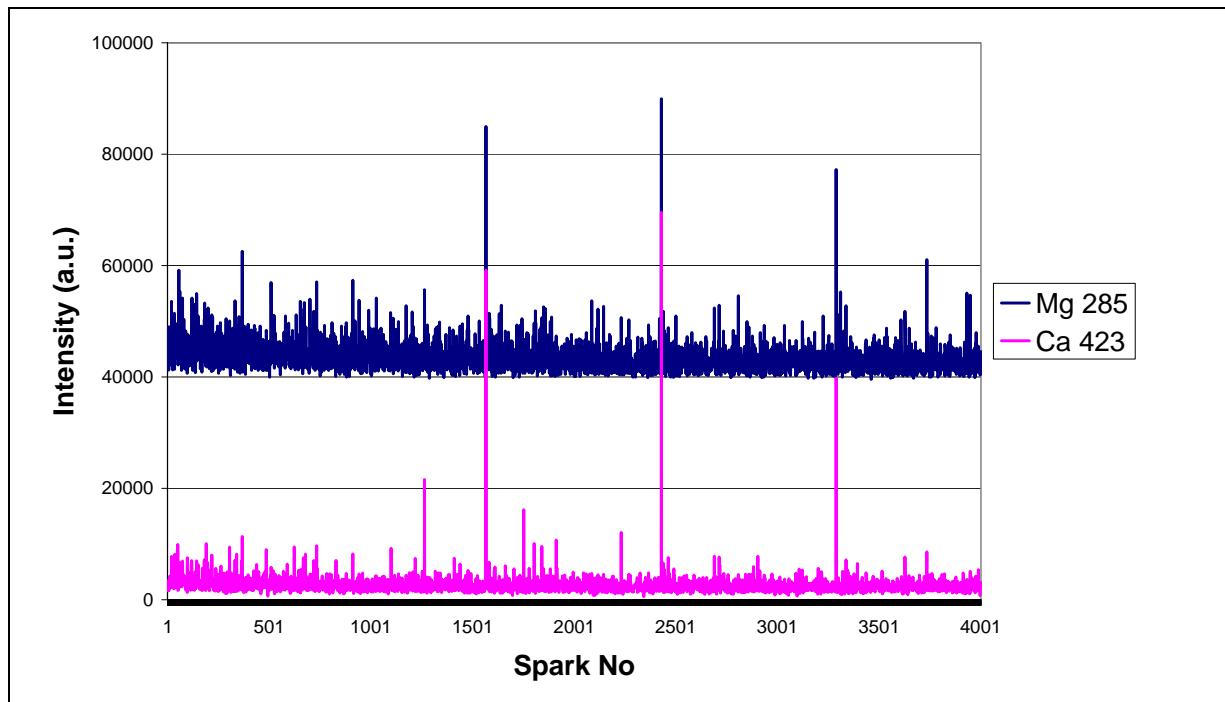




Figur 1. Schematisk bild över OES-mätning

Varje elektrisk urladdning (gnista) varar 10 – 100  $\mu$ s, det plasma som genereras slocknar helt efter ca. 200 – 300  $\mu$ s, lite olika beroende på vilka element som finns i provet. Ljuskällan har en gnistfrekvens i intervallet 100 – 800 Hz, den varierar en del med fabrikat och mättekniska faktorer. Vid t.ex. 400 Hz innebär detta att det går 2500  $\mu$ s mellan varje gnista, och att ljus emitteras endast under ca. 10% av tiden. Signalerna registreras för varje enskild gnista; detta kallas även för Single Spark Integration (SSI), vilket egentligen är en mer grundläggande beteckning än PDA. De mest avancerade instrumenten har även mätelektronik som gör det möjligt att individuellt välja "tidsfönster" för varje detektor (elementkanal) vid registreringen av signalerna. Ofta väljer man att registrera 4000 gnistor för en PDA – mätning för att få rimlig mätstatistik, detta tar då ca. 10s och man registrerar typiskt 60000 - 1000000 mätvärden, beroende på hur många elementkanaler som ingår i mätningen.

När en gnista träffar en inneslutning som förångas, får man höga intensiteter från de element som ingår i inneslutningen, t.ex. Al och Ca. I den totala populationen av mätvärden registreras dessa särskilt höga signaler som "outliers", eller "avvikare" på svenska. Det är denna statistiska databehandling som kallas PDA (Pulse Distribution Analysis). På detta sätt identifieras inneslutningar, och de kan även kvantifieras. Figur 2 visar exempel på "pulsogram" för Mg och Ca. Man ser tydligt flera avvikare med höga intensiteter, samt ett antal fall där man har avvikare för bägge elementen i samma gnistor. Detta innebär att gnistan träffat en inneslutning som innehåller bägge elementen, och det är på detta sätt som typen av inneslutning kan identifieras.



**Figur 2:** Pulsogram med avvikare för Mg och Ca.

Observera att för de flesta avvikare är det fortfarande mest metall som förångas, inneslutningen utgör endast en liten extra förorening av stålet. En normal gnista förångar ca. 50 – 100 ng av provet, medan en relativt ”stor” inneslutning med t.ex. 8  $\mu\text{m}$  diameter endast väger ca. 1 ng. En mer detaljerad beskrivning av PDA – tekniken finns i en delrapport från Innestyr 1 [8].

Såväl Swerea KIMAB som KTH och några svenska stålföretag har deltagit i europeiska samarbetsprojekt relaterade till PDA/OES – tekniken [5, 9], och har därigenom skaffat sig kunskap på högsta internationella nivå. Genom dessa projekt har även tekniken utvecklats till en nivå som gör det möjligt att gå vidare och sätta in den i processtyrning. Speciellt beträffande kvantitativ utvärdering av PDA-data har utvecklingen nått mycket långt i Sverige. Däremot är det vanligare i det kontinentala Europa att stålföretagen har instrument med PDA-kapacitet i sina driftlaboratorier. Några av dem använder sedan länge tekniken för rutinmässig kvalitetskontroll, om än i begränsad skala. I Skandinavien är det endast SSAB EMEA i Oxelösund som börjat använda PDA/OES på detta sätt, men Outokumpu Stainless kommer snart att följa efter tack vare utvecklingen inom dessa projekt. Den kunskapslucka som fyllts inom projektet är en vidareutveckling av framförallt utvärderingen av PDA-data till en nivå där man med automatiska system tar fram ”nyckelparametrar” m.a.p. på icke-metalliska inneslutningar. Detta gäller speciellt för rostfritt stål, där kunskapen om hur man skall tillämpa PDA/OES - tekniken än så länge varit begränsad.

### 1.1.3 Provtagning

En absolut förutsättning för att sätta in PDA/OES (eller någon annan teknik för snabb bestämning av inneslutningar) i processkontroll är en provtagningsteknik som ger processprover med en inneslutningskaraktäristik som statistiskt säkerställt kan korreleras till karaktäristiken för slutprodukten. Detta var ett av huvudspåren i Innestyr 1, vilket redovisas i detalj i slutrapporten [10] för Innestyr 1.

## **1.2 Vetenskapligt nyhetsvärde**

Projektet Innestyr (1+2) har syftat till att få till stånd en återkoppling samt snabb produktkaraktisering vid ståltillverkning med avseende på inneslutningskaraktistik med användande av PDA/OES. Idag finns en sådan teknik installerad hos SSAB EMEA Oxelösund och hos Outokumpu Stainless Avesta Works. Särskilt vid SSAB bestäms inneslutningskaraktistik på driftsprover. Dock har inget optimalt sätt gällande hur denna information ska användas för optimering och kontroll i processen utvecklats. Detta är således inriktningen i Innestyr 2. Den övergripande arbetsplanen är att anpassa avancerad PDA/OES teknologi till processkontroll och produktkaraktisering, testa, utvärdera och förbättra till ett industriellt anpassat verktyg. I fas 1 utvecklades utvärderingsmetodik och provtagning. I fas två har tekniken utprovats och utvärderats i fullskaliga verksförsök. För processuppföljning i rostfria stål är tekniken ny, men inneslutningsbestämningar har gjorts i två rostfria referensmaterial (slutprodukt) och publicerats [5]. Inga referenser till undersökning av driftsprov finns redovisade i den öppna litteraturen.

## **1.3 Projektets plats inom programmet**

Projektets mål och innehåll faller inom kategorierna i) Förbättrad processteknik och ii) Utveckling för hållbar tillväxt inom Strategiskt Stålforskningsprogram för Sverige 2007-2012.

## 2. MÅL

Projektet har haft två huvudsakliga projekt mål:

1. Att utveckla provtagningsteknik som ger processprover med en inneslutningskaraktäristik som statistiskt säkerställt kan korreleras till karaktäristiken för slutprodukten.
2. Att införa och utvärdera avancerad, kvantitativ utvärdering av PDA/OES data direkt i spektrometersystemen vid minst ett driftlaboratorium.

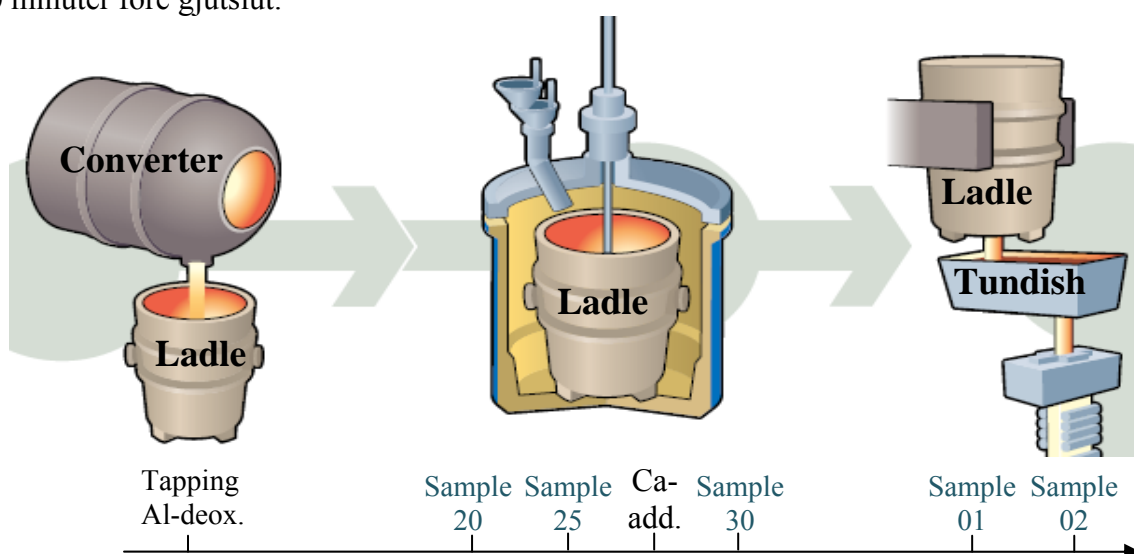
Graden av uppfyllandet av dessa mål redovisas i slutsatser (kapitel 5).

## 3. METOD

Arbetet har innehållit två huvuddelar: 1) Utprovning av informationsinnehållet i PDA/OES data genom fullskaliga verksförsök; 2) Fortsatt utveckling av och analys med PDA/OES, samt analys av prover från driftförsöken med såväl denna teknik som etablerade analystekniker. Dessa arbeten har i hög grad utförts interaktivt med återkoppling från analysresultaten till utvecklingen av datautvärderingen.

### 3.1 Provtagningskampanj vid SSAB EMEA i Luleå

Under januari 2011 utfördes en provtagningskampanj vid SSAB EMEA i Luleå med syftet att undersöka hur PDA/OES-metoden kan användas för processåterkoppling. Stålprover av typen ”dual thickness lollipop” togs från totalt 19 charger på två liknande stålsorter. Skillnaden mellan dessa stålsorter är sättet att tillsätta Ca under CAS-OB-behandlingen. För den ena stålsorten tillsätts Ca i form av SiCa och för den andra i form av CaFe. Stålprover (dubbelprover: A och B) togs ut vid olika processteg, under CAS-OB-behandlingen samt under stränggjutningen. En schematisk bild (Figur 3) visar de olika stegen samt när proverna togs. Proverna 20 och 25 togs från skänken före och prov 30 efter Ca-tillsatsen under CAS-OB-behandlingen. Även slaggprover togs ut för eventuella kompletterande studier. Proverna 01 och 02 togs ut från gjutlådan under stränggjutningen 20 minuter efter gjutstart respektive 20 minuter före gjutslut.



Figur 3: Schematisk bild över de olika processtegen efter konverterern samt provtagningstillfällena.

SSAB EMEA i Luleå använder provsonder med metallisk kopp som slaggskydd samt automatiserad provtagning vid CAS-OB-stationen. Under Innestyr 1 konstaterades det att denna typ av slaggskydd kan kontaminera provet och då ge en felaktig inneslutningsbild jämfört med argonskyddade provtagare [10, 11]. För att undvika detta inhyrdes utrustning för argonskyddad provtagning, men denna var begränsad till manuell provtagning. Vid gjutstationen tillämpas manuell argonskyddad provtagning som standard, vilket också användes vid den aktuella provtagningskampanjen. Samtliga provsonder var torkade i minst 24 timmar före användning.

## **3.2 Provtagningskampanj vid Outokumpu Stainless Avesta**

### **3.2.1 Stålverksprocessen**

Råvaran som används vid Outokumpu i Avesta för framställning av rostfritt stål är till större delen skrotbaserad. När skrotet är smält i ljusbågsugnen transporteras stålet i en skänk till AOD-konvertern. Där utförs stegen färskning, reduktion och svavelrening. Dessutom tillsätts vissa legerings- och desoxidationsämnen. Från konvertern tappas stålet i en skänk som transporteras till skänkungnen, där stålets sammansättning och temperatur justeras inför gjutningen. Temperaturjusteringen görs med hjälp av elektroder för värmning eller tillsats av kylskrot för kylning. Omrörningen som används vid skänkungnen är induktiv och/eller med hjälp av Ar-gas. När de rätta parametrarna är uppnådda, transporteras skänken till gjutstationen. Stålet tappas i en gjutlåda och via en kokill stränggjuts det till ämnen som efter kapning kallas slabs.

I den aktuella undersökningen har fokus legat på de senare processerna skänkungnsbehandling och stränggjutning.

### **3.2.2 Provtagning**

Provtagningskampanjen var uppdelad i två mindre serier. I den första användes provtypen lollipop (LP) för provtagning från smältan, vilket är den som används i produktionen vid Outokumpu i Avesta. Vid varje provtagning fås två prover, så kallade dubbelprover, då det finns två kokiller i varje provsond. I samband med provtagningen togs även prover av typen ”liquid sampling hot rolling” (LSHR) som referensprover. Dessa har speciellt utvecklats för att erhålla tillförlitliga resultat i utvärdering av makroinneslutningar vid provtagning från skänken, gjutlådan och kokillen. I den aktuella undersökningen var idén med LSHR-provet att förhoppningsvis erhålla större inneslutningar som möjligtvis kan vara lättare att detektera med PDA.

I den andra serien användes endast provtypen LP, men med en längre pinne i inloppsdel. Endast ett prov kunde då tas per tillfälle. Prover togs även från skänkslaggen vid skänkungnen. Resultatet från slagganalyserna presenteras dock inte i den aktuella undersökningen.

De prover som togs under den aktuella försökskampanjen presenteras i Tabell 1. Proverna dubbel-LP och LSHR togs ungefär 1-3 minuter efter varandra vid två tillfällen från skänken vid skänkungnen (LF). Dessa tillfällen var vid början efter slaggsmltningen samt vid slutet av skänkungnsbehandlingen. Prover togs även från valsad slutprodukt (FP) från tre av chargerna.

**Tabell 1: Prover som tagits ut för aktuella undersökningen. Siffran indikerar antalet prover.**

Chargenr.	EN	LF			T	FP
		LP	LSHR	S		
401572	1.4404	2	2		1	2
401573	1.4307	3	3		1	2
401574	1.4307	2	2		1	2
401575	1.4307	2	2		1	
401584	1.4307	2	2		1	
401585	1.4307	2	2		1	
402939	1.4462	3	3	2	1	
402940	1.4462	3	3	2	1	
402941	1.4462	3	3	2	1	
402942	1.4462	4	4	2	1	

Den andra serien innefattade provtagning från 4 charger av stålsort EN 1.4462. Provtypen var en LP provtyp med längre pinne (LPL). Proverna togs vid tre tillfällen från skänken vid skänkugnen. Första och tredje tillfället är desamma som under föregående serie, det vill säga i början och slutet av skänkugnsbehandlingen, men här inkluderades även provtagning efter en sammansättningsjustering. Senare under undersökningen inkluderades även arkiverade produktionsprover tagna från gjutlådan (T) från samma charger. Dessa prover brukar tas under stränggjutningen ungefär 10-15 minuter från gjutstart. En kemisk typsammansättning för de tre undersökta stålsorterna visas i Tabell 2.

**Tabell 2: Typsammansättning för de undersökta stålsorterna. Sammansättning anges i vikt-%.**

EN	C	N	Cr	Ni	Mo
1.4404	0.02		17.2	10.1	2.1
1.4307	0.02		18.1	8.3	
1.4462	0.02	0.17	22	5.7	3.1

Provtagningarna vid skänkugnen var automatiserade och med användande av argonskyddade provtagare vilket är standard vid Outokumpu i Avesta. Vid gjutlådan utförs vanligtvis manuell provtagning med argonskyddade provtagare. Samtliga provsonder har torkats vid ungefär 70 °C i minst 24 timmar före användning.

### 3.3 Vidareutveckling av PDA/OES för riktigare analysdata

Under projektet har resultaten från de mätkampanjer som genomförts givit data för vidareutveckling av de utvärderingsmodeller som används för PDA/OES. Dessa förbättringar har successivt införts i den svenskutvecklade mjukvara (Dynalab) som används av SSAB och

Outokumpu Stainless, men det ska framhållas att mycket av förbättringarna har utvecklats i samarbete med europeiska partners inom ramen för RFCS-projektet RAMSCI (9).

### 3.4 Analyser av prover med PDA/OES och andra tekniker

Ett stort antal av proverna från provtagningskampanjerna har analyserat med PDA/OES. Ett urval av dessa prover har även analyserats med ljusoptisk mikroskopi (LOM), SEM-EDS samt elektrolytisk extraktion (EE).

#### 3.4.1 PDA/OES Analys av prover från SSAB EMEA Luleå

Närmare 100 stålprover från 16 charger valdes ut för PDA/OES analys. Analyserna gjordes med en spektrometer av typ ARL 4460 hos SSAB EMEA i Oxelösund. Fem mätningar gjordes per prov på den tjockare delen av provet med gnistbetingelser i ljuskällan, som avverkar i genomsnitt 50 ng/gnista. Resultaten utvärderades med mjukvaran Dynalab, som är baserad på de beräkningssteg som utvecklats i tidigare projekt. De elementgrupperingar för identifiering av inneslutningstyper som valdes inför utvärderingen visas i Tabell 3.

Tabell 3: Elementgrupperingar i metoden som användes för de aktuella PDA-beräkningarna.

Mn, S	Ca, S	Ca
Ca, Al, Mg, S	Al, S	Al
Ca, Al, Mg	Mg, S	Mg
Ca, Al, S	Si	Ti
Ca, Al	S	Mn

I beräkningsalgoritmen tillämpas en hierarkisk modell vid identifieringen av elementkombinationer (från olika typer av inneslutningar). Man börjar med kolumn 1 (kombinationen Mn, S) och slutar med Mn i kolumn 3. En inneslutnings massa erhålls ur ingående massa för respektive element omräknat till massa för motsvarande stökiometriska oxid t.ex. CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO för gruppering 3 ovan. Summering görs för alla inneslutningar av viss typ (elementkombination). För sulfider tillämpas analogt förfarande, men här ingår S i den primära analysen som avvikare. Efter mätningarna togs PDA-rapporter fram som innehåller information om antal träffar för varje elementgrupp, inneslutningars storleksfördelning, ternära diagram och B-faktorer. För varje prov togs en rapport fram baserad på medelvärdet av 5 mätningar, och på utvalda prover togs även rapporter fram för varje enskild mätning.

#### 3.4.2 OES/PDA Analys av prover från Outokumpu Stainless Avesta

Mätningarna utfördes med en emissionsspektrometer av typ Spectrolab M10 på driftlaboratoriet hos Outokumpu Stainless. Metoden som användes har gnistbetingelser som avverkar i genomsnitt 60 ng per gnista. Med 4000 gnistor blir det 0,215 - 0,240 mg material per mätning. Med en frekvens på 100 Hz tar varje mätning ca 40 sekunder. På LSHR-proverna utfördes 17-20 mätningar fördelade på tre bitar och på varje LP-prov utfördes 9-11 mätningar. På provbitarna från valsad slutprodukt utfördes 6 mätningar.

På utvalda prover (samtliga från chargerna 401572-401574) gjordes även mätningar med en gnistkondition som avverkar i genomsnitt 16 ng per gnista. Detta möjliggör detektion av något mindre inneslutningar. Minsta detekterbara inneslutning m.a.p. massa är proportionell mot den totala avverkade massan, vilket innebär att minsta detekterbara diameter reduceras till ca. 60% jämfört med den första gnistkonditionen. Totalt utfördes över 1000 OES-mätningar på proverna.

Elementgrupperingarna för identifiering av inneslutningstyper i metoden visas i tabell 4. Identifieringen av elementkombinationerna är analoga med dem för tabell 3.

**Tabell 4: Elementgrupperingar som användes för den aktuella undersökningen.**

Ca, Si, Al, Mg	Ca, Mn, S	Ti, N
Ca, Si, Al	Ca, Al	Ca
Si, Al, Mg	Ca, S	Al
Ca, Al, Mg	Al, N	

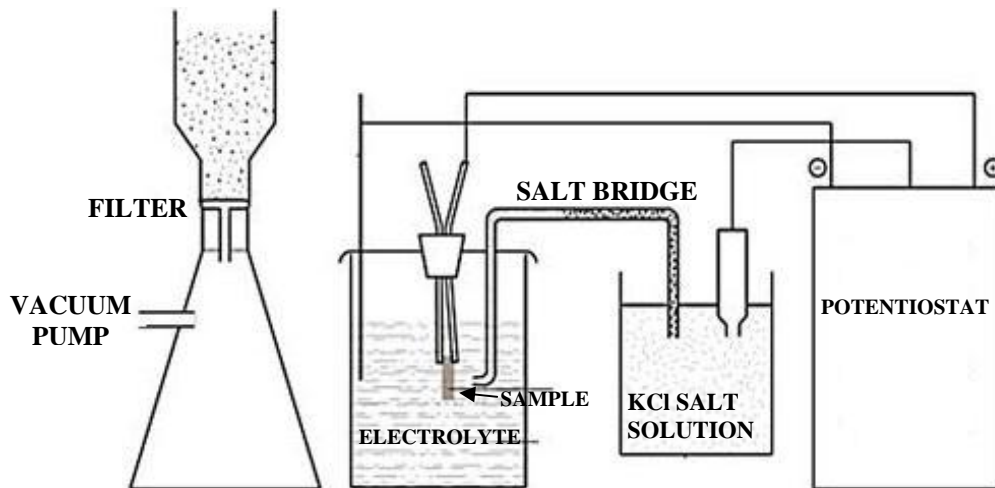
Ett känt problem är detektionen av Si-avvikare och Mn-avvikare. Bulkhalten för Si och Mn är för hög i rostfritt stål för att säkert detektera avvikare svarande mot inneslutningar som silikater och Mn-sulfid. Förhoppningar om att förbättra detektionen genom TRS (Tidsupplöst Spektroskopi) har inte infriats. Detektionsproblemet accentueras givetvis för små inneslutningar i prov från smälta.

I utvecklingen av utvärderingsprogrammet för PDA verifierades resultat enl. modellen mot referensmaterial (d v s slutprodukt) av både låglegerat och rostfritt, se avsnitt 4.4.3. Elementgrupperingen i tabell 3 har sitt ursprung i metoden från denna verifiering. Dock har metoden innehållit ett val att utvärdera exklusive Si och Mn. Detta har varit ett sätt att erhålla snabb flexibilitet beträffande parametrar vid manuell utvärdering.

### **3.4.3 Analyser med elektrolytisk extraktion (EE)**

Elektrolytisk extraktion bygger på elektrolysprincipen, det vill säga en ström appliceras i systemet för att producera ren metall från den rena oxiden eller sulfiden. En sådan cell består i huvudsak av elektroder (anod och katod) som är nedsänkta i en elektrolyt och är kopplade till en strömkälla, i detta fall en potentiostat. Den elektriska kretsen sluts genom strömtransport med hjälp av järnjoner. Metallprovet utgör anoden och en Pt-ring katoden. Elektrolytens sammansättning kan variera beroende på undersökningens syfte. Inneslutningarna i provet, som inte är strömledande, förblir oupplösta och hamnar i elektrolyten som anodslam. Efter upplösning av önskad vikt, följer filtreringssteget. Efter val av lämplig porstorlek i filtret, filtreras lösningen med hjälp av en vakuumpump. Därmed fångas inneslutningarna upp på filtret. Pumpen medför en jämn passering av lösningen genom filtret. Därför kan en homogen fördelning av inneslutningarna över filtret antas. Sist följer en utvärdering av inneslutningarna genom observation av filtret i ett SEM. I Figur 4 visas uppsättningen för elektrolytisk extraktion.





Figur 4: Experimentell uppsättning för elektrolytisk extraktion.

Vid SEM-undersökningarna användes två förstoringar; 1000x och 3000x. Den lägre användes för att utvärdera inneslutningar med storleken  $> 1 \mu\text{m}$  och den högre för utvärdering av inneslutningar med storleken  $< 1 \mu\text{m}$ . Den observerade ytan av filtret varierade mellan 0.17 och  $1.21 \text{ mm}^2$  för att undersöka ca 400 inneslutningar i varje prov/extraktion.

Endast prover från SSAB analyserades med EE, då tekniken kräver mer metodutveckling för att tillämpas på rostfritt stål.

### 3.4.4 Utvärdering med mikroskopi

SEM-EDS är en metod för inneslutningskaraktisering omfattande både sammansättning och en tvådimensionell (2D) storleksfördelning. En standard, ASTM E2142 finns. Metoden kan användas manuellt för att skapa en överblick av inneslutningar karakteristiska för stålprovet, eller automatiskt för att möjliggöra en statistisk beräkning och erhålla en storleksfördelning hos inneslutningarna. Den automatiska metoden omfattar i princip två steg: i) detektion av inneslutningspartiklar (mörk kontrast med backscatterelektron-detektor) tillsammans med mjukvara (ex. Inca Feature) som söker över ett förbestämt område, och ii) en snabb EDS-analys utförs på alla inneslutningar på varje bild.

I den aktuella undersökningen valdes 18 A-prover (25, 30 och 01) från 6 charger för utvärdering med SEM med Inca Feature (SEM+InF) för jämförelse av inneslutningars sammansättning med PDA/OES-resultat. Provberedningen utfördes på SSAB EMEA i Borlänge och innefattade utfräsning av prover till lämplig geometri och storlek samt slipning och polering. Därefter skickades proverna till SSAB Americas, Montpelier Works i USA där de utvärderades med SEM + InF. Den skannade arean på proverna prov ligger i intervallet  $281 - 455 \text{ mm}^2$  med en förstoring på 293x. 25A- och 30A-proverna innehöll en mängd porer som försvårade den manuella gallringen vid klassningen av ”godkända” inneslutningar. Av denna anledning exkluderades dessa prover från undersökningen och fokus ligger istället på 4 stycken 01A-prover.

### **3.4.5 Totalsyrebestämning**

Totalsyrebestämning utfördes med konventionella syreanalyser baserade på smältextraktion. Detta gäller såväl proverna från SSAB som Outokumpu. De analyser som användes är samtliga av fabrikat Leco.

## 4. FORSKNINGRESULTAT

### 4.1 Repeterbarheten av PDA/OES mätningar på SSAB prover

#### 4.1.1 Val av data – SSAB EMEA prover

Proverna tagna i samband med behandling av stålet vid CAS-OB-stationen sorterades bort, då resultaten tyder på inhomogena prover. Endast prover tagna i gjutlådan (prov 01 och 02) användes i denna undersökning. För att kunna göra en rättvis jämförelse sorterades även data utanför spannet 10 – 50 ppm analyt (B – faktor) bort. Resultaten visade sig vara normalfördelade, vilket gör att det är möjligt att tillämpa normala statistiska regler för utvärdering.

#### 4.1.2 Statistisk utvärdering av data från SSAB prover

Normalitetstestet gav också medelvärde och standardavvikelse för den relativa standardavvikelsen, RSD. Eftersom varje RSD är baserat på lika många mätningar (5 per prov) ger dessa data väntevärdet för spridningen av analyten (medel), samt dess osäkerhet (standardavvikelse). Tabell 5 visar en sammanställning av dessa data.

**Tabell 5: Metodens repeterbarhet i spannet 10 – 50 ppm.**

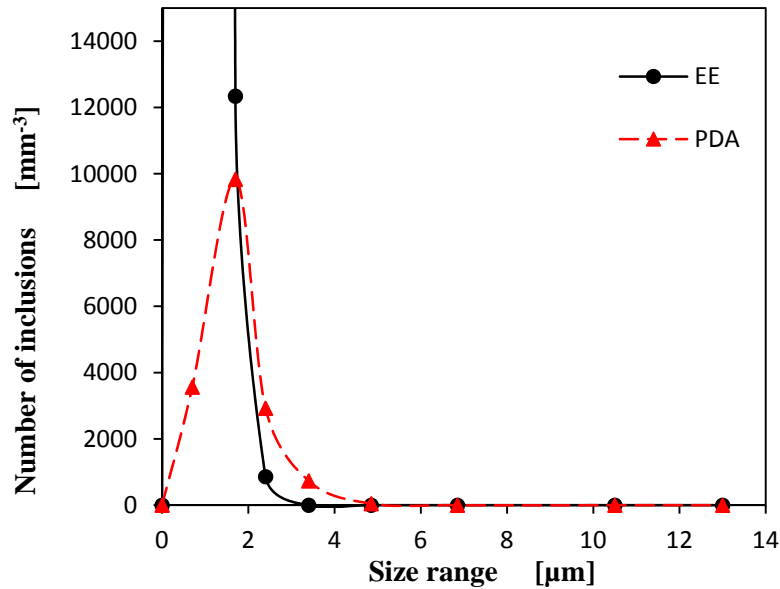
Variabel	Medel	Stdav	U	U dp	Uu	Udpu
RSD CaS	12,0	5,2	± 24 %	± 17 %	± 45 %	± 31 %
RSD CaO	14,1	3,9	± 28 %	± 20 %	± 44 %	± 30 %
RSD Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,7	6,3	± 25 %	± 18 %	± 51 %	± 35 %

Ur tabell 5 fås en grov uppskattning för precisionen för varje enskild mätning (U) och för en ”dubbelmätning” (U dp) med täckningsfaktorn 2. Osäkerheten i precisionen (RSD) visas i kolumnen Stdav. Om osäkerheten i uppskattningen av RSD beräknas erhålls precisionerna i Uu och Udpu.

Variansen vid varje enskild analys (5 mätningar) är relativt stor. Detta indikerar att det största osäkerhetsbidraget i metoden kommer ifrån repeterbarheten mellan de individuella gnistningarna eller ”brännfläckarna” ( $R_w$ ). För en dubbelmätning, vilket är det vanligaste sättet att analysera med OES inom produktionsmiljö, har repeterbarheten (som kan användas som mätosäkerhet) för dessa inneslutningar uppskattats ligga omkring ± 30 % med denna metod och på denna typ av prover.

### 4.2 Jämförelse av inneslutningsbilden mellan EE och PDA

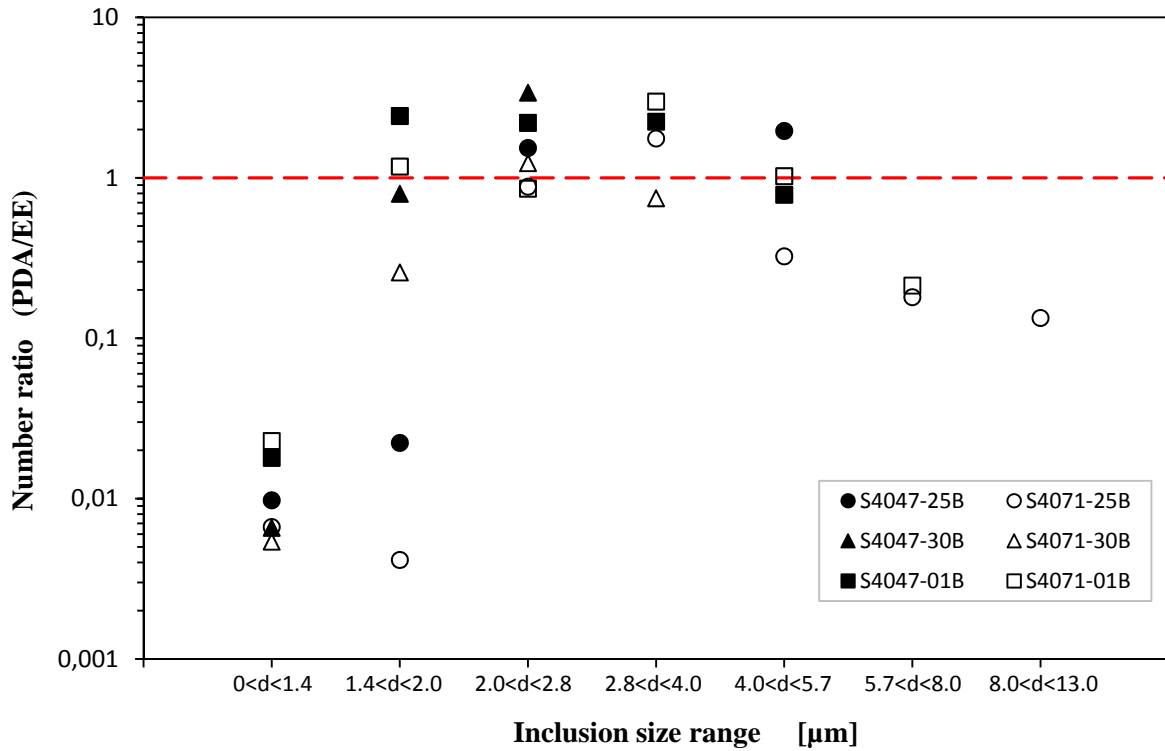
För jämförelsen av inneslutningars storleksfördelning mellan PDA/OES och EE gjordes 16 extraktioner på 8 utvalda prover. Figur 5 är ett exempel på resultatet som är liknande för samtliga extraktioner.



**Figur 5:** Jämförelse av inneslutningars storleksfördelning erhållet med EE respektive PDA i provet 30B, charge S4047. Toppen i EE-kurvan ligger på ca  $5.5 \cdot 10^5$  inneslutningar/mm<sup>3</sup>.

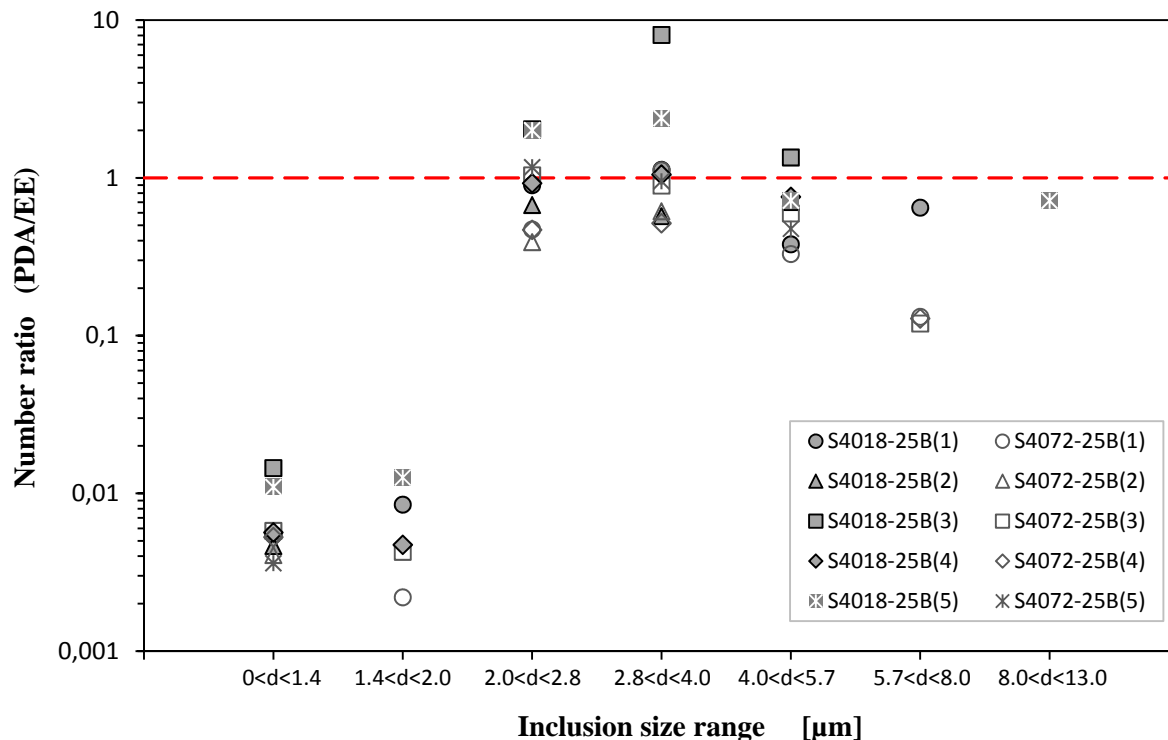
I ovanstående figur har toppen för EE kapats för att underlätta jämförelsen av de större inneslutningarna mellan metoderna. Toppen med EE har ett värde på ca  $5.5 \cdot 10^5$  inneslutningar/mm<sup>3</sup> för inneslutningar med storleken  $< 1.4 \mu\text{m}$ . Samtliga resultat med EE visar denna trend, det vill säga ett betydligt högre antal små inneslutningar jämfört med PDA/OES-mätningarna. Detta är det förväntade enligt tidigare resultat i fas 1 [10]. Däremot varierar resultatet för de större inneslutningarna mellan de två metoderna i de undersökta proverna. Exempelvis, i Figur 5 som visar resultatet för prov 30B charge S4047, ger PDA/OES ett större antal inneslutningar i storleksintervallet  $2 - 4 \mu\text{m}$  än EE, medan i andra prov är antalet lägre.

För att underlätta jämförelsen mellan metoderna för de större inneslutningarna, räknades ett förhållande ut mellan antalet inneslutningar/mm<sup>3</sup> beräknat med PDA/OES och antalet framtaget med EE. I Figur 6 visas resultatet för proverna 25B, 30B och 01B från två charger, S4047 och S4071. I de storleksintervallen där värden saknas, innebär det att antalet har varit 0 för EE och/eller PDA/OES. Enligt figuren är det tydligt att den bästa överrensstämelsen mellan metoderna finns i storleksintervallet  $1.4-5.7 \mu\text{m}$  för proverna 30B och 01B där förhållandet ligger på ungefär  $0.3 - 3.4$ .



**Figur 6:** Förhållandet mellan antalet inneslutningar inom olika storleksintervall framtaget med PDA/OES och EE i proverna 25, 30 och 01.

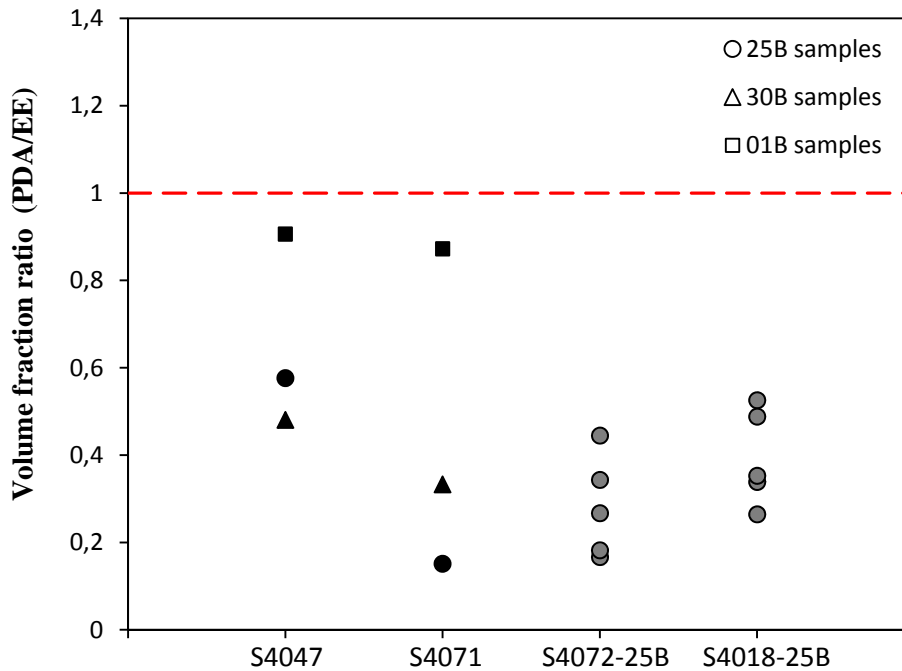
För proverna 25B är överensstämmelsen bäst för storleksintervallet 2.0 – 5.7 μm. Detta framgår även av data från Figur 7 där förhållandet för varje enskild mätning i två 25B-prov visas. Skillnaden i storleksintervallet mellan proverna kan delvis bero på att de innehåller olika typer av inneslutningar. Prov 25B är taget före Ca-tillsats och innehåller troligtvis i huvudsak inneslutningar bestående av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Proverna 30B och 01B är tagna efter Ca-tillsats och innehåller inneslutningar bestående av en blandning av Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO och CaS.



**Figur 7:** Förhållandet mellan antalet inneslutningar inom olika storleksintervall framtaget med PDA/OES och EE för enskilda mätningar i två 25-prover.

Även om skillnaderna mellan PDA/OES och EE är relativt små inom de ovan nämnda storleksintervallen skulle det vara svårt att försöka använda resultaten från EE för en eventuell kalibrering. Det finns flera orsaker till detta, t.ex. bristande kunskap om inhomogeniteter i de undersökta stålen och osäkerhet om det kan föreligga systematiska fel även i EE metoden.

Det är väl känt att vid hög täthet av små inneslutningar avverkar PDA/OES flera av dessa i varje gnista. Resultatet kan bli att dessa registreras som en större inneslutning, eller att de registreras som en förhöjd bulknivå. Det senare alternativet är det vanligaste. För att studera hur detta påverkar mätningarna räknades ett förhållande ut mellan volymfraktionerna inneslutningar framtaget med PDA/OES och med EE. Dessa resultat visas i Figur 8 för samtliga undersökta prover/extraktioner. Som framgår av figuren är volymfraktionen beräknad baserat på PDA-resultat lägre i samtliga fall. Volymfraktionerna bestämda med PDA respektive EE visar den bästa överensstämmelsen för 01B-proverna. Detta innebär att antalet i ett storleksintervall kompenserar för antalet i ett annat intervall. Detta kan även innebära att PDA/OES är tillförlitlig gällande beräkningen av B-faktorerna för 01-proverna. För proverna 25B och 30B är det många små inneslutningar som verkar utgöra en stor del av volymfraktionen (> 50% för de flesta proverna). Dessa inneslutningar är i nivå med bulkhalten och registreras därför inte med PDA/OES-metoden, men kan tas i beaktande med EE-metoden.

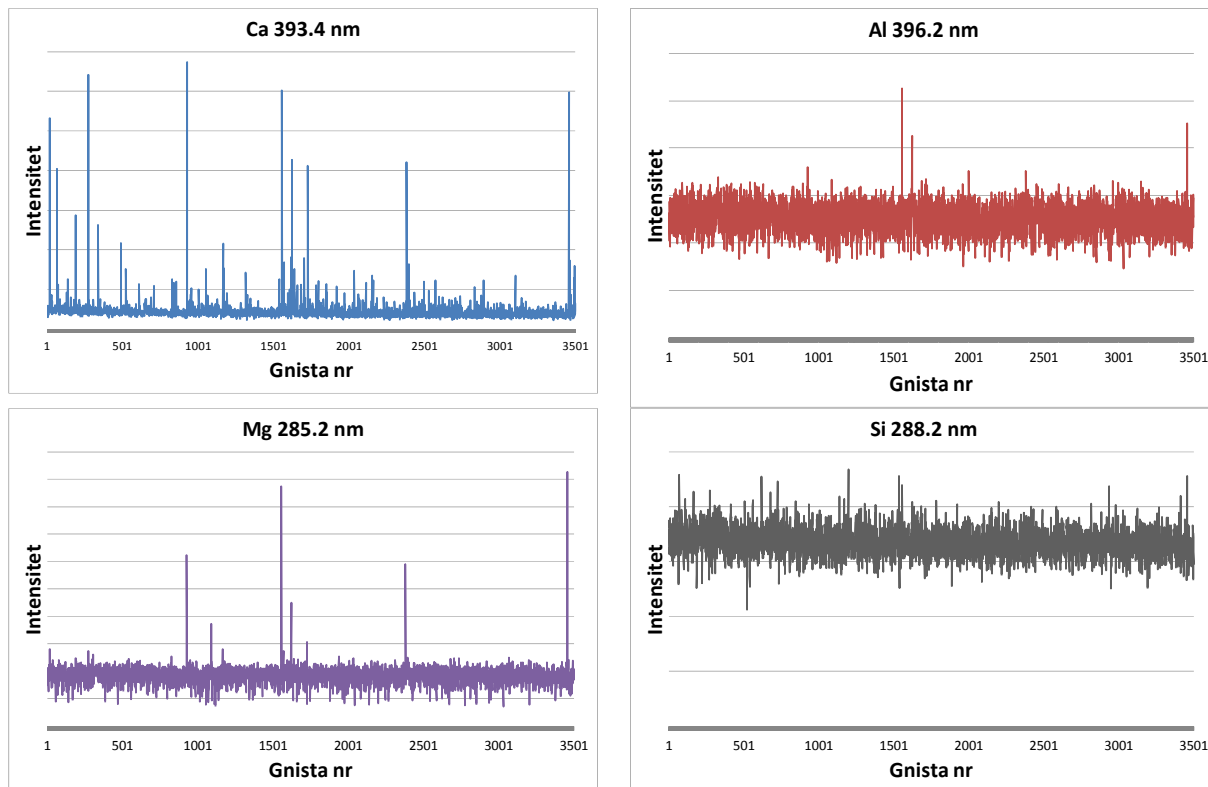


Figur 8: Förhållandet mellan volymfraktionerna framtagna med hjälp av PDA/OES och med EE.

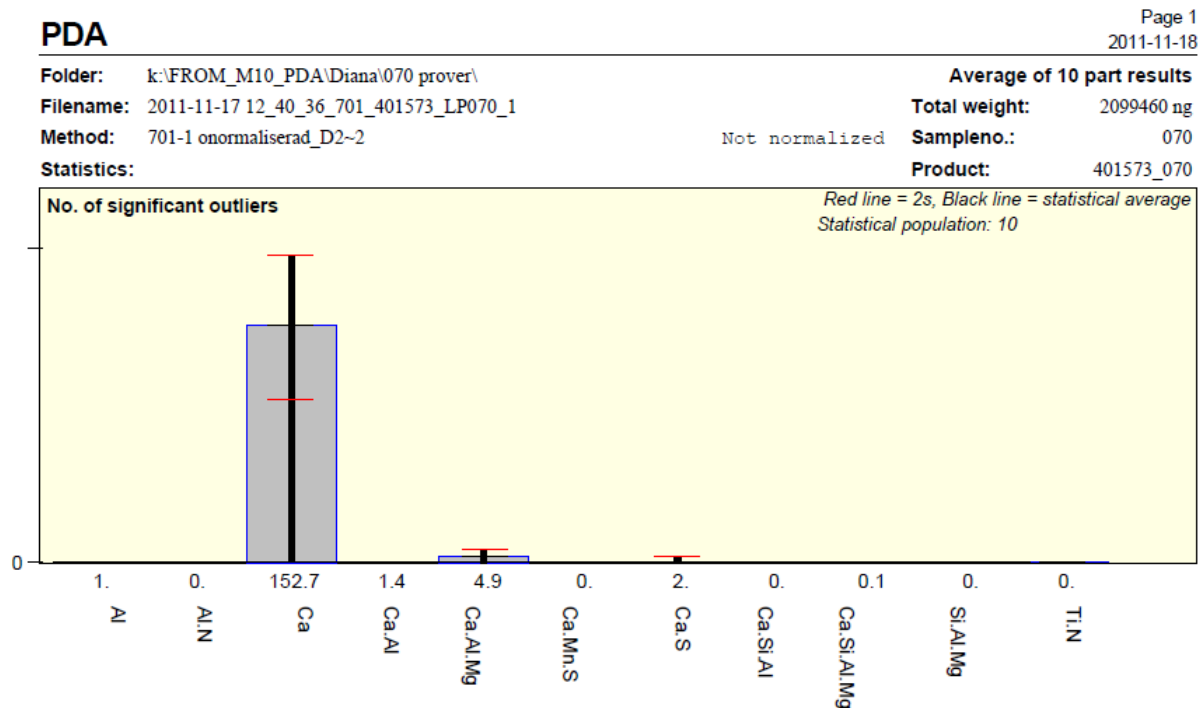
### 4.3 Preliminära studier av PDA data på Outokumpu prover

Eftersom PDA/OES är mindre etablerat för tillämpningar på rostfritt stål än låglegerat, gjordes först några preliminära studier av rådata i form av pulsogram. Några typiska exempel på pulsogram från ett prov taget i början av skänkugnsbehandlingen visas i figur 9. Man ser att avvikare av Ca är absolut vanligast, indikerande att inneslutningsbilden domineras av Ca – haltiga icke-metalliska inneslutningar (NMI). Al och Ca uppvisar vardera några få tydliga avvikare. För Si däremot ser man att även de relativt få gnistor som sticker ut ovanför bakgrundsbruset sannolikt inte är signifikanta. Detta med beaktande att man ser nästan lika många som avviker negativt, med ungefär samma amplitud relativt medelvärdet. Man ser också att Si har en hög, brusig bakgrunds nivå, beroende på att det finns en avsevärd halt inlöst Si i stålet. Detta är den huvudsakliga orsaken till att statistiskt säkerställda avvikare för Si inte kan registreras. Även Al har en något förhöjd bakgrunds nivå, men 3 tydliga avvikare kan ändå urskiljas.

Ovanstående observationer ur pulsogrammen illustreras tydligt i ett histogram över genomsnittligt antal avvikare per klass enligt tabell 4, se figur 10. Här framgår dominansen av ”rena” Ca – avvikare ännu tydligare, i genomsnitt registreras mer än 150 sådana i varje mätning, men mindre än 10 totalt av alla andra klasser.



Figur 9: Exempel på pulsogram från en PDA/OES mätning på ett prov från början av skänkgugsbehandlingen, stålsort EN 1.4037.

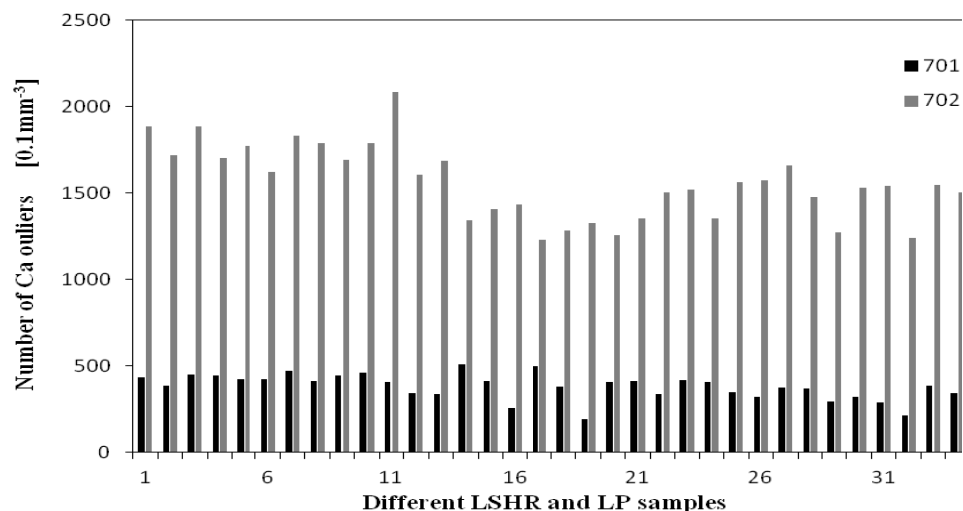


Figur 10: Histogram visande antal avvikare av respektive klass.



### 4.3.1 Jämförelse av antalet Ca – avvikare vid olika gnistkonditioner (Outokumpu Stainless prover)

Som tidigare påpekats har den senaste utvecklingen av PDA/OES visat att metoden inte fungerar för små inneslutningar med en partikeltäthet överstigande ca.  $10000/\text{mm}^3$ , men andelen små inneslutningar som faktiskt registreras beror på den totala massan som avverkas av varje gnista. I en undersökning av ett antal prover från Outokumpu Stainless jämfördes antalet Ca - avvikare per volymenhet för två gnistkonditioner, en som avverkar ca. 60 ng (kondition 701) och en som avverkar ca. 16 ng (kondition 702) per gnista (Figur 11).



Figur 11: Jämförelse av antalet Ca-avvikare i olika LSHR- och LP-prover mellan gnist-konditionerna 701 och 702.

Som väntat ger gnistkonditionen 702 ungefär 2 – 5 gånger högre antal Ca-avvikare jämfört med 701, men även det torde ligga en bra bit under den sanna antalet Ca – haltiga inneslutningar. Nackdelarna med att reducera gnistenergin på detta sätt är att de större inneslutningarna är svårare att detektera, samt att totala massan analyserat material blir mycket liten vilket försämrar mätstatistiken.

### 4.3.2 Försök att beräkna ett syreindex ur PDA data (Outokumpu Stainless)

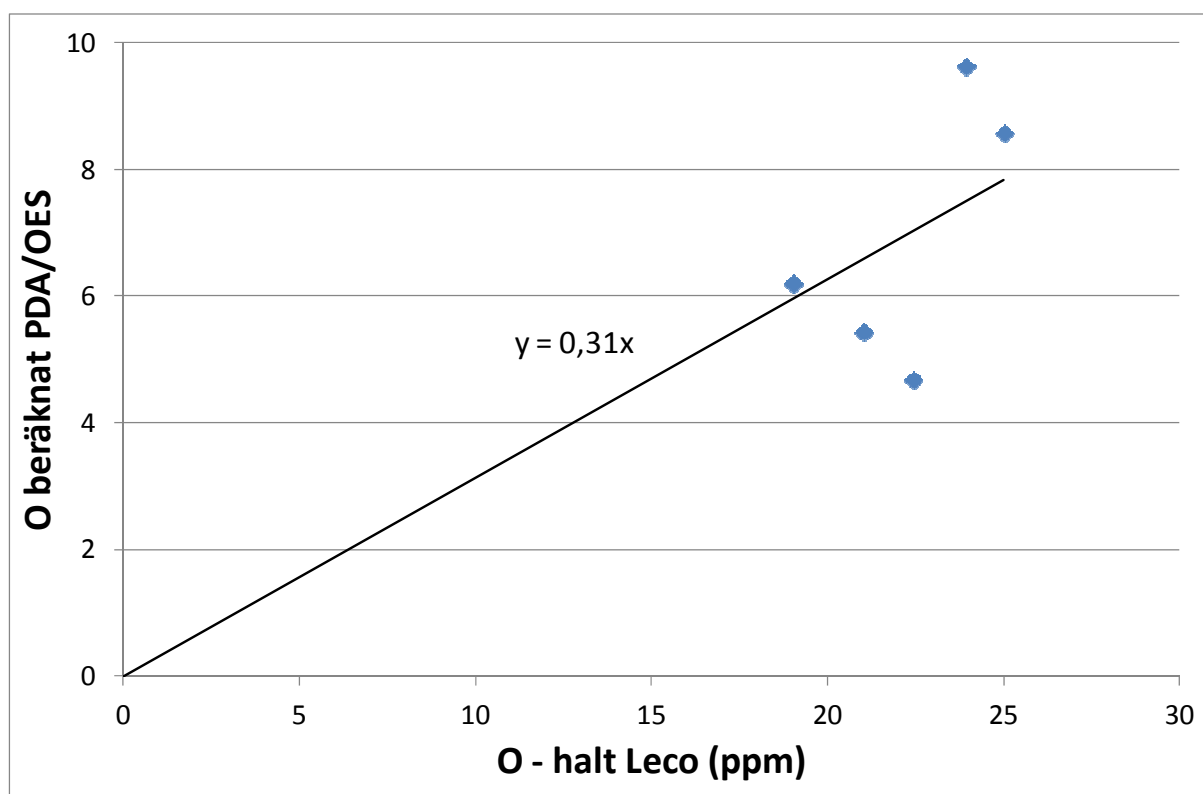
Under förutsättning att de avvikare som registreras med PDA representerar merparten (i volym räknat) av de i provet existerande NMI, kan man utifrån dessa data i princip beräkna en totalsyrehalt. För varje avvikare som klassas som en stökiometrisk oxid (t.ex.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kan massan syre i inneslutningen beräknas, om det metalliska innehållet är korrekt kvantifierat. Genom att summera denna massa för samtliga inneslutningar kan syrehalten i stålet beräknas, då den totala avverkade massan stål av samtliga gnistor är känd. I många tillämpningar på låglegerat stål har denna beräkning visat sig ge en god uppskattning av totalsyrehalten. Det är svårt att få god riktighet i analysen, men det beräknade värdet kan tjäna som ett ”syreindex” som korrelerar väl till totalsyrehalten bestämd med konventionell smältextraktion.

För prover tagna under skänkugsbehandlingen kan vi på goda grunder anta att huvuddelen av inneslutningarna är av typ  $\text{CaSiO}_3$  (wollastonit), som till stor del är mycket små och förekommer med hög partikeltäthet. Detta medför att endast de lite större inneslutningarna registreras med PDA som avvikare, medan merparten i form av mycket små inneslutningar i stället ser ut som en (skenbart) förhöjd bulkhalt av inlöst Ca. En ytterligare bekräftelse på att så är fallet fås av undersökningen med olika gnistkonditioner i föregående avsnitt, där antalet

Ca – avvikare är kraftigt beroende av gnistenergin. Problemet är väl känt sedan fas 1 av projektet, och beskrivet i dess slutrapport [10]. En mer detaljerad utredning finns även i följande avsnitt 4.6 i denna rapport.

Ovanstående innebär att man på förhand kan konstatera att för prover från skänkugnen hos Outokumpu Stainless kan man inte beräkna syrehalten baserat på avvikare registrerade med PDA, eftersom en stor del av inneslutningarnas massa inte registreras med PDA. Ett mer rimligt sätt att beräkna ett syreindex i detta fall är att utgå ifrån totalhalten Ca, som också erhålls ur PDA/OES analysen. Om man vidare antar att allt Ca är bundet i form av  $\text{CaSiO}_3$ , utgör den andelen av syrehalten  $1,2 \times \text{Ca}$  – halten. Om det finns ytterligare syre bundet i andra typer av inneslutningar, t.ex.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , så kan dessa beräknas ur PDA – data.

Baserat på ovanstående antaganden har en syrehalt beräknats ur PDA/OES data. Exempel på resultat visas i figur 12, där PDA/OES syre-beräknat avsätts som funktion av totalsyre bestämd med konventionell smältextraktion.



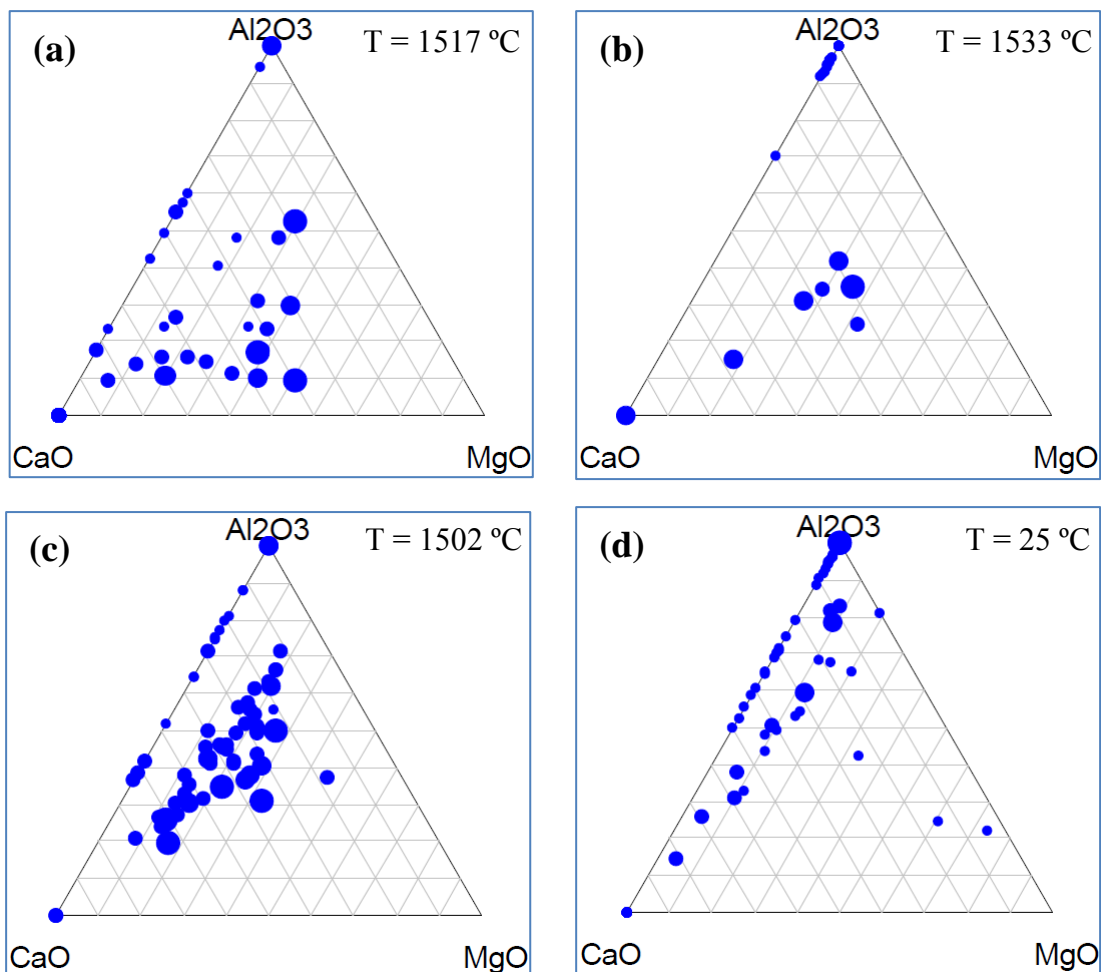
**Figur 12:** Beräknade syrehalter ur PDA/OES data som funktion av totalsyre bestämt med smältextraktion i några driftprover ur charge 401573.

Figur 12 visar att endast ca 30% av syret är bundet till inneslutningar innehållande Ca och/eller Al (under förutsättning att OES kalibreringen för dessa element är korrekt). Vidare kan man se att spridningen i diagrammet är avsevärd, så det är inte troligt att syrehalten beräknad ur PDA/OES kan användas som en god indikator på totalsyrehalten i rostfritt stål. Man kan spekulera om hur resterande 70% av syret är bundet, men det är f.n. okänt.

## 4.4 Metallurgisk utvärdering av PDA/OES data för Outokumpu prover

### 4.4.1 Ternära diagram

I detta avsnitt presenteras exempel på ternära diagram framtagna med PDA för LP-prover tagna under olika steg i processen. Målet är att med hjälp av dessa försöka undersöka om det finns en möjlighet att använda PDA för processåterkoppling. I Figur 13 presenteras exempel på ternära diagram med komponenterna CaO, MgO och Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> framtagna efter mätning på standardstålen. I detta fall representerar diagrammen (a)-(d) resultat från prover tagna från skänken under början och slutet av LF-behandlingen, från gjutlådan under stränggjutningen och från valsad slutprodukt.

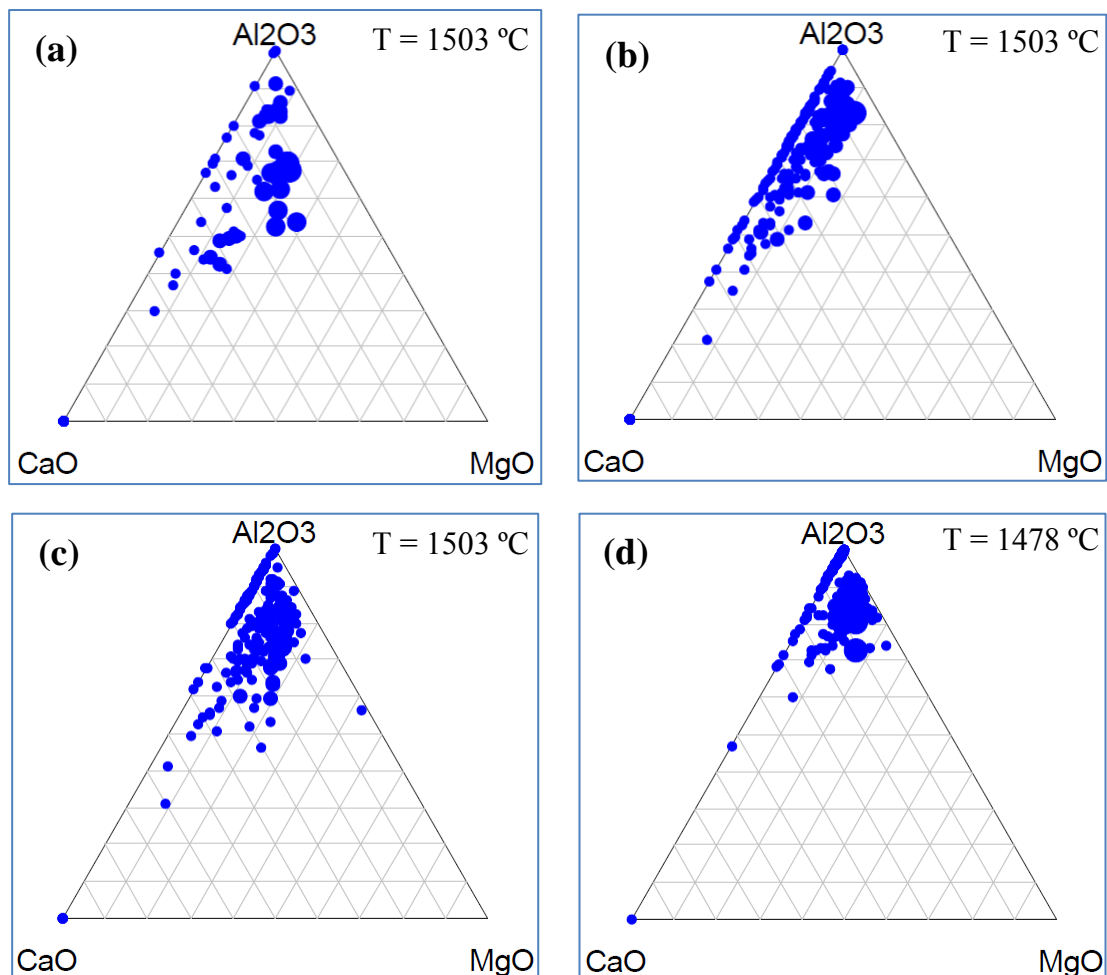


**Figur 13:** Exempel på ternära CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diagram vid utvärdering av LP-prover (charge: 401573, stålsort: EN 1.4307). Prover tagna (a) under LF början, (b) under LF slut, (c) från gjutlådan och (d) från slutprodukt efter valsning. Diagrammen a) – c) inkluderar 10 mätningar, medan d) inkluderar 6 mätningar.

Här kan det observeras att antalet avvikare som innehåller samtliga oxider först minskar från början till slutet av LF-behandlingen, det vill säga en avskiljning av inneslutningarna sker. Antalet ökar sedan igen i provet från gjutlådan och minskar återigen i provet från slutprodukten. Detta tyder på att en avskiljning har först skett vid skänkugnen. Därefter sker något under transporten av skänken från skänkugnen till stränggjutningsstationen eller under gjutningen som orsakar ökningen i antalet inneslutningar. En trolig förklaring kan vara att stålet utsätts för reoxidation eller att en inlösning av infodringen sker. Även att temperaturen

är generellt sett lägre, vilket innebär att syrets löslighet även sjunker och därmed bildas nya inneslutningar när syre reagerar med ämnen med en hög syreaffinitet.

I nästa uppsättning av ternära diagram (Figur 14) med komponenterna CaO, MgO och Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> visas resultat från mätningar på proverna av specialstålen. I detta fall representerar diagrammen (a)-(d) resultat från prover tagna från skänken under början av LF-behandlingen, efter sammansättningsjustering och vid slutet av LF-behandlingen samt från gjutlådan under stränggjutningen. I början är antalet avvikare innehållandes samtliga oxider högre och området är mer utbrett. Mot slutet har området förflyttats mot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-hörnet, det vill säga halten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> har ökat. En förklaring till att halten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> har ökat som båda typerna av diagrammen visar och som speciellt är tydligt i provet från gjutlådan kan vara att temperaturen är generellt sett lägre under gjutningen. Den inlösta halten syre sjunker och ett ämne med hög syreaffinitet, i detta fall Al som det också finns mycket av, reagerar med syret och bildar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figur 14:** Exempel på ternära CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diagram vid utvärdering av LP-prover (charge: 402939, stålsort: EN 1.4462). Prover tagna (a) under LF början, (b) efter LF justering, (c) under LF slut och (d) från gjutlådan under stränggjutning.

Baserat på dessa resultat kan det finnas en god möjlighet att använda ternära diagram för att åstadkomma någon form av processåterkoppling. Trots att PDA/OES-metoden anses vara en mycket snabb metod (ca 5-7 minuter till provsvar från provtagning), kan tiden vara knapp för att åtgärda eventuella problem. Detta på grund av att skänkbehandlingen av standardstålen är

relativt kort (ca 30 minuter). Detta innebär att redan efter justeringen av sammansättningen så borde det finnas en klar bild av läget gällande inneslutningskaraktistiken i smältan. Ett annat problem i dagsläget är att dessa resultat skulle behöva verifieras eller åtminstone jämföras med en annan metod som exempelvis SEM för att tydliggöra de begränsningar som PDA har. Ett tydligt problem är stål som innehåller en hög halt Si. Som nämnts tidigare är det f.n. inte möjligt att direkt registrera avvikare för Si p.g.a. det höga bakgrundsbruset. I dagsläget skulle informationen från de ternära diagrammen trots denna begränsning kunna ge en bild av ett slags normalläge för den aktuella stålsorten. Detta normalläge kan då istället följas för att upptäcka om något avvikande i processen uppstår och tillsvidare använda det som en kvalitetskontroll.

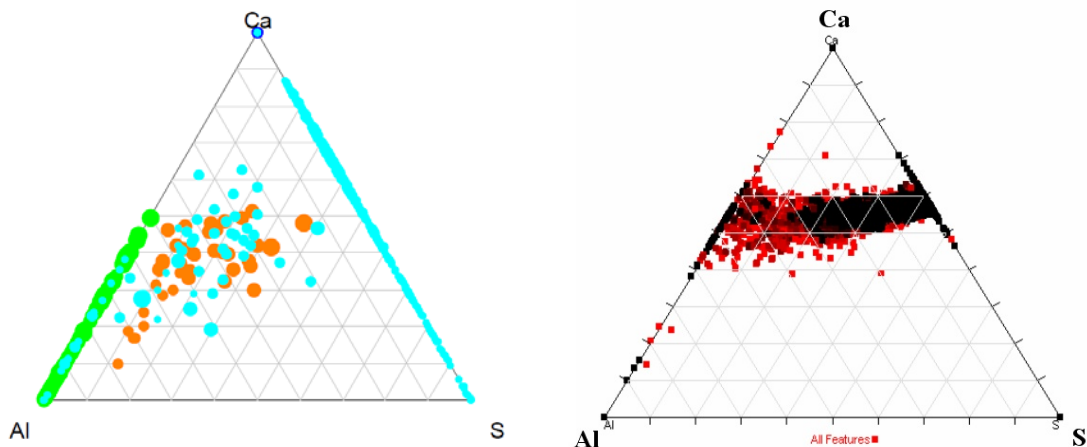
#### 4.4.2 Storleksfördelning av NMI ur PDA – data (Outokumpu prover)

Ett antal studier av storleksfördelningen av NMI har genomförts. Dessa visar att den övervägande delen av de NMI som registreras med PDA är mycket små; 0,5 – 1,5 µm. Att det är möjligt att registrera NMI ned till 0,5 µm beror på den exceptionellt höga känsligheten för Ca, i kombination med att det inte finns någon metallisk bakgrund av Ca.

### 4.5 Analyser med SEM och Inca Feature

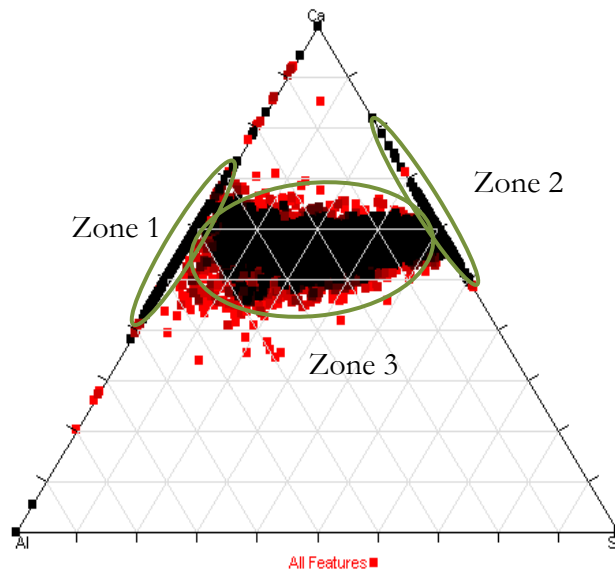
#### 4.5.1 Prover från SSAB

För jämförelse av inneslutningars kemiska sammansättning framtaget med PDA/OES och SEM+Inca Feature valdes 01A-prover från 4 charger (S4018, S4020, S4047 och S4103). Ternära diagram med elementen Ca, Al och S i hörnen, som kunde erhållas med båda metoderna, blev utgångspunkten för jämförelsen. I Figur 15 visas exempel på ternära diagram; i (a) erhållet med PDA/OES och i (b) erhållet med SEM Inca Feature.



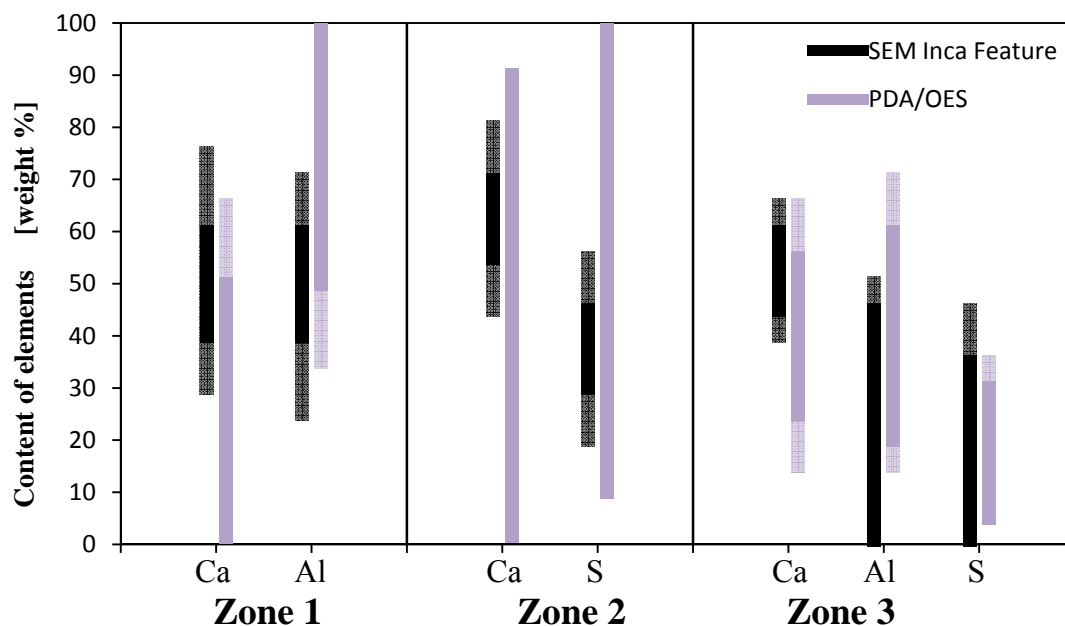
**Figur 15:** Exempel på ternära diagram erhållna med (a) PDA/OES och (b) SEM med Inca Feature för prov 01A, charge S4047.

De ternära diagrammen visar en ganska bra överensstämmelse vad gäller inneslutningars sammansättning. För att underlätta jämförelsen har tre zoner definierats enligt Figur 16. Den första zonen innehåller inneslutningar med Ca och Al, d.v.s. den sträcker sig längs Ca-Al-axeln i det ternära diagrammet. Den andra zonen sträcker sig längs Ca-S-axeln och den tredje zonen finns i triangeln, d.v.s. innehåller inneslutningar med elementen Ca, Al och S.



**Figur 16:** Definition av zonerna 1, 2 och 3 i ternära diagrammen.

Resultatet från jämförelsen presenteras i Figur 17. De mörkare områdena i staplarna är det sammansättningsintervall som de 4 proverna har gemensamt och de ljusare områden sträcker sig till den lägsta respektive högsta halt av ett element som proverna har kombinerat. Som framgår av figuren ger PDA/OES ett bredare sammansättningsintervall för de flesta fallen. Det framgår även att halten Ca i alla zoner sträcker sig ner till mycket lägre värden med PDA/OES jämfört med SEM+Inca Feature. En förklaring är alldeles säkert att PDA/OES inte detekterar allt Ca, då många Ca-innehållande inneslutningar är små. Till följd av detta erhålls de bredare sammansättningsintervallen samt att elementen Al och S i zonerna 1 och 2 sträcker sig istället mot höga värden. I zon 3, som är aningen mer intressant, kan en ganska bra överrensstämmelse observeras mellan de olika metoderna.

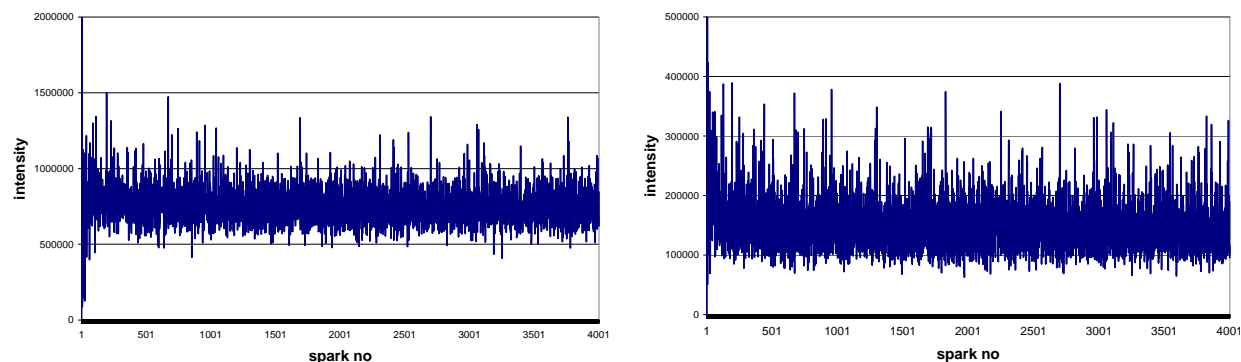


**Figur 17:** Sammansättningsintervallen för elementen Ca, Al och S i de olika zonerna.

## 4.6 Vidareutveckling av PDA/OES

### 4.6.1 Studier av asymmetriska intensitetsfördelningar

I samband med experimentellt arbete med tidsupplöst detektion för att förbättra detekterbarheten, uppdagades ett fenomen som tidigare inte uppmärksammats i någon större grad, se figur 18.

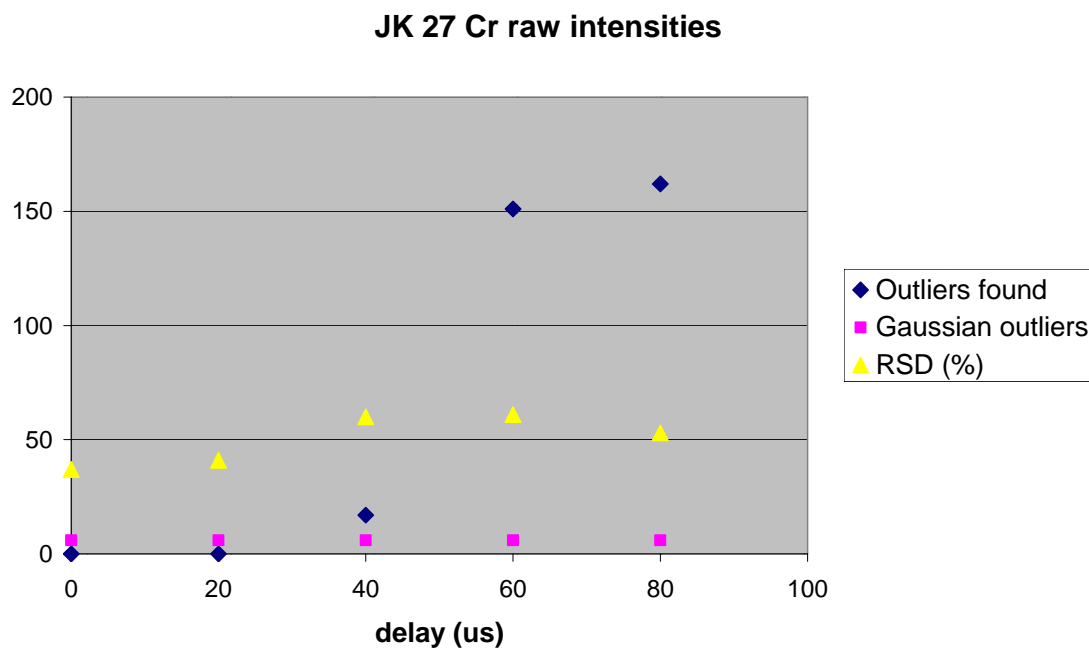


**Figur 18:** Pulsogram av Si – kanalen; ”medelhård” gnista; vänster 30 µs fördröjning, höger 40 µs fördröjning.

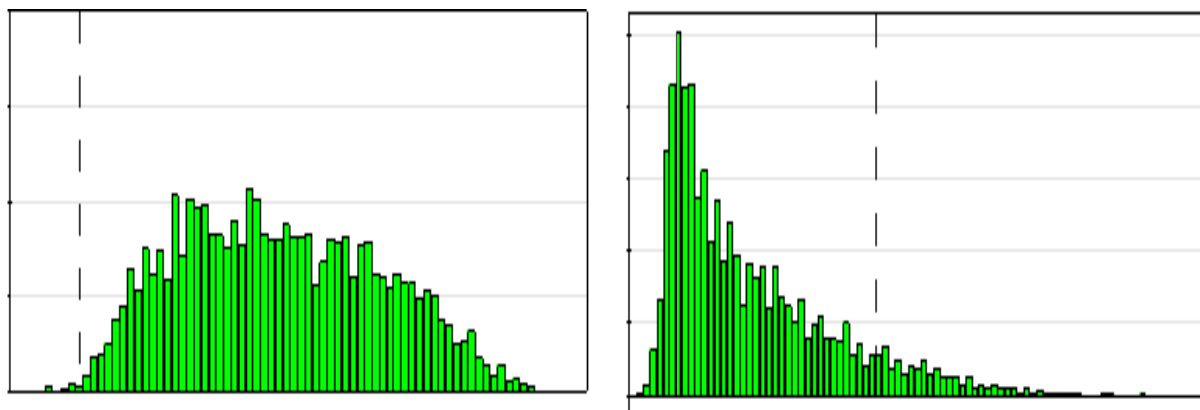
I figur 18 kan man med ett tränat öga direkt se att intensitetsfördelningen inte är helt symmetrisk utan har en ”slagsida” mot högre intensiteter, särskilt den med 40 µs fördröjning. Detta kan naturligtvis leda till en överskattning av antalet avvikare och därmed antalet detekterade inneslutningar, om man antar att gnistorna från inlöst Si i stålet är normalfördelade.

I ”standardmodellen” för PDA identifieras inneslutningar som gnistor med  $> 3$  sigma intensitet över medelvärdet (”avvikare”). För en normalfördelning innebär detta rent statistiskt att 1,6 av 1000 gnistor kommer att registreras som ”falska” avvikare, vilket i de flesta fall inte utgör någon större felkälla. Eftersom den relativa standardavvikelsen (RSD) typiskt är ca. 30%, beräknas massan av ett element i en inneslutning av storlek 3 sigma över medelvärdet, som ungefär lika stor som massan av elementet i bulken (eller den s.k. bakgrundsekvivalenten). Detta ger en systematisk överskattning av den s.k. B-faktorn (massan av ett element bunden i inneslutningar) av ca. 16 ppm/procent i bulken. För element som Mn och Si, som ofta finns i bulkhalter i procentområdet, är detta falska tillskott till B – faktorn inte försumbart.

För att studera effekten av asymmetriska intensitetsfördelningar gjordes PDA-utvärdering av elementen Cr och Mo i rostfritt stål, då man på goda grunder kan utgå från att dessa element inte alls förekommer i inneslutningar. I många fall upptäcktes betydligt fler avvikare än teoretiskt förväntat. Vidare konstaterades att denna felvisning tenderar att öka om man använder en tidsfördröjning, se figur 19 som visar att för mer än 40 µs tidsfördröjning ökar antalet avvikare till orimliga nivåer, trots att RSD ligger relativt konstant kring 50%. En närmare studie av data visar att denna ökning är kopplad till en kraftigt asymmetrisk intensitetsfördelning, se figur 20.



**Figur 19:** Antalet avvikare för Cr 425 nm som funktion av tidsfördröjning. "Gaussian" är antalet avvikare som teoretiskt förväntas för en normalfördelning med en relativ standardavvikelse (RSD) av 30%.



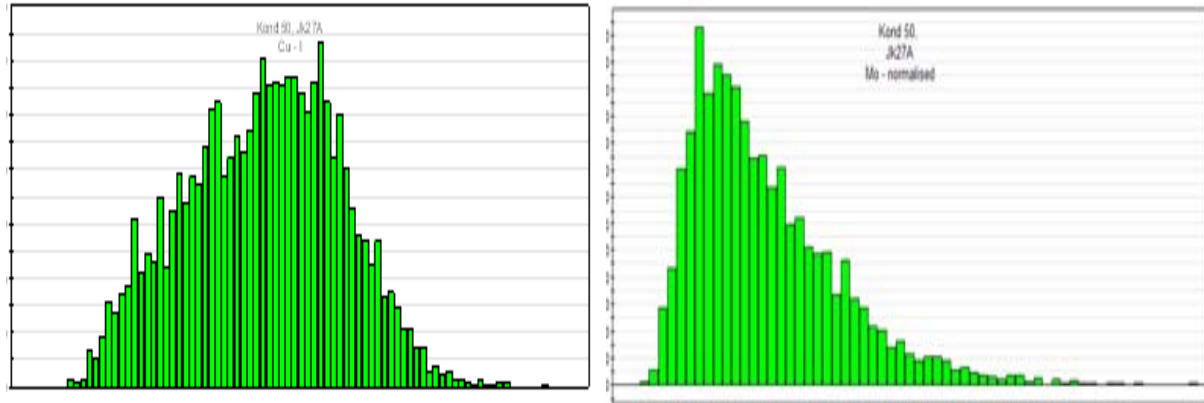
**Figur 20:** Intensitetsfördelningar för Cr 425 nm i ett rostfritt stål. Till vänster utan tidsfördröjning; till höger 60  $\mu$ s tidsfördröjning.

Figur 20 visar tydligt att det kan förekomma asymmetriska intensitetsfördelningar i PDA/OES, som ger en "svans" av gnistor med hög intensitet, även utan förekomst av inneslutningar. Det ska framhållas att exemplet i figur 19 – 20 är extremt och valt för att tydligt illustrera problemet. I de flesta fall är intensitetsfördelningarna relativt nära en normalfördelning.

Vid detektion med lång tidsfördröjning kan asymmetrin till en stor del förstås som ett resultat av små variationer i tidsfördröjningen från tidpunkten då spänning lagts på elektroden tills dess att ström flyter i gnistgapet, s.k. elektroniskt "jitter". Denna observation visar också att man måste tillämpa tidsfördröjning med stor försiktighet.



Ytterligare undersökningar har också visat att asymmetri kan uppstå vid kvantifiering av data, som resultat av icke-linjär kalibreringsfunktion och/eller normalisering till Fe. Ett exempel för Mo där kvantifieringen har en påtaglig effekt på fördelningen visas i figur 21. Man kan också se att inte heller den direkta intensiteten är helt normalfördelad i detta fall.



**Figur 21:** Intensitetsfördelningar för Mo 386 nm i ett rostfritt stål. Till vänster direkta intensiteter; till höger kvantifierat och normaliserat till Fe.

Det har även visats att kombinationen av tidsfördröjning och normalisering mot Fe kan samverka för att påverka fördelningen, särskilt om tidsfördröjningen är olika för de två detektorerna. Detta ger ytterligare belegg för att tidsfördröjning måste användas med försiktighet. Dessa effekter kan inte utan vidare jämföras i olika instrument, om t.ex. detektorerna är kopplade till olika elektronkort kan även detta påverka det elektroniska ”jitter” som påtalades ovan.

#### 4.6.1.1 Anpassning av icke – Gaussiska fördelningar

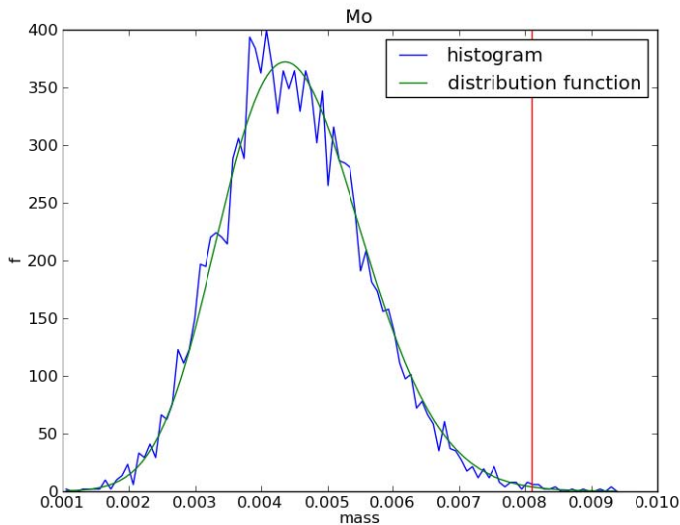
Det finns ett antal matematiska metoder för att anpassa fördelningar av data som ej är normalfördelade. En möjlighet är att använda en känd asymmetrisk funktion och anpassa relevanta parametrar till experimentella data. En vanlig sådan funktion utgörs av en summa (linjärkombination) av Gaussiska fördelningar:

$$f(m) = \sum_{i=1}^n a_i \frac{1}{\sqrt{2\pi} s_i} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(m - \bar{m}_i)^2}{s_i^2}\right) \quad (1)$$

I detta fall behöver man beräkna tre parametrar för att anpassa funktionen;  $a_{1-n}$ ,  $m_{1-n}$  och  $s_{1-n}$ . Beräkningen kan göras med olika typer av algoritmer:

1. Generella algoritmer
  - Quasi – Newton
  - Conjugate Gradient
2. Speciella algoritmer för multipla Gaussiska funktioner
  - EM (Expectation Maximisation)

Eftersom EM algoritmen är den mest robusta har denna införts i mjukvaran för utvärdering av PDA data. I figur 22 visas ett exempel hur anpassningen kan se ut.



**Figur 22:** *Icke – Gaussisk anpassning av intensitetsfördelning.*

Det finns även olika typer av algoritmer för att detektera avvikare:

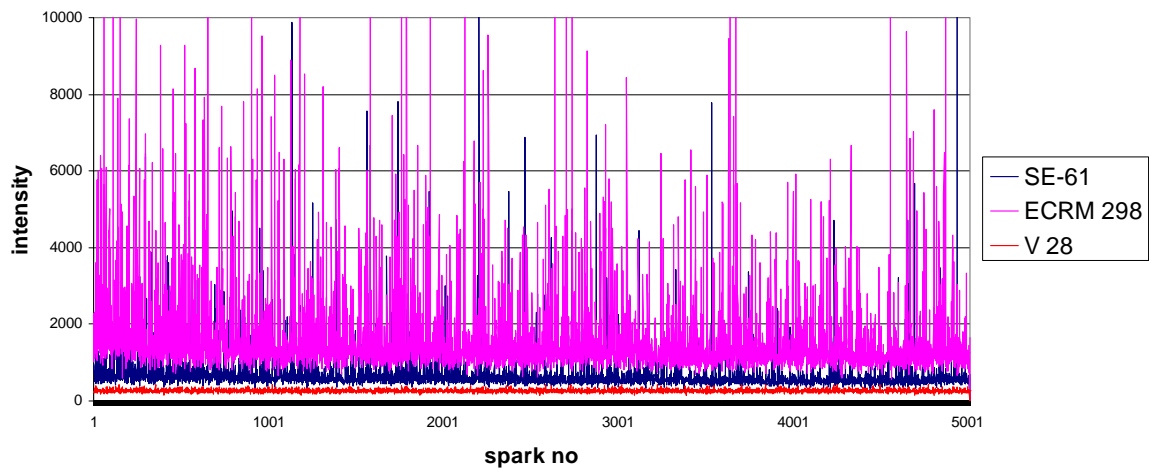
- distansbaserade
- projektionstyp
- täthetsbaserade
- andra, t.ex. betraktningssvinkel

I denna tillämpning är distansbaserade algoritmer mest lämpade, och tillämpas därför i mjukvaran. I den här rapporten beskrivs inte algoritmerna i detalj, men i likhet med fallet med normalfördelning måste man ange ett gränsvärde för att identifiera avvikare. Detta görs genom att ange att avvikare ska ligga utanför en gräns som innefattar t.ex. 99,7% av den anpassade fördelningen, vilket motsvarar  $3\sigma$  för en normalfördelning.

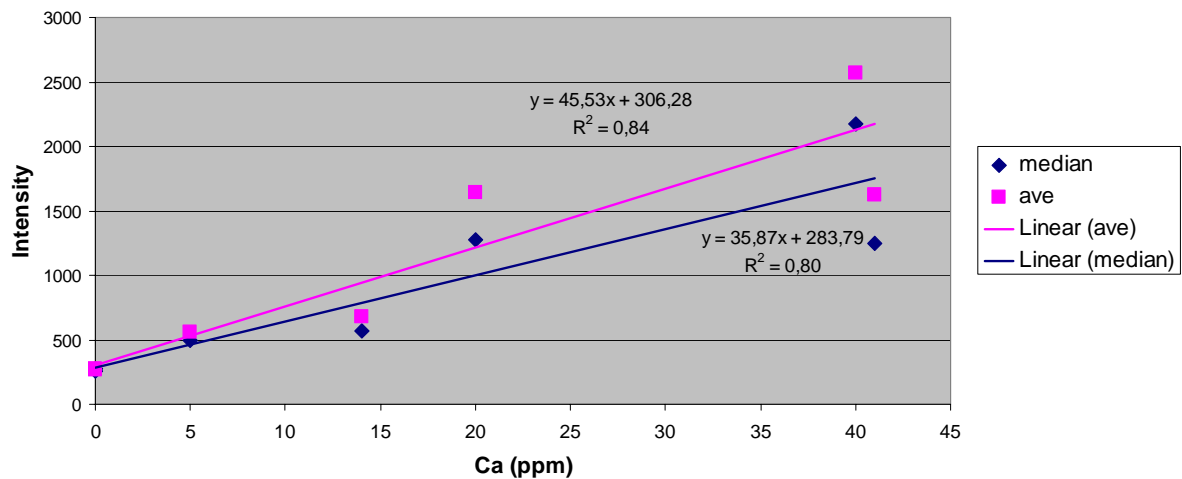
Inom projektet RAMSCI testades även en annan typ av anpassning till asymmetriska fördelningar, baserad på s.k. Generiska Algoritmer (GA). Det är en iterativ beräkning, som anpassar fördelningen till en av några valbara matematiska fördelningar. Även denna typ av anpassning visade sig fungera bra i de flesta fall, men det finns en viss risk att man ”går för långt” och tar bort även ”äkta” avvikare. Vi har därför valt att införa modellen enligt ekvation 1 i mjukvaran.

#### **4.6.2 Bestämning av mindre inneslutningar med hög partikel täthet genom extrapolation**

I projektet fas 1 konstaterades att PDA har begränsningen att partikel tätheten inte bör överstiga ca.  $10000/\text{mm}^3$  för att man statistiskt sett ska vara säker på att man detekterar enskilda inneslutningar med en gnista. Det konstaterades också att för vissa material och processteg, framförallt Ca-behandlade stål, kan man ha väsentligt mycket högre partikel täthet. Problemet illustreras i figur 23 – 24.



**Figur 23:** Pulsogram av Ca i tre stålprover.



**Figur 24:** Kalibreringskurvor för Ca, baserade på median- resp. medelintensiteter.

I figur 23 ser man att för två av de analyserade proverna ger stora mängder Ca – inneslutningar en tät ”skog” av gnistor med höga intensiteter. Bakgrundsnivån ges av provet V 28, som är ett nästan rent järn. För de andra två proverna ser man att bakgrundsnivån ligger högre, som om dessa innehåller Ca löst i stålmatrisen. Detta kan inte vara fallet, praktiskt taget allt Ca i stålet är bundet till icke-metalliska inneslutningar. Effekten kan även illustreras som i figur 24, där kalibreringskurvor baserade på medel- resp. medianvärden visas. Om endast ett relativt sett fåtal gnistor träffar inneslutningar med Ca skulle medianintensiteterna vara ungefär lika (motsvarande 0% Ca) i alla tre proverna. Orsaken till att det inte är någon större skillnad mellan medelvärde och median är att tätheten av Ca – haltiga inneslutningar är så hög att varje gnista mest sannolikt träffar ett antal av dessa inneslutningar. Detta innebär att resultaten från PDA – utvärderingen endast sorterar ut ett begränsat antal av de största Ca – haltiga inneslutningarna, vilket återspeglas i storleksfördelningen. Den motsvarade s.k. B – faktorn blir också väsentligt mycket lägre än totalhalten Ca, trots att de borde vara lika.

#### 4.6.2.1 Extrapolation för beräkning av storleksfördelningen av mindre inneslutningar.

Under vissa omständigheter går det att beräkna storleksfördelningen av mindre inneslutningar, trots att de inte registreras som enstaka partiklar med PDA/OES. De förutsättningar som krävs är följande:

1. Den totala mängden av ett element bundet i inneslutningar uttryckt i massandel (B-faktorn) är känd genom annan mätning.
2. Partikeltätheten avtar ungefär logaritmiskt med ökande storleksklass.

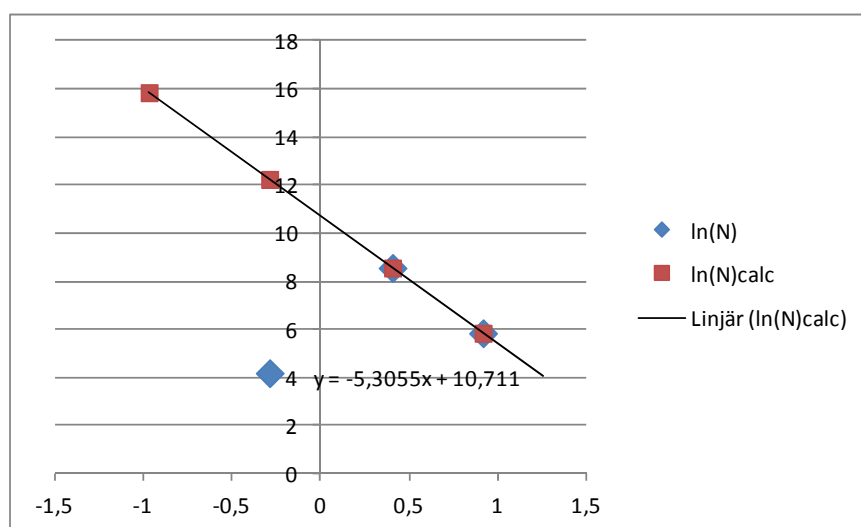
Förutom Ca finns ytterligare några andra vanligt förekommande grundämnen i inneslutningar (S, Mg), som man på teoretiska grunder kan utgå från att de endast existerar i stålet i denna form, d.v.s. andelen som är löst i metallen är försumbart. Den ordinarie bulk – OES analysen av stålet ger då direkt B-faktorn för dessa grundämnen. Ur dessa data kan man, efter identifieringen av inneslutningstypen, beräkna partikeltätheten för mindre storleksklasser. Här följer ett exempel.

Ur den ordinarie PDA – analysen erhålles följande storleksfördelning för inneslutningar med Ca, som i detta exempel kan antas bestå av CaS och CaO (Tabell 6).

Tabell 6: Storleksfördelning av Ca-haltiga inneslutningar i ett stålprov, uppmätta med PDA/OES.

Storleksklass [ $\mu\text{m}$ ]	Medeldiameter [ $\mu\text{m}$ ]	Antal/ $\text{mm}^3$ (PDA)	B-faktor Ca ( $\mu\text{g/g}$ )
0,5 - 1	0,75	66	(0,004)
1 - 2	1,5	5216	2,6
2 - 3	2,5	347	0,81
<b>Summa alla klasser</b>		5629	3,4

Uppenbarligen är siffran för den minsta storleksklassen ej relevant, så i det här fallet finns endast två punkter för att bestämma ekvationen i ett logaritmiskt diagram (figur 25). Genom extrapolation beräknades antalet för ett par mindre storleksklasser.



Figur 25: Logaritmiskt diagram för extrapolation av storleksfördelning.

Nästa steg är att beräkna massan av Ca i varje storleksklass och den motsvarande B-faktor/storleksklass. Dessa adderas med början från den största klassen och nedåt till dess att man uppnått eller överskridit den totala bulkhalten Ca, som bestäms med konventionell spektrometri. Antalet partiklar i den minsta klassen justeras nedåt så att den totala B-faktor stämmer med bulkhalten. Den resulterande storleksfördelningen visas i tabell 7. Det beräknade totala antalet inneslutningar överskrider som väntat kraftigt det som registrerats med PDA. Man kan också notera att den största andelen av massan (B-faktor) för Ca ligger i de mycket små inneslutningar som inte registreras av PDA/OES, vilket i det här fallet är orsaken till att B-faktor bestämd med PDA ligger långt under det korrekta värdet.

**Tabell 7: Storleksfördelning Ca-haltiga inneslutningar i ett stålprov, beräknade ur extrapolation av PDA data.**

Storleksklass [ $\mu\text{m}$ ]	Medeldiameter [ $\mu\text{m}$ ]	Antal/ $\text{mm}^3$ (beräknat)	B-faktor Ca ( $\mu\text{g/g}$ )
0,25 – 0,5	0,38	3370000	27,6
0,5 – 1	0,75	206000	13,0
1 – 2	1,5	5216	2,6
2 – 3	2,5	347	0,81
<b>Summa alla klasser</b>		3580000	44 (= bulkhalt)

I detta prov erhöles med SEM-EDS och Inca-Feature en total partikelthet av  $176000/\text{mm}^3$ . Även detta värde är långt under det som beräknats här, men stämmer rätt väl överens med det resultat man får om man sätter den nedre gränsen för partikelstorleken till  $0,5 \mu\text{m}$ .

Den här beskrivna beräkningen av antalet partiklar i mindre storleksklasser är rätt vanskelig att göra, då den statistiska osäkerheten för antalet ”större” partiklar är betydande. Vidare är beräkningen känslig för medeldiametern, därför har i detta fall gränserna för den största klassen satts till  $2 - 3 \mu\text{m}$  i stället för  $2 - 4 \mu\text{m}$  enligt gängse standard. Orsaken är att samtliga av dessa partiklar är mindre än  $3 \mu\text{m}$ , och om man ansätter deras medeldiameter till just  $3 \mu\text{m}$  ger beräkningen ett nära nog orimligt resultat. Förhoppningsvis kan en mer robust beräkningsalgoritm utvecklas innan en sådan beräkning inkluderas i mjukvara för automatisk utvärdering av PDA-data.

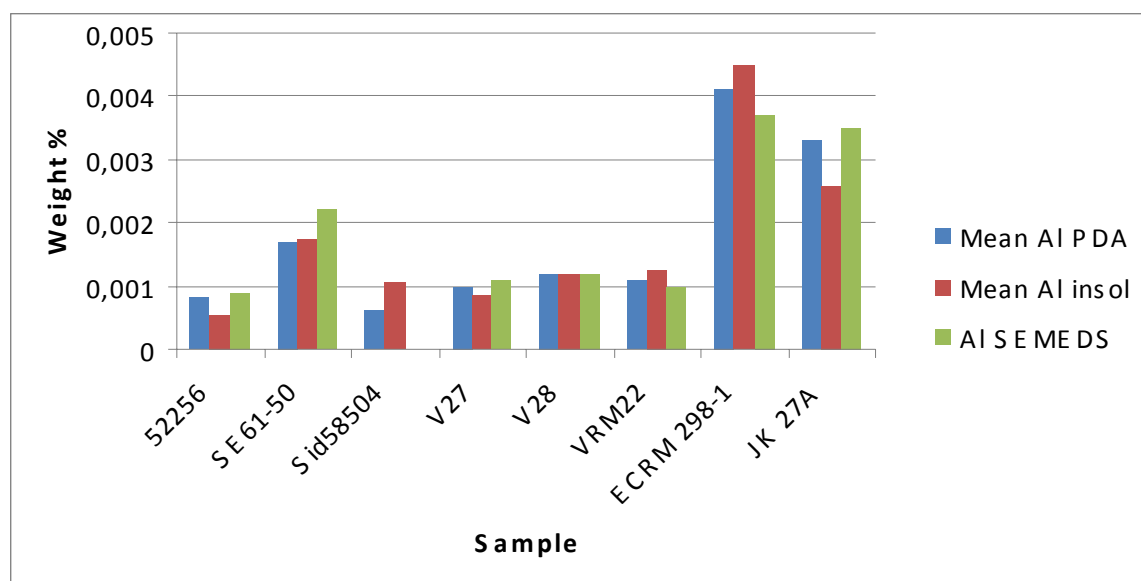
#### **4.6.3 Referensmaterial (RM) för verifiering av inneslutningsbestämningar.**

Inom ramen för RFCS-projektet RAMSCI har ett antal material tagits fram, där inneslutningskarakteristiken analyserats av ett flertal laboratorier och dokumenterats. Tack vare detta arbete har deltagarna i Innestyr 2 haft tillgång till dessa material för verifiering av analysresultat, både med PDA/OES och med andra tekniker. Av åtta utvärderade material utvaldes efter statistisk analys 5 material, se tabell 8.

**Tabell 8: Sammansättning av referensmaterial (RM) för inneslutningar.**

Material	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	N
52256	0,1580	0,271	1,384	0,014	0,0004	0,029	0,016	0,035	0,001	0,04	0,007
Sid58504	0,51	0,35	0,95	0,023	0,023	0,028	1,09		0,06		0,009
V27	0,065	0,328	1,58	0,009	0,0010	0,032	0,019	0,013	0,003	0,012	
V28	0,023	0,005	0,20	0,009	0,0110	0,045	0,033	0,032	0,008	0,055	
VRM 22	0,140	0,262	0,23	0,008	0,0015	0,050	1,147	2,715	0,315	0,024	
JK27A	0,0477	0,411	1,589	0,0222	0,0168	0,0169	16,76	12,04	2,531	0,199	0,0629
Material	V	Nb	Ti	Sn	Zr	As	B	Co	Sb	Ca	W
52256	<0,001	0,03	0,001	0,001		0,003	0,0002	0,002		0,005	
Sid58504	0,12									0,0005	
V27	0,027	0,036	0,013	0,001	0,002	0,002	0,0003	0,002	0,001	0,0004	0,003
V28	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,004	0,0001	0,003	0,001	0,0001	0,002
VRM 22	0,005	0,004	0,003	0,001	0,001	0,002	0,0002	0,008	0,000	0,0006	0,001
JK27A	0,041			0,004			0,0018	0,089		0,0033	0,028

I samband med utvärderingen av dessa material gjordes ett ringförsök med PDA/OES för kvantitativ bestämning av B – faktorer, där 6 laboratorier deltog. Resultaten för Al, som i de flesta fall inte förekommer i mycket små inneslutningar, visas i figur 26 tillsammans med bestämningar gjorda med referensmetoder. Överensstämmelsen mellan PDA/OES och de andra teknikerna är mycket god för samtliga 8 material, varav två är rostfria stål.



**Figur 26: Jämförelse av B-faktorer för Al bestämda med PDA och referensmetoder.**

Datablad ("certifikat") för inneslutningsinnehållet i referensmaterialen i tabell 8 finns som bilagor 5 – 10.

## 5. SLUTSATSER

PDA/OES för bestämning av inneslutningar tillämpas alltmer i uppföljning av stålverksprocessen, särskilt vid verk med låglegerad produktion. Utvidgad tillämpning noteras i utvecklingsprojekt och det är tydligt att applikationerna och metallurgiska tolkningar i hög grad beror på stålsort och specifika materialkrav [10]. För rostfritt stål finns PDA/OES tillämpning beskriven i en studie av referensmaterial (slutprodukt) för inneslutningar [12]. Dock finns inte tillämpning av denna teknik för prov från smälta av rostfritt stål publicerad i den öppna litteraturen. Den finare partikelstorleken i prov från smälta kan medföra att en lägre grad av inneslutningarna registreras och kvantifieras [10].

I del 1 av Innestyr finns beskrivning av inneslutningsparametrar relaterade till mikroskopi och mikroanalys, nämligen area, längd, antal/mm<sup>2</sup>, typ (sammansättning) och storleksfördelning [10].

I den aktuella undersökningen har PDA/OES analyser diskuterats och värderats från processutvärderingssynpunkt. I sammanhanget beaktas endast de resultat/parametrar som visats ha tillräcklig statistisk relevans för möjlig beskrivning av processens ”normalläge”.

Följande slutsatser kan dras från detta arbete:

### Resultat från arbete hos SSAB EMEA Luleå:

- Undersökning av repeterbarheten hos PDA/OES-mätningarna indikerade att det största osäkerhetsbidraget i metoden kommer ifrån repeterbarheten mellan mätningarna. Som exempel ger en dubbelbestämning av CaO-halten 20 ppm  $\pm$  6 ppm i mätosäkerhet. Spannet kan minskas genom att göra flera mätningar. Om även provtagning, provberedning, programvaror och instrument förbättras så kan osäkerheten troligtvis reduceras ytterligare.
- Genom experimenten med EE kunde slutsatsen dras att en 2% TEA-elektrolyt är att föredra vid upplösning av material med Ca-innehållande inneslutningar. Även att det räcker att använda mätpositionerna 1-3 i stålprovet för EE, eftersom det bland annat ger en jämnare upplösning av stålet.
- Resultaten från jämförelsen av storleksfördelningen hos inneslutningarna erhållet med PDA/OES och EE metoderna visade att PDA/OES underskattade antalet små inneslutningar. Undersökningen visade att i prov 25 gäller detta för inneslutningar med en storlek  $< 2 \mu\text{m}$ , medan i proverna 30 och 01 är antalet inneslutningar med storleken  $< 1.4 \mu\text{m}$  underskattade. Detta innebär att den minsta mätbara storleken kan variera beroende på vilka typer av inneslutningar, med avseende på sammansättning, provet innehåller.
- Efter beräkning av volymfraktionen inneslutningar vid jämförelsen mellan PDA/OES och EE, visade 01-proverna bäst överensstämmelse. Antalet små inneslutningar är mer eller mindre underskattade med PDA/OES-metoden; trots detta är PDA/OES tillförlitlig vid beräkning av B-faktorerna i prover från gjutlådan.
- Resultatet från jämförelsen av inneslutningssammansättningen med metoderna PDA/OES och SEM med Inca Feature visade att PDA/OES gav ett bredare intervall med avseende på elementen Ca, Al och S i zonerna 1 och 2. En förklaring till detta är

att PDA/OES inte detekterar allt Ca. Däremot kan en ganska bra överrensstämmelse mellan metoderna observeras för zon 3.

- Slutsatsen från den metallurgiska utvärderingen gällande storleksfördelningen hos inneslutningar är att det kan vara svårt att avgöra om tendenserna går att lita på. Istället kan ett normalläge för en speciell stålsort definieras för att upptäcka eventuella abnormaliteter under produktionen. Däremot visar de ternära diagrammen mycket lovande resultat för användning av PDA/OES som ett verktyg för processåterkoppling.

#### Resultat från arbete hos Outokumpu Stainless:

##### *Parametrar*

- Två provtyper LP och LSHR har tagits från smältan. Parametern ”Antalet Ca-innehållande inneslutningar” (Ca-avvikare) har låg spridning mellan de båda provtyperna LP och LSHR för prov tagna vid samma tillfälle.
- Olika zoner i provkropparna analyserades. Med parametern ”Antalet Ca-innehållande inneslutningar” verifierades låg spridning mellan olika zoner i provkropparna, d v s standardläge för OES analys kan användas.
- Inneslutningstyper: Ternärt fasdiagram för CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO togs fram för prov representerande smälta vid olika temperaturer, olika tider. Förändring i processen kan beskrivas. ”Normalläge” skulle kunna beskrivas för resp. stålsort. Diagram med inkludering av SiO<sub>2</sub> kan inte erhållas, eftersom Si-innehållande inneslutningar inte kan bestämmas med statistisk säkerhet.
- Storleksfördelning: Gemensamt för samtliga undersökta charger är att majoriteten detekterade inneslutningar fanns inom storleksintervallet 0-1.4 µm och att antalet i detta intervall innehöll ungefär 450-950 avvikare/0.1 mm<sup>3</sup>. Normalläge och ev. avvikelse från detta skulle kunna beskrivas.

##### *Övergripande*

- Följande parametrar bestämda med PDA/OES kunde användas för processmetallurgisk tillämpning: antal för huvudtyp, typ/sammansättning som ternärt diagram (SiO<sub>2</sub> exkluderat), storleksfördelning.
- Någon syrerelaterad parameter kunde inte säkerställas för produktionsprov.

#### Resultat från vidareutveckling av PDA/OES:

- Den viktigaste förbättringen av tekniken från projektet är införandet av en mer statistiskt robust metod för att detektera avvikare, baserad på anpassning till asymmetrisk intensitetsfördelning.
- En av de viktigaste begränsningarna med PDA/OES, att metoden underskattar mängden inneslutningar vid hög partikeltäthet, har studerats mer i detalj och metodik för att kompensera för detta har utvecklats.
- Ett antal referensmaterial (RM) för verifiering av såväl PDA/OES som andra tekniker för inneslutningskaraktärisering har tagits fram.



## 6. FÖRSLAG PÅ FORTSATTA FORSKNINGSINSATSER OCH IMPLEMENTERINGSINSATSER

Ett av de viktigare slutmålen i hela projektet Innestyr har varit att implementera PDA/OES-tekniken för processåterkoppling med avseende på inneslutningsbilden under stål-tillverkningen. Behovet av arbetet som återstår för att komma närmare detta slutmål har hittills resulterat i ett nytt projekt, Innestyr –Fas 3, som finansieras av Hugo Carlssons Stiftelse för vetenskaplig forskning. Detta projekt syftar till att bygga vidare på den framgångsrika utvecklingen som tidigare forskning resulterat i. Mer specifikt är fokus på att studera möjligheten att ta nästa steg mot en processåterkoppling för att säkerställa att rätt sammansättning (ur ett termodynamiskt perspektiv) uppnås vid respektive steg under skänk-behandling och i gjutlåda. Dessutom ska resultaten gällande sammansättning återkopplas mot egenskaper hos färdig produkt. För att åstadkomma detta kommer följande att utföras:

- Provtagning från olika delar av processen vid Outokumpu Stainless i Avesta
- Användning av PDA/OES-data för återkoppling mot ändringar i skänkbehandling med fokus på effekt av en ändrad syntetisk slagg på inneslutningars sammansättning
- Undersökning av samband mellan PDA/OES-data och bl.a. slagseghet och ytdefekter
- Implementering och utvärdering av anpassad modell för utvärdering av PDA/OES-data

Ytterligare insatser i riktning mot processåterkoppling för verk med andra processer och produkter kan nu genomföras, i direkt samarbete med flera stålproducenter.

Preliminära undersökningar inom det europeiska samarbetet visat att det finns stora utvecklingsmöjligheter genom att kombinera ett skannande gniststativ med PDA/OES. Ett sådant system ger bättre mätstatistik och lateral upplösning i makroskala över flera cm<sup>2</sup>. Ett projekt inom detta område, helst i samarbete med en instrumenttillverkare, skulle föra tekniken framåt och öppna möjligheter för nya intressanta tillämpningar.



## 7. REFERENSER

1. Ono J., Fukui I., Imamura N., (1978); "Current development in emission spectrometry", *Shimadzu Review*, 35, pp 9-13.
2. Muller V., Tusset V., Willay G., Meyer F., (1995); "Application de la spectrométrie PDA aux matériaux sidérurgique", *ECSC Research n° 7210/GD-209*.
3. Jowitt R., Summerhill B.D., (1996); "Control of steel quality by rapid spectrometric determination of steel cleanness", *ECSC Research n° 7210/GD-806*.
4. Meilland R., Dosdat L., (2003); "Rapid characterization of inclusionary cleanliness in steels by PDA-OES mapping", *Rev. Met. Paris*; N°4, pp. 373-382.
5. Whiteside, I.R.C. et.al., (2006); "Fast characterization of steel cleanness by advanced mathematical analysis of spark and laser source optical emission data", *European report, No. 7210-PR/298*, EUR 22070.
6. Bengtson A., Didriksson R., Sedlakova M., Development of MVA techniques for quantitative determination of non-metallic inclusions in steels by OES/PDA, (2006), *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, 16 – 18 May 2006, Luxembourg*.
7. H. R. Sobel, "Optical Emission Spectroscopy", Pergamon Press Ltd., Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Vol. 5 (1986), pp. 3300-3305.
8. Bengtson A., Sedlakova M., (2010); "Utvärdering av PDA/OES-data", *JK rapport TO45-38*.
9. Bengtson A et. al, (2012) "Process based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (RAMSCI)", *final report of RFCS-projekt RFSP-CT-2007-00048, EUR 25153 EN*.
10. Bengtson A., Sedlakova M., Jönsson P., Ericsson O., Karasev A., Runnsjö G., Engkvist T., Granberg A., Didriksson R., (2010); "Förbättrad uppföljning och styrning av metallurgiska processer genom tillförlitlig bestämning av inlösta element och icke-metalliska inneslutningar i stålprover - Innestyr Fas 1", *JK rapport TO45-41*.
11. Ericsson O.T., Karasev A.V., Jönsson P.G., (2011), "Effect of Slag Protection System and sample Geometry on Homogeneity of Total Oxygen Content in Samples from Liquid Steel", *Steel Research International, Vol. 82 (2011), pp. 222-229*.
12. Runnsjö G., Jonsson J. Y., Bengtson A. and Sedlakova M., (2006); "An evaluation of stainless reference materials for steel cleanness". *In: Proceedings of CETAS 2006, pp 290-295*.



## **Bilaga 1 – Projektorganisation och deltagare**

### **Forskningskommitté**

JK 45017

### **Projektperiod**

2010-02-01 – 2012-01-31

### **Ordförande**

Torbjörn Engkvist

Outokumpu Stainless AB, Avesta

### **Koordinator**

Arne Bengtson

Swerea KIMAB

### **Forskningschef**

Lars-Henrik Österholm

Jernkontoret

### **Industrimedlemmar**

Mats Eriksson

Bruker AXS Nordic

Jan-Åke Johansson

Bruker AXS Nordic

Gunilla Runnsjö

Outokumpu Stainless AB

Ove Grelsson

Ovako Hofors AB

Aulis Hakkarainen

Ruukki Metals Productions

Peter Henningsson

Sandvik Materials Technology

Astrid Granberg

SSAB EMEA, Borlänge

Ted Svensson

SSAB EMEA, Luleå

Patrik Wikström

SSAB EMEA, Luleå

Rolf Didriksson

SSAB EMEA, Oxelösund

### **Adjungerade forskare**

Diana Janis

KTH Tillämpad processmetallurgi

Andrey Karasev

KTH Tillämpad processmetallurgi

Pär Jönsson

KTH Tillämpad processmetallurgi

Arne Bengtson

Swerea KIMAB

Miroslava Sedlakova

Swerea KIMAB

## Bilaga 2 Publikationer

### Tekniska rapporter

D. Janis, P. Jönsson, T. Svensson, A. Granberg, "Utvärdering av PDA/OES som metod samt av inneslutningsbilden i processprover av låglegerat stål". JK Teknisk Rapport TO45-42 (2012)

D. Janis, P. Jönsson, T. Engkvist, G. Runnsjö, A. Bengtson, "Utvärdering av hur PDA/OES-metoden kan användas för processåterkoppling vis rostfri stålproduktion", JK Teknisk Rapport TO45-43 (2012)

### Vetenskapliga artiklar\*

O. Ericsson, A.V. Karasev and P.G. Jönsson, "An Experimental Study of Parameters for Liquid Steel Sampling" Steel Grips, Vol. 8, 2010, pp. 115-124.

O.T. Ericsson, A.V. Karasev and P.G. Jönsson, "Effect of Slag Protection System and Sample Geometry on Homogeneity of Total Oxygen Content in Samples from Liquid Steel", Steel Research International, Vol. 82, No. 3, 2011, pp. 222-229.

O.T. Ericsson, A.V. Karasev and P.G. Jönsson: "Effect of Slag Protection System and Sample Geometry on Homogeneity of Total Oxygen Content in Samples from Liquid Steel", Steel Research International, Vol. 82, No.3, 2011, pp. 222-229.

O.T. Ericsson, M. Lionet, A.V. Karasev, R. Inoue and P.G. Jönsson, "Changes in inclusion characteristics during sampling of liquid steel", Ironmaking and Steelmaking, Vol. 39, No. 1, 2012, pp. 67-75.

\*Ola Ericssons artiklar och avhandling baseras till stor del på arbetet utfört inom JK45016 Innestyr – Fas 1 med kompletteringar från Innestyr – Fas 2.

### Examensarbeten mm

R. Sharma, "Investigation of LCAK Calcium Treated Steel". Examensarbete utfört vid Institutionen för Materialvetenskap, KTH, Stockholm, juli 2011.

A.F. Yang, "Study and Comparison of Inclusions by Electrolytic Extraction and PDA/OES Technique", projektarbete i kursen "Internationellt seminarium inom materialprocesser, Institutionen för Materialvetenskap, KTH, Stockholm, november 2011.

### Avhandlingar

O. Ericsson, "An Experimental Study of a Liquid Steel Sampling Process", Doktorsavhandling, KTH, Stockholm, nov 2010, ISBN 978-91-7415-792-5.

## Bilaga 3 – ANNAN RESULTAT- OCH KUNSKAPSFÖRMEDLING

### Seminarier, möten

A. Bengtson, "On-linebestämning av inneslutningar med PDA/OES", Jernkontorets Metallurgmöte, Stockholm, 20 januari 2011.

D. Janis, "Metallurgisk utvärdering av inneslutningar i produktionsprover med PDA/OES", Jernkontoret TO45 Stämma, Stockholm, 23 november 2011.

A. Bengtson, "Nya metoder att studera inneslutningar i stålprover", Jernkontoret TO23 Stämma, Västerås, 2 februari 2012

D. Janis, "Användning av PDA/OES-teknik för processåterkoppling med avseende på inneslutningar under ståltillverkning", Jernkontoret TO23 Stämma, Västerås, 2 februari 2012.

### Internationella konferenser

O. Ericsson, A. Karasev and P.G. Jönsson, "Homogeneity of metal samples during sampling of liquid steel", Proceedings. 17th Steelmaking Conference, IAS, Campana, Buenos Aires, Argentina 10-12 november 2009, ISBN 978-950-9671-05-8, pp. 131-137.

O. Ericsson, A. Karasev and P.G. Jönsson, "Effect of sampling conditions on inclusion characteristics in samples from liquid steel", 8th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry and Materials Characterisation in the Steel and Metal Industries, CETAS-2011, Luxembourg, 17-19 maj 2011, OC45, pp. 303-310.

R. Didriksson, T. Engkvist and G. Runnsjö, "Use of on-line evaluation of PDA data at SSAB at Oxelösund and Outokumpu Stainless AB at Avesta", 8th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry and Materials Characterisation in the Steel and Metal Industries, CETAS-2011, Luxembourg, 17-19 maj 2011, OC45, pp. 303-310.

D. Vasiljevic, R. Inoue, A. Karasev och P.G. Jönsson, "Application of Extraction Methods for Investigation of Non-Metallic Inclusions and Clusters in Alloys", 8th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry and Materials Characterisation in the Steel and Metal Industries, CETAS-2011, Luxembourg, 17-19 maj 2011, OC83, pp 547-554.

D. Vasiljevic, R. Inoue, A. Karasev och P.G. Jönsson, "Evaluation of Inclusion Characteristics of Clusters and Material in a Clogged Nozzle", 6th European Oxygen Steelmaking Conference, Stockholm, 7-9 september 2011.

D. Janis, A. Karasev, P.G. Jönsson, T. Engkvist and G. Runnsjö, "Evaluation of inclusion characteristics in stainless steel samples using PDA/OES at Outokumpu Stainless Steel AB in Avesta", 8th International Conference on Clean Steel, Budapest, 14-16 maj 2012.

## **Bilaga 4 – STÅLFORSKNINGSPROGRAMMET**

### **Strategiskt Stålforskningsprogram för Sverige 2007-2012**

Svensk stålindustris marknadsledande position inom ett antal högt specialiserade nischer har sin grund i en konsekvent och långsiktig satsning på forskning. VINNOVA och Jernkontoret utarbetade 2006 på regeringens uppdrag ett gemensamt forskningsprogram, Strategiskt stålforskningsprogram för Sverige 2007-2012 (Stålforskningsprogrammet), som syftar till att behålla och stärka denna position och samtidigt förbättra miljöprestationen. Programmet är ett branschforskningsprogram vars mål är att förbättra den svenska stålindustrins konkurrenskraft, vilket också är skälet till att programmet administreras av Jernkontoret.

Stålforskningsprogrammet omfattar 245 miljoner kronor varav VINNOVA finansierar hälften. Resterande medel kommer från industrin, som kontanta medel eller i form av naturinsatser, t.ex. personal, forskningsresurser och experiment i produktionsanläggningar.

Branschens inflytande över programmet utövas genom en programstyrelse bestående av representanter för stålföretagen, Jernkontoret och VINNOVA. Programstyrelsen tar beslut om vilka projekt som ska beviljas medel. Prioritering av projektförslagen och den vetenskapliga granskningen av dessa handläggs av en grupp bestående av ordförandena i Jernkontorets teknikområden och adjungerade representanter från forskningsutförarna. Dessutom görs en extern utvärdering av ansökningarna som är vägledande för beslutet. Utlysningprocessen administreras av Jernkontoret.

Sammanlagt 30 projekt har beviljats anslag inom programmet. Forskningen genomförs i nära samarbete mellan järn- och stålindustrin, stålbranschens forskningsinstitut Swerea MEFOS och Swerea KIMAB, samt universitet och högskolor med utbildning och forskning inriktad på ståltillverkning och handlar såväl om att utveckla nya produkter som att effektivisera och miljöanpassa produktionsprocesserna. I vissa projekt deltar även kunder och leverantörer till stålindustrin. Det praktiska arbetet utförs inom forskningskommittéer inom Jernkontorets gemensamma forskning. I forskningskommittéerna deltar representanter för industrieföretagen och forskningsutförarna. I arbetet tillämpas Jernkontorets regler för den gemensamma forskningen.

Programmets projekt täcker fyra ämnesområden:

- **Utveckling för hållbar tillväxt**  
från minskade utsläpp till högpresterande stål med minskad materialåtgång.
- **Morgondagens material och tillverkningsmetoder**  
från utveckling av lättare och starkare stål till hur materialet formas och sammansätts.
- **Avancerad modellering**  
från modellering på atomär nivå till studier av hur stålet beter sig i olika applikationer.
- **Förbättrad processteknik**  
från förbättrade mätmetoder till effektivare processteg.

Kraven på projekten inom Stålforskningsprogrammet är en tydlig förankring i industrin, och att programmet som helhet täcker hela värdekedjan, från råvaror till produkter. Huvuddelen av forskningsmedlen är avsedd för projekt med en tydlig anknytning till konkreta industriella behov, vars resultat relativt snabbt kan implementeras i produktionen. Resterande del av forskningsmedlen kan användas för så kallade innovativa forskningsprojekt med betydligt högre risk både vetenskapligt och i fråga om de kommersiella möjligheterna för stålindustrin på kort och medellång sikt.



## Bilaga 5

### Certificate: RM VRM 22 for Non-metallic Inclusions in Steel

All values are informative, according to a modified evaluation praxis for certification.

Material : VRM 22

#### Steel composition (m%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,140	0,262	0,23	0,008	0,0015	0,050	1,147	2,715	0,315	0,024	

V	Nb	Ti	Sn	Zr	As	B	Co	Sb	Ca	W
0,005	0,004	0,003	0,001	0,001	0,002	0,0002	0,008	0,000	0,0006	0,001

Wet chemistry (m%): Al-sol 0,0486, Al-insol 0,0013, Ca 0,0011, Mg 0,0001

Tot oxygen (m%): 0,0017

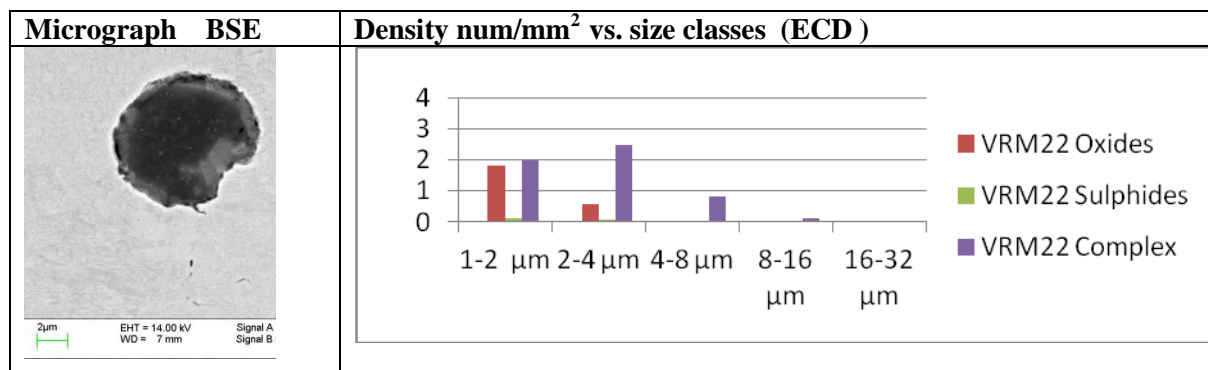
#### SEM EDS B-factors (m%)

O	Mg	Al	Si	S	Ca tot	Mn tot	Ti tot	O-calc
	0,0001	0,0010	0,0000	0,0003	0,0006	0,0000	0,0000	0,0011

#### SEM-EDS Physical parameters

	Number density, mm <sup>-2</sup>	ECD		Length		Area%
		Mean µm	Max. µm	Mean µm	Max. µm	
Oxides	2,4	1,7	5,7	2,2	7,8	0,0007
Sulphides						
Oxysulph	5,4	2,9	12,5	3,6	16,6	0,0048

Typical inclusions	Oxysulph CaSAlMgO; AlMg-ox; (CaS)
--------------------	-----------------------------------



# JERNKONTORET

## Bilaga 6

### Certificate: RM V28 for Non-metallic Inclusions in Steel

All values are informative, according to a modified evaluation praxis for certification.

Material : **V28**

#### Steel composition (m%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,023	0,005	0,20	0,009	0,0110	0,045	0,033	0,032	0,008	0,055	

V	Nb	Ti	Sn	Zr	As	B	Co	Sb	Ca	W
0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,004	0,0001	0,003	0,001	0,0001	0,002

**Wet chemistry (m%):** Al-sol 0,0448, Al-insol 0,0012, Ca 0,0003, Mg 0,0002

**Tot oxygen (m%):** 0,0024

#### SEM EDS B-factors (m%)

O	Mg	Al	Si	S	Ca tot	Mn tot	Ti tot	O-calc
	0,0000	0,0012	0,0000	0,0003	0,0000	0,0007	0,0000	0,0011

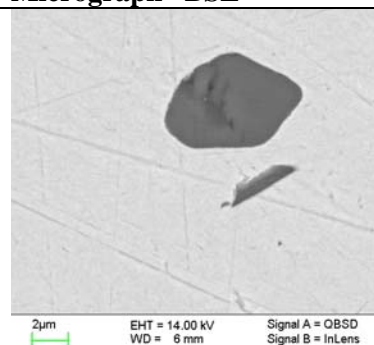
#### SEM-EDS Physical parameters

	Number density, mm <sup>-2</sup>	ECD		Length		Area%
		Mean μm	Max. μm	Mean μm	Max. μm	
Oxides	4,8	2,2	8,1	3,1	13,6	0,0023
Sulphides						
Oxysulph	5,5	2,2	8,0	3,1	14,9	0,0024

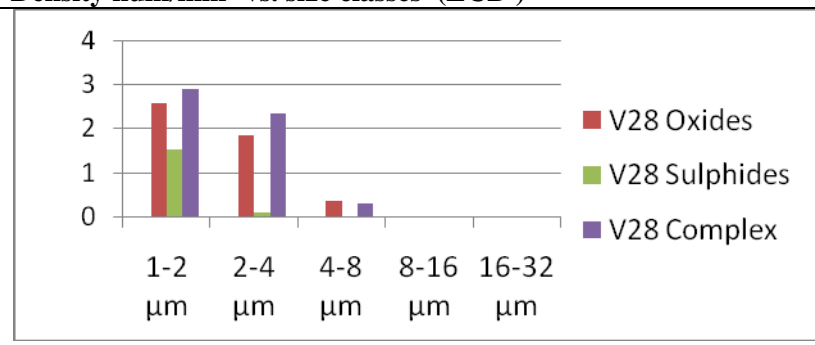
#### Typical inclusions

Oxysulph AlOMnS; Al-ox; MnS

#### Micrograph BSE



#### Density num/mm<sup>2</sup> vs. size classes (ECD)



# JERNKONTORET

## Bilaga 7

### Certificate: RM V27 for Non-metallic Inclusions in Steel

All values are informative, according to a modified evaluation praxis for certification.  
Material : V27

#### Steel composition (m%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,065	0,328	1,58	0,009	0,0010	0,032	0,019	0,013	0,003	0,012	

V	Nb	Ti	Sn	Zr	As	B	Co	Sb	Ca	W
0,027	0,036	0,013	0,001	0,002	0,002	0,0003	0,002	0,001	0,0004	0,003

**Wet chemistry (m%):** Al-sol 0,0418, Al-insol 0,0009, Ca 0,0002, Mg 0,0002

**Tot oxygen (m%):** 0,0017

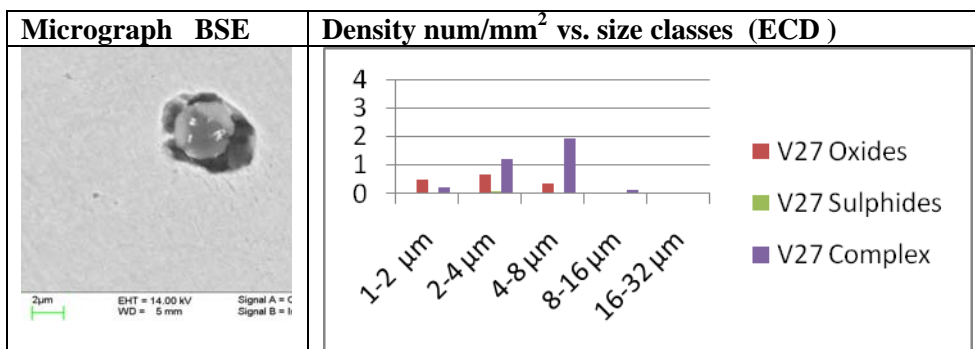
#### SEM EDS B-factors (m%)

O	Mg	Al	Si	S	Ca tot	Mn tot	Ti tot	O-calc
	0,0003	0,0011	0,0000	0,0003	0,0003	0,0002	0,0001	0,0013

#### SEM-EDS Physical parameters

	Number density, mm <sup>-2</sup>	ECD		Length		Area%
		Mean µm	Max. µm	Mean µm	Max. µm	
Oxides	1,5	3,0	9,1	3,9	12,9	0,0014
Sulphides						
Oxysulph	3,5	4,5	9,0	5,4	13,4	0,0063

<b>Typical inclusions</b>	Oxysulph CaSAlMgO; AlMg-ox; (CaMnS)
---------------------------	-------------------------------------



# JERNKONTORET

## Bilaga 8

### Certificate: RM sidenor 58504I for Non-metallic Inclusions in Steel

All values are informative, according to a modified evaluation praxis for certification.  
Material : **58504**

#### Steel composition (m%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,51	0,35	0,95	0,023	0,023	0,028	1,09		0,06		0,009

V	Nb	Ti	Sn	Zr	As	B	Co	Sb	Ca	W
0,12									0,0005	

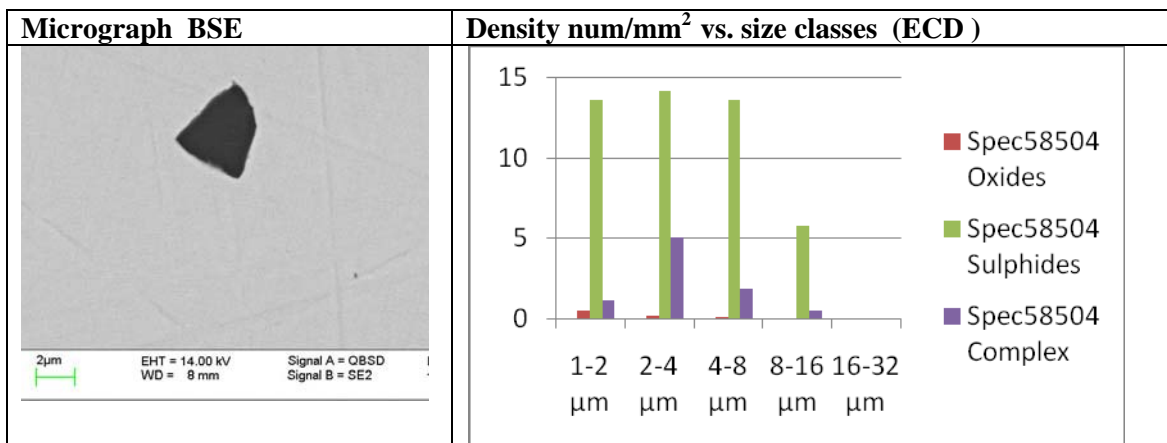
**Wet chemistry (m%):** Al-sol 0,026, Al-insol 0,0010, Ca 0,0008, Mg 0,0001

**Tot oxygen (m%):** 0,0012

#### SEM-EDS Physical parameters

	Number density, mm <sup>-2</sup>	ECD		Length		Area%
		Mean μm	Max. μm	Mean μm	Max. μm	
Oxides	0,7	2,1	6,4	2,9	12,6	0,0030
Sulphides						
Oxysulph	8,5	3,8	14,9	7,2	67,8	0,0128

<b>Typical inclusions</b>	MnS; oxysulph AlOCa(Mn)S
---------------------------	--------------------------



# JERNKONTORET

## Bilaga 9

### Certificate: RM DH 52256 for Non-metallic Inclusions in Steel

All values are informative, according to a modified evaluation praxis for certification.

Material : 52256

#### Steel composition (m%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,1580	0,271	1,384	0,014	0,0004	0,029	0,016	0,035	0,001	0,04	0,007

V	Nb	Ti	Sn	Zr	As	B	Co	Sb	Ca	W
<0,001	0,03	0,001	0,001		0,003	0,0002	0,002		0,005	

**Wet chemistry (m%):** Al-sol 0,0286, Al-insol 0,0006, Ca 0,0050, Mg 0,0006

**Tot oxygen (m%):** 0,0023

#### SEM EDS B-factors (m%)

O	Mg	Al	Si	S	Ca tot	Mn tot	Ti tot	O-calc
	0,0003	0,0009	0,0000	0,0013	0,0037	0,0001	0,0000	0,0019

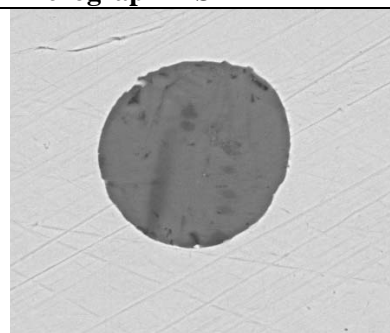
#### SEM-EDS Physical parameters

	Number density, mm <sup>-2</sup>	ECD		Length		Area%
		Mean µm	Max. µm	Mean µm	Max. µm	
Oxides	33,1	1,89	40,78	2,41	53,59	0,0125
Sulphides						
Oxysulph	15,8	2,3	25,3	2,8	26,5	0,0097

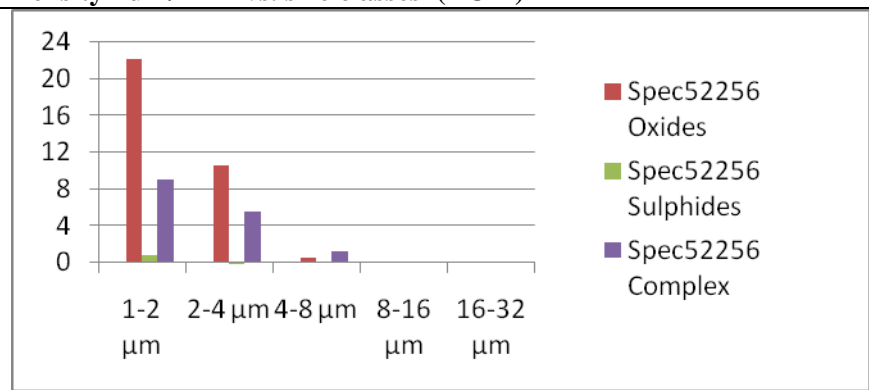
#### Typical inclusions

AlMgCa-ox; Oxysulph CaSAlMgO , Al<sub>x</sub>CaS

#### Micrograph BSE



#### Density num/mm<sup>2</sup> vs. size classes (ECD)



Total number densities in number/mm<sup>3</sup>: Oxides 20000; Oxysulphides 9400; Sulphides 530.

## Bilaga 10

### Certificate: RM JK27 for Non-metallic Inclusions in Steel

All values are informative, according to a modified evaluation praxis for certification.

Material : **JK 27**

#### Steel composition (m%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,0477	0,411	1,589	0,0222	0,0168	0,0169	16,76	12,04	2,531	0,199	0,0629

V	Nb	Ti	Sn	Zr	As	B	Co	Sb	Ca	W
0,041			0,004			0,0018	0,089		0,0033	0,028

**Wet chemistry (m%):** Al-sol 0,0145, Al-insol 0,0026, Ca 0,0021, Mg 0,0002

**Tot oxygen (m%):** 0,0027

#### SEM EDS B-factors (m%)

O	Mg	Al	Si	S	Ca tot	Mn tot	Ti tot	O-calc
0,0025	0,00013	0,0035	0,0001	0,0158	0,0042	0,0180		

#### SEM-EDS Physical parameters

	Number density, mm <sup>-2</sup>	ECD		Length		Area%
		Mean µm	Max. µm	Mean µm	Max. µm	
Oxides	0,2	2,5	9,1			0,0002
Sulphides						
Oxysulph	4,7	3,5	21			0,0065

<b>Typical inclusions</b>	Mn(Ca)S; Oxysulph MgAlOMnS; AlMg-ox
---------------------------	-------------------------------------



## **DEN SVENSKA STÅLINDUSTRINS BRANSCHORGANISATION**

Jernkontoret grundades 1747 och ägs sedan dess av de svenska stålföretagen.

Jernkontoret företräder stålindustrin i frågor som berör handelspolitik, forskning och utbildning, standardisering, energi och miljö samt skatter och avgifter. Jernkontoret leder den gemensamma nordiska stålforskningen. Dessutom utarbetar Jernkontoret branschstatistik och bedriver bergshistorisk forskning.

# **JERNKONTORET**

Box 1721, SE-111 87 Stockholm, Sweden Kungsträdsgatan 10  
Telephone +46 8 679 17 00 Fax +46 8 611 20 89  
E-mail office@jernkontoret.se www.jernkontoret.se

